

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

CAMPUS DE ARARAQUARA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Novas Espécies Moleculares e Supramoleculares de Cobre (II)
Contendo Aminas Bidentadas: Síntese, Caracterização Estrutural e
Investigação do Comportamento Vapocrômico**

ALEXANDRE DE OLIVEIRA LEGENDRE

Tese de Doutorado

2009

ALEXANDRE DE OLIVEIRA LEGENDRE

**Novas Espécies Moleculares e Supramoleculares de Cobre (II)
Contendo Aminas Bidentadas: Síntese, Caracterização Estrutural e
Investigação do Comportamento Vapocrômico**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Vânia Martins Nogueira

**Araraquara
2009**

FICHA CATALOGRÁFICA

L511n	Legendre, Alexandre de Oliveira Novas espécies moleculares e supramoleculares de cobre (II) contendo aminas bidentadas : síntese, caracterização estrutural e investigação do comportamento vapocrômico / Alexandre de Oliveira Legendre. - Araraquara : [s.n], 2009 135 f. : il. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Antonio Eduardo Mauro Co-orientadora: Vânia Martins Nogueira 1. Compostos de coordenação. 2. Química supramolecular. 3. Complexos de cobre (II). 4. Diaminas. 5. Pseudohaletos. I. Título.
-------	---

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

CURRICULUM VITAE

Dados pessoais

Nome: Alexandre de Oliveira Legendre

Endereço: Av. Barroso, nº 251 – Centro

Araraquara, São Paulo

CEP 14801 – 160

Telefone: (16) 3336-0899

(16) 9169-8584

e-mail: aolegendre@yahoo.com.br

Formação Acadêmica

2000 – 2003 Bacharelado em Química

Universidade de São Paulo – USP, São Carlos - SP, Brasil

2005 – 2008 Licenciatura em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho –
UNESP, Araraquara - SP, Brasil

2004 – 2009 Doutorado em Química – Área de Concentração: Inorgânica

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho –
UNESP, Araraquara - SP, Brasil

Produção Bibliográfica

OLIVEIRA, H. P. M.; JUNIOR, A. M.; LEGENDRE, A. O.; GEHLEN, M. H.

Transferência de energia entre corantes catiônicos em sistemas homogêneos.

Química Nova, v. 26, n. 4, p. 564-569, 2003.

CAIRES, A. C. F.; MAURO, A. E.; MORO, A. C.; LEGENDRE, A. O.; ANANIAS, S. R. Síntese e emprego do ciclometalado $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)]$ em processos catalíticos envolvendo a N-carbonilação redutiva de nitroarenos a carbamatos e na síntese de derivados da uréia. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 750-754, 2006.

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. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 8, p. 1683-1688, 2006.

LEGENDRE, A. O.; CORREA, J. R. A.; BANNACH, G.; MAURO, A. E.; IONASHIRO, M. An investigation on the thermal behavior of heterobimetallic species containing copper (II) and tetracyanopalladate(II). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 779-782, 2007.

LEGENDRE, A. O.; MAURO, A. E.; FERREIRA, J. G.; ANANIAS, S. R.; SANTOS, R. H. A.; NETTO, A. V. G. A 2D coordination polymer with brick-wall network topology based on the $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{pn})]$ monomer. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 10, n. 7, p. 815-820, 2007.

MORO, A. C.; MAURO, A. E.; ANANIAS, S. R.; STEVANATO, A.; LEGENDRE, A. O. Mono- and dinuclear palladium (II) compounds containing N,S donor ligands. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 721-724, 2007.

TREU-FILHO, O.; PINHEIRO, J. C.; COSTA, E. B.; FERREIRA, J. E. V.; FIGUEIREDO, A. F.; KONDO, R. T.; DE LUCCA-NETO, V. A.; SOUZA, R. A.; LEGENDRE, A. O.; MAURO, A. E. Experimental and theoretical study of the compound $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{imz})]$. **Journal of Molecular Structure**, v. 829, n. 1-3, p. 195-201, 2007.

LEGENDRE, A. O.; MAURO, A. E.; NOGUEIRA, V. M.; CASTELLANO, E. E. Hydrothermal synthesis and crystal structure of a copper (II) coordination polymer with bridging dicarboxylate and diamine ligands. **Analytical Sciences**, v. 24, n. 5, p. x69-x70, 2008.

LEGENDRE, A. O.; MAURO, A. E.; OLIVEIRA, M. A. R.; GAMBARDELLA, M. T. P.
A three-dimensional network constructed from the assembly of 1,3-diaminopropane-
-copper(II) and tetracyanopalladate(II) moieties. **Inorganic Chemistry
Communications**, v. 11, n. 8, p. 896-898, 2008.

MORO, A. C.; MAURO, A. E.; LEGENDRE, A. O.; NETTO, A. V. G.; CASTELLANO,
E. E. Crystal and molecular structure of dinuclear palladium (II) complex containing
nitrogen and phosphorus donor ligands, $[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-ted})]$. **Analytical
Sciences**, v. 24, n. 7, p. x149-x150, 2008.

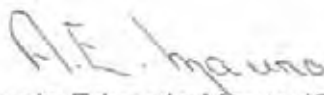
SIQUEIRA, A. B.; LEGENDRE, A. O.; ELLENA, J. A.; MAURO, A. E.; IONASHIRO,
M. Crystal and supramolecular structures of dysprosium(III) 2-methoxybenzoate
tetrahydrate. **Analytical Sciences**, v. 24, n. 11, p. x271-x272, 2008.

ALEXANDRE DE OLIVEIRA LEGENDRE

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 16 de fevereiro de 2009.

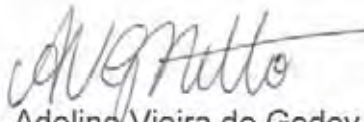
BANCA EXAMINADORA



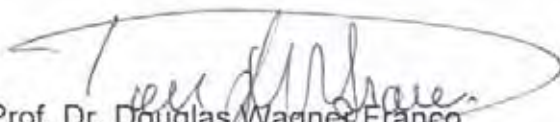
Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



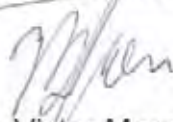
Prof. Dr. Massao Ionashiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Adelino Vieira de Godoy Netto
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Douglas Wagner Franco
Instituto de Química – USP, São Carlos



Prof. Dr. Victor Marcelo Deflon
Instituto de Química – USP, São Carlos

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, João e Célia, e à minha tia Lela, por tudo.

Ao meu grande amigo Thiago: 25 anos de amizade!

À minha madrinha e amiga Maria Cecília.

Aos meus amigos Cráudio, Régis, Lucas, Morcego e Luigi.

A todos os meus professores, especialmente Eliana, Francisco, Kiko, Teroça, Cal, David e, novamente, minha mãe.

Ao Mauro, pela orientação e amizade durante esta jornada.

Ao Oséas, à Teresa e ao Paulo por me incentivarem pela química desde a infância.

À Thayz e ao Pipoca, por aliviarem minha carga de trabalho nas disciplinas da licenciatura durante estes dois últimos anos.

Mais uma vez ao Lucas Tienne, pela valiosa ajuda com o projeto do reator.

Ao pessoal do LATIG: Massao, Elias, Gilbert, Adriano, Emanuel, Claudião, Locatelli, Patrícia e Bia.

Aos colegas de laboratório Adelino, Adriana, Adriano dos Santos, Adriano Akita, Alessandra, Amadeu, Antonio, Carol, Congo, Cristiana, Filipe, Francisco, Gislaine, Iolanda, Irene, Janaína, João Régis, Ju Rodrigues, Ju Souza, Katinha, Lidervan, Natália, Oswaldo, Patrícia, Pedro, Pikachu, Rafael, Renato, Rodrigo, Sahra, Sandrinha, Silmar, Sugera, Talita, Tiago e Thiago, não somente por terem me ajudado sempre que precisei, mas principalmente pelos agradáveis momentos de descontração. Valeu pela carona, Antonio!

Aos colegas da pós-graduação: André, Anne, Cíntia, Daniel, Fernando, Lisinéia, Marcelo, Mariele, Silvana, Sônia, Vegner e Vanessa.

A todos os funcionários do Instituto de Química pelo suporte.

À Capes pela bolsa de estudo concedida.



Sanchez: Você é um sonhador.

Colombo: Olhe lá fora. O que você vê?

Sanchez: Vejo torres, vejo palácios, campanários. Vejo a civilização! E vejo pináculos que alcançam os céus.

Colombo: Todos criados por pessoas como eu. Não importa por quanto tempo você viver, Sanchez, há uma coisa que nunca mudará entre nós: eu fiz, você não.

RESUMO

Este trabalho contempla a síntese e caracterização estrutural de compostos de coordenação de cobre (II) contendo as aminas 1,3-diaminopropano, 1,2-diaminoetano, trietilenodiamina e *trans*-1,2-bis(4-piridil)eteno e os ligantes aniônicos cloro, azida, tiocianato, cianato, tetracianopaladato(II) e 4,4'-oxibisbenzoato. Foram preparados 12 complexos inéditos, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$, $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$, $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$, $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$, $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$, $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_4(\mu\text{-ted})]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$ e $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$, e suas estruturas foram propostas com base em medidas de análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica e, quando possível, difração de raios X de monocristal. Além destes, foram sintetizados os compostos conhecidos $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{pn})_2]$ e $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})_2]_n$, com o objetivo de investigar seus comportamentos térmicos e compará-los com os de outros compostos que apresentam os mesmos ligantes.

Os dados espectroscópicos e analíticos apontaram para estruturas bi- ou polinucleares, exceto pelo cocrystal $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$, que apresenta duas unidades mononucleares independentes.

O comportamento térmico dos compostos foi estudado por termogravimetria e análise térmica diferencial. Apesar de não terem sido obtidos intermediários estáveis durante a termodecomposição dos complexos, a existência do composto $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$, posteriormente preparado por via úmida, foi sugerida com base na análise da curva TG do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$.

O complexo $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ apresentou comportamento vapocrômico, com alteração de cor alaranjada para verde, quando exposto a amônia e a n-butilamina, tendo sido possível isolar e caracterizar os produtos das reações.

Palavras-chave: cobre (II), química supramolecular, diaminas, pseudohaletos.

ABSTRACT

This research deals with the synthesis and structural characterization of some copper (II) coordination compounds containing the amines 1,3-diaminopropane, 1,2-diaminoethane, triethylenediamine and *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethene and the anionic ligands chloro, azide, thiocyanate, cyanate, tetracyanopalladate(II) and 4,4'-oxybisbenzoate. Twelve new complexes were prepared, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$, $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$, $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_2$, $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$, $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$, $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$, $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_4(\mu\text{-ted})]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$ and $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$, and their structures were proposed based on elemental analysis, infrared vibrational spectroscopy, electronic spectroscopy and, when possible, single-crystal X-ray diffraction measurements. Besides these compounds, the known ones $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{pn})_2]$ and $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})_2]_n$ were prepared in order to have their thermal behaviors studied and compared with the other compounds containing the same ligands.

The analytical and spectroscopic data pointed to bi- and polynuclear structures, except for the cocrystal $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$, which presents two mononuclear independent units.

The thermal behavior of the compounds was studied by thermogravimetry and differential thermal analysis. Although we did not obtain stable intermediated compounds during the thermal decomposition of the complexes, the existence of the compound $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$, which was prepared afterwards by wet way, was suggested based on the analysis of the TG curve of $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$.

The complex $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ displayed a vapochromic behavior by altering its colour from orange to green when exposed to ammonia and n-butylamine vapours, being that the reaction products could be isolated and characterized.

Keywords: copper (II), supramolecular chemistry, diamines, pseudohalides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Geometrias ao redor do cobre (II): a) tetraédrica; b) quadrado planar; c) bipirâmide de base quadrada; d) bipirâmide trigonal; e) octaédrica.	18
Figura 2 Estrutura do composto $[\text{Cu}(\text{8-Oq})_2]$	19
Figura 3 Representação de uma lamela do clatrato de Hofmann $[\text{Cu}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}(\text{NH}_3)_2]_n$	20
Figura 4 Cavidades do composto $[\text{Cu}_2(\text{pnbz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ocupadas por moléculas de acetona.	21
Figura 5 Cavidades do composto $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{bpant})_2]_n$ nas quais são alojados nitrobenzeno ou benzonitrila. Os ânions (NO_3^-) são omitidos.	22
Figura 6 Retângulos moleculares formados por cobre (II), pirazina e 4,4'-bipiridina. Os ânions $[\text{PF}_6]^-$ são omitidos.	23
Figura 7 Estrutura do composto $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bbz})_2(\text{ted})]_n$	24
Figura 8 Estrutura porosa do $[\text{Cu}(\text{tf})]_n$	24
Figura 9 Estrutura cristalina do composto $\{[\text{Cu}_2(\text{bz})_4(\text{pz})]_n \cdot 3(\text{CO}_2)\}_n$	25
Figura 10 Acomodação de acetileno nos poros do composto $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pz})]_n$. As esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio que interagem com os hidrogênios do acetileno, representado em verde.	26
Figura 11 Fenômeno vapocrômico exibido pelo composto $[\text{Cu}(\text{tfp})]$	27
Figura 12 Cores apresentadas pelo composto $[\text{Cu}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2(\text{dmsO})_2]$ quando exposto a vapores dos seguintes solventes: a) dimetilsulfóxido; b) água; c) acetonitrila; d) dimetilformamida; e) dioxano; f) piridina; g) amônia.	27
Figura 13 Representação da estrutura polimérica do composto $\{[\text{Cu}(\text{bhnq})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\}_n$ (a) e do mesmo contendo moléculas de etanol e água ocluídas dentro dos canais de sua estrutura (b).	28
Figura 14 Fenômeno vapocrômico observado no composto $\{[\text{Cu}(\text{bhnq})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\}_n$. As moléculas de solvente são omitidas.	29
Figura 15 Complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{mfcib})]$ utilizado na determinação de citrato.	29
Figura 16 Estrutura do complexo $[\text{Cu}_4(\mu\text{-OH})_2(\text{pmpf})_4](\text{ClO}_4)_2$	30
Figura 17 Estrutura quadrado planar exibida pelo composto $[\text{Cu}(\text{deatbo})_2]$	30
Figura 18 Possíveis modos de coordenação do ligante azido: a) terminal ; b) ponte 1,1 (<i>end-on</i>); c) ponte 1,3 (<i>end-to-end</i>).	32
Figura 19 Estrutura do polímero $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{pyno})]$ mostrando a coordenação do grupo azido em ponte 1,1.	32
Figura 20 Estrutura do polímero $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{py})_2]_n$, contendo grupos azido coordenados tanto em ponte 1,1 como em ponte 1,3.	33
Figura 21 Composto $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{pn})]_2$ contendo grupos azido terminais e em ponte 1,1.	33
Figura 22 Reação de adição 1,3-dipolar do ânion azida com CS_2	34
Figura 23 Estrutura do composto $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{tea})](\text{NO}_3)$	34
Figura 24 Modos de coordenação do ligante cianato: a) terminal; b) ponte N,N (<i>end-on</i>); c) ponte N,O (<i>end-to-end</i>).	35

Figura 25 Estrutura do composto $[\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{pn})_2]$ contendo grupos cianato coordenados terminalmente e em ponte <i>end-on</i>	35
Figura 26 Estrutura do composto $[\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{tmeda})]_2$ contendo grupos cianato coordenados terminalmente e em ponte <i>end-to-end</i>	36
Figura 27 Ligante 3,5-dimetil-1-carbamoilpirazolato coordenado ao cobre, formado pela reação do íon cianato com 3,5-dimetilpirazol.....	36
Figura 28 Modos de coordenação do ligante tiocianato: a) N-terminal; b) S-terminal; c) ponte-N,N; d) ponte-N,S.....	37
Figura 29 Estrutura do composto $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{ttcn})]$	38
Figura 30 Estrutura do composto $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{imz})_2]_n$	38
Figura 31 Modos de coordenação do ligante cianeto: a) terminal; b) ponte.....	39
Figura 32 Estrutura trinuclear do complexo $[\text{Cu}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2(\text{dap})_2]$ contendo um centro de cobre (II) e dois centros de prata (I).....	39
Figura 33 Estrutura do complexo $[\text{Cu}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2(\text{pn})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]$, constituída de cátions dinucleares $[\text{Cu}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2(\text{pn})_2]^+$ e ânions $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	40
Figura 34 Estrutura do composto $\{[\text{Cu}(\text{Hpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	40
Figura 35 Estrutura do $[\text{Zn}_2(\text{CO}_3)\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	41
Figura 36 Alguns tipos de ligações hidrogênio: a) linear; b) angular; c) bifurcada pelo doador; d) bifurcada pelo aceptor; e) trifurcada.....	42
Figura 37 Anel (a) e cadeia (b) supramoleculares formados pelas ligações hidrogênio em ácidos carboxílicos.....	42
Figura 38 Exemplos de padrões de ligações hidrogênio.	43
Figura 39 Reator utilizado para a síntese hidrotérmica do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	53
Figura 40 Espectro no IV do $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$, em KBr.....	57
Figura 41 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$ em metanol ($3,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).	58
Figura 42 Espécie $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2]$ contida no cocrystal. Elipsóides a 30 % de probabilidade.	59
Figura 43 Espécie $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$ contida no cocrystal. Elipsóides a 30 % de probabilidade.	59
Figura 44 Ilustração dos anéis intermoleculares formados na unidade assimétrica do cocrystal. Elipsóides a 30 % de probabilidade.	63
Figura 45 Anel supramolecular formado entre 1 e 2 . Elipsóides a 30 % de probabilidade. Operação de simetria: i $[-x+1, -y, -z]$	63
Figura 46 Anel supramolecular formado por duas moléculas de 1 adjacentes. Elipsóides a 30 % de probabilidade. Operação de simetria: ii $[-x+1, -y-1, -z]$	64
Figura 47 Empacotamento cristalino do cocrystal $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$	64
Figura 48 Padrões de ligações hidrogênio encontradas no cocrystal $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$	65
Figura 49 Espectro no IV do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$, em KBr.....	65
Figura 50 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$ em metanol ($1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).	66

Figura 51 Estrutura molecular do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$. Elipsóides a 30 % de probabilidade. Operações de simetria: i $[-x+1/2, -y+1/2, z+1/2]$, ii $[-x+3/2, -y+1/2, z+1/2]$, iii $[-x+1, y, z]$	67
Figura 52 Polímero 2D formado pela coordenação de grupos SCN^- em ponte no $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$. Elipsóides a 30 % de probabilidade.....	68
Figura 53 Cadeia $C_2^1(4)$ formada pelas interações $[\cdots\text{H}-\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}\cdots]$ no $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$	69
Figura 54 Anel supramolecular gerado por ligações hidrogênio bifurcadas no $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$. Elipsóides a 30 % de probabilidade. Operação de simetria: i $[-x+1/2, -y+1/2, z+1/2]$	70
Figura 55 Estrutura bidimensional do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$. Elipsóides a 30 % de probabilidade. .	71
Figura 56 Espectro no IV do $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_2$, em KBr.	72
Figura 57 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_2$ em metanol ($1,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).	73
Figura 58 Estrutura proposta para o $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_2$	74
Figura 59 Espectro no IV do $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$, em KBr.....	75
Figura 60 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$ em metanol ($1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).	75
Figura 61 Estrutura proposta para o $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$	76
Figura 62 Espectro no IV do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$ em KBr.	77
Figura 63 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$ (reflectância difusa).	78
Figura 64 Representação ORTEP do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$ ilustrando sua unidade assimétrica e a esfera de coordenação ao redor do cobre. Elipsóides a 30 % de probabilidade. Operações de simetria: i $[x-1/2, y, -z+1/2]$, ii $[-x+3/2, y-1/2, z]$, iii $[x+1/2, y, -z+1/2]$, iv $[-x+3/2, y+1/2, z]$	79
Figura 65 Representação ORTEP da estrutura polimérica do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$ perpendicular ao eixo cristalográfico 100. Elipsóides a 30 % de probabilidade.	81
Figura 66 Representação ORTEP do anel e das cadeias supramoleculares formadas pelas interações entre os grupos NH_2 e CN de unidades monoméricas adjacentes no $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$. Elipsóides a 30 % de probabilidade. Operações de simetria: iv $[-x+3/2, y+1/2, z]$, v $[x-1/2, -y+1/2, -z]$, vi $[-x+1, -y+1, -z]$, vii $[x+1/2, -y+1/2, -z]$, viii $[-x+1/2, y+1/2, z]$	82
Figura 67 Espectro no IV do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$, em KBr.	83
Figura 68 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$ (reflectância difusa).	84
Figura 69 Representação da unidade monomérica do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$	84
Figura 70 Espectro no IV do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$, em KBr.	85
Figura 71 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$ (reflectância difusa).	86
Figura 72 Estrutura polimérica proposta para o $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$	87
Figura 73 Espectro no IV do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$, em KBr.	87
Figura 74 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ (reflectância difusa).	88
Figura 75 Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$	88
Figura 76 Espectro no IV de $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_4(\mu\text{-ted})]_n$ em KBr.....	89
Figura 77 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_4(\mu\text{-ted})]_n$ (reflectância difusa).....	90
Figura 78 Estrutura proposta para o $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_4(\mu\text{-ted})]_n$	91
Figura 79 Espectro no IV de $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$, em KBr.....	91
Figura 80 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$ (reflectância difusa).	92

Figura 81 Estrutura proposta para o $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$.	93
Figura 82 Espectro no IV do $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$.	94
Figura 83 Espectro eletrônico do $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$ (reflectância difusa).	94
Figura 84 Estrutura proposta para o $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$.	95
Figura 85 Espectro no IV do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$, em KBr.	96
Figura 86 Representação ORTEP do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$. Elipsóides a 30 % de probabilidade. Operações de simetria: i [x, -y, z-1/2], ii [-x, y-1, -z+1/2], iii [-x, -y-1, -z].	97
Figura 87 Estrutura do tipo gaiola formada por 2 centros metálicos e 4 grupos carboxilato.	98
Figura 88 Representação esquemática da formação do polímero tridimensional no $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.	99
Figura 89 Empacotamento cristalino do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.	100
Figura 90 Aparato utilizado para os testes vapocrômicos.	103
Figura 91 Fenômeno vapocrômico exibido pelo $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ frente à amônia.	104
Figura 92 Sobreposição dos espectros no IV do composto de partida $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ e do produto $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$.	104
Figura 93 Fenômeno vapocrômico exibido pelo $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ frente à n-butilamina.	105
Figura 94 Sobreposição dos espectros no IV do composto de partida $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ e do produto $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$.	106
Figura 95 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$ em atmosfera de ar.	109
Figura 96 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{pn})_2]_n$ em atmosfera de ar.	110
Figura 97 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$ em atmosfera de ar.	112
Figura 98 Difratograma de pó do resíduo obtido a 450 °C (CuO + Pd).	113
Figura 99 Difratograma de pó do resíduo obtido a 850 °C (CuO + PdO).	113
Figura 100 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$ em atmosfera de ar.	114
Figura 101 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$ em atmosfera de ar.	115
Figura 102 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})_2]_n$ em atmosfera de ar.	117
Figura 103 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ em atmosfera de N_2 .	118
Figura 104 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$ em atmosfera de N_2 .	119
Figura 105 Curvas TG-DTA do $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$ em atmosfera de N_2 .	120
Figura 106 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ em atmosfera de ar.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Reagentes e solventes utilizados.....	45
Tabela 2 Frequências observadas (cm^{-1}) nos espectros vibracionais na região do infravermelho de pseudohaletos em complexos.	55
Tabela 3 Sumário dos intervalos de energia (nm) de alguns cromóforos.	56
Tabela 4 Valores de absorvidade molar para o $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$ em metanol ($3,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).	58
Tabela 5 Distâncias de ligação (Å) no $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$	60
Tabela 6 Ângulos de ligação ($^\circ$) no $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$	61
Tabela 7 Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) para as ligações hidrogênio.	62
Tabela 8 Valores de absorvidade molar para o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$ em metanol ($1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).	66
Tabela 9 Distâncias de ligação (Å) no $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$	68
Tabela 10 Distâncias de ligação ($^\circ$) no $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$	68
Tabela 11 Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) para as ligações hidrogênio no $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$	70
Tabela 12 Valores de absorvidade molar para o $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_2$ em metanol ($1,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).	73
Tabela 13 Valores de absorvidade molar para o $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$ em metanol ($1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).	76
Tabela 14 Distâncias de ligação (Å) no $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$	80
Tabela 15 Ângulos de ligação ($^\circ$) no $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$	80
Tabela 16 Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) para as ligações hidrogênio no $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$	82
Tabela 17 Distâncias de ligação (Å) no $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	98
Tabela 18 Ângulos de ligação ($^\circ$) no $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	98
Tabela 19 Sumário das frequências vibracionais (cm^{-1}) e dos modos de coordenação dos pseudohaletos.	101
Tabela 20 Etapas de decomposição térmica do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$	109
Tabela 21 Etapas de decomposição térmica do $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{pn})_2]$	111
Tabela 22 Etapas de decomposição térmica do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$	112
Tabela 23 Etapas de decomposição térmica do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$	115
Tabela 24 Etapas de decomposição térmica do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$	116
Tabela 25 Etapas de decomposição térmica do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})_2]_n$	117
Tabela 26 Primeira etapa de decomposição térmica do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$	119
Tabela 27 Etapas de decomposição térmica do $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$	120
Tabela 28 Etapa de decomposição térmica do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	121

ABREVIações

8-OHq.....	8-hidroxiquinolina
bpant.....	9,10-bis(4-bipiridil)antraceno
bpe.....	<i>trans</i> -1,2-bis(4-piridil)eteno
4,4'-bpy.....	4,4'-bipiridina
dap.....	1,2-diaminopropano
deatbo.....	1-dietilamino-terc-butóxido
dmpn.....	1,3-diamino-2,2-dimetilpropano
dmso.....	dimetilsulfóxido
en.....	1,2-diaminoetano
gua.....	guanidina
H ₂ bbz.....	ácido 4,4'-bisbenzóico
H ₂ bhnq.....	2,2'-bis(3-hidroxi-1,4-naftoquinona)
H ₃ cit.....	ácido cítrico
HOAc.....	ácido acético
H ₂ obb.....	ácido 4,4'-oxibisbenzóico
H ₂ pzdc.....	ácido pirazina-2,3-dicarboxílico
H _p nbz.....	ácido <i>p</i> -nitrobenzóico
H ₂ tf.....	ácido tereftálico
H ₂ tfp.....	5,10,15,20-tetrafenilporfirina
Hbz.....	ácido benzóico
Hbzan.....	N-benzilidenoanilina
imz.....	imidazol
mfcib.....	1-(N-metil-2(-(1,10-fenantrolina)carboxamida)-3,5-bis((2-amino-(4,5-dihidro-1H-imidazol)metil))-2,4,6-trietilbenzeno
nba.....	n-butilamina
N,N-diEten...	N,N-dietiletilenodiamina
pmpf.....	2-[N-bis-(2-piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-[N-(2-piridilmetil)(2-hidroxi-5-nitrobenzil)aminometil]fenol
pn.....	1,3-diaminopropano
py.....	piridina

pyno..... piridina N-óxido
pz..... pirazina
tea..... trietanolamina
ted..... trietilenodiamina
terpy..... 2,2':6',2''-terpiridina
tmeda..... N,N,N',N'-tetrametiletienodiamina
ttcn..... 1,4,7-triisopropil-1,4,7-triazaciclononano

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	18
1.1.	CONSIDERAÇÕES SOBRE ALGUNS COMPLEXOS DE COBRE (II) CONTENDO LIGANTES NITROGENADOS E OXIGENADOS	18
1.2.	QUÍMICA DOS PSEUDOALETOS.....	31
1.2.1.	Azida.....	31
1.2.2.	Cianato	34
1.2.3.	Tiocianato	36
1.2.4.	Cianeto	38
1.3.	NOTAÇÃO PARA LIGAÇÕES HIDROGÊNIO EM ESPÉCIES SUPRAMOLECULARES	41
2.	OBJETIVOS.....	44
3.	PARTE EXPERIMENTAL	45
3.1.	REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS	45
3.2.	TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	46
3.2.1.	Ponto de Fusão	46
3.2.2.	Análise Elementar.....	46
3.2.3.	Complexometria com EDTA	46
3.2.4.	Termogravimetria – Análise Térmica Diferencial	47
3.2.5.	Difratometria de Raios X: Método do Pó	47
3.2.6.	Difratometria de Raios X: Método do Monocristal.....	47
3.2.7.	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	48
3.2.8.	Espectroscopia Eletrônica	48
3.3.	PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS	49
3.3.1.	Síntese do $K_2[Pd(CN)_4] \cdot 3H_2O$	49
3.3.2.	Síntese do cocrystal $[Cu(NO_3)_2(pn)_2] \cdot [Cu(N_3)(NO_3)(pn)_2]$	49
3.3.3.	Síntese do $[Cu(SCN)(\mu-SCN)(pn)]_n$	49
3.3.4.	Síntese do $[Cu(SCN)_2(pn)_2]$	50
3.3.5.	Síntese do $[Cu(N_3)(\mu-SCN)(pn)]_2$	50
3.3.6.	Síntese do $[Cu_2(N_3)(NCO)(\mu-N_3)(\mu-NCO)(pn)_2]$	50
3.3.7.	Síntese do $[Cu\{Pd(CN)_4\}(pn)]_n$	51
3.3.8.	Síntese do $[Cu\{Pd(CN)_4\}(pn)_2]_n$	51
3.3.9.	Síntese do $[Cu\{Pd(CN)_4\}(en)]_n$	51
3.3.10.	Síntese do $[Cu\{Pd(CN)_4\}(en)_2]_n$ [52].....	51
3.3.11.	Síntese do $[Cu_2(Cl)_2(\mu-Cl)_2(\mu-ted)]_n$	52
3.3.12.	Síntese do $[Cu_2(\mu-N_3)_4(\mu-ted)]_n$	52
3.3.13.	Síntese do $[Cu_2(Cl)_2(\mu-Cl)_2(\mu-ted)(NH_3)_2]_n$	52
3.3.14.	Síntese do $\{[Cu_2(Cl)_2(\mu-Cl)_2(\mu-ted)(nba)_2] \cdot (nba)\}_n$	52

3.3.15.	Síntese do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	53
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1.	ANÁLISE ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS	54
4.1.1.	$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$	57
4.1.2.	$[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$	65
4.1.3.	$[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_2$	71
4.1.4.	$[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$	74
4.1.5.	$[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$	77
4.1.6.	$[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$	83
4.1.7.	$[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$	85
4.1.8.	$[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$	87
4.1.9.	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_4(\mu\text{-ted})]_n$	89
4.1.10.	$[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$	91
4.1.11.	$\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$	93
4.1.12.	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	95
4.2.	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A ANÁLISE ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS	100
4.3.	COMPORTAMENTO VAPOCRÔMICO DO $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-TED})]_n$	103
4.4.	ESTUDO TÉRMICO DOS COMPOSTOS	107
4.4.1.	$[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$	108
4.4.2.	$[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{pn})_2]$	109
4.4.3.	$[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$	111
4.4.4.	$[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$	114
4.4.5.	$[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$	115
4.4.6.	$[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})_2]_n$	116
4.4.7.	$[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$	117
4.4.8.	$[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$	118
4.4.9.	$\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$	119
4.4.10.	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$	120
4.5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O ESTUDO TÉRMICO DOS COMPOSTOS	122
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	123
	REFERÊNCIAS	125

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações sobre alguns complexos de cobre (II) contendo ligantes nitrogenados e oxigenados

Estudos envolvendo compostos de coordenação de cobre suscitam grande interesse na comunidade científica, tanto pelos aspectos de natureza acadêmica, como pelos interesses tecnológicos. Diversos fatores são responsáveis pela atratividade dos complexos de cobre, tais como sua alta disponibilidade, baixo preço e grande plasticidade de coordenação.

No estado de oxidação (II), o íon metálico apresenta a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$, que permite transições internas geralmente na região do verde e azul do espectro eletromagnético. A camada *d* incompleta possibilita hibridização e, por isso, os complexos de cobre (II) apresentam geometrias bastante variadas [1], como mostra a Figura 1.

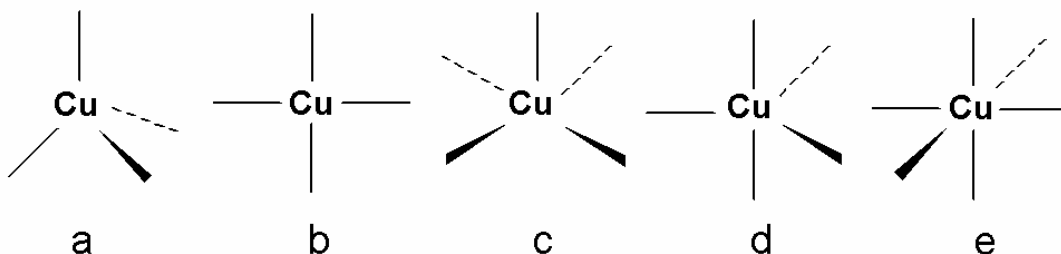


Figura 1 Geometrias ao redor do cobre (II): a) tetraédrica; b) quadrado planar; c) bipirâmide de base quadrada; d) bipirâmide trigonal; e) octaédrica.

É pertinente observar as consequências estereoquímicas da configuração d^9 do cobre (II). Quando este íon está em um ambiente com simetria cúbica (octaédrica ou tetraédrica) ocorrem distorções e por isso ele é, invariavelmente, encontrado em geometrias distorcidas em relação a essas simetrias regulares.

Complexos de cobre (II) com o metal pentacoordenado são muito comuns e as geometrias possíveis são a pirâmide de base quadrada e a bipirâmide trigonal, sendo que, majoritariamente, os complexos apresentam estereoquímicas que se situam entre estes dois extremos.

Apesar dos complexos cúpricos serem conhecidos há muito tempo, a investigação de sua química de coordenação é estimulada pelo interesse em se compreender melhor os fatores que determinam distorções das estereoquímicas regulares observadas em seus compostos, bem como pelas aplicações encontradas para os mesmos [2].

O cobre é um dos principais metais de transição presentes no corpo humano. Um exemplo é a galactose oxidase, uma enzima que catalisa a conversão de álcoois primários a aldeídos com a redução de O_2 a H_2O_2 . A função do centro metálico nesta reação é transferir dois elétrons na reação redox citada [3].

Complexos de cobre (II) são importantes na área médica, pois diversos deles contendo ligantes nitrogenados apresentam atividade citotóxica, podendo vir a se tornarem fármacos antitumorais [4]. O composto $[Cu(8-Oq)_2]$, Figura 2, por exemplo, é capaz de induzir apoptose em células tumorais leucêmicas e prostáticas [5]. Além disso, o radionuclídeo ^{64}Cu tem potencial para ser aplicado tanto no diagnóstico do câncer como em radioterapia [6].

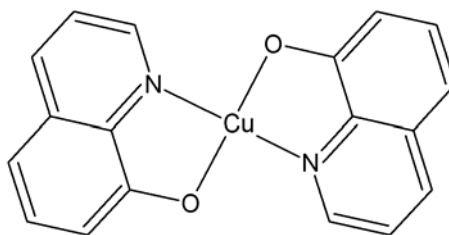


Figura 2 Estrutura do composto $[Cu(8-Oq)_2]$.

Outro campo em que este metal desponta é a química hóspede-hospedeiro (*host-guest*), cujo início data de 1897 com a descoberta dos Clatratos de Hoffman. Estes compostos apresentam estrutura lamelar, na qual podem se alojar moléculas como benzeno, anilina, pirrol, entre outras [7]. A Figura 3 mostra o composto $[Cu\{Ni(CN)_4\}(NH_3)_2]_n$, pertencente a esta família, e cuja estrutura consiste de centros de cobre (II) hexacoordenados, nos quais as posições axiais são ocupadas por grupos NH_3 e as posições equatoriais, por grupos CN^- dos ânions tetracianoniquelato(II).

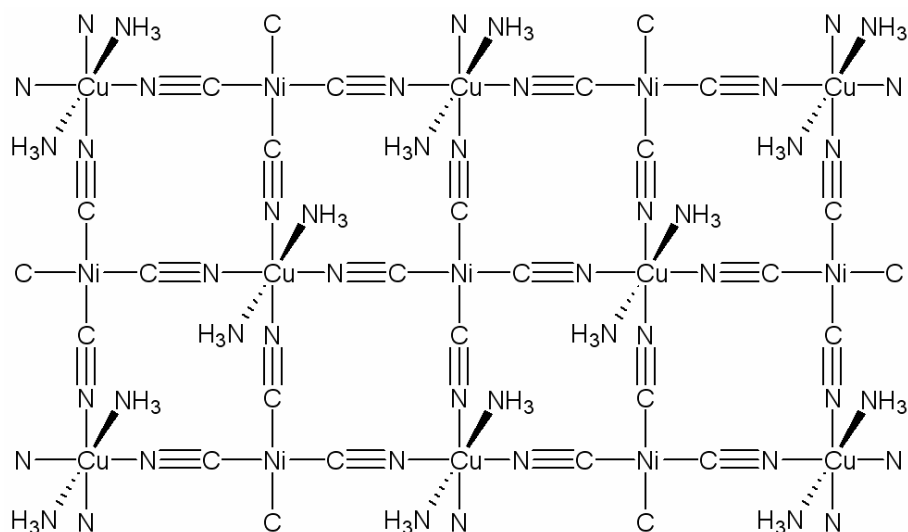


Figura 3 Representação de uma lamela do clatrato de Hofmann $[\text{Cu}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}(\text{NH}_3)_2]_n$.

O grande atrativo destes compostos de inclusão reside em suas aplicações como peneiras moleculares. Um complexo bastante promissor contendo cobre (II) é o $[\text{Cu}_2(\text{pnbz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, que possui canais com poros de dimensões $5,6 \times 7,9 \text{ \AA}^2$, representando 22 % em volume acessível a moléculas hóspedes, e a capacidade de manter sua estrutura cristalina intacta com a remoção das moléculas ocluídas, fato este pouco usual. A Figura 4 mostra a estrutura do composto contendo acetona nas cavidades; além de acetona, a referida espécie também é capaz de ocluir água, etanol ou benzeno, reversivelmente [8].

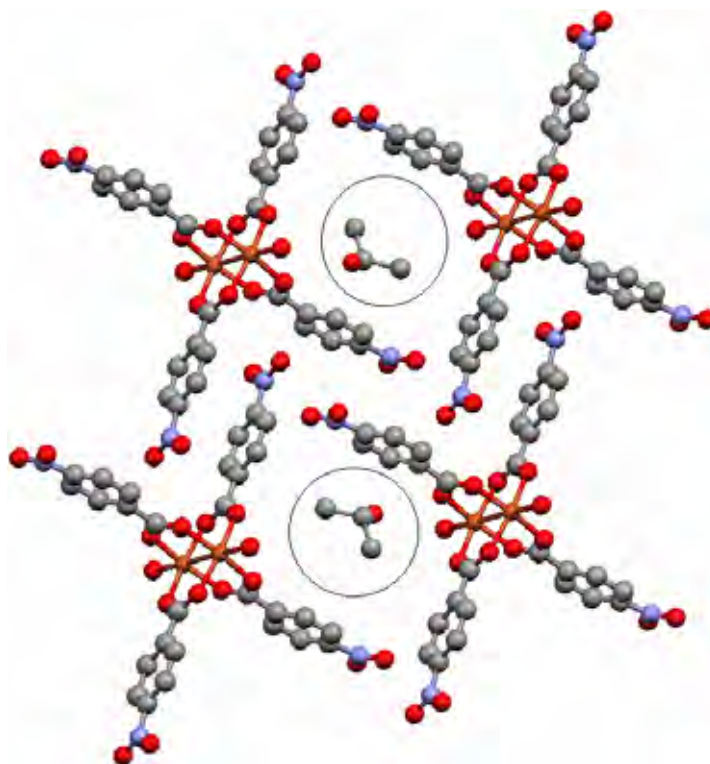


Figura 4 Cavidades do composto $[\text{Cu}_2(\text{pnbz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ocupadas por moléculas de acetona.

É necessário que um conjunto de fatores sejam atendidos para a ocorrência da oclusão. Assim, a compatibilidade entre as moléculas depende das dimensões da hospede, do tamanho da cavidade da hospedeira, da presença de grupos funcionais, da porosidade da estrutura, da ocorrência ou não de interpenetração etc [9].

A utilização de ligantes espaçadores de tamanhos distintos permite modular as dimensões das cavidades e obter materiais com seletividade para determinadas moléculas. As cavidades presentes no composto $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{bpant})_2]_n$, Figura 5, podem alojar moléculas de benzonitrila e de nitrobenzeno [10].

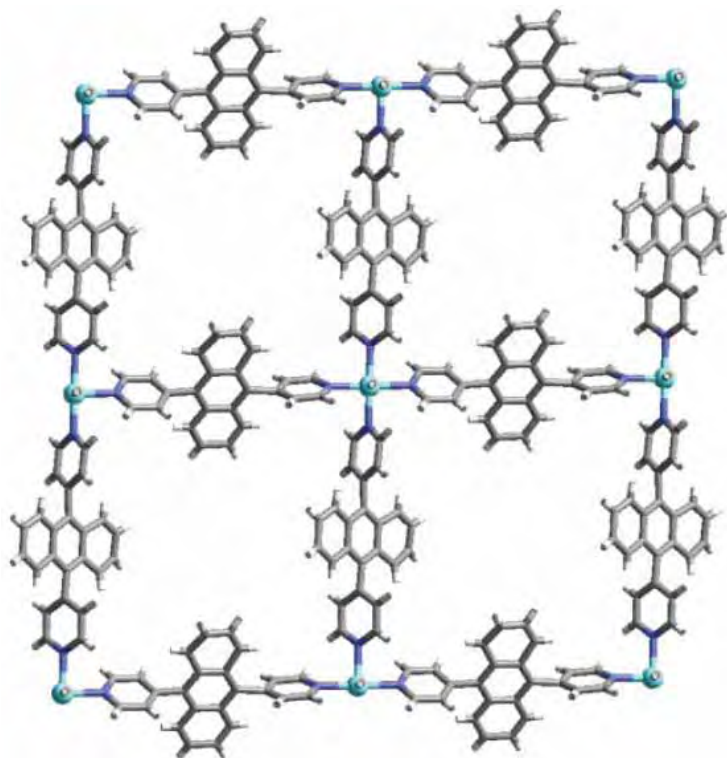


Figura 5 Cavidades do composto $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{bpant})_2]_n$ nas quais são alojados nitrobenzeno ou benzonitrila. Os ânions (NO_3^-) são omitidos.

Controlando a geometria ao redor do metal e a estereoquímica do ligante espaçador é possível direcionar a topologia da estrutura a ser gerada. O composto $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{pz})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{PF}_6]\}_n$ é constituído de retângulos, sendo que as unidades $[\text{PF}_6]$ estão situadas nos canais retangulares, interagindo através de ligações hidrogênio com as moléculas de água [11]. Esse fato sugere que outras moléculas contendo grupos hidroxila ou amina também poderiam interagir com o ânion citado. A Figura 6 mostra a estrutura composta de retângulos moleculares formada pelas ligações coordenadas entre o centro metálico e os espaçadores orgânicos.

