

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**BRUNO RAMOS DE LIMA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TRINUCLEARES HOMO- E  
HETEROMETÁLICOS BASEADOS EM FERRO(III) E COBALTO(II)  
PARA APLICAÇÃO COMO BLOCOS CONSTRUTORES EM  
POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CURITIBA  
2017**

**BRUNO RAMOS DE LIMA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TRINUCLEARES HOMO- E  
HETEROMETÁLICOS BASEADOS EM FERRO(III) E COBALTO(II)  
PARA APLICAÇÃO COMO BLOCOS CONSTRUTORES EM  
POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina QB78A – Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso superior de Bacharelado em Química Tecnológica do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* Curitiba, sede Ecoville, como requisito parcial para obtenção de título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientadora: Profa. Dra. Dayane Mey Reis.

# TERMO DE APROVAÇÃO

**BRUNO RAMOS DE LIMA**

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TRINUCLEARES HOMO- E HETEROMETÁLICOS BASEADOS EM FERRO(III) E COBALTO(II) PARA APLICAÇÃO COMO BLOCOS CONSTRUTORES EM POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1** – Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giovana Gioppo Nunes  
Universidade Federal do Paraná

**Membro 2** – Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renata Danielle Adati  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Orientadora** – Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dayane Mey Reis  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Coordenador de Curso** – Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria

Curitiba, 30 de novembro de 2017

À minha mãe, Marilda.

Por me proteger e me impulsionar ao longo da vida. Por sempre acreditar em meus esforços, fazendo de tudo para garantir-me a melhor educação possível.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, por quem eu tenho um amor incondicional; por toda educação e carinho, por sempre apoiar as minhas decisões e sempre me dar suporte quando precisei.

Agradeço à minha família por todo incentivo.

Meus sinceros agradecimentos à minha mãe científica, minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dayane Mey Reis, por quem eu adquiri enorme respeito e carinho ao longo de toda a minha caminhada no ambiente de pesquisa. Obrigado pelos ensinamentos, pela confiança, por toda disposição em me orientar e também pela oportunidade de integrar o Grupo de Química Inorgânica Sintética (GQuIS).

Agradeço à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renata Danielle Adati por aceitar compor a banca avaliadora do TCC 1 e TCC 2 e à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Paula Cristina Rodrigues por ter aceito compor a banca avaliadora do TCC 1. Obrigado pelas correções e sugestões para que eu pudesse concluir o meu trabalho da melhor maneira possível. Agradeço enormemente, ainda, a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giovana Gioppo Nunes do Departamento de Química da UFPR por ter aceito compor a banca avaliadora do TCC 2.

Não posso deixar de agradecer aos meus colegas do Grupo de Química Inorgânica Sintética, em especial à M.<sup>a</sup> Francielli Sousa Santana por acompanhar o meu trabalho em laboratório e contribuir na resolução das estruturas cristalinas a partir da técnica de Difração de Raios X de Monocristal.

Agradeço à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jaísa Fernandes Soares por colaborar e conceder acesso aos equipamentos do Departamento de Química da UFPR, os quais foram indispensáveis na caracterização dos produtos sintetizados em laboratório.

Ao Dr. Siddhartha Om Kumar Giese, pela assistência com as análises de RPE e DRXP e à M.<sup>a</sup> Rubia Camila Ronqui Bottini por me auxiliar com as análises de Infravermelho e UV/Vis.

Agradeço aos meus colegas e amigos mais próximos que me acompanharam durante toda a graduação, especialmente ao Bruno José, Christian Martins, Alysso Veloso e à Amanda Coelho.

Agradeço à Fundação Araucária pela concessão da bolsa de Iniciação Científica no desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

LIMA, B. R. **Síntese e caracterização de trinucleares homo- e heterometálicos baseados em ferro(III) e cobalto(II) para aplicação como blocos construtores em polímeros de coordenação.** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Departamento Acadêmico de Química e Biologia. Curitiba, 2017.

Constantemente a química inorgânica sintética vem desempenhando um importante papel na síntese e caracterização de novos materiais inorgânicos de alto desempenho e que apresentem comportamentos cada vez mais específicos. Uma classe muito promissora desses novos materiais são os denominados “Polímeros de Coordenação” (PCs). Esses compostos são formados por íons metálicos coordenados a ligantes orgânicos que possuem pontos de coordenação divergentes, favorecendo o crescimento polimérico. A grande pluralidade de combinações de íons e ligantes e a variedade de disposições dessas interações formam estruturas estendidas que podem ser uni-, bi- ou tridimensionais. A porosidade, rigidez e a presença de centros paramagnéticos nessas espécies são alguns exemplos de características que podem ser exploradas a fim de se realizarem estudos em aplicações como: catálise, adsorção, armazenamento de gás e desenvolvimento de dispositivos magnéticos e optoeletrônicos. Em alguns casos, os PCs são obtidos a partir da agregação de Blocos Construtores de menor nuclearidade, também chamados de *Secondary Building Units (SBUs)*. As *SBUs* podem ser constituídas por arca-bouços inorgânicos, como os oxo-complexos trinucleares, capazes de conferir maior controle de porosidade e direcionalidade de automontagem do polímero; com isso, é possível a realização de procedimentos sintéticos mais racionais, com possibilidade de predição topológica da estrutura. Este trabalho objetiva, portanto, a síntese e caracterização de duas potenciais *SBUs* baseadas em oxo-complexos trinucleares, uma delas homometálica baseada em ferro(III), produto B, e outra heterometálica baseada em ferro(III) e cobalto(II), produto C. Esta última é obtida pelo emprego de um polímero de coordenação de cobalto(II), produto A, como um dos materiais de partida. As três estruturas são inéditas e as caracterizações foram realizadas com o auxílio das técnicas de difração de raios X por monocristal (DRXM), difração de raios X por pó (DRXP), dosagem dos teores de C, H, N e de metais (por absorção atômica e por análise espectrofotométrica), espectroscopias de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV/Vis), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), e de absorção na região do infravermelho (IV). As análises estruturais por DRXM revelaram baixos índices R para as três estruturas, o que indica boa correlação entre os modelos estruturais propostos e os mapas experimentais de distribuição de densidade eletrônica das células unitárias. As análises espectroscópicas dão suporte às estruturas reveladas por DRXM e a pureza dos três produtos foi confirmada pela comparação entre dados teóricos e práticos relativos às porcentagens de C, H, N e de metais e também pela comparação dos dados de DRXP teóricos e experimentais. Os dois oxo-complexos são obtidos em rendimentos moderados e são viáveis no emprego como *SBUs* na preparação de agregados de maior nuclearidade.

**Palavras-chave:** Polímeros de Coordenação. Complexos Trinucleares. *Secondary Building Units*.

## ABSTRACT

LIMA, B. R. **Synthesis and characterization of homo- and heterometallic trinuclear complexes based on iron(III) and cobalt(II) for application as building blocks in coordination polymers.** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Departamento Acadêmico de Química e Biologia. Curitiba, 2017.

Constantly, the synthetic inorganic chemistry has been playing an important role in the synthesis and characterization of new high-performance inorganic materials which exhibit increasingly specific behaviors. A very promising class of these new inorganic materials are the so-called "Coordination Polymers" (CPs). These compounds are formed by metallic ions coordinated to organic ligands that have divergent coordination points favoring the polymeric growth. The large plurality of combinations of ions and ligands and the variety of arrangements of these interactions form extended structures which can be uni-, bi- or three-dimensional. The porosity, rigidity and the presence of paramagnetic centers in these species are some examples of characteristics that can be explored in order to carry out studies in applications such as: catalysis, adsorption, gas storage and development of magnetic and optoelectronic devices. In some cases, the CPs are obtained by incorporating Building Blocks of lower nuclearity, which are also called Secondary Building Units (SBUs). The SBUs can be formed by inorganic clusters such as trinuclear oxo-complexes that permit better control of the porosity and directionality of the polymer self-assembly; thereby, it is possible to perform more rationalized synthetic procedures, with the possibility of topological prediction of the structure. Therefore, this work aims the synthesis and characterization of two potential SBUs based on trinuclear oxo-complexes, one of which is homometallic based on iron(III), product B, and another heterometallic based on iron(III) and cobalt(II), product C. This last one is obtained by using a cobalt(II) coordination polymer, product A, as one of the starting materials. The three structures were synthesized for the first time in this work and their characterizations were performed with the aid of techniques such Single-crystal X-ray Diffraction (SC-XRD), Powder X-Ray Diffraction (P-XRD), dosage of the contents of C, H, N and metals (by atomic absorption and by spectrophotometric analysis), absorption in the ultraviolet and visible region (UV/Vis), electronic paramagnetic resonance (EPR) and absorption in the infrared region (IV) spectroscopies. The structural analyzes performed by SC-XRD revealed low R factor values for the three structures, which indicates good correlation between the proposed structural models and the experimental electron density distributions of the unit cells. The spectroscopic analysis give support for the structures revealed by SC-XRD and the purity of the three products was confirmed by comparing the theoretical and experimental data relative to the percentages of C, H, N and metals and by comparing theoretical and experimental P-XRD data. The two oxo-complexes are obtained in moderate yields, which make them feasible for use as SBUs in the preparation of higher nuclear aggregates.

**Key-words:** Coordination Polymers. Trinuclear Complexes. Secondary Building Units.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Representação geral de uma unidade trinuclear com ponte central $\mu_3$ -oxo .....	18
<b>Figura 2.</b> Algumas possibilidades de ligações e geometrias de oxo-complexos. ....	20
<b>Figura 3.</b> Disposição e simetria dos orbitais atômicos na formação de um triângulo oxo-centrado .....	21
<b>Figura 4.</b> Alguns exemplos de <i>SBU</i> s orgânicas baseadas em carboxilatos, <i>SBU</i> s inorgânicas e suas representações geométricas. ....	24
<b>Figura 5.</b> Exemplo de uma <i>SBU</i> trinuclear isotrópica .....	25
<b>Figura 6.</b> Exemplo de uma <i>SBU</i> trinuclear anisotrópica .....	26
<b>Figura 7.</b> <i>SBU</i> s homonucleares homovalentes e de valência mista .....	27
<b>Figura 8.</b> <i>SBU</i> s heteronucleares homovalentes e de valência mista .....	27
<b>Figura 9.</b> Sistema de cristalização por evaporação lenta .....	30
<b>Figura 10.</b> Sistema para difusão de vapor .....	30
<b>Figura 11.</b> Sistemas de cristalização possíveis para difusão líquido-líquido .....	31
<b>Figura 12.</b> Sistemas de cristalização por difusão em gel utilizando um tubo em U ..	32
<b>Figura 13.</b> Reator comumente utilizado em sínteses hidrotérmica/solvotérmicas ...	33
<b>Figura 14.</b> Possibilidades de emissão radiativa em polímeros de coordenação .....	35
<b>Figura 15.</b> Imagens dos produtos A, B e C .....	47
<b>Figura 16.</b> Representação ORTEP com o esquema de numeração dos átomos de porção da estrutura polimérica formadora de $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , produto A .....	48
<b>Figura 17.</b> Representação da estrutura polimérica 1D em $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , produto A, evidenciando a célula unitária e o crescimento da cadeia polimérica ao longo do eixo a. Os átomos de hidrogênio, contraíons e moléculas de água de cristalização foram omitidos para maior clareza.....	51
<b>Figura 18.</b> Representação esquemática das ligações de hidrogênio (em ciano) presentes em $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , produto A. ....	52
<b>Figura 19.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para o produto A, para o ácido benzoico, <i>Hbzc</i> e o benzoato de potássio <i>Kbzc</i> .....	54
<b>Figura 20.</b> Representação das ligações de hidrogênio (linhas azuis) envolvidas na formação do retículo cristalino de <i>Hbzc</i> .....	55



<b>Figura 21.</b> Espectros de RPE (banda X) registrados para o produto A (sólido pulverizado, temperatura ambiente).....	59
<b>Figura 22.</b> Espectros de RPE (banda X) registrados para o produto A (sólido pulverizado, 77 K) .....	59
<b>Figura 23.</b> Representação ORTEP com o esquema de numeração dos átomos da estrutura molecular de $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza .....	60
<b>Figura 24.</b> Arranjo espacial das unidades trinucleares homometálicas em $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B. A direção do eixo c da célula unitária encontra-se perpendicular ao plano da figura. As moléculas de pyz e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	64
<b>Figura 25.</b> Ligações de hidrogênio (linhas verdes) para $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B, observadas entre a) a molécula de pyz e a hidroxila de hbzc e b) a molécula de pyz e o ligante aqua. Imagem gerada pelo software Mercury® a partir do arquivo cif de dados para a estrutura.....	65
<b>Figura 26.</b> Curva de calibração para a dosagem de $\text{Fe}^{3+}$ para $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B .....	67
<b>Figura 27.</b> Comparação entre os difratogramas teórico (gerado pelo software Mercury®) e experimental para $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B .....	68
<b>Figura 28.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B, e para os materiais de partida Hhbzc e pyz .....	69
<b>Figura 29.</b> Espectro de RPE registrado para $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B (sólido pulverizado, 77) .....	71
<b>Figura 30.</b> Espectros de UV/Vis registrados em diferentes concentrações para o produto B.....	72
<b>Figura 31.</b> Deconvolução do espectro de UV/Vis registrado para B na concentração $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	73
<b>Figura 32.</b> Ajuste linear realizado sobre os pontos de absorvância registrados para o produto B em diferentes concentrações. a) banda 1, b) banda 2 e c) banda 3.....	74
<b>Figura 33.</b> Representação ORTEP com esquema de numeração dos átomos da estrutura molecular do complexo $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{bzc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ , produto C .....	75
<b>Figura 34.</b> Representação esquemática da formação da estrutura estendida do produto C. A direção do eixo a da célula unitária encontra-se perpendicular ao plano da página.....	79
<b>Figura 35.</b> Representação esquemática das ligações de hidrogênio (linhas em ciano) observadas na estrutura do complexo trinuclear heterometálico $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ .....	80

O)(bzc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], produto C. Os anéis aromáticos dos carboxilatos foram omitidos para visualização das ligações de hidrogênio com maior clareza .....80

**Figura 36.** Empilhamento  $\pi$  face-aresta entre o centroide (C16, C17, C18, C19, C20, C21) e o hidrogênio H39. A linha em verde mostra a distância d(C-H).....81

**Figura 37.** Curvas de calibração para a dosagem de a) Fe<sup>3+</sup> e b) Co<sup>2+</sup> do produto C .....82

**Figura 38.** Comparação entre os difratogramas teórico (gerado pelo software Mercury®) e experimental para [Fe<sub>2</sub>Co( $\mu_3$ -O)(bzc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], produto C.....83

**Figura 39.** Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para o produto C e para o seu material de partida, o produto A.....84

**Figura 40.** Espectros de UV/Vis registrados em diferentes concentrações para o produto C.....87

**Figura 41.** Deconvolução do espectro de UV/Vis registrado para C na concentração de 2,200x10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup> .....87

**Figura 42.** Ajuste linear realizado sobre os pontos de absorvância do produto C obtidos em diferentes concentrações para a) banda 1, b) banda 2 e c) banda 3.....88

**Figura 43.** Espectro de RPE (banda X) registrado para o produto C à temperatura ambiente.....90

---

**Fluxograma 1.** Rota sintética empregada para a obtenção do polímero de coordenação {[Co(bzc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](bzc)·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>, produto A .....39

**Fluxograma 2.** Rota sintética empregada para a obtenção do oxo-complexo trinuclear [Fe<sub>3</sub>( $\mu_3$ -O)( $\mu$ -hbzc)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>(OHCH<sub>3</sub>)]Cl·2H<sub>2</sub>O·3pyz, produto B .....41

**Fluxograma 3.** Rota sintética empregada para a obtenção do oxo-complexo trinuclear [Fe<sub>2</sub>Co( $\mu_3$ -O)(bzc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], produto C .....42

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Relação de reagentes e solventes .....	37
<b>Tabela 2.</b> Relação de materiais utilizados .....	38
<b>Tabela 3.</b> Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura polimérica $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , produto A .....	49
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros geométricos selecionados para $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , produto A .....	50
<b>Tabela 5.</b> Propriedades das ligações de hidrogênio .....	53
<b>Tabela 6.</b> Valores de comprimentos e ângulos de ligação de hidrogênio para $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , produto A .....	53
<b>Tabela 7.</b> Comparação entre as porcentagens teórica e experimental de carbono e hidrogênio para a espécie polimérica $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , produto A .....	53
<b>Tabela 8.</b> Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) registradas para o produto A, o ácido benzoico, <i>Hbzc</i> , e o benzoato de potássio, <i>Kbzc</i> .....	57
<b>Tabela 9.</b> Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura molecular do complexo $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B .....	61
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros geométricos selecionados para o oxo-complexo $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B .....	62
<b>Tabela 11.</b> Comparação entre as porcentagens teórica e experimental de ferro, carbono, hidrogênio e nitrogênio para $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B .....	67
<b>Tabela 12.</b> Atribuições tentativas, em termos de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), para os espectros do produto B, do ácido 4-hidroxibenzoico e da pirazina na região do infravermelho.....	70
<b>Tabela 13.</b> Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura do complexo $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{bzc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ , produto C .....	76
<b>Tabela 14.</b> Parâmetros geométricos selecionados para o complexo $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{bzc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ , produto C .....	77
<b>Tabela 15.</b> Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio observadas no produto C.....	80

**Tabela 16.** Comparação entre as porcentagens teórica e experimental de ferro, cobalto, carbono e hidrogênio para  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{bzc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ , produto C .....82

**Tabela 17.** Atribuições tentativas das bandas de absorção registradas na região do infravermelho para o produto C, em comparação com aquelas registradas para o produto A.....85

**Tabela 18.** Parâmetros energéticos e atribuições tentativas para as bandas de absorção deconvoluídas a partir do espectro eletrônico registrado para C.....89

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

<i>BioMOFs</i>	<i>Metal-Organic Frameworks for Biological and Medical Applications</i>
<i>bzc</i>	benzoato
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
<i>CPs</i>	<i>Coordination Polymers</i>
DMF	N,N-dimetilformamida
<i>dpp</i>	1,3-di(4-piridil)propano
DRXM	Difratometria de Raios X por Monocristal
DRXP	Difratometria de Raios X por Pó
EPR	<i>Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy</i>
GQuIS	Grupo de Química Inorgânica Sintética
<i>Hhbc</i>	Ácido 4-hidroxibenzoico
<i>Hbc</i>	ácido benzoico
<i>hbzc</i>	4-hidroxibenzoato
IV	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
LHAC	Ligação de Hidrogênio Assistida por Carga
<i>Kbzc</i>	benzoato de potássio
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot</i>
PCs	Polímeros de Coordenação
PTFE	politetrafluoretileno
<i>pyz</i>	pirazina
RPE	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
<i>SBU</i> s	<i>Secondary Building Units</i>
SC-XRD	<i>Single Crystal X-Ray Diffraction</i>
<i>2-stp</i>	ácido 2-sulfotereftálico
TCLM	Transferência de Carga do Ligante para o Metal
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV/Vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>

## LISTAS DE SÍMBOLOS

$a, b, c$	Comprimentos das arestas da célula unitária
$\alpha, \beta$ e $\gamma$	Ângulos entre as arestas da célula unitária
$Z$	Número de fórmulas por célula unitária
$F(hkl)$	Fator de estrutura
$hkl$	Índices de Miller
$R$	Índice de discordância entre o modelo estrutural proposto e o mapa experimental de distribuição de densidade eletrônica de célula unitária
$\nu$	Estiramento axial
$\nu_{\text{assimétrico}}$	Estiramento axial assimétrico
$\nu_{\text{simétrico}}$	Estiramento axial simétrico
$\mu$	Massa reduzida
$\bar{\nu}$	Número de onda
$c$	Velocidade da luz no vácuo
$k$	Constante de força de uma ligação
$\delta$	Deformação angular no plano
$\pi$	Deformação angular fora do plano
$g$	Constante de acoplamento giromagnético
$G$	Campo magnético em Gauss
$\varepsilon$	Absortividade molar
$l$	Comprimento do caminho óptico
$R^2$	Coefficiente de determinação

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	19
2.1	OBJETIVO GERAL .....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	20
3.1	OXO COMPLEXOS TRINUCLEARES.....	20
3.2	SECONDARY BUILDING UNITS .....	23
3.3	MÉTODOS DE CRISTALIZAÇÃO .....	28
3.3.1	<b>Cristalização por evaporação lenta</b> .....	29
3.3.2	<b>Cristalização por difusão de vapor</b> .....	30
3.3.3	<b>Cristalização por difusão líquido-líquido</b> .....	31
3.3.4	<b>Cristalização por difusão em gel</b> .....	32
3.3.5	<b>Cristalização por gradientes térmicos</b> .....	32
3.4	APLICAÇÕES .....	33
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	37
4.1	SOLVENTES E REAGENTES .....	37
4.2	MATERIAIS .....	38
4.3	PROCEDIMENTOS SINTÉTICOS.....	38
4.3.1	<b>Obtenção de um polímero de coordenação contendo cobalto(II) – Produto A, fluxograma 1</b> .....	38
4.3.2	<b>Obtenção de um oxo-complexo trinuclear homometálico baseado em ferro(III) – Produto B, fluxograma 2</b> .....	40
4.3.3	<b>Obtenção de um oxo complexo trinuclear heterometálico baseado em ferro(III) e cobalto(II) – Produto C, fluxograma 3</b> .....	41
4.4	EQUIPAMENTOS E CARACTERIZAÇÕES .....	43
4.4.1	<b>Difratometria de Raios X por Monocristal (DRXM)</b> .....	43
4.4.2	<b>Difratometria de Raios X por Pó (DRXP)</b> .....	43
4.4.3	<b>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)</b> .....	44
4.4.4	<b>Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)</b> .....	44
4.4.5	<b>Espectroscopia de absorção da região do ultravioleta-visível (UV/Vis)</b> .....	44
4.4.6	<b>Análise Elementar – Dosagem dos teores de metais, carbono, hidrogênio e nitrogênio</b> .....	45
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	47
5.1	<b>CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO A</b> .....	48

5.1.1	Difratometria de Raios X por Monocristal (DRXM).....	48
5.1.2	Análise Elementar .....	53
5.1.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	54
5.1.4	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	57
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO B .....	60
5.2.1	Difratometria de Raios X por Monocristal (DRXM).....	60
5.2.2	Análise Elementar e Difratometria de Raios X por Pó (DRXP).....	66
5.2.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	68
5.2.4	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	71
5.2.5	Espectroscopia de absorção da região do ultravioleta-visível (UV/Vis) .....	72
5.3	CARACTERIZAÇÕES DO PRODUTO C .....	75
5.3.1	Difratometria de Raios X por Monocristal (DRXM).....	75
5.3.2	Análise Elementar e Difratometria de Raios X por Pó (DRXP).....	81
5.3.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	83
5.3.4	Espectroscopia de absorção da região do ultravioleta-visível (UV/Vis) .....	86
5.3.5	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	90
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	91
	REFERÊNCIAS .....	93



## 1 INTRODUÇÃO

A química inorgânica sintética está em constante sintonia com as necessidades e demandas tecnológicas do mundo atual. A habilidade de manipular as características de materiais inorgânicos, para que estes exibam propriedades profícuas, promovem a imponência desta área de pesquisa.

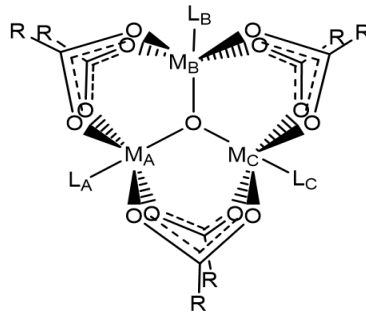
O crescente avanço em estudos relacionados à engenharia de cristais e à química supramolecular é resultado da grande versatilidade funcional destes novos materiais.<sup>1; 2</sup> A obtenção de novas estruturas a partir dos denominados “polímeros de coordenação” (PCs), em especial, desperta grande interesse da comunidade científica, isso porque os PCs atrelam tanto as características dos íons metálicos como das moléculas orgânicas que são incorporadas na estrutura formada.<sup>3; 4</sup>

Os polímeros de coordenação são estruturas inorgânicas estendidas constituídas por íons metálicos coordenados à ligantes orgânicos que favorecem o crescimento do polímero uni-, bi- ou tridimensionalmente. Em geral, moléculas orgânicas que proporcionam esta extensão apresentam ao menos dois pontos de coordenação divergentes, permitindo a interconexão entre as entidades metálicas.<sup>5; 6</sup> O sinergismo existente entre os ligantes e as espécies metálicas podem conferir a este grupo de materiais algumas características como: comunicação de troca entre os centros paramagnéticos; propriedades luminescentes; rigidez estrutural e porosidade. Tais qualidades podem ser exploradas em estudos com o propósito de desenvolver dispositivos magnéticos, ópticos, eletrônicos, catalisadores, na liberação controlada de fármacos ou como materiais adsorventes ou de estoque de gases.<sup>7; 8; 9; 10; 11; 12; 13</sup>

Neste segmento, um dos maiores desafios encontrados por químicos sintéticos consiste na modelagem de arquiteturas que apresentem estabilidade e robustez suficientes para o direcionamento funcional do polímero. Uma alternativa muito conveniente tanto para obtenção de estruturas mais rígidas e estáveis quanto para a predição da direcionalidade de automontagem dos PCs é a utilização de blocos construtores para a construção da estrutura polimérica.<sup>14; 15; 16</sup> Os blocos construtores, também denominados *Secondary Building Units (SBUs)*, apresentam geometrias e pontos de extensão muito diversificados. São estruturas, orgânicas ou inorgânicas, que apresentam rigidez intrínseca e que, a partir dos seus pontos de coordenação, podem dar ideia da topologia resultante do polímero que será formado.<sup>17; 18</sup>

Arcabouços na forma de oxo-complexos trinucleares representam um importante grupo de *SBU*s inorgânicas. Essas estruturas apresentam uma ponte  $\mu_3$ -oxo central que se coordena à três centros metálicos com um ângulo de  $120^\circ$  entre as ligações. Os centros metálicos encontram-se em ambiente octaédrico no qual uma ligação é feita com o grupo oxo, as quatro ligações perpendiculares à esta envolvem grupos carboxilato que fazem ponte entre dois centros metálicos e a sexta ligação, diretamente oposta à ligação com a ponte oxo, é realizada com um ligante terminal (figura 1).<sup>19; 20</sup>

**Figura 1.** Representação geral de uma unidade trinuclear com ponte central  $\mu_3$ -oxo.<sup>21</sup>



Fonte: autoria própria.

A geometria destas *SBU*s trinucleares pode permitir o crescimento do polímero a partir dos carboxilatos que realizam ligações em ponte, a partir dos ligantes terminais ou, concomitantemente, a partir destes dois tipos de ligantes. A natureza química destes ligantes determinará por quais caminhos a polimerização poderá ocorrer. Também é possível conduzir uma troca do ligante nas posições terminais por outro mais adequado para que a polimerização ocorra por este ponto. No contexto sintético, quando a extensão do polímero ocorre a partir de um tipo de ligante apenas e esses ligantes encontram-se em ambientes químicos análogos, a *SBU* é dita como sendo isotrópica. Caso o crescimento ocorra a partir de dois ou mais tipos de ligantes a *SBU* é denominada anisotrópica.<sup>22</sup>

Em especial, arcabouços isotrópicos baseados em ferro são muito interessantes. A utilização *SBU*s trinucleares contendo  $\text{Fe}^{3+}$ , por exemplo, pode resultar em uma estrutura estendida com propriedades magnéticas acentuadas. Adicionalmente, em termos de planejamento sintético, a isotropicidade da *SBU* proporciona um melhor controle da porosidade do polímero, pois a direcionalidade de automontagem, neste caso, é mais previsível que quando comparada às *SBU*s anisotrópicas.<sup>23; 24</sup>

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como proposta realizar a síntese de oxo-complexos trinucleares homo- e heterometálicos baseados em ferro(III) e cobalto(II) com potencial para serem utilizados como blocos construtores nos processos de automontagem de polímeros de coordenação.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ▶ Desenvolver e otimizar metodologias de síntese para a preparação de oxo-complexos trinucleares empregando condições brandas de reação, sempre que possível;
- ▶ Sintetizar um oxo-complexo trinuclear homometálico baseado em ferro(III);
- ▶ Sintetizar um polímero de coordenação de cobalto(II) para o uso como precursor na preparação do oxo-complexo trinuclear heterometálico;
- ▶ Sintetizar um oxo-complexo trinuclear heterometálico contendo ferro(III) e cobalto(II);
- ▶ Caracterizar os produtos de síntese por análise elementar e por técnicas difratométricas (difratometria de raios X por monocristal e por pó) e espectroscópicas (IV, RPE e UV/Vis);
- ▶ Abrir caminhos para dar continuidade à esta vertente de pesquisa na pós-graduação e, futuramente, explorar as características funcionais dos materiais sintetizados em aplicações tecnológicas.

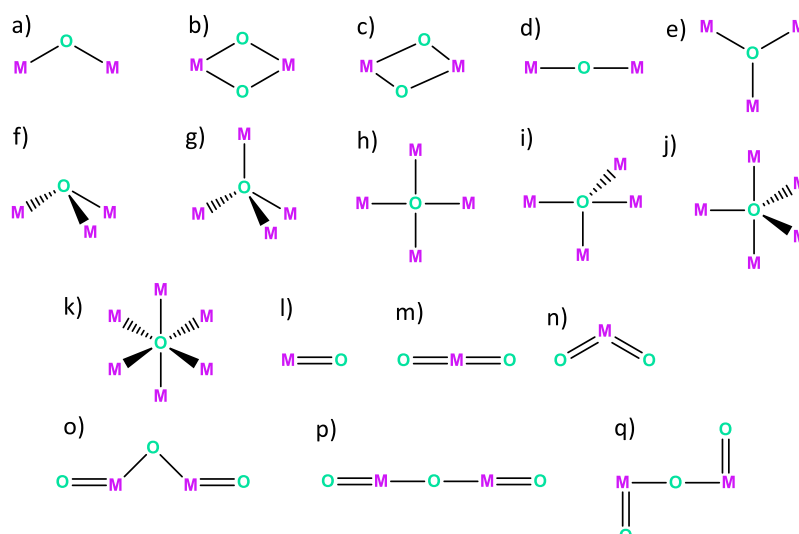
### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 OXO COMPLEXOS TRINUCLEARES

Inegavelmente, uma das classes mais importantes de compostos inorgânicos empregados como blocos construtores na síntese de polímeros de coordenação envolvem os denominados “oxo-complexos”. Em geral, essas estruturas são caracterizadas por apresentar um ou mais grupos oxo ( $O^{2-}$ ) coordenados à uma ou mais espécies metálicas.<sup>25; 26</sup>

Comumente, a formação destas espécies envolve a abstração de dois prótons ( $H^+$ ) de uma molécula de água que se encontra inicialmente coordenada ao íon metálico. As condições químicas e físicas do meio (como pH, concentração das espécies, natureza do íon metálico, temperatura) poder conduzir a formação de uma grande variedade de oxo-complexos com número de ligações e geometrias distintas, como pode-se verificar na figura 2.<sup>25; 26; 27</sup>

**Figura 2.** Algumas possibilidades de ligações e geometrias de oxo-complexos. (a) geometria angular, (b) dupla ponte simétrica, (c) dupla ponte assimétrica, (d) pontes lineares, (e) triângulos oxo-centrados, (f) geometria piramidal, (g) geometria tetraédrica, (h) quadrado oxo-centrado, (i) geometria em gangorra, (j) geometria bipirâmide trigonal, (k) geometria octaédrica, (l e m) geometria linear de ligações múltiplas, (n) geometria angular de ligações múltiplas, (o, p e q) oxo-complexos com ligações simples e múltiplas.<sup>25; 28; 29</sup>

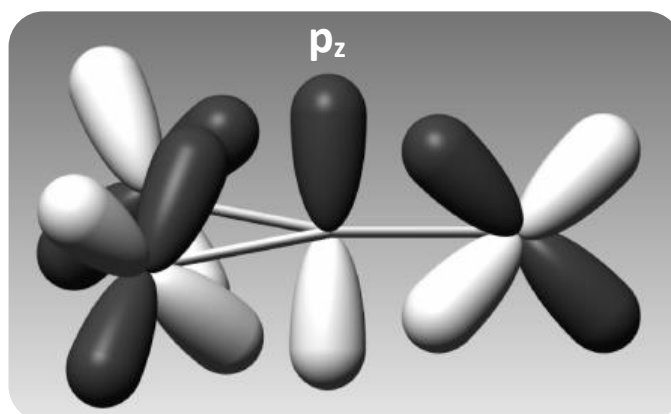


Fonte: Adaptado de COTTON, F. A. *et al.* (1999).<sup>25</sup>

Dentre a grande variedade estrutural desses compostos inorgânicos, os denominados “triângulos oxo-centrados”, figura 2e, compõem um dos grupos mais estudados não apenas no âmbito da química inorgânica sintética, mas também nas áreas de química bioinorgânica, química teórica e de materiais como será melhor explanado na seção 3.4.

Em geral, um oxigênio quando realiza três ligações apresenta hibridização  $sp^3$  com geometria piramidal, como no íon hidroxônio ( $H_3O^+$ ). O oxigênio central do “triângulo oxo-centrado”, entretanto, apresenta-se planar, permitindo que seu orbital  $p_z$ , perpendicular ao plano das ligações com o metal (figura 3), tenha simetria adequada para se combinar com os orbitais  $d$  dos íons metálicos num mecanismo semelhante ao de retrodoação.<sup>30; 31</sup>

**Figura 3.** Disposição e simetria dos orbitais atômicos na formação de um triângulo oxo-centrado.



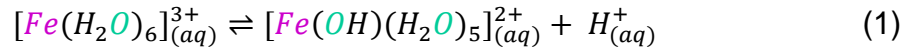
Fonte: Adaptado de BACA, S. G. *et al.* (2008).<sup>31</sup>

Uma grande variedade de metais pode levar a formação de triângulos oxo-centrados, sendo os mais comuns os trinucleares baseados em Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, Ru e V. As condições reacionais para a formação dos triângulos oxo-centrados não é padrão. Em geral, o mecanismo de formação da ponte oxo, entretanto, pode ser exemplificado como mostrado a seguir, na formação da espécie trinuclear que envolve o íon ferro(III):<sup>25; 27</sup>

1º) Quando o pH encontra-se abaixo de 1, no meio aquoso existirá predominantemente os complexos de hexaaquaferro(III),  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ . Caso o meio reacional contenha íons cloreto ou qualquer outro íon que apresente tendência a

realizar ligação coordenada com do ferro(III), uma das moléculas de água pode ser substituída por esse ligante, ex:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]^{2+}$ .<sup>27</sup>

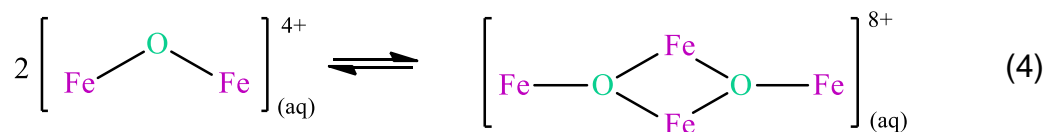
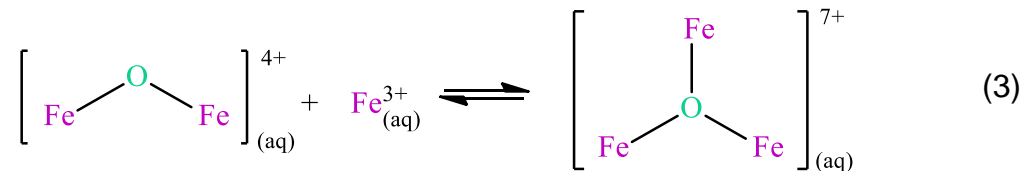
2º) O pH, quando encontra-se acima de 1 e abaixo de 4, faz com que ocorra a hidrólise de uma das águas coordenadas, como apresentado na equação 1:<sup>25</sup>



3º) As espécies  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  condicionam, então, a formação do dímero  $\mu$ -oxo, como mostrado na equação 2:<sup>25; 28</sup>



4º) A partir do dímero formado, agora representado simplificado como  $[\text{Fe}_2\text{O}]^{4+}$ , verifica-se a possibilidade de ocorrência de reações não sistemáticas que conduzem a formação de novos oxo-complexos, como os apresentados nas equações 3 e 4:<sup>27</sup>



5º) As condições de pH, concentração de espécies, temperatura, presença e natureza de ligantes capazes de realizar ligações em ponte entre os centros metálicos, podem favorecer a formação dos triângulos oxo-centrados apresentados na equação 3.<sup>25; 27</sup>

Os triângulos oxo-centrados podem gerar um grupo ainda mais específico de oxo-complexos denominados “carboxilatos trinucleares”. Nesses sistemas o íon metálico hexacoordenado em geometria octaédrica realiza quatro

ligações em ponte com as outras duas espécies metálicas da unidade  $M_3O$  a partir de ânions carboxilatos.<sup>20; 27</sup>

Relata-se na literatura que os primeiros oxo-complexos trinucleares com carboxilatos em ponte foram sintetizados por Weinland e Gussmann em 1908. Naquele tempo, entretanto, não haviam técnicas tão sofisticadas para a determinação da fórmula correta para esta estrutura e os resultados, publicados em 1909, apresentavam a formulação genérica  $[M_3(OH)_2(OOCR)_6]^{n+}$ . A geometria triangular correta foi dada pelo físico Welo em 1928 com base em dados magnéticos; tal proposta estrutural, entretanto, não foi prontamente aceita pelos químicos. A real estrutura, como conhecida atualmente, foi confirmada apenas em 1965 por Figgis e Robertson em um trabalho publicado na *Nature*, o qual baseou-se em investigações por difração de raios X.<sup>20; 32; 33</sup>

Atualmente, esse grupo de oxo-complexos desperta grande interesse em estudos relacionados a transferência de carga mediada pelas pontes oxo e carboxilato, em estudos de sistemas biomiméticos de metaloproteínas (como da ferritina), como componentes precursores na síntese de compostos inorgânicos de estrutura estendida (os polímeros de coordenação) e, ainda, em estudos concernentes à síntese de novos materiais que apresentem propriedades magnéticas.<sup>34; 35; 36; 37</sup>

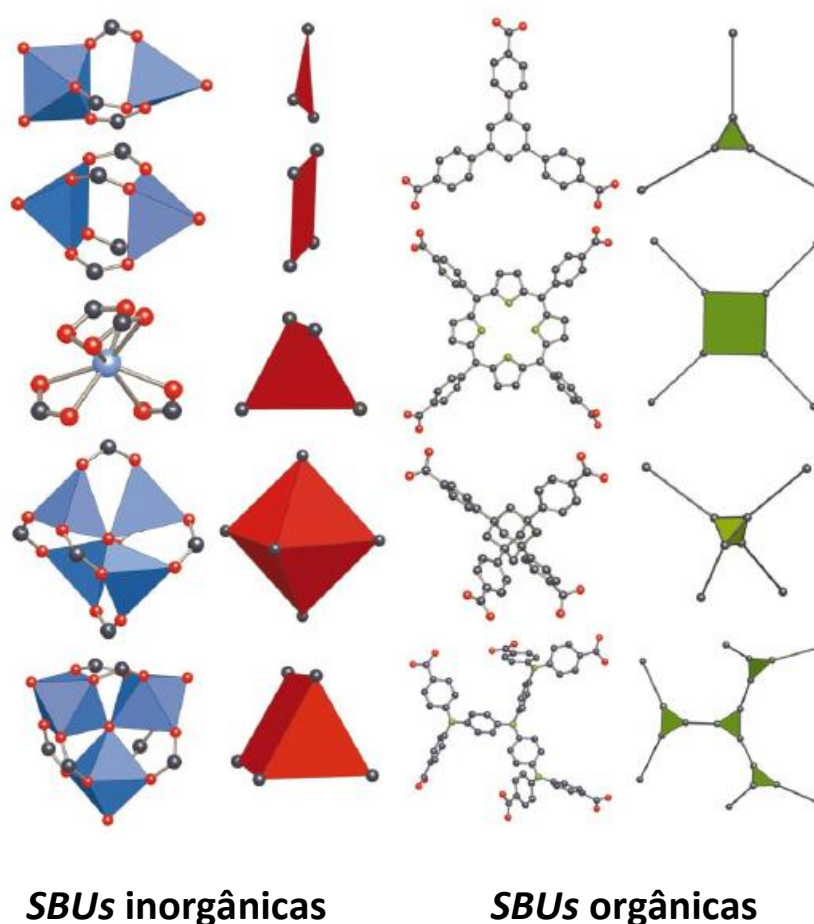
Uma vez que os oxo-complexos trinucleares apresentam uma ampla gama de possibilidades de aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento, desenvolveram-se, com o tempo, inúmeros trabalhos relacionados à síntese, caracterização e aplicação desses complexos. Os agrupamentos triangulares são estruturalmente simples, mas suficientemente complexos para mostrar efeitos de simetria, reatividade e interações entre os íons metálicos. Existem, portanto, enormes possibilidades a serem exploradas em termos sintéticos, analíticos e teóricos para estas estruturas.<sup>20</sup>

### 3.2 SECONDARY BUILDING UNITS

Do ponto de vista sintético, uma das formas de obtenção dos polímeros de coordenação é a sua construção a partir de estruturas denominadas “*Secondary Building*

*Units*” ou, simplesmente chamadas, *SBU*s. As *SBU*s são estruturas rígidas por natureza, que funcionam como blocos construtores que direcionam o crescimento do polímero na medida em que são capazes de controlar o ambiente de coordenação entre metais e interconectores orgânicos. Estas estruturas podem ser tanto orgânicas quanto inorgânicas e permitem relativa previsão topológica do polímero a partir dos seus pontos de coordenação.<sup>38; 39</sup> A figura 4 apresenta algumas *SBU*s orgânicas baseadas em carboxilatos, *SBU*s inorgânicas e suas respectivas representações geométricas.

**Figura 4.** Alguns exemplos de *SBU*s orgânicas baseadas em carboxilatos, *SBU*s inorgânicas e suas representações geométricas.<sup>40</sup>



Fonte: Adaptado de YAGHI, O. M.; *et al.* (2003).<sup>40</sup>

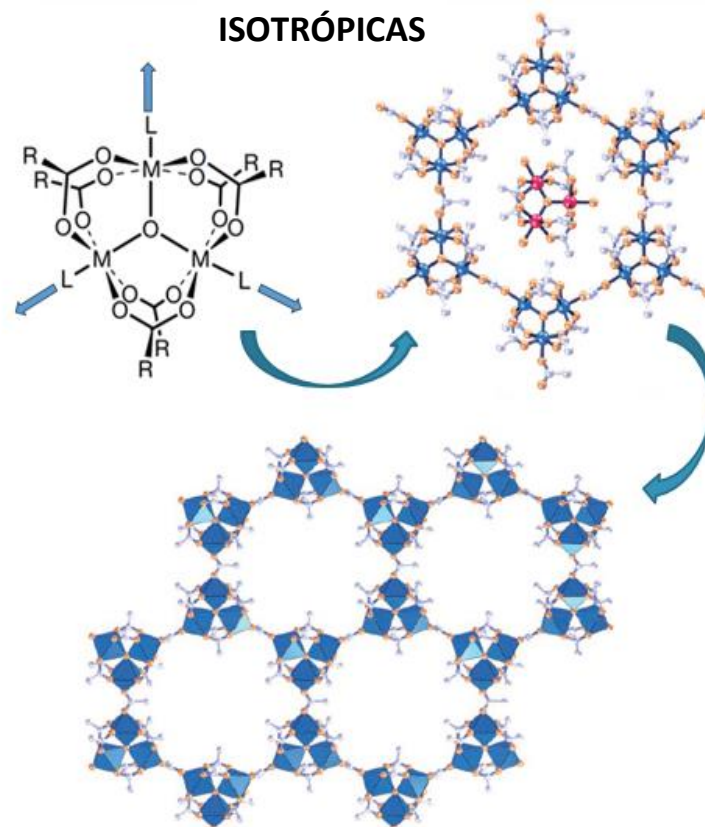
Como verifica-se nos exemplos da figura 4, as representações geométricas dadas às *SBU*s orgânicas dão ênfase ao número de pontos de coordenação gerados a partir dos grupos carboxilatos. Para as *SBU*s inorgânicas,



particularmente, a representação geométrica não indica necessariamente a direção de crescimento do polímero, visto que existe uma infinidade de possibilidades de crescimento da cadeia polimérica a partir de pontos de coordenação não carboxilatos. Em termos estruturais, a extensão de *SBU*s inorgânicas a partir dos carboxilatos conferiria maior robustez ao polímero devido à existência de ligações mais fortes entre as suas entidades formadoras.<sup>39</sup>

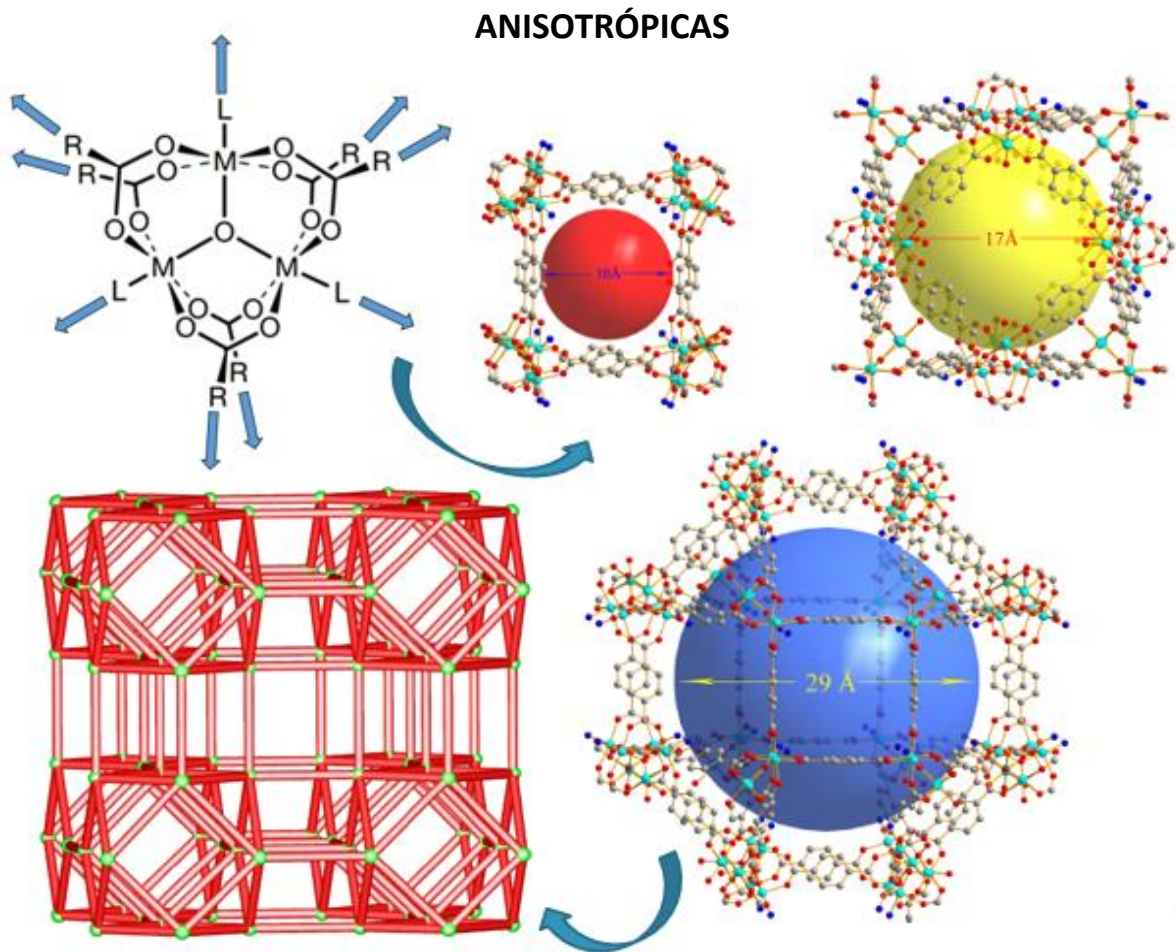
A topologia, ou seja, o estudo da forma e disposição física no espaço dos elementos formadores do polímero, é altamente dependente das formas geométricas das *SBU*s.<sup>41; 42</sup> Para espécies inorgânicas, em específico, existe uma pluralidade de estruturas geométricas que podem variar tanto com relação ao número de centros metálicos quanto com relação à direcionalidade de automontagem da rede polimérica (*SBU*s isotrópicas ou anisotrópicas). *SBU*s isotrópicas proporcionam o crescimento dos polímeros de coordenação a partir de um tipo de ligante apenas e esses ligantes encontram-se em ambientes químicos análogos (figura 5).

**Figura 5.** Exemplo de uma *SBU* trinuclear isotrópica.<sup>43</sup>



As *SBU*s anisotrópicas fazem com que o polímero cresça a partir de dois ou mais tipos de ligantes, gerando *PC*s com maior nível de complexidade e direcionalidade de automontagem (figura 6).<sup>22</sup>

**Figura 6.** Exemplo de uma *SBU* trinuclear anisotrópica.<sup>44</sup>

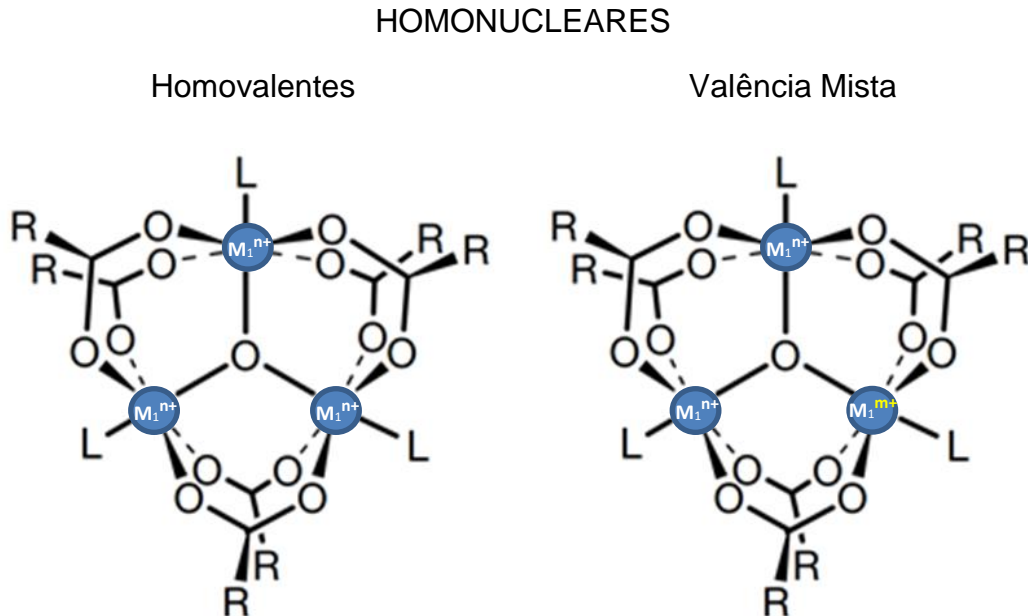


Fonte: Adaptado de REN, G.; *et al.* (2012).<sup>44</sup>

Alguns arcabouços podem ser constituídos por íons metálicos diferentes. Neste segmento, é possível classificar esses blocos construtores quanto a valência dos íons (estruturas homovalentes ou de valência mista) e quanto a natureza dos íons que formam os arcabouços (espécies homonucleares ou heteronucleares).

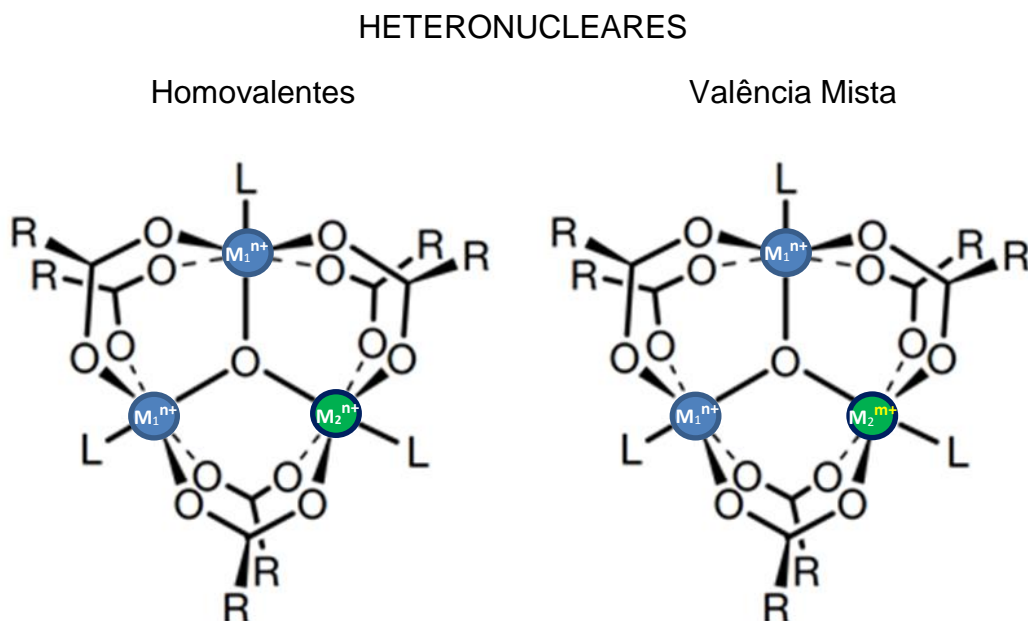
A figura 7 representa essas possíveis possibilidades para uma *SBU* trinuclear homonuclear e a figura 8 para uma *SBU* heteronuclear.<sup>19; 45; 46</sup>

**Figura 7.** *SBU*s homonucleares homovalentes e de valência mista.



Fonte: Adaptado de SEO, J. S.; *et al.* (2000).<sup>21</sup>

**Figura 8.** *SBU*s heteronucleares homovalentes e de valência mista.



Fonte: Adaptado de SEO, J. S.; *et al.* (2000).<sup>21</sup>

Embora a figura 8 apresente os trinucleares com apenas duas espécies metálicas distintas (caso mais comum), existem estruturas já relatadas na literatura em que a unidade trinuclear é composta por três íons metálicos distintos; como exemplo, tem-se o oxo-complexo trinuclear  $[\text{CrFeNi}(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]$  obtido por Blake e colaboradores.<sup>47</sup>

A existência da ponte central  $\mu_3$ -oxo, presente nestes complexos trinucleares, pode provocar o aparecimento de algumas propriedades marcantes. Para um oxo-complexo trinuclear com valência mista, por exemplo, a intervalência é uma das características mais notáveis. