

JOÃO RÉGIS ALVES CORRÊA

Polímeros de coordenação de cobre (II) contendo ligantes nitrogenados lineares. Caracterização estrutural e propriedades vapocrômicas

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro

**Araraquara
2007**

FICHA CATALOGRÁFICA

C824p Corrêa, João Régis Alves
 Polímeros de coordenação de cobre (II) contendo ligantes nitrogenados
 lineares. Caracterização e propriedades vapocrômicas / João Régis Alves
Corrêa. -- Araraquara : [s.n], 2007
 105 f. : il.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Química
 Orientador: Antonio Eduardo Mauro

 1. Química inorgânica. 2. Química de coordenação. 3. Cobre. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

DEDICATÓRIA

“Dedico este trabalho aos meus irmãos Samuel e Marília e principalmente aos meus pais Marcellus e Dulcinéia que sempre com incentivo, respeitaram e apoiaram minhas escolhas independente do fracasso ou da vitória, bem como os ensinamentos e conselhos que sempre nortearam minha vida. Tenho muito orgulho de ser filho de vocês”

“Dedico também à minha noiva Patrícia pela cumplicidade e que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos me dando apoio e incentivo, além dos valiosos ensinamentos de espírito de luta e garra.

Obrigado por ter entrado em minha vida.

Eu te amo muito, muito, muito.”

AGRADECIMENTOS

A Deus por nortear o meu caminho.

Ao professor Antonio Eduardo Mauro pela valiosa orientação, pelos conselhos, pelo incentivo e por me ajudar a crescer tanto profissionalmente como pessoalmente.

Aos professores Adelino, Vânia, Regina, Massao e Marisa pelas discussões proveitosas.

As funcionárias e amigas do departamento de Química Geral e Inorgânica Valéria e Irene pela amizade e paciência. Aos amigos Alexandre, Pedrinho, Antônio, Alessandra, Adriana, Rodrigo, Talita, Adriano, Rafael, Patrícia Bento pela amizade, companheirismo e bons momentos compartilhados. Ao professor Jivaldo do IQ – USP – São Paulo pelas realizações das análises de TG e DTA.

Agradeço aos amigos da república ROCHA, bem como aos novos amigos Lucas, Bruno e Tatu pelo companheirismo e convivência.

À toda minha família que de alguma forma sempre esteve presente nos momentos difíceis.

Às funcionárias da biblioteca, da seção de pós-graduação. A todos os funcionários do IQ que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

À Capes pela bolsa concedida.

“ O homem superior censura a si próprio, o inferior censura os outros”

(Confúcio)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.....	1
1.2 A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DO COBRE (II).....	5
1.3 PSEUDOHALETOS.....	6
1.4 CONSIDERAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS SOBRE OS PSEUDOHALETOS.....	12
1.5 CARBOXILATOS.....	14
1.6 LIGANTES NITROGENADOS.....	16
2. OBJETIVOS.....	21
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	22
3.1 SÍNTESE DOS COMPOSTOS.....	22
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 ANÁLISE DE TEOR DE METAL.....	29
4.2 ANÁLISE TÉRMICA.....	30
4.3 Considerações finais sobre o comportamento térmico dos compostos analisados.....	42
4.4 ANÁLISE ESPÉCTROSCÓPICA: espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia eletrônica.....	45
4.5 Considerações finais sobre os resultados espectroscópicos dos compostos.....	85
4.6 Comportamento vapocrômico de alguns compostos quando expostos à vapores de n-butilamina.....	89
5. CONCLUSÃO.....	94
6. REFERÊNCIAS.....	97

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Estrutura do $[\text{CuCl}(\text{pyca})(\text{NCO})]_n$, pyca = bis(piridina-2-carbonil)amina, evidenciando as interações de hidrogênio ao longo da rede.....1
- Figura 2** - (a) Representação esquemática dos ligantes $\text{H}_2\text{bpe}^{2+}$, bpe = 1,2-*trans*-(4-piridil)etileno; H_2O e $[\text{Cu}(\text{mal})_2]^{2-}$, mal=malonato, antes de formar a rede supramolecular. (b) Estrutura supramolecular dominada por interações de hidrogênio no composto $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$2
- Figura 3** - (a) Estrutura do ânion $[\text{Cu}_{26}(\text{CN})_{28}]^{2-}$; (b) encapsulamento da molécula hospedeira $[\text{K}(1,7\text{DT}18\text{C}6)_2]^+$ pelo $[\text{Cu}_{26}(\text{CN})_{28}]^{2-}$ 3
- Figura 4** - Fenômeno vapocrômico exibido pelo composto 5,10,15,20-tetrafenilporfirinacobre(II).....4
- Figura 5** - Estrutura do polímero com propriedades vapocrômicas $[\text{Cu}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})_2]$5
- Figura 6** - Cores apresentadas pelo composto $[\text{Cu}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})_2]$ quando exposto a vapores dos seguintes solventes: 1 - dimetilssulfóxido, 2 - água, 3 - acetonitrila, 4 - dimetilformamida, 5 - dioxano, 6 - piridina e 7 - amônia.....5
- Figura 7** - Possíveis geometrias ao redor do centro metálico cobre (II). (a) quadrado planar; (b) tetraédrica; (c) bipirâmide trigonal; (d) pirâmide de base quadrada; (e) octaédrica.....6
- Figura 8** - Representação da distribuição eletrônica no grupo azida através das estruturas canônicas de ressonância I, II e III.....7
- Figura 9** - Formas canônicas de ressonância do grupo azida no estado fundamental, ligado a um grupo R.....7
- Figura 10** - Modos de coordenação do íon azida (a) terminal; (b) end-on; (c) end – to – end.....8
- Figura 11** - Estrutura do dímero $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)(\text{N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{NCO})(\text{tmen})_2]$, tmen = tetrametiletilenodiamina, evidenciando a coordenação em ponte *end-to-end* e terminal da azida.....9
- Figura 12** - Representação da distribuição eletrônica no grupo tiocianato através das estruturas canônicas de ressonância I, II e III.....9
- Figura 13** - (a) Estrutura do $[\text{Cu}(\mu\text{-N}_3)(\text{SCN})(\text{tmen})]_n$, em que o SCN^- está coordenado terminalmente via átomo de nitrogênio; (b) Estrutura do $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(3,5\text{-dimetilpirazol})_2]$, com o SCN^- coordenado via átomo de enxofre.....10
- Figura 14** - Representação da distribuição eletrônica no grupo cianato através das estruturas canônicas de ressonância I, II e III.....11
- Figura 15** - Estrutura do $[\text{Cu}_2(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2(\text{NCO})_2(\text{dpyam})_2]$, dpyam = di-2-pyridilamine, com os grupo cianato coordenados em ponte por um átomo de nitrogênio e terminalmente via átomo de nitrogênio.....11
- Figura 16** - (a) Estrutura do $[\text{Cu}(\mu\text{-OOC-R-COO})(\mu\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_{0,5}]_n$; (b) Representação esquemática da acomodação de moléculas de argônio nos microporos do composto $[\text{Cu}(\mu\text{-OOC-R-COO})(\mu\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_{0,5}]_n$14

Figura 17 - Modos de coordenação de carboxilatos: (I) – monodentado; (II) – quelante; (III) - η^1 . η^1 . μ_2 - <i>syn, syn</i> , (IV) - η^1 . η^1 . μ_2 - <i>syn, anti</i> , (V) - η^1 . η^1 . μ_2 - <i>anti, anti</i> , (VI) - η^1 . η^1 . μ_1 - <i>syn, anti</i>	15
Figura 18 - Unidade polimérica do [Cu(4- Amino-1,2,4-triazol)(C ₂ O ₄)] _n com sua respectiva rede supramolecular formada a partir de ligações de hidrogênio, em que A, B, C representa as três direções do espaço, possibilitando a formação de mesoporos.....	15
Figura 19 – Exemplos de ligantes: (a) 4,4'- bipiridina, (b) 1,2 – bis(4-piridil)etileno, (c) 1,3 – bis(4-piridil)propano, (d) trietilenodiamina, (e) 1,4 – bis[2-(4-piridil)etileno]benzeno.....	17
Figura 20 - (a) Estrutura do 1,2- <i>trans</i> -(4-piridil)etileno (bpe); (b) Estrutura do 1,4-Diazo-biciclo[2.2.2]octano (ted), onde nas duas estruturas, os átomos de nitrogênio estão em azul, os átomos de carbono estão em cinza e os átomos de hidrogênio estão omitidos.....	18
Figura 21 - Estrutura supramolecular do [Cu(SCN) ₂ (bpe) ₂] _n , evidenciando as interações entre os anéis piridínicos ao longo da rede.....	19
Figura 22 - Mudança de conformação do ligante bpe de <i>trans</i> para <i>cis</i> após a exposição a radiação.....	19
Figura 23 - Difratoograma de raio-x, método do pó, do óxido de cobre (II), sendo que em azul está representado o padrão e em preto o experimental.....	31
Figura 24 - Curvas TG e DTA obtidas para o composto [Cu(μ -SCN) ₂ (μ -bpe)] _n	32
Figura 25 - Espectro de absorção no infravermelho do produto resultante do aquecimento do [Cu(μ -SCN) ₂ (μ -bpe)] _n até 410 °C.....	33
Figura 26 - Curvas TG e DTA obtidas para o composto [Cu(μ -NO ₃)(μ -OCN)(μ -bpe)] _n	34
Figura 27 - Curvas TG e DTA obtidas para o composto [Cu(μ -CN) ₂ (μ -bpe)] _n	35
Figura 28 - Curva TG obtida para o composto [Cu(μ -Cl) ₂ (μ -bpe)] _n .H ₂ O.....	36
Figura 29 - Curvas TG e DSC obtida para o composto [Cu(μ -H ₃ CCOO) ₂ (μ -bpe) _{0,5}].H ₂ O.....	37
Figura 30 - Curvas TG e DTA obtidas para o composto [Cu ₂ (μ -SCN) ₂ (SCN) ₂ (μ -ted)] _n	39
Figura 31 - Espectro de absorção no infravermelho do produto resultante do aquecimento do [Cu ₂ (μ -SCN) ₂ (SCN) ₂ (μ -ted)] _n até 180 °C.....	39
Figura 32 - Espectro de absorção na região do infravermelho do resíduo (CuO + CuSO ₄) resultante do aquecimento até 500 °C.....	40
Figura 33 - Curva TG obtida para o composto [Cu(μ -OCN)(NO ₃)(μ -ted)] _n	41
Figura 34 - Curvas TG e DSC obtidas para o composto [Cu(μ -H ₃ CCOO) ₂ (μ -ted) _{0,5}].H ₂ O.....	42
Figura 35 - Espectro de absorção na região do infravermelho do [Cu(μ -SCN) ₂ (μ -bpe)] _n	46
Figura 36 - Espectro eletrônico do [Cu(μ -SCN) ₂ (μ -bpe)] _n	48
Figura 37 - Estrutura proposta para o [Cu(μ -SCN) ₂ (μ -bpe)] _n	49
Figura 38 - Espectro de absorção na região do infravermelho do [Cu(μ -N ₃) ₂ (μ -bpe)] _n	50

Figura 39 - Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\mu\text{-}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-bpe}))]_n$	51
Figura 40 - Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-bpe}))]_n$	52
Figura 41 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$	53
Figura 42 - Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$	55
Figura 43 - Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$	56
Figura 44 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	57
Figura 45 - Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	58
Figura 46 - Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	59
Figura 47 - (a) Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$; (b) Espectro Raman do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	60
Figura 48 - Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	61
Figura 49 - Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	62
Figura 50 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	63
Figura 51 - Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	65
Figura 52 - Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	66
Figura 53 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-bpe})]_n$	67
Figura 54 - Representação ortep ilustrando a coordenação do centro metálico.....	69
Figura 55 - Estrutura do $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-bpe})]_n$	70
Figura 56 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-bpe})]_n$	71
Figura 57 - Representação ortep ilustrando a coordenação do centro metálico.....	74
Figura 58 - Estrutura do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-bpe})]_n$	74
Figura 59 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$	75
Figura 60 - Espectro eletrônico do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$	77
Figura 61 - Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$	78
Figura 62 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$	79

Figura 63 - Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$	80
Figura 64 - Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$	81
Figura 65 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	82
Figura 66 - Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	84
Figura 67 - Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	85
Figura 68 - Estrutura do acetato de cobre dihidratado, evidenciando a ligação cobre-cobre.....	88
Figura 69 - Comparação entre os espectros no infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n\cdot\text{H}_2\text{O}$ (linha vermelha) e do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})(n\text{-butilamina})]_n$ (linha preta).....	90
Figura 70 - Comparação espectroscópica na região do infravermelho do composto $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$ antes e após a exposição à butilamina, sendo que o espectro em vermelho representa o composto de partida.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes e solventes utilizados.....	22
Tabela 2 - Resultados de teor de cobre dos compostos.....	30
Tabela 3 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	32
Tabela 4 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para $[\text{Cu}(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-bpe})]_n$	34
Tabela 5 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	35
Tabela 6 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	36
Tabela 7 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	37
Tabela 8 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$	38
Tabela 9 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\text{NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$	41
Tabela 10 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$..	42
Tabela 11 - Temperatura inicial de decomposição térmica observada para cada complexo.....	43
Tabela 12 - Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	47
Tabela 13 - Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	48
Tabela 14 - Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-N}_3)_2(\mu\text{-bpe})]_n$	50
Tabela 15 - Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}(\mu\text{-N}_3)_2(\mu\text{-bpe})]_n$	51
Tabela 16 - Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$	54
Tabela 17 - Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$	55
Tabela 18 - Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	57
Tabela 19 - Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	58
Tabela 20 - Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	60
Tabela 21 - Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	61

Tabela 22 - Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	64
Tabela 23 - Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	65
Tabela 24 - Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-bpe})]_n$	68
Tabela 25 - Principais distâncias de ligação interatômicas (Å) e ângulos (°) para o $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-bpe})]_n$	69
Tabela 26 - Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-bpe})]_n$	72
Tabela 27 - Principais distâncias de ligação interatômicas (Å) e ângulos (°) para o $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-bpe})]_n$	73
Tabela 28 - Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$	76
Tabela 29 - Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$	77
Tabela 30 - Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$	79
Tabela 31 - Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$	80
Tabela 32 - Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	83
Tabela 33 - Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	84
Tabela 34 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos complexos contendo pseudohaletos.....	86
Tabela 35 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos complexos contendo carboxilatos.....	87
Tabela 36 - Dados de análise elementar obtidos para os dois compostos.....	90
Tabela 37 - Dados de análise elementar obtidos para os dois compostos.....	92

LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1** - Exposição do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ a n-butilamina.....**89**
- Esquema 2** - Exposição do $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$ a n-butilamina.....**91**

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

IV = infravermelho

TG/ DTA = termogravimetria / análise térmica diferencial

DSC = calorimetria exploratória diferencial

N₃ = azida

NCO = cianato

CN = cianeto

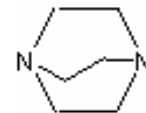
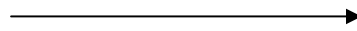
NCS = tiocianato

ν = estiramento

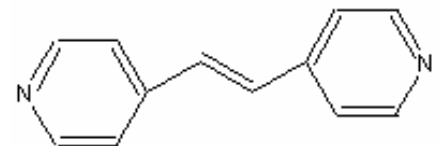
δ = deformação angular referente à absorção na região do infravermelho

μ = referente à coordenação ponte do ligante, ou seja, entre os centros metálicos

ted = trietilenodiamina



bpe = *trans* - 1,2 - bis(4-piridil)etileno



1. INTRODUÇÃO

1.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

Atualmente há grande interesse na obtenção de polímeros de coordenação capazes de formarem sistemas supramoleculares, sendo estes constituídos de entidades organizadas [1-4] resultantes da associação de duas ou mais espécies químicas. As características químicas desses sistemas dependem da natureza das espécies associadas, porém podem ir além das propriedades dos constituintes isolados, em consequência de interações moleculares específicas que regulam a afinidade, organização e efeitos cooperativos [5,6] entre as mesmas. Este assunto, que mantém estreita relação com os sistemas biológicos [7], vem sendo pesquisado intensamente nos últimos anos, com especial interesse na elaboração de dispositivos moleculares tais como sensores e biosensores. A figura 1 ilustra a estrutura supramolecular do composto $[\text{CuCl}(\text{pyca})(\text{NCO})]_n$ [8].

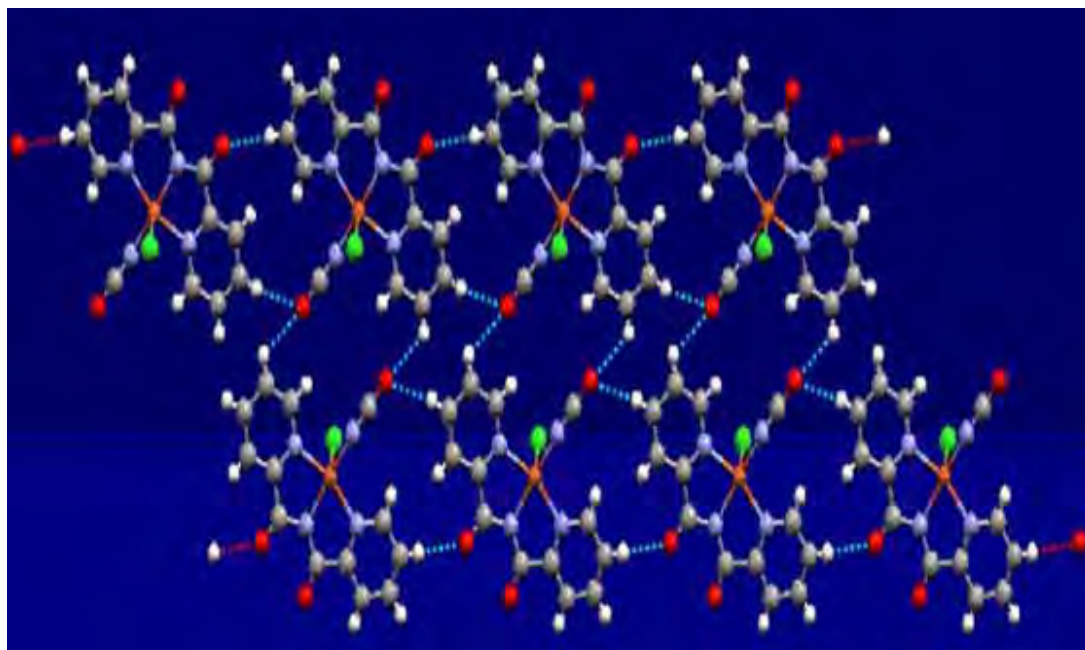


Figura 1 – Estrutura do $[\text{CuCl}(\text{pyca})(\text{NCO})]_n$, pyca = bis(piridina-2-carbonil)amina, evidenciando as interações de hidrogênio ao longo da rede.

Neste contexto, complexos de cobre (II) contendo pseudohaletos suscitam atenção por funcionarem como *building blocks* na obtenção de estruturas supramoleculares. Isto decorre não somente dos vários modos de coordenação destes ligantes, que podem se coordenar em ponte ou de forma terminal, como pelas possibilidades deles interagirem mediante ligações hidrogênio [9] com outros átomos da molécula.

É marcante, também, o emprego de ligantes nitrogenados lineares na obtenção de polímeros de coordenação por apresentarem interessantes propriedades [10] quanto à modulação da distância entre os centros metálicos, uma vez que são moléculas espaçadoras do tipo N doadores. Esta característica confere aos polímeros a possibilidade de atuarem como materiais zeolíticos, para fins de peneiramento molecular, sensores químicos para moléculas orgânicas voláteis, trocadores de íons e em catálise [11]. As figuras 2(a) e 2(b) ilustram um exemplo, mostrando a existência de ligações de hidrogênio ao longo da rede polimérica [11].

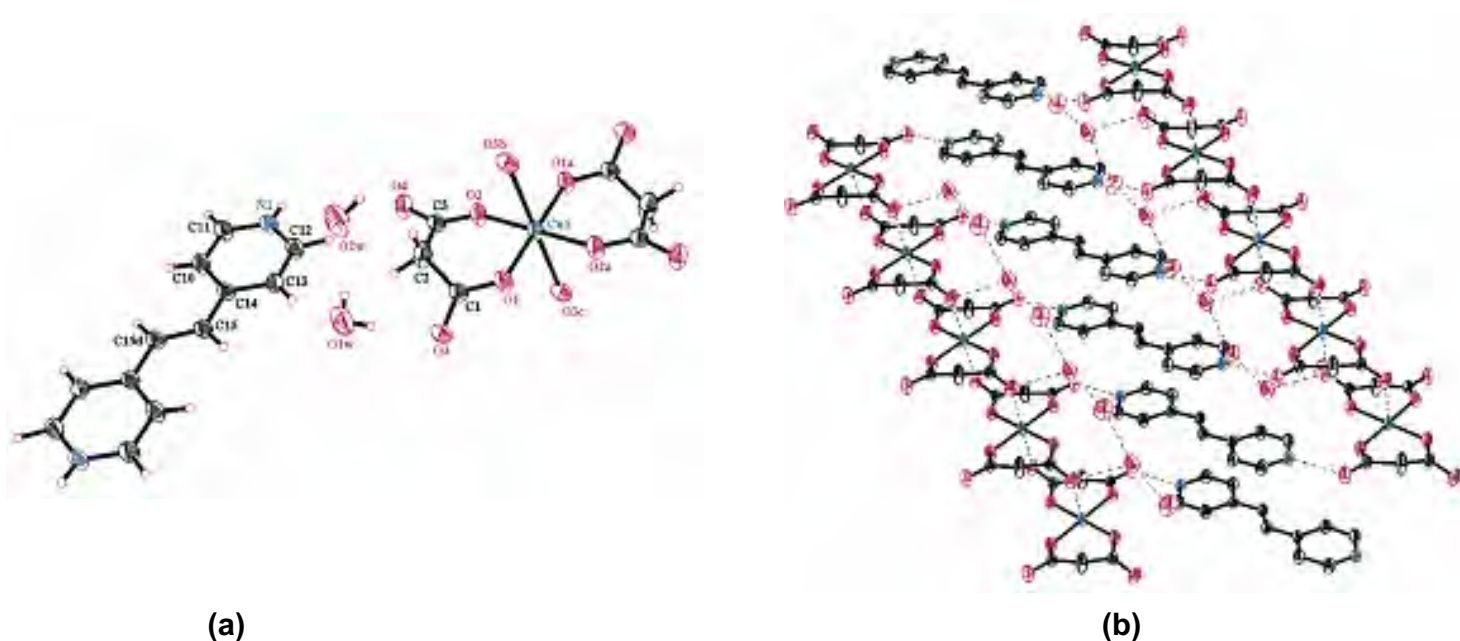


Figura 2 – (a) Representação esquemática dos ligantes H₂bpe²⁺, bpe = 1,2-*trans*-bis(4-piridil)etileno; H₂O e [Cu(mal)₂]²⁻, mal=malonato, antes de formar a rede supramolecular. (b) Estrutura supramolecular dominada por interações de hidrogênio no composto [Cu(mal)(bpe)]_n.H₂O.

Outra aplicação interessante destes compostos é na química hópede-hospedeiro, visto que há muitos exemplos dos mesmos apresentando cavidades [12] capazes de alojar outras moléculas.

A química hópede-hospedeiro se ocupa da síntese e da investigação de compostos orgânicos e inorgânicos altamente estruturados. O hospedeiro, trata-se de uma molécula ou íon orgânico/inorgânico, capaz de acomodar em suas cavidades outras moléculas, denominadas hópedes. Para ocorrer a associação entre ambos, a cavidade do hospedeiro deve apresentar características estéreo-eletrônicas complementares ao hópede. As forças intermoleculares responsáveis pela associação dos componentes são as ligações de hidrogênio, as atrações π - π , forças de Van der Walls, entre outras [12,13]. Um exemplo da existência dessas cavidades e como elas são ocupadas pelos hospedeiros está ilustrado na figura 3, na qual se mostra o ânion $[\text{Cu}_{26}(\text{CN})_{28}]^{2-}$ figura 3(a) que apresenta em sua estrutura cavidades tridimensionais capazes de acomodar moléculas bastante volumosas como a $[\text{K}(1,7\text{DT18C6})_2]^+$, ilustrada na figura 3(b).

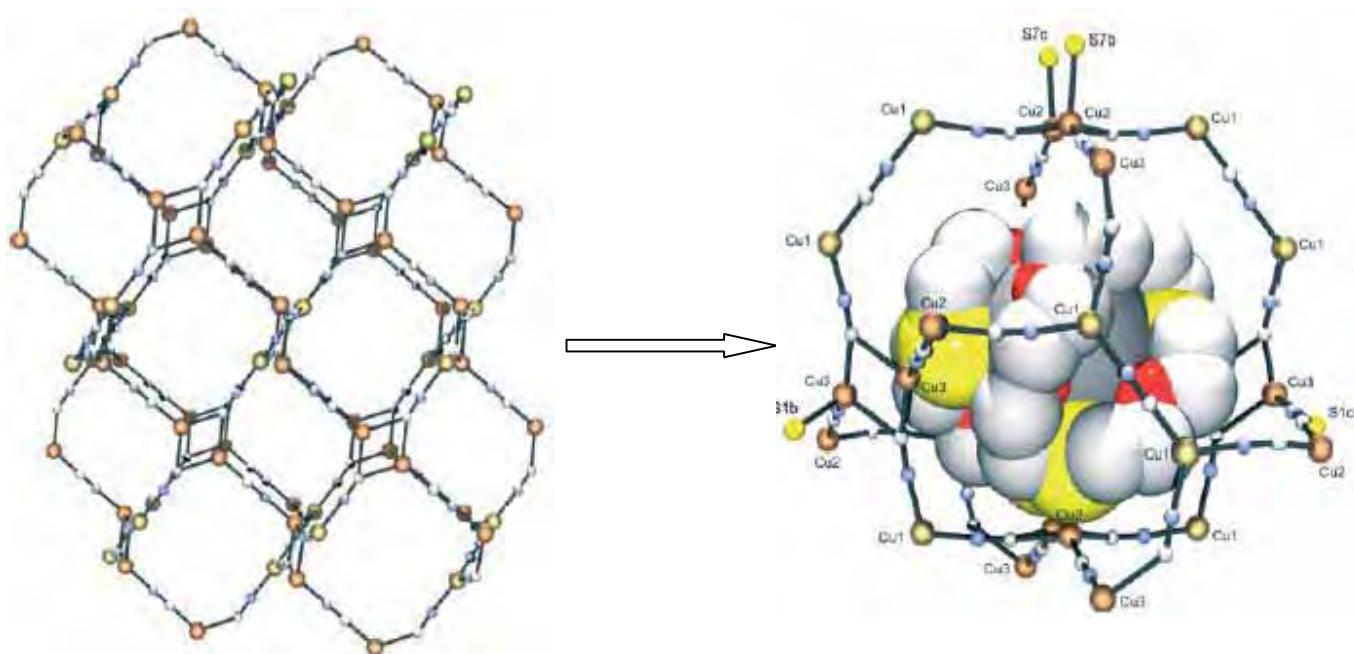


Figura 3 – (a) Estrutura do ânion $[\text{Cu}_{26}(\text{CN})_{28}]^{2-}$; (b) encapsulamento da molécula hospedeira $[\text{K}(1,7\text{DT18C6})_2]^+$ pelo $[\text{Cu}_{26}(\text{CN})_{28}]^{2-}$.

A capacidade que alguns compostos de coordenação possuem de acomodar moléculas em suas cavidades, podem em alguns casos, acarretar um outro fenômeno interessante denominado vapocromismo, que consiste na variação da cor do complexo em função de sua exposição a determinados vapores. O complexo 5,10,15,20-tetrafenilporfirinacobre(II), figura 4, quando exposto ao vapor da n-butilamina muda sua coloração de alaranjado para verde, e foi proposto como um “visualizador” de odor [14].

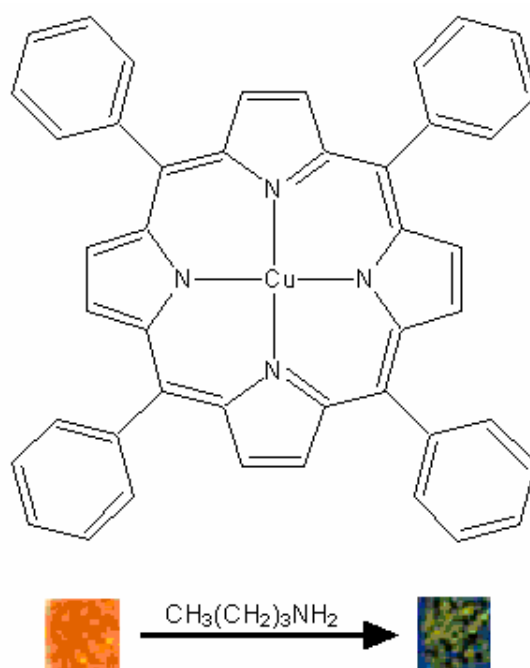


Figura 4 - Fenômeno vapocrômico exibido pelo composto 5,10,15,20-tetrafenilporfirinacobre(II).

Ainda no âmbito da química dos compostos vapocrômicos, cabe destacar o $[\text{Cu}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})_2]$ (DMSO=dimetilsulfóxido), figura 5, por possuir cobre(II) e dicianoaurato(I) em sua composição [15]. Foram isolados dois isômeros desta espécie: um verde e outro azul. A despeito deste fato, a exposição de qualquer deles a certos vapores acarreta no deslocamento das moléculas de DMSO e na incorporação da molécula a cujos vapores o complexo foi exposto. Esta troca de ligantes no estado sólido tem por consequência alterações drásticas na cor, como mostra a figura 6. É surpreendente a reversibilidade destes processos: quando

qualquer um dos compostos obtidos pela exposição a um vapor é exposto a outro, há incorporação do último.

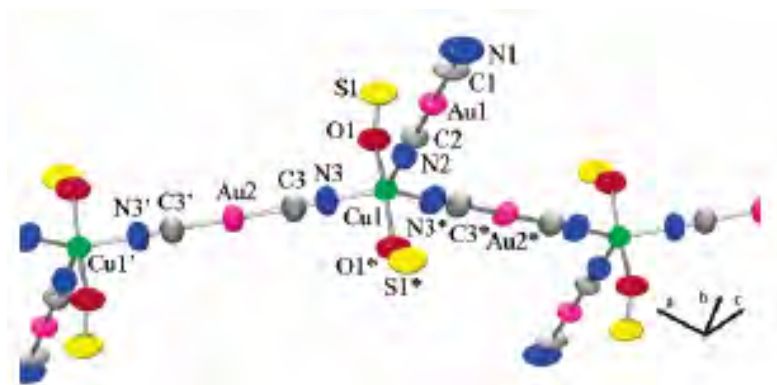


Figura 5 – Estrutura do polímero com propriedades vapocrômicas $[Cu\{Au(CN)_2\}_2(DMSO)_2]$.

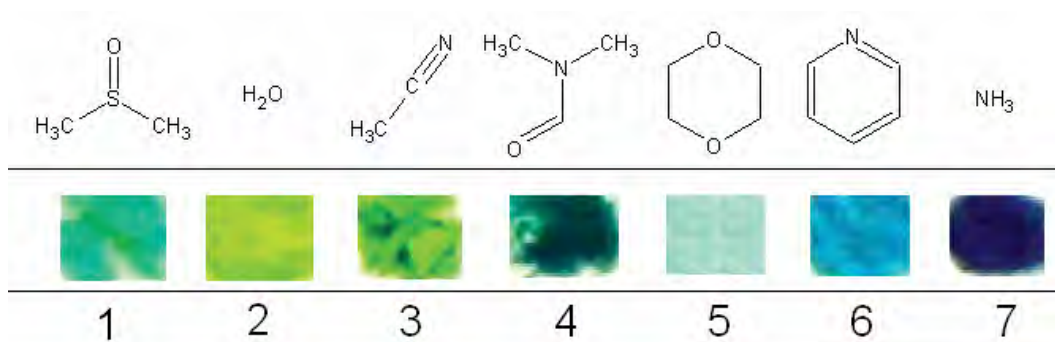


Figura 6 - Cores apresentadas pelo composto $[Cu\{Au(CN)_2\}_2(DMSO)_2]$ quando exposto a vapores dos seguintes solventes: 1 - dimetilssulfóxido, 2 - água, 3 - acetonitrila, 4 - dimetilformamida, 5 - dioxano, 6 - piridina e 7 - amônia.

1.2 A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DO COBRE (II)

O cobre (II), pelo seu baixo preço e alta disponibilidade, é facilmente obtido e empregado na síntese de compostos inorgânicos, de catalisadores, semicondutores e de compostos de coordenação [16].

Sínteses e estudos de novos complexos de cobre contendo pseudohaletos e aminas bidentadas podem propiciar bases teóricas para um melhor entendimento dos modos e particularidades de coordenação desses ligantes, podendo ajudar a desenvolver modelos para a interpretação de metalocentros de

enzimas que contenham cobre (II) [16], que estão diretamente ligados à biocatálise.

Os complexos de cobre (II) são paramagnéticos, apresentando propriedades magnéticas que podem ser investigadas para uma possível aplicação na obtenção de dispositivos magnéticos em escala molecular.

No estado de oxidação (II), o cobre apresenta configuração eletrônica $(Ar)3d^9$, que permite transições eletrônicas internas d-d, geralmente na região do verde e azul do espectro eletromagnético. Os complexos de cobre (II) comumente apresentam número de coordenação 4 (tetraédrica ou quadrado planar), 5 (bipirâmide trigonal ou pirâmide de base quadrada) e 6 (octaédrica) [17-19], como mostra figura 7.

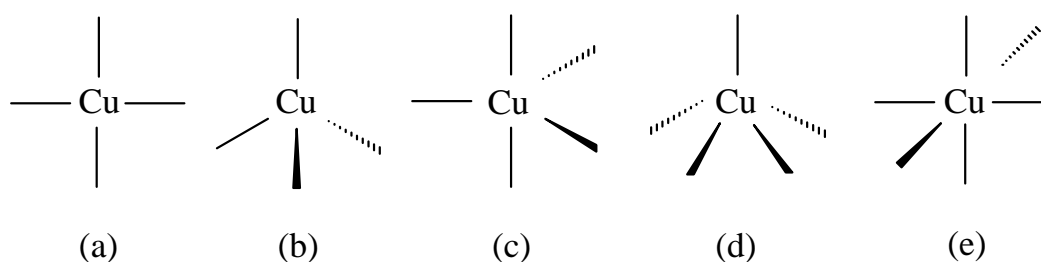


Figura 7 - Possíveis geometrias ao redor do centro metálico cobre (II). (a) quadrado planar; (b) tetraédrica; (c) bipirâmide trigonal; (d) pirâmide de base quadrada; (e) octaédrica.

1.3 PSEUDOHÁLETOS

Devido aos vários modos de coordenação dos pseudoháletos, houve grande interesse em sintetizar compostos polinucleares de metais de transição empregando os mesmos [20,21], que por serem íons bastante flexíveis, quanto à forma de se ligar aos metais, possibilitam a formação de espécies uni, bi e tridimensionais.

Os íons pseudoháletos de maior importância são: azida (N_3^-), cianeto (CN^-), cianato (NCO^-), tiocianato (SCN^-), fulminato (CNO^-), selenocianato ($NCSSe^-$), cianamida ($N(CN)_2^-$), e triclanometanida ($C(CN)_3^-$), sendo que neste trabalho foram utilizados os quatro primeiros.

Determinou-se que a azida, junto com o iodeto, tem o efeito nefelauxético mais forte entre os haletos e pseudohalogênios, o que sugere uma alta contribuição covalente na ligação metal-azida [22,23]:



Considerando os modos de coordenação do grupo azida, os azido-complexos dividem-se em três grupos principais:

- complexos contendo o grupo azida ligado ao metal de forma terminal;
- complexos contendo o grupo azida ligado em ponte entre dois centros metálicos, pelo mesmo átomo de nitrogênio, modo de coordenação *end-on*;
- complexos contendo o grupo azida ligado em ponte entre dois centros metálicos, por dois átomos de nitrogênio, modo de coordenação *end-to-end*.

A figura 10 ilustra os três modos de coordenação possíveis para este pseudohaleto e a figura 11 apresenta um complexo no qual estão presentes dois modos de coordenação distintos [24] deste pseudohaleto.

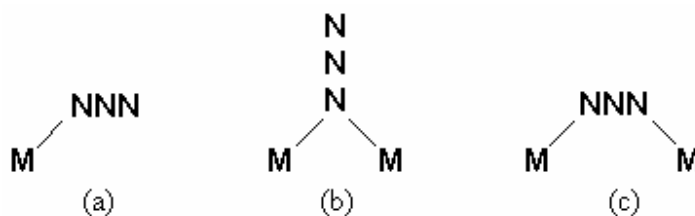


Figura 10 – Modos de coordenação do íon azida: (a) terminal; (b) end-on; (c) end – to – end.

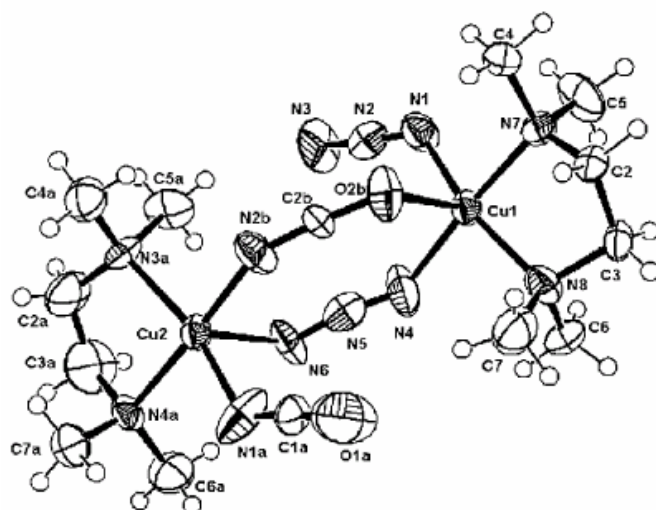


Figura 11 – Estrutura do dímero $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)(\text{N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{NCO})(\text{tmen})_2]$, tmen = tetrametiletilenodiamina, evidenciando a coordenação em ponte *end-to-end* e terminal da azida.

O pseudohaletos azida tem demonstrado não ser somente um ligante extremamente versátil, mas também um excelente acoplador magnético. Assim, um grande número de sistemas contendo azida tem sido sintetizado e caracterizado magneto-estruturalmente. Arquiteturas moleculares com azida em ponte são interessantes pois apresentam uma variedade de propriedades magnéticas. Azida em ponte, coordenada de forma *end-to-end* é associada com propriedade antiferromagnética e de forma *end-on* com propriedade ferromagnética [25,26].

TIOCIANATO

O ânion tiocianato é um ligante doador mais forte que os íons haletos [23]. A distribuição eletrônica no íon tiocianato é representada pelas estruturas canônicas I, II e III, figura 12:

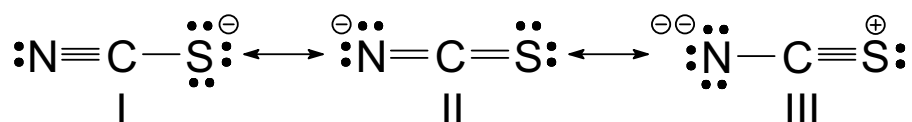


Figura 12 - Representação da distribuição eletrônica no grupo tiocianato mediante as estruturas canônicas de ressonância I, II e III.

O grupo SCN pode se coordenar ao metal através do átomo de nitrogênio, pelo átomo de enxofre ou por ambos (M-NCS-M). Em geral, metais da classe a, primeira série de transição, como Cr, Mn, Fe, Ni e Cu, coordenam-se via átomo de nitrogênio, figura 13(a), enquanto que metais da classe b, segunda metade da segunda e terceira séries de transição tais como Rh, Pd, Ag, Cd, Ir, Pt, Au e Hg, coordenam-se pelo átomo de enxofre figura 13(b) [23]. Entretanto, o estado de oxidação do metal, a natureza dos outros ligantes e os efeitos estereoquímicos também influenciam os modos de coordenação [27-29].

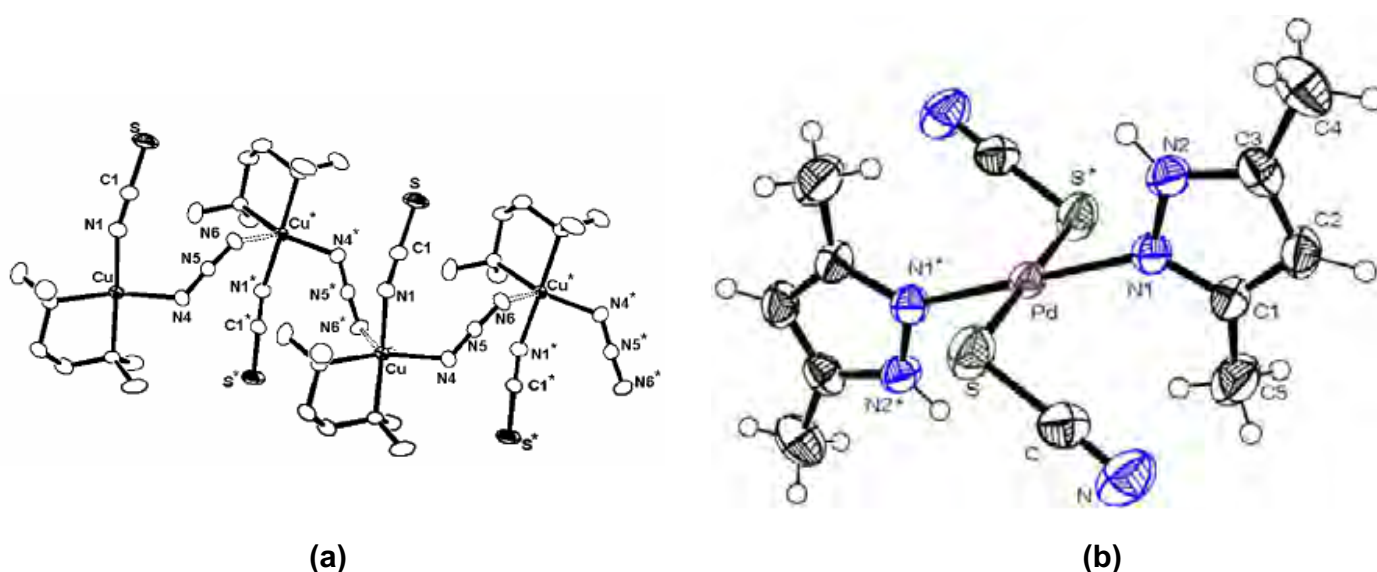


Figura 13 – (a) Estrutura do $[\text{Cu}(\mu\text{-N}_3)(\text{SCN})(\text{tmen})]_n$, em que o SCN^- está coordenado terminalmente via átomo de nitrogênio; (b) Estrutura do $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(3,5\text{-dimetilpirazol})_2]$, com o SCN coordenado via átomo de enxofre.

CIANATO

O grupo NCO pode se coordenar ao metal mediante os átomos de oxigênio, nitrogênio ou por ambos. A distribuição eletrônica no íon cianato é representada pelas estruturas canônicas I, II e III, figura 14.

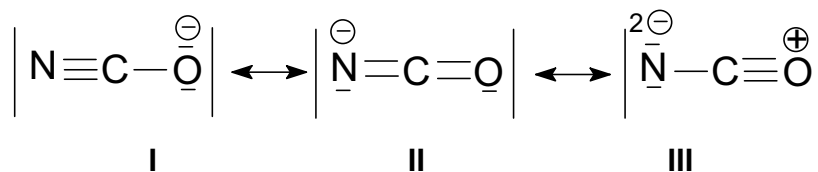


Figura 14 - Representação da distribuição eletrônica no grupo cianato mediante as estruturas canônicas de ressonância I, II e III

Este ligante pode coordenar-se tanto em ponte como terminalmente ao centro metálico. Quando coordenado pelo átomo de nitrogênio, o íon recebe a denominação de cianato, e quando se liga pelo átomo de oxigênio, de isocianato. Na maioria dos compostos encontra-se coordenado via nitrogênio, o que é explicado pelo fato do orbital molecular de maior energia do cianato, que confere a ele basicidade, situar-se sobre esse átomo. Mesmo assim, há complexos poliméricos com OCN^- . A figura 15 exemplifica a coordenação em ponte e terminal deste pseudohaleta [30].

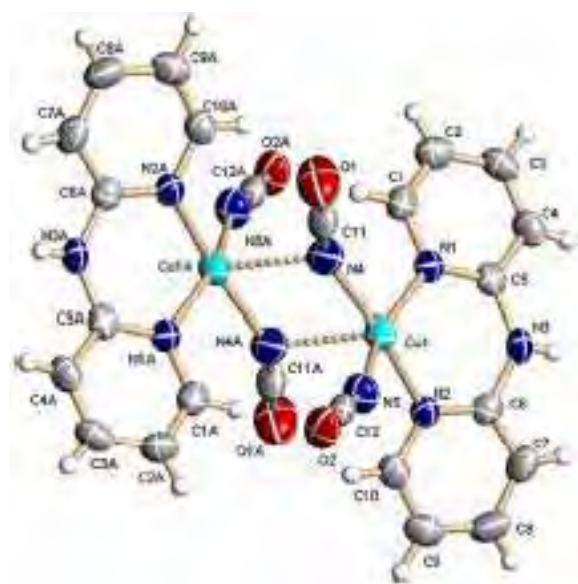


Figura 15 – Estrutura do $[\text{Cu}_2(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2(\text{NCO})_2(\text{dpyam})_2]$, dpyam = di-2-pyridilamine, com os grupo cianato coordenados em ponte por um átomo de nitrogênio e terminalmente via átomo de nitrogênio.

1.4 CONSIDERAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS SOBRE OS PSEUDOHAIETOS

AZIDA (N_3^-)

Os complexos envolvendo a coordenação do grupo azida a metais de transição apresentam uma ou mais bandas intensas entre 2000 a 2100 cm^{-1} no espectro de absorção na região do infravermelho. Essas bandas são atribuídas ao estiramento assimétrico do grupo azida, $\nu_{\text{as}}(N_3)$, e suas energias dependem em primeira aproximação, somente da configuração da azida coordenada, isto é, do seu grau de assimetria. Assim, quanto maior a diferença entre as distâncias N-N, maior a energia do estiramento assimétrico do grupo azida. De maneira geral, complexos contendo grupo azida em ponte entre dois átomos metálicos, com coordenação ocorrendo pelo mesmo átomo de nitrogênio, apresentam vibrações $\nu_{\text{as}}(N_3)$ na faixa de 2050 a 2070 cm^{-1} [31]. Por outro lado, quando a coordenação se faz pelos dois átomos de nitrogênio terminais, o $\nu_{\text{as}}(N_3)$ ocorre em frequências maiores que 2070 cm^{-1} . Bandas abaixo de 2050 cm^{-1} são características de grupos azida coordenados de forma terminal [31].

O estiramento simétrico do grupo azida, $\nu_{\text{s}}(N_3)$, ocorre próximo a 1300 cm^{-1} e, embora de baixa intensidade, é observado em muitos azido-complexos. A intensidade e a energia deste modo normal de vibração depende do grau de assimetria da azida coordenada. As azidas coordenadas apresentam, ainda, um modo normal de vibração duplamente degenerado δ (N-N-N) na região de 500 a 700 cm^{-1} [31,16].

TIOCIANATO (SCN^-)

O tipo de coordenação do grupo tiocianato afeta a ordem de ligação dos grupos CN e CS. A frequência $\nu(\text{CN})$ dos compostos contendo tiocianato aumenta na ordem: $M-SCN^- < M-NCS < M-NCS-M$, observando-se portanto que o $\nu(\text{CN})$ do grupo tiocianato em ponte é deslocado para valores maiores. Nos casos em que o grupo tiocianato em ponte está presente, o $\nu(\text{CN})$ pode aumentar de 120 -70 cm^{-1} ,

quando comparado ao íon tiocianato não coordenado [31]. Os modos de coordenação M-SCN ou M-NCS também afetam a posição da frequência do $\nu(\text{CS})$. Quando a coordenação é via átomo de enxofre, a forma canônica (I) predomina (página 9), e a frequência do estiramento $\nu(\text{CS})$ é observada entre 760-700 cm^{-1} . Para o isocianato, a ordem de ligação do grupo CS aumenta sendo o $\nu(\text{CS})$ observado no intervalo de 870-820 cm^{-1} . Experimentalmente, as frequências fundamentais para o íon tiocianato livre, usando a matriz de KI, são observadas em 2053, 746 cm^{-1} e em 486 e 471 cm^{-1} correspondentes aos modos $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ e δNCS , respectivamente. De acordo com o conceito proposto por Pearson [16,19], o tiocianato coordenado através do nitrogênio representa uma base dura, enquanto que a coordenação pelo átomo de enxofre é característica de uma base mole. Portanto, o tiocianato tende a coordenar-se a ácidos moles via átomo de enxofre e a ácidos duros via átomo de nitrogênio [32].

CIANATO (OCN⁻)

Os complexos envolvendo o grupo cianato apresentam uma banda intensa referente ao $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ entre 2150 e 2270 cm^{-1} [33,34], indicativa de que este pseudohaleta esteja coordenado de um único modo, ou seja, através do átomo de nitrogênio. Frequências vibracionais acima de 2270 cm^{-1} sugerem a coordenação via átomo de oxigênio. A ocorrência de duas bandas nesta região é forte indicativo da coordenação do grupo NCO tanto em ponte quanto terminal, evidenciando a formação de um complexo dimérico ou polimérico. Nestes casos a frequência vibracional em maior energia é atribuída ao grupo OCN^- coordenado em ponte.

A vibração $\nu_{\text{s}} \text{NCO}$ geralmente ocorre como uma banda de intensidade média a fraca na região de 1370 – 1300 cm^{-1} . O valor de ν_{s} confirma que o grupo NCO está ligado via átomo de nitrogênio ao centro metálico.

A deformação angular, δNCO , ocorre como uma banda de intensidade média a fraca na região de 600 a 700 cm^{-1} . A presença de apenas uma banda nesta região sugere que o grupo OCN^- esteja coordenado de modo terminal ao

centro metálico [35,36], enquanto que a ocorrência de duas ou mais bandas, separadas por 30 – 90 cm^{-1} , evidencia OCN^- em ponte via átomo de nitrogênio.

1.5 CARBOXILATOS

Assim como os haletos e pseudohaletos, os carboxilatos e dicarboxilatos constituem uma importante classe de ligantes para a formação de sistemas supramoleculares [37], haja visto que, quando coordenados ao metal juntamente com ligantes nitrogenados, a distância entre os centros metálicos pode ser modulada nas três direções do espaço [40], como ilustra a figura 16(a). O polímero de coordenação tridimensional mostrado na figura 16(a), sintetizado a partir do dicarboxilato de cobre (II) e ted (ted = trietilenodiamina), mostra a grande diversidade de tamanhos de poros que podem ser formadas alterando-se o radical (R) [38], e utilizano-se a ted como ligante espaçador.

A figura 16(b) ilustra como moléculas de argônio são acomodadas nos microporos do complexo citado na figura 16(a).

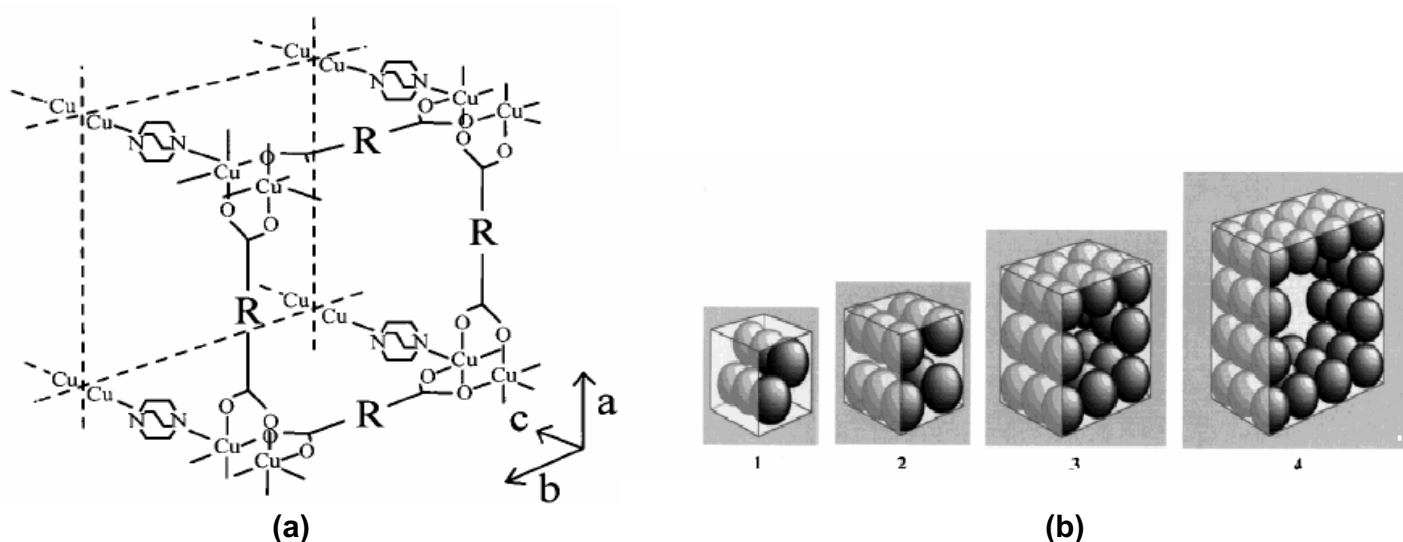


Figura 16 – (a) Estrutura do $[\text{Cu}(\mu\text{-OOC-R-COO})(\mu\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_{0,5}]_n$; (b) Representação esquemática da acomodação de moléculas de argônio nos microporos do composto $[\text{Cu}(\mu\text{-OOC-R-COO})(\mu\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_{0,5}]_n$.

Os ânions carboxilatos e dicarboxilatos exibem uma grande versatilidade quanto à sua coordenação a centros metálicos, permitindo a coordenação de maneira monodentada, quelante e fazendo ponte do tipo $n^1:n^1:\mu_2$ entre dois centros metálicos com diferentes conformações, tais como, *syn, syn*; *syn, anti* e *anti, anti* [39,40]. A figura 17 apresenta os diferentes modos de coordenação do ligante citado, e a figura 18 exemplifica a formação de mesoporos em complexos contendo dicarboxilatos.

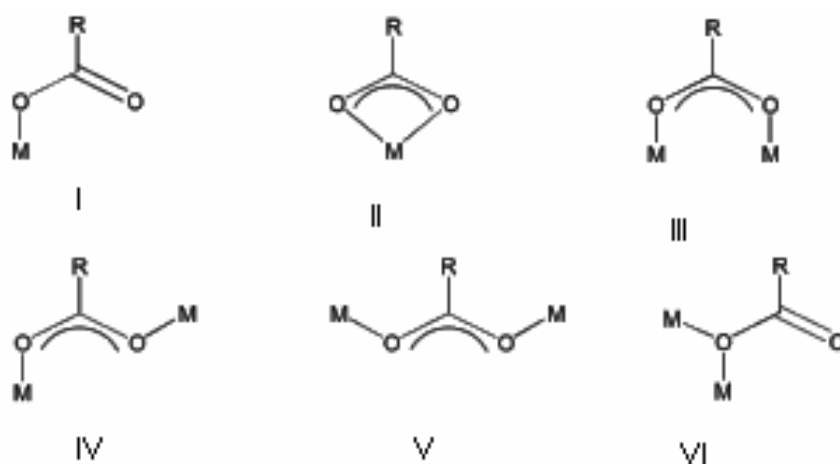


Figura 17 - Modos de coordenação de carboxilatos: (I) – monodentado; (II) – quelante; (III) - η^1 . η^1 . μ_2 - *syn, syn*, (IV) - η^1 . η^1 . μ_2 - *syn, anti*, (V) - η^1 . η^1 . μ_2 - *anti, anti*, (VI) - η^1 . η^1 . μ_1 - *syn, anti*.

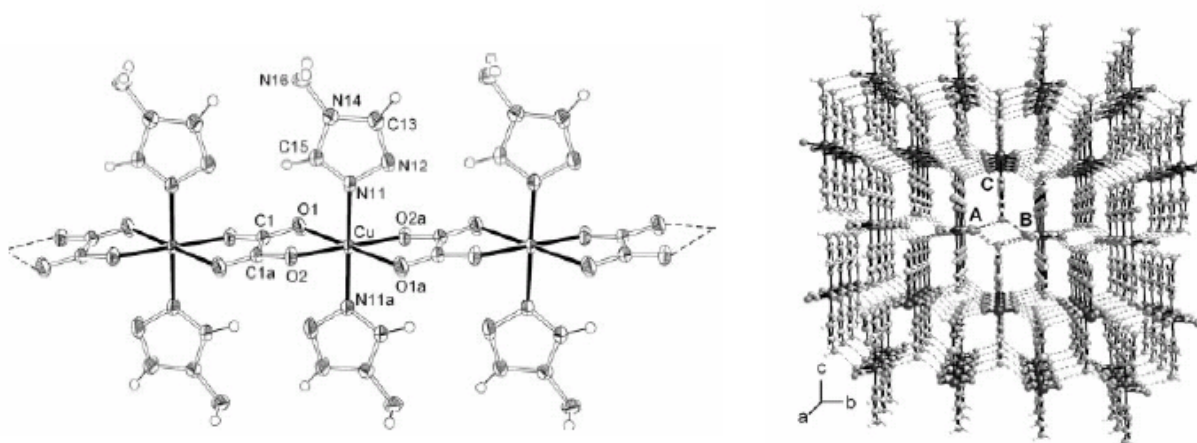


Figura 18 – Unidade polimérica do $[\text{Cu}(4\text{-Amino-1,2,4-triazol})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ com sua respectiva rede supramolecular formada a partir de ligações de hidrogênio, em que A, B, C representam as três direções do espaço, possibilitando a formação de mesoporos.

Como os carboxilatos podem se coordenar a centros metálicos de várias formas, é constatado em muitos casos que a diferença entre as frequências do estiramento assimétrico ($\nu_{as}COO$) e simétrico (ν_sCOO), $\Delta = \nu_{as}COO - \nu_sCOO$, auxilia na proposição do modo de coordenação destes ligantes ao metal.

Para valores de Δ no intervalo de 130 - 160 cm^{-1} , o ligante está na forma iônica [41], para Δ entre 200 – 300 cm^{-1} o carboxilato está coordenado de forma monodentada [42], para Δ entre 40 - 70 cm^{-1} prevalece a coordenação de maneira bidentada, e para Δ entre 170 - 200 cm^{-1} , o íon carboxilato se encontra coordenado em ponte ao metal.

1.6 LIGANTES NITROGENADOS

Moléculas orgânicas bidentadas e espaçadoras de centros metálicos do tipo N,N', são largamente investigadas, pois seus usos constituem uma excelente estratégia para a preparação de novas espécies em Química Supramolecular.

Um dos objetivos da ciência contemporânea é o design molecular de materiais com propriedades específicas. Considerável progresso se realiza no campo da arquitetura molecular e engenharia cristalina com a finalidade de alcançar esses objetivos. No âmbito destes dois campos, verificou-se que a combinação apropriada de íons metálicos e ligantes orgânicos tem-se mostrado muito útil não só na construção de polígonos distintos e poliedros moleculares, como também em estruturas poliméricas mono, bi e tri-dimensionais.

Um grupo de compostos muito interessante são os polímeros de coordenação porosos, bi e tri-dimensionais que possuem empregos como adsorventes para gases, peneiras moleculares, sensores químicos e catalisadores. Algumas destas espécies sólidas são relacionadas estruturalmente e funcionalmente aos zeólitos e outras aos materiais inorgânicos microporosos [43].

As cadeias poliméricas formada por estes compostos geralmente são extensas, sendo que a distância entre os centros metálicos pode ser modulada de acordo com o ligante escolhido, propiciando assim a formação de complexos com

diferentes tamanhos de poros [43]. A figura 19 ilustra a estrutura de alguns ligantes deste tipo.

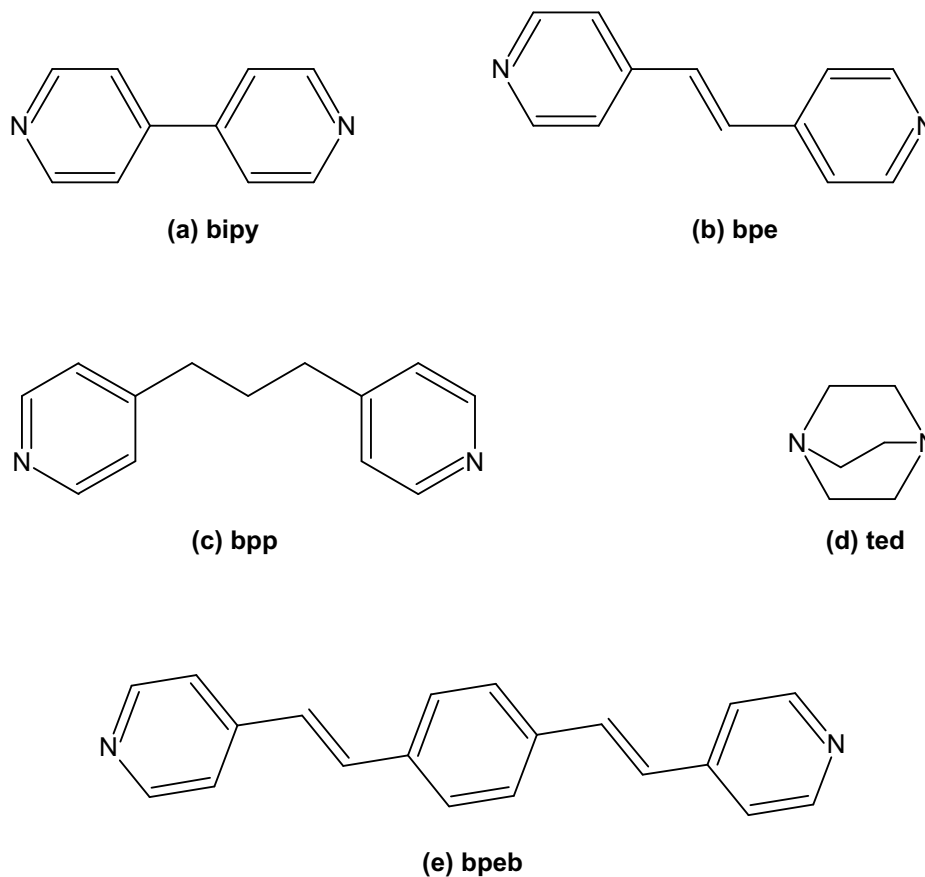


Figura 19 - Exemplos de ligantes: (a) 4,4'-bipiridina, (b) 1,2 – bis(4-piridil)etileno, (c) 1,3 – bis(4-piridil)propano, (d) trietilenodiamina, (d) 1,4 – bis[2-(4-piridil)etileno]benzeno

Dentre eles pode-se destacar o 1,2-*trans*-(4-piridil)etileno conhecido como bpe figura 20(a), e o 1,4-diazo-biciclo[2.2.2]octano ou trietilenodiamina (ted), figura 20(b).

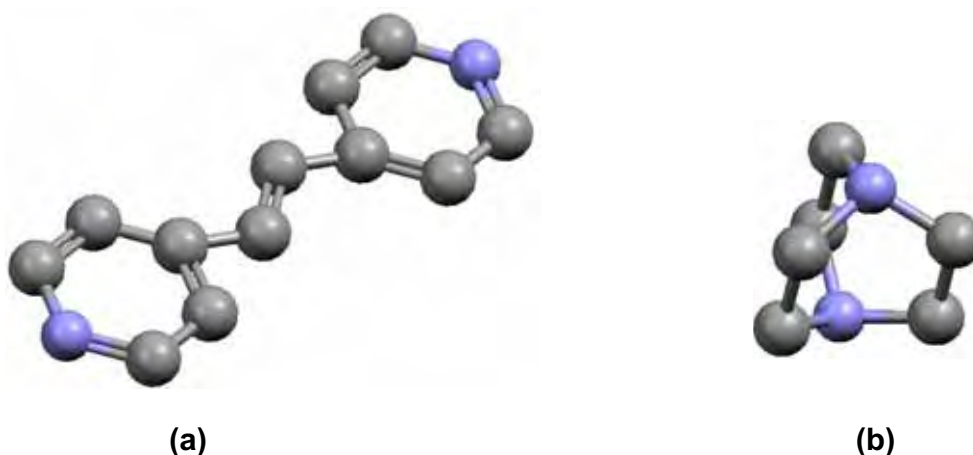


Figura 20 – (a) Estrutura do 1,2-*trans*-(4-piridil)etileno (bpe); (b) Estrutura do 1,4-Diazo-biciclo[2.2.2]octano (ted). Nas duas estruturas os átomos de nitrogênio estão em azul, os átomos de carbono estão em cinza e os átomos de hidrogênio estão omitidos.

Os dois ligantes em destaque acima foram utilizados neste trabalho com o intuito de se obter polímeros de coordenação com diferentes dimensões no espaço.

O ligante ted tem a estrutura de um biciclo e possui dois átomos de nitrogênio que possibilitam a coordenação em ponte entre dois centros metálicos. Pelo fato deste ligante não ser aromático, portanto isento de interações π - π , a sua presença nos polímeros supramoleculares se dá, na grande maioria das vezes por ligações coordenadas ao centro metálico.

Já o ligante bpe possui em sua estrutura dois anéis piridínicos separados por um grupo etileno conferindo maior rigidez ao mesmo. A presença dos grupos piridínicos, além de atuarem como ligantes espaçadores entre dois centros metálicos, possibilita a interação com outras moléculas por meio de interações π - π e aromáticas [44], conforme ilustra a figura 21.

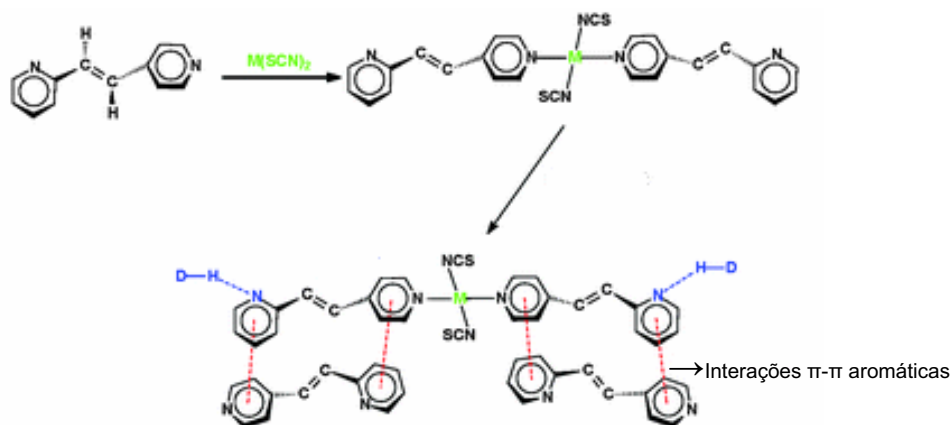


Figura 21 – Estrutura supramolecular do $[Cu(SCN)_2(bpe)_2]_n$, evidenciando as interações entre os anéis piridínicos ao longo da rede.

Outra propriedade interessante que ocorre com este ligante é a transferência de elétrons intramolecular. Foi verificado que a exposição do bpe à uma radiação na região do ultravioleta, propicia uma mudança em sua conformação de *trans* para *cis* [45,46]. A figura 22 ilustra como ocorre esta mudança de conformação quando o bpe é exposto à radiação.

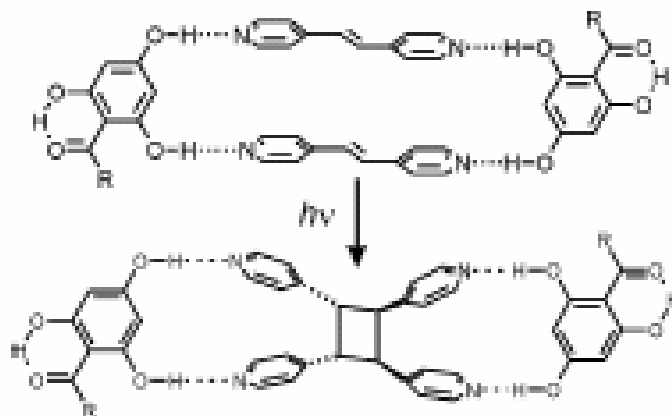


Figura 22 – Mudança de conformação do ligante bpe de *trans* para *cis* após a exposição a radiação.

Pela figura 22 percebe-se que esta característica do ligante bpe provocou a formação de uma nova espécie supramolecular [46], sendo que após a radiação, o ligante adquiriu a conformação em *cis* o que possibilitou interações de hidrogênio

entre dois grupos bpe, acarretando assim, na formação de um anel de quatro membros.

Essa particularidade de transferência de carga, assim como outras, referentes a ligantes contendo grupos piridil doadores, possibilitam a obtenção de materiais com interessantes propriedades na vasta área da química supramolecular.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como meta sintetizar e caracterizar complexos e polímeros de coordenação de cobre (II) envolvendo pseudohaletos, ligantes nitrogenados lineares e carboxilatos, na tentativa de formação de espécies bi e tridimensionais, com a finalidade de possíveis aplicações como peneiras moleculares e como sensores frente à moléculas orgânicas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes e solventes, listados na tabela 1, foram utilizados sem prévia purificação.

Tabela 1 - Reagentes e solventes utilizados.

Reagente	Fórmula	Procedência
Nitrato de Cobre (II) trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck
Cloreto de Cobre (II) dihidratado	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck
Azida de sódio	NaN_3	Merck
Tiocianato de potássio	KSCN	Merck
Cianato de potássio	KOCN	Merck
Cianeto de potássio	KCN	Merck
Trietilenodiamina (ted)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$	Merck
<i>trans</i> - 1,2 bis(4-piridil)etileno (bpe)	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$	Merck
Acetato de cobre (II)	$\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$	Merck
Oxalato de potássio	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Merck
Etanol	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OH}$	Merck
Metanol	H_3COH	Merck

3.1 SÍNTESE DOS COMPOSTOS

Síntese do $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ (1)

Em um erlenmyer de 50 mL de capacidade contendo 0,082 g (0,34 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solubilizados em 8 mL de etanol, foi adicionada uma solução contendo 0,062 g (0,34 mmol) de bpe em 5 mL de etanol. Em seguida foi gotejada uma solução contendo 0,066 g (0,68 mmol) de KSCN em 2 mL de água destilada. A reação permaneceu sob agitação magnética por 1 h ocorrendo a formação de um precipitado verde. O composto foi isolado por filtração, lavado com água destilada, éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 90%. Análise elementar: %calc.(%enc.): C: 46,46(45,29); H: 2,78(2,56); N: 15,48(14,79); S: 17,68(17,65). Temperatura de decomposição: ≥ 247 °C.

Síntese do $[Cu(\mu-N_3)_2(\mu-bpe)]_n$ (2)

Num erlenmyer de 50 mL de capacidade, adicionou-se 0,088 g (0,52 mmol) de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ e 8 mL de etanol. Ao meio reacional foi adicionada uma solução contendo 0,094 g (0,52 mmol) de bpe solubilizados em 5 mL de etanol, originando uma suspensão azul clara. A seguir, foram gotejados 0,067 g (0,10 mmol) de NaN_3 solubilizados em 2 mL de água destilada, formando um precipitado verde. A mistura reacional permaneceu sob agitação por 1 h e o sólido foi isolado por filtração, lavado com água destilada, éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 90 %. Análise elementar: %calc.(%enc.): C: 43,70(43,15); H: 3,06(2,96); N: 29,92(29,53). Temperatura de decomposição: ≥ 229 °C.

Síntese do $[Cu(\mu-NCO)(\mu-NO_3)(\mu-bpe)]_n$ (3)

Para o preparo deste composto, 0,052 g (0,22 mmol) de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ foram solubilizados em 8 mL de etanol num béquer de 50 mL de capacidade. Ao meio reacional foi adicionada uma solução contendo 0,040 g (0,22 mmol) de bpe solubilizados em 5 mL de etanol, originando uma solução azul clara. A seguir, foram gotejados 0,036 g (0,44 mmol) de KNCO solubilizados em 2 mL de água destilada. A mistura reacional permaneceu sob agitação magnética por 1 h e o sólido de coloração azul foi isolado por filtração, lavado com água destilada, éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 85 %. Análise elementar: %calc.(%enc.): C: 44,60(43,90); H: 2,88(3,01); N: 16,00(15,80). Temperatura de decomposição: ≥ 250 °C.

Síntese do $[Cu(\mu-CN)_2(\mu-bpe)]_n$ (4)

Inicialmente foram adicionados em um erlenmyer de 50 mL 0,063 g (0,26 mmol) de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ em 8 mL de etanol, sob agitação constante, até sua total solubilização. Em seguida foram adicionados 0,048 g (0,26 mmol) de bpe solubilizados em 5 mL de etanol formando uma suspensão azul. Com a adição lenta de 0,034 g (0,52 mmol) de KCN solubilizados em 3 mL de água destilada, houve a formação de um precipitado marron. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética por 1 h, quando então o sólido foi separado por filtração,

lavado com água destilada, éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 90%.
Análise elementar: %calc.(%enc.): C: 56,40(56,02); H: 3,38(3,36); N: 18,81(18,20).
Temperatura de decomposição: ≥ 250 °C.

Síntese do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5)

Em um erlenmyer de 50 mL de capacidade contendo 0,082 g (0,34 mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solubilizados em 8 mL de etanol, foi adicionada uma solução contendo 0,062 g (0,34 mmol) de bpe em 5 mL de etanol. A reação permaneceu sob agitação magnética por 1 h ocorrendo a formação de um precipitado verde. O composto foi isolado por filtração, lavado com água destilada, éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 90%. Análise elementar: %calc.(%enc.): C: 45,51(45,01); H: 3,18(2,96); N: 8,85(8,23). Temperatura de decomposição: ≥ 230 °C.

Síntese do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})(n\text{-butilamina})]_n$ (6)

Este composto foi preparado utilizando-se o $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ como composto de partida. Primeiramente o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ foi colocado sobre uma lâmina de vidro e esta foi inserida em um pesa filtro que continha 5 ml de n-butilamina em meio metanólico. O composto ficou exposto a atmosfera do solvente durante 5 min, sendo que a mudança de cor inicia-se após decorridos 1 min e 30 s. Após este tempo houve a formação de um composto azul. Rendimento: 100%. Análise elementar: %calc.(%enc.): C: 49,05(48,88); H: 5,92(5,49); N: 10,72(10,25). Temperatura de decomposição: ≥ 240 °C.

Síntese do $[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7)

Num béquer de 80 mL foram adicionados 0,20 g (1,00 mmol) de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solubilizados à quente em 20 mL de uma solução contendo etanol e água na proporção de 1:1, formando uma solução azul. Em seguida foram adicionados 0,094 g (0,50 mmol) de bpe solubilizados em 5 mL de etanol, originando um precipitado verde. A reação permaneceu sob agitação magnética por 1 h e o sólido verde foi isolado por filtração, lavado com água, éter etílico e seco

sob vácuo. Rendimento: 85%. Análise elementar: %calc.(%enc.): C: 44,04(44,84); H: 4,07(4,51); N: 5,14(5,27). Temperatura de decomposição: ≥ 198 °C.

Síntese dos compostos $[Cu(\mu-C_2O_4)(\mu-bpe)]_n$ (8) e $[Cu(\mu-Cl)(\mu-bpe)]_n$ (9)

Estes compostos foram preparados via síntese hidrotérmica, utilizando um reator mantido num forno que atinge temperatura máxima de 900 °C. Para realização desta síntese foram adicionados em um bequer de 10 mL de capacidade 0,18 g (1,00 mmol) de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 0,094 g (0,50 mmol) de bpe e 0,18 g (1,00 mmol) de $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$. A esta mistura de sólidos foi adicionada uma solução contendo 7mL de água e 3 mL de etanol acompanhada de uma leve agitação, originando uma solução azul clara. O bequer contendo a mistura reacional foi inserido no reator para início do processo hidrotérmico, com taxa de aquecimento $30^\circ C \cdot min^{-1}$ até atingir $160^\circ C$, mantendo esta temperatura por 15 h, seguida de posterior resfriamento de $1^\circ C \cdot min^{-1}$ até alcançar a temperatura ambiente. Após 36 h ocorreu a formação de cristais verde e marron claro, que foram lavados com água e etanol, separados por filtração e secos sob vácuo. Rendimento: 80%.

Síntese do $[Cu_2(\mu-SCN)_2(SCN)_2(\mu-ted)]_n$ (10)

Inicialmente foram adicionados em um béquer de 40 mL de capacidade 0,084 g (0,50 mmol) de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ solubilizados em 8 mL de etanol, originando uma solução verde. Em seguida foram adicionados 0,027 g (0,25 mmol) de ted solubilizados em 5 mL de etanol, formando uma suspensão alaranjada. Ao meio reacional foram gotejadas 0,096 g (1,00 mmol) de KSCN solubilizados em 2 mL de água, dando origem a um precipitado marron. A mistura permaneceu sob agitação magnética constante durante 1 h. Em seguida o precipitado marron foi isolado por filtração, lavado com água destilada, éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 80%. Análise elementar: %calc.(%enc.): C: 25,47(24,98); H: 2,56(2,48); N: 17,82(17,30). Temperatura de decomposição: ≥ 210 °C.

Síntese do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n \cdot n\text{-butilamina}$ (11)

Este composto foi preparado utilizando-se o $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$ como composto de partida. Primeiramente o composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$ foi colocado sobre uma lâmina de vidro e esta foi inserida em um pesa filtro que continha 5 mL de n-butilamina. O composto ficou exposto a atmosfera de n-butilamina durante 10 min, sendo que a mudança de cor inicia-se após decorridos 2 min. Após este tempo houve a formação de um composto verde. Rendimento: 100%. Análise elementar: %calc.(%enc.): C: 30,87(30.14); H: 4,26(3.98); N: 18.00(17.78). Temperatura de decomposição: ≥ 200 °C.

Síntese do $[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$ (12)

Num bequer adicionou-se 0,24 g (1,00 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solubilizados em 8 mL de etanol. Posteriormente foram adicionados 0,056 g (0,50 mmol) de ted solubilizados em 5 mL de etanol. Ao meio reacional foram adicionados 0,16 g (2,00 mmol) de KOCN solubilizados em 4 mL de água, originando um precipitado verde escuro. Depois de mantido 1 h de agitação constante o sólido filtrado, lavado com éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 90 %. Análise elementar: %calc.(%enc.): C: 28,24(29,14); H: 4,74(4,43); N: 18,82(18,30). Temperatura de decomposição: ≥ 200 °C.

Síntese do $[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (13)

Inicialmente foram adicionados 0,11 g (0,50 mmol) de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em um bequer de 100 mL de capacidade que foram solubilizados à quente em 20 mL de uma solução contendo etanol e água na proporção de 1:1, formando uma solução azul clara. Em seguida foram adicionados 0,028 g (0,25 mmol) de ted, o que não alterou a coloração da solução. Visto que havia excesso de solvente, a solução foi deixada na capela afim de evaporar o solvente em excesso. Depois de um dia, o solvente foi evaporado resultando na formação de um precipitado verde, que foi seco sob vácuo. Rendimento: 60 %. Análise elementar: %calc.(%enc.): C: 32,88(32,45); H: 5,52(5,95); N: 5,48(5,10). Temperatura de decomposição: ≥ 170 °C.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais foram obtidos no espectrofotômetro Nicolet Impact 400, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando a técnica de pastilha em KBr.

Análise Elementar

As análises quantitativas dos elementos carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) foram realizadas no analisador automático EA 110 CHNS – O da CE – Instruments do IQ – UNESP - Araraquara e no CHN 2400 Perkin-Elmer do IQ – USP – São Paulo.

Intervalo de Fusão

Os intervalos de fusão foram determinados no aparelho MQAPF – 301 da Microquímica, que alcança a temperatura máxima de 280°C, com resolução de 0,1°C.

Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis foram obtidos no espectrofotômetro Cary 5000, utilizando-se o acessório de reflectância difusa e como referência o óxido de magnésio.

Espectroscopia Raman

O espectro Raman foi obtido no instrumento Renishaw Raman 3000 empregando laser de He-Ne com comprimento de onda de 632.8 nm do IQ – USP – São Paulo.

Análise Termogravimétrica

As curvas TG dos compostos foram obtidas na termobalança Mettler TG-50, ligada à unidade de processamento TC-15 do IQ – UNESP – Araraquara e no SDT Q600 TA – Instruments do IQ – USP – São Carlos, em cadinhos de α -alumina, utilizando-se massas entre 5 e 7 mg, aqueceu-se desde a temperatura ambiente até 900°C, a uma razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹, empregando ar sintético como atmosfera de forno, com vazão de 100 mL.min⁻¹.

Difratometria de Raios-X, método do pó

Os difratogramas de raios X foram medidos num difratômetro Vertical Siemens D-5000, com radiação de CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), configurado com 40 kV e 30 mA. Os picos foram identificados por meio de uma base de dados da ASTM.

Difratometria de Raios-X por monocristais

Os dados foram coletados no difratômetro Kappa CCdD da Enraf Nonius do Departamento de Química da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). As estruturas moleculares e cristalinas foram determinadas pela Prof.^a Dr.^a Regina H. A. Santos do Instituto de Química de São Carlos - USP.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DE TEOR DE METAL

A análise de teor de metal consiste em uma titulação que permite obter a porcentagem de metal presente na amostra, de acordo com o procedimento descrito abaixo:

Primeiramente, são pesados aproximadamente 5 mg do composto em questão, sendo que este é atacado com ácido nítrico concentrado, objetivando a abertura da amostra. A esta solução são adicionados 1 ml de solução tampão de acetato de amônio (2 mol/L) e em seguida um excesso conhecido de EDTA (0,01 mol/L), o suficiente para complexar todo cobre(II) (Cu^{2+}) presente na amostra.

Após estas etapas, segue-se o ajuste do pH para 5 e adiciona-se o indicador alaranjado de xilenol em quantidade suficiente para observar cor, que deve ser amarelo.

A amostra então é titulada com solução de cloreto de zinco (ZnCl_2) aproximadamente (0,01 mol/L), previamente padronizada com EDTA, sendo que a viragem é indicada pela mudança de cor de amarelo para rosa.

O cálculo do teor de cobre na amostra se dá pela seguinte relação:

$$T_{\text{Cu}} = MM_{\text{Cu}} \cdot (M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} - M_{\text{ZnCl}_2} \times V_{\text{ZnCl}_2}) / m_{\text{amostra}}$$

Onde: MM_{Cu} = Massa Molar do cobre.

m_{amostra} = massa inicial da amostra.

A tabela 2 apresenta os resultados de análise de teor de cobre dos compostos analisados.

Tabela 2 - Resultados de teor de cobre dos compostos.

Composto	% Cobre (Cu)	
	(%) calculada	(%) Obtida
$[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	17,56	17,21
$[\text{Cu}(\mu\text{-N}_3)_2(\mu\text{-bpe})]_n$	19,27	18,93
$[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$	18,17	17,77
$[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	21,34	20,88
$[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	21,19	20,79
$[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	21,86	21,54
$[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	26,95	26,41
$[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$	22,72	22,53
$[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	24,85	24,66

De acordo com a tabela 2 nota-se que os resultados de teor de cobre nos compostos estão dentro do erro admitido, e juntamente com os dados de análise elementar, confirmam as estequiometrias propostas.

4.2 ANÁLISE TÉRMICA

O comportamento térmico de compostos de cobre (II) contendo pseudohaletos e ligantes nitrogenados lineares mereceu alguma atenção nos últimos anos [47], mas o número de trabalhos publicados tratando desse tipo de complexos é, ainda, escasso.

Com intuito de apresentar novos resultados sobre este tipo de compostos, foram estudados os comportamentos térmicos de novas espécies em atmosfera de ar sintético, com vazão de 100 mL/min.

Os resultados de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) são discutidos a seguir, sendo que para todos os compostos o resíduo final foi o óxido de cobre (II), fato este comprovado pelo difratograma de raios-x de pó, ilustrado na figura 23.

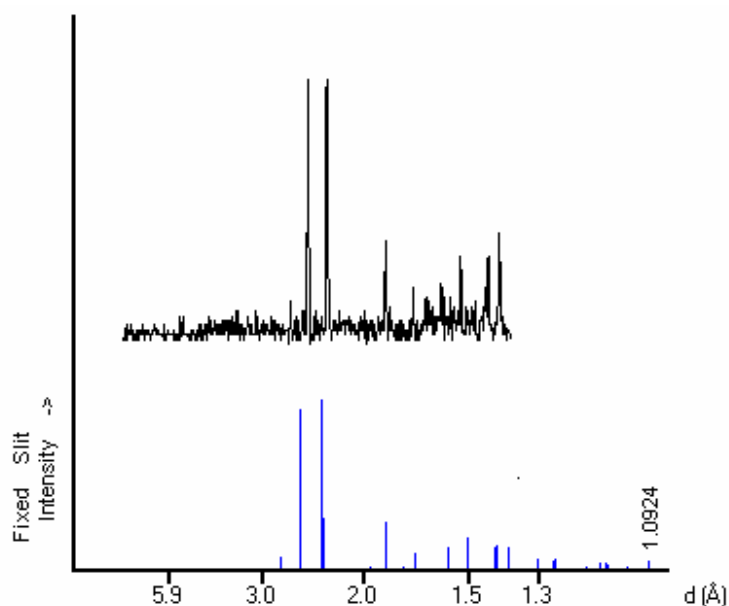


Figura 23 – Difratoograma de raio-x, método do pó, do óxido de cobre (II), sendo que em azul está representado o padrão e em preto o experimental.

$[Cu(\mu-SCN)_2(\mu-bpe)]_n$ (1)

A análise termogravimétrica do composto, apresentada na figura 24, mostra que o mesmo é estável até 200 °C, não contém moléculas de água e apresenta cinco etapas de decomposição, tabela 3, sendo que a primeira e a segunda etapas são consecutivas e consistem na perda do ligante bpe seguida da formação do intermediário $[Cu_2(CN)_2(SCN)_2]$. A presença deste intermediário é confirmada pelas bandas em 2198 e 2075 cm^{-1} , referentes aos modos vibracionais $\nu(CN)$ do grupo ciano e $\nu(CN)$ do tiocianato respectivamente, no espectro no infravermelho, figura 25, quando o composto é aquecido até 410 °C. Na etapa 3 ocorre ganho de O_2 formando sulfato de cobre [48,49]. As etapas 4 e 5 referem-se à formação de óxido de cobre(II) e óxido de cobre(I), respectivamente. A formação de óxido de cobre(II) foi confirmada pela difração de raio- x, método do pó ilustrado na figura 23, aquecendo-se o composto em forno até a temperatura de 900°C.

Pela curva DTA percebe-se um pico exotérmico intenso na etapa 3 decorrente da oxidação do intermediário formado na etapa 2 em que a grande

quantidade de calor é liberada. Já na etapa 5 ocorre um pico endotérmico de baixa intensidade referente à redução do Cu(II) a Cu(I).

Tabela 3 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para o $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

Etapas	Ti/°C	Tf/°C	$\Delta m/\%$		Etapas Propostas
			Obtido	Calculado	
1	200	310	-33,35	-33,64	$[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\text{bpe})_2] \rightarrow [\text{Cu}_2(\text{SCN})_4]$
2	310	410	-11,62	-11,84	$[\text{Cu}_2(\text{SCN})_4] \rightarrow [\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{SCN})_2]$
3	410	500	-16,54	-16,28	$[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{SCN})_2] \rightarrow 0,2(7\text{CuO} + 3\text{CuSO}_4)$
4	500	730	-10,15	-8,87	$0,2(7\text{CuO} + 3\text{CuSO}_4) \rightarrow 2\text{CuO}$
5	730	1050	-2,33	-2,95	$2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$
Resíduo			26,01	26,42	Cu_2O

Ti = Temperatura inicial; Tf = Temperatura final; Δm = Variação de massa.

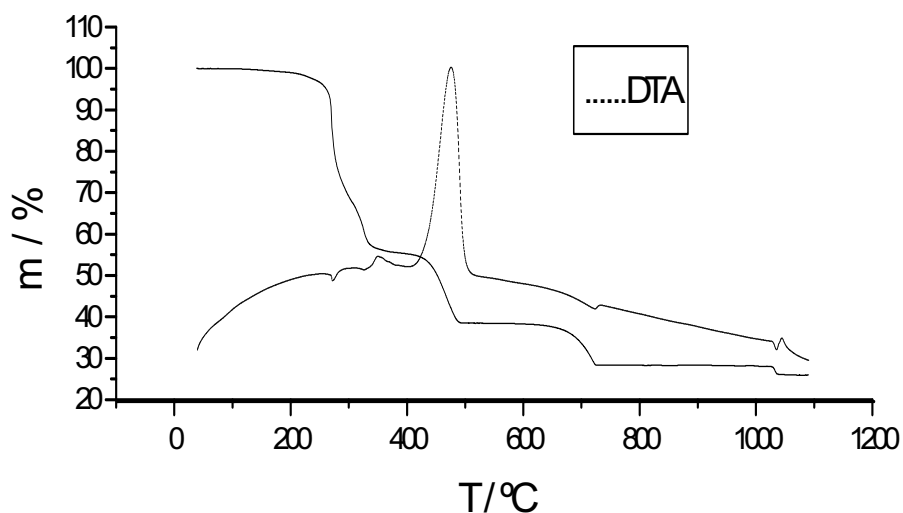


Figura 24 - Curvas TG e DTA obtidas para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

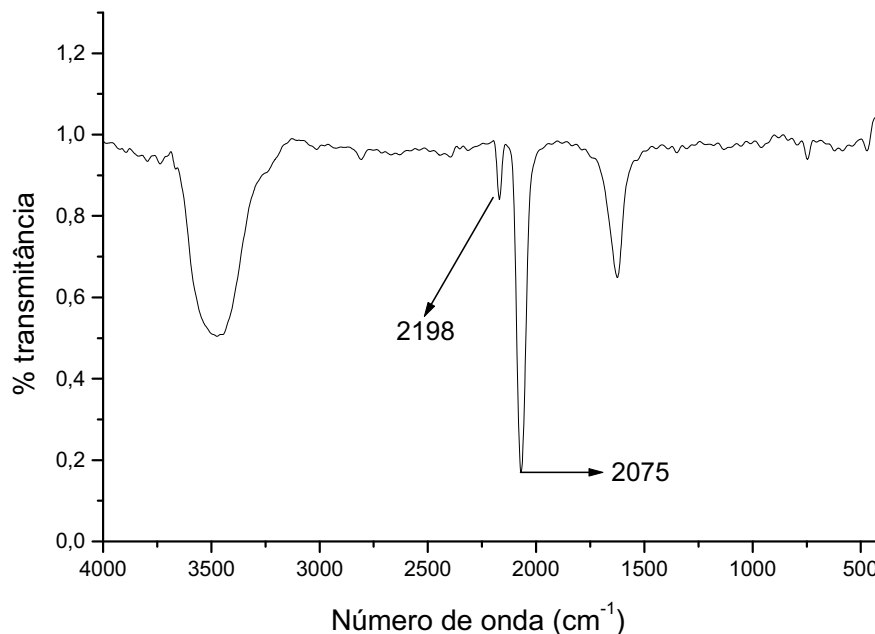


Figura 25 – Espectro de absorção no infravermelho do produto resultante do aquecimento do $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ até 410 °C.

$[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$ (3)

A curva termogravimétrica do $[\text{Cu}(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-bpe})]_n$, figura 26, mostra que o composto é estável até 190 °C [50], havendo apenas duas etapas de decomposição térmica, tabela 4, haja visto a não ocorrência de intermediários e a perda dos ligantes acontece em uma única etapa. De acordo com a curva DTA, observa-se uma grande liberação de calor em que a temperatura da amostra supera a temperatura do forno acarretando no aparecimento de um pico exotérmico intenso, originando óxido de cobre(II). Na segunda etapa, ocorre a redução do óxido cobre(II) a óxido de cobre(I).

Tabela 4 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para o $[\text{Cu}(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-bpe})]_n$.

Etapas	Ti/°C	Tf/°C	$\Delta m/\%$		<u>Etapas Propostas</u>
			Obtido	Calculado	
1	190	400	-76,99	-77,26	$[\text{Cu}(\text{OCN})(\text{NO}_3)(\text{bpe})] \rightarrow \text{CuO}$
2	400	1050	-2,17	-2,18	$\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$
Resíduo			20,84	20,56	Cu_2O

Ti = Temperatura inicial; Tf = Temperatura final; Δm = Variação de massa.

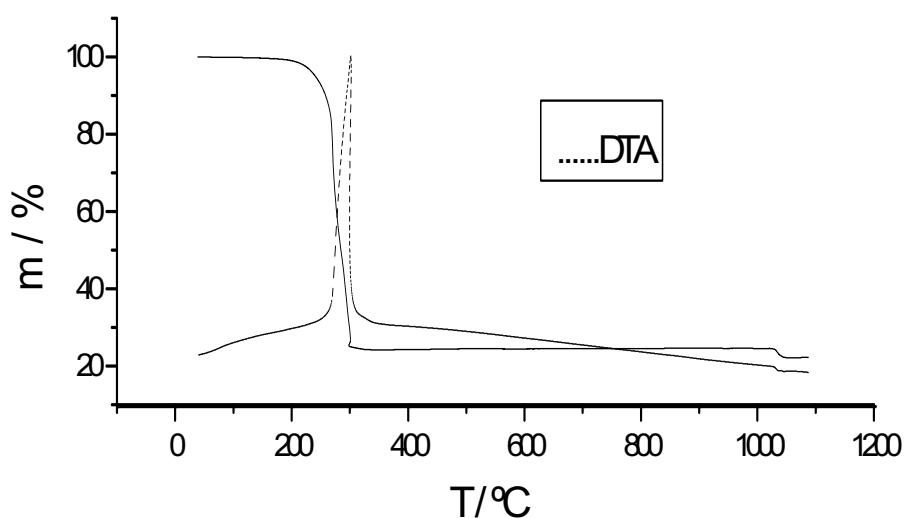


Figura 26 - Curvas TG e DTA obtidas para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-bpe})]_n$.

$[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ (4)

Observa-se na curva TG, figura 27, que a decomposição térmica do $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ se processa em quatro etapas, sendo que não ocorre a formação de intermediários estáveis devido à ausência de patamares na curva. Porém, é possível propor as etapas de termodecomposição por meio de cálculos, como ilustrado na tabela 5. Até 320 °C é observada a saída dos grupos ciano [51] em duas etapas distintas com uma modesta liberação de calor. A eliminação do ligante bpe completa-se em 475 °C, acompanhada de ganho de oxigênio, refletindo assim em um pico exotérmico razoavelmente intenso na curva DTA,

levando à formação de CuO que posteriormente em 1050 °C com uma leve absorção de calor é reduzido a Cu₂O.

Tabela 5 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para o [Cu(μ-CN)₂(μ-bpe)]_n.

Etapas	Ti/°C	Tf/°C	<u>Δm/%</u>		<u>Perda</u>	<u>ganho</u>
			Obtido	Calculado		
1	180	220	-9,04	-8,74	-CN	
2	220	320	-33,25	-33,01	-CN, -0,5 bpe	
3	320	475	-17,86	-18,10	-0,5 bpe	
4	475	1050	-3,19	-3,28		+0,5 O ₂
Resíduo			36,66	36,87		Cu ₂ O

Ti = Temperatura inicial; Tf = Temperatura final; Δm = Variação de massa.

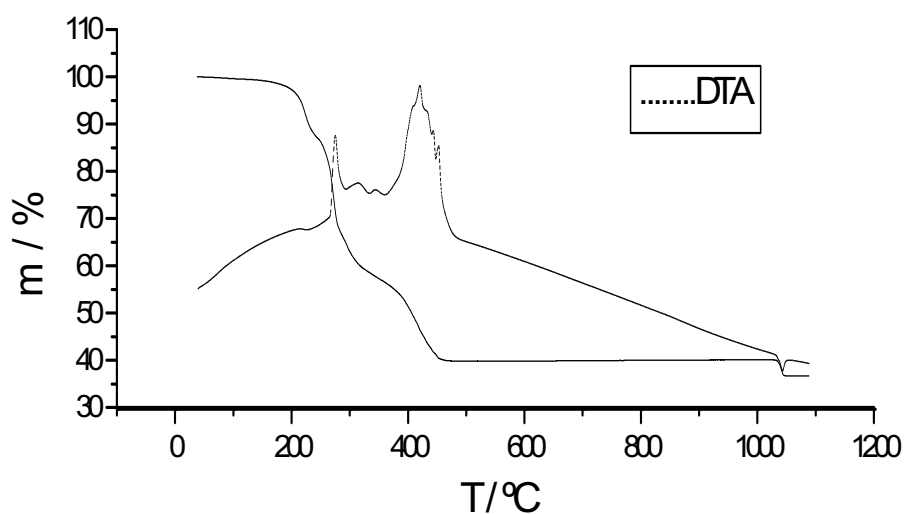


Figura 27 - Curvas TG e DTA obtidas para o composto [Cu(μ-CN)₂(μ-bpe)]_n.

[Cu(μ-Cl)₂(μ-bpe)]_n.H₂O (5)

Pela curva TG, figura 28, o composto apresenta quatro etapas de decomposição térmica, sendo que a presença de uma molécula de água de hidratação é evidente, visto que sua perda ocorre até 100°C. Considerando a

tabela 6 é possível propor que as etapas 2 e 3 referem-se às saídas dos ligantes cloro [52] e de parte do ligante bpe, posto que elas são consecutivas e não há formação de intermediários estáveis. Na última etapa a perda do restante do ligante bpe, seguida de ganho de oxigênio, leva à obtenção do óxido de cobre(II) como resíduo final.

Tabela 6 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para o $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Etapas	Ti/°C	Tf/°C	$\Delta m/\%$		<u>Perda</u>	<u>Ganho</u>
			Obtido	Calculado		
1	40	101	5,21	5,38	-H ₂ O	
2	101	430	47,39	46,30	-0,75 bpe	
3	430	610	21,11	21,18	-2 Cl	
4	610	725	3,13	3,38	-0,25 bpe	+0,5 O ₂
Resíduo			23,16	23,76		CuO

Ti = Temperatura inicial; Tf = Temperatura final; Δm = Variação de massa.

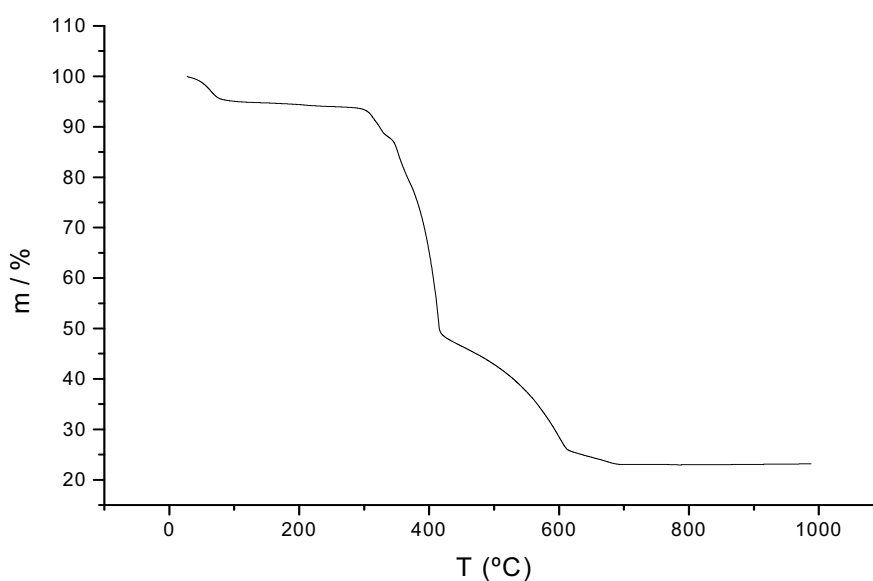


Figura 28 - Curva TG obtida para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7)

Observa-se na curva TG, figura 29, que o composto apresenta três etapas de decomposição. A primeira refere-se à perda de uma molécula de água, formando o composto anidro. Em seguida ocorre uma grande liberação de massa pela saída dos ligantes acetato e bpe, acarretando na formação de uma mistura de Cu^0 (cobre metálico) e Cu_2O (óxido cuproso) [53,54]. Nesta etapa ocorre um pico exotérmico intenso, conforme mostra a curva DSC, devido à oxidação da matéria orgânica.

Na última etapa observa-se a formação de óxido de cobre (II). A tabela 7 ilustra as etapas de decomposição térmica do $[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabela 7 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Etapas	Ti/°C	Tf/°C	$\Delta m/\%$		<u>Etapas Propostas</u>
			Obtido	Calculado	
1	100	180	-6,18	-6,52	$[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]_n$
2	180	385	-59,41	-59,56	$[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]_n \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$
3	385	490	-5,95	-6,31	$\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$
Resíduo			28,46	27,61	CuO

Ti = Temperatura inicial; Tf = Temperatura final; Δm = Variação de massa.

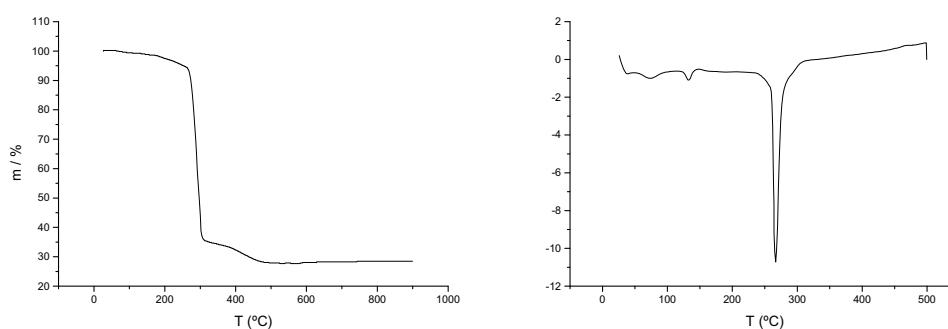


Figura 29 - Curvas TG e DSC obtida para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$[Cu_2(\mu-SCN)_2(SCN)_2(\mu-ted)]_n$ (10)

Considerando a curva termogravimétrica do composto, apresentada na figura 30, é possível propor as etapas de decomposição térmica, tabela 8.

O composto apresenta cinco etapas de decomposição, sendo que a primeira consiste na substituição de dois ligantes (SCN^-) por dois ligantes (OCN^-), formando o intermediário $[Cu_2(OCN)_2(SCN)_2(ted)]$, fato este confirmado, no espectro no infravermelho, figura 31, pela presença das bandas em 2188 e 2085 cm^{-1} referentes aos $\nu(CN)$ do cianato e $\nu(CN)$ do tiocianato respectivamente. Na segunda etapa ocorre liberação de ted seguida da formação do intermediário $[Cu_2(CN)_2(SCN)_2]$. Na etapa 3 ocorre a formação de sulfato de cobre, sendo que a presença deste intermediário foi confirmada pelas bandas em 1060 e 1161 cm^{-1} características de sulfato, no espectro no infravermelho do resíduo, figura 32, resultante do aquecimento do composto até 500 °C. Nas etapas 4 e 5, ocorre o ganho de O_2 formando CuO e Cu_2O respectivamente, fato este, confirmado por difração de raios-x, método do pó.

Na curva DTA percebe-se o aparecimento de três picos exotérmicos de baixa intensidade referentes a oxidação do composto que ocorre na etapa 1, a perda do ligante ted na etapa 2 e a oxidação de matéria orgânica que ocorre na etapa 3. Já na etapa 5 ocorre um pico endotérmico de baixa intensidade referente à redução do $Cu(II)$ a $Cu(I)$.

Tabela 8 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para o $[Cu_2(\mu-SCN)_2(SCN)_2(\mu-ted)]_n$.

Etapas	Ti/°C	Tf/°C	$\Delta m/\%$		Etapas Propostas
			Obtido	Calculado	
1	130	180	-7,17	-6,85	$[Cu_2(SCN)_4(ted)] \rightarrow [Cu_2(OCN)_2(SCN)_2(ted)]$
2	180	288	-30,43	-30,57	$[Cu_2(OCN)_2(SCN)_2(ted)] \rightarrow [Cu_2(CN)_2(SCN)_2]$
3	288	550	-17,77	-18,66	$[Cu_2(CN)_2(SCN)_2] \rightarrow 0,2(7CuO + 3CuSO_4)$
4	550	732	-10,54	-10,18	$0,2(7CuO + 3CuSO_4) \rightarrow 2CuO$
5	732	1057	-3,45	-3,40	$2CuO \rightarrow Cu_2O$
Resíduo			30,64	30,34	Cu_2O

Ti = Temperatura inicial; Tf = Temperatura final; Δm = Variação de massa.

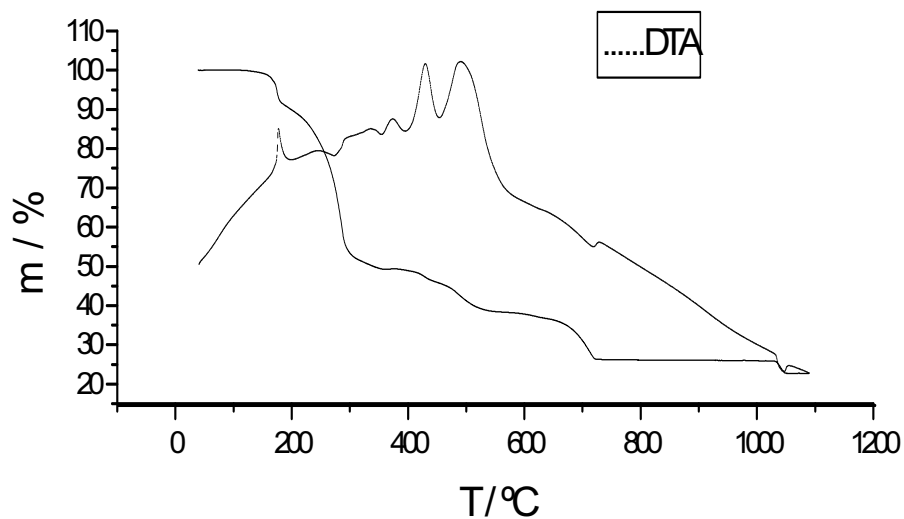


Figura 30 - Curvas TG e DTA obtidas para o composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$.

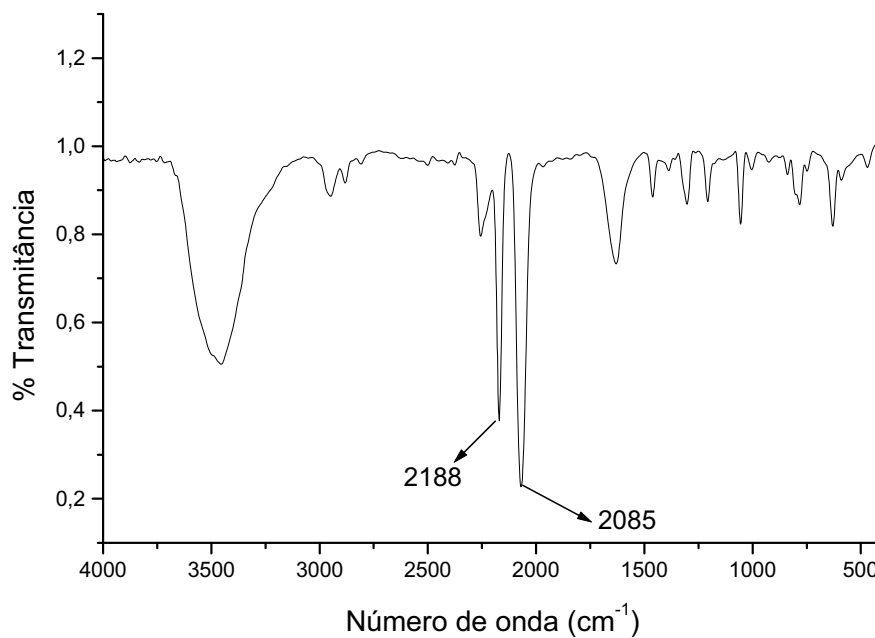


Figura 31 – Espectro de absorção no infravermelho do produto resultante do aquecimento do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$ até 180 °C.

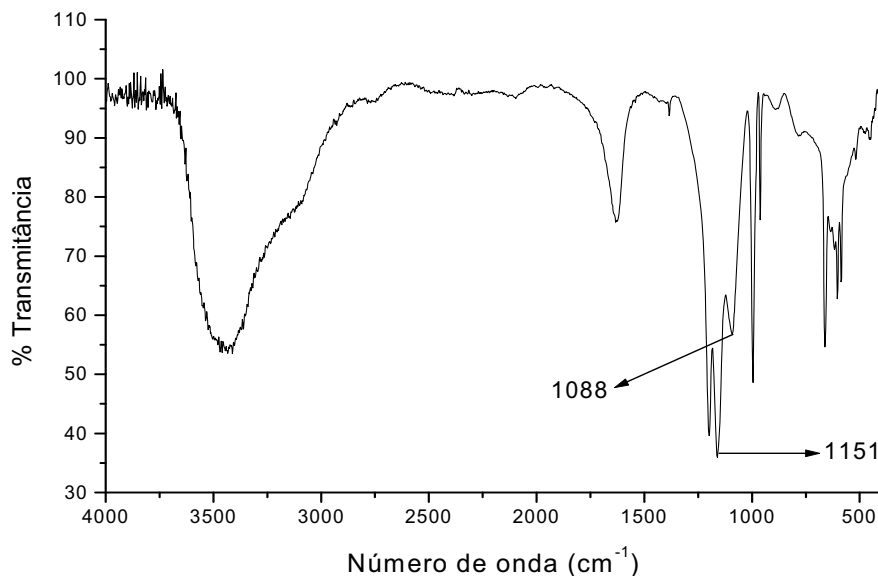


Figura 32 - Espectro de absorção na região do infravermelho do resíduo ($\text{CuO} + \text{CuSO}_4$) resultante do aquecimento até 500 °C.

$[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$ (12)

A análise termogravimétrica do composto mostra as etapas de decomposição do mesmo, apresentada na tabela 9, propiciando a confirmação da sua estequiometria.

Pela curva termogravimétrica, figura 33, do composto não há evidências da presença de água, uma vez que a primeira perda de massa ocorre em 190°C e é decorrente da saída dos ligantes ted e ciano formando um intermediário instável [55], que posteriormente com ganho de oxigênio na etapa 2 é oxidado a óxido de cobre(II) como resíduo final.

Tabela 9 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\text{NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$.

Etapas	Ti/°C	Tf/°C	<u>$\Delta m/\%$</u>		<u>Perda</u>	<u>Ganho</u>
			Obtido	Calculado		
1	190	295	50,14	49,40	-CN, - ted	
2	295	535	21,80	22,16	-NO ₃	
Resíduo			28,03	28,43		CuO

Ti = Temperatura inicial; Tf = Temperatura final; Δm = Variação de massa.

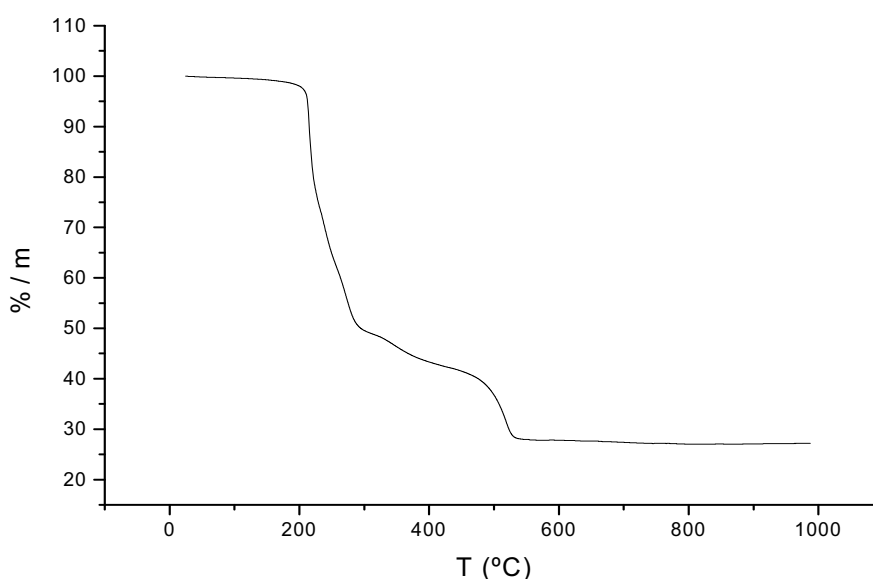


Figura 33 - Curva TG obtida para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\text{NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$.

$[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (13)

Considerando a curva termogravimétrica, figura 34, foi possível propor as etapas de decomposição do composto apresentadas na tabela 10.

Pela tabela 10 nota-se que o composto apresenta duas etapas de decomposição. A primeira etapa refere-se a perda de uma molécula de água, formando o composto anidro, em seguida ocorre uma grande perda de massa devido a saída dos ligantes acetato e bpe acarretando na formação de CuO [41]. Esta última etapa reflete em um pico exotérmico na curva DSC indicando a grande quantidade de calor envolvido na oxidação de matéria orgânica.

Tabela 10 - Etapas de decomposição térmica sugeridas para o $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Etapas	Ti/°C	Tf/°C	$\Delta m/\%$		<u>Etapas Propostas</u>
			Obtido	Calculado	
1	100	225	-7,26	-7,04	$[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]$
2	225	320	-60,22	-61,02	$[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}] \rightarrow \text{CuO}$
Resíduo			32,52	31,94	CuO

Ti = Temperatura inicial; Tf = Temperatura final; Δm = Variação de massa.

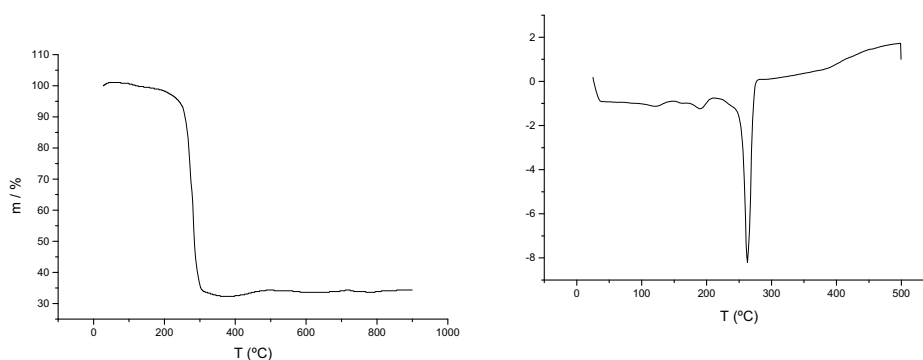


Figura 34 - Curvas TG e DSC obtidas para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

4.3 Considerações finais sobre o comportamento térmico dos compostos analisados

Com os resultados das curvas termogravimétricas, algumas conclusões podem ser estabelecidas sobre a série de compostos contendo pseudohaletos e acetato quanto às suas estabilidades térmicas. A tabela 11 fornece as temperaturas iniciais de decomposição dos compostos analisados.

Tabela 11 – Temperatura inicial de decomposição térmica observada para cada complexo.

Complexo	Temperatura inicial de decomposição (°C)
$[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	200
$[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$	190
$[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	180
$[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	100
$[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	100
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$	130
$[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$	190
$[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	100

Pela tabela 11 é possível estabelecer a seguinte ordem relativa de estabilidade térmica: $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n > [\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n = [\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n > [\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n > [\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n > [\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A partir desses dados pode-se concluir que os compostos contendo pseudohaletos são termicamente mais estáveis do que aquele contendo o ligante cloro e este, por sua vez, apresenta maior temperatura inicial de decomposição térmica do que os dois complexos contendo acetato.

Este aspecto pode ser explicado pelo fato dos compostos contendo pseudohaletos, com exceção do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$, apresentarem geometria octaédrica ao redor do centro metálico, o que proporcionaria maior estabilidade aos mesmos.

Há que se ressaltar também a diferença de temperaturas iniciais de termodecomposição dos compostos $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$, que se inicia em 200 °C, e do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$, 130 °C. No primeiro os grupos tiocianato (SCN) estão coordenados em ponte de modo a formar um complexo octaédrico, já no segundo o pseudohaleta apresenta os modos de coordenação ponte e terminal

originando um complexo tetraédrico (páginas 49 e 78). Um outro aspecto interessante é com relação à natureza dos ligantes nitrogenados, ambos coordenados em ponte, com o bpe contendo grupos piridínicos que teoricamente, se coordenam mais fortemente ao centro metálico comparativamente ao ligante ted. Um aspecto comum a estes dois compostos é a formação de sulfato de cobre como intermediário em uma das etapas, cuja presença foi confirmada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, aquecendo-se o composto até 500 °C. Não é de se estranhar a obtenção desta espécie apenas nestes dois casos visto que ambos apresentam o tiocianato, que contém um átomo de enxofre em sua composição propiciando, assim, reações com oxigênio e conseqüentemente formação de sulfato.

No caso dos compostos $[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$ e $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$, ambos possuem a mesma temperatura inicial de decomposição, a diferença reside no número de etapas de decomposição, sendo uma para o primeiro e duas para o segundo. Cabe salientar que para o $[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$, em que os ligantes são perdidos em uma única etapa, há grande liberação de calor fazendo com que a temperatura da amostra supere a temperatura do forno acarretando em um leve recuo na curva TG. Este fato não acontece para o $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$, considerando que os ligantes são perdidos separadamente, com liberação de calor mais modesta se comparado à decomposição térmica do $[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$.

As curvas TG foram de suma importância para detecção de moléculas de água nos compostos $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ e no $[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$. Uma vez confirmada a presença de água, pode-se sugerir como ela se encontra no composto, ou seja a sua temperatura de liberação indica se ela está coordenada ou apenas hidratando (água de hidratação).

Nos compostos investigados foi constatado que as moléculas de água são de hidratação, pois a temperatura de perda das mesmas é de aproximadamente 100 °C. Este fato é indicativo de que as moléculas estão apenas ocluídas em

cavidades existentes nestes complexos ou participando de alguma interação supramolecular via ligações de hidrogênio.

Finalizando, pode-se afirmar que os resultados de decomposição térmica estão em plena concordância com aqueles oriundos das análises elementares e de metal, confirmando, conseqüentemente, as estequiometrias propostas para os complexos.

4.4 ANÁLISE ESPÉCTROSCÓPICA: espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia eletrônica.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma técnica de fundamental importância para se inferir os modos de coordenação dos ligantes aos centros metálicos, notadamente dos pseudohaletos. Já a espectroscopia eletrônica fornece dados sobre geometria e possíveis distorções dos complexos, com base nas transições eletrônicas oriundas de transferências de carga do ligante para o metal, do metal para o ligante e das transições d-d.

Os espectros no infravermelho de todos os compostos foram medidos em pastilhas de brometo de potássio (KBr), sendo que em alguns casos foram observadas bandas de água, face à higroscopicidade do KBr.

Nos espectros eletrônicos de todos os compostos, devido a mudança do detector do equipamento por volta de 800 nm, ocorreram distorções com relação a linha base, que não devem ser levadas em conta para fins de atribuições de bandas.

$[Cu(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ (1)

O composto $[Cu(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ é insolúvel em solventes orgânicos usuais e estável ao ar. O seu espectro de absorção na região do IV, figura 35, apresenta bandas associadas aos modos vibracionais característicos do bpe ligado ao cobre, como em 3055 e 1610 cm^{-1} atribuída aos $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$ e $\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$, respectivamente. As bandas em 1427 e 559 cm^{-1} são atribuídas aos $\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$ do anel e à deformação do anel piridínico fora do plano vibracional ($\delta_{\text{anel pir.}}$). Nota-se

ainda a presença de uma única banda em 2102 cm^{-1} , referente ao modo de estiramento $\nu(\text{CN})$ [56], sugerindo a coordenação em ponte do íon tiocianato ao cobre mediante os átomos de S e N. A tabela 12 mostra as principais bandas observadas no espectro do composto.

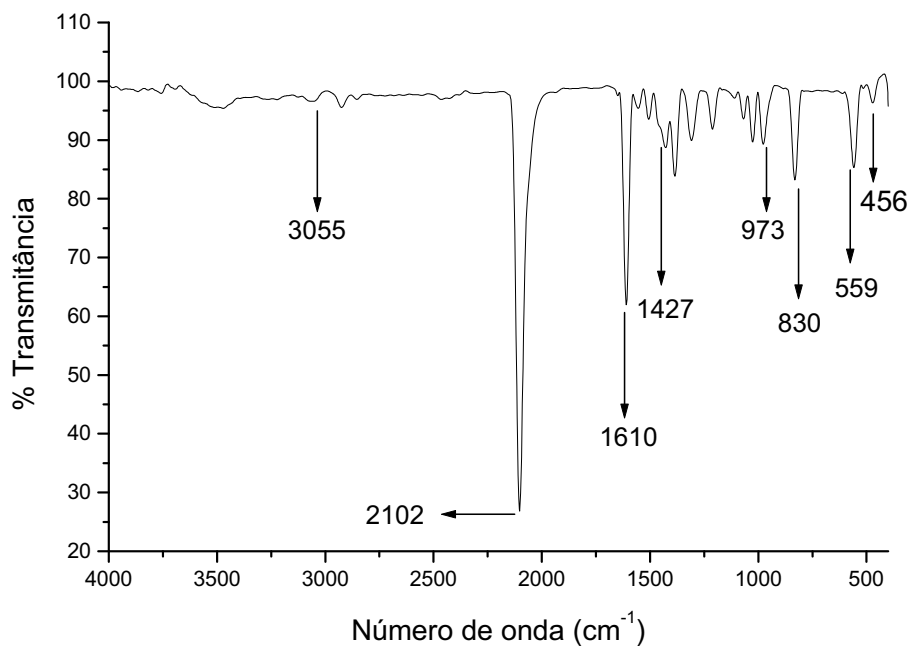


Figura 35 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

Tabela 12 - Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3055 (f)	$\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$
2102(mF)	$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$
1610(F)	$\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$
1427(f)	$\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$
973(f)	$\delta(\text{CH})_{\text{alc.trans}}$
830(f)	$\nu(\text{CS})$
559 (f)	$\delta_{\text{anel pir.}}$
456 (f)	$\delta(\text{SCN})$

f-frac; M-média; F-forte; mF-muito forte; ar-aromático; alc.-alceno

O espectro eletrônico, figura 36, mostra bandas de transição interna referente ao tiocianato em 241 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), uma banda em 260 nm associada às transições intraligante do bpe ($\pi \rightarrow \pi^*$), em 360 nm bandas de transferência de carga do ligante bpe para o metal e em 617 nm ocorrem as transições d-d, sendo que estas inferem que o complexo esteja hexacoordenado [57], apresentando uma geometria octaédrica tetragonalmente distorcida. A tabela 13 contém as principais bandas e suas respectivas atribuições.

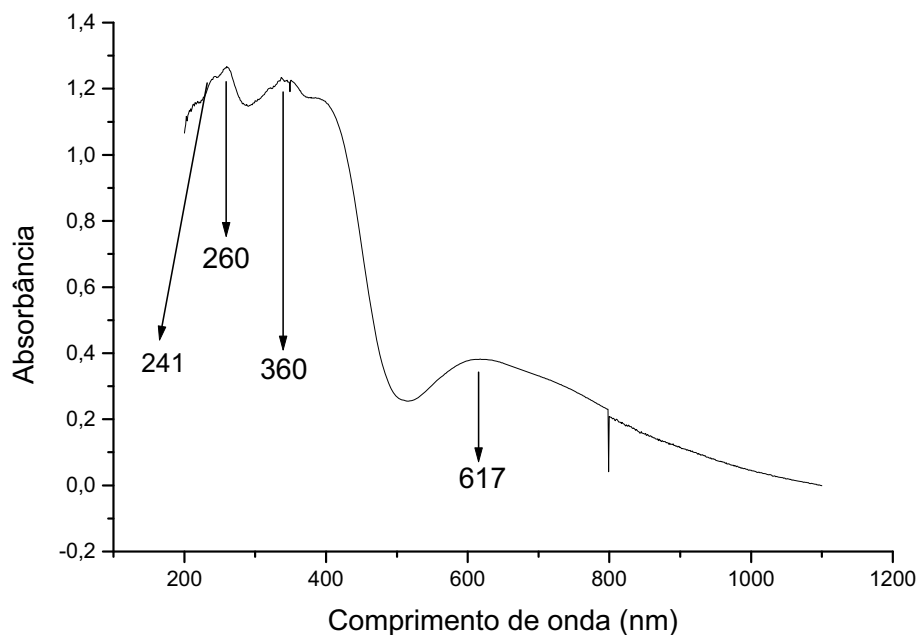


Figura 36 - Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

Tabela 13 – Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

λ_{max} (nm)	Atribuição
260	$\pi \rightarrow \pi^*$
360	LMCT
617	$T_2 \rightarrow E$

LMCT = transferência de carga do ligante para o metal

Considerando as informações extraídas dos espectros no infravermelho e no UV-VIS [58-63], sugere-se para o $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ uma estrutura na qual os grupos tiocianato estão coordenados em ponte de modo *end-to-end*. Levando em consideração a geometria de coordenação do metal, é proposto que os grupos bpe coordenam-se em ponte, resultando um polímero de coordenação com uma geometria octaédrica ao redor do cobre, figura 37.

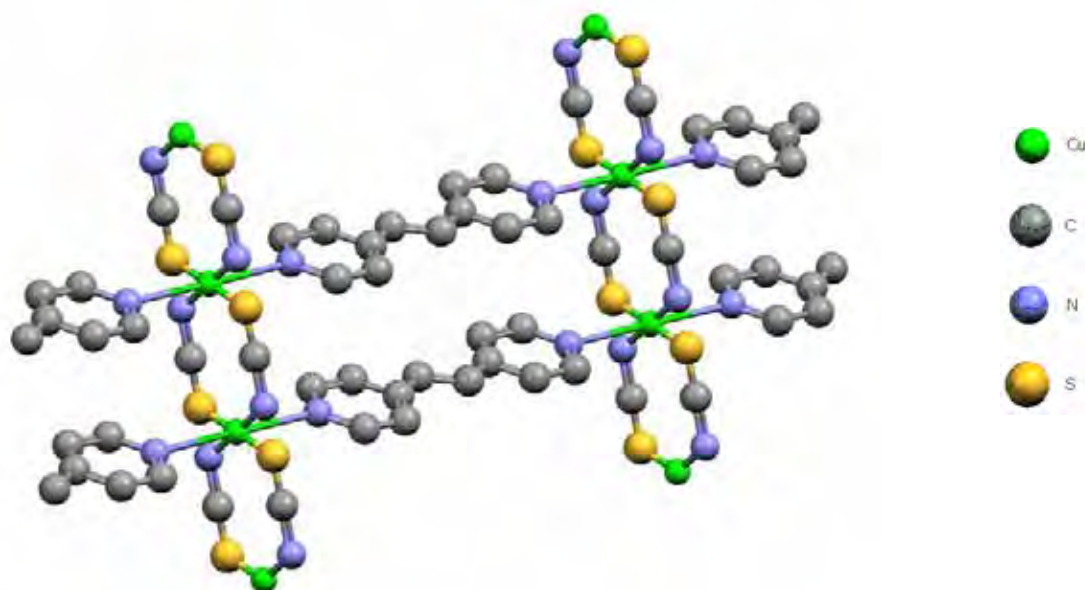


Figura 37 – Estrutura proposta para o $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

$[\text{Cu}(\mu\text{-N}_3)_2(\mu\text{-bpe})]_n$ (2)

A reação do $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com o ligante bpe e a azida de sódio na razão molar de 1:1:2 originou um sólido verde, estável ao ar e insolúvel em solventes orgânicos usuais.

Analizando o espectro de absorção na região do infravermelho, figura 38, do composto $[\text{Cu}(\mu\text{-N}_3)_2(\mu\text{-bpe})]_n$, observam-se bandas em 3062, 1612 e 1431 cm^{-1} atribuídas respectivamente aos modos vibracionais $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$, $\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$ e $\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$ do anel aromático, além de bandas em 831 cm^{-1} atribuído à deformação angular $\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$ e em 551 cm^{-1} correspondente à deformação do anel piridínico fora do plano vibracional ($\delta_{\text{anel pir.}}$). A coordenação da azida é evidenciada pela presença de uma banda intensa em 2061 cm^{-1} , referente ao modo vibracional $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ [64] e de uma outra em 1301 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico da azida $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$. Os referidos valores são indicativos de coordenação em ponte, *end-on*, do pseudo-haleto ao átomo de cobre. Os principais modos vibracionais e suas frequências estão apresentados na tabela 14.

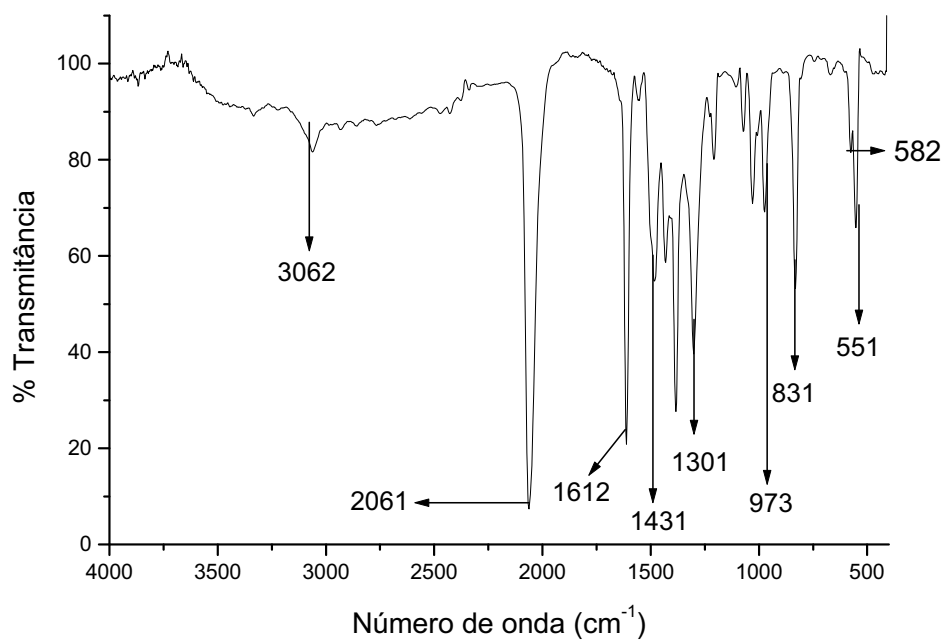


Figura 38 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-N}_3)_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

Tabela 14 -. Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-N}_3)_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3062 (f)	$\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$
2061(mF)	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$
1612(F)	$\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$
1431(M)	$\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$
1301(M)	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$
973(f)	$\delta(\text{CH})_{\text{alc.trans}}$
831(M)	$\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$
582(f)	$\delta(\text{N}_3)$
551 (f)	$\delta_{\text{anel pir.}}$

f-fraca; M-média; F-forte; mF-muito forte; ar-aromático; alc.-alceno.

A figura 39 apresenta o espectro eletrônico do composto, notando-se em 257 e 233 nm bandas correspondentes às transições intraligante do bpe e ($\pi \rightarrow \pi^*$) da azida respectivamente, em 346 nm ocorre a transferência de carga do ligante para o metal e em 622 nm aparecem as transições de campo ligante, que analogamente ao composto anterior, trata-se de um complexo com número de coordenação seis distorcido pelo efeito de Jahn Teller [65]. A tabela 15 mostra as principais bandas do espectro.

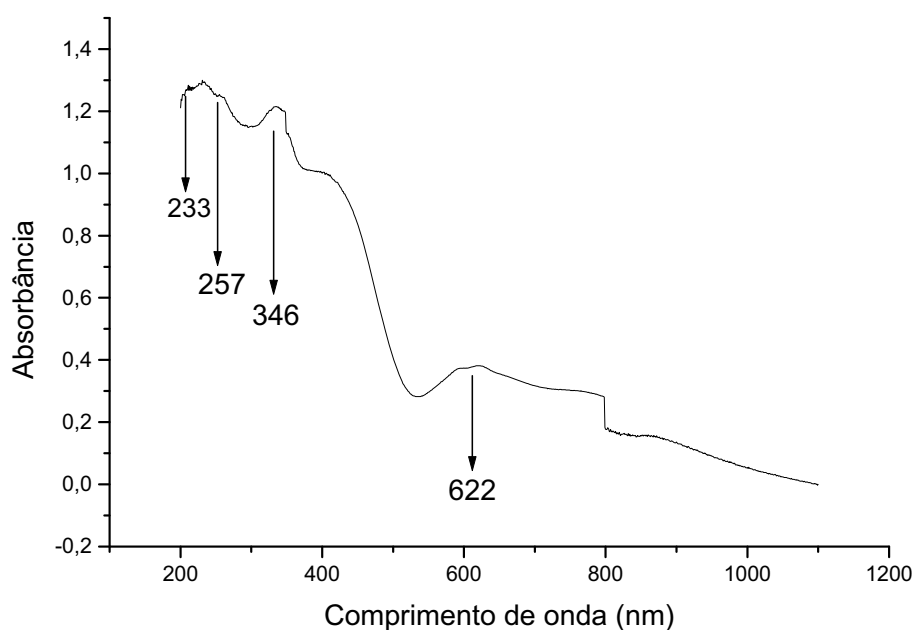


Figura 39 – Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\mu\text{-(N}_3)_2(\mu\text{-bpe)})_n]$.

Tabela 15 – Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}(\mu\text{-(N}_3)_2(\mu\text{-bpe)})_n]$.

λ_{max} (nm)	Atribuição
257	$\pi \rightarrow \pi^*$
346	LMTC
622	$T_2 \rightarrow E$

LMTC = transferência de carga do ligante para o metal

A associação das técnicas empregadas com os dados da literatura [66,67] sugere para o composto uma estrutura polimérica bidimensional em que o átomo

de cobre está hexacoordenado, com os grupos azida ligados de forma *end-on* e a ligantes bpe coordenados em ponte, em posições *trans*, formando um octaedro distorcido ao redor do metal, figura 40.

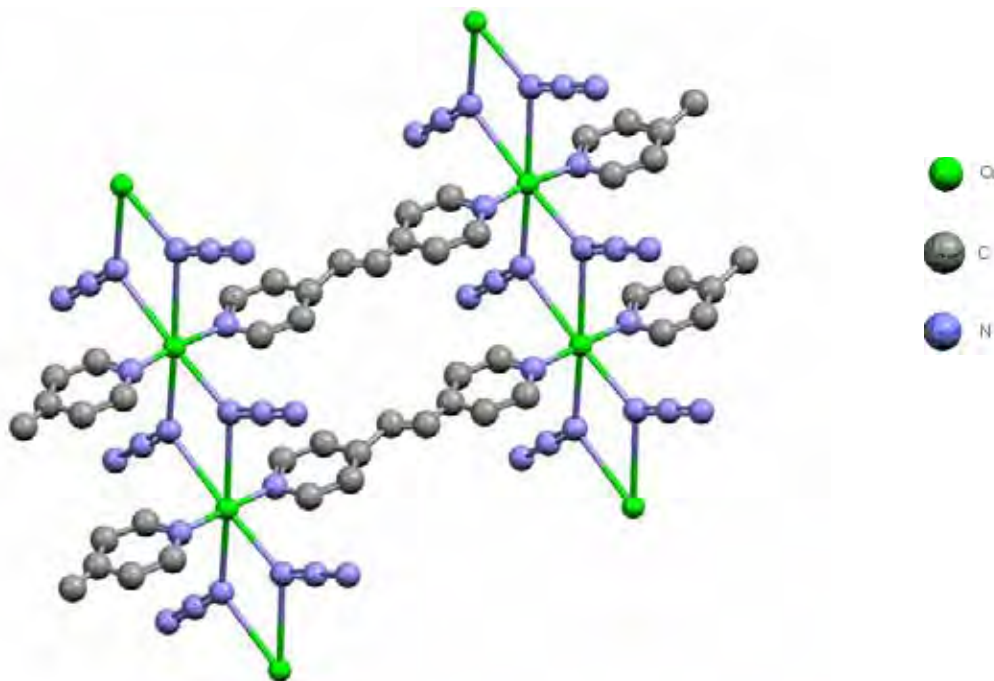


Figura 40 – Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-N}_3)_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

$[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$ (3)

O composto $[\text{Cu}(\mu\text{-bpe})(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)]_n$ obtido a partir da reação entre $\text{Cu}(\text{NO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bpe e KOCN na razão molar de 1:1:2, apresenta cor azul, estabilidade ao ar e insolubilidade em solventes orgânicos usuais.

Analisando o espectro de absorção na região do infravermelho, figura 41, observa-se em 3060 cm^{-1} uma banda atribuída ao modo de estiramento $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$ do anel aromático, em 1609 e em 1431 cm^{-1} estão presentes bandas atribuídas aos modos de estiramento $\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$ e $\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$ do anel aromático, respectivamente. Nota-se ainda a presença de bandas em 2219 e 617 cm^{-1} referente aos modos $\nu(\text{CN})$ e $\delta(\text{NCO})$ evidenciando a coordenação em ponte via átomo de nitrogênio do grupo cianato [16]. A presença de bandas em 1477 e 1294 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{NO})$ do íon nitrato mostra que sua coordenação ao cobre se faz de

modo bidentado [68]. A tabela 16 apresenta as principais bandas e suas frequências observadas no espectro do infravermelho.

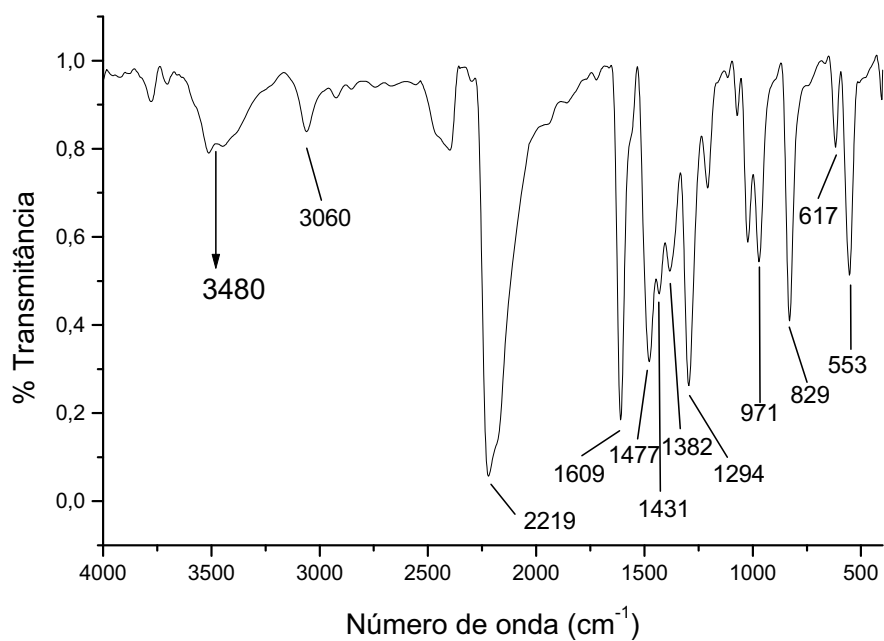


Figura 41 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$

Tabela 16 - Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-(NCO)})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3480 (f)	$\nu(\text{OH})$
3060 (f)	$\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$
2219(mF)	$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$
1609(F)	$\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$
1477(F)	$\nu(\text{NO})$
1431(M)	$\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$
1294(M)	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$
971(M)	$\delta(\text{CH})_{\text{alc.trans}}$
829(M)	$\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$
617(f)	$\delta(\text{NCO})$
553 (M)	$\delta_{\text{anel pir.}}$

f-fraca; M-média; F-forte; mF-muito forte; ar-aromático; alc.-alceno

Com relação ao espectro eletrônico do composto, a banda de transição de campo ligante em 638 nm está de acordo com o cromóforo CuN_4O_2 [69]. São evidentes também bandas em 255 e 355 nm atribuídas às transições intraligante do bpe e a transferência de carga (bpe→metal) respectivamente. A tabela 17 ilustra as principais bandas contidas no espectro.

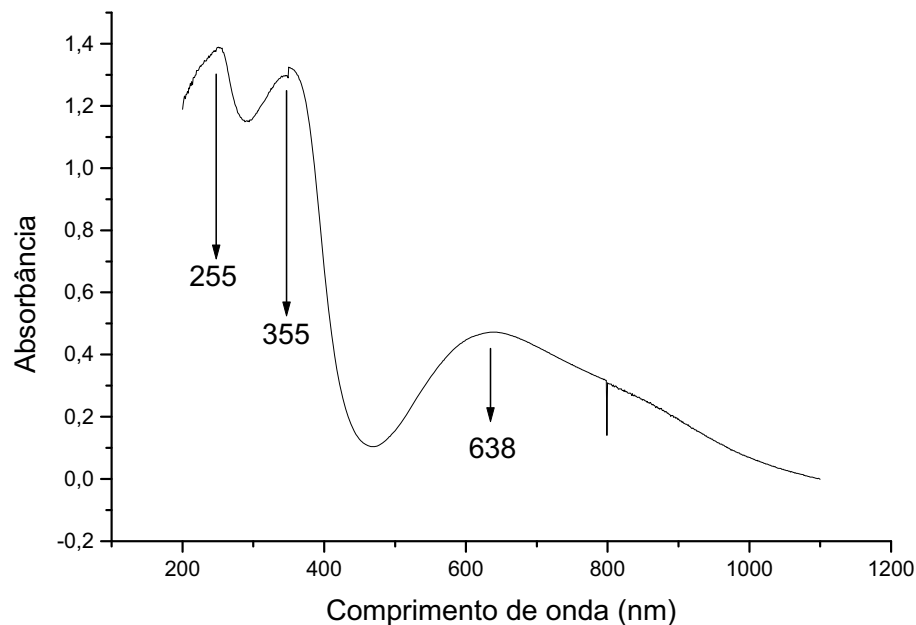


Figura 42 – Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\mu\text{-(NCO)})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$

Tabela 17 – Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}(\mu\text{-(NCO)})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$.

λ_{max} (nm)	Atribuição
255	$\pi \rightarrow \pi^*$
355	LMTC
638	$T_2 \rightarrow E$

LMTC = transferência de carga do ligante para o metal

Considerando os dados analíticos e espectroscópicos, sugere-se uma estrutura molecular na qual os grupos cianato estão coordenados em ponte via átomo de nitrogênio e os nitratos coordenados de forma bidentada entre os átomos de cobre. Propõe-se que os grupos bpe coordenam-se em ponte, de forma *trans*, resultando um polímero de coordenação com uma geometria octaédrica [70] ao redor do metal, figura 43.

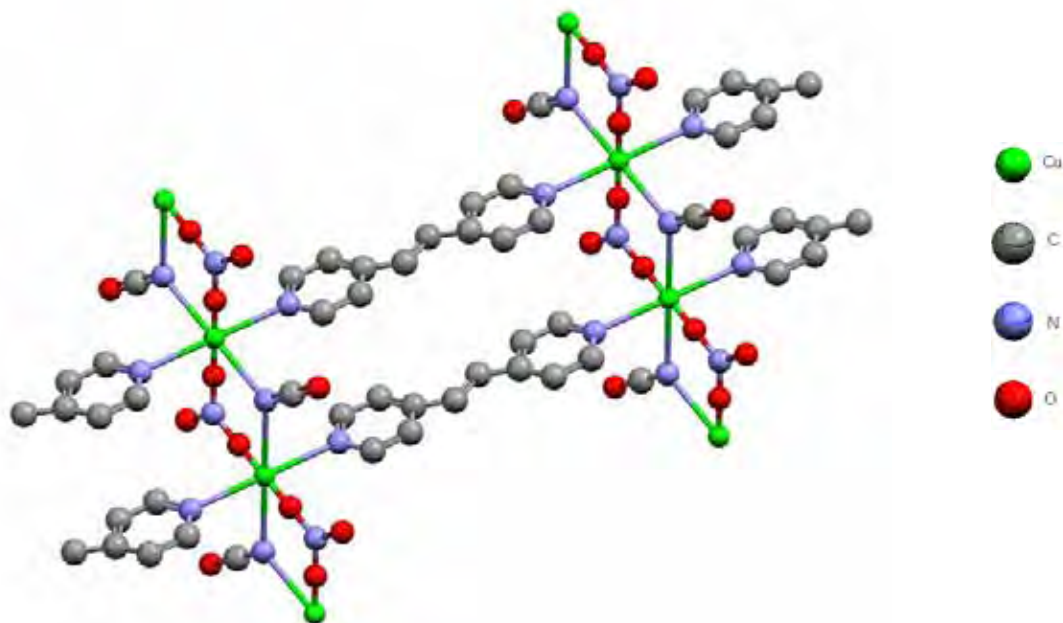


Figura 43 - Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$

$[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ (4)

O composto $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ foi preparado a partir da reação do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com bpe e KCN, na proporção de 1:1:2, originando um composto marrom, estável ao ar e insolúvel em solventes orgânicos usuais.

Observam-se no espectro de absorção na região do infravermelho, do composto $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$, figura 44, as bandas do bpe como por exemplo em 3044 e 1425 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$ e $\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$ respectivamente, bem como outra em 1608 cm^{-1} associada ao modo vibracional $\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$. Há ainda em 831 e 553 cm^{-1} bandas referentes à deformação $\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$ e à deformação do anel piridínico fora do plano ($\delta_{\text{anel pir.}}$), respectivamente, indicando a presença do ligante no composto. Aparece ainda em 2115 cm^{-1} uma banda intensa indicando a presença do grupo ciano coordenado em ponte [37,71,72] pelos átomos de carbono e nitrogênio aos átomos de cobre. A tabela 18 ilustra os principais modos vibracionais e suas freqüências.

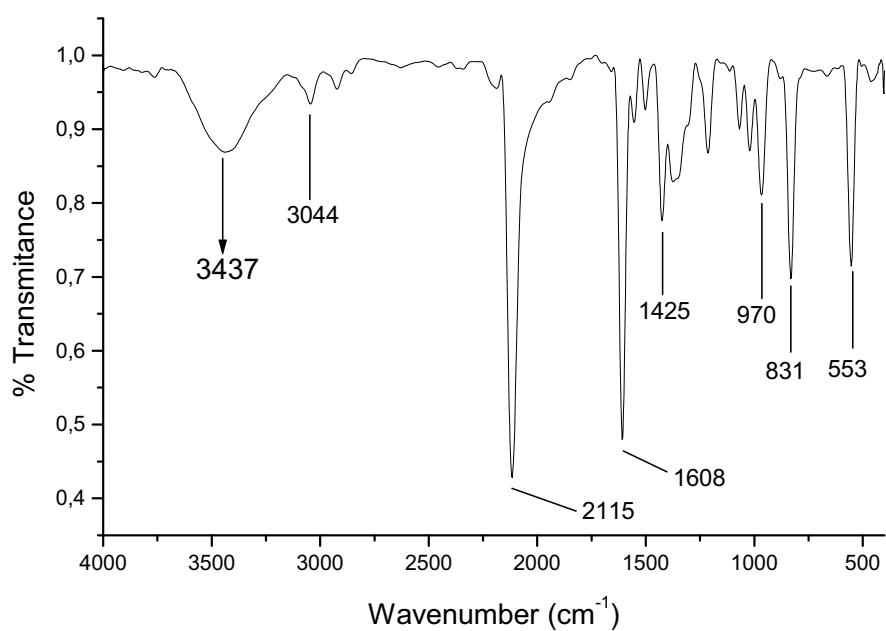


Figura 44 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

Tabela 18 -. Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3437 (f)	$\nu(\text{OH})$
3044 (f)	$\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$
2115(mF)	$\nu(\text{CN})$
1608(mF)	$\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$
1425(M)	$\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$
970(M)	$\delta(\text{CH})_{\text{alc.trans}}$
831(M)	$\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$
553 (M)	$\delta_{\text{anel pir.}}$

f-frac; M-média; F-forte; mF-muito forte; ar-aromático; alc.-alceno

O espectro eletrônico ilustrado na figura 45 mostra bandas em 271 nm associada às transições internas do bpe que são características de ligantes contendo grupos piridínicos [73], em 215 nm é observada a banda referente as transições π - π do grupo ciano, em 385 nm ocorre a transferência de carga (ligante \rightarrow metal) e a presença da banda em 852 nm indica que o composto está hexacoordenado apresentando distorção de Jahn Teller nas posições axiais [68].

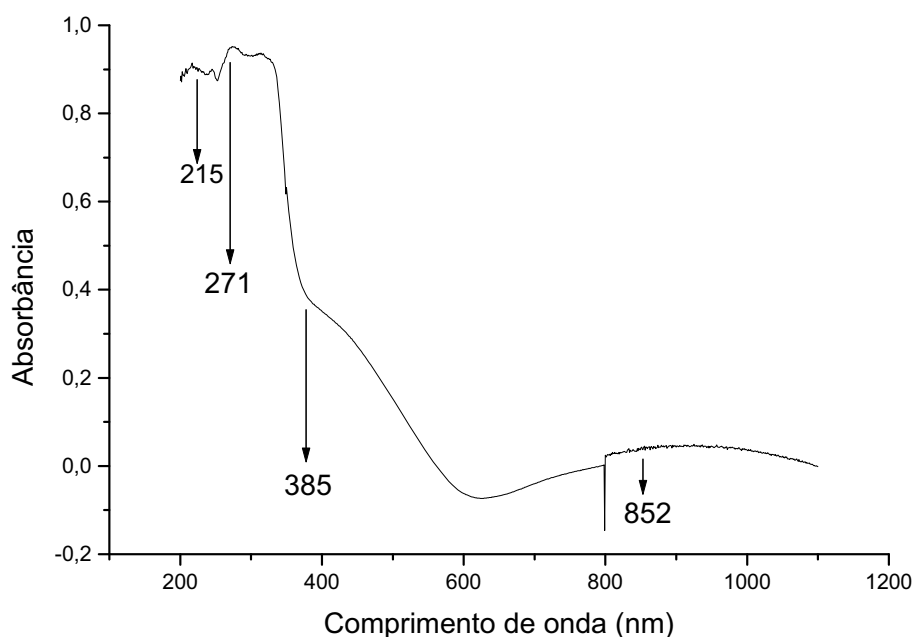


Figura 45 – Espectro eletrônico do [Cu(μ-CN)₂(μ-bpe)]_n.

Tabela 19 – Transições eletrônicas no composto [Cu(μ-CN)₂(μ-bpe)]_n.

λ_{max} (nm)	Atribuição
271	$\pi \rightarrow \pi^*$
385	LMTc
852	$T_2 \rightarrow E$

LMTc = transferência de carga do ligante para o metal

Com os dados obtidos a partir da espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia eletrônica, sugere-se que o composto se trata de um polímero de coordenação com os ligantes bpe e ciano em ponte entre os

centros metálicos, conferindo portanto, uma geometria octaédrica [74] ao cobre, conforme a figura 46.

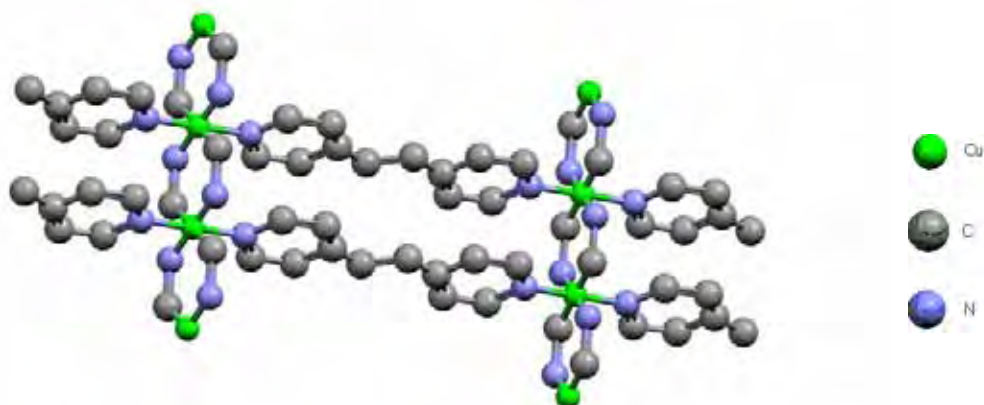


Figura 46 – Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$

$[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5)

O composto $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ se apresenta insolúvel em solventes orgânicos usuais e é estável ao ar. O espectro de absorção na região do IV do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n$, figura 47(a), apresenta bandas associadas aos modos vibracionais característicos do bpe ligado ao cobre, como em 3039 e 1608 cm^{-1} atribuída aos $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$ e $\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$ [75,76], respectivamente. As bandas em 1431 e 549 cm^{-1} são atribuídas aos $\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$ do anel e à deformação do anel piridínico fora do plano vibracional. A ligação cobre-cloro é evidenciada pela presença da banda em 334 cm^{-1} no espectro Raman, figura 47 (b), característica de compostos octaédricos contendo halogênios em ponte [77]. A tabela 20 apresenta os principais modos vibracionais e suas freqüências.

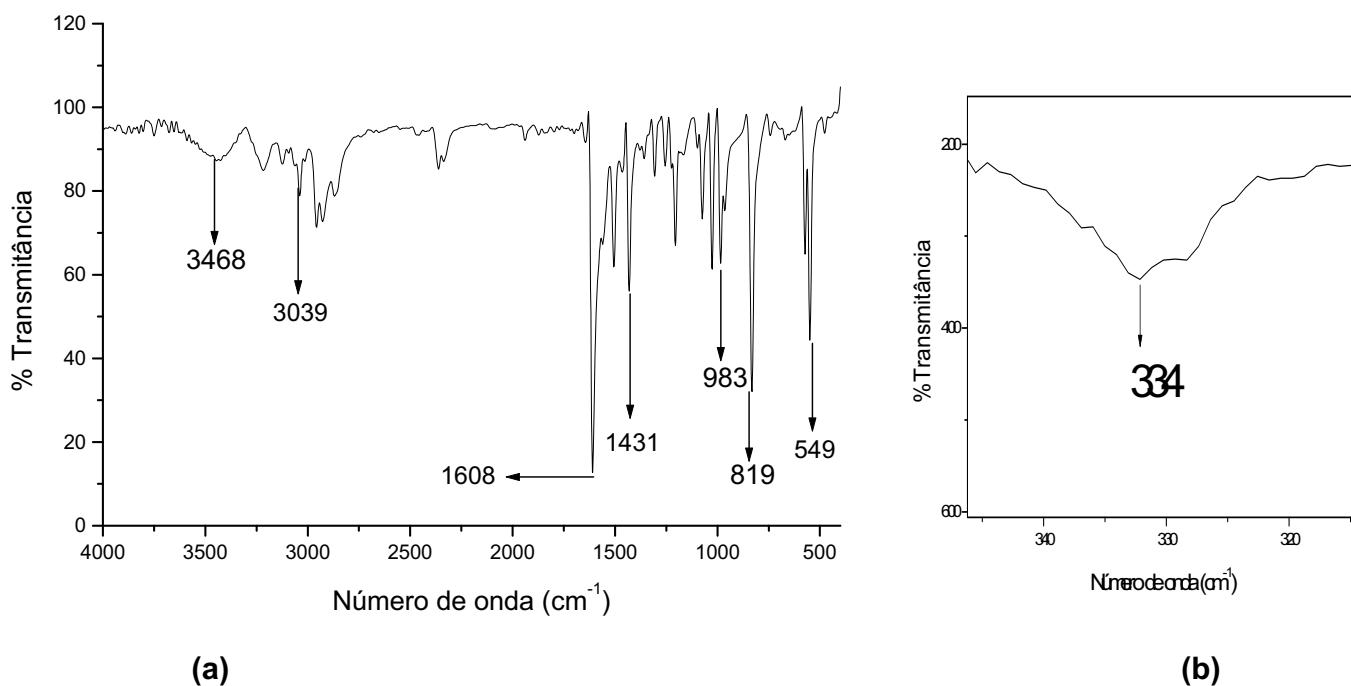


Figura 47 – (a) Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$; (b) Espectro Raman do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabela 20 -. Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3468 (f)	$\nu(\text{OH})$
3039 (f)	$\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$
1608(mF)	$\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$
1431(M)	$\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$
983 (M)	$\delta(\text{CH})_{\text{alc. trans}}$
819 (F)	$\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$
549 (M)	$\delta_{\text{anel pir.}}$

f-frac; M-média; F-forte; mF-muito forte; ar-aromático; alc.-alceno

O composto $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresenta no espectro eletrônico, figura 48, bandas características de transições internas do bpe, bem como bandas

de transferência de carga (ligante→metal) em 345 nm. A presença de uma banda em 706 nm indica que o composto possui número de coordenação seis e é tetragonalmente distorcido. Na tabela 21 estão presentes as atribuições das transições envolvidas.

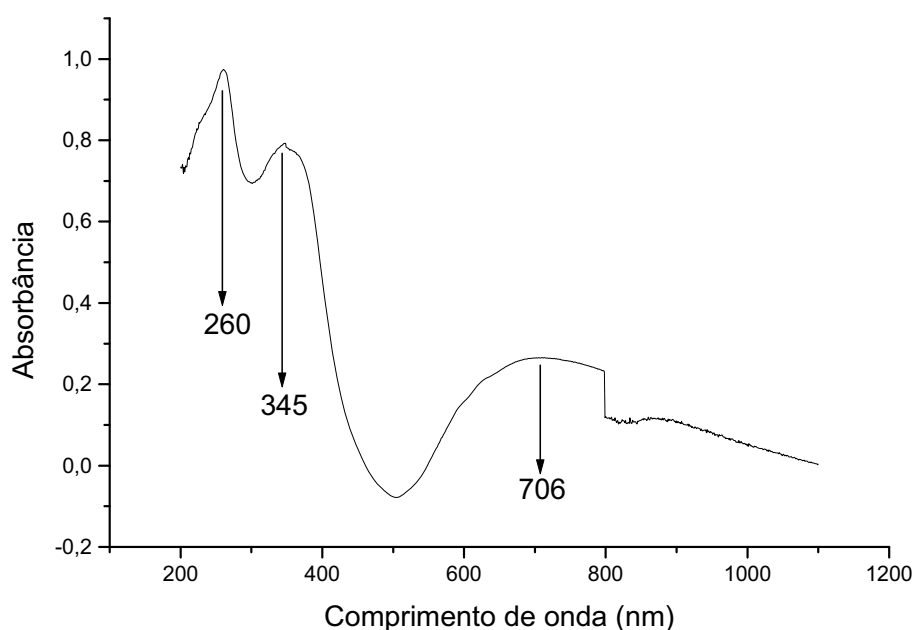


Figura 48 – Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabela 21 – Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$.

λ_{max} (nm)	Atribuição
260	$\pi \rightarrow \pi^*$
345	LMTC
706	$T_2 \rightarrow E$

LMTC = transferência de carga do ligante para o metal

A estequiometria do composto foi baseada nos resultados de análise elementar que juntamente com os dados espectroscópicos, torna possível propor uma estrutura para o $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$. Esta consiste em um polímero de coordenação com geometria octaédrica ao redor do centro metálico [78], sendo que os ligantes cloro e bpe se encontram em ponte entre dois átomos de cobre. A figura 49 ilustra a estrutura proposta para o composto.

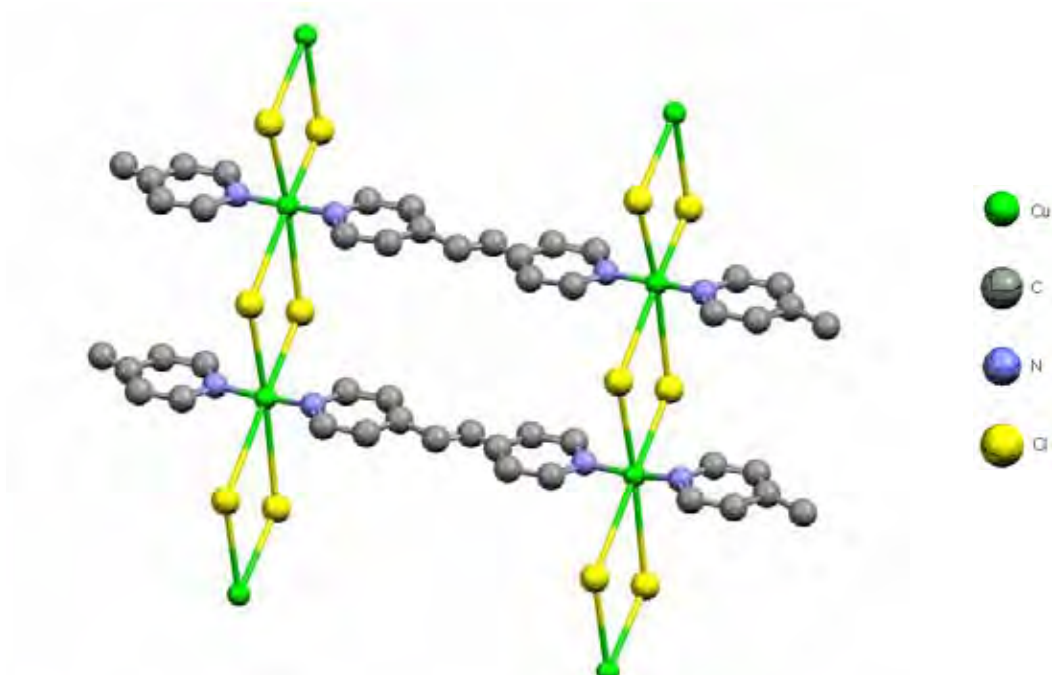


Figura 49 – Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7)

O composto $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi preparado a partir da reação do $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e bpe, na proporção de 1:0,5 originando um composto verde, estável ao ar e insolúvel em solventes orgânicos usuais.

Observam-se no espectro de absorção na região do infravermelho do composto $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, figura 50, as bandas do bpe como por exemplo em 3056 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$, em 1429 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$, bem como outra em 1612 cm^{-1} associada ao modo vibracional $\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$. São ainda notadas bandas em 837 e 553 cm^{-1} referentes à deformação $\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$ e à deformação do anel piridínico fora do plano vibracional ($\delta_{\text{anel pir.}}$), indicando a presença do ligante no composto. As bandas em 2972 , 2929 , 1560 e 1504 cm^{-1} são referentes aos modos vibracionais $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ [79] do grupo acetato, respectivamente. Na tabela 22 estão presentes as principais bandas de absorção do composto.

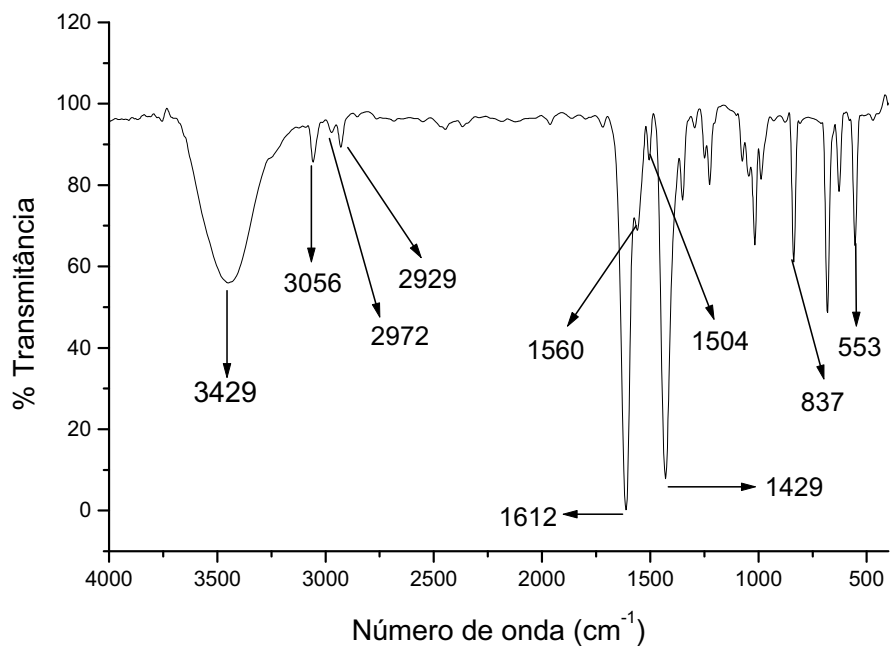


Figura 50 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 22 -. Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3429 (M)	$\nu(\text{OH})$
3056 (f)	$\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$
2972(f)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
2929(f)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$
1612(mF)	$\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$
1560(f)	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1504(f)	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1429 (F)	$\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$
837(M)	$\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$
553 (M)	$\delta_{\text{anel pir.}}$

f-frac; M-média; F-forte; mF-muito forte; ar-aromático; alc.-alceno

O composto $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ é proveniente do acetato de cobre dihidratado que possui uma estrutura octaédrica distorcida, sendo assim, quando ocorre a substituição das moléculas de água pelo bpe, a estrutura se mantém a mesma, alterando apenas a distância de ligação em uma das posições axiais. Este fato é comprovado no espectro eletrônico, figura 51, pela presença da banda em 706 nm, indicativa de geometria octaédrica [68]. Notam-se, também, bandas referentes às transições internas nos ligantes acetato e bpe em 217 e 255 nm respectivamente, bem como bandas de transferência de carga do bpe para o cobre em 353 nm. A tabela 23 exprime as bandas citadas.

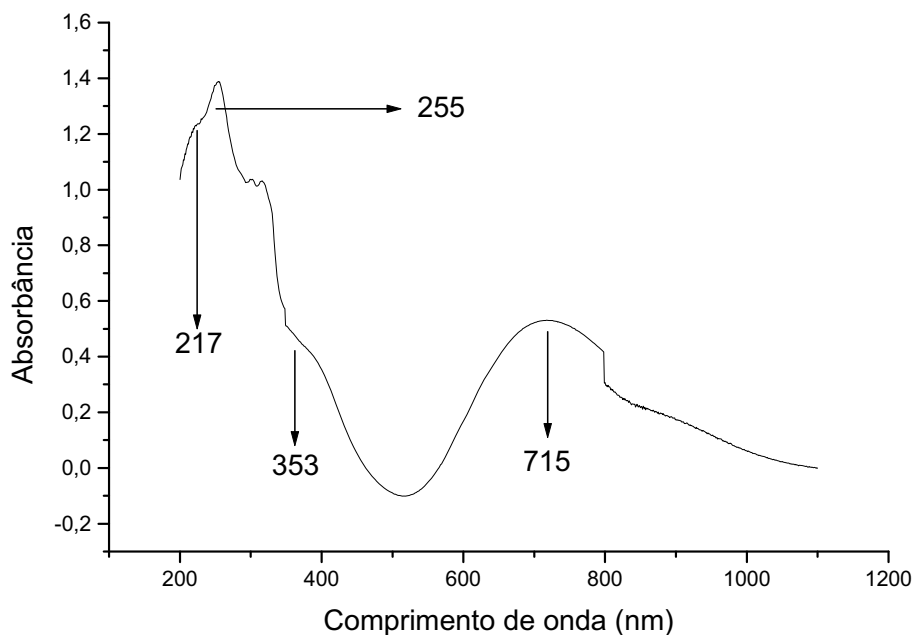


Figura 51 – Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 23 – Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

λ_{max} (nm)	Atribuição
217	$n \rightarrow \pi^*$
255	$\pi \rightarrow \pi^*$
353	LMTC
715	$T_2 \rightarrow E$

LMTC = transferência de carga do ligante para o metal

Pelos espectros no infravermelho e no UV-Vis, sugere-se que o composto seja um polímero de coordenação com os ligantes bpe e acetato em ponte entre os centros metálicos, sendo que os grupos acetato, por apresentarem bandas em 1560 e 1504 cm^{-1} , provavelmente estejam coordenados de forma bidentada [80] pelos dois átomos de oxigênio ao cobre, conferindo-lhe, portanto uma geometria pseudooctaédrica, sendo que a ligação metal-metal existe a uma distância de aproximadamente $2,55 \text{ \AA}$, conforme a figura 52.

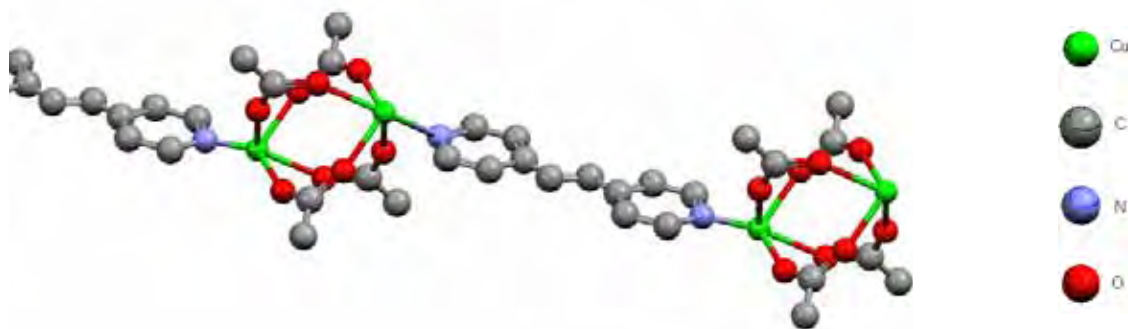


Figura 52 – Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-bpe})]_n$ e $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-bpe})]_n$

Os compostos $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-bpe})]_n$ e $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-bpe})]_n$ preparados pela mesma síntese hidrotérmica a partir da reação entre $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e bpe, apresentam-se na forma de cristais verdes e marrons, respectivamente, sendo que suas estruturas foram caracterizadas por difratometria de raios-x de monocristais.

$[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-bpe})]_n$ (8)

O espectro na região do infravermelho, figura 53, auxilia bastante na caracterização da estrutura do composto, visto que bandas referentes ao ligante bpe como por exemplo em 3062 , 1610 e 1417 cm^{-1} atribuídas aos $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$, $\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$ e $\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$ respectivamente, são evidentes no espectro. São observadas ainda bandas em 835 e 551 cm^{-1} referentes à deformação $\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$ e à deformação do anel piridínico fora do plano vibracional ($\delta_{\text{anel pir.}}$), indicando a presença do ligante no composto. As bandas presentes em 1635 e 1288 cm^{-1} são referentes aos modos vibracionais $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ do grupo oxalato [81,39],

respectivamente, indicando a coordenação em ponte de maneira bidentada. As principais bandas do espectro estão contidas na tabela 24.

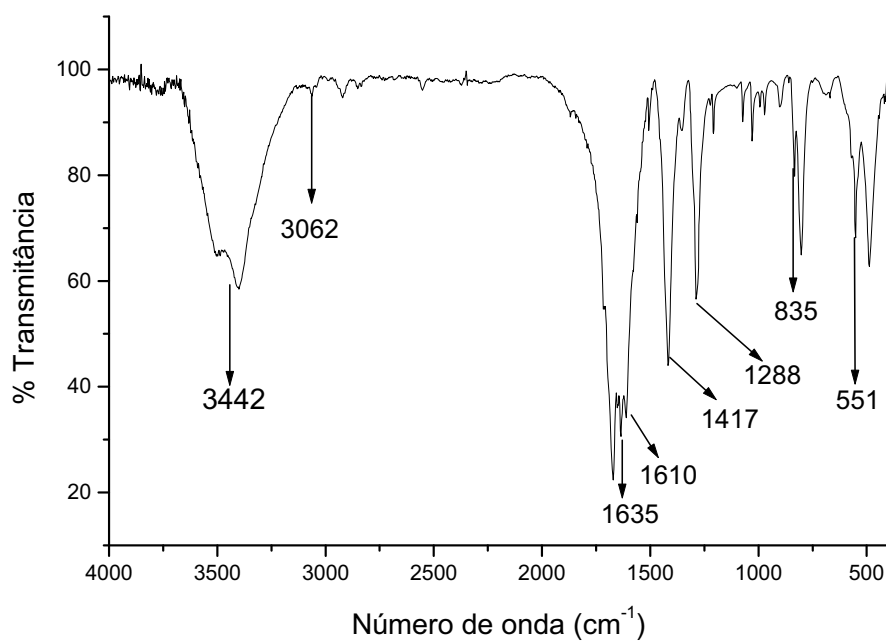


Figura 53 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-bpe})]_n$.

Tabela 24 -. Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-bpe})]_n$.

Frequência (cm⁻¹)	Atribuição
3442(M)	$\nu(\text{OH})$
3062(f)	$\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$
1635(mF)	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1610(mF)	$\nu_{\text{as}}(\text{CC})_{\text{ar}}$
1417(F)	$\nu_{\text{s}}(\text{CN})_{\text{ar}}$
1288(M)	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
835(f)	$\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$
551 (M)	$\delta_{\text{anel pir.}}$

f-frac; M-média; F-forte; mF-muito forte; ar-aromático; alc.-alceno

A estrutura do composto foi determinada por difração de raios-X por monocristal. Assim, a tabela 25 apresenta as principais distâncias de ligação interatômicas e os ângulos de ligação. Na figura 54 encontra-se a representação ORTEP do $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-bpe})]_n$.

Tabela 25 - Principais distâncias de ligação interatômicas (Å) e ângulos ($^{\circ}$) para o $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-bpe})]_n$.

Distâncias de Ligação (Å)			Ângulos de Ligação ($^{\circ}$)			
Cu	O1*	2.240(3)	O1*	Cu	O1**	180
Cu	O2	2.034(3)	O1*	Cu	O2	101.3(1)
Cu	N1	2.017(4)	O2	Cu	N1	90.1(1)
O1	C7	1.235(4)	O1*	Cu	N1***	90.1(1)
N1	C1	1.340(7)	N1	Cu	N1***	180
C1	C2	1.36(1)	Cu	O1	C7	110.1(3)
C3	C4	1.40(1)	Cu	N1	C1	120.5(4)
C4	C5	1.39(1)	O1	C7	O2	125.3(4)
C7	C7**	1.568(5)	O2	Cu	O2***	180
Cu	O1*	2.240(3)	O1**	Cu	O2	78.7(1)
Cu	O2	2.034(3)	O2	Cu	N1***	89.9(1)
Cu	N1***	2.017(4)	O1*	Cu	N1	89.9(1)
O2	C7	1.260(5)	Cu	O2	C7	116.5(2)
N1	C5	1.332(7)	Cu	N1	C5	122.0(4)
C2	C3	1.36(1)	O2	C7	C7**	116.9(3)
C6	C6****	1.28(1)	O1	C7	C7**	117.9(3)

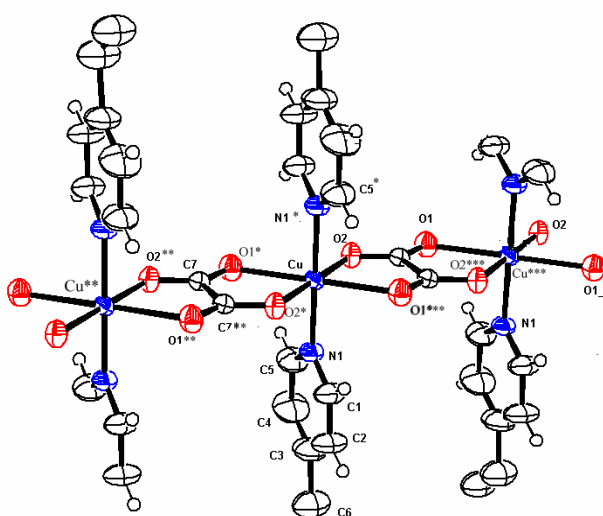


Figura 54 – Representação ortep ilustrando a coordenação do centro metálico.

Na figura anterior, o átomo de cobre se apresenta hexacoordenado, numa geometria octaédrica ao redor do metal, sendo que as posições equatoriais são ocupadas por quatro oxigênios provenientes do oxalato, enquanto que nas posições axiais estão localizados os nitrogênios oriundos do ligante bpe.

Os comprimentos de ligação Cu – O e Cu – N, estão de acordo com os encontrados na literatura em compostos do tipo, $[M(\mu\text{-ox})(L)_x]_n$ ($M = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$) [82,83]. Os ângulos de ligação $\text{O1}^*\text{-Cu-O1}^{**}(180^\circ)$, $\text{O1}^*\text{-Cu-O2}(101,3^\circ)$ e $\text{O2-Cu-N1}(90,1)$ juntamente com os outros ângulos da tabela 25, indicam que o cobre está hexacoordenado [84] com geometria octaédrica distorcida. O composto se trata, portanto, de um polímero de coordenação bidimensional, como ilustrado na figura 55. Um fato interessante neste polímero, é a presença de cavidades que podem eventualmente acomodar moléculas, proporcionando ao mesmo grande aplicabilidade na química hospede-hospedeiro.

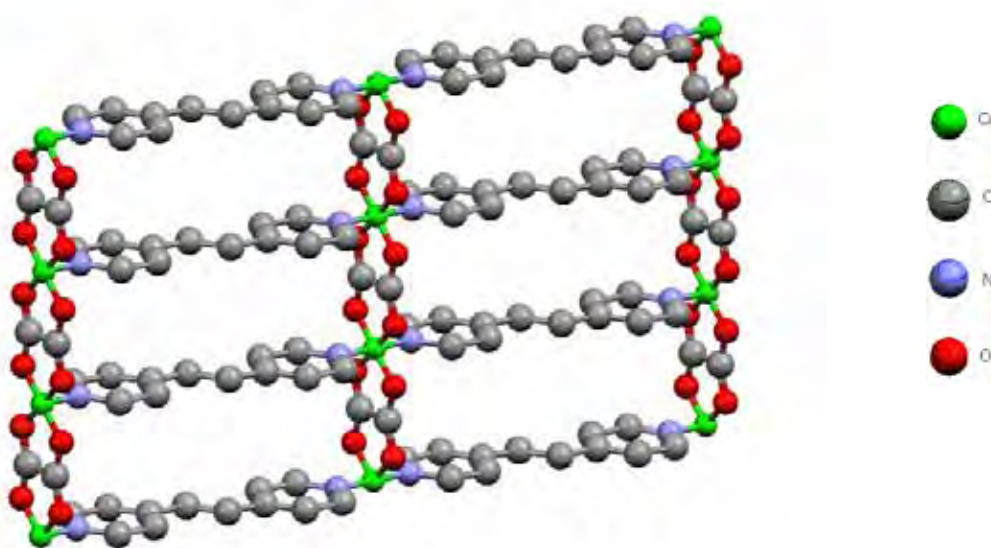


Figura 55 – Estrutura do $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-bpe})]_n$

[Cu(μ-Cl)(μ-bpe)]_n (9)

O espectro no infravermelho do composto figura 56 apresenta bandas referentes ao ligante bpe como por exemplo em 3053, 1604 e 1426 cm^{-1} atribuída aos modos $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$, $\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$ e $\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$ [85] respectivamente. São observadas ainda bandas em 821 e 536 cm^{-1} referentes à deformação $\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$ e à deformação do anel piridínico fora do plano vibracional ($\delta_{\text{anel pir.}}$), decorrentes da coordenação do ligante ao centro metálico. As principais bandas do espectro estão presentes na tabela 26.

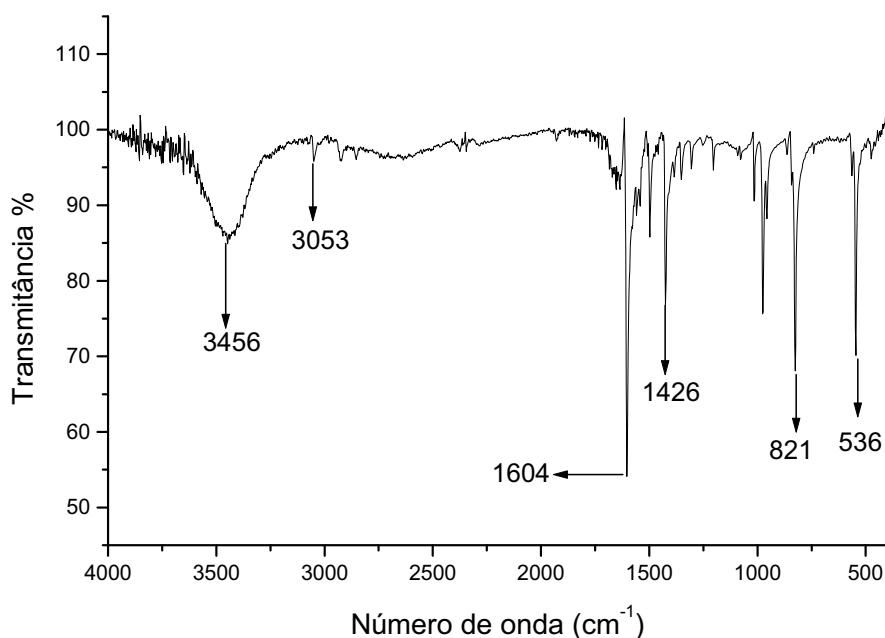


Figura 56 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-bpe})]_n$.

Tabela 26 - Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-bpe})]_n$.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3456 (f)	$\nu(\text{OH})$
3053 (f)	$\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$
1604(mF)	$\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$
1426(M)	$\nu(\text{CN})_{\text{ar}}$
821 (F)	$\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$
536 (M)	$\delta_{\text{anel pir.}}$

f-frac; M-média; F-forte; mF-muito forte; ar-aromático; alc.-alceno

Com a difração de raios-X por monocristal, foi possível determinar estrutura do composto. Assim, a tabela 27 apresenta as principais distâncias de ligação interatômicas e os ângulos de ligação. A figura 57 ilustra a representação ORTEP do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-bpe})]_n$.

Tabela 27- Principais distâncias de ligação interatômicas (Å) e ângulos (°) para o [Cu(μ -Cl)(μ -bpe)]_n.

Distâncias de Ligação (Å)			Ângulos de Ligação (°)			
Cu	Cl	2.323(1)	Cl	Cu	Cl	106.60(3)
Cu	Cl	2.542(1)	Cl	Cu	N	111.73(9)
N	C1	1.348(4)	Cl	Cu	Cl	106.24(3)
C1	C2	1.376(4)	Cu	Cl	Cu	106.60(4)
C3	C4	1.396(4)	Cu	Cl	Cu	73.76(3)
C3	C6	1.470(4)	Cu	N	C5	122.1(2)
Cu	Cl	2.393(1)	C1	N	C5	116.6(3)
Cu	N	1.994(3)	C1	C2	C3	119.9(3)
N	C5	1.333(5)	C2	C3	C4	116.6(3)
C2	C3	1.393(5)	C4	C3	C6	119.0(3)
C4	C5	1.378(4)	C3	C6	C6	124.2(3)
C6	C6	1.326(5)	Cl	Cu	Cl	105.11(3)
			Cl	Cu	N	102.93(10)
			Cl	Cu	N	122.86(9)
			Cu	Cl	Cu	74.89(3)
			Cu	N	C1	121.3(2)
			N	C1	C2	123.4(3)
			N	C5	C4	123.8(3)
			C2	C3	C6	124.4(3)
			C3	C4	C5	119.7(3)

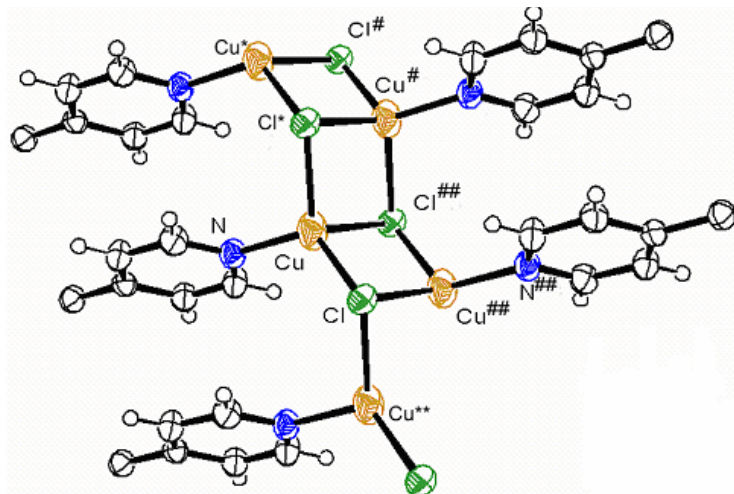


Figura 57 – Representação ortep ilustrando a coordenação do centro metálico.

A figura acima ilustra que o átomo de cobre está tetracoordenado, formando um tetraedro distorcido ao redor do metal, com ligantes cloro e bpe em ponte entre os centros metálicos.

Os ângulos e distâncias de ligação, estão de acordo com os encontrados na literatura [86], sendo que o resultado final é um polímero de coordenação bidimensional apresentado na figura 58.

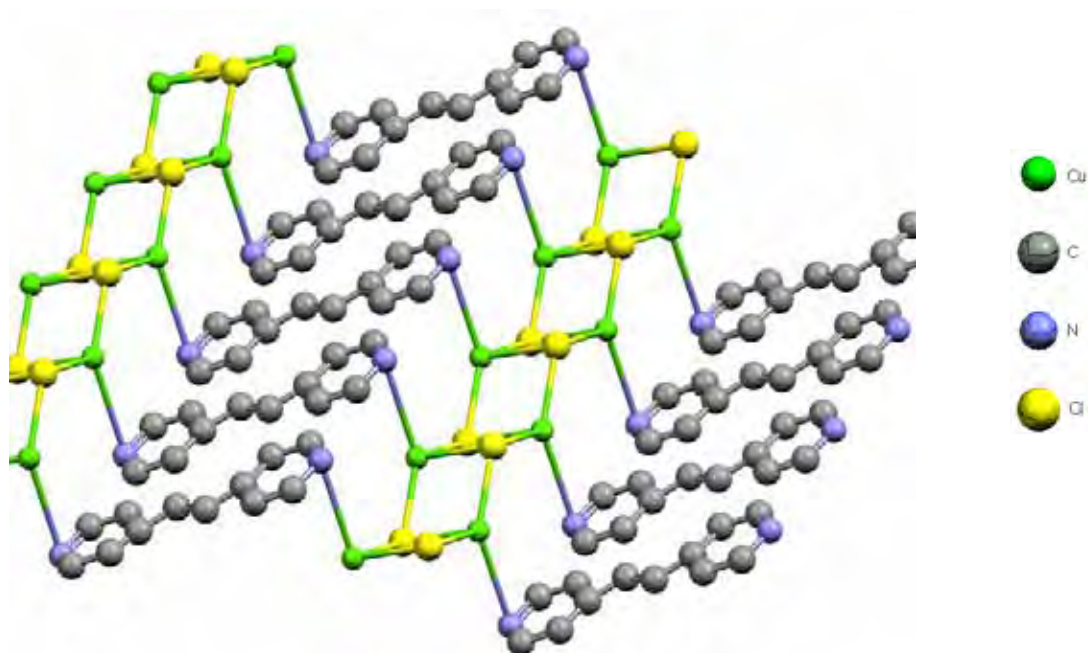


Figura 58 – Estrutura do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-bpe})]_n$

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$ (10)

O composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$ apresenta cor marron no estado sólido, sendo insolúvel em solventes orgânico usuais.

O espectro de absorção na região do IV do $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$, figura 59, apresenta bandas associadas aos modos vibracionais característicos da ted ligado ao cobre, como em 2918 cm^{-1} atribuída ao $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ e em 1458 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{CN})$ da ted. Nota-se ainda a presença de duas bandas em 2104 e 2075 cm^{-1} [87] referentes aos modos de estiramento $\nu(\text{CN})$, sugerindo a coordenação em ponte do íon tiocianato ao cobre mediante os átomos de S e N e terminalmente via átomo de N. Na região abaixo de 1000 cm^{-1} , é marcante a presença de bandas referentes ao $\nu(\text{CS})$ em 798 cm^{-1} e $\delta(\text{SCN})$ em 472 cm^{-1} . A tabela 28 contém os principais modos de coordenação apresentados pelo composto.

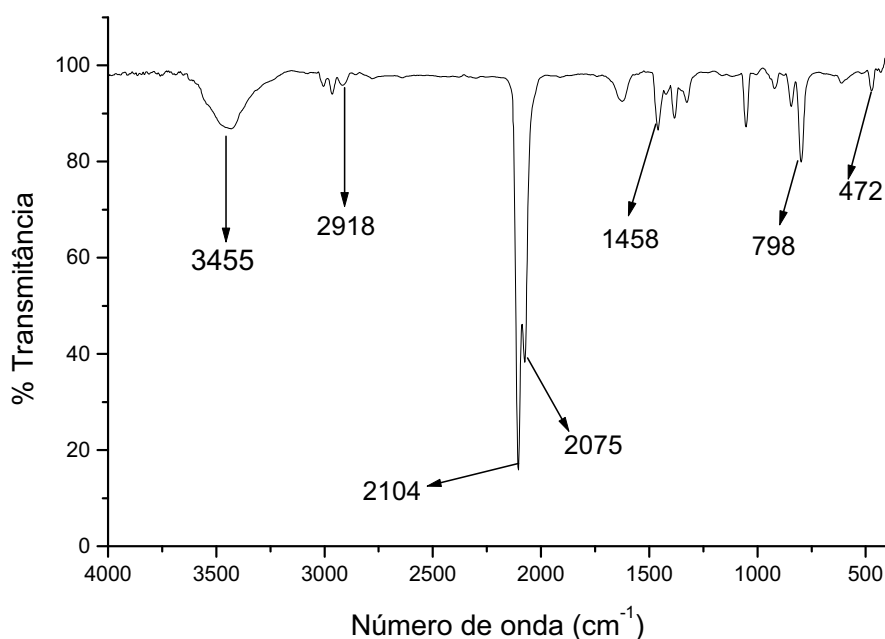


Figura 59 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$.

Tabela 28 -. Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3455 (f)	$\nu(\text{OH})$
2918 (f)	$\nu(\text{CH})$
2104(mF)	$\nu(\text{CN})$
2075(F)	$\nu(\text{CN})$
1458(f)	$\nu(\text{CN})_{\text{ted}}$
798(f)	$\nu(\text{CS})$
472(f)	$\delta(\text{SCN})$

f-frac; M-média; F-forte; mF-muito forte; ar-aromático; alc.-alceno

A presença da banda em 410 nm no espectro eletrônico do composto, figura 60, é característica de compostos tetraédricos contendo aminas coordenadas [88]. Além disso, nota-se também bandas em 257 e 307 nm, tabela 29, referentes às transições internas ($\pi \rightarrow \pi^*$) do tiocianato e transferência de carga (bpe \rightarrow cobre), respectivamente.

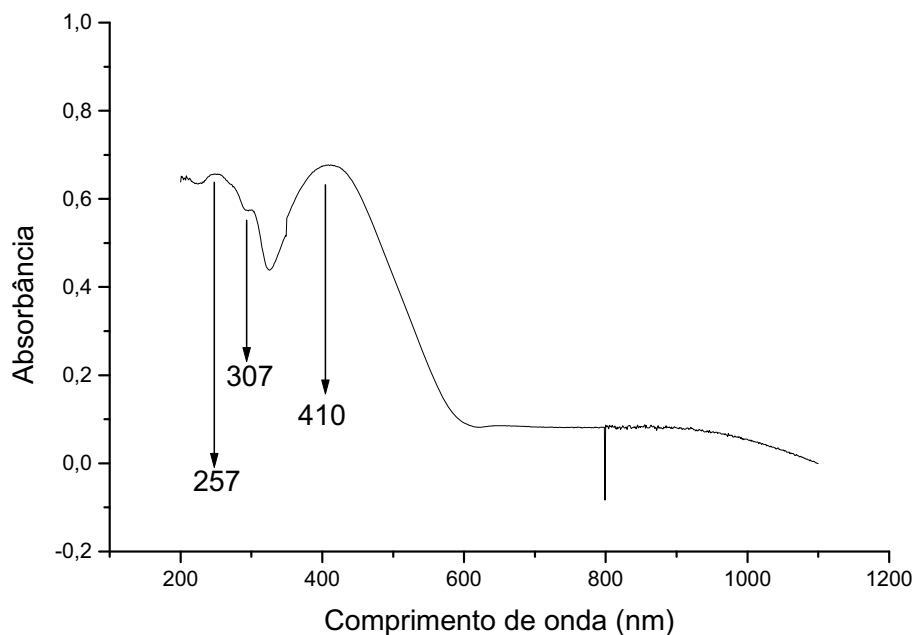


Figura 60 – Espectro eletrônico do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$.

Tabela 29 – Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$.

λ_{max} (nm)	Atribuição
257	$\pi \rightarrow \pi^*$
307	LMTC
410	$E \rightarrow T_2$

LMTC = transferência de carga do ligante para o metal

Analisando os dados espectroscópicos, é possível sugerir uma estrutura molecular na qual os grupos tiocianato estão coordenados em ponte de modo *end-to-end*, e terminalmente via nitrogênio. Levando-se em consideração a geometria de coordenação do metal, sugere-se que os grupos ted coordenam-se em ponte [89], resultando um polímero de coordenação com uma geometria pseudotetraédrica ao redor do cobre, figura 61.

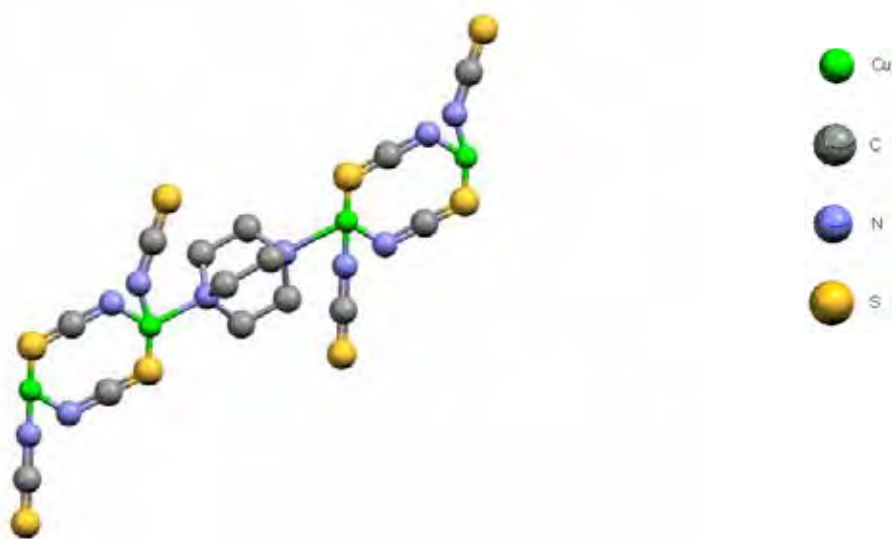


Figura 61 – Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$

$[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$ (12)

O composto $[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$ obtido a partir da reação entre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ted e KOCN na razão molar de 1:1:2, apresenta cor azul, estabilidade ao ar e insolubilidade em solventes orgânicos usuais.

Analisando o espectro de absorção na região do infravermelho, figura 62, observam-se em 2974 e 2921 cm^{-1} bandas atribuídas aos modos de estiramento $\nu(\text{CH})$ e em 1465 cm^{-1} nota-se a presença de outra referente ao $\nu(\text{CN})$ da ted. Há, ainda, a presença de bandas em 2235 e 609 cm^{-1} referentes aos modos $\nu(\text{CN})$ e $\delta(\text{NCO})$ evidenciando a coordenação em ponte, via átomo de nitrogênio, do grupo cianato. A presença da banda em 1319 cm^{-1} , indica o estiramento $\nu(\text{NO})$ do íon nitrato mostrando que sua coordenação ao cobre se faz de modo bidentado. A tabela 30 apresenta as principais bandas e suas frequências observadas no espectro do infravermelho.

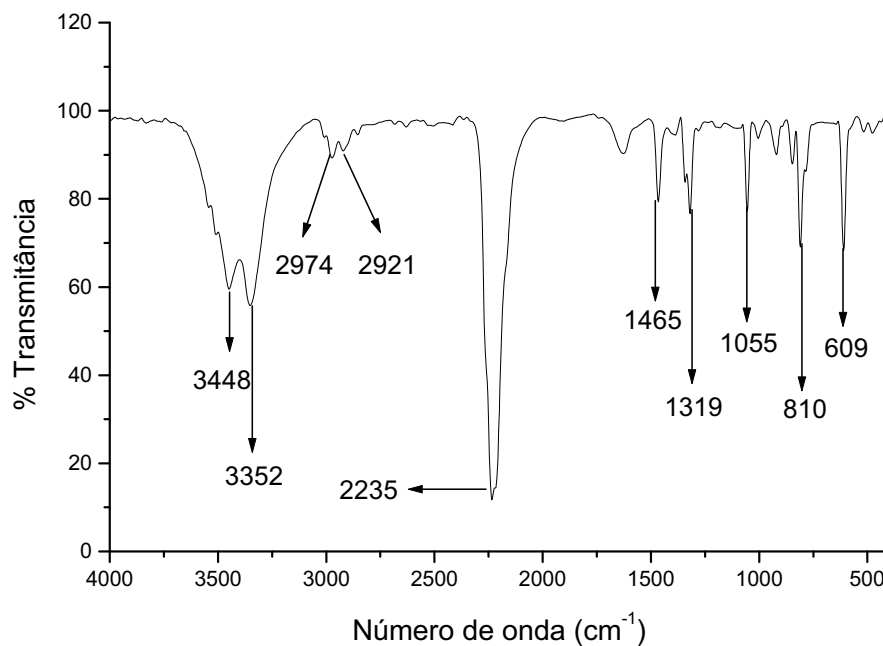


Figura 62 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$

Tabela 30 -. Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3352 (M)	$\nu(\text{OH})$
3448 (M)	$\nu(\text{OH})$
2974 (f)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
2921 (f)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$
2235 (mF)	$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$
1465 (f)	$\nu(\text{CN})_{\text{ted}}$
1319 (f)	$\nu(\text{NO})$
609 (f)	$\delta(\text{NCO})$

f-fraca; M-média; F-forte; mF-muito forte; ar-aromático; alc.-alceno

Foi obtido o espectro eletrônico do composto, figura 63, no qual aparecem bandas referentes às transições internas do ânion nitrato em 318 nm [78], em 255 nm ocorre as transições ($\pi \rightarrow \pi^*$) do cianato e em 387 nm observa-se uma banda decorrente da transferência de carga do ligante bpe para o metal. A banda presente em 629 nm indica que o composto possui número de coordenação seis, dando origem a uma geometria pseudooctaédrica ao redor do centro metálico. Na tabela 31 estão listadas as principais bandas contidas no espectro.

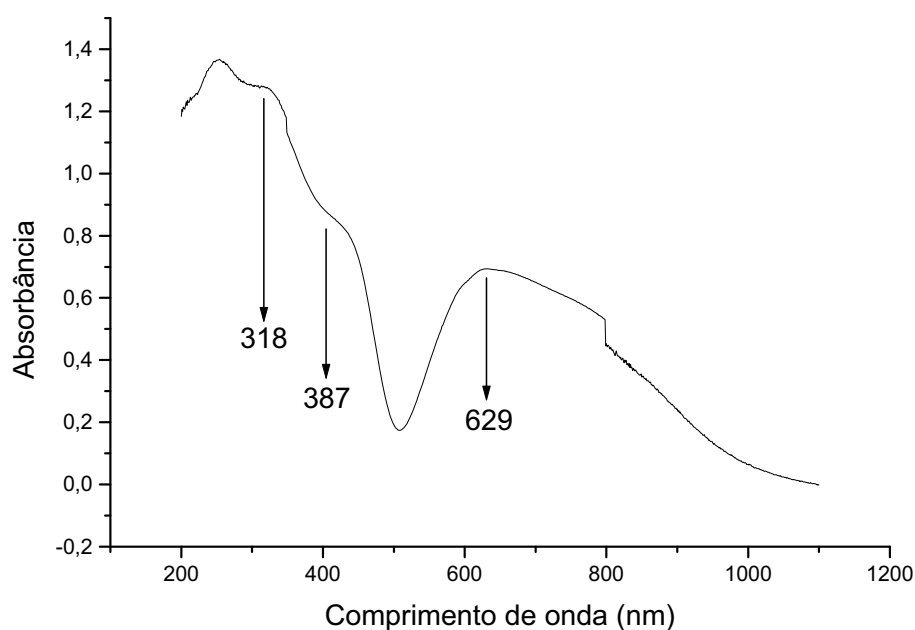


Figura 63 – Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$.

Tabela 31 – Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$.

λ_{max} (nm)	Atribuição
318	$n \rightarrow \pi^*$
387	LMTTC
629	$T_2 \rightarrow E$

LMTTC = transferência de carga do ligante para o metal

Considerando os dados analíticos e espectroscópicos, sugere-se uma estrutura molecular na qual os grupos cianato estão coordenados em ponte via átomo de nitrogênio e os nitratos coordenados de forma bidentada entre os

átomos de cobre. Propõe-se que os grupos ted coordenam-se em ponte, resultando um polímero de coordenação com uma geometria octaédrica distorcida ao redor do metal, figura 64.

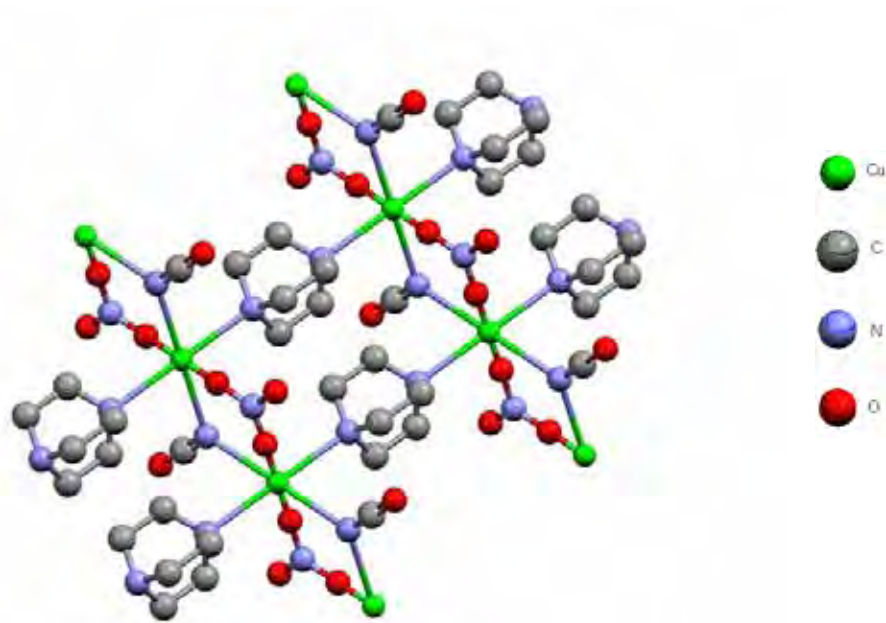


Figura 64 - Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$

$[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (13)

O composto $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi preparado a partir da reação do $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e ted, na proporção de 1:0,5 originando um composto verde, estável ao ar e insolúvel em solventes orgânicos usuais.

Observam-se no espectro de absorção na região do infravermelho do composto $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, figura 65, as bandas da ted como por exemplo em 2985 cm^{-1} atribuída ao $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$, em 2960 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$ e outra em 1429 cm^{-1} associada ao modo vibracional $\nu(\text{CN})$. É ainda observado uma banda em 1058 cm^{-1} referente à deformação $\delta(\text{CH})$, indicando a presença do ligante no composto. As bandas em 2898, 2853, 1618 e 1556 cm^{-1} são referentes aos modos vibracionais $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ e

$\nu_s(\text{COO})$ do grupo acetato [41,90], respectivamente. A tabela 32 mostra as principais bandas no espectro do composto.

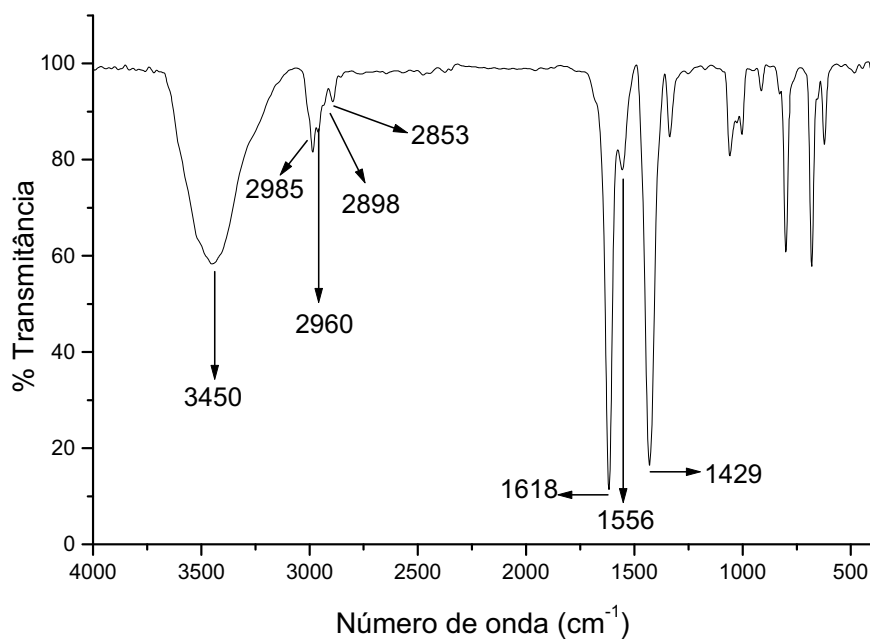


Figura 65 - Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 32 -. Principais modos vibracionais observados no espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3450(M)	$\nu(\text{OH})$
2985(f)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{ted}}$
2960(f)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{ted}}$
2898(f)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{acetato}}$
2853(f)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{acetato}}$
1618(mF)	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1556(f)	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1429(F)	$\nu(\text{CN})$
1058(M)	$\delta(\text{CH})$

f-frac; M-média; F-forte; mF-muito forte; ar-aromático; alc.-alceno

O espectro eletrônico deste composto lembra aquele do $[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, visto que ambos possuem a mesma geometria de pseudo-octaédro apresentando, também, uma ligação metal-metal. As bandas em 236 e 347 nm são decorrentes das transições internas do grupo acetato e de transferência de carga (bpe \rightarrow cobre), respectivamente. Há ainda uma banda em 713 nm referente às transições d-d. A figura 66 ilustra o espectro eletrônico do composto e a tabela 33 contém as principais bandas do espectro.

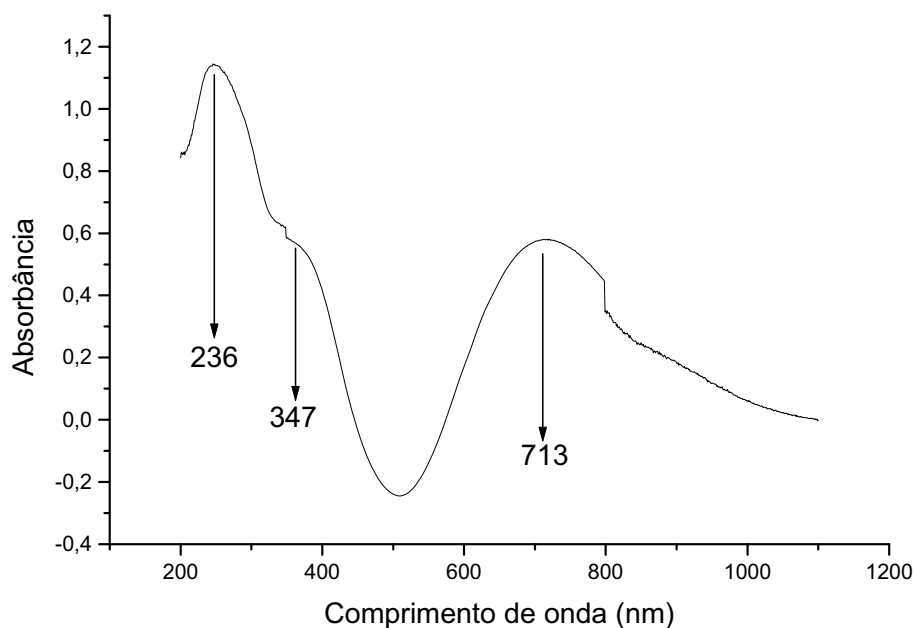


Figura 66 – Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 33 – Transições eletrônicas no composto $[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

λ_{max} (nm)	Atribuição
236	$n \rightarrow \pi^*$
347	LMTc
713	$T_2 \rightarrow E$

LMTc = transferência de carga do ligante para o metal

As técnicas utilizadas permitiram sugerir que o composto seja um polímero de coordenação, com os ligantes ted e acetato em ponte [41,90] entre os centros metálicos. Os grupos acetato coordenam-se de forma bidentada pelos dois átomos de oxigênio ao cobre, visto que a diferença de 62 cm^{-1} , entre as bandas referentes aos $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, indicam este modo de coordenação [91], conferindo ao composto, uma geometria octaédrica distorcida, conforme mostra a figura 67.

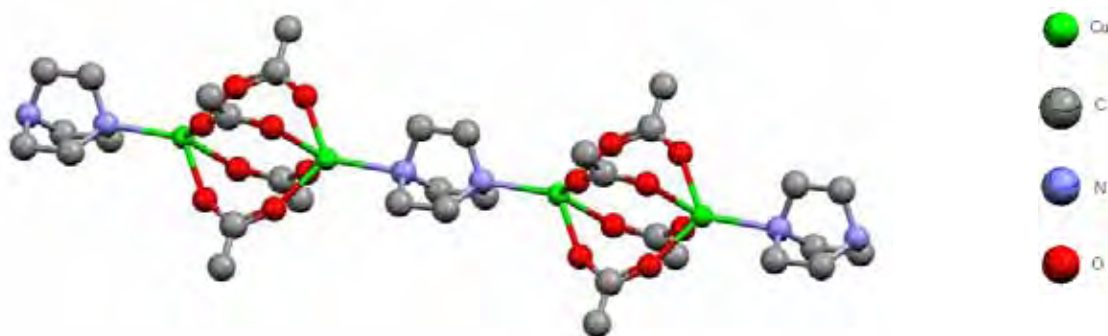


Figura 67 – Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}(\mu\text{-H}_3\text{CCOO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

4.5 Considerações finais sobre os resultados espectroscópicos dos compostos

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Considerando os espectros no infravermelho dos compostos, foi possível verificar os diversos modos de coordenação dos pseudohaletos aos centros metálicos, bem como a presença dos ligantes nitrogenados coordenados ao metal.

É importante salientar que em todos os compostos investigados, os ligantes bpe e ted se encontram coordenados em ponte entre dois centros metálicos proporcionando a formação de espécies poliméricas com diferentes dimensões no espaço.

A tabela 34 contém os dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho referentes aos modos de coordenação dos pseudohaletos.

Tabela 34 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos complexos contendo pseudohaletos.

Compostos	Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição	Pseudohaletos
[Cu(μ-SCN) ₂ (μ-bpe)] _n (1)	2102	v _{as} (CN)	Tiocianato (SCN) _{ponte}
[Cu ₂ (μ-SCN) ₂ (SCN) ₂ (μ-ted)] _n (10)	2075 e 2104	v _{as} (CN)	Tiocianato (SCN) _{terminal e ponte}
[Cu(μ-OCN)(μ-NO ₃)(μ-bpe)] _n (3)	2219	v _{as} (CN)	Cianato (OCN) _{ponte}
[Cu(μ-OCN)(μ-NO ₃)(μ-ted)] _n (12)	2235	v _{as} (CN)	Cianato (OCN) _{ponte}
[Cu(μ-N ₃) ₂ (μ-bpe)] _n (2)	2061	v _{as} (N ₃)	Azida (N ₃) _{ponte}
[Cu(μ-CN) ₂ (μ-bpe)] _n (4)	2115	v _{as} (CN)	Cianeto (CN) _{ponte}

Observa-se, portanto, que em todos os compostos os pseudohaletos apresentam o modo de coordenação em ponte, com exceção do composto (10) que possui dois modos distintos, em ponte e terminal para o tiocianato (SCN).

O fato do composto (10) apresentar dois modos de coordenação para o pseudohaletos tiocianato (SCN) indica que o ânion está coordenado em ponte via átomos de enxofre e nitrogênio e terminalmente via átomo de nitrogênio, o que o distingue do seu análogo com bpe (1) no qual o pseudohaletos se encontra coordenado somente em ponte entre dois centros metálicos. Isto possivelmente decorre do fato do ligante ted, por ser um biciclo pequeno, acarretar um impedimento estérico mais acentuado que o ligante bpe desfavorecendo assim, a geometria octaédrica que ocorre em (1).

Nos compostos (3) e (12) nota-se a presença do ânion nitrato coordenado em ponte por dois átomos de oxigênio ao metal, bem como a coordenação em ponte via átomo de nitrogênio do pseudohaletos cianato (OCN) evidenciada pela banda na região de 2225 cm⁻¹. Pelas informações extraídas do espectro no infravermelho, sugere-se nos dois casos, polímeros de coordenação com geometria octaédrica ao redor do centro metálico.

Como visto acima foram sintetizados quatro compostos contendo pseudohaletos, sendo dois com bpe e seus correspondentes com ted, o que para efeito de comparação foi de suma importância para verificação da influência provocada nos complexos quando se altera o ligante nitrogenado. Este aspecto comparativo foi inviabilizado para os compostos (2) e (4), já que estes só foram sintetizados utilizando o ligante bpe. Para ambos propõe-se a formação de espécies octaédricas, sendo que em (2) o pseudohaletos azida (N₃) apresenta-se

coordenado em ponte via átomo de nitrogênio na forma *end-on* entre dois centros metálicos e, em (4), o ligante ciano (CN) também está coordenado em ponte via átomos de carbono e nitrogênio.

Nos compostos contendo carboxilatos a espectroscopia vibracional na região do infravermelho constatou a presença destes ligantes nos complexos, pela presença de bandas na região entre 1300 – 1650 cm^{-1} , porém não foi possível extrair informações precisas com relação as geometrias destes compostos, visto que o método sugerido pela literatura previamente descrito no item 1.5, é impreciso para inferir os modos de coordenação dos carboxilatos quando outros ligantes estão presentes.

As atribuições relativas aos ligantes bpe e ted são as mesmas existentes quando comparadas aos compostos contendo pseudohaletos, ou seja, esses ligantes se coordenam em ponte entre dois centros metálicos.

Na tabela 35 estão listadas as bandas referentes aos estiramentos do grupo (COO) para os compostos (7), (8) e (13).

Tabela 35 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos complexos contendo carboxilatos.

Compostos	Frequência (cm^{-1})	Atribuição
[Cu(μ -CH ₃ COO) ₂ (μ -bpe) _{0,5}].H ₂ O (7)	1560	ν_{as} (COO)
	1504	ν_{s} (COO)
[Cu(μ -C ₂ O ₄)(μ -bpe)] (8)	1635	ν_{as} (COO)
	1288	ν_{s} (COO)
[Cu(μ -CH ₃ COO) ₂ (μ -ted) _{0,5}].H ₂ O (13)	1618	ν_{as} (COO)
	1556	ν_{s} (COO)

As bandas citadas na tabela 35 indicam que nos três compostos os estiramentos dos grupos (COO) apresentam valores distintos, porém nos compostos (7) e (13), que contém o ligante acetato, existe uma compatibilidade quanto à diferença entre os ν_{as} e ν_{s} em ambos os casos. Sendo assim foi possível inferir, com o auxílio da espectroscopia, que os grupamentos carboxílicos estão coordenados de forma bidentada ao metal e que de acordo com a estequiometria proposta, ocorre a formação de polímeros de coordenação com geometria octaédrica distorcida ao redor do centro metálico. Essa distorção é comum em

complexos contendo acetato e deve-se ao fato da existência da ligação metal-metal que possui uma distância de aproximadamente $2,55 \text{ \AA}$. A figura 68 ilustra a estrutura do acetato de cobre dihidratado e evidencia a existência desta ligação [92].

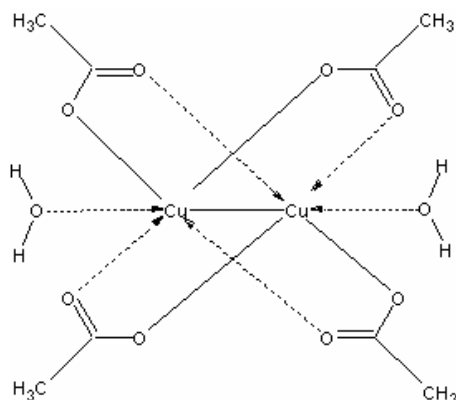


Figura 68 – Estrutura do acetato de cobre dihidratado, evidenciando a ligação cobre-cobre.

Já no composto (8), cuja estrutura cristalina foi resolvida, o oxalato está coordenado de forma bidentada quelante, formando um anel de cinco membros com o metal dando origem a um polímero de coordenação bidimensional com geometria octaédrica distorcida ao redor do centro metálico. Neste caso a espectroscopia de absorção na região do infravermelho confirma o modo de coordenação do oxalato ao centro metálico visto que a diferença entre os estiramentos assimétrico e simétrico está de acordo com a literatura.

Considerando a riqueza da química de coordenação tanto dos carboxilatos como dos pseudohaletos, cabe ressaltar que a espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi uma ferramenta de fundamental importância para inferir os modos de coordenação dos ligantes citados bem como para extrair informações pertinentes com relação às estruturas dos complexos.

Espectroscopia eletrônica

A espectroscopia eletrônica permitiu, através das transições eletrônicas observadas estabelecer considerações com relação as estruturas dos compostos sintetizados. Assim, foi possível constatar a presença das transições dos pseudohaletos, dos carboxilatos e dos ligantes nitrogenados, sendo que em todos

os casos, com exceção do composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$, os complexos apresentaram números de coordenação seis, originando um pseudooctaedro ao redor do centro metálico.

O composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$, por possuir dois modos de coordenação distintos do pseudohaletotiocianato, terminal e ponte, apresentou número de coordenação quatro, formando um pseudotetraedro ao redor do átomo de cobre.

Com base nas várias geometrias que complexos de cobre podem assumir, os resultados de espectroscopia eletrônica estão em concordância com aqueles obtidos pelas demais técnicas e com os encontrados na literatura.

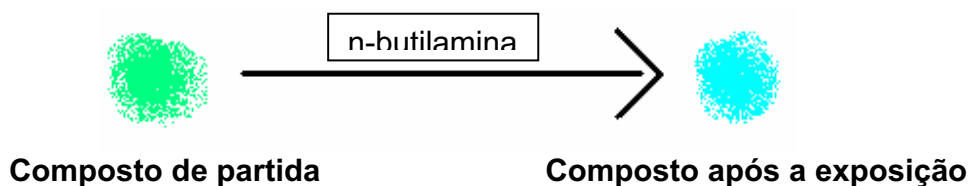
4.6 Comportamento vapocrômico de alguns compostos quando expostos à vapores de n-butilamina

Como foi previamente discutido na introdução deste trabalho, complexos de metais de transição podem alterar sua coloração quando expostos a determinados vapores, geralmente de moléculas orgânicas voláteis. Este fenômeno é conhecido como vapocromismo.

Os compostos $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$, foram expostos a vapores de n-butilamina e apresentaram interessantes resultados quanto à mudança de cor após a exposição.

$[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})(n\text{-butilamina})]_n$ (6)

O composto $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ é verde e quando exposto ao vapor de n-butilamina, a sua cor torna-se azul, sendo que a mudança de cor inicia-se após decorridos 1 min e 30 s e termina após 5 min, conforme mostra o **esquema 1**.



Esquema 1 - Exposição do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ a n-butilamina.

É importante ressaltar que o processo descrito acima é irreversível, ou seja, o composto não retoma sua coloração de partida. Considerando a irreversibilidade da interação, foi possível realizar a microanálise e o espectro no infravermelho do produto após a exposição a n-butilamina. A tabela 36 permite uma comparação entre os resultados de microanálise dos compostos verde e azul e a figura 69 evidencia a presença da amina no espectro no infravermelho deste último.

Tabela 36 – Dados de análise elementar obtidos para os dois compostos.

$[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, antes da exposição (verde)						$[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})(n\text{-butilamina})]_n$, após a exposição (azul)					
%C		%N		%H		%C		%N		%H	
%calc	%enc	%calc	%enc	%calc	%enc	%calc	%enc	%calc	%enc	%calc	%enc
45,51	45,01	8,85	8,23	3,18	2,96	49,05	48,88	10,72	10,25	5,92	5,49

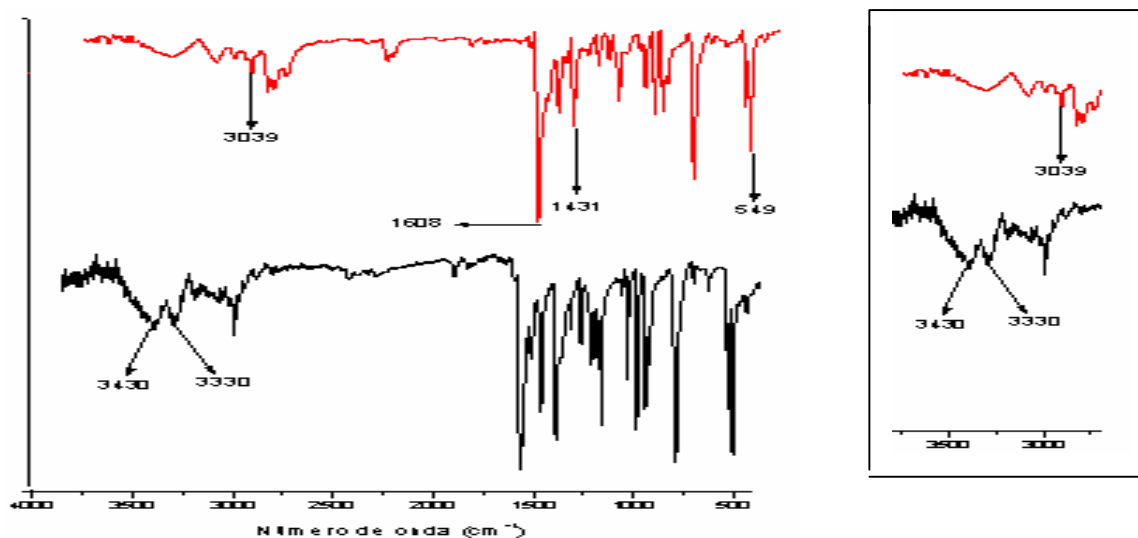


Figura 69 – Comparação entre os espectros no infravermelho do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (linha vermelha) e do $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})(n\text{-butilamina})]_n$ (linha preta).

Considerando os resultados de análise elementar percebe-se que o composto azul possui valores de carbono, nitrogênio e hidrogênio maiores quando

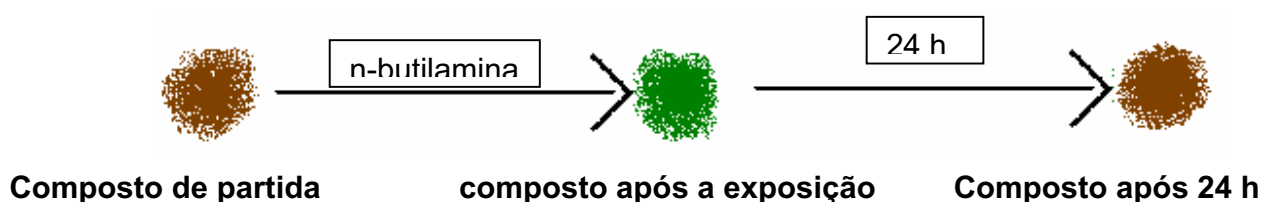
comparados com o verde. Por meio de cálculos é possível inferir que o composto azul contém uma molécula de n-butilamina em sua estrutura.

Já, o espectro no infravermelho do composto, permite conclusões mais precisas quanto a coordenação da n-butilamina, pela presença de duas bandas na região entre $3300 - 3450 \text{ cm}^{-1}$ referentes ao $\nu(\text{NH})$, características de amins primárias, sendo que essas duas bandas são ausentes no espectro no infravermelho do composto de partida.

Finalizando, sugere-se que a presença da n-butilamina, acarretou na quebra de uma ponte de cloro no composto de partida e a sua coordenação ao centro metálico ocorre no sítio de coordenação disponibilizado pela quebra da ponte de cloro. Sendo assim a geometria ao redor do centro metálico mantêm-se como um octaédro distorcido, agora com uma molécula de n-butilamina coordenada de acordo com a fórmula $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{n-butilamina})(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$[\text{Cu}_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$ (11)

O composto $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$, de coloração marron, também foi exposto a vapores de n-butilamina, o que provocou a mudança de marron para verde, sendo que a mudança de cor inicia-se após decorridos 2 min e termina após 10 min, conforme ilustra o **esquema 2**.



Esquema 2 - Exposição do $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$ a n-butilamina.

Diferentemente do composto $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n$, o $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$ interage reversivelmente com o vapor de n-butilamina, ou seja, quando o composto é retirado da atmosfera de n-butilamina ele retoma, à temperatura ambiente, a sua coloração original depois de 24 h. Visto que o processo de reversibilidade é muito lento, foi possível obter os dados de microanálise e

espectroscopia vibracional na região do infravermelho afim de verificar algumas alterações com relação ao composto de partida. A tabela 37 contém os resultados de microanálise e a figura 70 ilustra os espectros no infravermelho do composto antes e após a exposição.

Tabela 37 – Dados de análise elementar obtidos para os dois compostos.

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$, antes da exposição (marron)						$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})(n\text{-butilamina})]_n$, após a exposição (verde)					
%C		%N		%H		%C		%N		%H	
%calc	%enc	%calc	%enc	%calc	%enc	%calc	%enc	%calc	%enc	%calc	%enc
25,47	24,98	17,82	17,30	2,56	2,48	30,87	30,14	18,00	17,78	4,26	3,98

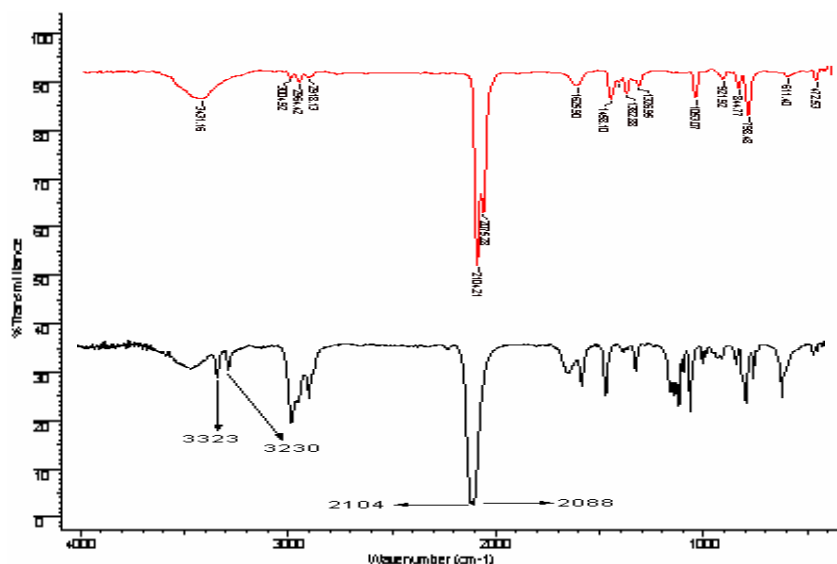


Figura 70 – Comparação espectroscópica na região do infravermelho do composto $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$ antes e após a exposição à butilamina, sendo que o espectro em vermelho representa o composto de partida.

Com base na tabela 37 nota-se, por meio de cálculos, a presença da molécula de n-butilamina que juntamente com o espectro no infravermelho do composto após a exposição percebe-se evidências pertinentes da amina coordenada. O aparecimento de bandas na região de 3250 – 3350 cm^{-1} é indicativo do modo vibracional $\nu(\text{NH})$ referente a presença da n-butilamina.

Além disso, houve uma leve mudança nas bandas associadas ao tiocianato, sendo que no composto de partida as bandas referentes ao $\nu_{as}(\text{SCN})$ aparecem em 2104 e 2075 cm^{-1} , já no composto com a possível coordenação da n-butilamina, há o aparecimento de uma banda em aproximadamente 2104 cm^{-1} e outra em 2088 cm^{-1} . Esta mudança nos valores das bandas do tiocianato não infere um novo modo de coordenação a este pseudohaletos.

Um outro fato interessante que foi verificado para este composto, é a relação existente entre temperatura e reversibilidade. Isto é decorrente do fato de que aumentando-se a temperatura o processo de reversibilidade sofre uma brusca aceleração. Isto foi comprovado aquecendo-se o composto (verde) em temperaturas distintas, sendo que quanto maior a temperatura, mais acelerado torna-se o processo de reversibilidade.

Com base nas observações acima, pode-se concluir que a n-butilamina não se coordena ao centro metálico devido ao fato do processo ser reversível, porém a sua presença no complexo se dá por meio de alguma interação fraca ou simplesmente uma inclusão nos possíveis poros existentes no complexo.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho contemplou a síntese de onze novos polímeros de coordenação contendo cobre (II), pseudohaletos, carboxilatos e ligantes nitrogenados como o 1,2-trans-bis(4-piridil)etileno (bpe) e a trietilenodiamina (ted), os quais foram caracterizados mediante espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica e difração de raios-x por monocristais. A primeira foi de suma importância para constatar a presença dos ligantes, como também para identificar os vários modos de coordenação dos pseudohaletos e dos carboxilatos utilizados, a segunda forneceu informações pertinentes quanto à geometria ao redor do centro metálico e a terceira possibilitou a determinação estrutural dos compostos $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-bpe})]_n$ e $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-bpe})]_n$ em que foi possível verificar a geometria destes complexos bem como a existência de cavidades nos mesmos. Estes dados aliados aos de análise elementar, termogravimetria, difratometria de raios-x de pó auxiliaram bastante na proposição das estequiometrias e estruturas dos compostos.

Com base nos dados de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), foi possível determinar as estequiometrias dos compostos bem como estabelecer a seguinte ordem relativa de estabilidade térmica a partir da temperatura inicial de decomposição: $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ (1) > $[\text{Cu}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-bpe})]_n$ (3) = $[\text{Cu}(\mu\text{-OCN})(\mu\text{-NO}_3)(\mu\text{-ted})]_n$ (12) > $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ (4) > $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$ (10) > $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) = $[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-bpe})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) = $[\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\mu\text{-ted})_{0,5}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (13).

As curvas TG também forneceram informações valiosas com relação à termodecomposição de todos os compostos, sendo que por meio desta técnica foi possível detectar a presença de moléculas de água nos compostos (5), (7) e (13) como também a formação de um intermediário interessante na decomposição do composto (10). Foi verificado que neste composto, devido à atmosfera de ar sintético utilizada para a realização das medidas, ocorreu a formação de um intermediário contendo cianato.

A presença do intermediário contendo cianato indica ser possível a obtenção de um novo composto apenas com o aquecimento do composto (10) em atmosfera oxidante.

De acordo com os dados de espectroscopia no infravermelho, foi verificado que para os compostos (1), (2), (3), (4), e (12) prevaleceu a coordenação em ponte dos pseudohaletos ao centro metálico. Já no composto (10), em que foi constatada a presença de duas bandas na região de 2000 – 2110 cm^{-1} , a coordenação do tiocianato ocorreu de duas maneiras, em ponte e terminal, sendo que a coordenação de modo terminal é via átomo de nitrogênio.

A comparação entre os compostos $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ (1), que possui geometria octaédrica distorcida e $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$ (10), com geometria tetraédrica distorcida, é oportuna, visto que ambos foram sintetizados a partir dos mesmos reagentes, alterando-se apenas o ligante nitrogenado. A diferença quanto à coordenação do tiocianato possivelmente foi devido ao fato de que o ligante ted tem a estrutura de um biciclo, provocando assim um maior impedimento estérico e conseqüentemente uma alteração na geometria ao redor do centro metálico no polímero.

Um outro aspecto interessante foi a presença do ânion nitrato nos compostos (3) e (12), em que a sua coordenação ao centro metálico se deu em ponte via átomos de oxigênio que juntamente com o cianato propiciou a formação de espécies poliméricas com geometria octaédrica ao redor do centro metálico.

Os dados revelaram que em todos os compostos sintetizados, ocorre a formação de redes poliméricas proporcionando-lhes uma possível aplicabilidade, principalmente como sensores de moléculas orgânicas, visto que tais polímeros possuem cavidades hospedeiras capazes de alojar moléculas hóspedes, fato este confirmado pelas estruturas dos monocristais $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-bpe})]_n$ (8) e $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-bpe})]_n$ (9). As cavidades presentes nos compostos (8) e (9) possuem formas e tamanhos distintos, porém estas características podem ser controladas dependendo do ligante nitrogenado escolhido, visto que este atua como uma molécula espaçadora entre dois centros metálicos.

É marcante ressaltar que nestes polímeros de coordenação, a dimensão da cavidade formada pode ser controlada dependendo do ligante nitrogenado escolhido. Este aspecto é evidente comparando-se os compostos (3) e (12). Nota-se que o composto (3) apresenta uma geometria octaédrica ao redor do centro metálico e o ligante bpe por conter dois anéis piridínicos separados por um grupo etileno, confere-lhe portanto cavidades maiores, enquanto que em (12), apesar do composto também ser octaédrico, o ligante nitrogenado utilizado foi a ted que por possuir uma estrutura menos extensa, forma cavidades menores.

A exposição dos compostos $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6) e $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-ted})]_n$ (11) a vapores de n-butilamina revelou a sensibilidade quanto à mudança de cor, bem como a reversibilidade do composto (6) e a irreversibilidade do composto (11) após a exposição.

No caso do composto (6), de cor verde, foi verificada uma mudança para azul sendo que esta última permanece quando o vapor de n-butilamina é retirado, tornando o processo irreversível. Já o composto (11), que é marron, torna-se verde após a exposição ao vapor e muito lentamente retorna à sua coloração original quando o vapor é retirado. Mas este processo de reversibilidade do composto (11) é acelerado quando ele é submetido a um aquecimento.

Estes aspectos permitem concluir que a n-butilamina, presente no composto (10), não está coordenada ao centro metálico e sim participando de alguma interação mais fraca ou apenas está presente nas possíveis cavidades formadas por este composto.

Considerando os interessantes resultados obtidos com relação ao fenômeno vapocrômico, será importante realizar a exposição utilizando diferentes vapores a fim de fazer uma melhor avaliação quanto a sensibilidade e, principalmente, à seletividade que cada composto apresenta.

6. REFERÊNCIAS

- 1 HARDIE, M. J. Hydrogen bonded network structures constructed from molecular hosts. **Struct. Bond.**, v. 111, p. 139-174, 2004.
- 2 BRAGA, D.; MAINI, L.; POLITO, M.; GREPIONI, F. Hydrogen bonding interactions between ions: a powerful tool in molecular crystal engineering. **Struct. Bond.**, v. 111, p. 1-32, 2004.
- 3 CLEGG, J. K. Di- and tri-nuclear copper(II) metallocycles: building blocks for supramolecular chemistry. **Aust. J. Chem.**, v. 59, n. 9, p. 660, 2006.
- 4 LEGENDRE, A. O.; ANDRADE, F. C.; ANANIAS, S. R.; MAURO, A. E.; NETTO, A. V. G.; SANTOS, R. H. A.; FERREIRA, J. G.; MARTINS, F. R. 3D hydrogen-bonded network built from copper(II) complexes of 1,3-propanediamine. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 17, n. 8, p. 1683-1688, 2006.
- 5 SOLDATOV, D. V.; ZANINA, A. S.; ENRIGHT, G. D.; RATCLIFFE, C. I.; RIPMEESTER, J. A. A new bridging chelating ligand for crystal engineering: synthesis, polymorphism, and two modes of assembly of 1,4-bis(3-phenyl-1,3-propanedionyl)benzene with metal cations resulting in either discrete or polymeric complexes. **Cry. Growth. Des.**, v. 3, n. 6, p. 1005-1013, 2003.
- 6 SOLDATOV, D. V.; SOKOLOV, I. E.; SUNIN`SKA, K. Molecular ladders based upon binuclear bis-chelate platforms. **J. Struct. Chem.**, v. 46, p. 158-164, 2005.
- 7 DANKERS, P. Y. W.; VAN LEEUWEN, E. N. M.; VAN GEMERT, G. M. L.; SPIERING, A. J. H.; HARMSSEN, M. C.; BROUWER, L. A.; JANSSEN, H. M.; BOSMAN, A. W.; VANLUYN, M. J. A.; MEIJER, E. W. Chemical and biological properties of supramolecular polymer systems based on oligocaprolactones. **Biomat.**, v. 27, n. 32, p. 5490-5501, 2006.
- 8 CHOWDHURY, H.; RAHAMAN, S. H.; GHOSH, R.; SARKAR, S. K.; FUN, H.; GHOSH, B. K. Synthesis and characterization of copper(II)-bis(pyridin-2-carbonyl)amine (pyca)-pseudohalide complexes: 2D superstructure formation through CH...O hydrogen bond and π ... π interaction in [Cu(pyca)Cl(NCO)]. **J. Molec. Struct.**, v. 826, n. 2/3, p. 170-176, 2007.
- 9 GODOY NETTO, A. V.; FREM, R. C. G.; MAURO, A. E.; SANTANA, A. M.; SANTOS, R. H. A. Self-assembly of Pd(II) pyrazolyl complexes to 1-D hydrogen-bonded coordination polymers. **Inorg. Chim. Acta**, v. 350, p. 252-258, 2003.
- 10 YNG, E. B.; ZHENG, Y. Q.; ZHANG, H. J. Syntheses, crystal structures and properties of two Cu(II) coordination polymers: Cu(C₃N₂H₄)₂(HL)₂ and Cu(C₃N₂H₄)₂L with C₃N₂H₄ = imidazole, H₂L = adipic acid. **J. Molec. Struct.**, v. 693, n. 1/3, p. 73-80, 2004.

- 11 DELGADO, F. S.; SANCHIZ, J.; RUIZ-PÉREZ, C.; LIORET, F.; JULVE, M. Design of high-dimensional copper(ii) malonate complexes with exo-polydentate n-donor ligands. **Inorg. Chem.**, v. 42, n. 19, p. 5938-5948, 2003.
- 12 HELLER, M.; TEICHERT, O.; SHELDRIK, W. S. Copper(I) pseudohalide coordination polymers containing macrocyclic methylcycloarsoxane (CH₃AsO)_n (n = 4, 5) or 1,7-dithia-18-crown-6 bridging units. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 631, n. 4, p. 709-714, 2005.
- 13 CHELLI, S.; MAJDOUB, M.; JOUINI, M.; AEIYACH, S.; MAUREL, F.; CHANE-CHING, K. I.; LACAZE, P. Host-guest complexes of phenol derivatives with β-cyclodextrin: an experimental and theoretical investigation. **J. Phys. Org. Chem.**, v. 20, n. 1, p. 30-43, 2007.
- 14 RAKOW, N. A.; SUSLICK, K. S. A calorimetric sensor array for odour visualization. **Nature**, v. 406, n. 6797, p. 710-713, 2000.
- 15 LEFEBVRE, J.; BATCHELOR, R. J.; LEZNOFF, D. B. Cu[Au(CN)₂]₂(DMSO)₂: golden polymorphs that exhibit vapochromic behavior. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, n. 49, p. 16117-16125, 2004.
- 16 TUCZEK, F.; BENSCH, W. Strong antiferromagnetic coupling in cis-μ-1,3-azide-bridge copper (II) dimers-trigonal-bipyramidal vs quadratic planar coordination with a nearly identical binucleating ligand system. **Inorg. Chem.**, v. 34, n. 6, p. 1482-1486, 1995.
- 17 MURPHY, B. P. Copper. **Coord. Chem. Rev.**, v. 124, n. 1/2, p. 63-105, 1993.
- 18 HATHAWAY, B. J. Copper. **Coord. Chem. Rev.**, v. 35, p. 211-252, 1981.
- 19 COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1980. p. 1396.
- 20 FORTEA, A. R.; ALEMANY, P.; ALVAREZ, S.; RUIZ, E.; JULVE, M. Exchange coupling in cyano-bridged homodinuclear cu(ii) and ni(ii) complexes: synthesis, structure, magnetism, and density functional theoretical study. **Inorg. Chem.**, v. 40, n. 23, p. 5868-5877, 2001.
- 21 HONG, C. S.; SON, S.; KOO, J.; LEE, Y. S.; KIM, Y.; DO, Y. Unusual ferromagnetic couplings in single end-to-end azide-bridged cobalt(ii) and nickel(ii) chain systems. **Chem. J. Germ.**, v. 7, n. 19, p. 4243-4252, 2001.
- 22 GOLUB, A. M.; KÖHLER, H.; SKOPENKO, V. V. **Chemistry of Pseudohalides**. New York: Elsevier, 1986. p. 479.

23 DORI, Z.; ZIOLO, R. F. Chemistry of coordinated azides **Chem. Rev.**, v. 73, n. 3, p. 247-254, 1973.

24 MAURO, A. E.; HADDAD, P. S.; ZOREL, H. E.; SANTOS, R. H. A.; ANANIAS, S. R.; MARTINS, F. R.; TARRASQUI, L. H. R. Mixed pseudohalide complexes of copper(II). Crystal and molecular structure of $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NCS})(\text{tmen})]_n$ and of $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NCO})(\text{tmen})]_2$ (tmen = N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine). **Trans. Met. Chem.**, v. 29, n. 8, p. 893-899, 2004.

25 HAN, S.; MANSON, J. L.; KIM, J.; MILLER, J. S. Weak ferromagnetism in a three dimensional manganese (II) azido complex $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy}(\text{N}_3\text{-}2))]_n$. **Inorg. Chem.**, v. 39, n. 18, p. 4182, 2000.

26 MARTÍN, S.; BARANDIKA, M. G.; LEZAMA, L.; PIZARRO, J. L.; SERNA, Z. E.; LARRAMENDI, J. I. R.; ARRIORTUA, M. I.; ROJO, T.; CORTÉS, R. Weak M(II)-azido-4,4'-bipy ferromagnets based on unusual diamondoid (M=Mn) and 2D arrays (M=Co, Ni). **Inorg. Chem.**, v. 40, n. 17, p. 4109-4115, 2000.

27 LUO, W. X.; YU, M. M.; ZHENG, L.; CUI, A. L.; KOU, H. Z. Poly $[\mu\text{-}4,4'\text{-bipyridine-di-}\mu\text{-isothiocyanato-copper(II)}]$. **Acta Cryst.**, v. E62, n. 10, p. m2532-2534, 2006.

28 CHOI, K. Y. Synthesis and characterization of copper(II) hexaazamacrotetracyclic complex with thiocyanate ligand. **J. Chem. Cryst.**, v. 35, n. 5, p. 419-423, 2005.

29 BOSE, D.; MOSTAFA, G.; BAILEY WALSH, R. D.; ZAWOROTKO, M. J.; GHOSH, B. K. Bimetallic complex of the type $[\text{Cu}(\text{tren})(\text{NCS})]_4[\text{Mn}(\text{NCS})_6]$: A hydrogen bonded network structure. **Polyhedron**, v. 25, n. 3, p. 663-670, 2006.

30 YOUNGME, S.; PHATCHIMKUN, J.; SUKSANGPANYA, U.; PAKAWATCHAI, C.; VAN ALBADA, G. A.; REEDIJK, J. Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray crystal structure and magnetic properties of dinuclear copper(II) complex with dual end-to-end and end-on cyanate bridges: $[\text{Cu}_2(\mu\text{-NCO-N,N}')_2(\text{NCO-N})_2(\text{dpyam})_2]$. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 8, n. 10, p. 882-885, 2005.

31 BATTEN, S. R.; JEFFERY, J. C.; WARD, M. D. Studies of the construction of coordination polymers using linear pyridyl-donor ligands. **Inorg. Chim. Acta**, v. 292, n. 2, p. 231-237, 1999.

32 PAK, Y.; WOODS, R. C.; PETERSON, K. A. A coupled cluster study of the structures, spectroscopic properties, and isomerization path of NCS- and CNS-. **J. Chem. Phys.**, v. 103, n. 21, p. 9304-9311, 1995.

33 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic chemistry**. 2nd ed. London: Oxford University Press, 1994. p. 215.

- 34 KOHOUT, J.; HVASTIJOVÁ, M.; GAZO, J. Cyanato-copper (II) complexes with nitrogen organic-ligands – preparation, properties and structure. **Coord. Chem. Rev.**, v. 27, n. 2, p. 141-172, 1978.
- 35 NAKAMOTO, K. **Infrared spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: John Wiley, 1986. p. 484.
- 36 EDWARDS, H. G. M.; LEWIS, I. R.; WEBB, N. A vibrational spectroscopic study of diammine diisocyanatocopper(II), $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{NH}_3)_2$. **J. Molec. Struct.**, v. 301, n. 1/3, p. 73-80, 1993.
- 37 KEENE, T. D.; HURSTHOUSE, M. B.; PRICE, D. J. 1,4-Diazoniabicyclo[2.2.2]octane aquabis(oxalato- $\mu_2\text{O}, \text{O}'$)cuprate(II) dihydrate. **Acta Cryst.**, v. E60, n. 4, p. m378-m380, 2004.
- 38 SEKI, K.; MORI, W. Syntheses and characterization of microporous coordination polymers with open frameworks. **J. Phys. Chem. B.**, v. 106, n. 6, p. 1380-1385, 2002.
- 39 MARINHO, M. V.; YOSHIDA, M. I.; GUEDES, K. J.; KRAMBROCK, K.; BORTOLUZZI, A. J.; HOERNER, M.; MACHADO, F. C.; TELES, W. M. Synthesis, crystal structure, and spectroscopic characterization of trans-bis[(μ -1,3-bis(4-pyridyl)propane)(μ -(3-thiopheneacetate-o))(3-thiopheneacetate-o)]dicopper(ii), $\{[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4 \mu\text{-(bpp)}_2]\}_n$: from a dinuclear paddle-wheel copper(ii) unit to a 2-d coordination polymer involving monatomic carboxylate bridges. **Inorg. Chem.**, v. 43, n. 4, p. 1539-1544, 2004.
- 40 KEENE, T. D.; HURSTHOUSE, M. B.; PRICE, D. J. Poly[methylamine- μ -oxalato-copper(II)]. **Acta Cryst.**, v. E62, n. 6, p. m1373-m1375, 2006.
- 41 ITO, K.; BERNSTEIN, H. J. The vibrational spectra of the formate, acetate and oxalate ions. **Can. J. Chem.**, v. 34, n. 2, p. 170-178, 1956.
- 42 ROBINSON, S. D.; UTTLEY, M. F. Complexes of platinum metals .2. carboxylato (triphenylphosphine) derivatives of ruthenium, osmium, rhodium and iridium. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, v. 18, p. 1912-1920, 1973.
- 43 VISINESCU, D.; ANDRUH, M.; MULLER, A.; SCHMIDTMANN, M.; JOURNAUX, Y. Design of molecular rectangles by using compartmental and exobidentate ligands. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 5, n. 1, p. 42-45, 2002.
- 44 DU, M.; LI, C.; ZHAO, X. Hierarchical regulated assembly of new metallosupramolecular networks based on metal thiocyanate and trans-1-(2-pyridil)-2-(4-pyridil)ethylene (bpe) via multiple interactions. **Cryst. Eng. Comm.**, v. 8, p. 552-562, 2006.

45 ZYUBINA, T. S.; RAZUMOV, V. F.; BRICHKIN, S. B.; ANISIMOV, V.; LIN, S. H.; MEBEL, A. M. Quantum-chemical study of crystal formation of supramolecular silver compounds with trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene and their electronic absorption spectra. **Z. Neorganic. Khim.**, v. 51, n. 6, p. 996-1011, 2006.

46 FRISCIC, T.; DRAB, D. M.; MACGILLIVRAY, L. R. A test for homology: Photoactive, crystalline assemblies involving linear templates based on a homologous series of phloroglucinols. **Org. Letters**, v. 6, n. 25, p. 4647-4650, 2004.

47 CARSON, B. R.; KENESSEY, G.; ALLAN, J. R.; LIPTAY, G. Thermal and structural studies of the chloro complexes of cobalt and copper with 2-amino-3-methylpyridine. **J. Therm. Anal.**, v. 44, n. 3, p. 739-743, 1995.

48 NAETHER, C.; JESS, L.; KOWALLIK, P. Synthesis, crystal structures and thermal properties of the new copper(I) pseudohalide coordination polymers Catena[(μ 2-thiocyanato-N,S)-(1-ethyl-2-methylpyrazine-N)]copper(I) and poly[(di- μ 2-thiocyanato-N,S)-(1-ethyl-2-methylpyrazine-N,N')]dicopper(I). **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 629, n. 12/13, p. 2144-2151, 2003.

49 SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; GODOY NETTO, A. V. de; MATTIOLI, M. P. D.; NOGUEIRA, V. M.; LUCCA NETO, V. A. de. Thermal behavior of copper(II) pseudohalide complexes containing bidentate amines. **J. Therm. Anal. Cal.**, v. 69, n. 2, p. 455-464, 2002.

50 KABESOVA, M.; PIRSKIJ, J.; DUNAJ-JURCO, M. Thermal properties of thio- and selenocyanatocopper(II) complexes with bipyridine and phenanthroline. **J. Therm. Anal.**, v. 34, n. 5/6, p. 1349-1358, 1988.

51 KROMP, T.; SHELDRIK, W. S.; NATHER, C. Network motifs and thermal properties of copper(I) halide and pseudohalide coordination polymers with 1,7- and 4,7-phenanthroline. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 629, n. 1, p. 45-54, 2003.

52 GRIMES, S. M.; LATEEF, H.; JAFARI, A. J.; MEHTA, L. Studies of the effects of copper, copper(II) oxide and copper(II) chloride on the thermal degradation of poly(vinyl chloride). **Polym. Deg. Stab.**, v. 91, n. 12, p. 3274-3280, 2006.

53 DUVAL, C. Sur la stabilite thermique des etalons analytiques .7. **Anal. Chim. Acta.**, v. 20, n. 3, p. 263-267, 1959.

54 BELLINI, J. V.; PINEDA, E. A. G.; ROCHA, R. A.; PONZONI, A. L. L.; PAESANO, A. Thermoelectrical and thermal analyses of copper(II) acetate monohydrate ZnO-matrix composite powder obtained by freeze-drying. **Therm. Acta.**, v. 441, n. 2, p. 111-115, 2006.

- 55 AKIYOSHI, M.; YAMAGUCHIYA, N.; NAKAMURA, H. Thermal behavior of various metal complex nitrates (V). Co complex nitrates. **S. Tech. Energ. Mat.**, v. 64, n. 2, p. 61-67, 2003.
- 56 SUJITTRA, Y.; PHATCHIMKUN, J.; SUKSANGPANYA, U.; PAKAWATCHAI, C.; VAN ALBADA, G. A.; QUESADA, M.; REEDIJK, J. A new unique tetranuclear Cu(II) compound with double bridging thiocyanate anions: Synthesis, X-ray structure and magnetism of $[\text{Cu}_4(\mu\text{-}1,3\text{-NCS})_6(\text{dpyam})_4(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (dpyam = di-2-pyridylamine). **Inorg. Chem. Commun.**, v. 9, n. 2, p. 242-247, 2006.
- 57 HATHAWAY, B. J.; TOMLINSON, A. A. G. Copper(II) ammonia complexes. **Coord. Chem. Rev.**, v. 5, n. 1, p. 1-43, 1970.
- 58 WAGNER, E. L. Calculated bonding in pseudohalide anions and their hydracids. **J. Chem. Phys.**, v. 43, n. 8, p. 2728-2735, 1965.
- 59 BLAKE, A. J.; BROOKS, N. R.; CHAMPNESS, N. R.; CREW, M.; HANTON, L. R.; HUBBERSTEY, P.; PARSONS, S.; SCHRODER, M. Two and three dimensional CuSCN coordination networks including new CuSCN structural motifs. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, v. 16, p. 2813-2817, 1999.
- 60 CORTÉS, R.; URTIAGA, M. K.; LEZAMA, L.; LARRAMENDI, J. I. R.; ARRIORTUA, M. I.; ROJO, T. Synthetic strategy, magnetic and spectroscopy properties of terpyridine complexes $[\text{Cu}(\text{TERPY})\text{X}(\text{H}_2\text{O})\text{N}]\text{Y}$ (X= NCO, SCN or N₃ – N=0 or 1 – Y= NO₃ or PF₆) Crystal structures of the azidenitrate and azidenhexafluoro-phosphate. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, v. 24, p. 3685-3694, 1993.
- 61 GOHER, M. A. S.; ESCUER, A.; MAUTNER, F. A.; AL-SALEM, N. A. Synthesis, spectral, magnetic and crystal structural characterization of two new copper(II) azido complexes: catena- $[\mu(\text{N}_3)\text{Cu}(\text{pyridine})_3]_n(\text{PF}_6)_n$ and dimeric $[\text{Cu}(4\text{-ethylpyridine})(\text{N}_3)_2]_2$. **Polyhedron**, v. 20, n. 24/25, p. 2971-2977, 2001.
- 62 FERLAY, S.; FRANCESE, G.; SCHMALLE, H. W.; DECURTIS, S. A new bidimensional compound containing (μ -thiocyanate)(bpy) copper(II) molecules: synthesis, crystal structure and magnetic properties of $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{NCS})_2]_n$ (bpy = 2,2'-bipyridyl). **Inorg. Chim. Acta.**, v. 286, n. 1, p. 108-113, 1999.
- 63 GROVE, H.; JULVE, M.; LLORET, F.; KRUGER, P. E.; TÖRNROOS, K. W.; SLETTEN, J. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of copper(II) polynuclear and dinuclear compounds with 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine (dpp) and pseudohalide as ligands. **Inorg. Chim. Acta.**, v. 325, n. 1/2, p. 115-124, 2001.

64 WANG, Q.; JIA, X.; LIAO, D.; YAN, S.; CHENG, P.; YANG, G.; REN, H.; JIANG, Z. A binuclear copper(II) complex with two symmetric end-on azido bridges. synthesis, spectroscopy, crystal structure and magnetism. **Trans. Metal Chem.**, v. 31, n. 4, p. 434-440, 2006.

65 LEVER, A. B. P. **Inorganic electronic spectroscopy**. 2nd ed. New York: Elsevier, 1984. p. 567.

66 SERNA, Z. E.; CORTÉS, R.; URTIAGA, M. K.; BARANDIKA, M. G.; LEZAMA, L.; ARRIORTUA, M. I.; ROJO, T. Investigation of the CuII/NCS-/dpk reaction system in CH₃OH [dpk = Di(2-pyridyl) ketone]: isolation, structural analysis and magnetic properties of a dimer and a 1d polymer with the same empirical formula [Cu(NCS)₂(dpk.CH₃OH)]. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v. 3, p. 865-872, 2001.

67 DE MUNNO, G.; LOMBARDI, M. G.; JULVE, M.; LLORET, F.; FAUS, J. Crystal structures and magnetic properties of uniform and alternating azido-bridged (2,2'-bipyridyl)copper(II) chains. **Inorg. Chim. Acta**, v. 282, p. 82-89, 1998.

68 CURTIS, N. F.; CURTIS, Y. M. Some nitrate-amine nickel(II) compounds with monodentate and bidentate nitrate ions. **Inorg. Chem.**, v. 4, n. 6, p. 804-809, 1965.

69 HEDWIG, G. R.; LOVE, J. L.; POWEL, H. J. K. Electronic absorption spectra for Copper (II) polyamine complexes. **Aust. J. Chem.**, v. 23, n. 5, p. 981, 1970.

70 LEE, Y.; KIM, Y.; JUNG, H.; KIM, Y.; CHOI, S. Copper(II) oxyanion complexes derived from sparteine copper(II) dinitrate: Synthesis and characterization of 4- and 5-coordinate copper(II) complexes. **Bullet. Kor. Chem. Soc.**, v. 23, n. 3, p. 404-412, 2002.

71 STUART, B. R.; JOHN, J. C.; MICHAEL, W. R. Studies of the construction of coordination polymers using linear pyridyl-donor ligands. **Inorg. Chim. Acta**, v. 292, n. 2, p. 231-237, 1999.

72 SONG, Y.; XU, Y.; WANG, T. W.; WANG, Z. X.; YOU, X. Z. Synthesis, structure and magnetic properties of a 2D cyano-bridged mixed-valence CuII/CuI₂ assembly containing ladder-like chain. **J. Molec. Struct.**, v. 788, n. 1/3, p. 206-210, 2006.

73 SILVERSTEIN, R. M. **Spectrometric identification of organic compounds**. 4th ed. New York: John Wiley and Sons, 1963. p. 310.

74 WEISS, R.; JANSEN, G.; BOESE, R.; EPPLE, M. Crystal structure and thermochemical reactivity of an unusual copper complex that contains copper in four different coordination geometries. **Dalt. Trans.**, v. 15, p. 1831-1835, 2006.

75 BELOGLAZKINA, E. K.; VATSADZE, S. Z.; MAJOUGA, A. G.; FROLOVA, N. A.; ROMASHKINA, R. B.; ZYK, N. V.; MOISEEVA, A. A.; BUTIN, K. P. Synthesis and electrochemical study of complexes of 2-methylthio-5-(pyridylmethylidene)-3,5-dihydro-4H-imidazol-4-ones with transition metals (Co, Ni, and Cu). Molecular structures of CuLL1Cl₂ (L1 = (5Z)-2-methylthio-3-phenyl-5-(α -pyridylmethylidene)-3,5-dihydro-4H-imidazol-4-one) and CoLL2Cl₂ (L2 = (5Z)-3-methyl-2-methylthio-5-(α -pyridylmethylidene)-3,5-dihydro-4H-imidazol-4-one). **Rus. Chem. Bull.**, v. 54, n. 12, p. 2771-2782, 2005.

76 MUNAKATA, M.; HAN, J.; NABEI, A.; KURODA-SOWA, T.; MAEKAWA, M.; SUENAGA, Y.; GUNJIMA, N. Syntheses, structures and photochromism of two novel copper(II) complexes with 1,2-bis(2'-methyl-5'-(2''-pyridyl)-3'-thienyl)perfluorocyclopentene. **Polyhedron.**, v. 25, n. 18, p. 3519-3525, 2006.

77 ADAMS, D. M. **Metal ligand and related vibrations**. London: Spottiswoode, Ballantyne and Co. LTD., 1967. p. 44.

78 AGUIRRE, M. C.; BORRAS, J.; CASTINEIRAS, A.; GARCIA-MONTEAGUDO, J. M.; GARCIA-SANTOS, I.; NICLOS, J.; WEST, D. X. Synthesis, characterization, and properties of some copper(II) complexes of 2-pyridineformamide thiosemicarbazone (HAm4DH). **Eur. J. Inorg. Chem.**, n. 6, p. 1231-1244, 2006.

79 BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; LUQUE, A.; GARCIA-COUCERO, U.; GARCIA-TERÁN, J. P.; ROMÁN, P. Supramolecular architectures and magnetic properties of coordination polymers based on pyrazinedicarboxylato ligands showing embedded water clusters. **Inorg. Chem.**, v. 45, n. 14, p. 5367-5382, 2006.

80 ZHAO, J. S.; ZHANG, R. L.; YANG, S. Y.; NG, S. W. Tetra- μ -acetato-bis[aquacopper(II)] 4,5-diazafluoren-9-one (1/2). **Acta Cryst.**, v. E(60), n. 3, p. m264-m266, 2004.

81 GARCIA-COUCERO, U.; CASTILLO, O.; LUQUE, A.; GARCIA-TERÁN, J. P.; BEOBIDE, G.; ROMÁN, P. One-dimensional oxalato-bridged metal(II) complexes with 4-amino-1,2,4-triazole as apical ligand. **Eur. J. Inorg. Chem.**, n. 20, p. 4280-4290, 2005.

82 GHOSH, S. K.; RIBAS, J.; BHARADWAI, P. K. Characterization of 3-d metal-organic frameworks formed through hydrogen bonding interactions of 2-d networks with rectangular voids by coii- and nihi-pyridine-2,6-dicarboxylate and 4,4'-bipyridine or 1,2-di(pyridyl)ethylene. **Cryst. Growth Des.**, v. 5, n. 2, p. 623-629, 2005.

83 MOON, D.; LAH, M. S. Size and shape selectivity of host networks built based on tunable secondary building units. **Inorg. Chem.**, v. 44, n. 6, p. 1934-1940, 2005.

84 GARCIA-COUCERO, U.; CASTILLO, O.; LUQUE, A.; GARCIA-TERAN, J. P.; BEOBIDE, G.; ROMAN, P. Rational design of 2d magnetic metal-organic coordination polymers assembled from oxalato and dipyridyl spacers. **Cryst. Growth Des.**, v. 6, n. 8, p. 1839-1847, 2006.

85 ETAIW, S.; EL-ZARIA, M.; IBRAHIM, M.; EL-DIN, A. Supramolecular self assembly of $[Cu(CN)_4]^{3-}$ ions with cationic $\{PH_3Sn^+\}$ nits in the presence of neutral bidentate ligands. **Phosp. Sulf. Silic. Rel. Elem.**, v. 181, n. 4, p. 723-736, 2006.

86 LI, Z. G.; XU, J. W.; JIA, H. Q.; HU, N. H. Poly[di- μ -3-chloro- μ -2-trans-1,2-di-4-pyridylethylene-dicopper(I)]: a two-dimensional organic-inorganic hybrid constructed from linear CuCl clusters and bridging ligands. **Acta Cryst.**, v. C62, n. 5, p. m205-m207, 2006.

87 WRZESZCZ, G.; DOBRAZANSKA, L.; GRODZICKI, A.; ROZPLOCH, F. Synthesis and characterization of new thiocyanato bridged complexes with the general formula $[MLn]_3[Cr(NCS)_6]_2 \cdot mH_2O$, where M = Cu(II), Ni(II), Co(II); L = various substituted imidazoles. **Pol. J. Chem.**, v. 77, n. 2, p. 147-156, 2003.

88 GOUGE, E. M.; GELDARD, J. F.; SINN, E. Relation between the structure and spectra of pseudotetrahedral CuN_4 complexes and the crystal structure of $[CuL_2](ClO_4)_2$, L = 2-pyridyl-2-pyrimidylamine. **Inorg. Chem.**, v. 19, n. 11, p. 3356-3359, 1980.

89 EL FALLAH, M. S.; BADIYINE, F.; VICENTE, R.; ESCUER, A.; SOLANS, X.; FONT-BARDIA, M. A new 2D network built from potassium sandwiches $\{K[CuI_3(bdap)_3]_2\}$ and $\{(\mu-1,3-SCN)_3CuI(NCS)\}$ anions: structure and magnetic behaviour. **Chem. Commun.**, v. 29, p. 3113-3115, 2006.

90 GAO, L.; ZHAO, B.; LI, G.; SHI, Z.; FENG, S. Mixed solvothermal synthesis and X-ray characterization of a layered copper coordination polymer, $Cu(H_2O)(1,3-BDC) \cdot H_2O$ (BDC = benzenedicarboxylate). **Inorg. Chem. Commun.**, v. 6, n. 9, p. 1249-1251, 2003.

91 KOZAI, N.; MITAMURA, H.; FUKUYAMA, H.; ESAKA, F.; KOMARNENI, S. Synthesis and characterization of nickel-copper hydroxide acetate, $NiCu(OH)_3 \cdot 1(OCOCH_3) \cdot 0.9 \cdot 0.9H_2O$. **Mic. Mes. Mat.**, v. 89, n. 1/3, p. 123-131, 2006.

92 LI, D.; DENG, X.; DAI, H.; ZHANG, W. Kinetic studies on thermal decomposition of copper acetate. **Beij. Shif. Dax. Xueb.**, v. 29, n. 2, p. 219-223, 1993.