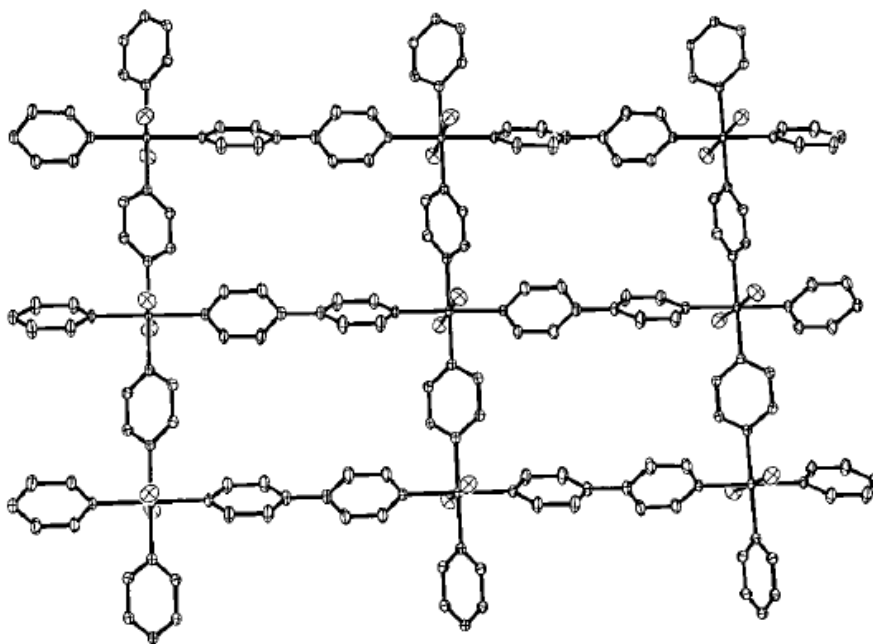


Figura 6 Retângulos moleculares formados por cobre (II), pirazina e 4,4'-bipiridina. Os ânions $[PF_6]^-$ são omitidos.

Os contra-íons desempenham um importante papel na obtenção de espécies dessa natureza, pois podem atuar como modeladores (*templates*), ou seja, modificar as dimensões e o formato da estrutura gerada [12]. Interações fracas, tais como ligações hidrogênio, forças de Van der Waals e interações π - π devem ser consideradas ao se planejar estruturas com poros ideais para a inclusão de moléculas específicas, sendo este um desafio aos químicos que se dedicam a essa área de estudo.

Outro exemplo notável da utilidade desse sistema é a capacidade de reter gases, como ocorre com o polímero $[Cu_2(4,4'\text{-bbz})_2(\text{ted})]_n$, Figura 7, que incorpora metano nos poros de sua estrutura [13].

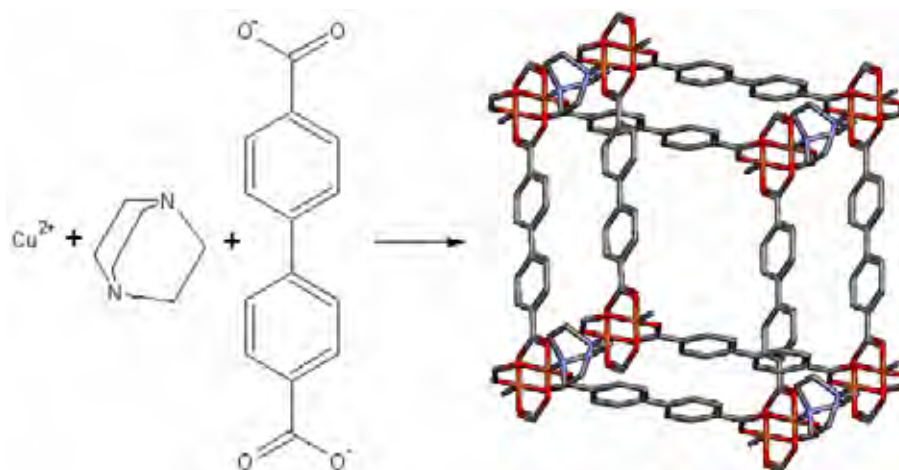


Figura 7 Estrutura do composto $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bbz})_2(\text{ted})]_n$.

Da mesma maneira, o $[\text{Cu}(\text{tf})]_n$, cuja estrutura é mostrada na Figura 8, acomoda grandes quantidades de gás nitrogênio [14].

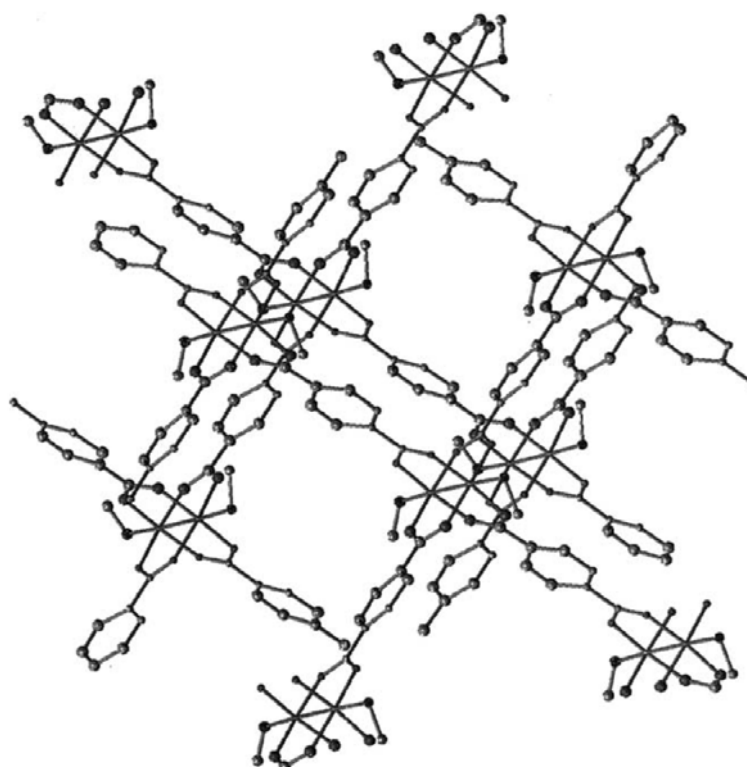


Figura 8 Estrutura porosa do $[\text{Cu}(\text{tf})]_n$.

Algumas vezes foi possível caracterizar a estrutura do composto de oclusão com as moléculas hospedeiras. Após a observação de sua capacidade de reter CO_2 , o complexo $[\text{Cu}_2(\text{bz})_4(\text{pz})]_n$ foi resfriado em um ambiente saturado deste gás e sua

estrutura foi determinada por difratometria de raios X de monocristal, que revelou três moléculas de CO₂ para cada dois centros de cobre (II) [15], Figura 9.

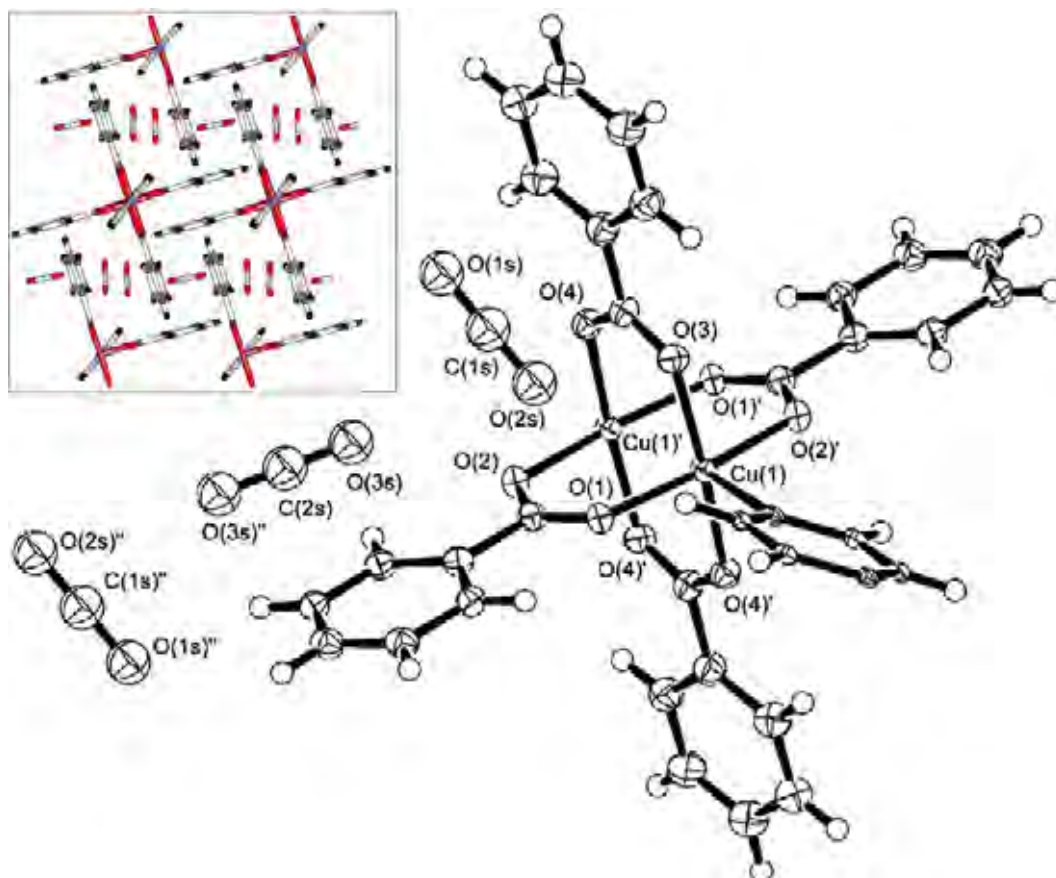


Figura 9 Estrutura cristalina do composto $\{[\text{Cu}_2(\text{bz})_4(\text{pz})]\cdot 3(\text{CO}_2)\}_n$.

Considerando ainda as propriedades adsorventes, cabe destacar a importância do quesito seletividade. Um insumo industrial utilizado na preparação de diversas substâncias é o gás acetileno; assim, é importante que esteja disponível isento de contaminantes. O composto $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pz})]_n$ apresenta alta seletividade na separação de C_2H_2 e CO_2 [16]. Esta capacidade é consequência do tamanho dos poros e da posição dos sítios básicos presentes no complexo, permitindo que os átomos de hidrogênio do acetileno, que são relativamente ácidos, interajam por ligações hidrogênio com os átomos de oxigênio do ligante carboxilato. Este tipo de interação acarreta preferência de oclusão do hidrocarboneto em relação ao dióxido de carbono. A Figura 10 ilustra a cavidade dentro da qual a molécula do gás se aloja.

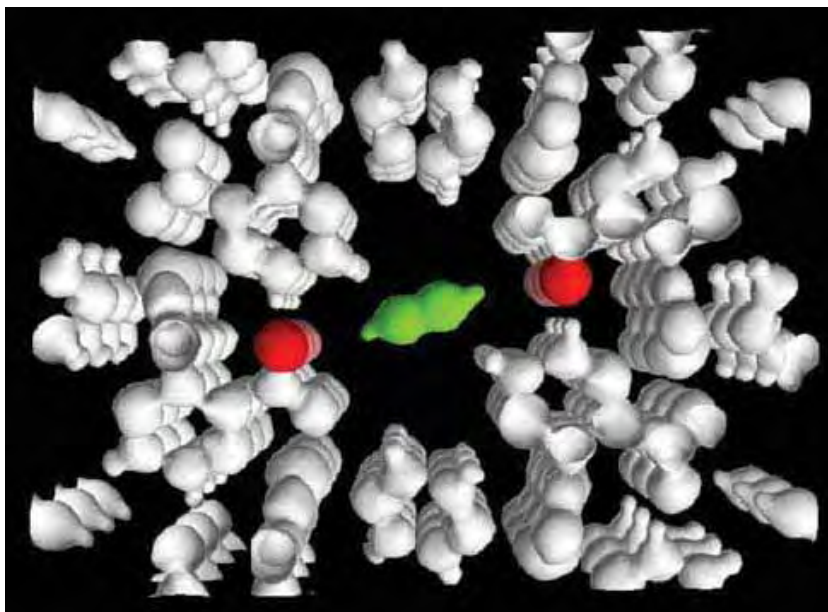


Figura 10 Acomodação de acetileno nos poros do composto $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pz})]_n$. As esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio que interagem com os hidrogênios do acetileno, representado em verde.

Questões de natureza ambiental evidenciam a importância do controle e do monitoramento de compostos orgânicos voláteis na atmosfera. Compostos de coordenação também encontram aplicações nesta vertente pelo fato de muitos deles apresentarem o fenômeno de vapocromismo, que consiste na variação de sua cor em função da exposição a determinados vapores. O complexo $[\text{Cu}(\text{tfp})]$, Figura 11, quando exposto a vapores de n-butilamina, muda sua cor de alaranjado para verde, e foi proposto como um visualizador de odor [17].

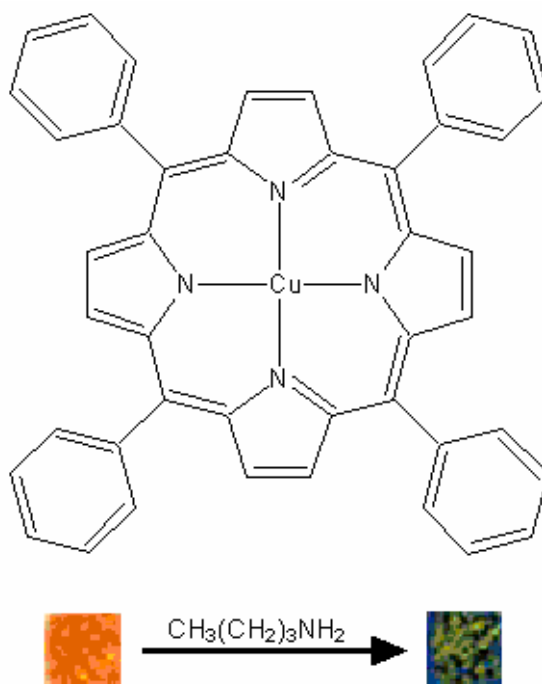


Figura 11 Fenômeno vapocrômico exibido pelo composto [Cu(tfp)].

Ainda no âmbito da química dos composto vapocrômicos, cabe destacar a espécie $[\text{Cu}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2(\text{dmsO})_2]$ que apresenta cobre (II) e ouro (I) em sua composição. Quando exposta a determinados vapores, ocorre o deslocamento das moléculas de dimetilsulfóxido e a incorporação da molécula a cujos vapores o complexo foi exposto. Esta troca de ligantes no estado sólido acarreta alterações drásticas na cor, como mostra a Figura 12. É surpreendente a reversibilidade destes processos: quando qualquer um dos compostos obtidos pela exposição a um vapor é exposto a outro, há a incorporação do último [18].

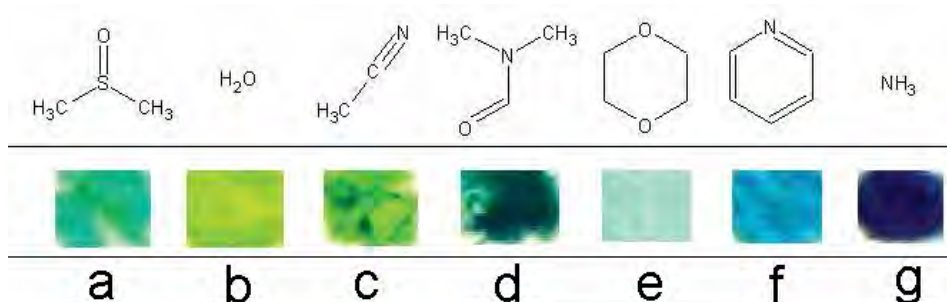


Figura 12 Cores apresentadas pelo composto $[\text{Cu}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2(\text{dmsO})_2]$ quando exposto a vapores dos seguintes solventes: a) dimetilsulfóxido; b) água; c) acetonitrila; d) dimetilformamida; e) dioxano; f) piridina; g) amônia.

Nos complexos vapocrômicos exibidos nas Figuras 11 e 12, o efeito responsável pela mudança de coloração é a coordenação de um outro ligante ao centro metálico. No entanto, conforme já foi citado, as interações fracas também podem ser responsáveis pelo vapocromismo. No composto $\{[\text{Cu}(\text{bhnq})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\}_n$, a esfera de coordenação do metal permanece inalterada durante a perda ou incorporação de etanol [19]. Este complexo é um polímero em zig-zag contendo dois centros de cobre (II) unidos por uma unidade de bhnq, que se coordena de forma quelante por dois átomos de oxigênio, Figura 13-a. As posições axiais são ocupadas por duas moléculas de água, completando uma geometria octaédrica distorcida. É interessante notar que existem canais na estrutura do composto, dentro dos quais alojam-se moléculas de água e etanol, Figura 13-b. Quando o complexo é removido do solvente, rapidamente perde etanol, alterando sua cor de vermelho para preto e quando exposto a vapores desse solvente, a cor inicial é readquirida. A presença de moléculas de etanol nos interstícios dos canais produz uma variação no ângulo de ligação entre os dois anéis do ligante bhnq de forma que a alteração no grau de deslocalização dos elétrons π do ligante acarreta a mudança de cor observada, Figura 14. São as ligações hidrogênio entre as moléculas de etanol e os átomos de oxigênio do ligante bhnq que levam a este efeito de “torção”.

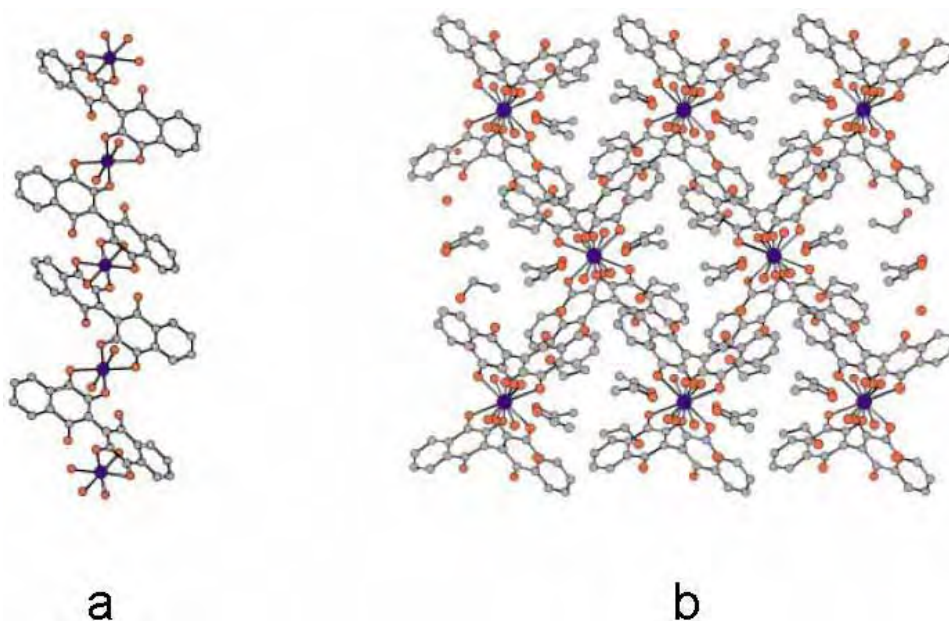


Figura 13 Representação da estrutura polimérica do composto $\{[\text{Cu}(\text{bhnq})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\}_n$ (a) e do mesmo contendo moléculas de etanol e água ocluídas dentro dos canais de sua estrutura (b).

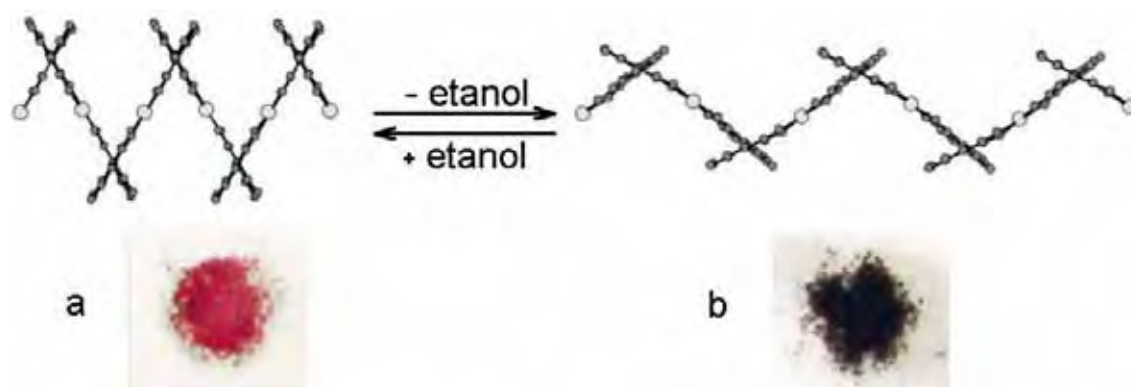


Figura 14 Fenômeno vapocrômico observado no composto $\{[\text{Cu}(\text{bhnq})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\}_n$. As moléculas de solvente são omitidas.

Outros tipos de dispositivos sensores contemplam o uso de compostos de coordenação associados a técnicas espectroscópicas. Como exemplo, cite-se o complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{mfcib})]$, representado na Figura 15, utilizado para determinação de citrato em bebidas mediante medidas de luminescência [20].

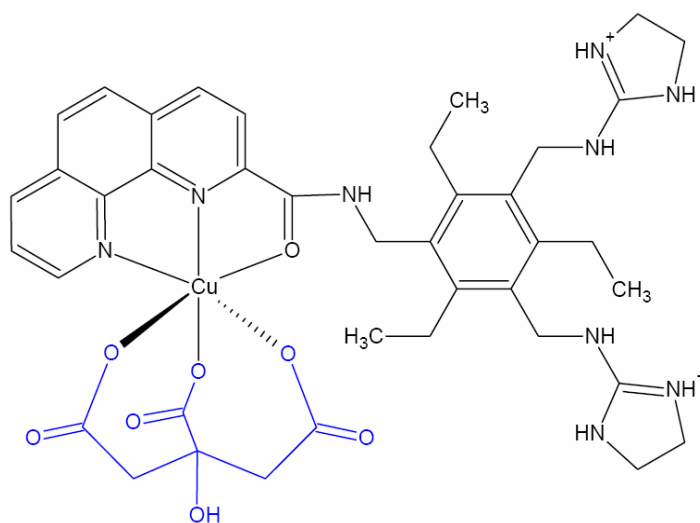


Figura 15 Complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{mfcib})]$ utilizado na determinação de citrato.

O uso de eletrodos de pasta de carbono modificados com complexos também encontra aplicações em análises químicas. Assim, o complexo $[\text{CuCl}(\text{terpy})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é utilizado com sucesso na quantificação de peróxido de benzoíla em amostras farmacêuticas [21]. Esse mesmo procedimento também é empregado na indústria de alimentos, por exemplo, com o uso do complexo $[\text{Cu}_4(\mu\text{-OH})_2(\text{pmpf})_4](\text{ClO}_4)_2$, Figura 16, na quantificação de ácido clorogênico em café, que é um importante parâmetro da qualidade deste produto [22].

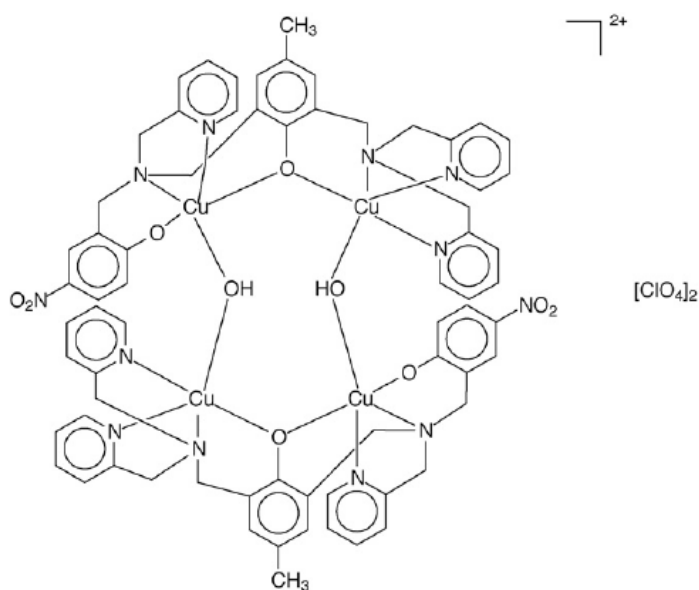


Figura 16 Estrutura do complexo $[\text{Cu}_4(\mu\text{-OH})_2(\text{pmpf})_4](\text{ClO}_4)_2$.

Há ainda outras aplicações tecnológicas que envolvem o cobre metálico. Por ser um dos metais com maior condutividade elétrica, ele é bastante empregado na indústria eletrônica. Filmes finos metálicos podem ser gerados a partir de compostos de coordenação por decomposição térmica ou fotoquímica [23]. O composto $[\text{Cu}(\text{deatbo})_2]$, Figura 17, é um líquido à temperatura ambiente e sua decomposição térmica resulta em cobre metálico [24].

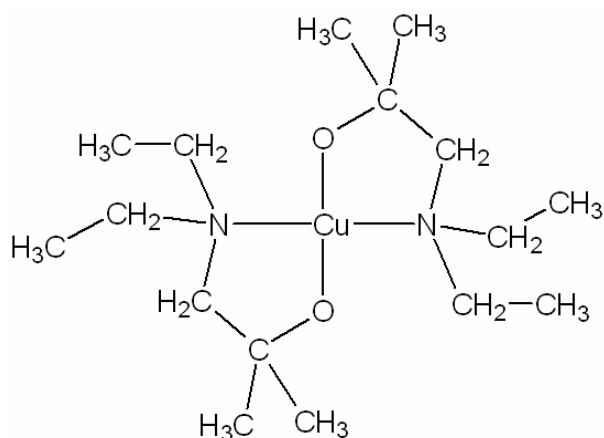


Figura 17 Estrutura quadrado planar exibida pelo composto $[\text{Cu}(\text{deatbo})_2]$.

1.2. Química dos pseudohaleto

Há certas espécies inorgânicas que possuem a propriedade de existirem como ânions monoméricos ou como dímeros neutros. Em muitas situações, estes grupos apresentam características análogas aos halogênios monoatômicos e, daí, o termo pseudohalogênio ou halogenóide ser aplicado a eles [25]. Halletos e pseudohalletos assemelham-se nos seguintes aspectos:

- De maneira análoga aos halletos, os pseudohalletos também formam sais insolúveis com prata (I), mercúrio (I) e chumbo (II).
- Assim como existem os halletos de hidrogênio, existem pseudohalletos de hidrogênio, HX, que formam ácidos de acidez variável em solução aquosa.
- Semelhantemente aos vários tipos de halletos metálicos bem como aos halletos covalentes de metalóides, vários pseudohalletos metálicos e de metalóides covalentes são conhecidos.
- Assim como os halletos combinam-se com metais para formar complexos, os pseudohalletos também formam um número expressivo de complexos, que exibem uma grande variedade estrutural.
- Na presença de agentes oxidantes adequados, alguns pseudohalletos (X^-) são convertidos nos pseudohalogênios correspondente (X_2), de acordo com a seguinte equação: $2X^- \rightleftharpoons X_2 + 2e^-$

Embora os pseudohalletos apresentem diversas semelhanças com os halletos, eles diferem em outros aspectos. As estruturas poliatômicas dos pseudohalletos envolvem raios iônicos maiores e propriedades estéricas diferentes. As insaturações dos pseudohalletos lhes conferem uma acentuada propriedade como agentes complexantes e uma reatividade capaz de gerar novas espécies coordenadas ao centro metálico.

Seguem-se alguns considerandos sobre a química destes ligantes.

1.2.1. Azida

A azida é uma espécie triatômica linear e encontra-se presente em dois grupos distintos de compostos: um que engloba as azidas orgânicas e outro abrangendo os compostos inorgânicos de azida. As estruturas das azidas

covalentes são lineares e assimétricas, com distâncias de ligação N–N diferentes. Neste caso, a maior distância sempre ocorre entre o nitrogênio do centro e aquele que se liga ao radical orgânico.

Na Química Inorgânica, o íon azida constitui diversos sais e na química de coordenação são conhecidos compostos de azida com praticamente todos os metais de transição. Ele pode coordenar-se de modo terminal ou em ponte entre centros metálicos, dando origem a compostos monoméricos ou poliméricos. Ao atuar em ponte, pode se ligar utilizando apenas um átomo de nitrogênio (ponte 1,1 ou *end-on*) ou dois átomos de nitrogênio (ponte 1,3 ou *end-to-end*), e esta versatilidade de coordenação é muito pronunciada em complexos de cobre (II). A Figura 18 ilustra os possíveis modos de coordenação do íon azida.

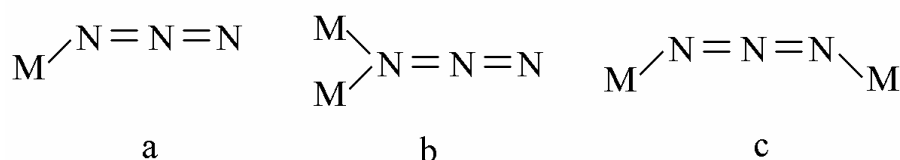


Figura 18 Possíveis modos de coordenação do ligante azido: a) terminal ; b) ponte 1,1 (*end-on*); c) ponte 1,3 (*end-to-end*).

A Figura 19 mostra o composto $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{pyno})]_n$ contendo piridina N-óxido, cobre (II) e a azida, cuja estrutura apresenta apenas grupos azido coordenados em ponte por um átomo de nitrogênio [26].

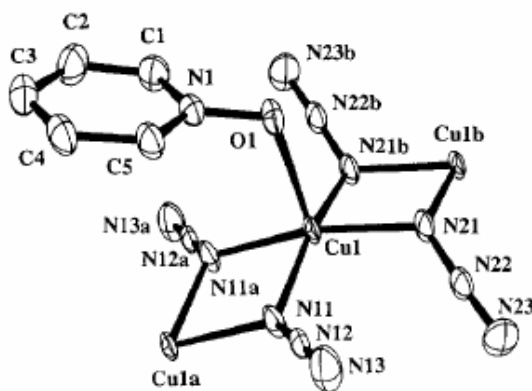


Figura 19 Estrutura do polímero $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{pyno})]_n$ mostrando a coordenação do grupo azido em ponte 1,1.

Cabe salientar a existência de complexos em que há mais de um modo de coordenação do grupo azido, como mostram os exemplos a seguir, Figura 20 [27] e Figura 21 [28].

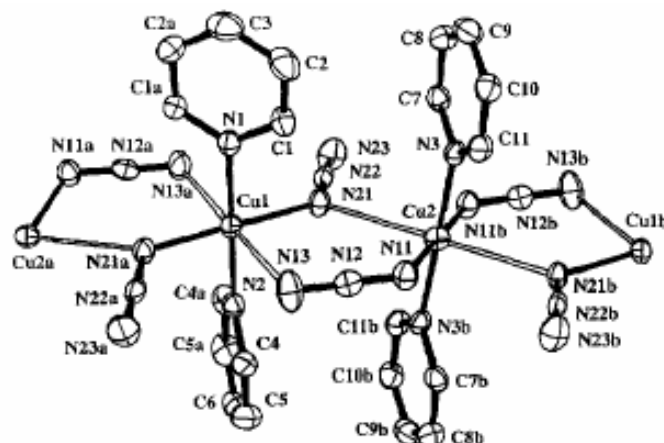


Figura 20 Estrutura do polímero $[Cu(N_3)_2(py)_2]_n$, contendo grupos azido coordenados tanto em ponte 1,1 como em ponte 1,3.

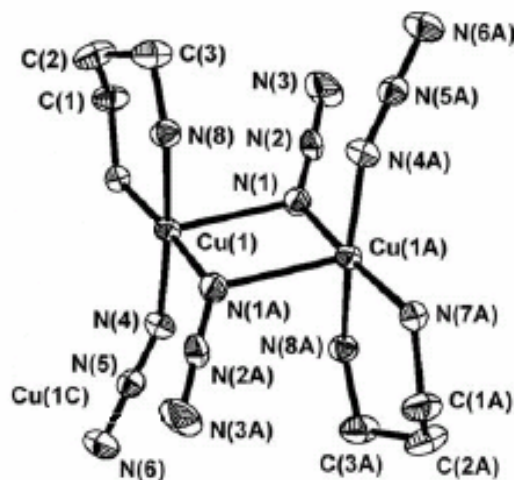


Figura 21 Composto $[Cu(N_3)_2(pn)]_2$ contendo grupos azido terminais e em ponte 1,1.

Não somente a versatilidade estrutural da azida a torna atrativa às pesquisas. A reatividade de azido complexos é um aspecto amplamente explorado pelo fato dos pseudohaletos, quando coordenados a um centro metálico, permitirem a síntese de novas espécies que dificilmente seriam obtidas por outras rotas. Um exemplo é a adição 1,3-dipolar com dissulfeto de carbono originando o 1,2,3,4-tiotriazol-5-tiolato, como ocorre com o complexo ciclopaladado $[Pd(bzan)(\mu-N_3)]_2$, Figura 22 [29].

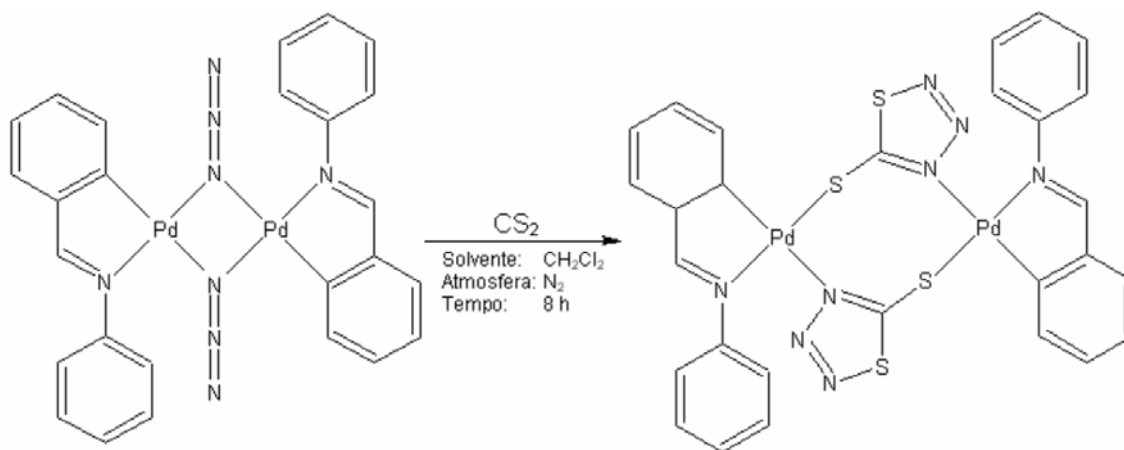


Figura 22 Reação de adição 1,3-dipolar do ânion azida com CS_2 .

Outra aplicação importante reside no fato de que azidas covalentes são explosivos potencialmente superiores à azida de chumbo, comumente usada como iniciador. A azida de bromo, BrN_3 , é um exemplo, sendo que a energia liberada na sua explosão é mais de duas vezes superior àquela proveniente da azida de chumbo. Contudo, sua sensibilidade mecânica torna o seu uso impraticável [30].

Outro exemplo de aplicação é o composto $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{tea})](\text{NO}_3)$, Figura 23, um sólido que, quando irradiado com luz ultravioleta sofre fotólise, gerando um filme fino de cobre metálico [31].

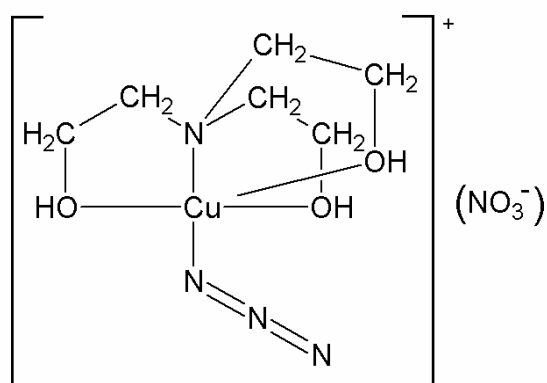


Figura 23 Estrutura do composto $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{tea})](\text{NO}_3)$.

1.2.2. Cianato

Na química inorgânica, os cianato-complexos são objeto de muitos estudos pelo fato deste íon apresentar uma grande versatilidade de coordenação, podendo coordenar-se a centros metálicos terminalmente via átomo de nitrogênio, em ponte

pelo átomo de nitrogênio (*end-on*) ou em ponte pelos átomos de nitrogênio e oxigênio (*end-to-end*), Figura 24.

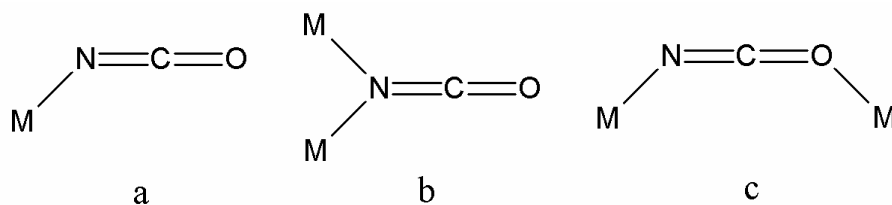


Figura 24 Modos de coordenação do ligante cianato: a) terminal; b) ponte N,N (*end-on*); c) ponte N,O (*end-to-end*).

Analogamente aos azido complexos, aqueles contendo cianato também podem apresentar o pseudohaleto coordenado de mais de uma forma no mesmo composto, como exemplificam as Figuras 25 e 26 [32].

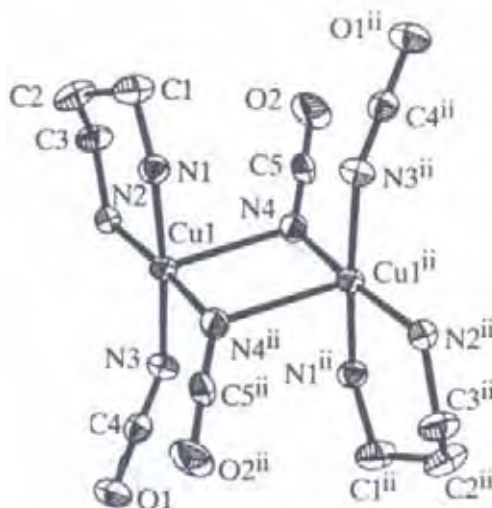


Figura 25 Estrutura do composto $[\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{pn})]_2$ contendo grupos cianato coordenados terminalmente e em ponte *end-on*.

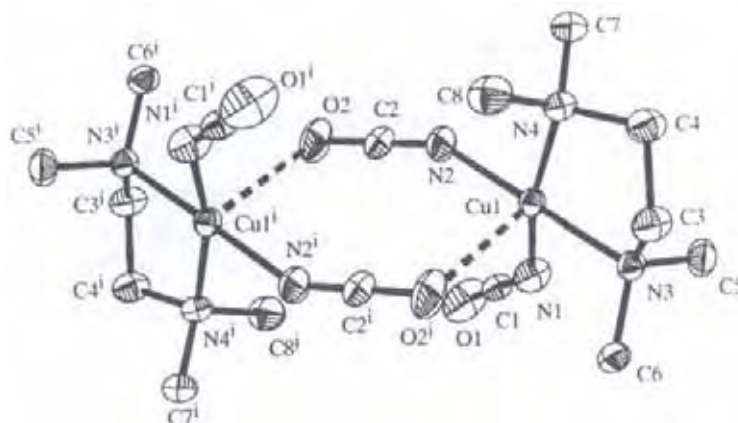


Figura 26 Estrutura do composto $[\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{tmeda})]_2$ contendo grupos cianato coordenados terminalmente e em ponte *end-to-end*.

O cianato também pode sofrer reações quando coordenado ao metal, como mostra a reação entre este íon, cobre (II) e 3,5-dimetilpirazol com a geração do íon 3,5-dimetil-1-carbamoilpirazolato, Figura 27 [33].

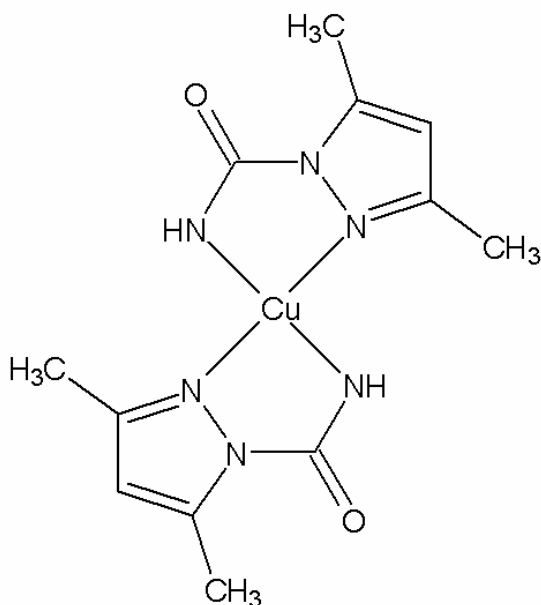


Figura 27 Ligante 3,5-dimetil-1-carbamoilpirazolato coordenado ao cobre, formado pela reação do íon cianato com 3,5-dimetilpirazol.

1.2.3. Tiocianato

Este pseudohaletto tem estrutura análoga ao cianato, exceto por possuir um átomo de enxofre ao invés de oxigênio ligado ao carbono. A principal diferença entre o cianato e o tiocianato reside no fato do átomo de enxofre ser maior e menos eletronegativo do que o oxigênio, ou seja, mais polarizável. A consequência disto é a existência de complexos em que este pseudohaletto está terminalmente coordenado

através do átomo de enxofre e outros em que ele se coordena pelo átomo de nitrogênio. Segundo o conceito de Pearson, íons metálicos menos polarizáveis (duros) ligam-se preferencialmente ao nitrogênio, enquanto aqueles mais polarizáveis (moles) coordenam-se pelo enxofre [34-36]. O cobre (II) não se encontra em nenhum desses extremos; os outros ligantes presentes em sua esfera de coordenação exercem influência sobre os modos de coordenação do grupo tiocianato, e ainda não há, *a priori*, forma de se prever o modo de ligação deste grupo. A Figura 28 mostra os possíveis modos de coordenação do tiocianato enquanto a Figura 29 ilustra o composto $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{ttcn})]$, contendo este grupo coordenado terminalmente ao centro metálico [37].

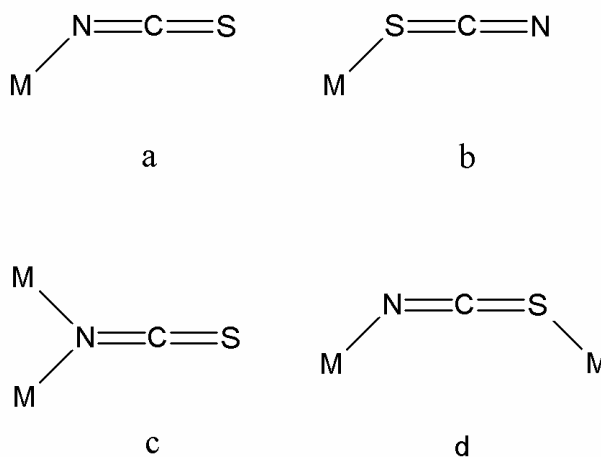


Figura 28 Modos de coordenação do ligante tiocianato: a) N-terminal; b) S-terminal; c) ponte-N,N; d) ponte-N,S.

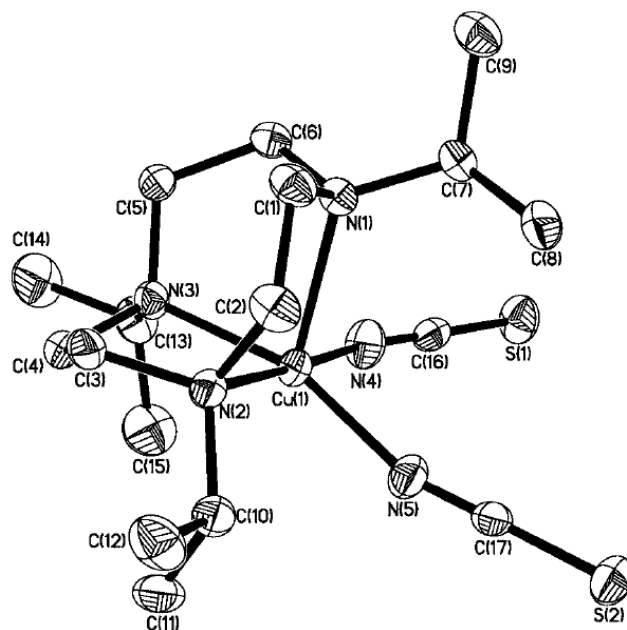


Figura 29 Estrutura do composto $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{ttcn})]$.

Além dos interessantes aspectos estruturais, vários tiocianato-complexos de cobre (II) apresentam propriedades de óptica não-linear, como o composto $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{imz})_2]_n$, Figura 30 [38].

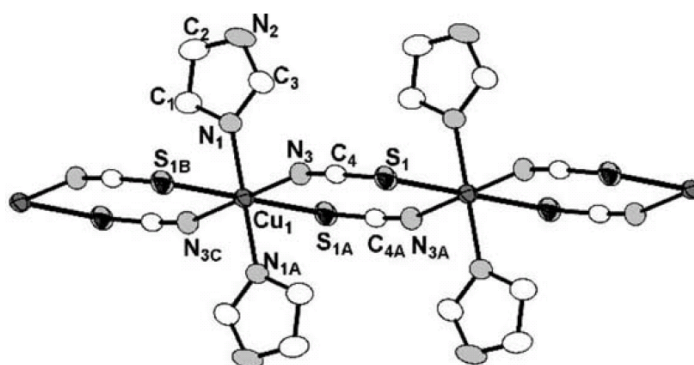


Figura 30 Estrutura do composto $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{imz})_2]_n$.

No aspecto da reatividade, as principais reações envolvendo complexos de tiocianato referem-se a reações de adição, cicloadição e substituição para sínteses de tiazóis e pirimidinas por exemplo.

1.2.4. Cianeto

Ciano-complexos estão entre os primeiros compostos de coordenação preparados e até hoje são focos de investigação na química de coordenação. O íon

cianeto atua como base, mas também dispõe de um orbital π -aceptor, ou seja, pode receber elétrons do centro metálico, de forma a se atingir maior estabilidade energética. Ele pode coordenar-se terminalmente ou em ponte a centros metálicos, como mostra a Figura 31.

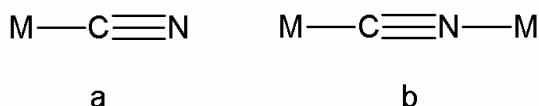


Figura 31 Modos de coordenação do ligante cianeto: a) terminal; b) ponte.

A possibilidade de o grupo ciano coordenar-se em ponte entre centros metálicos o torna atrativo para a obtenção de estruturas com nuclearidades variadas. A reação entre cobre (II), 1,2-diaminopropano e dicianoargentato(I) leva à formação da espécie trinuclear $[\text{Cu}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2(\text{dap})_2]$, Figura 32 [39].

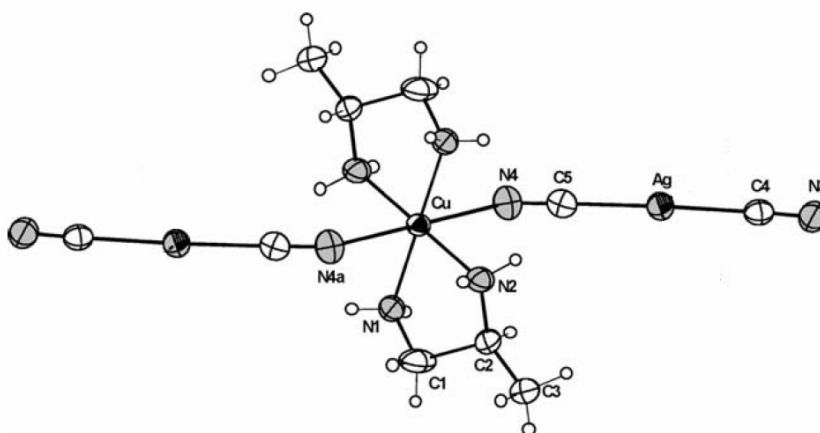


Figura 32 Estrutura trinuclear do complexo $[\text{Cu}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2(\text{dap})_2]$ contendo um centro de cobre (II) e dois centros de prata (I).

A reação análoga entre cobre (II), 1,3-diaminopropano e dicianoargentato(I) gera o composto binuclear $[\text{Cu}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2(\text{pn})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]$, que possui um dos grupos $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ iônico e outro coordenado em ponte por um dos grupos ciano, Figura 33 [40].

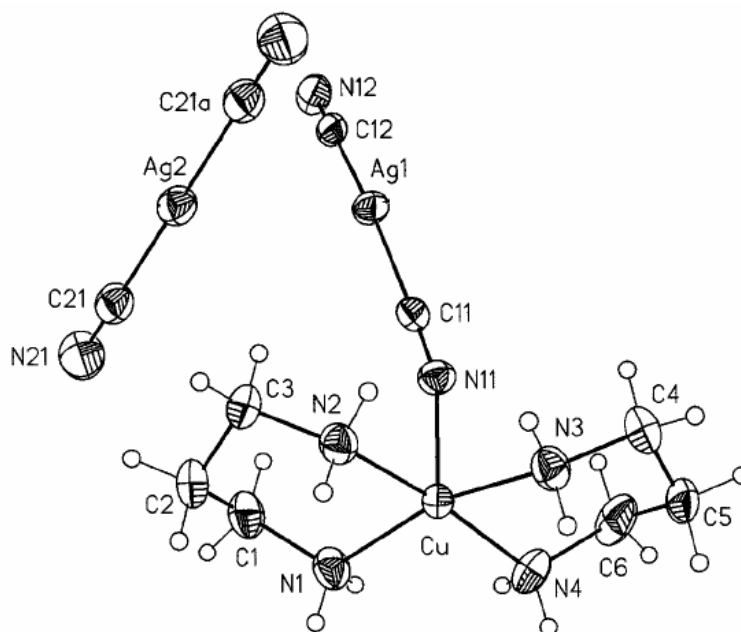


Figura 33 Estrutura do complexo $[\text{Cu}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2(\text{pn})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]$, constituída de cátions dinucleares $[\text{Cu}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}(\text{pn})_2]^+$ e ânions $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Cianometalato-complexos são extensivamente empregados na investigação de materiais que mimetizam zeólitos, os quais podem encontrar aplicações como adsorventes para gases ou trocadores de íons, por exemplo [41,42]. O composto $\{[\text{Cu}(\text{Hpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, Figura 34, atua como uma “esponja”, sendo capaz de eliminar e reincorporar água nos canais de sua estrutura sem perda de cristalinidade. A esta transformação está associada uma variação na cor: o composto hidratado é azul e o composto anidro é verde [43].

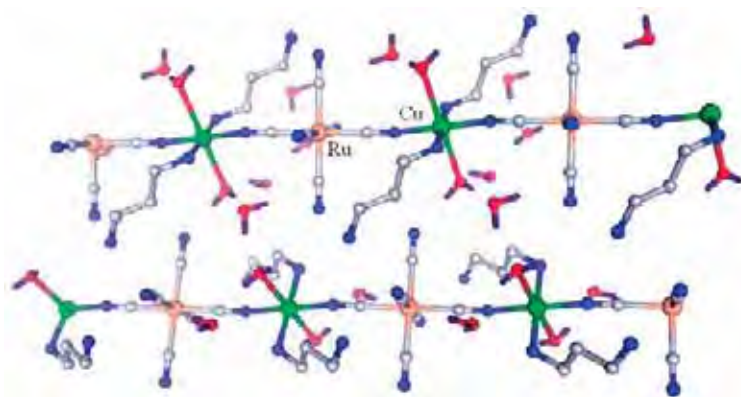


Figura 34 Estrutura do composto $\{[\text{Cu}(\text{Hpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Recentemente foi descrito um ciano-complexo capaz de incorporar CO₂ atmosférico na forma de carbonato, com a formação do composto [Zn₂(CO₃){Ni(CN)₄}(pn)₂·H₂O, Figura 35 [44]. Fatos inusitados como este mostram que os ciano-complexos ainda apresentam muito potencial a ser explorado.

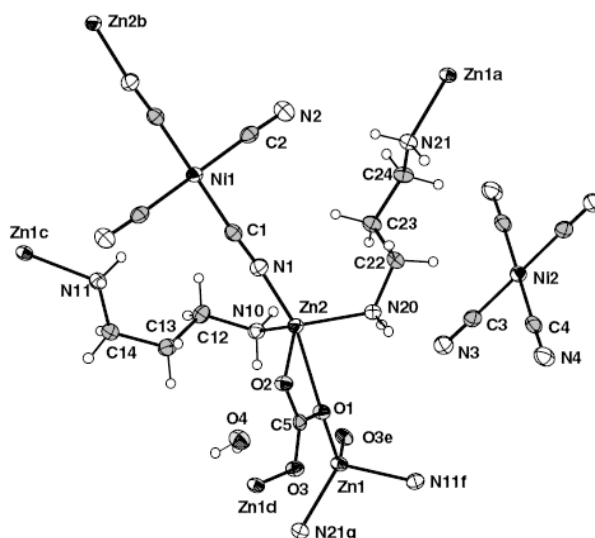


Figura 35 Estrutura do [Zn₂(CO₃){Ni(CN)₄}(pn)₂·H₂O.

1.3. Notação para ligações hidrogênio em espécies supramoleculares

A ligação hidrogênio consiste em uma ligação dipolo-dipolo entre um doador de próton (D) e um aceptor de próton (A) e é, sem dúvida, a mais importante interação não-covalente no *design* de arquiteturas supramoleculares, dada sua força e alto grau de direcionalidade. Na maior parte dos casos, a energia das ligações está ao redor de 60 KJ·mol⁻¹, mas o intervalo pode se estender de 4 a 120 KJ·mol⁻¹, dependendo da acidez do doador de próton, da eletronegatividade do átomo receptor e do tipo de estrutura adotada pela ligação hidrogênio [45-47]. A Figura 36 representa algumas possíveis estruturas para ligações hidrogênio.

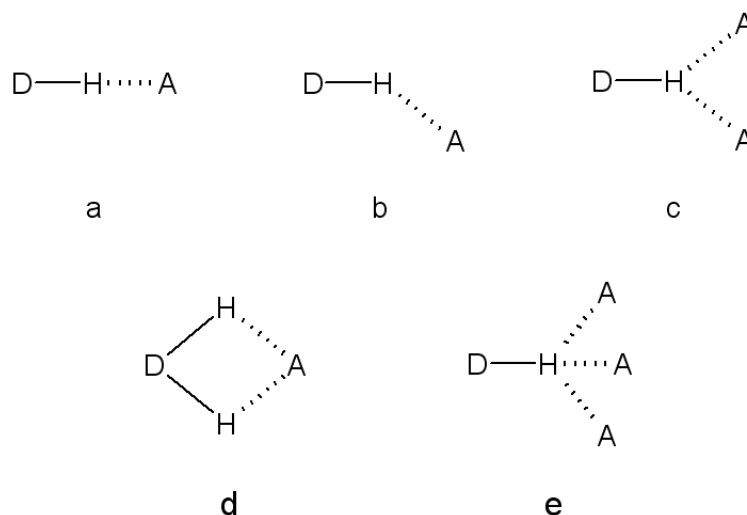


Figura 36 Alguns tipos de ligações hidrogênio: a) linear; b) angular; c) bifurcada pelo doador; d) bifurcada pelo aceptor; e) trifurcada.

Synthons são unidades estruturais presentes em supramoléculas formadas e/ou reunidas por interações intermoleculares conhecidas ou concebíveis. A existência de diversas possibilidades de *synthons* exigiu a criação de um sistema de notação [48]. As estruturas supramoleculares envolvendo ácidos carboxílicos constituem um exemplo bastante didático, podendo ocorrer tanto a formação de um anel entre dois grupos, como a de um polímero linear infinito, Figura 37.

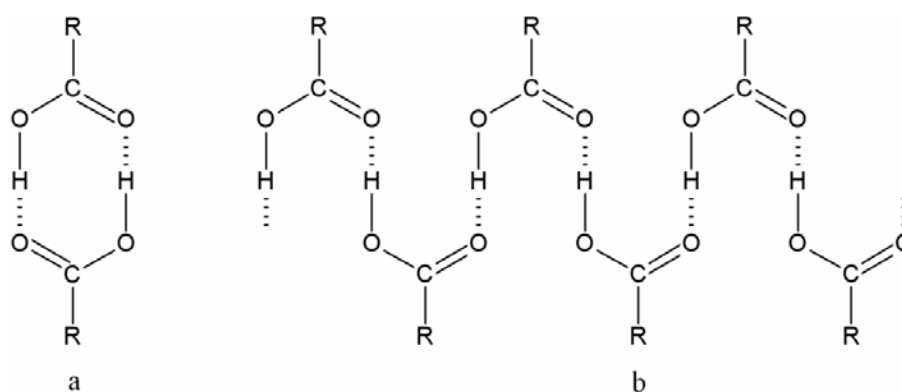
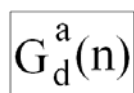


Figura 37 Anel (a) e cadeia (b) supramoleculares formados pelas ligações hidrogênio em ácidos carboxílicos.

O sistema de notação empregado na identificação dos *synthons* supramoleculares é dado pela expressão:

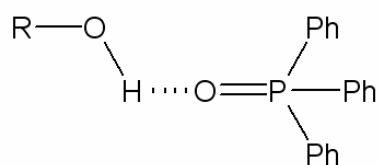


G = arranjo dos átomos
 n = nº de átomos envolvidos
 a = nº de aceitadores de hidrogênios
 d = nº de hidrogênios envolvidos

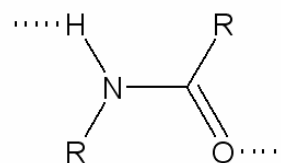
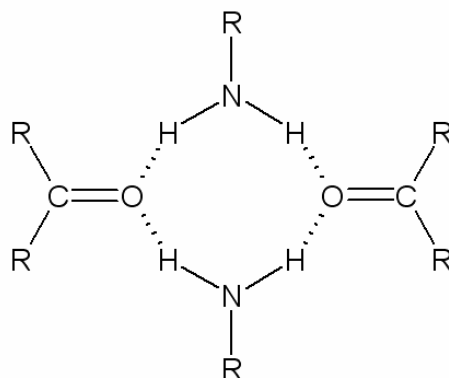
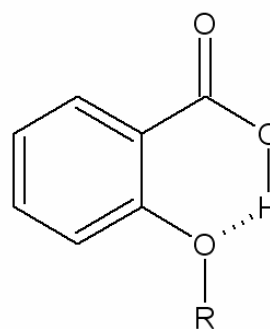
Os arranjos possíveis são:

- D: dímeros não cíclicos e outras estruturas finitas
- C: cadeias infinitas
- S: ligações intramoleculares
- R: anéis intermoleculares

Aplicando esta notação aos padrões ilustrados na Figura 37, atribui-se as denominações $R_2^2(8)$ para (a) e $C_1^1(4)$ para (b). Outros exemplos são dados na Figura 38.



D

 $C_1^1(4)$  $R_4^2(8)$ 

S(6)

Figura 38 Exemplos de padrões de ligações hidrogênio.

2. OBJETIVOS

As metas do presente trabalho foram sintetizar complexos de cobre (II) contendo pseudohaletos e aminas bidentadas na esfera de coordenação, bem como caracterizar suas estruturas por meio das técnicas de análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica e difração de raios X de monocristal.

Além disso, também se pretendia estudar o comportamento térmico dos compostos por termogravimetria e análise térmica diferencial, tendo como objetivos determinar a estabilidade térmica dos complexos e detectar a eventual formação de intermediários que não pudessem ser obtidos por outras rotas de síntese.

Também foi cogitada a realização de testes de vapocromismo com os materiais obtidos para verificar seus potenciais como sensores químicos vapocrômicos na detecção de compostos orgânicos voláteis.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Solventes Utilizados

Os reagentes e solventes utilizados são disponíveis comercialmente com elevado grau de pureza e estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 Reagentes e solventes utilizados.

Nome do Reagente	Fórmula Molecular	Procedência
cloreto de cobre (II)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck
nitrato de cobre (II)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck
cloreto de paládio (II)	PdCl_2	Degussa
azida de sódio	NaN_3	Riedel-deHaën
cianato de potássio	KNCN	Riedel-deHaën
cianeto de potássio	KCN	Merck
tiocianato de potássio	KSCN	Riedel-deHaën
hidróxido de amônio	NH_4OH	Merck
hidróxido de potássio	KOH	Merck
ácido clorídrico	HCl	Merck
ácido nítrico	HNO_3	J. Backer
ácido 4,4'-oxibisbenzóico	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$	Acros
1,2-diaminoetano	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	Merck
1,3-diaminopropano	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Acros
trietilenodiamina	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$	Acros
<i>trans</i> -1,2-bis(4-piridil)eteno	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$	Sigma-Aldrich
n-butilamina	$n\text{-(C}_4\text{H}_9\text{)NH}_2$	Merck
difenilamina	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	Merck
etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck
metanol	CH_3OH	Merck

3.2. Técnicas Utilizadas na Caracterização dos Compostos

3.2.1. Ponto de Fusão

As medidas de ponto de fusão foram realizadas no equipamento MQAPF-301 da Microquímica, que atinge até 280 °C e fornece resolução de 0,1 °C.

3.2.2. 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.

3.2.3. Complexometria com EDTA [49]

As análises de teor de cobre foram realizadas da seguinte maneira:

- Foi pesada uma massa de amostra de cerca de 5 mg, em uma balança com incerteza de 0,01 mg.
- A amostra foi aberta pela adição de 5 gotas de solução aquosa de HNO₃ (70 % m/m) a quente.
- Após resfriamento, adicionou-se 1 mL de solução tampão de acetato de amônio 2 mol·L⁻¹ e, em seguida, um excesso conhecido de solução de EDTA, suficiente para complexar todo o cobre (II) presente na amostra.
- Segue-se o ajuste do pH para 5 ± 0,1 e a adição do indicador alaranjado de xilenol, em quantidade suficiente para observar cor, que deve ficar próxima ao amarelo.
- A amostra é, então, titulada com solução ZnCl₂ aproximadamente 0,01 mol·L⁻¹, previamente padronizada com EDTA. A viragem é observada pelo aparecimento de cor rosa.
- O teor de cobre é calculado pela seguinte fórmula:

$$T_{\text{Cu}} = M_{\text{Cu}} \times (C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} - C_{\text{ZnCl}_2} \times V_{\text{ZnCl}_2}) \div m_{\text{amostra}}$$

3.2.4. Termogravimetria – Análise Térmica Diferencial

As curvas TG-DTA foram obtidas utilizando o equipamento SDT 2960 simultaneous TG-DTA da TA Instruments. Os termopares para amostra e referência são de Pt / Pt-Rh 13 % (m/m) com sensibilidade da balança 0,1 µg e exatidão de ± 1 %. O sistema foi calibrado seguindo as especificações fornecidas pelo fabricante. As curvas foram obtidas em cadinhos de α -Al₂O₃ (40 µL), com massa de amostra entre de 5 e 7 mg, razão de aquecimento de 20 °C·min⁻¹, atmosfera de ar sintético ou N₂ com vazão de 100 mL·min⁻¹ e intervalo de temperatura de 30-900 °C.

3.2.5. Difractometria de Raios X: Método do Pó

Os difratogramas de raios X dos resíduos provenientes da decomposição térmica dos complexos foram obtidos em um difratômetro Siemens D-5000 utilizando a radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406$ Å). As amostras foram colocadas em suportes de vidro próprios do equipamento e expostas à radiação ($5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$). A identificação foi feita por comparação com uma base de dados da ASTM.

3.2.6. Difractometria de Raios X: Método do Monocristal

As medidas de difração de raios X de monocristal dos compostos [Cu{Pd(CN)₄}(pn)]_n, [Cu(SCN)₂(pn)]_n e [Cu(NO₃)₂(pn)₂].[Cu(N₃)(NO₃)(pn)₂] foram realizadas no difratômetro automático Enraf-Nonius CAD4 pertencente ao Instituto de Química de São Carlos da USP (IQSC) no modo ω -2 θ , utilizando a radiação Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å) monocromatizada por um cristal de grafite. As estruturas foram determinadas pelas professoras Dr^a. Maria Teresa do Prado Gambardella e Dr^a. Regina Helena de Almeida Santos.

A estrutura do composto [Cu₂(μ -obb)₂(μ -bpe)]_n foi determinada pelo Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano, que efetuou as medidas de difração no difratômetro automático Enraf-Nonius Kappa-CCD pertencente ao Instituto de Física de São Carlos da USP (IFSC) utilizando as mesmas configurações.

3.2.7. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos foram obtidos no espectrofotômetro Nicolet Impact 400, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando as técnicas de pastilha em KBr e suspensão em nujol.

3.2.8. Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos das soluções em metanol foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro UV-Vis Spectrometer Lambda 14P da Perkin Elmer, com as soluções das amostras em celas de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

As medidas dos compostos insolúveis foram coletadas no espectrofotômetro Cary 5000 da Varian por reflectância difusa utilizando MgO como referência.

3.3. Preparação dos compostos

As reações foram conduzidas em capela de exaustão sob atmosfera ambiente e os compostos obtidos foram armazenados em dessecador ao abrigo da luz.

3.3.1. Síntese do $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [50]

Uma massa de 1,02 g de PdCl_2 (5,7 mmol) foi suspensa em 100 mL de água a 80 °C e nesta suspensão foram adicionadas 3 gotas de solução aquosa de HCl (37 % m/m) e em seguida 0,76g de KCN (11,1 mmol). Após 10 min. de agitação, o $\text{Pd}(\text{CN})_2$ precipitado foi filtrado e suspenso em 10 mL de água, e a esta suspensão foram adicionados 0,77 g de KCN (11,2 mmol). A solução formada foi filtrada e o solvente foi evaporado até a cristalização iniciar-se. Os cristais brancos formados foram lavados com etanol e secos em dessecador. Rendimento 1,61 g (81 %).

3.3.2. Síntese do cocrystal $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$

Uma massa de 122 mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol) foi dissolvida em 5 mL de etanol e a esta solução foi adicionado 1 mL de solução etanólica de pn 1 mol·L⁻¹ (1,0 mmol) e em seguida 66 mg de NaN_3 (1,0 mmol) dissolvidos em 1 mL de água, originando uma solução violeta. A solução foi filtrada e armazenada em refrigerador. Após cerca de 4 semanas houve a formação de cristais violetas, que foram filtrados, lavados com etanol e secos em dessecador. Rendimento: 52 mg (32 %); P.F.: 198 °C; A.E.(C₁₂H₄₀Cu₂N₁₄O₉): %exp. (%calc.): **C** 21,64 (22,12); **N** 29,49 (30,09); **H** 6,49 (6,19); **Cu** 19,45 (19,50).

3.3.3. Síntese do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$

Uma massa de 121 mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol) foi dissolvida em 5 mL de etanol e a esta solução foram adicionados 0,5 mL de solução etanólica de pn 1 mol·L⁻¹ (0,5 mmol) e em seguida 98 mg de KSCN (1,0 mmol) dissolvidos em 2 mL de água, havendo a formação de um precipitado azul claro que foi isolado por filtração, lavado com etanol e seco em dessecador. A solução foi armazenada em refrigerador por 2 semanas, após as quais ocorreu a formação de cristais azuis. Nesta síntese pode ocorrer precipitação simultânea de KNO_3 , que pode ser detectado pelo teste qualitativo com difenilamina em meio sulfúrico. Quando isso

ocorreu bastou lavar o precipitado com água. Rendimento: 120 mg (95 %); P.F.: 131 °C; A.E.(C₅H₁₀CuN₄S₂): %exp. (%calc.): **C** 23,26 (23,66); **N** 21,62 (22,07); **H** 4,17 (3,97); **Cu** 25,02 (25,03).

3.3.4. Síntese do [Cu(SCN)₂(pn)₂] [51]

Uma massa de 122 mg de Cu(NO₃)₂·3H₂O (0,5 mmol) foi dissolvida em 5 mL de etanol e a esta solução foi adicionado 1 mL de solução etanólica de pn 1 mol·L⁻¹ (1,0 mmol) em seguida 98 mg de KSCN (1,0 mmol) dissolvidos em 1 mL de água, dando origem a uma solução violeta. Esta solução foi armazenada em refrigerador e após cerca de 3 semanas forneceu cristais violetas, que foram filtrados, lavados com etanol e secos em dessecador. Rendimento: 57 mg (35 %); P.F.: 118 °C; A.E.(C₈H₂₀CuN₆S₂): %exp. (%calc.): **C** 28,55 (29,30); **N** 24,98 (25,62); **H** 6,22 (6,15); **Cu** 19,38 (18,53).

3.3.5. Síntese do [Cu(N₃)(μ-SCN)(pn)₂]

Uma massa de 122 mg de Cu(NO₃)₂·3H₂O (0,5 mmol) foi dissolvida em 2,5 mL de metanol e a esta solução foram adicionados 0,5 mL de solução etanólica de pn 1 mol·L⁻¹ (0,5 mmol) e em seguida 3 mL de uma solução aquosa contendo 49 mg de KSCN (0,5 mmol) e 33 mg de NaN₃ (0,5 mmol), originando um precipitado verde, que foi filtrado, lavado com metanol e seco em dessecador. Rendimento: 109 mg (92 %); P.F.: 127 °C; A.E.(C₄H₁₀CuN₆S): %exp. (%calc.): **C** 20,03 (20,21); **N** 35,74 (35,34); **H** 3,70 (4,24); **Cu** 26,58 (26,72).

3.3.6. Síntese do [Cu₂(N₃)(NCO)(μ-N₃)(μ-NCO)(pn)₂]

Uma massa de 122 mg de Cu(NO₃)₂·3H₂O (0,5 mmol) foi dissolvida em 3 mL de metanol e a esta solução foram adicionados 0,5 mL de solução etanólica de pn 1 mol·L⁻¹ (0,5 mmol) e em seguida 2 mL de uma solução aquosa contendo 41 mg de KNCO (0,5 mmol) e 34 mg de NaN₃ (0,5 mmol), resultando um precipitado verde, que foi filtrado, lavado com metanol e seco em dessecador. Rendimento: 97 mg (88 %); P.F.: 145 °C; A.E.(C₄H₁₀CuN₆O): %exp. (%calc.): **C** 20,99 (21,27); **N** 37,60 (37,91); **H** 4,17 (4,55); **Cu** 28,98 (28,66).

3.3.7. Síntese do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$

Uma massa de 86 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol) foi dissolvida em 10 mL de água e a esta solução foram adicionados 0,5 mL de solução $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de pn em etanol (0,5 mmol) e em seguida 171 mg de $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol) dissolvidos em 10 mL de água. O precipitado azul formado foi filtrado, lavado com água e etanol e seco em dessecador. O composto pode ser recristalizado em água quente. Rendimento: 155 mg (89 %); P.F.: 205 °C; A.E. ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{CuN}_6\text{Pd}$): %exp. (%calc.): **C** 25,03 (24,15); **N** 23,93 (24,14); **H** 2,57 (2,90).

3.3.8. Síntese do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$

Uma massa de 86 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol) foi dissolvida em 5 mL de água e a esta solução foi adicionado 1 mL de solução $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de pn em etanol (0,5 mmol) e em seguida 171 mg de $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol) dissolvidos em 5 mL de água, formando um precipitado violeta, que foi filtrado, lavado com etanol e seco em dessecador. Rendimento: 183 mg (87 %); P.F.: 195 °C; A.E. ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CuN}_8\text{Pd}$): %exp. (%calc.): **C** 27,87 (28,44); **N** 25,90 (26,54); **H** 4,52 (4,78).

3.3.9. Síntese do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$

Uma massa de 86 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol) foi dissolvida em 10 mL de água e a esta solução foram adicionados 0,5 mL de solução $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de en em etanol (0,5 mmol) e em seguida 171 mg de $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol) dissolvidos em 10 mL de água. O precipitado azul formado foi filtrado, lavado com água, etanol e seco em dessecador. Rendimento: (84 mg) 50 %; P.F.: 195 °C; A.E. ($\text{C}_6\text{H}_8\text{CuN}_6\text{Pd}$): %exp. (%calc.): **C** 22,01 (21,57); **N** 24,86 (25,15); **H** 2,55 (2,41).

3.3.10. Síntese do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})_2]_n$ [52]

Uma massa de 122 mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol) foi dissolvida em 5 mL de água e a esta solução foi adicionado 1 mL de solução $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de en em etanol (1,0 mmol) e em seguida 173 mg de $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol) dissolvidos em 5 mL de água, originando um precipitado violeta, que foi filtrado, lavado com etanol e seco em dessecador. Rendimento: 181 mg (92 %); P.F.: 220 °C; A.E. ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{CuN}_8\text{Pd}$): %exp. (%calc.): **C** 23,91 (24,37); **N** 27,68 (28,42); **H** 4,13 (4,09).

3.3.11. Síntese do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$

Uma massa de 1,7 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol) foi dissolvida em 40 mL de metanol e a esta solução foram adicionados 0,58 g de ted (5 mmol) dissolvidos em 10 mL de metanol, havendo a precipitação imediata de um sólido alaranjado, que foi filtrado, lavado com metanol e seco em dessecador. Rendimento: 1,9 g (99 %); PF.: 160 °C; A.E. ($\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{CuN}$): %exp. (%calc.): **C** 18,48 (18,91); **N** 6,94 (7,35); **H** 2,67 (3,17); **Cu** 33,10 (33,35).

3.3.12. Síntese do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_4(\mu\text{-ted})]_n$

Uma massa de 172 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,0 mmol) foi dissolvida em 10 mL de metanol e a esta solução foram adicionados 59 mg de ted (0,5 mmol) dissolvidos em 10 mL de metanol e em seguida foram adicionados 131 mg de NaN_3 (2,0 mmol) dissolvidos em uma mistura de 2 mL de água e 4 mL de metanol, havendo a formação de um precipitado marrom, que foi filtrado, lavado com metanol e seco em dessecador. Rendimento: 199 mg (98 %); PF.: 160 °C; A.E. ($\text{C}_3\text{H}_6\text{CuN}_7$): %exp. (%calc.): **C** 18,16 (17,69); **N** 48,58 (48,14); **H** 2,63 (2,97); **Cu** 33,10 (33,35).

3.3.13. Síntese do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$

Uma massa de 50 mg de $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ foi colocada em um recipiente raso (tudo de ensaio de 1 cm de diâmetro cortado ao meio na direção vertical) e este foi inserido dentro de um pesa-filtro contendo 10 mL de uma solução de NH_3 dissolvida em metanol (10 % de amônia em massa). O composto alaranjado rapidamente adquiriu cor verde nas beiradas do recipiente. O material permaneceu exposto por 5 min., foi então revolido e novamente exposto aos vapores. Este procedimento foi repetido por cerca de 1 h, até que toda a amostra apresentasse cor homogênea. PF.: 65 °C; A.E. ($\text{C}_3\text{H}_9\text{Cl}_2\text{CuN}_2$): %exp. (%calc.): **C** 17,41 (17,36); **N** 13,27 (13,50); **H** 4,74 (4,37).

3.3.14. Síntese do $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$

O procedimento adotado para a obtenção deste composto, também verde, é análogo ao do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$, substituindo-se a solução de amônia por uma solução etanólica contendo 10 % em massa de n-butilamina. PF.: 70 °C; A.E. ($\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_5$): %exp. (%calc.): **C** 35,80 (36,00); **N** 11,79 (11,66); **H** 7,77 (7,55).

3.3.15. Síntese do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$

Uma massa de 26 mg de H_2obb (0,1 mmol) foi suspensa em 5 mL de água e a esta suspensão foram adicionados 0,2 mL de solução etanólica de KOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (0,2 mmol), 19 mg de bpe (0,1 mmol) dissolvidos em 2 mL de etanol e finalmente 17 mg de $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol) dissolvidos em 3 mL de etanol. Essa mistura foi agitada durante 10 min., havendo a formação de um precipitado azul claro. O recipiente foi então inserido dentro de um reator de aço inoxidável, com revestimento interno e vedação de teflon, Figura 39, ao fundo do qual foram adicionados 2,5 mL de água e 2,5 mL de etanol. O reator foi colocado em um forno, que foi submetido à seguinte programação: aquecimento a $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $160 \text{ }^\circ\text{C}$, manutenção desta temperatura por 15 h e resfriamento lento até atingir a temperatura ambiente. Após o resfriamento, o reator foi aberto e os cristais azuis formados foram filtrados, lavados com água e etanol e secos sob pressão reduzida. Rendimento: 25 mg (61 %). PF.: $>280 \text{ }^\circ\text{C}$; A.E. ($\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{CuNO}_5$): %exp. (%calc.): **C** 58,23 (58,47); **N** 3,68 (3,41); **H** 2,93 (3,19); **Cu** 15,12 (15,47).



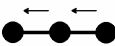
Figura 39 Reator utilizado para a síntese hidrotérmica do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise estrutural dos compostos

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é de grande importância na elucidação de estruturas de diversas classes de compostos de coordenação por permitir identificar determinados grupos funcionais na molécula e o modo de coordenação dos ligantes, além de também poder detectar ligações hidrogênio. Esta técnica é particularmente interessante para compostos contendo pseudohaletos, uma vez que estes ligantes apresentam três modos vibracionais ativos no infravermelho:

- estiramento assimétrico (ν_{as}): 
- estiramento simétrico (ν_s): 
- deformação angular (δ): 

O estiramento assimétrico ocorre em uma região bastante limpa do espectro eletromagnético, entre 2000 e 2270 cm^{-1} , na qual não há bandas de outros ligantes; por isso ela é freqüentemente utilizada no diagnóstico de estruturas, já que sofre mudanças perceptíveis em decorrência do modo de coordenação do pseudohaletos. A existência de mais de uma banda aponta para a presença de pseudohaletos coordenados de formas distintas. Nos complexos contendo azida, esta banda situa-se geralmente entre 2000 e 2050 cm^{-1} quando a coordenação é terminal, de 2050 a 2080 cm^{-1} quando em ponte por um único átomo de nitrogênio e de 2080 a 2100 cm^{-1} em caso de ponte por dois átomos de nitrogênio. Nos cianato-complexos, a coordenação terminal via átomo de nitrogênio leva ao aparecimento da banda na faixa de 2150 a 2200 cm^{-1} . Quando em ponte pelo átomo de nitrogênio, a banda situa-se entre 2200 e 2250 cm^{-1} , e em ponte pelos átomos de nitrogênio e oxigênio, de 2250 a 2270 cm^{-1} . Nos tiocianato-complexos, o surgimento de uma banda entre 2040 e 2080 cm^{-1} sugere a coordenação terminal via átomo de nitrogênio. Já a coordenação terminal via átomo de enxofre desloca a banda para o intervalo de 2080 a 2100 cm^{-1} ; quando em ponte pelo átomo de nitrogênio, entre

2100 e 2130 cm^{-1} , e no caso da ponte envolver o átomo de enxofre, de 2130 a 2170 cm^{-1} . O cianeto, como os demais pseudohaletos, apresenta uma banda em frequência mais baixa quando coordenado terminalmente, de 2070 a 2100 cm^{-1} , e em frequências mais altas, de 2100 a 2250 cm^{-1} , quando em ponte. A Tabela 2 fornece os modos vibracionais dos pseudohaletos utilizados neste trabalho e as regiões em que ocorrem no espectro no infravermelho quando coordenados.

Tabela 2 Frequências observadas (cm^{-1}) nos espectros vibracionais na região do infravermelho de pseudohaletos em complexos.

Pseudohaleto	ν_{as}	ν_{s}	δ
N_3^-	2000-2100	1250-1380	550-670
NCO^-	2150-2270	1200-1350	580-630
SCN^-	2040-2170	690-870	430-490
CN^-	2070-2250	-	100-600

Além dos pseudohaletos, outro íon que se mostrou importante no decorrer deste trabalho foi o nitrato. Ele pode coordenar-se a centros metálicos como monodentado, quelante bidentado e ponte. O grupo nitrato apresenta uma banda muito forte, normalmente entre 1370 e 1420 cm^{-1} , quando monodentado ou iônico, correspondente ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}\text{ONO}$. O estiramento simétrico ν_{s} origina uma banda em $1300 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. Na região de 1700 a 1800 cm^{-1} ocorre uma banda de combinação entre o estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}\text{ONO}$ e a deformação δONO no plano, usada para diagnóstico estrutural. Quando coordenado, há desdobramento dessa banda, o qual, se compreendido num intervalo entre 66 e 20 cm^{-1} , sugere nitrato bidentado e, caso situe-se entre 5 e 26 cm^{-1} atribui-se nitrato monodentado. Esse critério deve ser usado com cautela, já que bandas de combinação de outros ligantes também podem ocorrer nessa região do espectro.

Espectroscopia Eletrônica

Os compostos de coordenação, em sua maioria, são coloridos, e suas cores em geral são decorrentes de transições eletrônicas d-d do metal. A energia associada a essas transições está relacionada com o estado de oxidação do metal, com a natureza dos ligantes e com a geometria ao redor do centro metálico, o que faz da espectroscopia eletrônica uma ferramenta útil no estudo de compostos de coordenação.

Para os complexos de cobre (II) investigados neste trabalho, as posições das bandas referentes às transições d-d, em conjunto com outros dados, sugerem as possíveis geometrias de coordenação. As bandas referentes às transições d-d no ânion complexo $\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}^{2-}$ situam-se acima de 1100 nm, portanto não foram observadas nas condições experimentais utilizadas. A Tabela 3 mostra as faixas espectrais de alguns cromóforos e suas geometrias.

Tabela 3 Sumário dos intervalos de energia (nm) de alguns cromóforos.

Cromóforo / Geometria	Faixa espectral
CuN ₄ tetraédrica	620 – 840
CuN ₄ quadrado-planar	500 – 560
CuN ₅ piramidal de base quadrada	590 – 770
CuN ₅ bipirâmide trigonal	710 – 920
CuN ₆ tetragonal	550 – 650
CuN ₆ octaédrica (com distorções)	600 – 1100

Difratometria de Raios X: Método do Monocristal

A difratometria de raios X de monocristal é a técnica mais importante na caracterização estrutural de compostos cristalinos no estado sólido, sendo capaz de fornecer as posições dos átomos no espaço, distâncias e ângulos de ligação, geometria ao redor do centro metálico e até mesmo interações fracas, tais como ligações hidrogênio, que são muito importantes para a estabilização da estrutura no estado sólido.

Compostos contendo os pseudohaletos azida, cianato e tiocianato

4.1.1. $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$

O espectro no IV deste cocristal, Figura 40, apresenta uma banda em 1383 cm^{-1} atribuída ao $\nu_{\text{as}}\text{NO}_3$, que evidencia o grupo nitrato no complexo, enquanto a ocorrência de duas bandas, em 1755 e em 1700 cm^{-1} , aponta para coordenação monodentada [53]. Na região característica do estiramento $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ há somente uma banda, forte e aguda, centrada em 2035 cm^{-1} , mostrando que o grupo azido coordena-se terminalmente ao centro metálico, como também foi observado para o composto $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]$ [54], que possui somente grupos azido coordenados terminalmente. Além destas, o espectro também apresenta bandas referentes à presença da amina pn em 3243 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$), 3138 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$), 2940 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2879 ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) e 1596 (δNH_2).

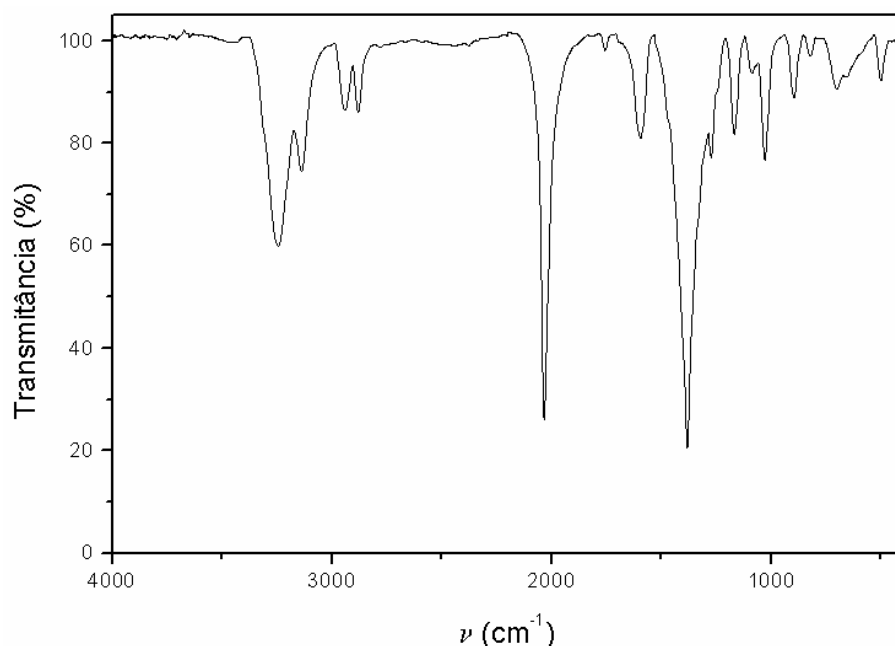


Figura 40 Espectro no IV do $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$, em KBr.

No espectro eletrônico, mostrado na Figura 41, a banda referente à transição eletrônica interna da azida aparece em 249 nm , a transferência de carga ligante $\rightarrow$ metal em 365 nm e a transição de campo ligante em 587 nm . A posição desta última sugere as possibilidades de geometria piramidal de base quadrada ou

octaédrica distorcida ao redor do centro metálico [55]. Foram calculados os valores de absortividade molar, Tabela 4.

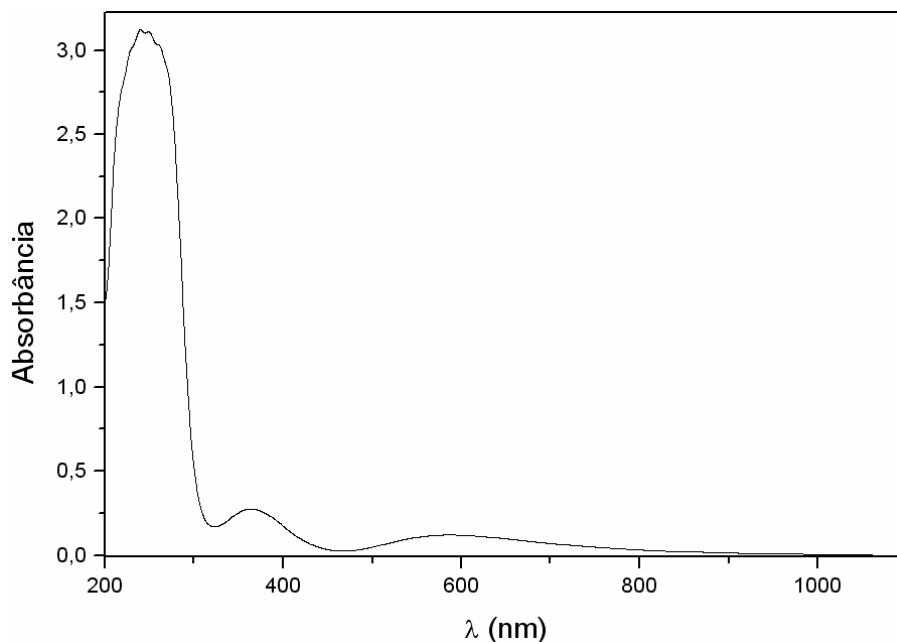


Figura 41 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$ em metanol ($3,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Tabela 4 Valores de absortividade molar para o $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$ em metanol ($3,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
249	8447
365	747
587	328

Apesar das informações estruturais fornecidas pelos espectros no IV e eletrônico, a estrutura deste composto só foi elucidada por meio da difração de raios X de monocristal, que revelou duas espécies em um mesmo cristal. Uma delas, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2]$ (**1**), Figura 42, possui duas moléculas de 1,3-diaminopropano coordenadas de forma quelante a um centro de cobre (II), com os quatro nitrogênios ocupando as posições equatoriais e dois oxigênios de dois grupos nitrato nas posições axiais, formando um octaedro distorcido. A outra unidade,

$[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$ (**2**), Figura 43, difere da primeira por ter um grupo azido em uma das posições axiais e um grupo nitrato na outra.

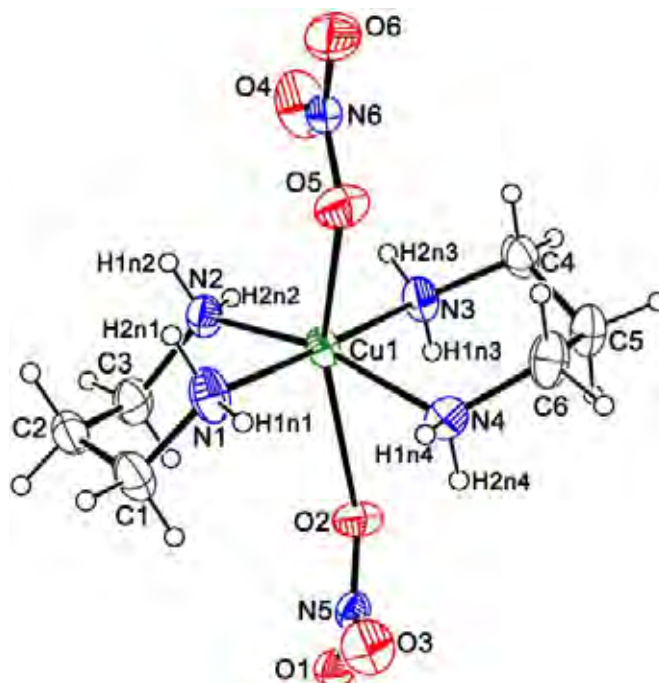


Figura 42 Espécie $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2]$ contida no cocrystal. Elipsóides a 30 % de probabilidade.

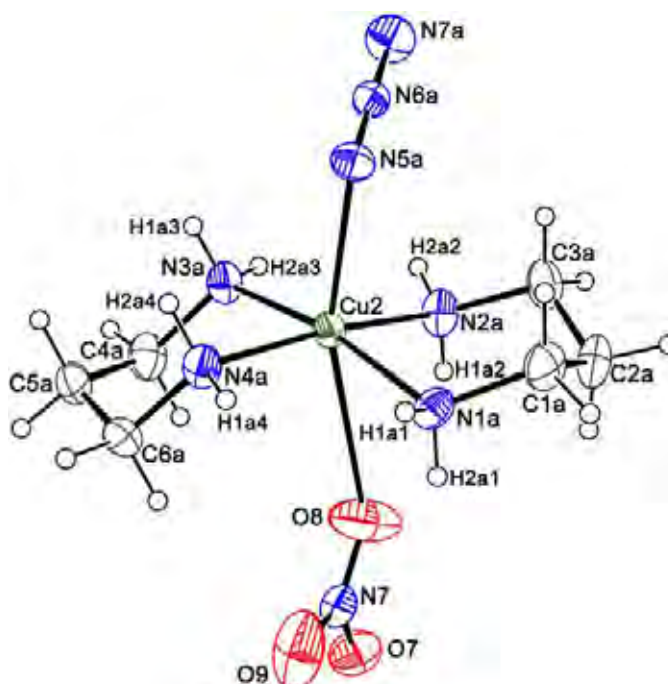


Figura 43 Espécie $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$ contida no cocrystal. Elipsóides a 30 % de probabilidade.

Os valores médios das distâncias Cu-N(pn) são 2,023(2) Å para **1** e 2,031(2) Å para **2** e são comparáveis àquela de 2,018 Å encontrada no composto [Cu(NO₃)₂(dmpn)₂] [56]. As distâncias Cu-O em **1** são bem distintas, sendo que a ligação Cu1-O5, de 2,458(3) Å, indica uma interação mais forte entre o nitrato e o metal, enquanto a ligação Cu1-O2, de 2,927(3) Å, revela o outro NO₃⁻ fracamente coordenado ao centro metálico. Esta coordenação fraca também é observada em **2**, pois a distância Cu2-O8 é 2,990(4) Å. O grupo azido coordena-se terminalmente e é essencialmente linear, sendo que a distância Cu-N5a de 2,333(2) Å é próxima àquela da ligação Cu-N deste pseudohaleto no composto [Cu(N₃)₂(N,N-diEten)]₂, de 2,346 (3) Å [57]. A Tabela 5 fornece as distâncias de ligação e a Tabela 6 os ângulos encontrados no cocrystal.

Tabela 5 Distâncias de ligação (Å) no [Cu(NO₃)₂(pn)₂].[Cu(N₃)(NO₃)(pn)₂].

Cu1	O2	2,927(3)	Cu2	O9	2,990(4)	N1	C1	1,464(4)
Cu1	O5	2,458(3)	Cu2	N1a	2,020(2)	N2	C3	1,478(4)
Cu1	N1	2,019(2)	Cu2	N2a	2,035(2)	N3	C4	1,466(3)
Cu1	N2	2,031(2)	Cu2	N3a	2,040(2)	N4	C6	1,468(4)
Cu1	N3	2,007(2)	Cu2	N4a	2,028(2)	N1a	C1a	1,467(4)
Cu1	N4	2,036(2)	Cu2	N5a	2,333(2)	N2a	C3a	1,477(3)
O1	N5	1,248(3)	O6	N6	1,219(3)	N3a	C4a	1,477(3)
O2	N5	1,232(3)	O7	N7	1,252(3)	N4a	C6a	1,479(3)
O3	N5	1,239(3)	O8	N7	1,196(4)	N5a	N6a	1,171(3)
O4	N6	1,224(4)	O9	N7	1,199(4)	N6a	N7a	1,169(3)
O5	N6	1,243(3)						

Tabela 6 Ângulos de ligação (°) no $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$.

O2	Cu1	O5	163,6(1)	N1a	Cu2	N4a	169,4(1)
O2	Cu1	N1	81,4(1)	N1a	Cu2	N5a	95,6(1)
O2	Cu1	N2	73,6(1)	N2a	Cu2	N3a	171,5(1)
O2	Cu1	N3	84,7(1)	N2a	Cu2	N4a	91,5(1)
O2	Cu1	N4	107,0(1)	N2a	Cu2	N5a	91,9(1)
O5	Cu1	N1	82,7(1)	N1a	Cu2	N2a	86,5(1)
O5	Cu1	N2	102,3(1)	N1a	Cu2	N3a	90,3(1)
O5	Cu1	N3	111,4(1)	N4a	Cu2	N5a	94,8(1)
O5	Cu1	N4	78,1(1)	N3a	Cu2	N4a	90,3(1)
N1	Cu1	N2	89,4(1)	N3a	Cu2	N5a	96,3(1)
N1	Cu1	N3	165,6(1)	O1	N5	O3	119,8(2)
N1	Cu1	N4	94,4(1)	O1	N5	O2	119,5(2)
N2	Cu1	N3	90,4(1)	O3	N5	O2	120,7(2)
N2	Cu1	N4	176,2(1)	O4	N6	O5	117,3(2)
N3	Cu1	N4	85,9(1)	O4	N6	O6	123,6(3)
Cu1	O2	N5	126,6(2)	O5	N6	O6	119,1(2)
Cu1	O5	N6	115,3(2)	O9	N7	O8	125,9(3)
N5a	N6a	N7a	178,5(2)	O7	N7	O9	119,7(3)
O7	N7	O8	114,4(3)				

Os grupos azido e nitrato participam de uma série de ligações hidrogênio com os grupos amino, as quais são responsáveis pela formação do cocrystal e pela estabilização da estrutura no estado sólido. A Tabela 7 sumariza as interações fracas observadas.

Tabela 7 Distâncias (Å) e ângulos (°) para as ligações hidrogênio.

D	H	A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
N1	H1n1	N7a	0,90	2,30	3,17	166
N1	H2n1	N7a ^a	0,90	2,61	3,33	138
N2	H2n2	O1 ^b	0,90	2,14	3,00	161
N4a	H1a4	O7 ^c	0,90	2,22	3,07	159
N4a	H2a4	O4 ^d	0,90	2,28	3,02	139
N2a	H1a2	O7 ^c	0,90	2,58	3,32	140
N2a	H2a2	O1 ^a	0,90	2,24	3,09	159
N2	H1n3	O7	0,90	2,14	3,02	166
N3	H2n3	O1 ^b	0,90	2,57	3,39	152
N3	H2n3	O2 ^b	0,90	2,36	3,19	154
N3a	H1a3	O8 ^d	0,90	2,25	2,92	130
N1a	H11A	O3 ^a	0,90	2,44	3,33	169
N3a	H2a3	O5	0,90	2,47	3,33	160
N4	H1n4	N7a	0,90	2,07	2,97	178
N4	H2n4	O9	0,90	2,57	3,46	171
N1a	H21a	O5	0,90	2,27	3,16	168

Operações de simetria: ^a [-x -1, -y, -z+1], ^b [-x+1, -y-1, -z+1], ^c [x, y+1, z], ^d [-x+3/2, y+1/2, -z].

As moléculas **1** e **2** da unidade assimétrica interagem por meio de ligações intermoleculares N–H···O e N–H···N, Figura 44, sendo que um átomo de oxigênio (O5) de um dos grupos nitrato de **1** liga-se a dois grupos amino distintos (N2a e N3a) de **2**, com a formação de um anel supramolecular do tipo $R_2^1(6)$. De maneira análoga, um nitrogênio (N7a) do grupo azido em **2** interage com dois grupos amino de **1** (N1 e N4), dando origem a outro anel supramolecular do tipo $R_2^1(6)$.

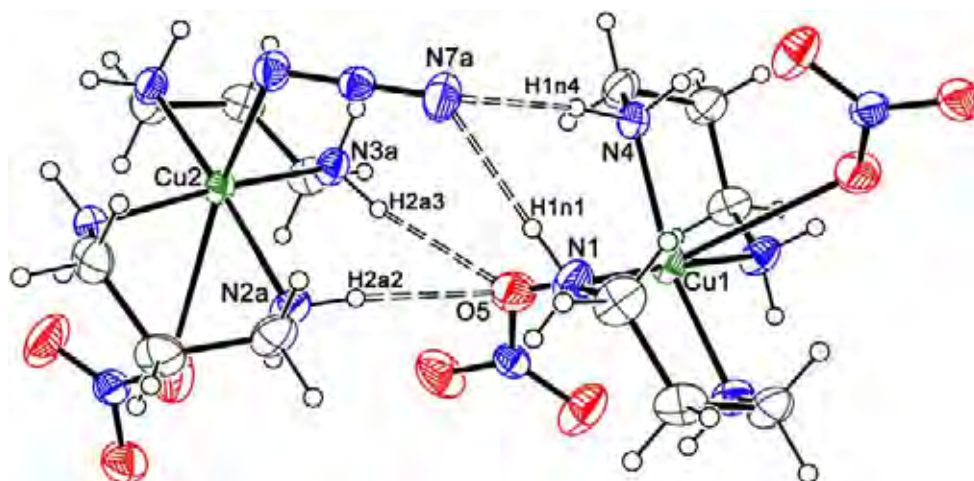


Figura 44 Ilustração dos anéis intermoleculares formados na unidade assimétrica do cocrystal. Elipsóides a 30 % de probabilidade.

Além disso, o grupo nitrato de **1** (O1 e O3) interage com grupos amino de outra molécula de **2** (N3aⁱ, N4aⁱ), levando à formação de um anel supramolecular do tipo $R_2^2(8)$, Figura 45.

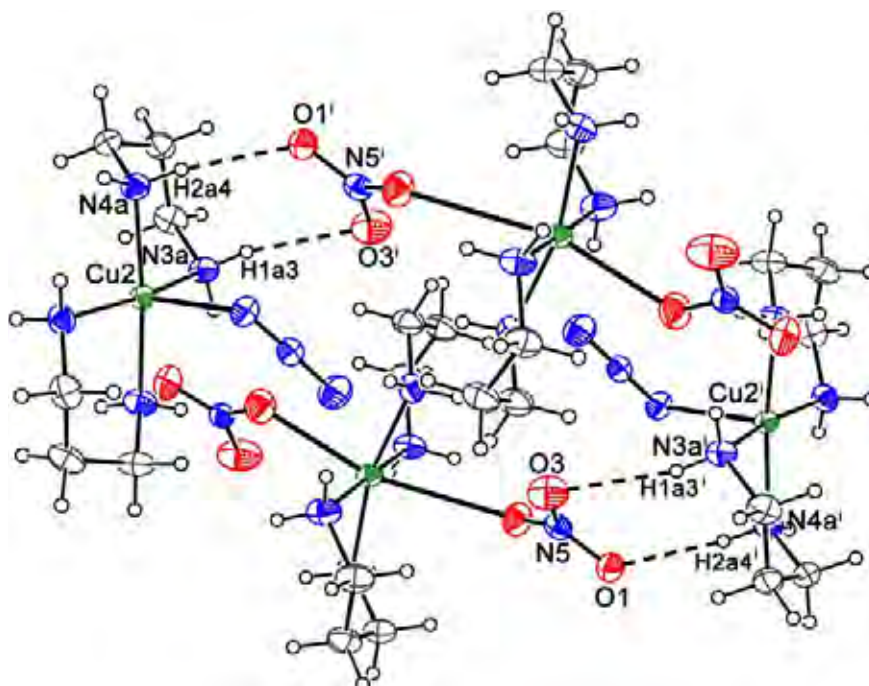


Figura 45 Anel supramolecular formado entre **1** e **2**. Elipsóides a 30 % de probabilidade. Operação de simetria: $i [-x+1, -y, -z]$.

O mesmo ocorre entre moléculas de **1** vizinhas, que interagem por meio de seus grupos nitrato e amino (O1, N2ⁱⁱ e N3ⁱⁱ) com a formação de outro anel do tipo $R_2^2(8)$, como mostra a Figura 46.

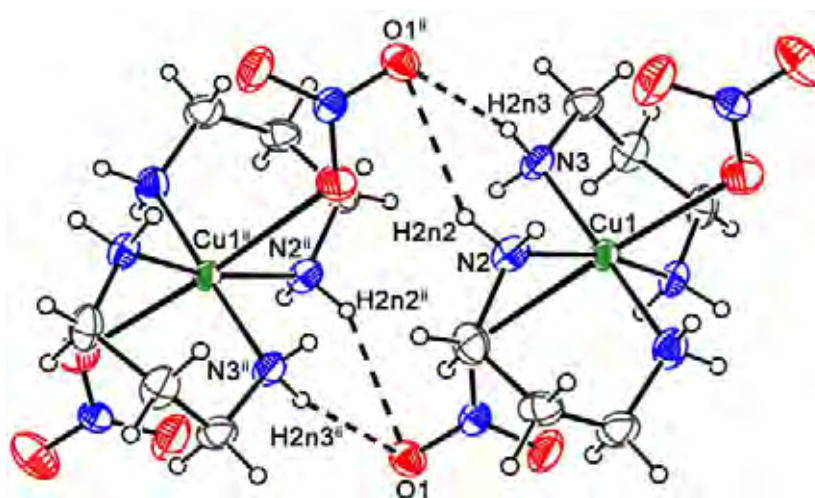


Figura 46 Anel supramolecular formado por duas moléculas de **1** adjacentes. Elipsóides a 30 % de probabilidade. Operação de simetria: ii $[-x+1, -y-1, -z]$.

Este conjunto de interações fracas entre moléculas adjacentes resulta na formação de uma complexa rede supramolecular tridimensional, Figura 47.

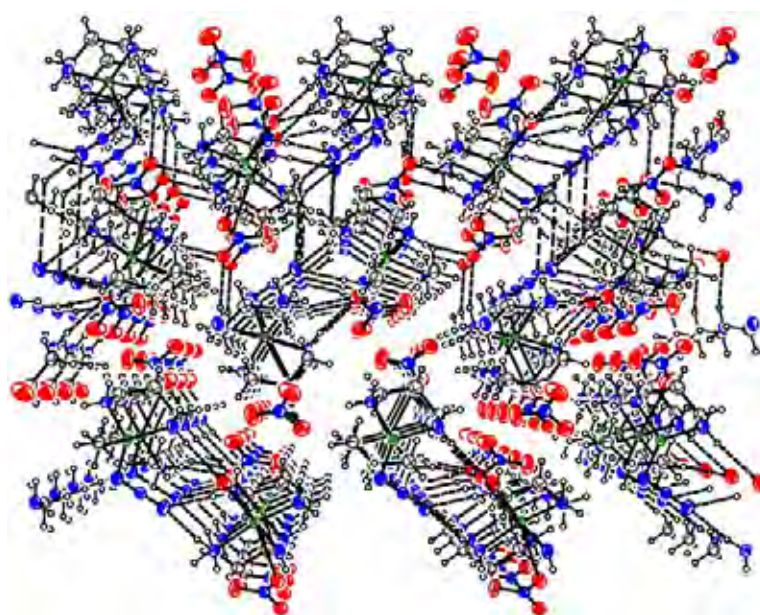


Figura 47 Empacotamento cristalino do cocrystal $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$.

É importante ressaltar que foi possível identificar dois padrões distintos de ligações hidrogênio envolvendo o reconhecimento molecular dos grupos nitrato e dos fragmentos $(\text{NH}_2\text{--Cu--NH}_2)$, Figura 48.

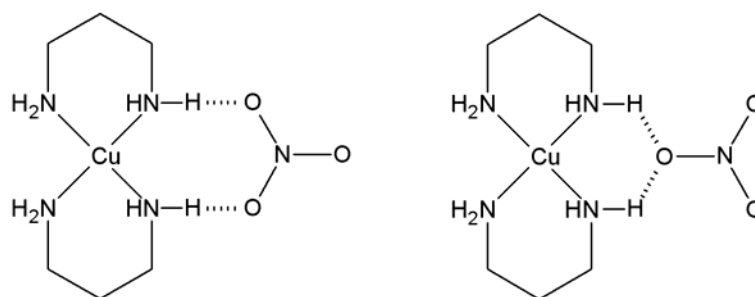


Figura 48 Padrões de ligações hidrogênio encontradas no cocrystal $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$.

4.1.2. $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$

O espectro no IV do $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{pn})]_n$, Figura 49, apresenta duas bandas na região do estiramento $\nu_{\text{as}}\text{SCN}$, em 2102 cm^{-1} e 2131 cm^{-1} , sugerindo dois modos de coordenação dos grupos tiocianato. A primeira sugere SCN^- coordenado terminalmente através do átomo de enxofre, enquanto a segunda indica este grupo coordenado em ponte entre dois centros metálicos mediante os átomos de nitrogênio e enxofre. Outras bandas atribuídas a este pseudohaletos são observadas em 1271 cm^{-1} e 1165 cm^{-1} , correspondentes ao $\nu_{\text{s}}\text{SCN}$, e as em 650 cm^{-1} e 610 cm^{-1} , referentes ao δSCN [58]. A presença da amina coordenada é observada pelas bandas em 3300 cm^{-1} e 3252 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$), 3222 cm^{-1} e 3127 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$), 2953 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2906 cm^{-1} e 2880 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) e 1576 cm^{-1} (δNH_2).

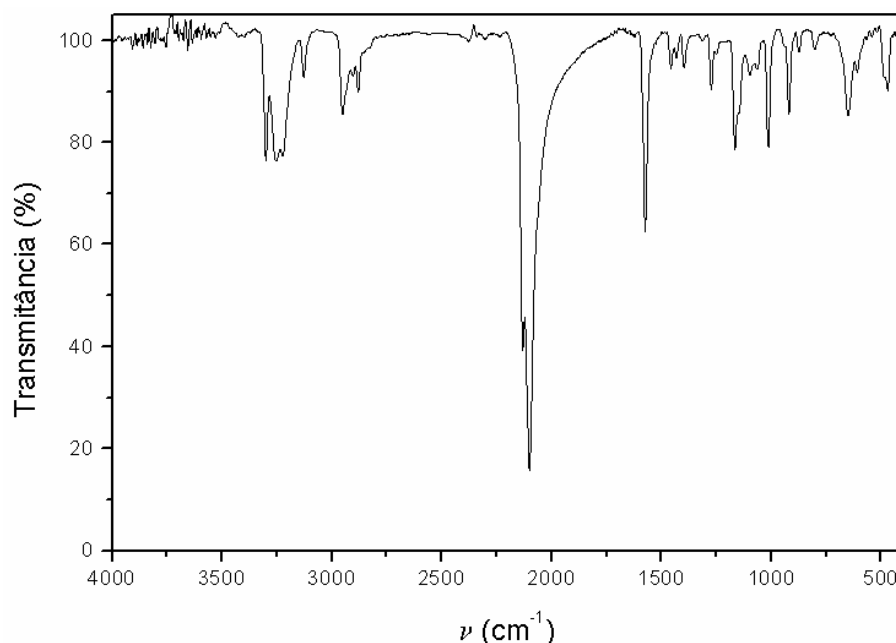


Figura 49 Espectro no IV do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$, em KBr.

No espectro eletrônico, Figura 50, a banda referente à transição eletrônica interna do tiocianato aparece em 244 nm, a transferência de carga ligante→metal em 352 nm e transição de campo ligante em 644 nm. Os valores de absorvidade molar são apresentados na Tabela 8.

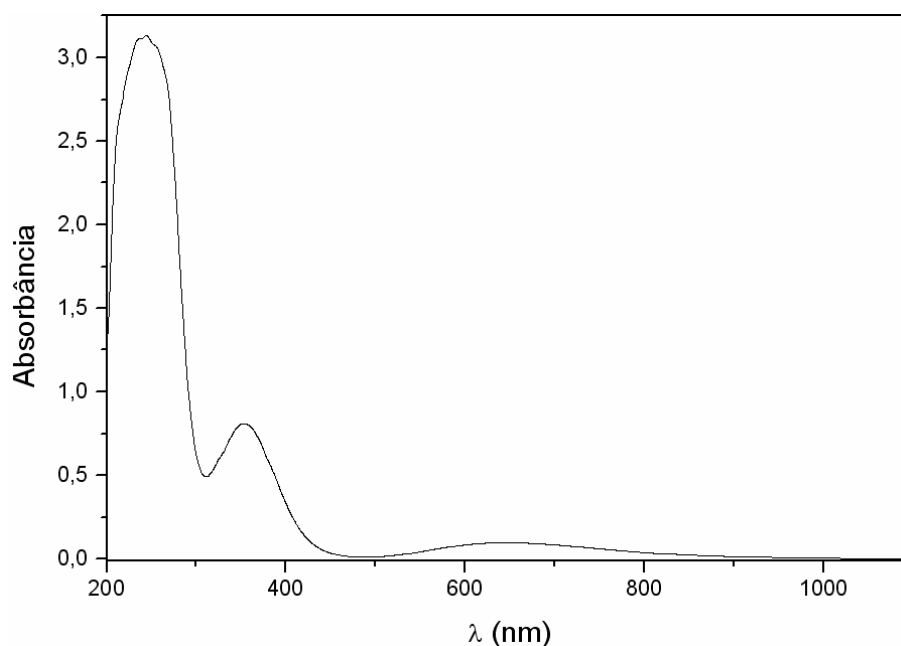


Figura 50 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$ em metanol ($1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Tabela 8 Valores de absorvidade molar para o $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$ em metanol ($1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

$\lambda_{\text{máx}} \text{ (nm)}$	$\epsilon \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$
244	3035
352	783
644	95

A posição da banda referente à transição d-d em 644 nm para o complexo não permite restringir muito o leque de possíveis geometrias ao redor do centro metálico [55]. Mesmo avaliando as possibilidades em conjunto com as informações provenientes da espectroscopia no IV, não seria possível distinguir entre estruturas tetraédrica, piramidal de base quadrada ou octaédrica distorcida. A estrutura do

composto, mostrada na Figura 51, só foi elucidada com o uso da difração de raios X de monocristal.

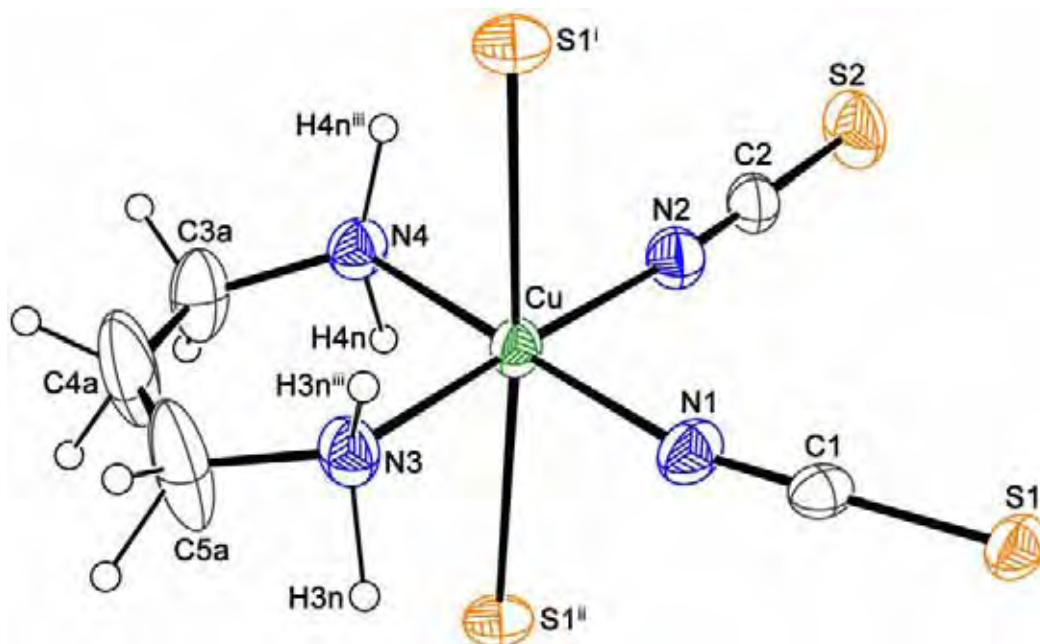


Figura 51 Estrutura molecular do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$. Elipsóides a 30 % de probabilidade. Operações de simetria: i $[-x+1/2, -y+1/2, z+1/2]$, ii $[-x+3/2, -y+1/2, z+1/2]$, iii $[-x+1, y, z]$.

A estrutura do complexo é constituída de unidades monoméricas $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{pn})]$ nas quais a amina pn coordena-se de forma quelante ao centro metálico, um grupo tiocianato encontra-se terminalmente coordenado por um átomo de nitrogênio e o outro em ponte $\mu\text{-N,S,S}$ (ou $\mu\text{-1,3,3}$). A geometria ao redor do cobre é tetragonal alongada CuN_4S_2 . A molécula de 1,3-diaminopropano coordena-se de forma quelante ao metal, com as distâncias Cu-N3 de 2,005(4) Å e Cu-N3 de 2,006(6) Å consistentes com as encontradas em outros complexos contendo essa amina [59]. As distâncias de ligação entre o metal e o tiocianato, Cu-N1 de 1,997(6) Å e Cu-N2 de 1,973(6) Å, também são próximas às encontradas em outros tiocianato-complexos [60]. Apesar da ligação Cu-S de 2,983(4) Å ser mais longa do que a relatada em outros complexos em que este pseudohaleta encontra-se coordenado terminalmente pelo átomo de enxofre, o valor é inferior à soma dos raios de van der Waals dos átomos envolvidos (3,2 Å). Ambos grupos tiocianatos são lineares. A Tabela 9 fornece as distâncias e a Tabela 10 os ângulos de ligação nesta espécie.

Tabela 9 Distâncias de ligação (Å) no $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$.

Cu	N1	1,997(6)	Cu	S1 ⁱⁱ	2,983(4)
Cu	N2	1,973(4)	S1	C1	1,639(6)
Cu	N3	2,005(4)	S2	C2	1,620(5)
Cu	N4	2,006(6)	N1	C1	1,139(8)
Cu	S1 ⁱ	2,983(4)	N2	C2	1,156(6)

Tabela 10 Distâncias de ligação (°) no $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$.

N1	Cu	N2	89,5(2)	N3	Cu	N4	93,6(2)
N1	Cu	N3	87,8(2)	S1	C1	N1	178,8(5)
N1	Cu	N4	178,6(2)	S2	C2	N2	179,3(6)
N2	Cu	N3	177,3(2)	Cu	N1	C1	160,7(5)
N2	Cu	N4	89,1(2)	Cu	N2	C2	174,0(6)

Um dos grupos tiocianato de cada unidade monomérica atua como ponte entre dois centros de cobre (II) de unidades adjacentes, o que leva à formação de uma rede polimérica bidimensional, como mostra a Figura 52.

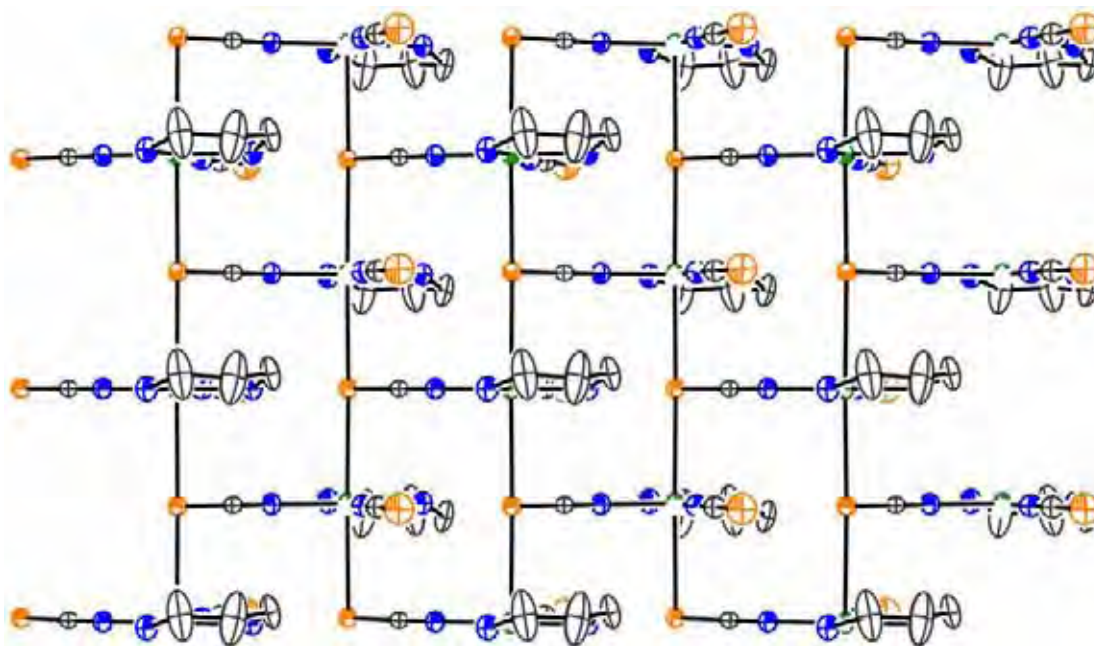


Figura 52 Polímero 2D formado pela coordenação de grupos SCN^- em ponte no $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$. Elipsóides a 30 % de probabilidade.

Considerando o espectro no IV do composto, vê-se que a atribuição da banda em 2131 cm^{-1} ao grupo SCN^- que atua em ponte pelos átomos nitrogênio e enxofre está de acordo com a estrutura revelada pela difração de raios X de monocristal. Contudo, a banda em menor frequência, 2101 cm^{-1} , está acima do valor usual para o pseudohaleto N-terminal. Esse incremento na energia da banda é devidamente esclarecido como decorrência de interações fracas presentes no complexo. O átomo de enxofre do tiocianato terminalmente coordenado (S2) interage com os dois átomos de hidrogênio de somente um dos grupos amino da molécula de pn; esses dois átomos de hidrogênio pertencem a duas unidades monoméricas cristalograficamente distintas, levando à formação de uma cadeia supramolecular do tipo $C_2^1(4)$, ilustrada na Figura 53.

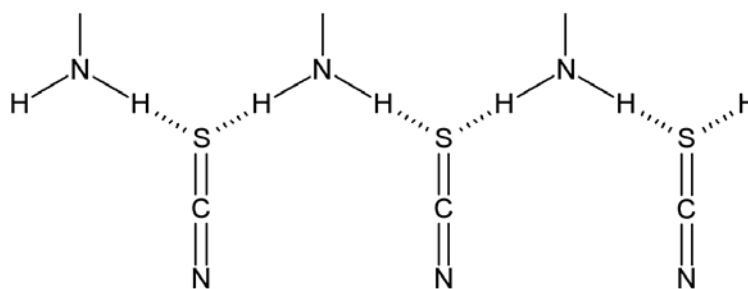


Figura 53 Cadeia $C_2^1(4)$ formada pelas interações $[\cdots\text{H}-\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}\cdots]$ no $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$.

Outro padrão observado advém da ligação hidrogênio bifurcada entre um hidrogênio (H4n) do grupo amino remanescente com os átomos de nitrogênio (N1) e enxofre (S1) do grupo tiocianato coordenado em ponte, gerando um anel do tipo $R_1^2(4)$, mostrado na Figura 54.

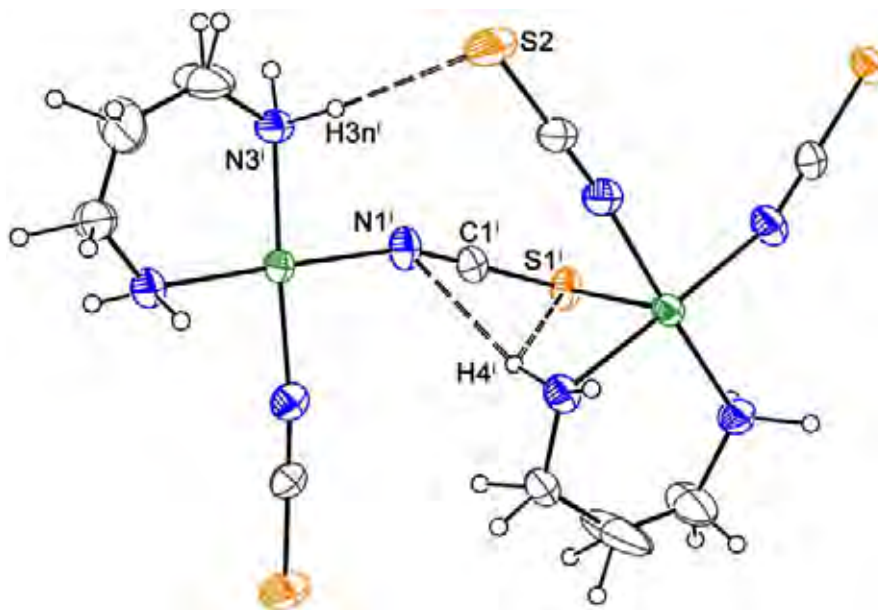


Figura 54 Anel supramolecular gerado por ligações hidrogênio bifurcadas no $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$. Elipsóides a 30 % de probabilidade. Operação de simetria: $i [-x+1/2, -y+1/2, z+1/2]$.

A Tabela 11 sumariza as distância e ângulos de ligação referentes às interações fracas enquanto na Figura 55 se representa o conjunto de ligações hidrogênio e coordenadas no empacotamento cristalino deste complexo.

Tabela 11 Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) para as ligações hidrogênio no $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$.

D	H	A	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D–H $\cdots$ A
N3 ⁱ	H3n ⁱ	S2	1,198	2,571	3,747	166,62
N4 ⁱ	H4n ⁱ	S1	1,157	2,728	3,566	128,61
N4 ⁱ	H4n ⁱ	N1	1,157	2,511	3,582	153,20

Operação de simetria: $i [-x+1/2, -y+1/2, z+1/2]$.

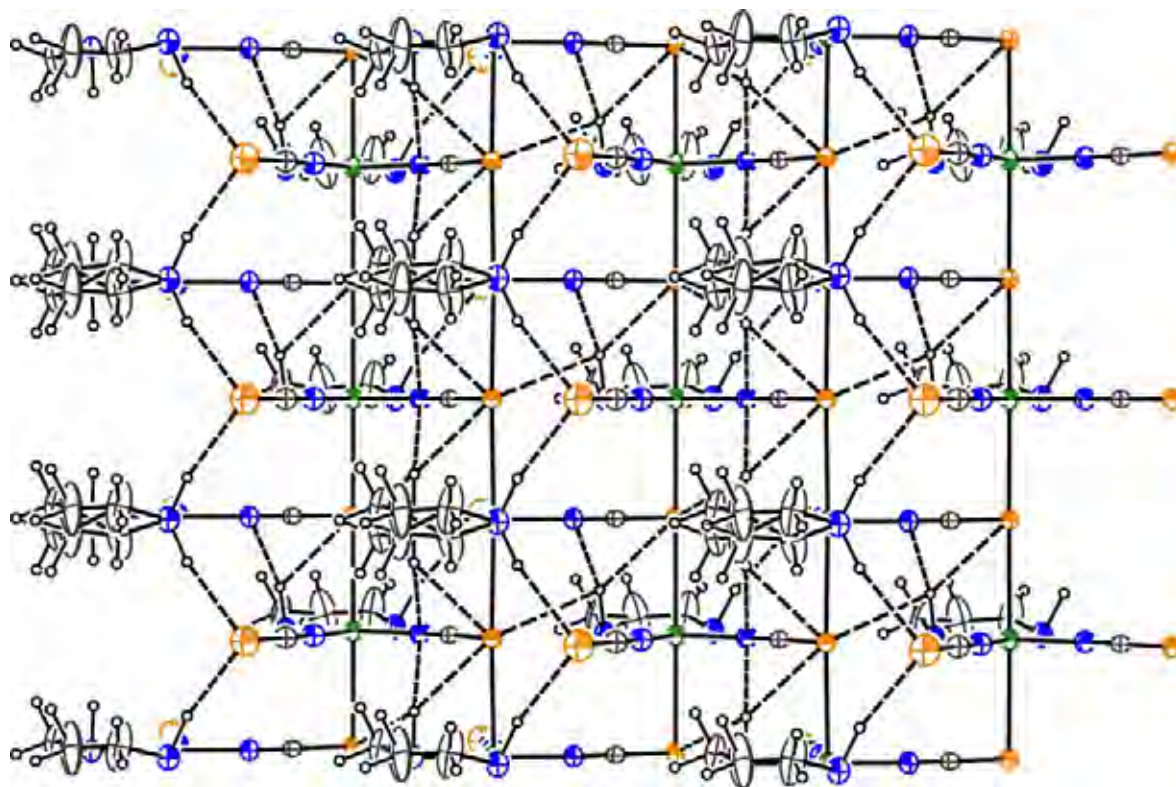


Figura 55 Estrutura bidimensional do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$. Elipsóides a 30 % de probabilidade.

4.1.3. $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_2$

Foi preparado este composto contendo os pseudohaletos azida e tiocianato e houve necessidade de uma análise minuciosa de seu espectro no IV, Figura 56, para concluir sobre os modos de coordenação dos pseudohaletos presentes. A banda em 2042 cm^{-1} (ν_{as}) pode indicar tanto azida terminal como tiocianato, também terminal, coordenado via átomo de nitrogênio. A banda em 2084 cm^{-1} (ν_{as}) pode indicar azida em ponte por um átomo de nitrogênio ou tiocianato em ponte pelo átomo de nitrogênio. Para esclarecer estas dúvidas deve-se levar em conta também o estiramento simétrico e a deformação angular dos pseudohaletos em questão. Em tiocianato-complexos, a banda decorrente do estiramento simétrico ($\nu_{\text{as}}\text{SCN}$) situa-se entre 810 e 840 cm^{-1} para coordenação terminal, entre 780 e 860 cm^{-1} para ponte pelo nitrogênio e entre 720 e 690 cm^{-1} para ponte pelo enxofre. Portanto, a banda em 800 cm^{-1} indica tiocianato em ponte pelo átomo de nitrogênio. Além disso, alguns autores propõem que a ocorrência de uma banda aguda próxima a 480 cm^{-1} é indicativa de tiocianato em ponte pelo átomo de nitrogênio; neste composto, há uma banda em 485 cm^{-1} , corroborando a proposição. Assim, infere-se que a banda

em 2042 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ do grupo azido terminalmente coordenado e enquanto aquela em 2084 cm^{-1} ao $\nu_{\text{as}}\text{SCN}$ do tiocianato coordenado em ponte pelo átomo de nitrogênio. As bandas que confirmam a coordenação da amina são: 3221 cm^{-1} e 3301 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$), 3230 cm^{-1} e 3132 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$), 2961 cm^{-1} e 2928 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2883 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) e 1584 cm^{-1} e 1574 cm^{-1} (δNH_2).

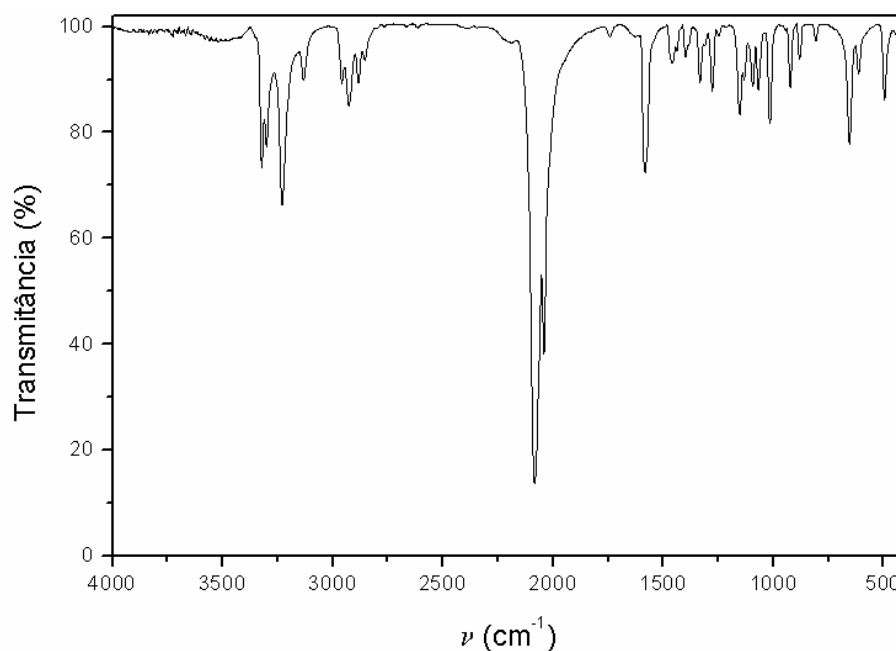


Figura 56 Espectro no IV do $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_2$, em KBr.

No espectro eletrônico, Figura 57, há bandas referentes às transições eletrônicas internas dos pseudohaletos em 209 nm (N_3) e em 249 nm (SCN), à transferência de carga ligante $\rightarrow$ metal em 372 nm e à transição de campo ligante em 647 nm. Foram calculados os valores de absortividade molar para as transições, Tabela 12.

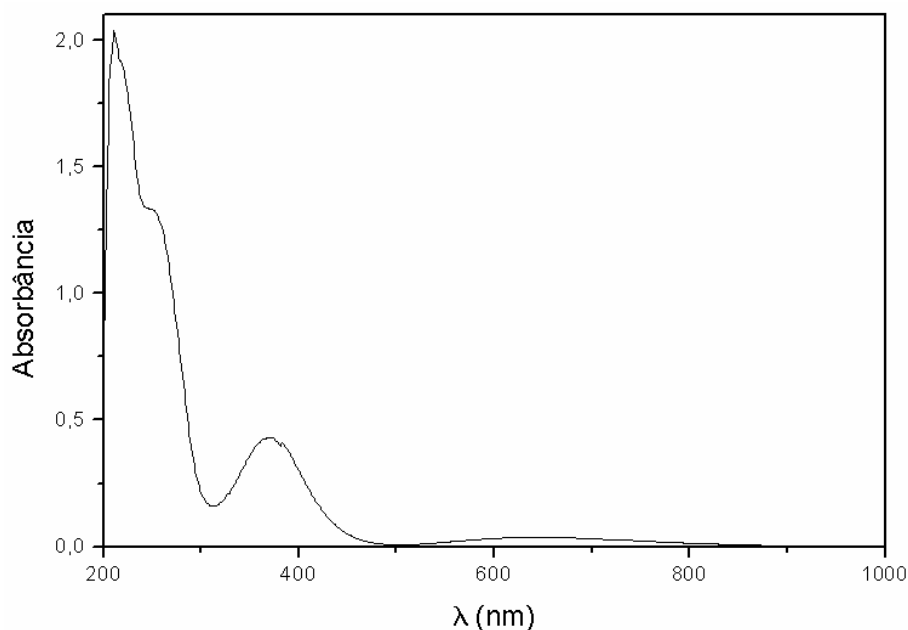


Figura 57 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_2$ em metanol ($1,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Tabela 12 Valores de absorvidade molar para o $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_2$ em metanol ($1,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
209	6057
249	3953
372	1287
647	119

A molécula de pn coordena-se de forma quelante ao cobre, ocupando dois sítios de coordenação, um grupo azido coordena-se terminalmente e dois grupos tiocianato ligam dois centros metálicos pelos seus átomos de nitrogênio, resultando no número de coordenação 5. A posição da banda em 647 nm é característica de geometria piramidal de base quadrada [55]. Assim, propõe-se a seguinte estrutura para o $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_2$, Figura 58.

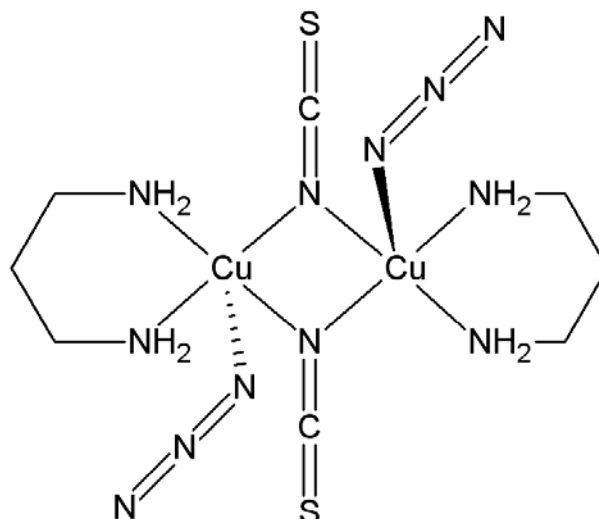


Figura 58 Estrutura proposta para o $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_2$.

4.1.4. $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$

Da mesma forma como foi preparado um composto contendo azida e tiocianato, o complexo em questão contém azida e cianato em sua estrutura. Ao contrário do que aconteceu com o composto contendo N_3^- e SCN^- , as regiões do espectro em que aparecem as bandas dos estiramentos assimétricos ν_{as} da azida e do cianato são suficientemente distintas para que se possa avaliar qual banda refere-se a cada pseudohaletos. O espectro no IV desta molécula é mostrado na Figura 59. As bandas observadas em 2051 cm^{-1} e 2076 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3$) evidenciam, respectivamente, os modos de coordenação terminal e em ponte por um átomo de nitrogênio. Existe uma banda larga e assimétrica em 2194 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{NCO}$) que se estende até cerca de 2150 cm^{-1} . Obtendo a primeira derivada do espectro do composto, fica nítido que esta banda é formada pela sobreposição de duas outras, centradas em 2193 cm^{-1} e em 2156 cm^{-1} , que apontam para grupos cianato coordenados, respectivamente, em ponte pelo átomo de nitrogênio e terminalmente pelo átomo de nitrogênio. Outras bandas atribuídas aos pseudohaletos são: 1371 cm^{-1} , 1339 cm^{-1} e 1274 cm^{-1} (ν_{s}) e 668 cm^{-1} , 648 cm^{-1} , 612 cm^{-1} e 503 cm^{-1} (δ dos pseudohaletos). As bandas que subsidiam a coordenação da amina estão em 3294 cm^{-1} e 3243 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$), 3138 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$), 2955 cm^{-1} e 2926 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2877 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) e 1581 cm^{-1} (δNH_2).

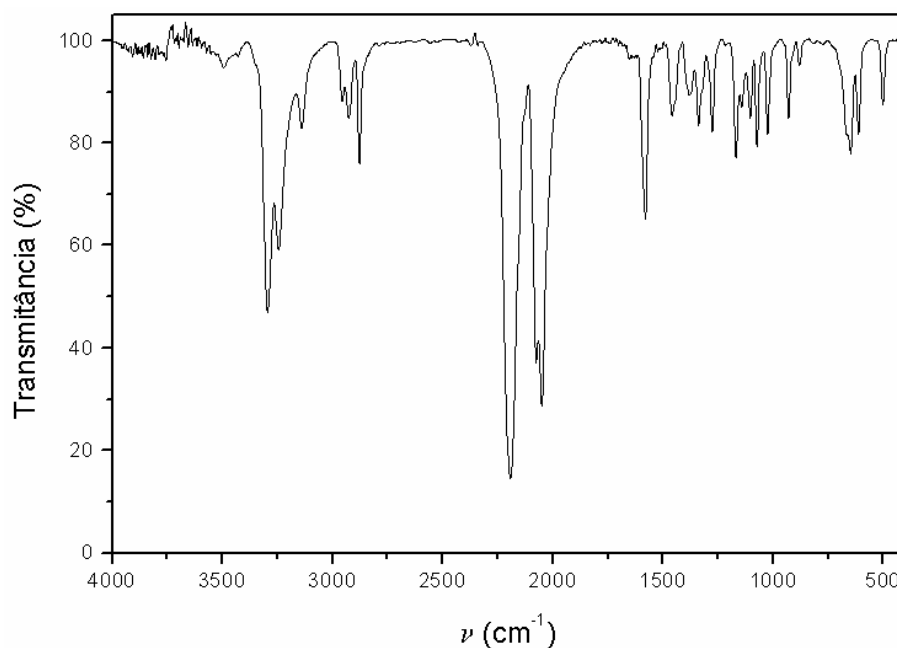


Figura 59 Espectro no IV do $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$, em KBr.

O espectro eletrônico desta espécie, Figura 60, apresenta uma banda larga e assimétrica em 250 nm, referente às transições eletrônicas de ambos pseudohaletos. Aquelas oriundas da transferência de carga ligante $\rightarrow$ metal situam-se em 364 e 372 nm e a relativa à transição de campo ligante em 647 nm. Foram calculados os valores de absortividade molar para as transições, Tabela 13.

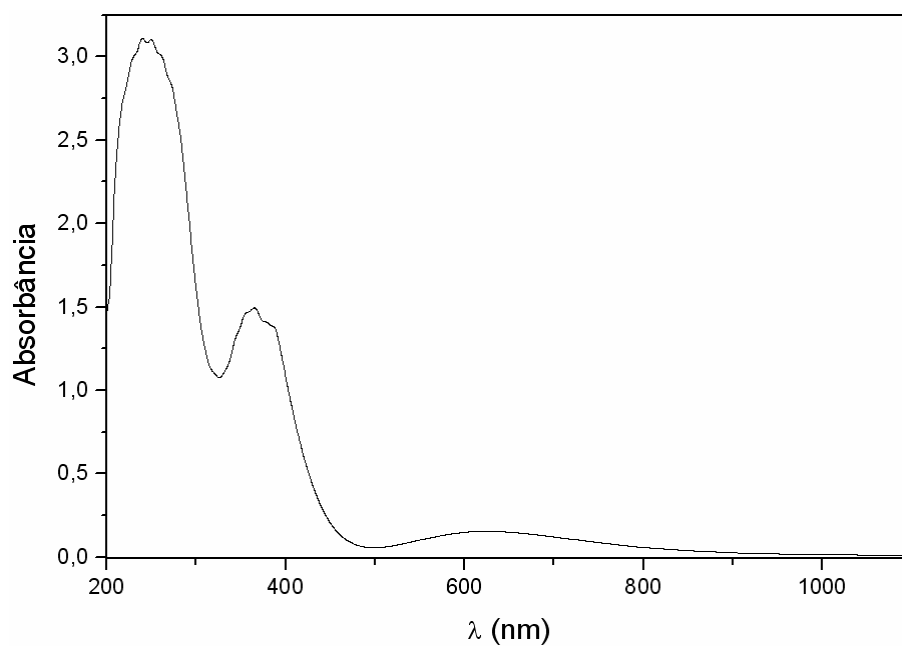


Figura 60 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$ em metanol ($1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Tabela 13 Valores de absorptividade molar para o $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$ em metanol ($1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

$\lambda_{\text{máx}} \text{ (nm)}$	$\epsilon \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$
250	4528
364	2177
377	2060
624	224

As informações provenientes da análise do espectro no IV deste composto confluem para a existência dois centros metálicos com esferas de coordenação distintas. Em cada centro, duas posições são ocupadas por átomos de nitrogênio da molécula de pn quelante, uma por um átomo de nitrogênio de uma azida atuando em ponte e uma por outro átomo de nitrogênio de um grupo cianato em ponte. Contudo, o quinto sítio de coordenação de um dos cobres é ocupado por um nitrogênio de uma azida terminal, enquanto no outro há um nitrogênio de um cianato terminalmente coordenado. Uma vez que o número de coordenação é 5 para os dois centros, a posição da banda em 647 nm sugere geometria piramidal de base quadrada [55]. Assim, propõe-se a seguinte estrutura para o $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$, Figura 61.

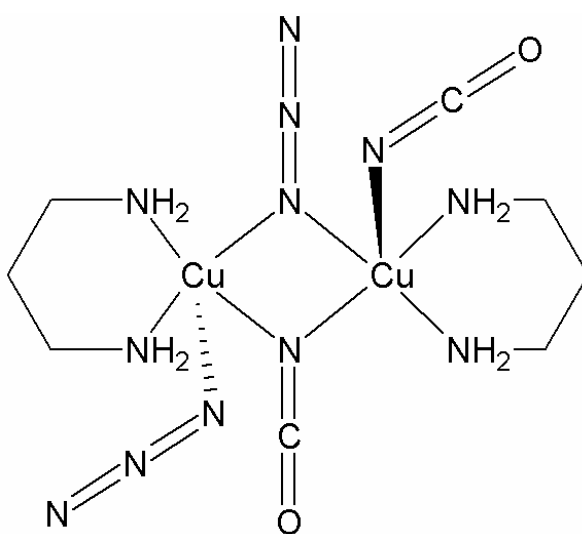


Figura 61 Estrutura proposta para o $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$.

Compostos contendo o grupo tetracianopaladato(II)

4.1.5. $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$

A ocorrência de três bandas na região do estiramento CN dos grupos ciano revela a grande complexidade da estrutura deste composto, a qual só foi plenamente elucidada pela difratometria de raios X de monocristal. O espectro no IV do composto, Figura 62, mostra bandas típicas da amina coordenada em 3329 cm^{-1} e 3310 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$), 3263 cm^{-1} , 3254 cm^{-1} e 3144 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$), 2970 cm^{-1} , 2935 cm^{-1} e 2922 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2881 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) e 1589 cm^{-1} (δNH_2). Aquelas relativas aos grupos ciano situam-se em 2192 cm^{-1} , 2176 cm^{-1} e 2149 cm^{-1} (νCN), sendo que esta última, de menor energia, é atribuída a grupos ciano coordenados terminalmente ao paládio (II), enquanto aquelas em frequências maiores devem-se a grupos CN^- coordenados em ponte entre paládio e cobre [25]. No entanto, não há como concluir sobre o número de coordenação do cobre, já que a existência de dois grupos CN^- terminalmente coordenados e dois em ponte resultaria em número de coordenação 4, enquanto a presença de um único grupo CN^- terminalmente coordenado e três em ponte elevaria o número de coordenação para 5.

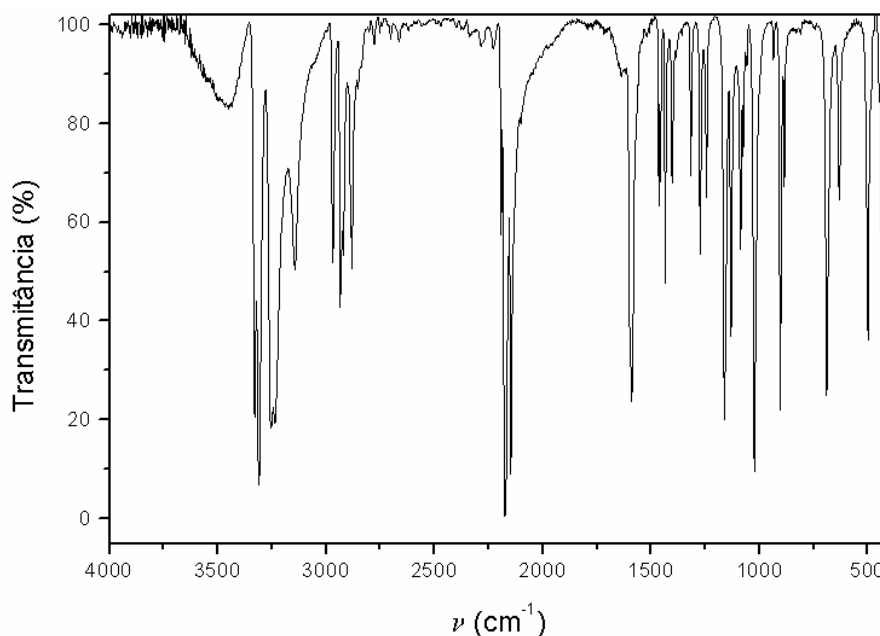


Figura 62 Espectro no IV do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$ em KBr.

No espectro eletrônico desta espécie nota-se uma banda em 256 nm correspondente à transição eletrônica interna do grupo ciano, um ombro em 304 nm atribuído à transição ligante→metal e outra em 662 nm decorrente da transição d-d do cobre (II). Esta última banda pode sugerir geometria tetraédrica (N. C. 4) ou pirâmide de base quadrada (N. C. 5) [55].

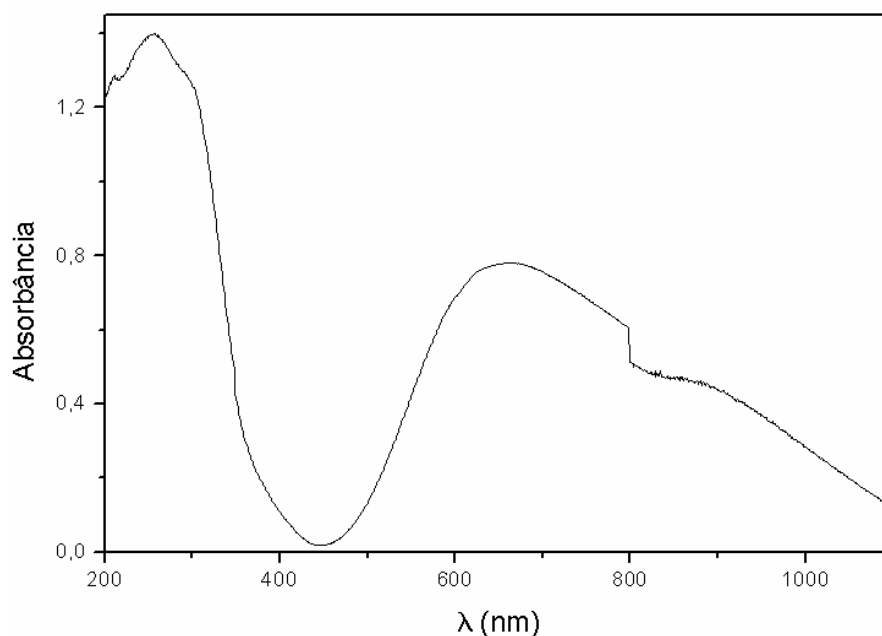


Figura 63 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$ (reflectância difusa).

A estrutura deste composto foi resolvida por difratometria de raios X de monocristal, revelando número de coordenação 5 ao redor do cobre e geometria piramidal de base quadrada distorcida. Dois átomos de nitrogênio (N5 e N6) da pn quelante e dois átomos de nitrogênio (N1 e N4ⁱⁱ) de grupos ciano de grupos $\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}^{2-}$ distintos formam a base da pirâmide, enquanto um outro nitrogênio (N2ⁱ) de um terceiro grupo $\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}^{2-}$ ocupa a posição axial. A Figura 64 mostra uma representação ORTEP da unidade assimétrica do composto com a geometria ao redor do cobre.

Os valores das distâncias de ligação Cu-N5 e C-N6 de 2,015(4) Å e 2,010(4) Å, respectivamente, são próximos àqueles encontrados no composto [Cu₂{Fe(CN)₆}(pn)₂].H₂O [61], assim como a distância Cu-N1 de 2,004(5) Å é próxima ao valor médio de 2,010 Å para as ligações Cu-N_{CN} equatoriais no composto {[Cu(pn)₂][Fe(CN)₆]}·KCl·5H₂O [62]. O comprimento da ligação Cu-N4 de 2,027(4) Å é ligeiramente maior do que as anteriores, mas tal valor já foi reportado, por exemplo, no complexo [Cu(pn)₂Ag₂(CN)₄] (2,028 Å) [40]. Como esperado para complexos piramidais, o comprimento da ligação axial Cu-N2ⁱ, 2,175(5) Å, é consideravelmente maior do que as outras distâncias Cu-N. Nota-se que o ângulo Cu-N2ⁱ-C2ⁱ de 175,7(5)° envolvendo o grupo ciano coordenado axialmente é muito mais próximo da linearidade quando comparado com aqueles ligados no plano, Cu-N1-C1 e Cu-N4ⁱⁱ-C4ⁱⁱ, cujos valores são 158,9(5)° e 157,2(5)° respectivamente. A Tabela 14 fornece as distâncias de ligação e a Tabela 15 os ângulos de ligação encontrados neste complexo.

Tabela 14 Distâncias de ligação (Å) no $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$.

Cu	N1	2,004(5)	Pd	C1	1,991(5)	C1	N1	1,134(7)
Cu	N5	2,015(4)	Pd	C2	2,006(5)	C2	N2	1,136(6)
Cu	N6	2,010(4)	Pd	C3	1,992(5)	C3	N3	1,136(6)
Cu	N2 ⁱ	2,175(5)	Pd	C4	1,988(5)	C4	N4	1,140(6)
Cu	N4 ⁱⁱ	2,027(4)						

Tabela 15 Ângulos de ligação (°) no $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$.

N1	Cu	N4	87,3(2)	N4 ⁱⁱ	Cu	N5	147,8(2)
N4 ⁱⁱ	Cu	N6	89,5(2)	N1	Cu	N6	175,5(2)
N5	Cu	N6	89,7(2)	C1	Pd	C2	88,1(2)
N1	Cu	N2 ⁱ	89,7(2)	C1	Pd	C3	90,2(2)
N1	Cu	N5	91,4(2)	C2	Pd	C4	93,3(2)
N2 ⁱ	Cu	N6	94,3(2)	C3	Pd	C4	88,4(2)
N5	Cu	N2 ⁱ	102,8(2)	C1	Pd	C4	178,1(2)
N2 ⁱ	Cu	N4 ⁱⁱ	109,4(2)	C2	Pd	C3	175,9(2)

A importância do ligante pn neste complexo é que, ao coordenar-se de forma quelante ao cobre, bloqueia duas posições adjacentes, deixando os sítios de coordenação remanescentes do metal dirigidas para as três direções cartesianas do espaço. A coordenação em ponte dos grupos $\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}^{2-}$ leva à formação de uma estrutura polimérica tridimensional, ilustrada na Figura 65.

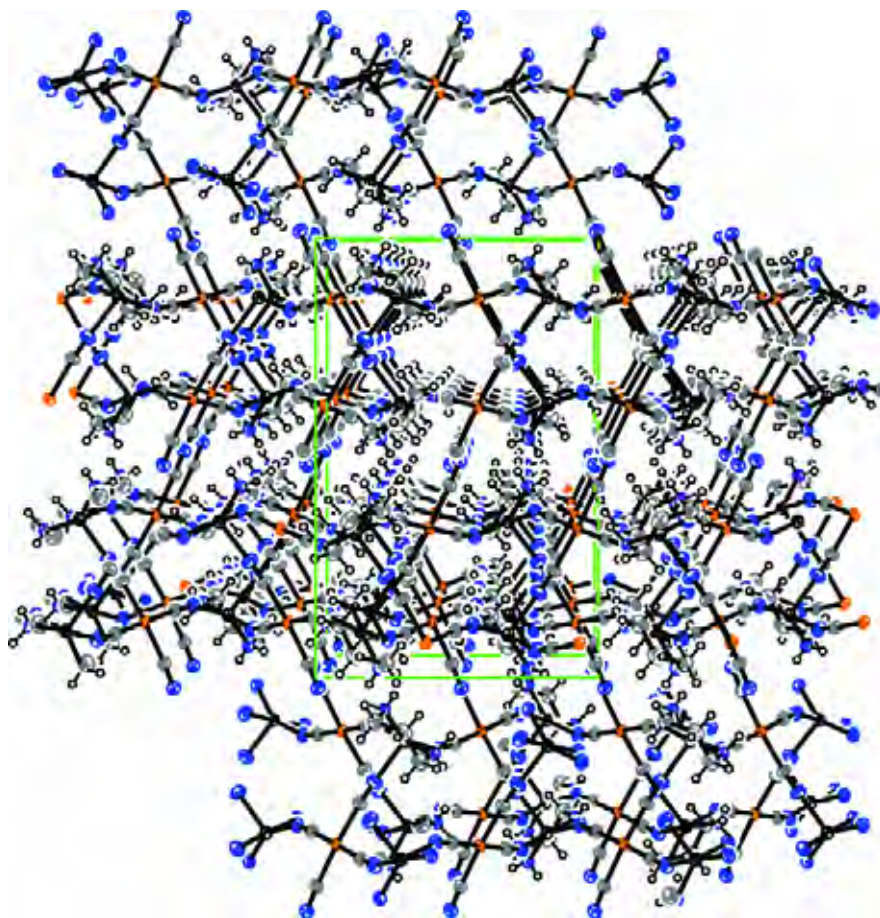


Figura 65 Representação ORTEP da estrutura polimérica do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$ perpendicular ao eixo cristalográfico 100. Elipsóides a 30 % de probabilidade.

Ainda que um dos grupos ciano de cada unidade $\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}^{2-}$ não esteja coordenando em ponte entre centros metálicos, ele é fundamental para a estabilização da estrutura cristalina. Estes grupos CN^- terminalmente coordenados participam de uma série de ligações hidrogênio bifurcadas com grupos NH_2 dos ligantes pn, dando origem a uma cadeia supramolecular do tipo $C_2^1(6)$. Estas interações também unem duas unidades monoméricas vizinhas, formando um anel supramolecular do tipo $R_2^2(16)$. A Figura 66 representa os padrões de ligações hidrogênio que ocorrem no $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$ e a Tabela 16 fornece as distância e ângulos de ligação referentes às interações supramoleculares.

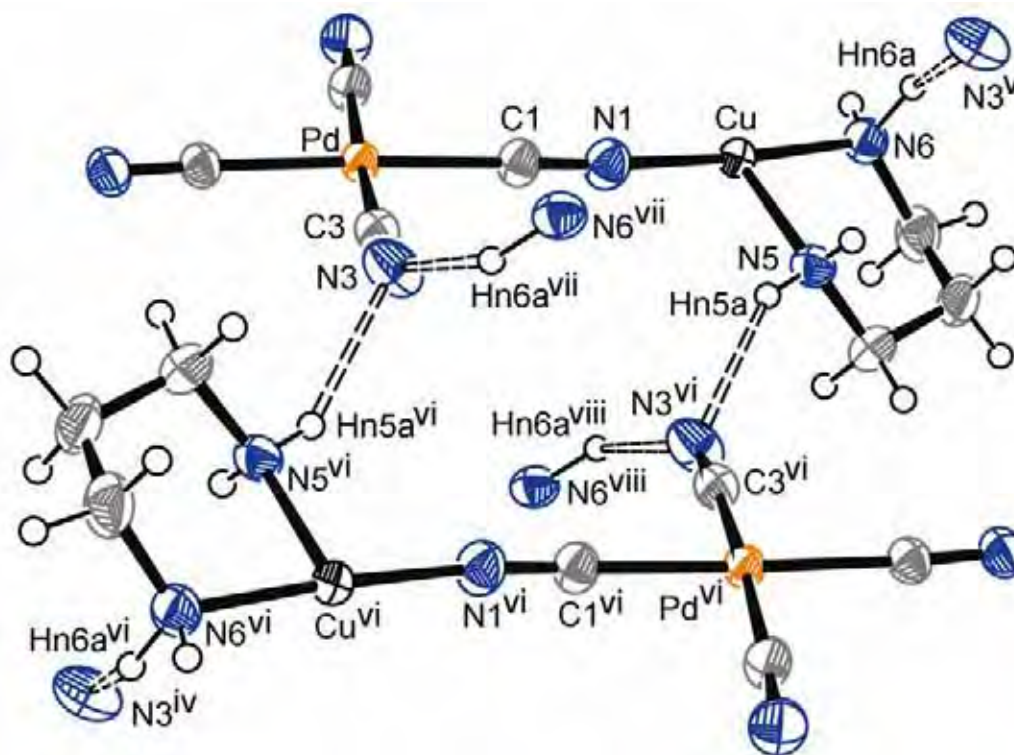


Figura 66 Representação ORTEP do anel e das cadeias supramoleculares formadas pelas interações entre os grupos NH_2 e CN de unidades monoméricas adjacentes no $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$. Elipsóides a 30 % de probabilidade. Operações de simetria: iv $[-x+3/2, y+1/2, z]$, v $[x-1/2, -y+1/2, -z]$, vi $[-x+1, -y+1, -z]$, vii $[x+1/2, -y+1/2, -z]$, viii $[-x+1/2, y+1/2, z]$.

Tabela 16 Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) para as ligações hidrogênio no $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$.

D	H	A	D—H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D—H $\cdots$ A
N5	Hn5a	N3 ^{vi}	0,822	2,294	3,094	151,9
N6	Hn6a	N3 ^v	1,093	2,101	3,086	148,5

Operações de simetria: v $[-x+1, -y+1, -z]$, vi $[-x+1, -y+1, -z]$.

Uma vez conhecida a estrutura do composto, as bandas no espectro no IV referentes ao estiramento νCN dos grupos ciano presentes neste polímero podem ser devidamente correlacionadas. Assim, a banda em menor frequência, 2149 cm^{-1} , é atribuída ao grupo C3N3 , terminalmente coordenado ao paládio (II), enquanto as outras duas são atribuídas aos CN^- que atuam em ponte. Os grupos ciano mais fortemente ligados ao cobre (menor distância Cu-N), C1N1 e C4N4 , dão origem à banda em maior frequência, 2192 cm^{-1} . Já o grupo C2N2 , cuja distância é maior, resulta na banda em 2176 cm^{-1} .

4.1.6. $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$

No espectro no IV do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$, Figura 67, observam-se bandas em 3325 cm^{-1} e 3279 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$), 3201 cm^{-1} e 3128 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$), 2976 cm^{-1} e 2953 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2891 cm^{-1} e 2858 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) e 1618 cm^{-1} e 1587 cm^{-1} (δNH_2) que confirmam a coordenação da amina ao metal. Na região característica do estiramento νCN do cianometalato há três bandas, em 2193 cm^{-1} , 2176 cm^{-1} e 2150 cm^{-1} . É importante ressaltar que as frequências destas bandas coincidem com aquelas observadas no espectro no IV do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$; isto é um indício de que estes compostos podem possuir estruturas análogas. Assim, a banda em menor frequência é atribuída a um grupo CN^- terminalmente coordenado, e aquelas de maior energia aos grupos CN^- em ponte entre os centros metálicos.

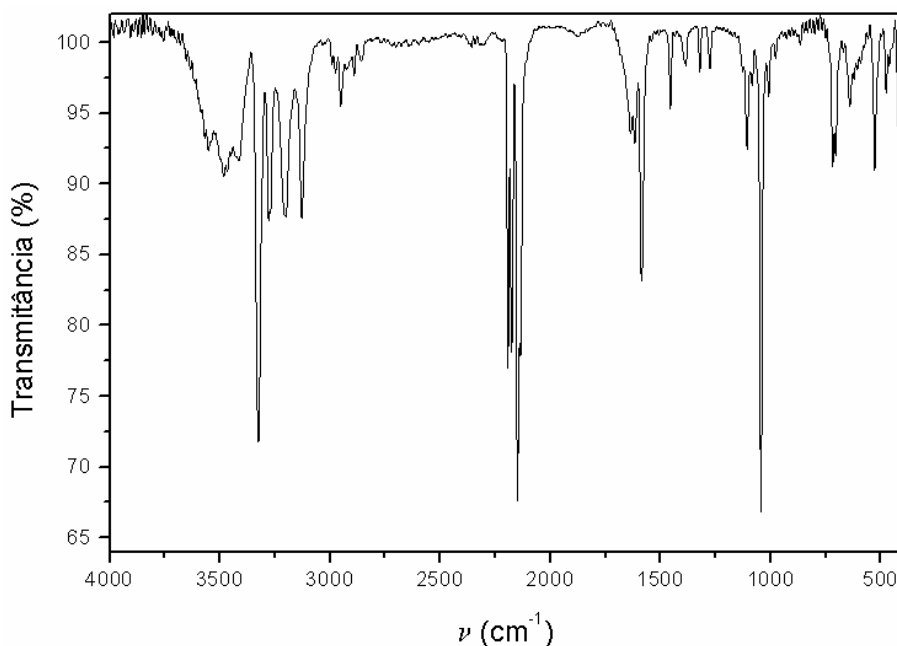


Figura 67 Espectro no IV do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$, em KBr.

A Figura 68 mostra o espectro eletrônico deste complexo, com bandas em 260 nm correspondente à transição eletrônica interna dos grupos ciano, um ombro em 347 nm gerado pela transição ligante $\rightarrow$ metal e em 666 nm resultante das transições d-d do cobre (II). Da mesma forma como ocorreu com os espectros no IV, as posições das bandas nos espectros eletrônicos deste composto e do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$ são muito próximas, subsidiando a hipótese destas duas espécies possuírem estruturas similares. Portanto, a estrutura proposta para o

$[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$ é a de um polímero de coordenação em que unidades $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$ são unidas entre si através de grupos $\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}^{2-}$ nos quais três ligantes CN^- coordenam-se em ponte e um terminalmente. A geometria ao redor do cobre (II) é piramidal de base quadrada. A Figura 69 ilustra a unidade monomérica que constitui o complexo.

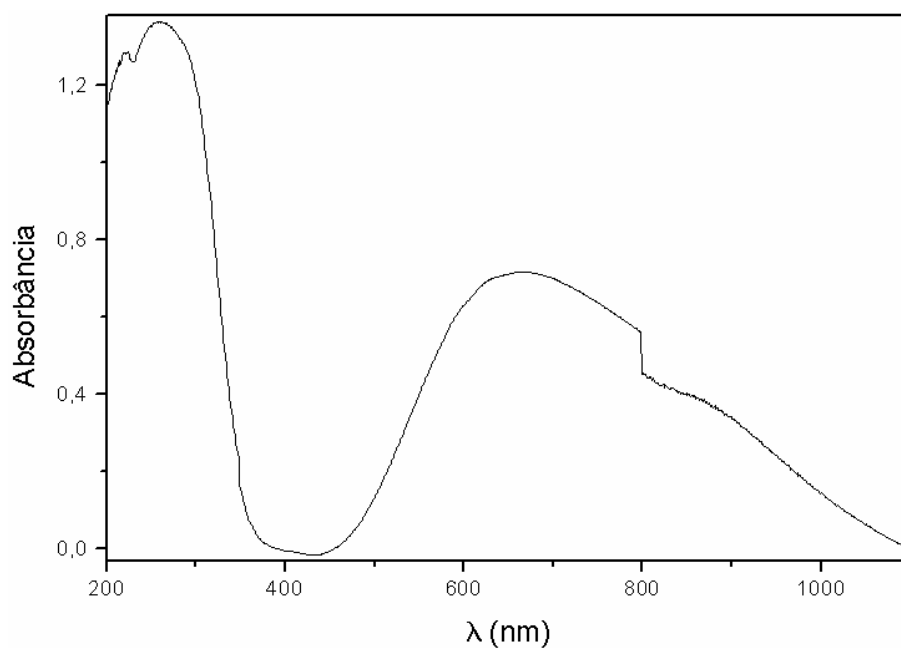


Figura 68 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$ (reflectância difusa).

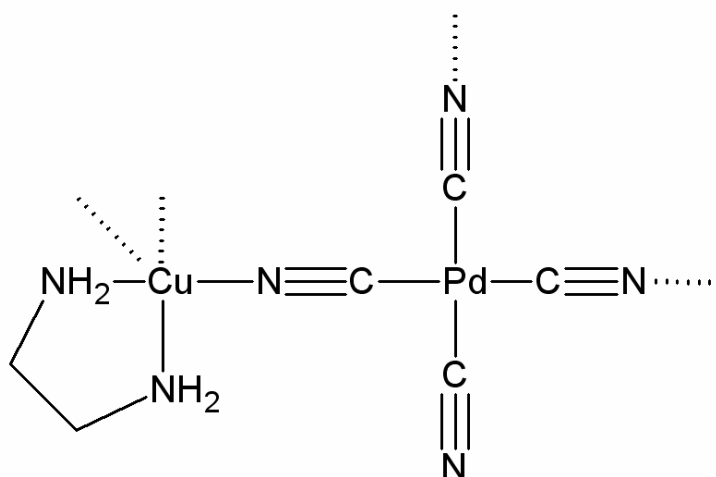


Figura 69 Representação da unidade monomérica do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$.

4.1.7. $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$

O incremento na razão molar $\text{Cu(II)}:\text{pn}$ deu origem a um composto com estrutura evidentemente diferente do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$, o que foi constatado prontamente pela ocorrência de uma única banda aguda na região do estiramento νCN em seu espectro no IV, Figura 70. A frequência desta banda, 2123 cm^{-1} , é a mesma encontrada no $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sugerindo que os grupos $\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}^{2-}$ estão na forma iônica. Neste caso, a esfera de coordenação do cobre seria constituída somente por quatro átomos de nitrogênio das duas moléculas de 1,3-diaminopropano. Esta hipótese entra em contradição com as informações obtidas da espectroscopia eletrônica, como será discutido adiante. No entanto, há relatos de compostos em cujos espectros no IV não se observou deslocamento da posição da banda referente ao estiramento νCN , o que foi explicado pela distância de ligação $\text{M}-\text{NC}$ ser relativamente longa, mostrando uma coordenação muito fraca [52]. Ademais, o espectro apresenta bandas que evidenciam a coordenação da amina em 3295 cm^{-1} e 3261 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$), 3166 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$), 2959 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$) e 2943 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2889 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) e 1614 cm^{-1} e 1598 cm^{-1} (δNH_2). O desdobramento da banda referente à deformação angular dos grupos amino (δNH_2) sugere a existência de ligações hidrogênio com grupos ciano.

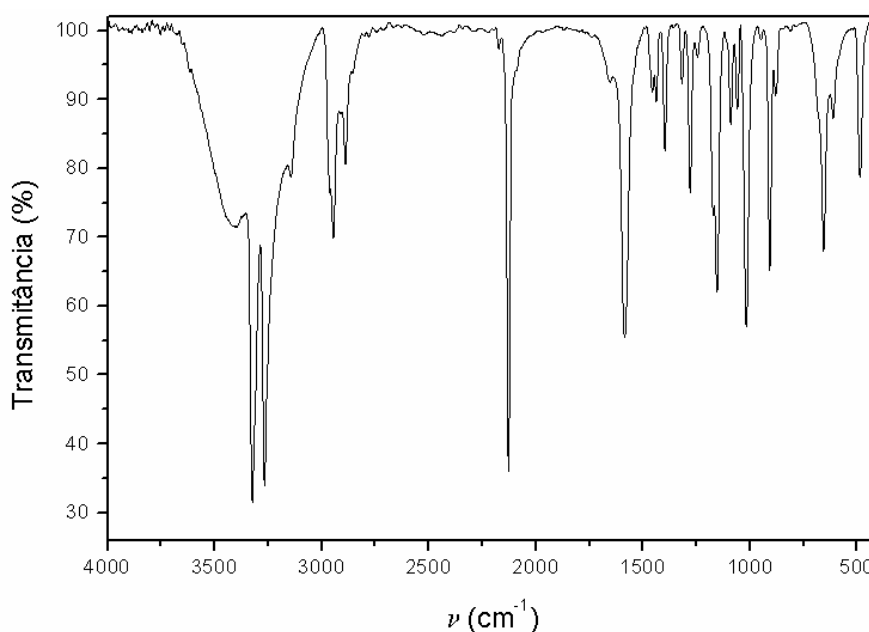


Figura 70 Espectro no IV do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$, em KBr.

O espectro eletrônico deste complexo, Figura 71, apresenta uma banda em 222 nm relativa à transição eletrônica interna dos grupos ciano, outra em 273 nm decorrente da transição ligante→metal e em outra centrada em 588 nm característica de transição de campo ligante do metal. O número de coordenação seis, com geometria tetragonal, se ajusta adequadamente aos dados espectroscópicos [55].

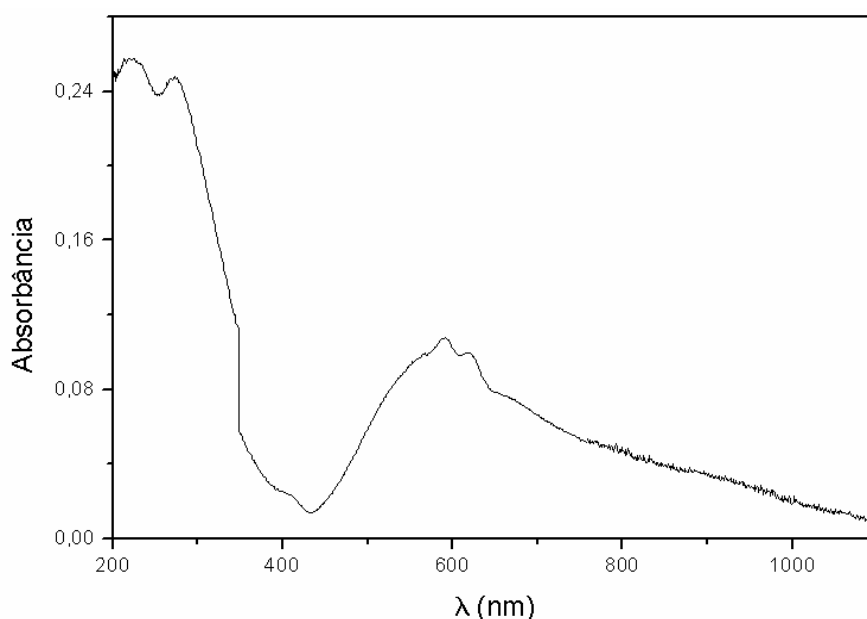


Figura 71 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$ (reflectância difusa).

A estrutura proposta para este composto é análoga ao composto $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})_2]_n$: um polímero unidimensional constituído por cátions quadrado-planares $[\text{Cu}(\text{pn})_2]^{2+}$ e ânions $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ alternados, Figura 72. Dois grupos ciano ligam-se fracamente às posições axiais do cobre, resultando na geometria tetragonal alongada, enquanto os outros grupos CN^- estão envolvidos em ligações hidrogênio com moléculas de pn. Desta forma, a fraca coordenação dos nitrogênios dos grupos ciano ao cobre é responsável pelo não deslocamento da banda referente ao estiramento ν_{CN} para frequências mais elevadas, como geralmente ocorre para coordenação em ponte.

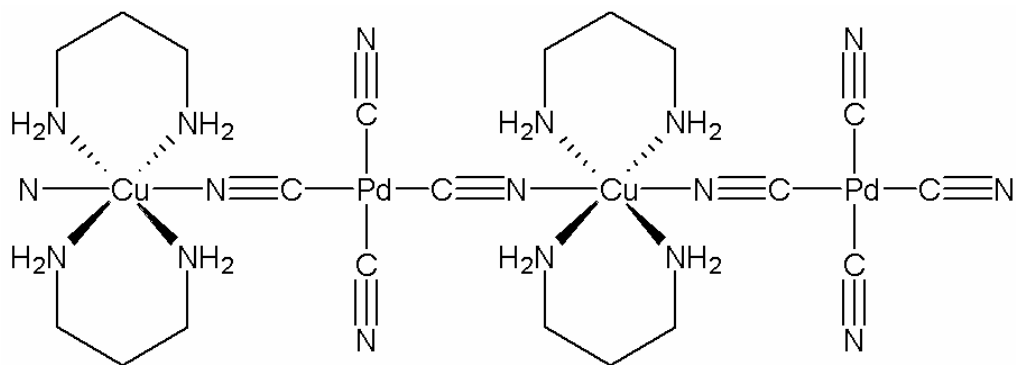


Figura 72 Estrutura polimérica proposta para o $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$.

Compostos contendo aminas bidentadas lineares

4.1.8. $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$

No espectro no IV deste composto, Figura 73, há bandas em 3018 cm^{-1} e 2968 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2910 cm^{-1} e 2895 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) e em 1450 cm^{-1} e 1407 cm^{-1} (ν_{CC}) que confirmam a coordenação da ted ao centro metálico. As limitações do equipamento utilizado não permitiram observar as bandas referentes aos estiramentos Cu–N e Cu–Cl, uma vez que elas estão situadas em frequências inferiores a 400 cm^{-1} .

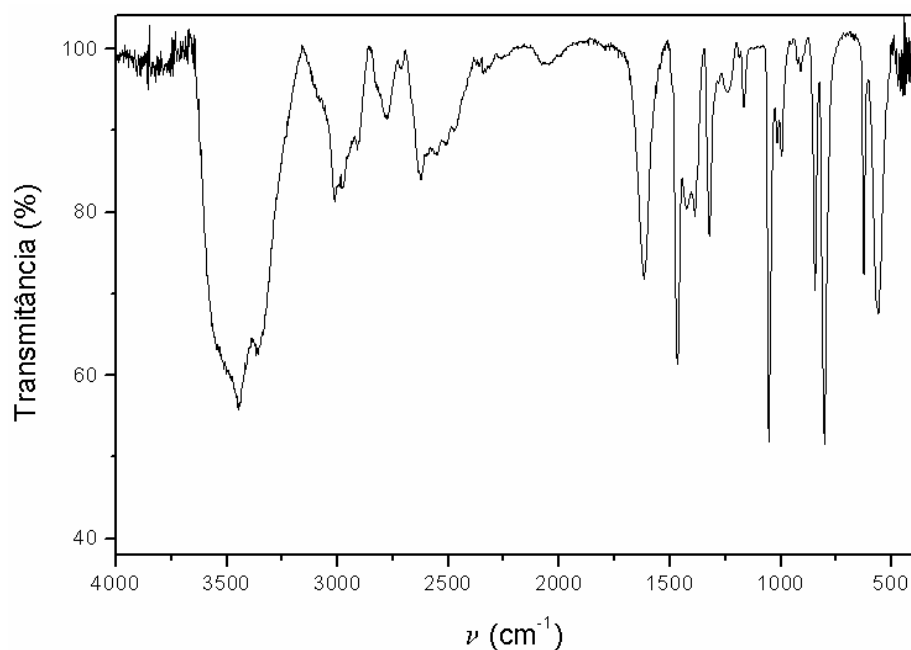


Figura 73 Espectro no IV do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$, em KBr.

No espectro eletrônico do composto, Figura 74, observam-se bandas em 267 nm decorrentes de transições eletrônicas internas do cloro, em 335 nm da transferência de carga ligante→metal, e em 799 nm devido à transição de campo ligante, sugerindo um poliedro de coordenação tetraédrico ao redor do cobre [55].

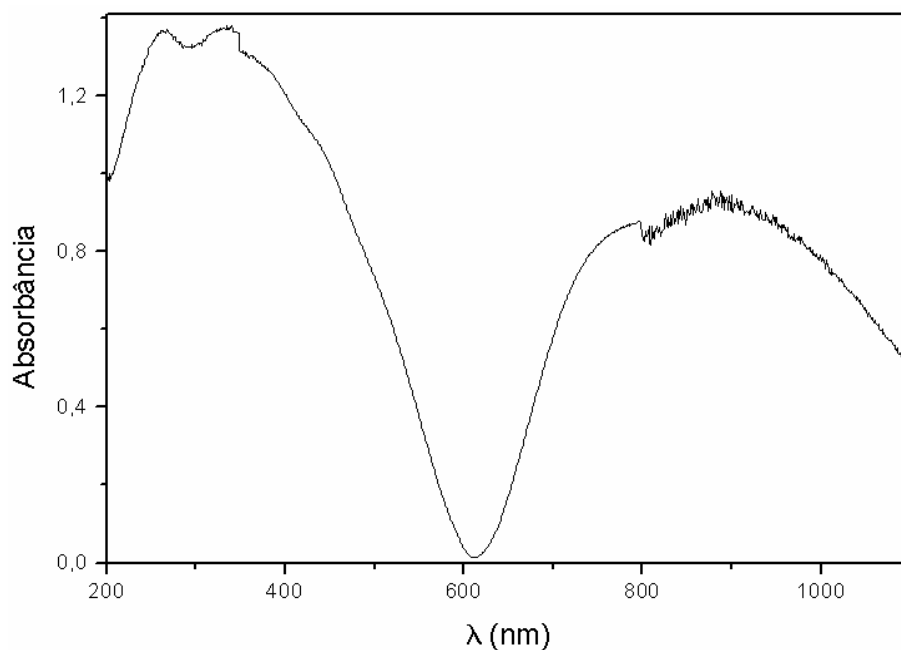


Figura 74 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ (reflectância difusa).

Com base nestes dados, propõe-se que o composto seja um polímero de coordenação unidimensional em que a amina efetua uma ponte entre os centros metálicos. Dois grupos cloro também atuam em ponte entre dois centros de cobre (II), a cada qual também está coordenado um grupo cloro terminal e uma das extremidades de uma ted, Figura 75.

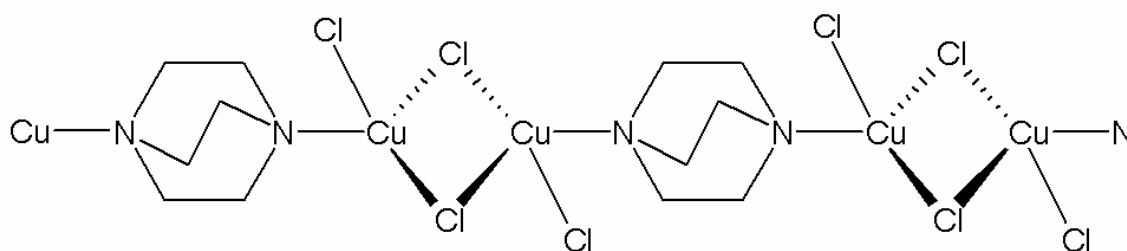


Figura 75 Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$.

4.1.9. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_4(\mu\text{-ted})]_n$

Considerando que é possível modular o tamanho das cavidades de estruturas porosas utilizando ligantes de dimensões variadas, esta espécie foi preparada pela troca dos ligantes cloro da espécie $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ por grupos azido, cuja natureza poliatômica permite aumentar a distância entre os centros metálicos. O espectro no IV deste composto, Figura 76, apresenta as bandas características da ted em 2972 cm^{-1} e 2927 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2883 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 1460 cm^{-1} (δCH_2) e 1284 cm^{-1} (ν_{CC}). Na região do estiramento assimétrico do pseudohaleta, ocorrem bandas em 2110 cm^{-1} , 2076 cm^{-1} e 2040 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3$). A primeira aponta para o grupo azido coordenado em ponte através de dois átomos de nitrogênio, a segunda para o grupo azido coordenado em ponte por apenas um átomo de nitrogênio e aquela em frequência mais baixa, para o grupo azido terminalmente coordenado.

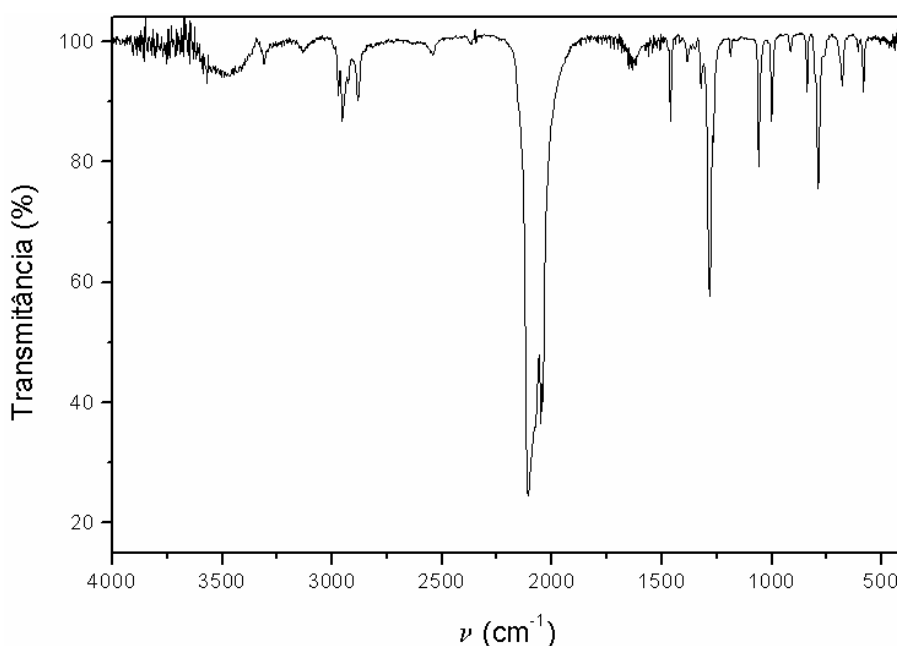


Figura 76 Espectro no IV de $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_4(\mu\text{-ted})]_n$ em KBr.

O espectro eletrônico, Figura 77, apresenta bandas decorrentes de transições internas da azida em 256 nm e 289 nm e uma banda em 324 nm atribuída à transferência de carga ligante $\rightarrow$ metal. Há duas bandas na região das transições d-d do metal – uma em 556 nm e outra em 787 nm – o que aponta para a existência de centros metálicos com geometrias distintas na mesma molécula. A primeira, em

556 nm, sugere uma geometria quadrado-planar ao redor do centro metálico, enquanto a segunda, em 787 nm, um poliedro de coordenação tetraédrico.

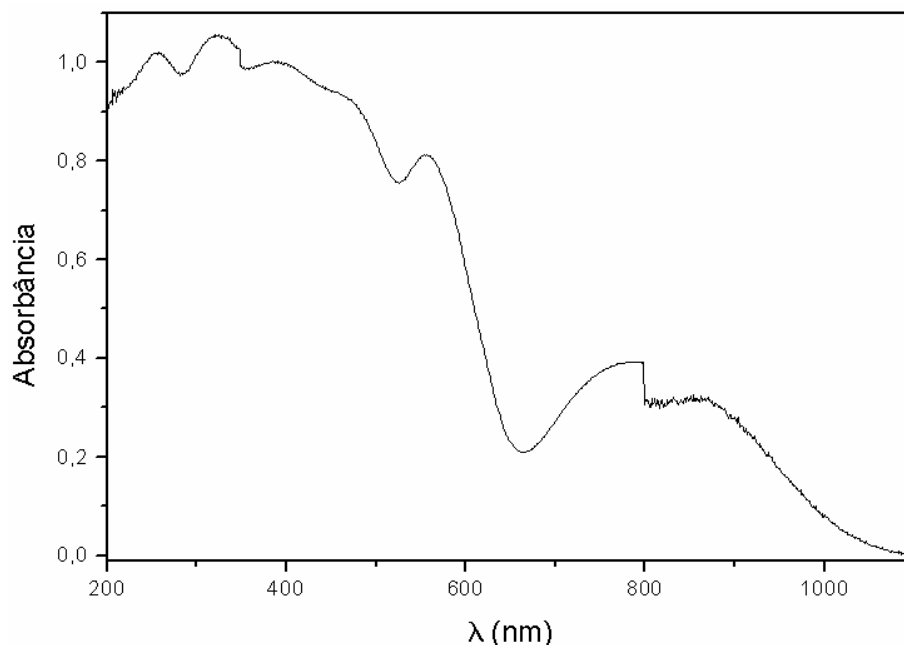


Figura 77 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_4(\mu\text{-ted})]_n$ (reflectância difusa).

Este conjunto de dados sugere que a estrutura do complexo seja, da mesma forma como a do análogo contendo cloro, um polímero de coordenação. A existência de grupos azido coordenados terminalmente e em ponte tanto por um como por dois átomos de nitrogênio, juntamente com os indícios de centros metálicos com geometrias distintas no polímero, sugerem a estrutura mostrada na Figura 78. A estrutura deste polímero de coordenação poderia ser alternativamente descrita como análoga à de um “polímero de condensação” formado por unidades $[(\text{Cu}_2^a)(\mu\text{-1,3-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\mu\text{-ted})]$ e $[(\text{Cu}_2^b)(\mu\text{-1,1-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\mu\text{-ted})]$ alternadas (Cu^a = quadrado planar; Cu^b = tetraédrico).

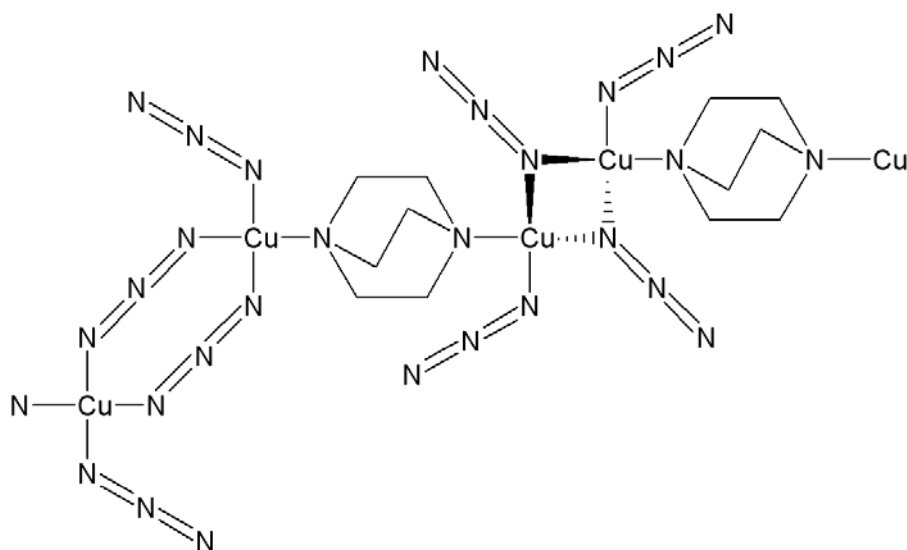


Figura 78 Estrutura proposta para o $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_4(\mu\text{-ted})]_n$.

4.1.10. $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$

A coordenação da amônia ao metal é evidenciada com clareza pelas bandas em 3348 cm^{-1} e 3315 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{NH}_3$), 3240 cm^{-1} , 3215 cm^{-1} e 3170 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{NH}_3$) e 1601 cm^{-1} (δNH_3) no espectro no IV do composto em questão, Figura 79. As bandas características da ted quase não se deslocaram em relação àquelas do complexo precursor, estando localizadas em 3020 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2918 cm^{-1} e 2817 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 1458 cm^{-1} (δCH_2) e 1247 cm^{-1} (ν_{CC}).

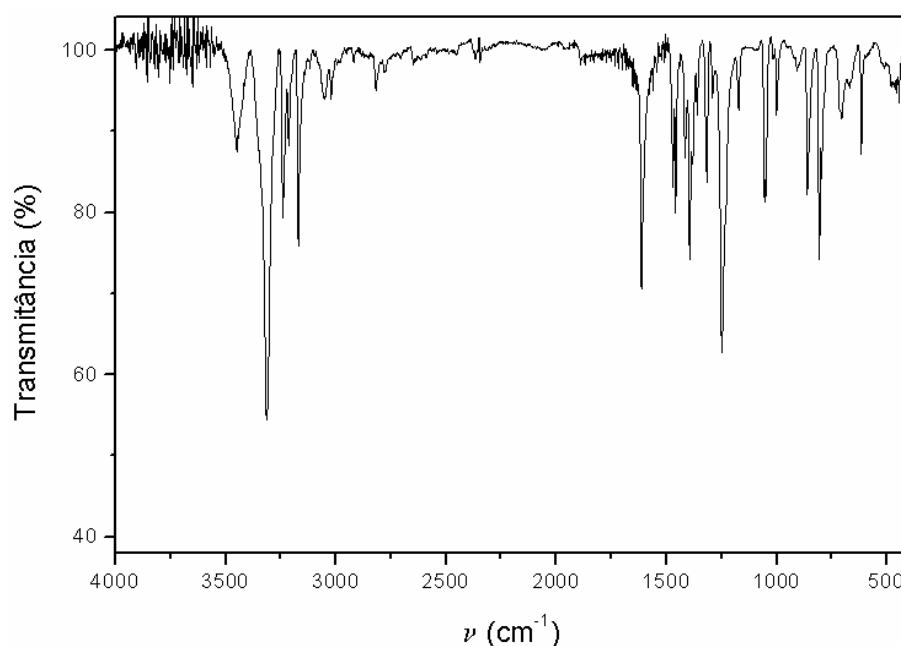


Figura 79 Espectro no IV de $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$, em KBr.

No espectro eletrônico deste complexo, Figura 80, observa-se uma banda em 256 nm atribuída à transição eletrônica interna do cloro e em 314 nm referente à transferência de carga ligante→metal. A banda devida às transições d-d do complexo aparece em 937 nm, sugerindo a geometria de uma bipirâmide trigonal (N. C. 5) [55].

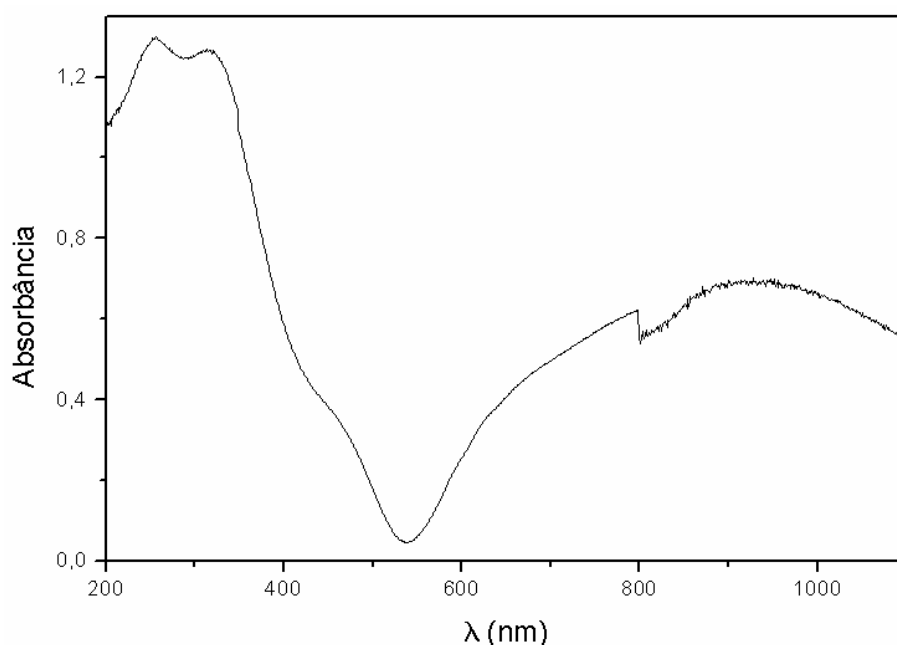


Figura 80 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$ (reflectância difusa).

Há duas maneiras mediante as quais a moléculas de amônia se coordenaria aos centros de cobre (II): rompimento das pontes de cloro ou adição. Na primeira hipótese, o número de coordenação seria mantido e, portanto, não seria observado um deslocamento tão drástico (de 799 nm para 937 nm) na banda referente à transição d-d no espectro eletrônico do complexo. Assim, presume-se a ocorrência de uma reação de adição, sem a quebra das pontes de cloro, mantendo-se a estrutura polimérica do precursor. A estrutura sugerida para o composto é mostrada na Figura 81.

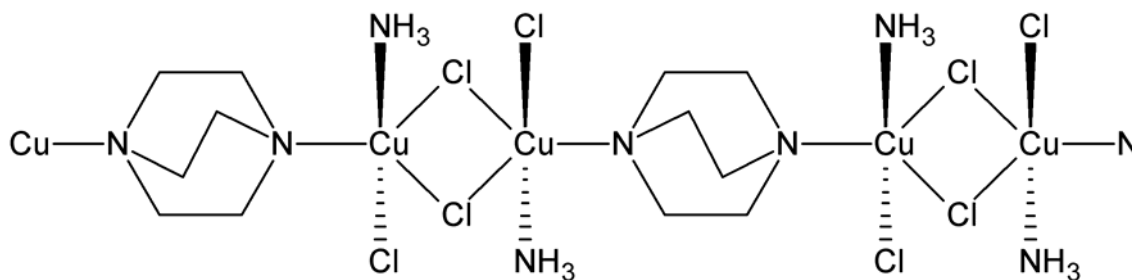


Figura 81 Estrutura proposta para o $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$.

4.1.11. $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$

A presença da n-butilamina fica evidente pelas bandas em 3269 cm^{-1} , 3242 cm^{-1} e 3136 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$) observadas no espectro no IV deste composto, Figura 82. Outras bandas características das aminas estão em 2962 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$), 2925 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2885 cm^{-1} , 2873 cm^{-1} e 2862 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ e $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), além de várias outras entre 1500 e 1300 cm^{-1} resultantes de vibrações da cadeia hidrocarbônica. Um fato relevante quanto ao espectro no IV desta molécula é a ocorrência de duas bandas na região da deformação angular NH_2 : 1597 cm^{-1} e 1559 cm^{-1} . A primeira aparece praticamente na mesma posição em relação ao ligante livre, o que sugere que nem todas as moléculas de n-butilamina estejam coordenadas aos centros metálicos. A presença de mais de uma banda corrobora essa hipótese, já que decorreriam de interações fracas que estariam viabilizando a incorporação destas moléculas não-coordenadas na estrutura do composto.

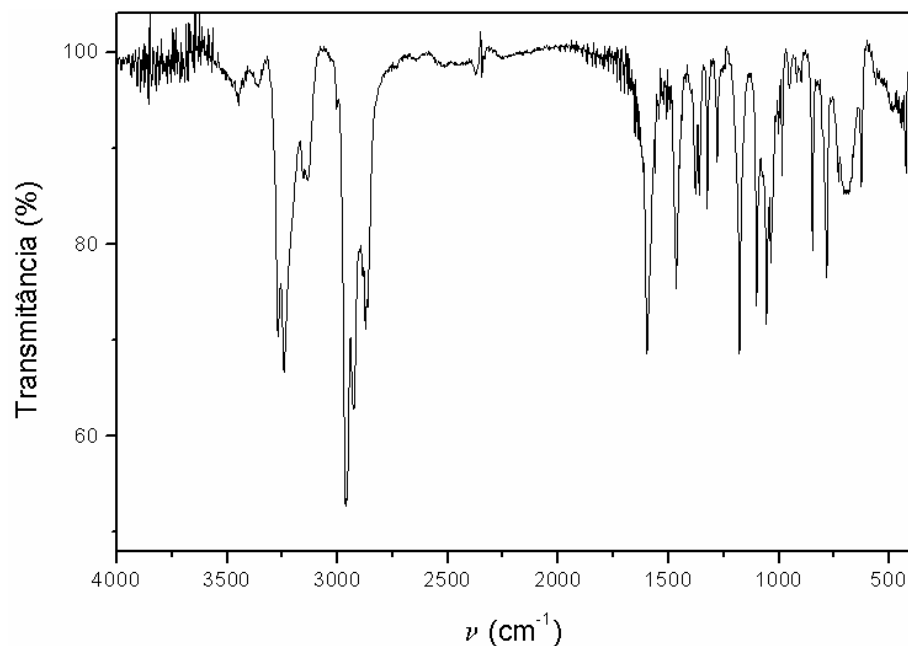


Figura 82 Espectro no IV do $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$.

Foi obtido o espectro eletrônico do composto, Figura 83, que exibe uma banda em 260 nm atribuída à transição eletrônica interna do cloro, uma em 330 nm da transferência de carga ligante $\rightarrow$ metal e outra centrada em 946 nm, referente à transição d-d, que leva a uma geometria bipirâmide trigonal (N. C. 5) [55].

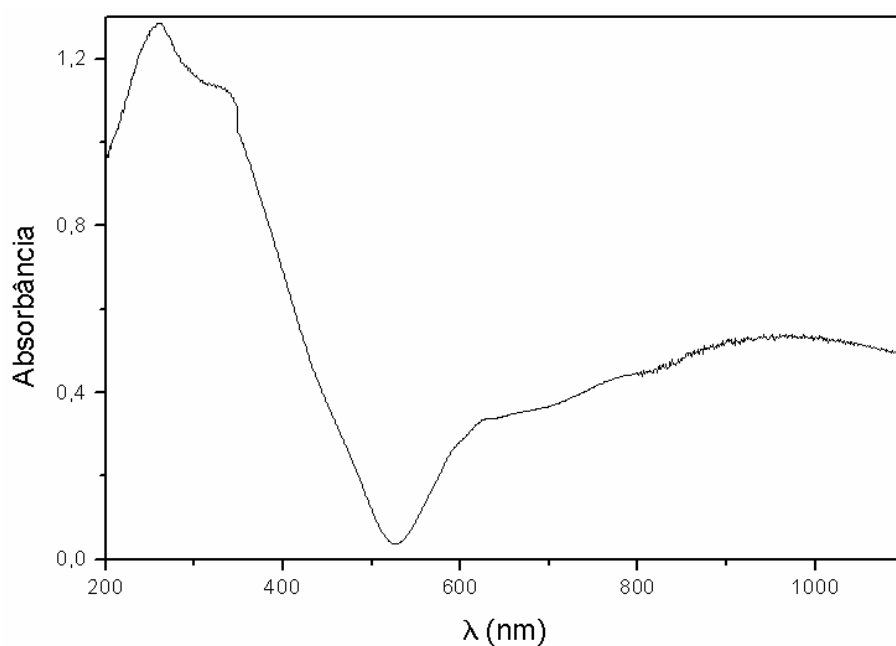


Figura 83 Espectro eletrônico do $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$ (reflectância difusa).

Uma diferença interessante entre o composto contendo amônia e este contendo n-butilamina remete à estequiometria encontrada. Enquanto o primeiro possui duas moléculas de NH_3 para cada dois centros metálicos, esta última apresenta três moléculas de n-butilamina para cada dois centros metálicos. Se mais de uma transição d-d fosse detectada no espectro eletrônico, considerar-se-ia a existência de centros metálicos com geometrias distintas no composto $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$; a existência de apenas uma banda indica que a estrutura seja semelhante àquela sugerida para o composto contendo amônia, mas com uma molécula de n-butilamina a mais para cada átomo de cobre. Estas moléculas não estão coordenadas ao metal, mas são estabilizadas no polímero por meio de ligações hidrogênio do grupo NH_2 e de forças de van der Waals da cadeia hidrocarbônica com ligantes cloro e moléculas de n-butilamina coordenadas. A estrutura proposta é apresentada na Figura 84.

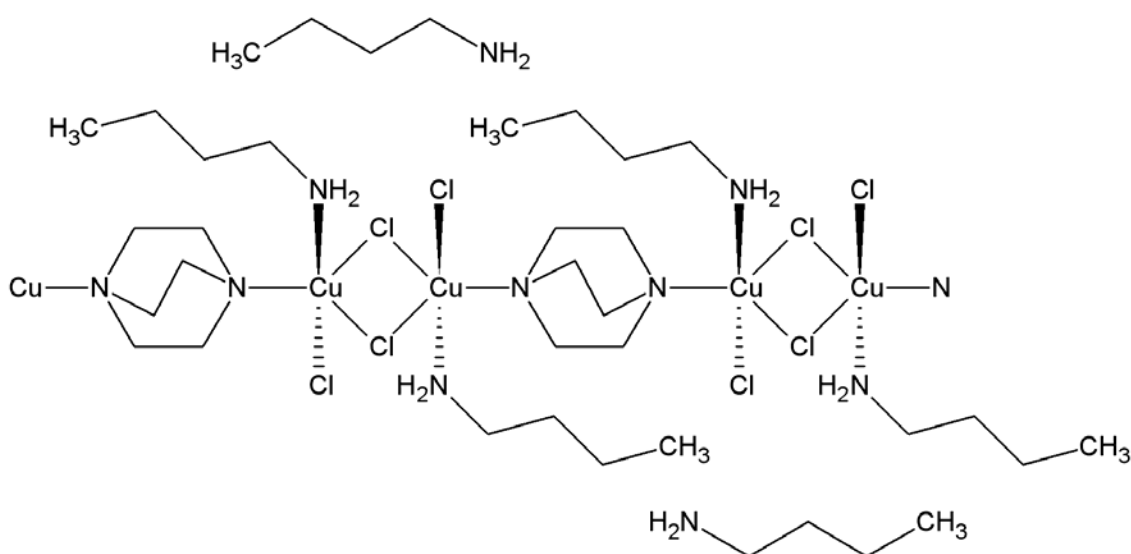


Figura 84 Estrutura proposta para o $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$.

4.1.12. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$

A principal diferença entre os espectros no IV do H_2obb e do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$, Figura 85, é o deslocamento da banda referente ao estiramento $\nu\text{C=O}$ de 1685 cm^{-1} para 1627 cm^{-1} , que confirma a coordenação do carboxilato ao centro metálico [53]. A ausência da banda larga em 3100 cm^{-1} (νOH) no espectro do composto mostra que ambos grupos carboxilatos foram desprotonados e, portanto, ambos estão coordenados. A banda relativa ao

estiramento νCOC do grupo éter aparece em 1228 cm^{-1} . As bandas indicativas da bpe coordenada ao metal estão em 1398 cm^{-1} (νCN_{ar}) e 550 cm^{-1} ($\delta_{\text{anel piridínico}}$). Outras bandas características dos ligantes são: 3068 cm^{-1} , 3039 cm^{-1} e 3002 cm^{-1} (νCH_{ar}), 1608 cm^{-1} (νCC_{ar}) e 1500 cm^{-1} (ν_{anel}).

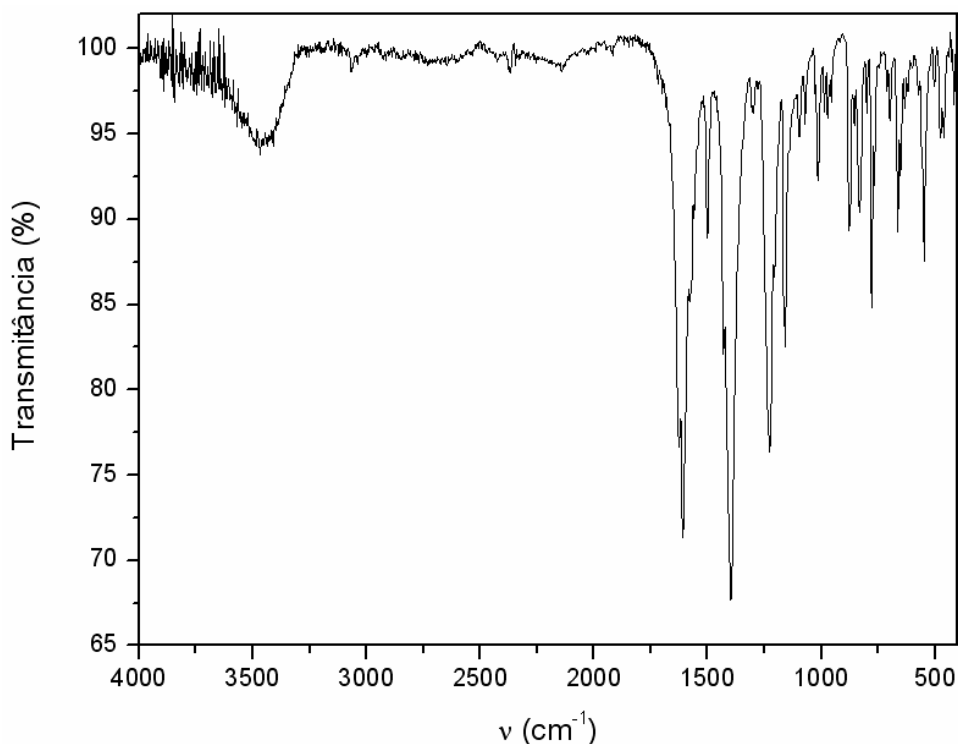


Figura 85 Espectro no IV do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$, em KBr.

Após muitas tentativas, a condição ideal para síntese hidrotérmica deste composto finalmente foi encontrada, o que rendeu monocristais e permitiu a resolução da estrutura por difratometria de raios X de monocristal. A Figura 86 mostra uma representação ORTEP da unidade assimétrica do complexo, bem como os átomos que constituem a esfera de coordenação do cobre.

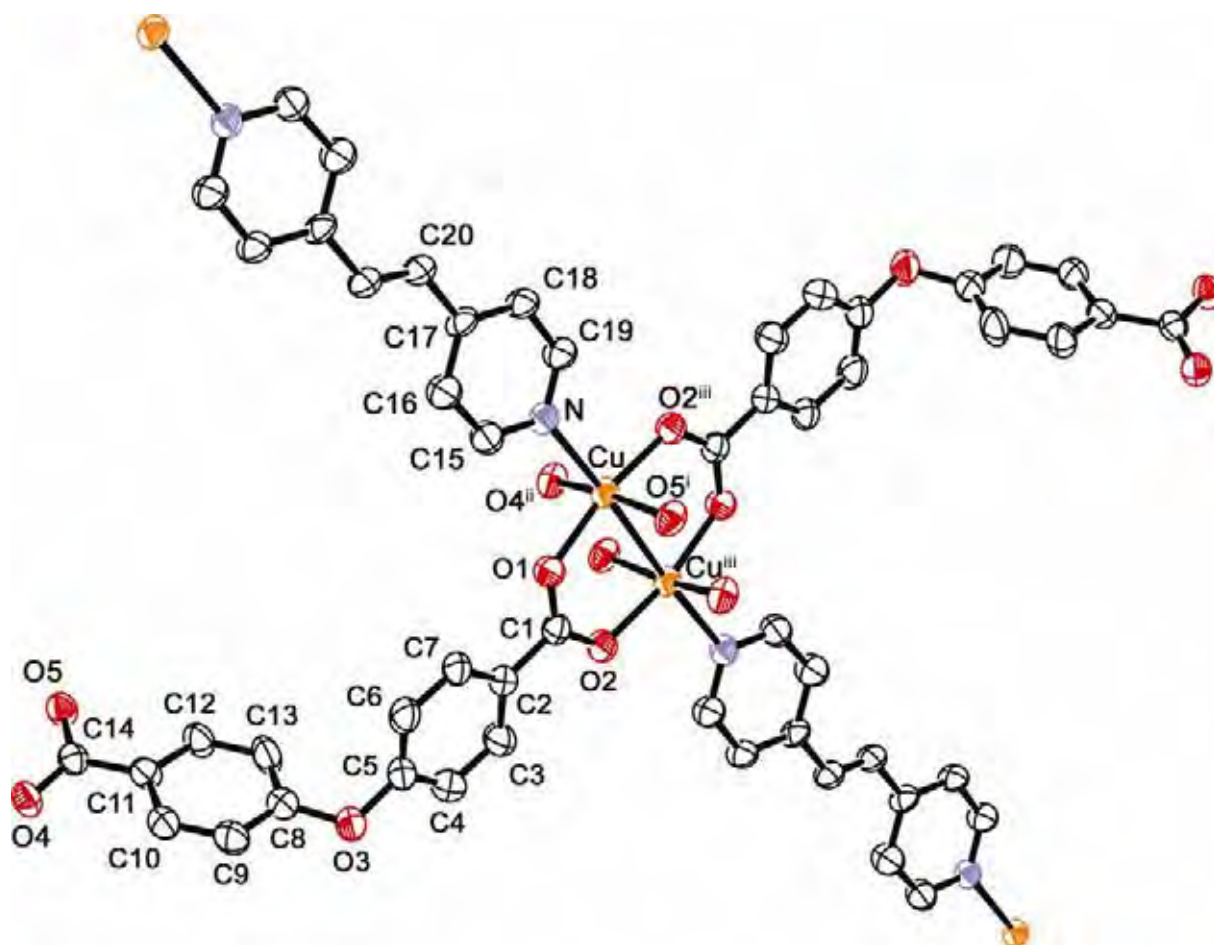


Figura 86 Representação ORTEP do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$. Elipsóides a 30 % de probabilidade. Operações de simetria: i $[x, -y, z-1/2]$, ii $[-x, y-1, -z+1/2]$, iii $[-x, -y-1, -z]$.

A geometria ao redor de cada centro de cobre é descrita como sendo um octaedro cujas posições equatoriais são ocupadas por quatro átomos de oxigênio de quatro grupos carboxilatos distintos, cada qual pertencente a um ligante obb, enquanto as posições axiais são preenchidas por um átomo de nitrogênio de um ligante bpe e um átomo de cobre. O valor médio das distâncias de ligação Cu-O de 1,966(4) Å é semelhante ao valor de 1,927 Å para as ligações Cu-O equatoriais do composto $(\text{Hgua})_4[\text{Cu}_2(\text{cit})_2]$ [63]. Da mesma forma, a distância Cu-N de 2,153(4) Å é próxima do valor encontrado em outros complexos em que o nitrogênio coordena-se axialmente [64]. A distância Cu-Cu de 2,656(1) Å é comparável ao valor de 2,64 Å encontrado no $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, no qual há ligação intermetálica [65]. A Tabela 17 fornece os valores de distâncias de ligação e a Tabela 18 os ângulos para o complexo.

Tabela 17 Distâncias de ligação (Å) no $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

Cu	N	2,153(4)
Cu	O1	1,957(3)
Cu	O2 ⁱⁱⁱ	1,960(3)
Cu	O4 ⁱⁱ	1,979(4)
Cu	O5 ⁱ	1,970(4)
Cu	Cu ⁱⁱⁱ	2,656(1)

Tabela 18 Ângulos de ligação (°) no $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

O1	Cu	O4 ⁱⁱ	89,3(2)	O1	Cu	N	96,5(2)
O1	Cu	O5 ⁱ	89,8(2)	O2 ⁱⁱⁱ	Cu	N	95,6(2)
O2 ⁱⁱⁱ	Cu	O4 ⁱⁱ	90,2(2)	O4 ⁱⁱ	Cu	N	92,0(2)
O2 ⁱⁱⁱ	Cu	O5 ⁱ	88,0(2)	O5 ⁱ	Cu	N	100,3(2)
O1	Cu	O2 ⁱⁱⁱ	167,9(2)	N	Cu	Cu ⁱⁱⁱ	174,6(1)
O4 ⁱⁱ	Cu	O5 ⁱ	167,9(2)				

Operações de simetria: i [x, -y, z-1/2], ii [-x, y-1, -z+1/2], iii [-x, -y-1, -z].

Pares de centros metálicos de cobre (II) são unidos por 4 grupos carboxilatos exobidentados, resultando na formação de uma estrutura do tipo gaiola, Figura 87.

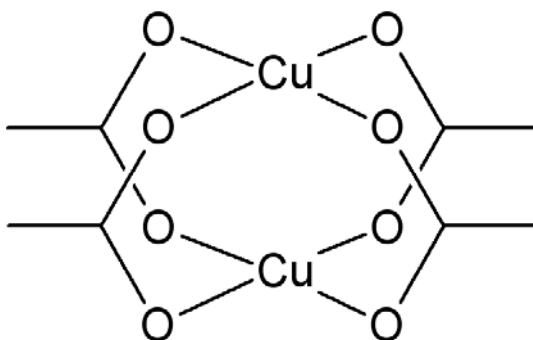


Figura 87 Estrutura do tipo gaiola formada por 2 centros metálicos e 4 grupos carboxilato.

A natureza exodentada do ligante obb em si já propicia a formação de espécies polinucleares. Adicionalmente, moléculas de bpe ligam-se em ponte a gaiolas adjacentes, coordenando-se às posições axiais dos átomos de cobre e

levando à formação de um polímero tridimensional. A Figura 88 mostra um esquema simplificado do polímero formado, enquanto a Figura 89 ilustra o empacotamento cristalino do composto.

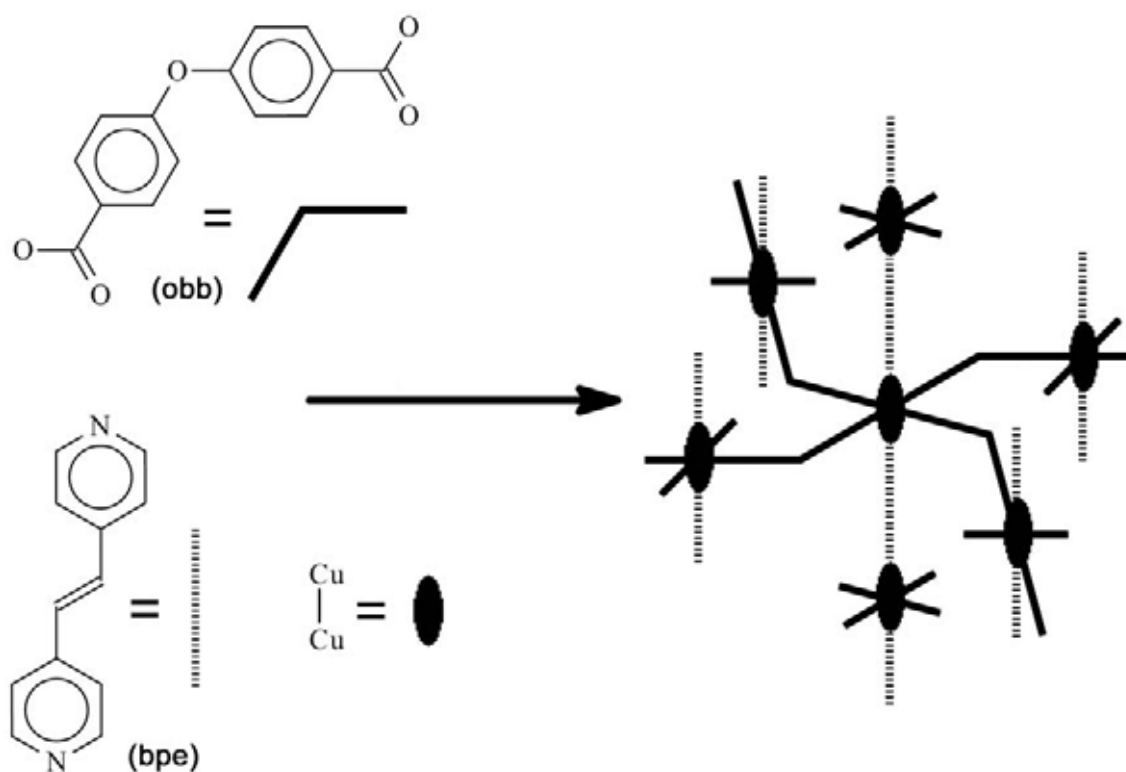


Figura 88 Representação esquemática da formação do polímero tridimensional no $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

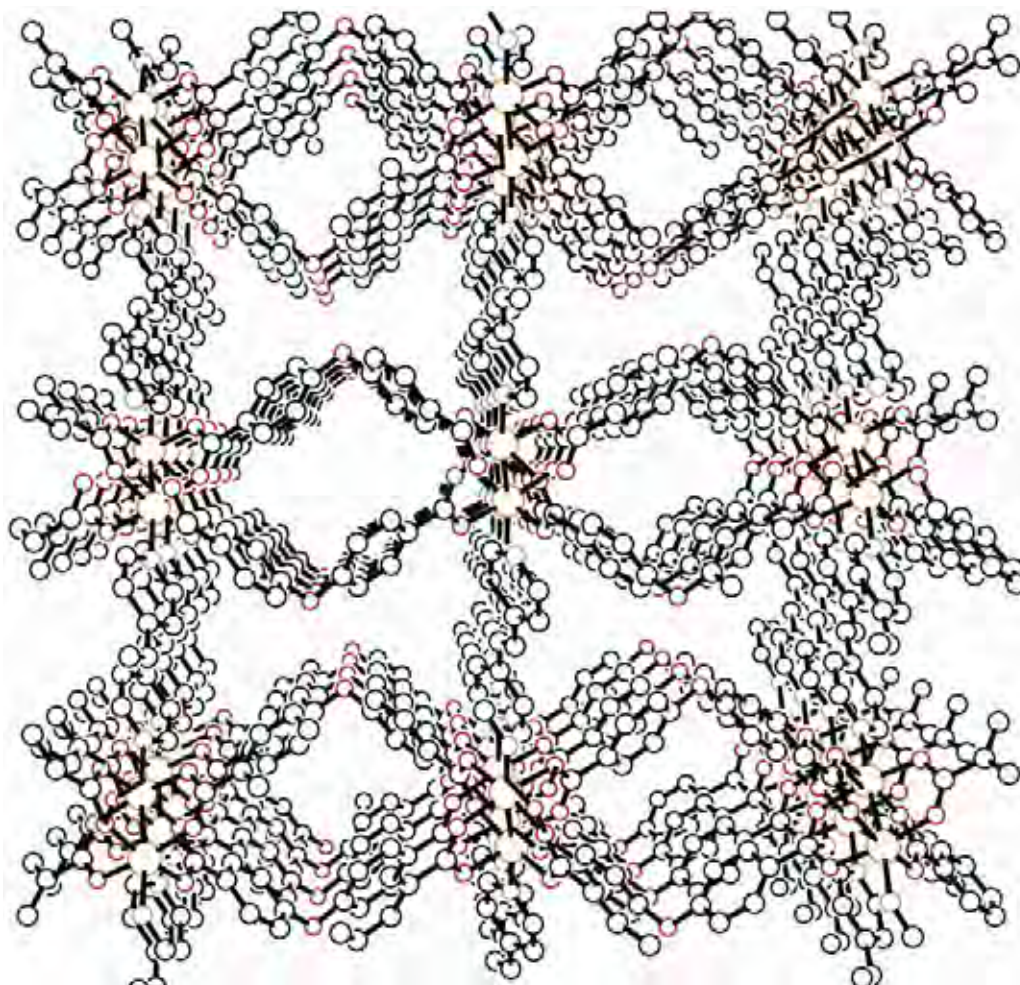


Figura 89 Empacotamento cristalino do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

É importante notar que o que promove a tridimensionalidade do polímero não é unicamente a capacidade da amina e do dicarboxilato de se coordenarem em ponte. No complexo análogo contendo o ligante bisbenzoato e bpe há a formação de um polímero bidimensional. Assim, a característica estrutural que leva ao crescimento na terceira dimensão é a natureza angular do ligante obb.

4.2. Considerações finais sobre a análise estrutural dos compostos

Cada técnica tem potencialidades e limitações, de forma que cada uma, isoladamente, não permitiria elucidar a estrutura de um composto. Mesmo a difratometria de raios X de monocristal, capaz de dar a posição exata dos átomos dentro da cela unitária, não se aplica ao pó. Assim, é importante extrair de cada

técnica as informações que dela provêm e vinculá-las à estrutura, quando conhecida, justamente com o intuito de expandir este conjunto de dados para que seja possível desvendar, com confiabilidade, as estruturas de compostos que não formem monocristais ou que tenham baixa cristalinidade.

Para os compostos contendo os pseudohaletos N_3^- , SCN^- e NCO^- , a espectroscopia vibracional na região do infravermelho fornece informações importantes sobre seus modos de coordenação. A Tabela 19 sumariza as bandas encontradas nos espectros no IV dos complexos sintetizados contendo estes pseudohaletos e seus modos de coordenação.

Tabela 19 Sumário das frequências vibracionais (cm^{-1}) e dos modos de coordenação dos pseudohaletos.

Composto	Frequência	Atribuição
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$	2035 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ terminal
$[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$	2102 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}\text{SCN}$ terminal
	2131 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}\text{SCN}$ ponte N,S,S
$[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_2$	2042 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ terminal
	2084 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}\text{SCN}$ ponte N
$[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$	2051 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ terminal
	2076 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ponte 1,1
	2156 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ terminal
	2193 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ ponte N,N
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_4(\mu\text{-ted})]_n$	2040 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ terminal
	2076 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ponte 1,1
	2110 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ponte 1,3

A energia relacionada às transições d-d do cobre, proveniente de medidas de espectroscopia eletrônica, ainda que nem sempre seja conclusiva, dá uma idéia da geometria ao redor do centro metálico. Complexos de cobre (II) quase sempre possuem geometrias bastante distorcidas, o que, no caso do complexo conter ligantes ponte, torna bastante incerta qualquer tentativa de se inferir a estrutura do complexo sem comparar com os dados espectroscópicos de compostos da mesma

família. Há um conjunto expressivo de informações na literatura correlacionando estrutura cristalina e dados espectroscópicos de compostos contendo pseudohaletos e aminas quelantes. Assim, o cocrystal $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$ e o polímero $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$, para os quais os dados espectroscópicos não foram contundentes, puderam ter suas estruturas determinadas pela difratometria de raios X de monocristal, que revelou serem compostos não usuais. Ao contrário, o conjunto de dados para os compostos $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_2$ e $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$ apontaram para estruturas mais “comportadas”, com a formação de espécies dinucleares de cobre.

Nos complexos contendo o ânion tetracianopaladato(II), a espectroscopia no IV se mostrou bastante precisa na identificação dos modos de coordenação dos grupos ciano ligados fortemente aos centros metálicos, como ocorreu com os compostos $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$ e $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$, para os quais foi possível inclusive detectar distâncias de ligação Cu-N distintas entre grupos CN^- em ponte. A estrutura do primeiro complexo foi elucidada por difração de raios X de monocristal e sustenta essa relação. No caso do composto $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$, a presença de ligações coordenadas longas (fracas) não desloca a banda νCN o suficiente para que essas ligações sejam detectadas. Tal fato foi descrito para o complexo análogo $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})_2]_n$, cuja estrutura cristalina é conhecida. A espectroscopia eletrônica aponta algumas possíveis geometrias para os centros de cobre nos compostos desta série, mas não fornece informações sobre como as unidades se polimerizam.

Os compostos com ted e bpe tiveram seus espectros no IV medidos para confirmar a coordenação dos ligantes; grupos NH_2 e COO têm suas frequências vibracionais alteradas mediante coordenação a um centro metálico, o que faz desta técnica uma ferramenta útil no estudo destes compostos. A espectroscopia eletrônica forneceu informações relevantes com respeito às reações de adição das moléculas de amônia e n-butilamina ao composto $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$.

4.3. Comportamento vapocrômico do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$

Em nosso cotidiano, usufruímos incontáveis produtos e serviços que eram inimagináveis há algumas décadas, mas poucas pessoas refletem sobre os esforços intelectual e físico despendidos por cientistas no desenvolvimento destas invenções. Todo produto tecnológico nasce dentro de laboratórios de pesquisa e, apesar do discurso – verdadeiro – que precede, em textos científicos, a descrição e discussão dos resultados sobre as potencialidades de aplicação do sistema em questão, sua viabilização terá, necessariamente, que passar pelo método empírico de tentativa e erro. Neste trabalho, vários complexos foram expostos a diversos compostos voláteis objetivando verificar se algum deles apresentaria variação de alguma propriedade mensurável para que pudesse ser utilizado em algum dispositivo sensor. O esquema do aparato utilizado para a realização dos testes é mostrado na Figura 90.

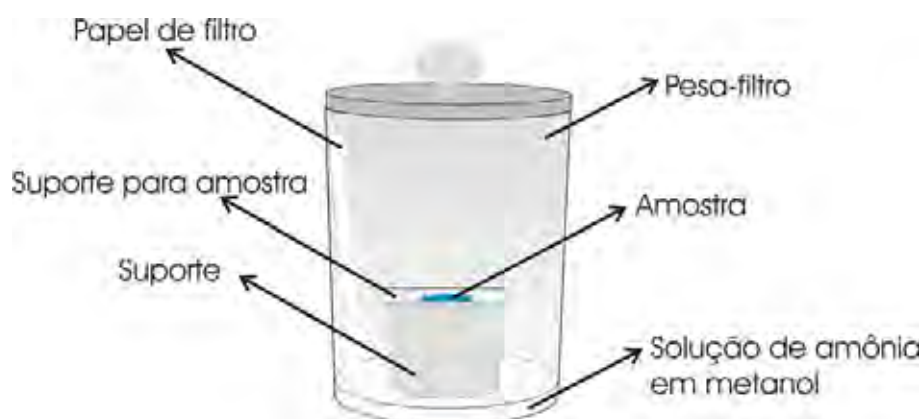


Figura 90 Aparato utilizado para os testes vapocrômicos.

Após várias tentativas com resultados pouco animadores, o composto $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ veio acalantar nossas expectativas ao sofrer uma mudança drástica de cor – de alaranjado para verde – quando exposto a amônia. A Figura 91 mostra um esquema com as fotografias do composto antes e após a exposição à amônia.

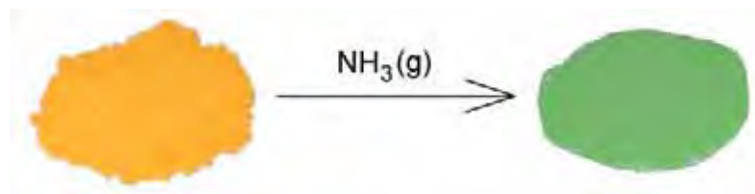


Figura 91 Fenômeno vapocrômico exibido pelo $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ frente à amônia.

Uma vez verificada a mudança de cor do complexo precursor $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$, foi preparada uma quantidade maior de amostra para que o produto pudesse ser caracterizado adequadamente. Constatou-se, também, a irreversibilidade deste processo: quando o sólido é removido da atmosfera de teste, não há liberação das moléculas de amônia. A amostra foi submetida a pressão reduzida e mesmo assim permaneceu inalterada. A comparação entre os espectros do precursor e do composto contendo amônia, Figura 92, mostra claramente a coordenação da molécula ao centro metálico.

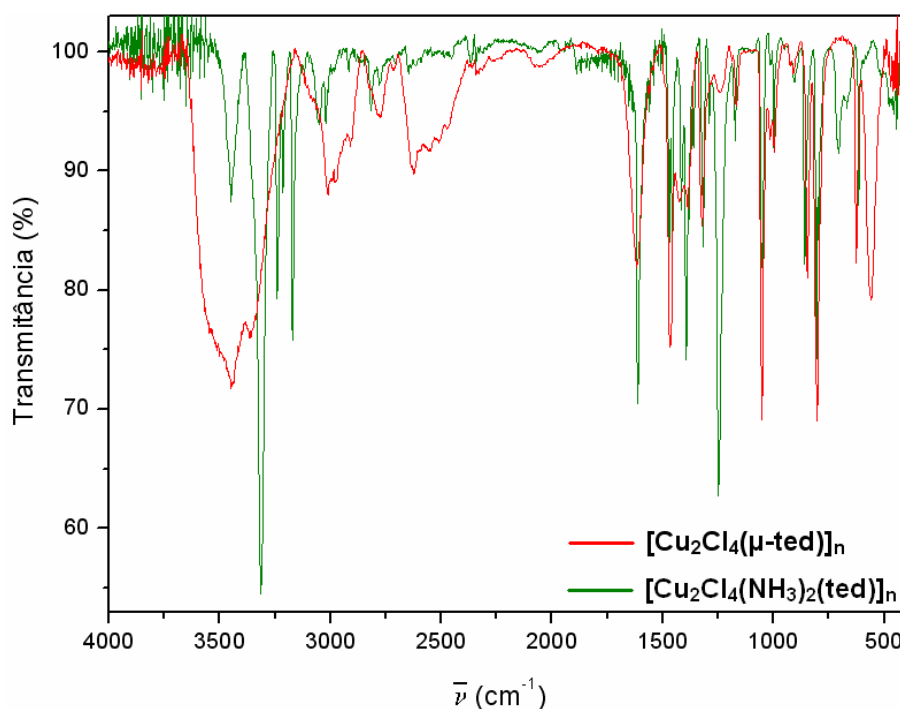


Figura 92 Sobreposição dos espectros no IV do composto de partida $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ e do produto $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$.

O surgimento de uma banda aguda e intensa em torno de 3350 cm^{-1} confirma a coordenação da amônia e os dados de análise elementar indicaram a incorporação de uma molécula de amônia para cada átomo de cobre.

Ao expor o complexo $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ a vapores de n-butilamina, novamente houve uma mudança acentuada de coloração. Adotando o mesmo procedimento descrito anteriormente, foi preparada uma quantidade maior do complexo que, da mesma forma, não retorna ao composto precursor quando removido da atmosfera de teste e submetido à pressão reduzida. A Figura 93 ilustra o fenômeno vapocrômico observado.

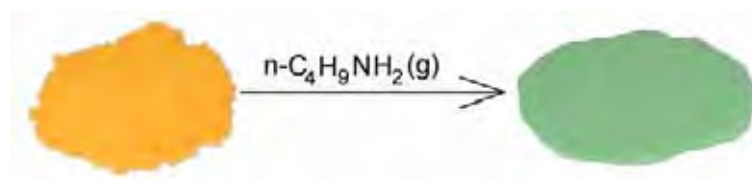


Figura 93 Fenômeno vapocrômico exibido pelo $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ frente à n-butilamina.

Os dados de análise elementar do produto desta reação, ao contrário do que se esperava, não confirmaram a incorporação de uma molécula de n-butilamina para cada átomo de cobre. A estequiometria encontrada foi a de 3 moléculas da amina para cada 2 átomos de cobre. Independentemente da estequiometria do complexo, há moléculas de n-butilamina que se coordenam ao metal, resultando não somente a variação na cor como também o surgimento de bandas características dessa amina, por exemplo, em 3270 e em 2900 cm^{-1} . A Figura 94 ilustra a sobreposição dos espectros do precursor e do produto.

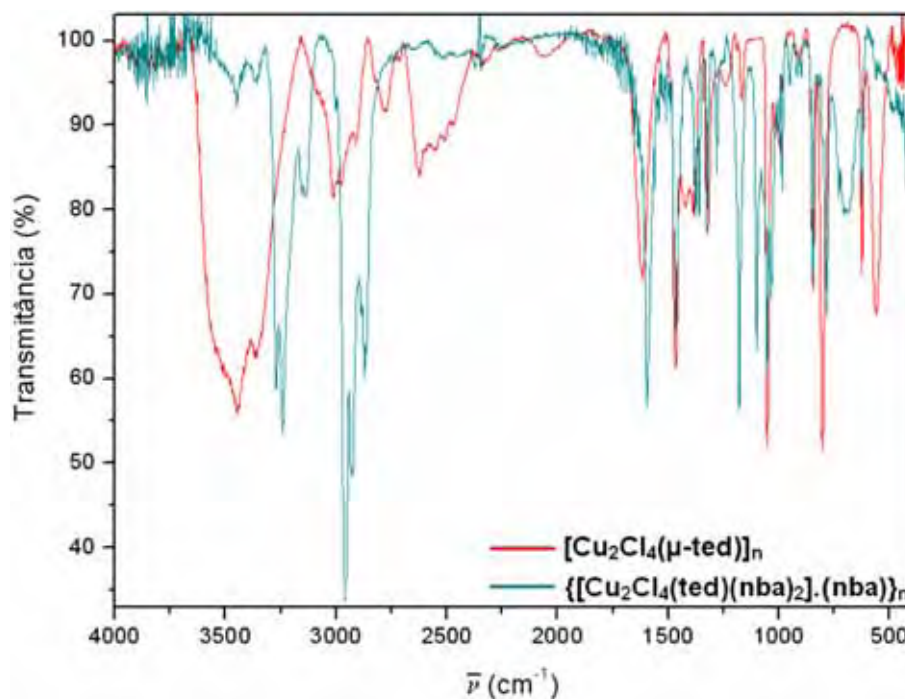


Figura 94 Sobreposição dos espectros no IV do composto de partida $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ e do produto $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$.

O composto $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ foi exposto a vapores de solventes como água, etanol, metanol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, trietilamina e outros, não apresentando mudanças de cor em nenhum dos casos, o que sugere sua seletividade para aminas.

4.4. Estudo térmico dos compostos

Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

A termogravimetria constitui uma técnica importante no estudo de compostos de coordenação. Uma maneira simples de utilizá-la é para determinar a estequiometria entre o metal e o(s) ligante(s). Outras potencialidades são avaliar a estabilidade térmica de um composto ou detectar o desprendimento de ligantes durante o aquecimento da amostra; cabe salientar que, neste caso, a curva termogravimétrica é capaz de informar o que é liberado, mas não como, ou seja, a molécula pode sofrer reações químicas, como oxidação, ao ser eliminada. Adicionalmente, ela revela compostos intermediários que possam vir a se formar durante a decomposição térmica de um complexo. Não raras vezes, tais intermediários não podem ser sintetizados por outras rotas, e neste caso a síntese térmica é a única forma de prepará-los [66].

A análise térmica diferencial fornece informações sobre a variação de entalpia durante um processo físico ou químico enquanto a amostra é aquecida ou resfriada. Fenômenos como mudança de fase, desidratação e oxidação, por exemplo, são detectados como picos endotérmicos ou exotérmicos na curva DTA.

Os equipamentos disponíveis no mercado atualmente realizam medidas de termogravimetria e análise térmica diferencial simultaneamente; desta forma, as atribuições dos eventos térmicos pelos quais a amostra passa são mais acuradas. Mesmo assim, nada substitui a capacidade de observação do experimentador, pois podem surgir situações particulares que se encaixam nos cálculos mas que contrariam resultados experimentais.

Compostos contendo os pseudohaletos azida, cianato e tiocianato

O estudo térmico dos compostos que contêm azida em sua composição não foi efetuado devido aos riscos de alguma detonação durante a medida danificar a termobalança. No caso particular do composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_4(\mu\text{-ted})]_n$ não foi constatado um risco, e sim uma certeza: um cadinho de α -alumina foi estilhaçado durante o teste de explosividade.

4.4.1. $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$

As curvas TG-DTA deste composto, Figura 95, registram três etapas sucessivas de decomposição térmica. O primeiro evento registrado na curva DTA é um pico endotérmico em 120 °C, seguido de um outro exotérmico, o que indica fusão com subsequente decomposição. Metade das moléculas da amina pn e metade dos grupos tiocianato são eliminados durante esta etapa, e estes eventos térmicos simultâneos acarretam picos de baixa intensidade na curva DTA entre 120 °C e 350 °C. A massa molar deste resíduo parcial sugere a composição $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_2(\text{pn})]$, mas não há patamar de estabilidade: a etapa seguinte inicia-se imediatamente após sua formação, tornando impossível isolá-lo. Na segunda etapa, de 345 °C a 600 °C, ocorre a eliminação de quase todo o tiocianato do composto, juntamente com a queima da matéria orgânica remanescente, confirmado pelo forte pico exotérmico na DTA. A parte dos grupos tiocianato que não foi eliminada permaneceu na amostra na forma de sulfato. Como há um pequeno patamar entre 600 °C e 630 °C, foi possível aquecer uma quantidade maior do composto em um forno até esta temperatura e o resíduo foi caracterizado como uma mistura de CuO e CuSO₄. Por meio de cálculos, estima-se que, a 600 °C, 20 % do resíduo seja composto por CuSO₄ e 80 % por CuO. Na última etapa, de 600 a 740 °C, o CuSO₄ é decomposto a CuO com desprendimento de SO₃, acompanhado de um pico endotérmico na DTA. A Tabela 20 mostra os dados extraídos das curvas TG e DTA.

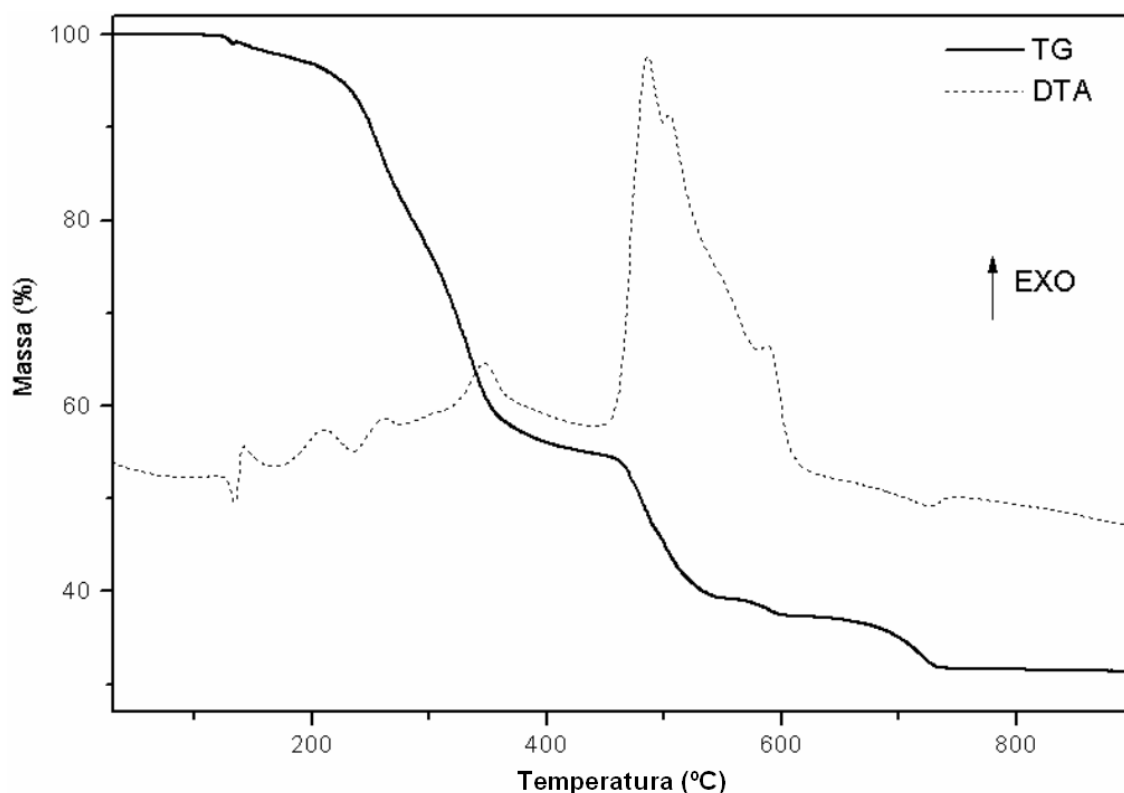


Figura 95 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$ em atmosfera de ar.

Tabela 20 Etapas de decomposição térmica do $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$.

$T_{\text{inicial}} - T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta m (\%)$		Resíduo (%)		DTA	Etapas sugeridas
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.		
120-345	38,06	37,58	61,94	62,32	endo e exo	-SCN -0,5 pn
345-600	24,48	24,87	37,46	37,64	exo	-0,8 S - CN -0,5 pn +0,8 O_2
600-740	6,04	6,31	31,42	31,34	endo	-0,2 SO_3

4.4.2. $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{pn})_2]$

Apesar deste composto já ser conhecido na literatura, até o momento nenhum estudo térmico havia sido realizado com ele. Por conter uma molécula de pn a mais em sua composição para cada cobre (II), julgou-se pertinente prepará-lo para comparar o seu comportamento térmico com o do composto $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$. As curvas TG-DTA são mostradas na Figura 96 e mostram três etapas sucessivas de decomposição térmica. Na primeira etapa, de 120 a 370 °C, nota-se um pico endotérmico de fusão, seguido de outros picos endotérmicos e exotérmicos, que indicam que logo que o composto funde, dá-se início a reações sucessivas de decomposição. Nesta etapa já foi observada uma analogia com o

$[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$: a eliminação de metade dos grupos ciano e 75 % das moléculas de pn dão origem ao mesmo intermediário instável $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_2(\text{pn})]$. A segunda etapa, de 370 a 600 °C, guarda outra semelhança com o primeiro composto: durante a queima da matéria orgânica, que produz intensos picos exotérmicos entre 550 °C e 600 °C, uma parte do tiocianato é oxidada a sulfato. Por meio de cálculos estima-se que 15 % do enxofre, antes presente na forma de tiocianato, tenha sido convertido em CuSO_4 . Ou seja, a 600 °C, 15 % do resíduo é constituído por CuSO_4 e os outros 85 % por CuO . Na última etapa, 600 a 850 °C, o sulfato de cobre (II) é decomposto com a liberação de SO_3 , restando CuO como resíduo final. Esta última etapa ocorre durante um intervalo de temperatura maior do que com o primeiro composto provavelmente devido à compactação da amostra, e o calor envolvido não sensibiliza o par termoeletrônico suficiente para acusar o pico endotérmico da eliminação do SO_3 . A Tabela 21 mostra os dados provenientes das curvas TG e DTA.

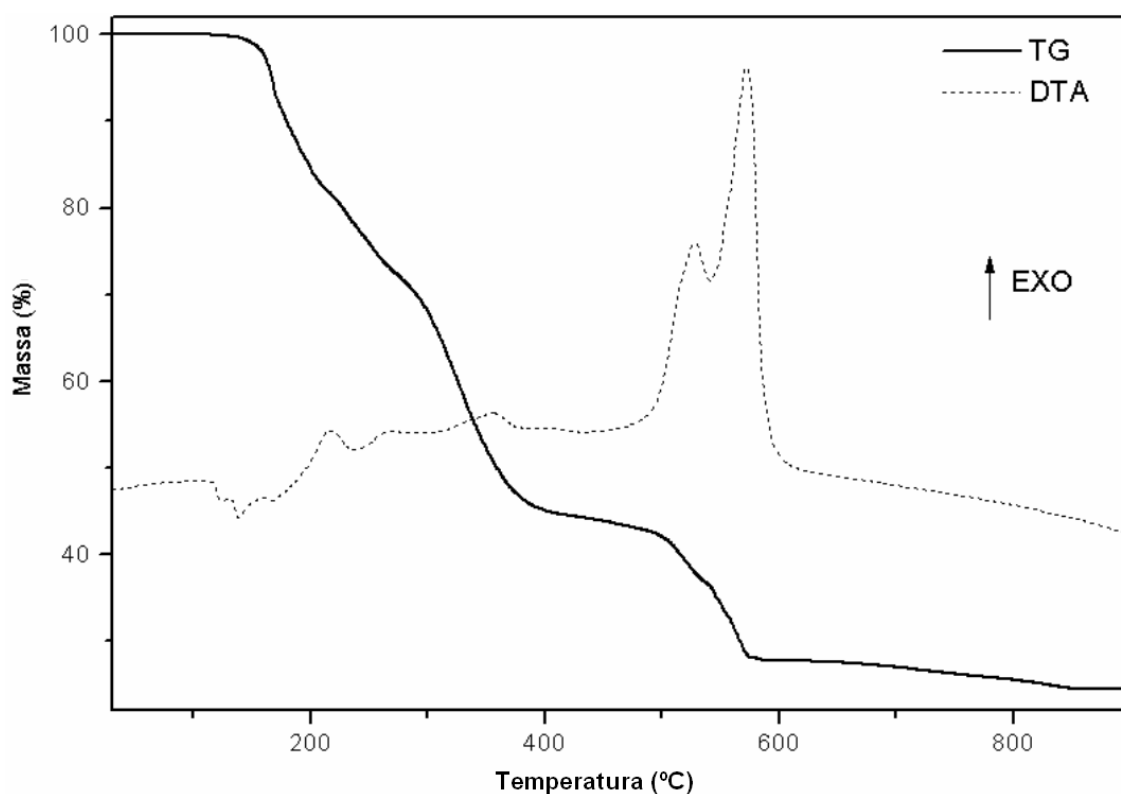


Figura 96 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{pn})_2]$ em atmosfera de ar.

Tabela 21 Etapas de decomposição térmica do $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{pn})_2]$.

$T_{\text{inicial}} - T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta m (\%)$		Resíduo (%)		DTA	Etapas sugeridas
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.		
120-370	52,12	51,61	47,88	48,39	endo e exo	-1,5 pn -SCN
370-600	18,95	20,11	27,77	29,91	exo	-0,5 pn -CN -0,85 S +0,725 O_2
600-900	2,44	3,28	24,49	24,26	-	-0,15 SO_3

Compostos contendo o grupo tetracianopaladato(II)

4.4.3. $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$

A Figura 97 apresenta as curvas TG-DTA deste complexo. A primeira etapa de decomposição, de 210 a 420 $^{\circ}\text{C}$, é a eliminação de metade das moléculas de pn e de um quarto dos grupos ciano, o que gera um pequeno pico endotérmico na DTA. Na segunda etapa, até 590 $^{\circ}\text{C}$, ocorre uma perda de massa atribuída à eliminação do restante dos grupos ciano e à queima da amina remanescente, que aparece como um intenso pico exotérmico em 480 $^{\circ}\text{C}$. A presença de um patamar de estabilidade nos permitiu isolar o resíduo e caracterizá-lo por difração de raios X de pó como sendo uma mistura de paládio metálico e óxido de cobre (II), Figura 98. Na última etapa, de 590 a 800 $^{\circ}\text{C}$, o paládio metálico é oxidado e PdO, como comprovado também por difração de raios X de pó, Figura 99, restando uma mistura de CuO e PdO como resíduo final. A ausência de sinal na DTA deve-se à lentidão desta última reação e o calor envolvido é insuficiente para sinalizar o evento térmico. A Tabela 22 mostra as etapas de decomposição do composto.

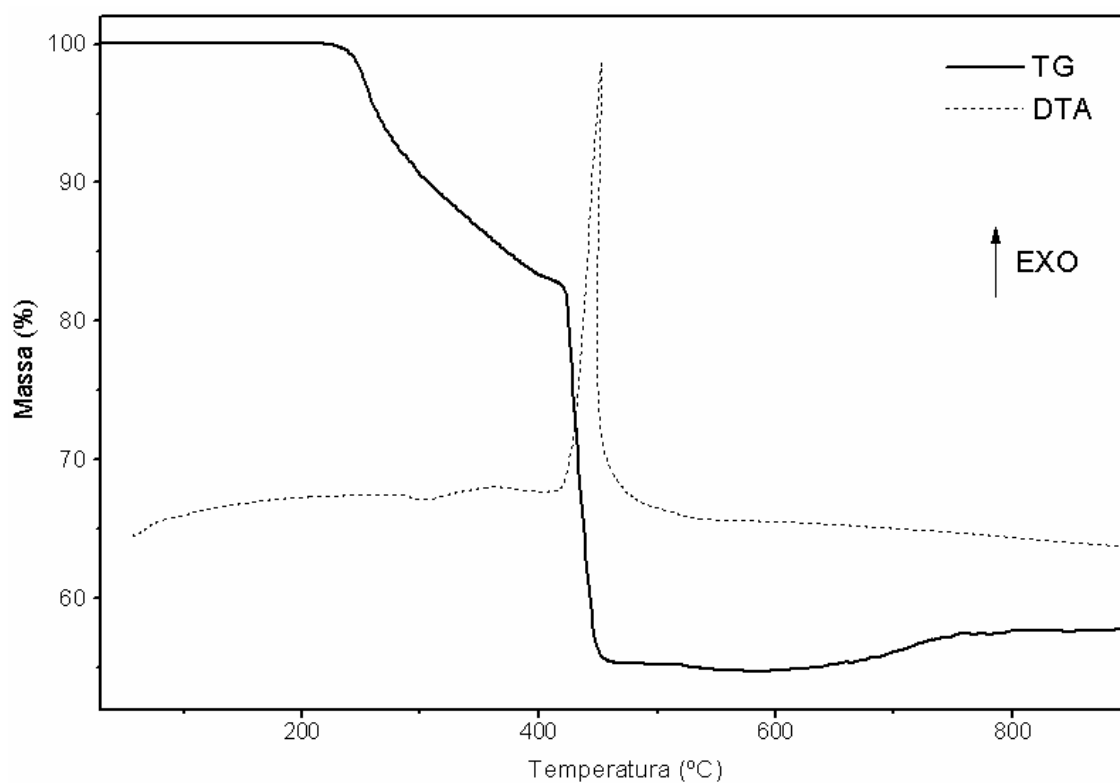


Figura 97 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$ em atmosfera de ar.

Tabela 22 Etapas de decomposição térmica do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$.

$T_{\text{inicial}} - T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta m (\%)$		Resíduo (%)		DTA	Etapas sugeridas
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.		
210-420	17,51	18,11	82,49	71,89	endo	-1 CN -0,5 pn
420-590	27,77	28,46	54,72	53,42	exo	-3 CN -0,5 pn +0,5 O_2
590-800	2,96	4,60	57,68	58,01	-	+0,5 O_2

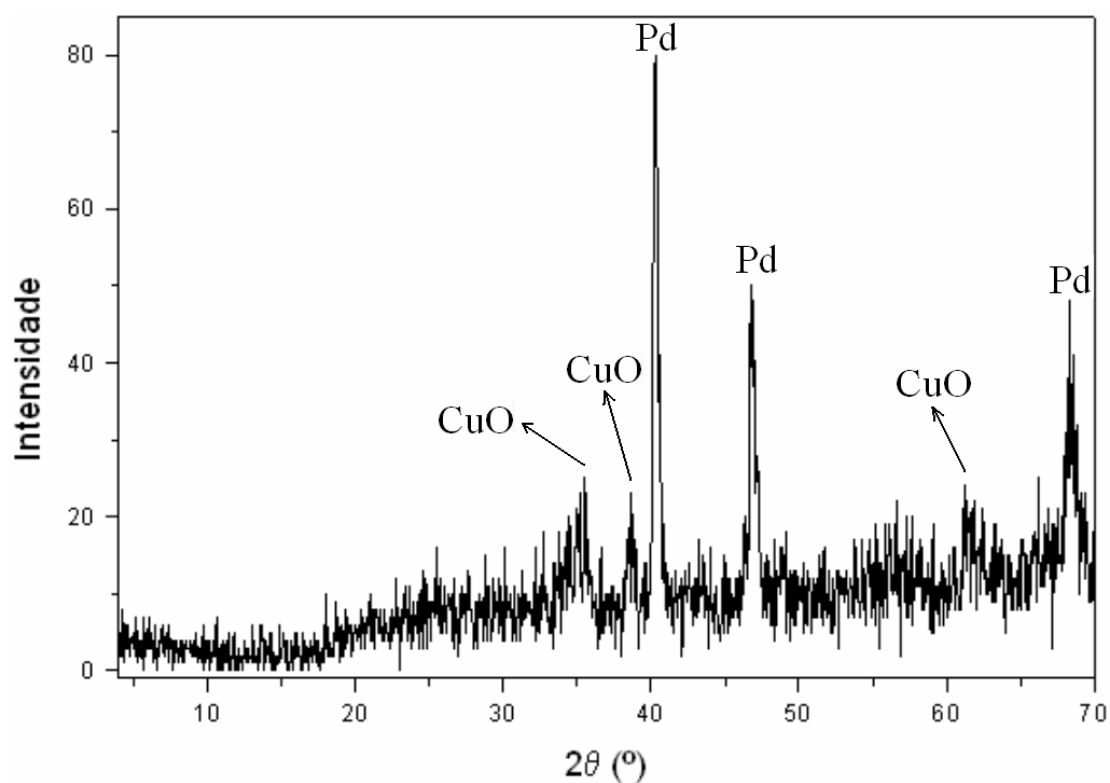


Figura 98 Difratoograma de pó do resíduo obtido a 450 °C (CuO + Pd)

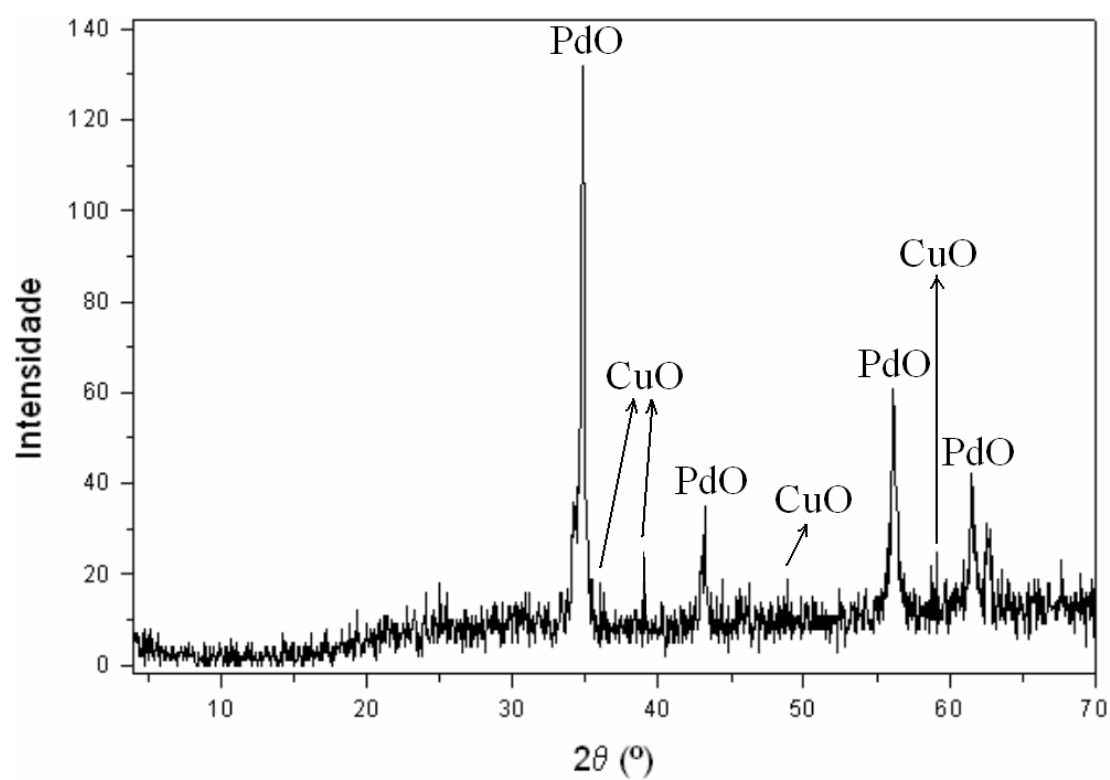


Figura 99 Difratoograma de pó do resíduo obtido a 850 °C (CuO + PdO).

4.4.4. $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$

A primeira etapa de decomposição térmica observada nas curvas TG-DTA, Figura 100, ocorre entre 200 e 245 °C e refere-se à eliminação de uma molécula de pn do composto, produzindo um pequeno pico endotérmico na DTA. Na segunda etapa, de 245 a 395 °C, metade dos grupos ciano é eliminada com um pequeno sinal endotérmico na DTA. Em seguida de 395 a 440 °C, os grupos ciano remanescentes são eliminados e há queima da amina, produzindo um forte pico exotérmico na DTA. Da mesma forma como ocorreu com o composto $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$, ao final desta etapa o resíduo também foi identificado como CuO + Pd, o qual foi lentamente oxidado a CuO + PdO. A Tabela 23 contém as etapas de decomposição térmica deste complexo.

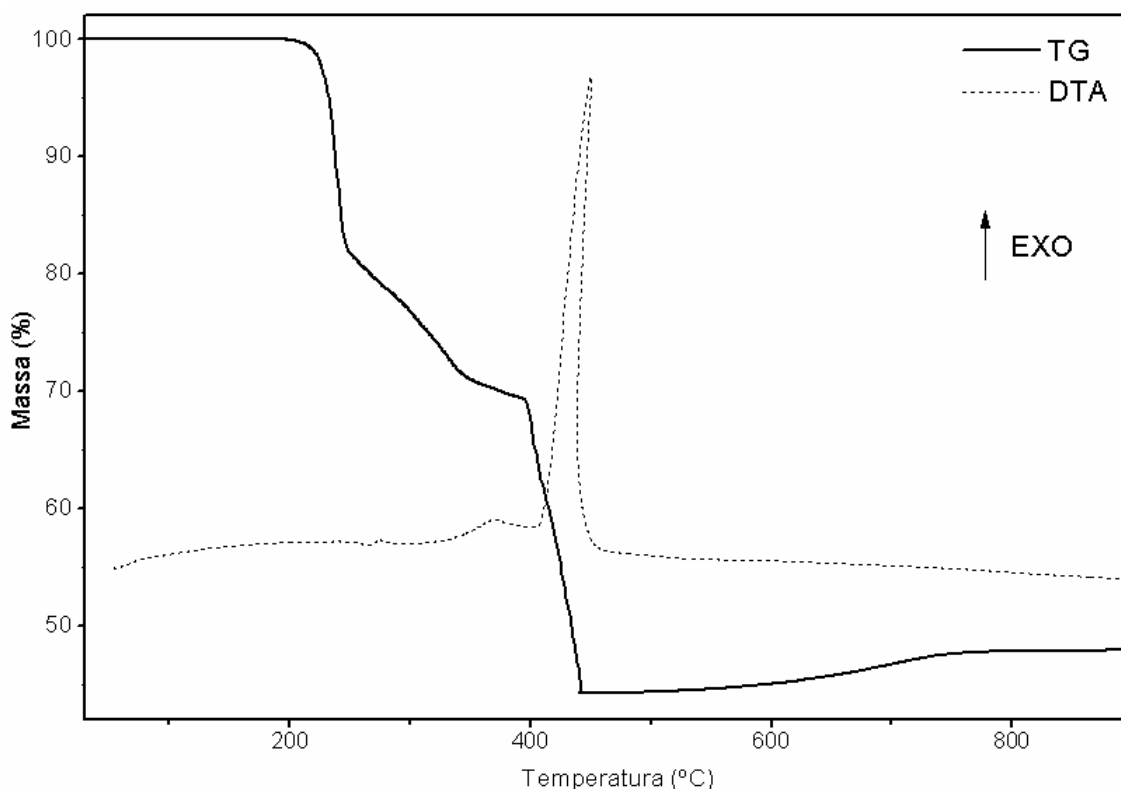


Figura 100 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$ em atmosfera de ar.

Tabela 23 Etapas de decomposição térmica do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$.

$T_{\text{inicial}} - T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta m (\%)$		Resíduo (%)		DTA	Etapas sugeridas
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.		
200-245	16,89	17,55	83,11	82,45	endo	- pn
245-395	13,87	12,32	69,24	70,13	endo	-2 CN
395-440	25,02	26,08	44,22	44,04	exo	- pn -2 CN + 0,5 O_2
440-810	3,61	3,79	47,83	47,83	-	+0,5 O_2

4.4.5. $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$

As etapas de decomposição deste polímero são análogas às do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$: primeiramente perde metade dos grupos ciano e metade das moléculas de amina com um pico endotérmico (210-405 $^{\circ}\text{C}$), em seguida os grupos ciano são eliminados juntamente com a queima da amina (405-450 $^{\circ}\text{C}$) com um forte pico exotérmico, restando uma mistura de CuO e Pd que, por fim, sofre oxidação, resultando CuO + PdO como resíduo final. A Figura 101 mostra as curvas TG-DTA do composto e a Tabela 24 revela as etapas de decomposição.

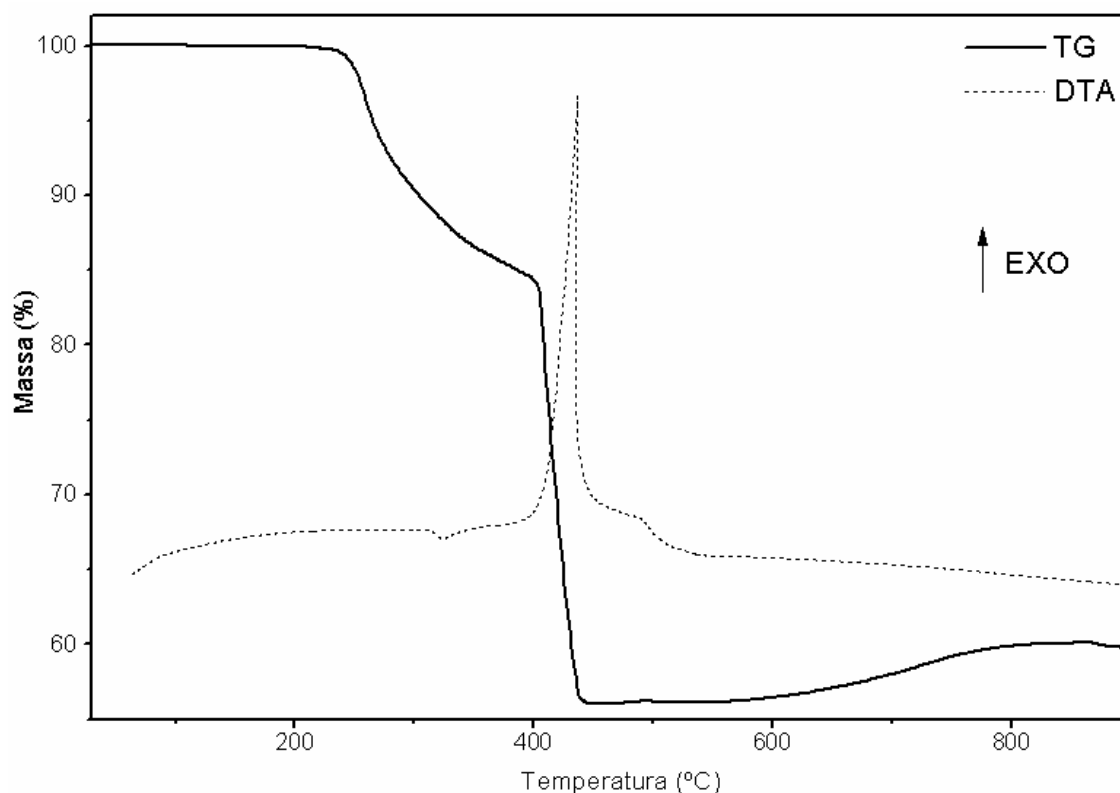
Figura 101 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$ em atmosfera de ar.

Tabela 24 Etapas de decomposição térmica do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$.

$T_{\text{inicial}} - T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta m (\%)$		Resíduo (%)		DTA	Etapas sugeridas
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.		
210-405	16,32	16,91	83,68	83,09	endo	-1 CN -0,5 en
405-450	27,69	28,77	55,99	55,66	exo	-3 CN -0,5 en +0,5 O_2
450-860	4,13	4,79	60,12	60,45	-	+0,5 O_2

4.4.6. $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})_2]_n$

A curva TG deste composto, Figura 102, mostra uma perda maior do que aquela observada na primeira etapa de decomposição de seu análogo $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$, e os cálculos indicam que há a eliminação de 1,5 moléculas de en, enquanto no complexo contendo pn apenas uma amina era eliminada. Este evento causa um sinal endotérmico pouco intenso entre 230 e 295 $^{\circ}\text{C}$ na DTA. A etapa seguinte, de 295 a 395 $^{\circ}\text{C}$, é a eliminação de metade dos grupos ciano com um pico endotérmico na DTA. Na terceira etapa, a outra parte dos grupos CN^- é eliminada juntamente com a queima da amina remanescente, gerando um intenso pico exotérmico na DTA e deixando $\text{CuO} + \text{Pd}$ como resíduo. Finalmente o paládio metálico é oxidado e o resíduo final é $\text{CuO} + \text{PdO}$. A Tabela 25 fornece as etapas de decomposição.

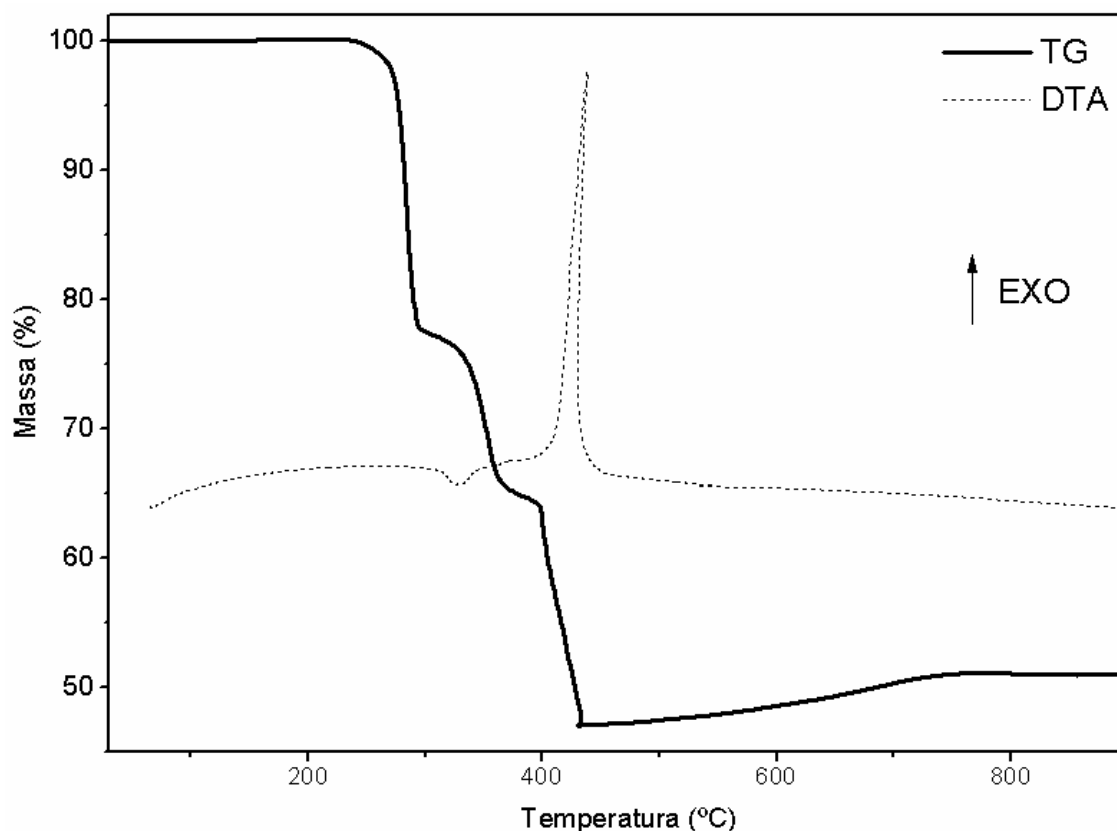


Figura 102 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})_2]_n$ em atmosfera de ar.

Tabela 25 Etapas de decomposição térmica do $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})_2]_n$.

$T_{\text{inicial}} - T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta m (\%)$		Resíduo (%)		DTA	Etapas sugeridas
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.		
230-295	22,22	22,87	77,78	77,13	endo	-1,5 en
295-395	13,47	13,20	64,31	63,93	endo	-2 CN
395-435	17,26	16,76	47,05	47,17	exo	-0,5 en -2 CN +0,5 O_2
435-780	4,03	4,06	51,08	51,23	-	+0,5 O_2

Compostos contendo aminas bidentadas lineares

4.4.7. $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$

As curvas TG-DTA deste polímero, Figura 103, foram obtidas em atmosfera de N_2 , já que o teste em atmosfera de ar mostrou um rápido desprendimento de gases, projetando material para fora do cadinho, o que levaria à contaminação do forno. Entre 70 °C e 170 °C ocorre a eliminação parcial do ligante ted, acompanhado de um sinal endotérmico na DTA. Em seguida, ocorre a redução do cobre (II) a

cobre(I) com a eliminação de Cl_2 , simultaneamente à carbonização da matéria orgânica remanescente, como mostram os picos endotérmicos em 250° e 350 °C.

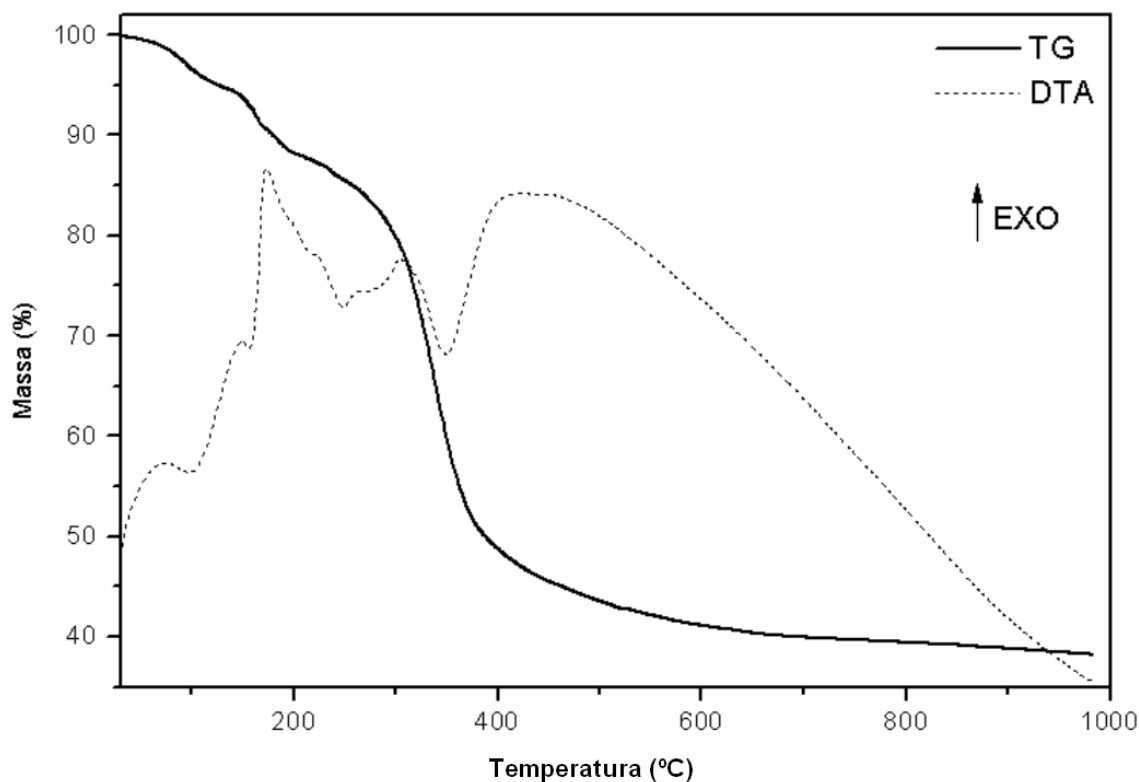


Figura 103 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ em atmosfera de N_2 .

4.4.8. $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$

A Figura 104 apresenta as curvas TG-DTA desta espécie, obtidas em atmosfera de N_2 pela mesma razão do complexo precursor. A primeira etapa, entre 130 °C e 220 °C, corresponde à eliminação das duas moléculas de amônia, acompanhada de um sinal endotérmico em 170 °C na DTA, Tabela 26. A partir desta temperatura, a decomposição do composto ocorre de maneira análoga à do precursor: eliminação parcial do ligante ted, redução do Cu(II) com desprendimento de Cl_2 e carbonização da matéria orgânica remanescente. Estes eventos sucessivos aparecem como vários sinais endotérmicos entre 220 °C e 400 °C na DTA.

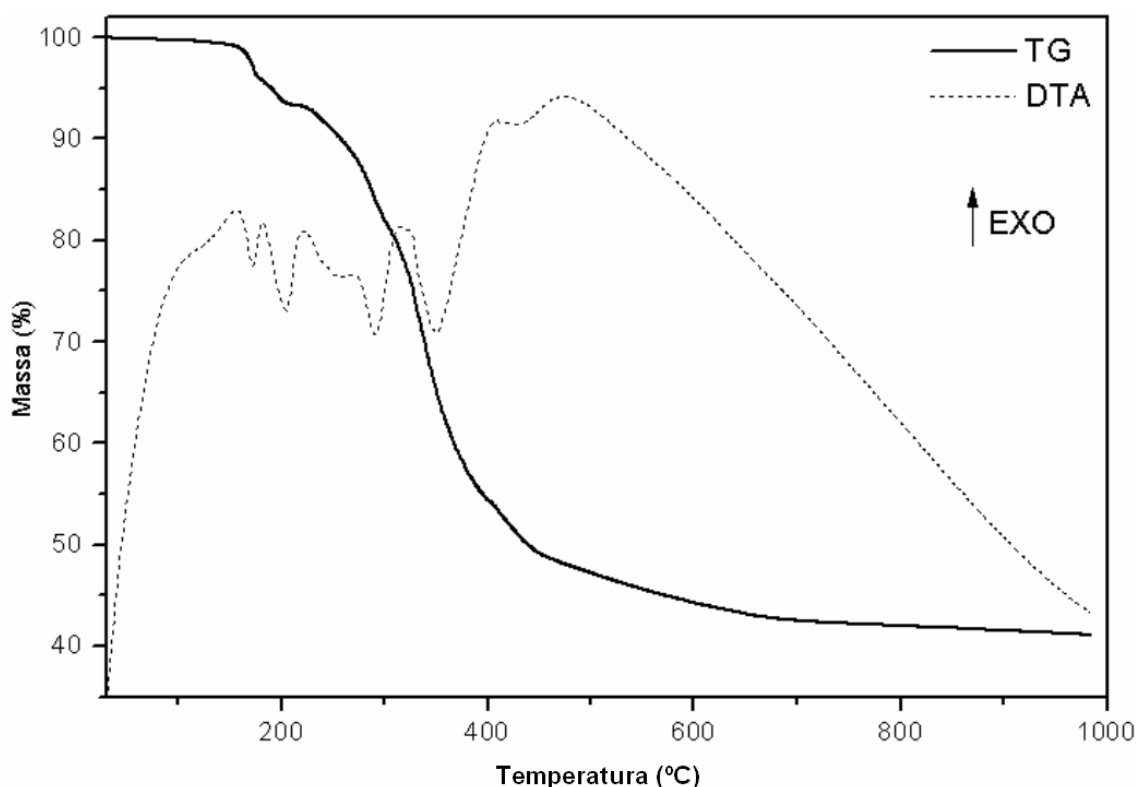


Figura 104 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$ em atmosfera de N_2 .

Tabela 26 Primeira etapa de decomposição térmica do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$.

$T_{\text{inicial}} - T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta m (\%)$		Resíduo (%)		DTA	Etapas sugeridas
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.		
130-220	8,11	8,20	91,89	91,80	endo	-2 NH_3

4.4.9. $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$

Na Figura 105 são vistas as curvas TG-DTA, obtidas em N_2 , que mostram a primeira perda de massa entre 60 e 100 $^{\circ}\text{C}$ acompanhada de um intenso pico endotérmico em 90 $^{\circ}\text{C}$ na DTA, correspondente à eliminação de uma molécula de n-butilamina. Em seguida, de 100 a 180 $^{\circ}\text{C}$, ocorre a perda de uma segunda molécula da amina mencionada, também acompanhada de um pico endotérmico. Na terceira etapa, ocorre a eliminação da terceira molécula de n-butilamina, redução do Cu(II) com desprendimento de Cl_2 e carbonização da matéria orgânica remanescente, acompanhadas de sinais endotérmicos entre 180 $^{\circ}\text{C}$ e 400 $^{\circ}\text{C}$. A Tabela 27 fornece a primeira e a segunda etapa de termodecomposição do composto.

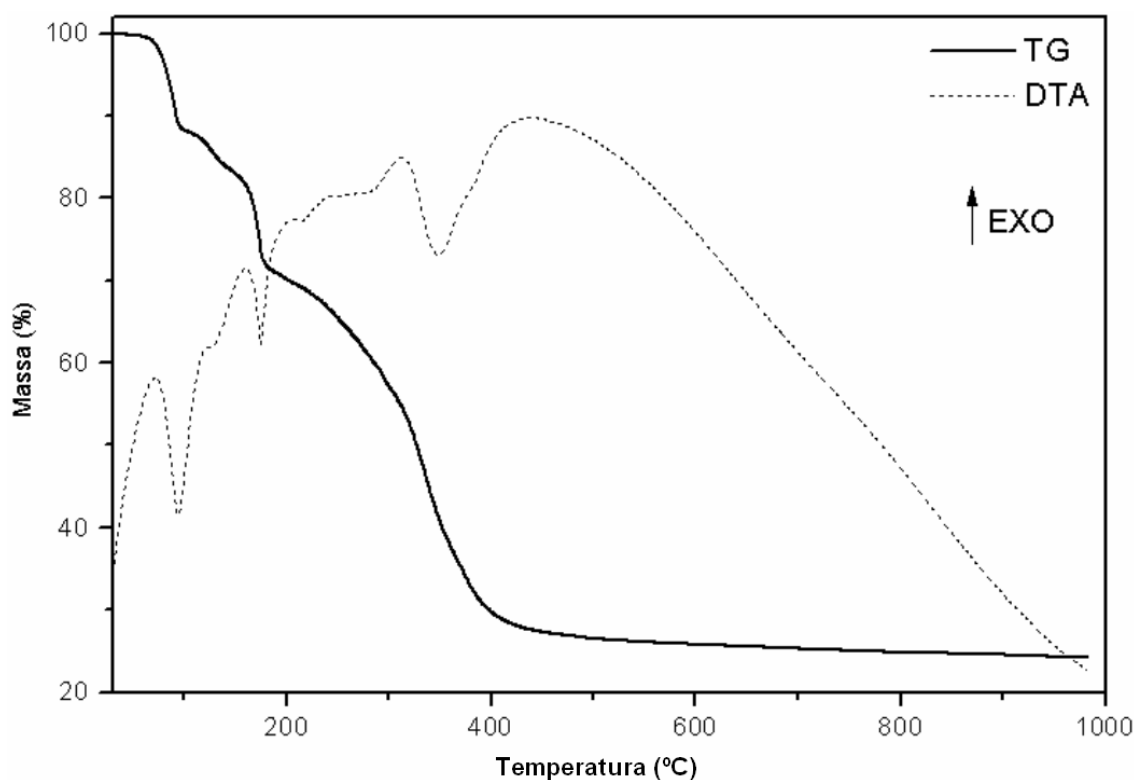


Figura 105 Curvas TG-DTA do $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$ em atmosfera de N_2 .

Tabela 27 Etapas de decomposição térmica do $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$.

$T_{\text{inicial}} - T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta m (\%)$		Resíduo (%)		DTA	Etapas sugeridas
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.		
60-100	11,78	12,18	88,22	87,88	endo	-nba
100-180	13,68	12,18	74,54	75,63	endo	-nba

4.4.10. $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$

As curvas TG-DTA deste polímero, Figura 106, mostram sua decomposição em etapas consecutivas, de forma que não foi possível atribuir perdas parciais dos ligantes. A termodecomposição inicia-se em 300 °C com uma grande perda de massa, acompanhada de um sinal exotérmico na DTA. Em seguida, ocorre a queima dos ligantes remanescentes até 600 °C, resultando em vários sinais exotérmicos na DTA. O resíduo final foi identificado como CuO. A Tabela 28 mostra dos dados referentes à termodecomposição do composto.

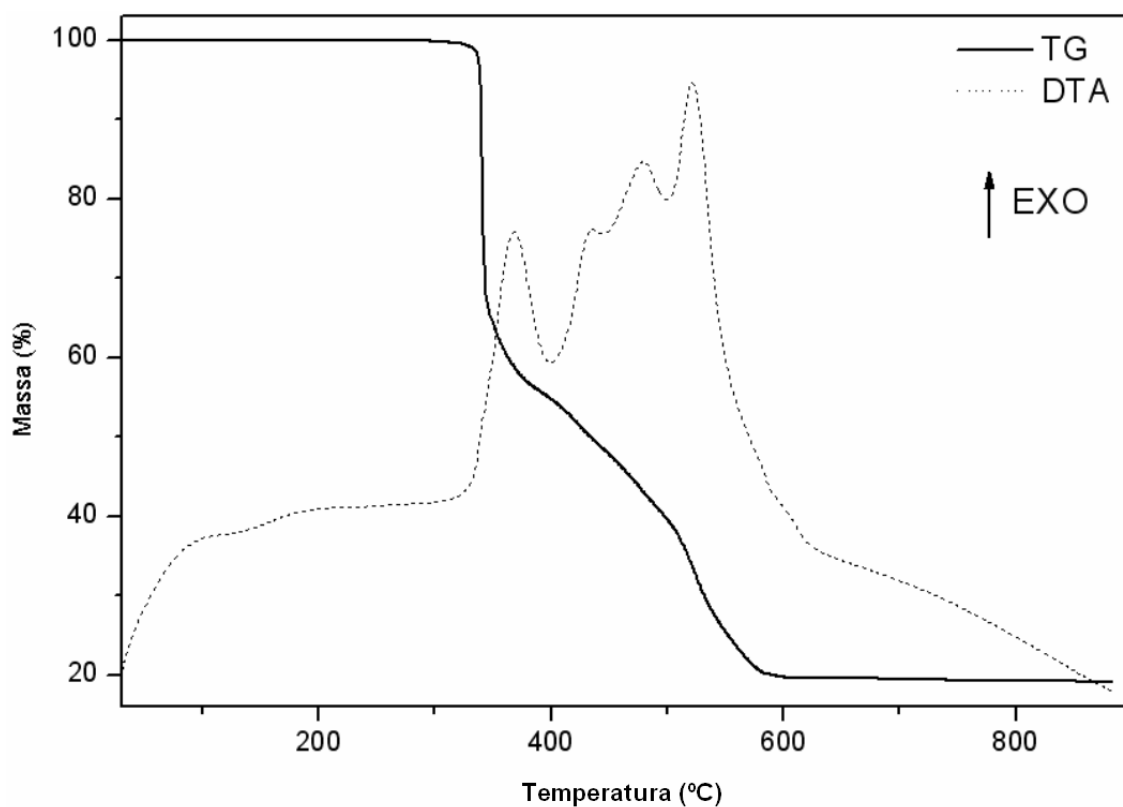


Figura 106 Curvas TG-DTA do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ em atmosfera de ar.

Tabela 28 Etapa de decomposição térmica do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$.

$T_{\text{inicial}} - T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta m (\%)$		Resíduo (%)		DTA	Etapa sugerida
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.		
300-600	80,28	80,64	19,72	19,36	exo	-2 obb - bpe + O_2

4.5. Considerações finais sobre o estudo térmico dos compostos

Algumas observações pertinentes advieram da investigação térmica destas séries de compostos. A comparação entre o comportamento térmico de dois compostos contendo o ligante tiocianato revelou que, apesar de suas estruturas serem completamente diferentes - $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$ é polimérico e $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{pn})_2]$ monomérico -, apresentaram certas semelhanças durante seus processos de decomposição. Já na série de compostos contendo cobre (II), $\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}^{2-}$ e pn, enquanto aqueles de estequiometria 1:1:1 mostraram comportamento semelhante, no de estequiometria 1:1:2 observou-se a inesperada eliminação de uma quantidade maior do ligante em comparação ao complexo com pn. Finalmente, para os complexos contendo ted, foi possível constatar as eliminações parciais das moléculas de amônia e n-butilamina incorporadas durante a exposição do $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ aos seus vapores.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Foram sintetizados 14 compostos de coordenação de cobre (II), sendo 12 inéditos: $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{pn})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{pn})_2]$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_n$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\mu\text{-SCN})(\text{pn})]_2$ (**3**), $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)(\text{NCO})(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-NCO})(\text{pn})_2]$ (**4**), $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})]_n$ (**5**), $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{pn})_2]_n$ (**6**), $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})]_n$ (**7**), $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})]_n$ (**8**), $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_4(\mu\text{-ted})]_n$ (**9**), $[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{NH}_3)_2]_n$ (**10**), $\{[\text{Cu}_2(\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-ted})(\text{nba})_2] \cdot (\text{nba})\}_n$ (**11**) e $[\text{Cu}_2(\mu\text{-obb})_2(\mu\text{-bpe})]_n$ (**12**). Os dados provenientes das técnicas de análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia eletrônica permitiram inferir suas estruturas. Assim, **3** e **4** são espécies binucleares, enquanto **2** e **5-12** constituem polímeros de coordenação. No complexo **1**, a presença de nitrato no meio reacional, mesmo na presença de excesso de NaN_3 , conduziu à formação de um cocrystal constituído por duas unidades mononucleares independentes. Embora **1** seja formado por espécies discretas, sua estrutura, determinada por difração de raios X de monocristal, revelou que estas unidades interagem entre si por meio de ligações hidrogênio entre os grupos NH_2 das aminas e os átomos de nitrogênio da azida e de oxigênio dos nitratos, levando à formação de um polímero supramolecular. Os complexos **2** e **5**, cujas estruturas cristalinas também foram determinadas por difratometria de raios X de monocristal, também revelaram a contribuição de interações fracas – ligações hidrogênio – na estabilização da estrutura, além das ligações covalentes e coordenadas. Em contrapartida, o composto **12** contém somente ligações covalentes e coordenadas; não foram observadas ligações hidrogênio ou interações $\pi\text{-}\pi$.

Os compostos $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{pn})_2]$ e $[\text{Cu}\{\text{Pd}(\text{CN})_4\}(\text{en})_2]_n$ foram preparados com o intuito de comparar seus comportamentos térmicos com os dos complexos **2** e **7**, respectivamente. Foram observadas semelhanças nas decomposições térmicas dos dois pares de compostos, com a formação de intermediários comuns. Além disso, é fundamental destacar que a síntese de **5** foi cogitada, e realizada com sucesso, somente após o estudo térmico de **6**; na primeira etapa de termodecomposição, a alteração de cor, de violeta para azul, é acompanhada da liberação de uma molécula de pn. Foram estas observações que inspiraram a tentativa de se obter o composto de outra maneira.

Ao expor o complexo **8** a vapores de amônia e de n-butilamina, foram observadas alterações de cor, de alaranjado para verde, revelando o caráter vapocrômico desta espécie. Os produtos de reação, **10** e **11**, foram isolados e caracterizados.

O polímero **9** apresenta uma série de características que o tornam bastante promissor como explosivo civil ou militar: é produzido a partir de matérias-primas baratas, sua síntese é simples, rápida e tem alto rendimento, não é sensível a atrito ou impacto e também mostra boa estabilidade térmica.

Este trabalho abre uma série de perspectivas, dentre as quais podemos propor:

- Tentativa de obtenção de monocristais dos demais compostos para elucidação de suas estruturas;
- Realização de medidas de adsorção de gases com os compostos **5** e **12**;
- Ensaio de explosividade com o composto **9**;
- Investigação do comportamento vapocrômico do composto **8** frente a outras moléculas importantes sob o ponto de vista ambiental e industrial, tais como CO, SO₃, HCl, SOCl₂, NO_x, entre outras.

REFERÊNCIAS

- 1 HATHAWAY, B. J. Copper. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 35, p. 211-252, 1981.
- 2 COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry**. 5th ed. New York: John Wiley, 1988.
- 3 ROMANOWSKI, S. M. M.; MAGRICH, A. S. Síntese e caracterização de novos compostos de coordenação de cobre (II) com ligantes não-simétricos N,O-doadores: contribuições para o sítio ativo da galactose oxidase. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 592-598, 2001.
- 4 DANIEL, K. G.; GUPTA, P.; HARBACH, R. H.; GUIDA, W. C.; DOU, Q. P. Organic copper complexes as a new class of protease inhibitors and apoptosis inducer in human cancer cells. **Biochemical Pharmacology**, v. 67, p. 1139-1151, 2004.
- 5 WANG, M-Z.; MENG, Z-X.; LIU, B-L.; CAI, G-L.; ZHANG, C-L.; WANG, X-Y. Novel tumor chemotherapeutic agents and tumor radio-imaging agents: potential tumor pharmaceuticals of ternary copper (II) complexes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 8, p. 368-371, 2005.
- 6 WELCH, C. S.; REAVANLY, C. S. **Handbook of radiopharmaceuticals radiochemistry and applications**. New York: John Wiley, 2003.
- 7 TUFAN, Y. An infrared spectroscopic study on the Hofmann T_d-type clathrates: M(imidazole)₂ M'(CN)₄.2C₆H₆. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 48, p. 131-134, 2004.
- 8 KRISTIANSSON, O.; TERGENIUS, L-E. Structure and host-guest properties of the nanoporous diaquatetrakis(*p*-nitrobenzoato)dicopper(II) framework. **Journal of the Chemical Society – Dalton Transactions**, v. 9, p. 1415-1420, 2001.
- 9 TABELLION, F. M.; SEIDEL, S. R.; ARIF, A. M.; STANG, P. J. A novel, tunable manganese coordination system based on the flexible "spacer" unit: noncovalent templation effects. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 11982-11990, 2001.

10 BIRADHA, K.; FUJITA, M. Co-ordination polymers containing square grids of dimension $15 \times 15 \text{ \AA}$. **Journal of the Chemical Society – Dalton Transactions**, v. 21, p. 3805-3810, 2000.

11 TONG, N.-L.; CHEN, X.-M.; YU, X.-L.; MAK, T. C. W. A novel two-dimensional rectangular network. Synthesis and structure of $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{PF}_6]\}_n$ (4,4'-bpy = 4,4'-bipyridine, pyz = pyrazine). **Journal of the Chemical Society – Dalton Transactions**, v. 1, p. 5-6, 1998.

12 BARNETT, S. A.; CHAMPNESS, N. R. Structural diversity of building-blocks in coordination framework synthesis – combining $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ junctions and bipyridyl ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 246, p. 145-168, 2003.

13 SEKI, K. Design of an adsorbent with an ideal pore structure for methane adsorption using metal complexes. **Chemical Communications**, v. 16, p. 1496-1497, 2001.

14 MORI, W.; TAKAMIZAWA, S.; KATO, C. N.; OHMURA, T.; SATO, T. Molecular-level design of efficient microporous materials containing metal carboxylates: inclusion complex formation with organic polymer, gas-occlusion properties, and catalytic activities for hydrogenation of olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, p. 31-46, 2004.

15 TAKAMIZAWA, S.; NAKATA, E.-I.; SAITO, T. Structural determination of copper (II) benzoate-pyrazine containing carbon dioxide molecules. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 7, p. 1-3, 2004.

16 MATSUDA, R.; KITAURA, R.; KITAGAWA, S.; KUBOTA, Y.; BELOSLUDOV, R. V.; KOBAYASHI, T. C.; SAKAMOTO, H.; CHIBA, T.; TAKATA, M.; KAWAZOE, Y.; MITA, Y. Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material. **Nature**, v. 436, p. 238-241, 2005.

17 RAKOW, N. A.; SUSLICK, K. S. A colorimetry sensor array for odour visualization. **Nature**, v. 406, p. 710-713, 2000.

18 LEFEBVRE, J.; BATCHELOR, R. J.; LEZNOFF, D. B. $\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2(\text{DMSO})_2$: golden polymorphs that exhibit vapochromic behavior. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 16117-16125, 2004.

19 YAMADA, K.; YAGISHITA, S.; TAMAKA, H.; TOHYAMA, K.; ADACHI, K.; KAIZAKI, S.; KUMAGAI, H.; INOUE, K.; KITAURA, R.; CHANG, H-C.; KITAGAWA, S.; KAWATA, S. Metal-complex assemblies constructed from the flexible hinge-like ligand H_2bhnq : structural versatility and dynamic behavior in the solid state.

Chemistry – A European Journal, v. 10, p. 2647-2660, 2004.

20 CABELL, L. A.; BEST, M. D.; LAVIGNE, J. J.; SCHNEIDER, S. E.; PERREAULT, D. M.; MONAHAN, M-K.; ANSLYN, E. V. Metal triggered fluorescence sensing of citrate using a synthetic receptor. **Journal of the Chemical Society – Perkin Transactions**, v. 2, p. 315-323, 2001.

21 SOTOMAYOR, M. P. T.; DIAS, I. L. T.; OLIVEIRA NETO, G.; KUBOTA, L. T. Application of (2,2':6',2''-terpyridyl) copper (II) chloride complex in sensor construction for benzoyl peroxide determination in pharmaceutical samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 494, p. 199-205, 2003.

22 CARVALHO, M. L.; SANTHIAGO, M.; PERALTA, R. A.; NEVES, A.; MICKE, G. A.; VIEIRA, I. C. Determination of chlorogenic acid in coffee using a biomimetic sensor based on a new tetranuclear copper (II) complex. **Talanta**, v. 77, n. 1, p. 394-399, 2008.

23 DOPPELT, P. Copper CVP precursors and processes for advanced metallization. **Microelectronic Engineering**, v. 37-38, p. 89-95, 1997.

24 PARK, J. W.; JANG, H. S.; KIM, M.; SUNG, K.; LEE, S. S.; CHUNG, T-M.; KOO, S.; KIM, C. G.; KIM, Y. Synthesis of Cu(II) aminoalkoxide complexes and their unusual thermolysis to Cu(0). **Inorganic Chemistry Communications**, v. 7, p. 463-466, 2004.

25 GOLUB, A. M.; KÖHLER, H.; SKOPENKO, V. V. **Chemistry of pseudohalides**. New York: Elsevier, 1986.

26 GOHER, M. A. S.; MAUTNER, F. A. Preparation, spectral and crystal structure study of polymeric 1:1 and dimeric 1:2 complexes of copper (II) azide with pyridine-N-oxide and 3-acetylpyridine, $[Cu(pyridine-N-oxide)(N_3)_2]_n$ and $[Cu(3-acetylpyridine)_2(N_3)_2]_2$. **Polyhedron**, v. 14, n. 13-14, p. 1751-1757, 1995.

27 GOHER, M. A. S. Metal pseudohalide complexes, XV. Synthesis and characterization of azidocopper (II) complexes of alkylpyridines and other pyridine ligands. **Acta Chimica Hungarica**, v. 125, n. 6, p. 877-885, 1988.

28 LUO, J.; ZHOU, X-Z.; GAO, S.; WENG, L-H.; SHAO, Z-H.; ZHANG, C-M.; LI, Y-R.; ZHANG, J.; CAI, R-F. Synthesis and characterization of copper (II) azide complexes containing polyamines as co-ligands. **Polyhedron**, v. 23, p. 1243-1248, 2004.

29 SANTANA, A. M.; MAURO, A. E.; ALMEIDA, E. T.; NETTO, A. V. G.; KLEIN, S. I.; SANTOS, R. H. A.; ZÓIA, J. R. 1,3-dipolar cycloaddition of CS₂ to the coordinated azide in the cyclopalladated [Pd(bzan)(μ-N₃)]₂. Crystal and molecular structure of [μ-N,S-1,2,3,4-thiatriazole-5-thiolate]bis[(benzylideneaniline-C²,N)palladium(II)]. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 53, p. 163-172, 2001.

30 TORNIEPORTH-OETTING, I. C.; KLAPÖTKE, T. M. Covalent Inorganic Azides. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 34, n. 5, p. 511-520, 1995.

31 DIVAN, R.; BREZEANU, M.; ANTONIU, A.; CRUCERU, L. Azide complexes as forerunners for metallic thin films on Si surfaces. **Applied Surface Sciences**, v. 144-145, p. 319-323, 1999.

32 LUO, J.; ZHOU, X-G.; WENG, L-H.; HOU, X-F. Di-μ-cyanato-bis[(cyanato-κN)tetra-methylethylenediamine-κ²N,N')-copper(II)] and *catena*-poly[[μ₃-cyanato-κ³O:N:N-bis[(cyanato-κN)(1,3-diaminopropane-κ²N,N')copper(II)]]-μ₃-cyanato-κ³N:N:N:O]. **Acta Crystallographica Section C**, v. 59, p. 519-522, 2003.

33 ROJO, T.; CORTES, R.; LEZAMA, L.; MESA, J. L.; VIA, J.; ARRIORTUA, M. I. Structure and magnetic properties of two new polynuclear copper (II) complexes: [Cu(terpy)(NCO)(H₂O)](Y) (Y = NO₃, PF₆). **Inorganica Chimica Acta**, v. 165, n. 1, p. 91-98, 1989.

34 PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

35 PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, Part I. Fundamental principles. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 9, p. 581-587, 1968.

36 PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, Part II. Underlying theories. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 10, p. 643-648, 1968.

37 HANA, W.; LIA, L.; LIUA, Z.-Q.; YAN, S.-P.; LIAOA, D.-Z.; JIANGA, Z.-H.; SHENA, P.-W. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper (II) and nickel (II) complexes containing the 1,4,7-triisopropyl-1,4,7-triazacyclononane ligand.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, v. 630, n. 4, p. 591-596, 2004.

38 BIE, H.-Y.; YU, J.-H.; XU, J.-Q.; LU, J.; LI, Y.; CUI, X.-B.; ZHANG, X.; SUN, Y.-H.; PAN, L.-Y. Synthesis, structure and non-linear optical property of a copper (II) thiocyanate three-dimensional supramolecular compound. **Journal of Molecular Structure**, v. 660, n. 1-3, p. 107-112, 2003.

39 TRISCÍKOVÁ, L.; CHOMIC, J.; ABOUD, K. A.; PARK, J.-H.; MEISEL, M. W.; CERNÁK, J. Trinuclear $\text{Cu}(\text{pn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$: preparation, crystal structure and properties ($\text{pn}=1,2$ -diaminopropane). **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, p. 2763-2768, 2004.

40 CERNÁK, J.; ABOUD, K. A.; CHOMIC, J.; MEISEL, M. W.; ORENDÁC, M.; ORENDÁCOVÁ, A.; FEHER, A. $\text{Ni}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$ and $\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$ ($\text{tn} = 1,3$ -diaminopropane): preparation, crystal structure, magnetic and spectral properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 311, p. 126-132, 2000.

41 KAMPER, M.; WAGNER, M.; WEISS, A. Krypton and xenon inclusion compounds of complex metal cyanides. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 18, n. 6, p. 486-487, 1979.

42 CHEN, B.; MA, S.; ZAPATA, F.; FRONCZEK, F. R.; LOBKOVSKY, E. B.; ZHOU, H.-C. Rationally designed micropores within a metal-organic framework for selective sorption of gas molecules. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 4, p. 1233-1236, 2007.

43 SEREDA, O.; NEELS, A.; STOECKLI, F.; STOECKLI-EVANS, H.; FILINCHUK, Y. Sponge-like reversible transformation of a bimetallic cyanometallate polymer. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 7, p. 2307-2311, 2008.

44 CERNÁK, J.; FERENCOVÁ, B.; ZÁK, Z. First example of atmospheric carbon dioxide uptake by a cyanocomplex: preparation and structural characterization of $\text{Zn}_2(\text{tn})_2(\text{CO}_3)\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{tn}=1,3$ -diaminopropane). **Polyhedron**, v. 24, p. 579-584, 2005.

45 LEHN, J.-M. **Supramolecular chemistry: concepts and perspectives**. Weinheim: VCH, 1995.

46 MOULTON, B.; ZAWOROTKO, M. J. From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. **Chemical Reviews**, v. 101, p. 1629-1658, 2001.

47 STEED, J. W.; TURNER, D. R.; WALLACE, K. J. **Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry**. New York: John Wiley, 2007.

48 AAKERÖY, C. B.; SEDDON, K. R. The hydrogen bond and crystal engineering. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 397-407, 1993.

49 OLIVEIRA, C. N.; IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F. Titulação complexométrica de zinco, cobre e cobalto. **Eclética Química**, v. 10, p. 7-10, 1985.

50 BIGELOW, J. H. Potassium tetracyanopalladate(II). **Inorganic Syntheses**, v. 2, p. 245-246, 1946.

51 ANDREETTI, G. D.; CAVALCA, L.; SGARABOTTO, P. Metal chelates of 1,3-diaminopropane. I. Crystal and molecular structure of bis(1,3-diaminopropane)copper(II)thiocyanate. **Gazzetta Chimica Italiana**, v. 101, n. 6, p. 483-487, 1971.

52 CERNÁK, J.; SKORSEPA, J.; ABBOUD, K. A.; MEISEL, M. W.; ORENDÁČ, M.; ORENDÁČOVÁ, A.; FEHER, A. Preparation, crystal structure and magnetic properties of $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$. **Inorganica Chimica Acta**, v. 326, p. 3-8, 2001.

53 NAKAMOTO, K. **Infrared spectra of inorganic and coordination compounds**. 4th ed. New York: John Wiley, 1986.

54 GOHER, M. A. S.; ABDU, A. E. H.; ABU-YOUSSEF, M. A. M.; MAUTNER, F. A. Bis-(tetraethylammonium)[tetraazidocuprate(II)] and catena-di- μ -1,1-azido-[di- μ -1,1-azido-bis-(2,4-dimethylpyridine)dicopper(II)]. **Transition Metal Chemistry**, v. 26, n. 1-2, p. 39-43, 2001.

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

56 STERGIOU, A. C.; PAPASTEPHANOU, S.; TSIAMIS, C. Crystal structure and spectra of bis(2,2-dimethyl-1,3-diaminopropane)copper(II) nitrate. **Polyhedron**, v. 13, n. 15-16, p. 2285-2290, 1994.

57 CASAGRANDE JÚNIOR, O. L.; KLEIN, S. I.; MAURO, A. E.; TOMITA, K. Synthesis and solid-state structural characterization of di- μ -azidobis[azido(N,N-diethylethylenediamine)]copper(II). **Transition Metal Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 45-47, 1989.

58 BAILEY, R. A.; KOZAK, S. L.; MICHELSEN, T. W.; MILLS, W. N. Infrared spectra of complexes of the thiocyanate and related ions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 6, n. 4, p. 407-445, 1971.

59 ZELENÁK, V.; ORENDÁCOVÁ, A.; CÍSAFOVÁ, I.; CERNÁK, J.; KRAVCHYNA, O. V.; PARK, J.-H.; ORENDÁK, M.; ANDERS, A. G.; FEHER, A.; MEISEL, M. W. Magneto-structural correlations in $\text{Cu}(\text{tn})\text{Cl}_2$ (tn = 1,3-diaminopropane): two-dimensional spatially anisotropic triangular magnet formed by hydrogen bonds. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 1774-1782, 2006.

60 MAURO, A. E.; HADDAD, P. S.; ZOREL JÚNIOR, 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). **Transition Metal Chemistry**, v. 29, p. 893-899, 2004.

61 TRIKI, S.; SALA-PALA, J.; THETIOT, F.; GÓMEZ-GARCÍA, C. J.; DARAN, J.-C. New, multi-dimensional $\text{Cu}(\text{tn})\text{-}[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ cyano-bridged, bimetallic coordination materials (M = Fe^{II} , Co^{III} , Cr^{III} and tn = 1,3-diaminopropane). **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 1, p. 185-199, 2006.

62 THETIOT, F.; TRIKI, S.; SALA-PALA, J.; GÓMEZ-GARCÍA, C. J. Two bimetallic layered materials with "Cu₄Fe₃" defective cubane units: syntheses, structures and magnetic properties of $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tn})]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_3 \cdot [\text{Na}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1) and $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tn})]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\} \cdot \text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2). **Synthetic Metals**, v. 153, n. 1-3, p. 477-480, 2005.

63 BOGHAEI, D. M.; NAJAFPOUR, M. M. Crystal structure of $\text{Gua}_4[\text{Cu}_2(\text{Cit})_2]$ {Gua = Guanidinium, Cit = Citrate = 2-hydroxy-1,2,3-tricarboxylatopropane}. **Analytical Sciences**, v. 23, n. 7, p. x123-x124, 2007.

64 CERNÁK, J.; ORENDÁČ, M.; POTOČNÁK, I.; CHOMIC, J.; ORENDÁČOVÁ, A.; SKORSEPA, J.; FEHER, A. Cyanocomplexes with one-dimensional structures: preparations, crystal structures and magnetic properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 224, p. 51-66, 2002.

65 DREW, M. G. B.; EDWARDS, D. A.; RICHARDS, R. X-ray crystal structure of copper (I) acetate. **Journal of the Chemical Society – Chemical Communications**, v. 4, p. 124-125, 1973.

66 NÄTHER, C.; GREVE, J. Thermal decomposition reactions as an alternative tool for the preparation of new coordination polymers: synthesis, crystal structure, thermal and magnetic properties of poly[bis(thiocyanato-*N*)-bis(μ_2 -pyrazine-*N,N'*)-manganese(II)] and poly[bis(μ_2 -thiocyanato-*N,S*)-(μ_2 -pyrazine-*N,N'*)-manganese(II)]. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 176, p. 259-265, 2003.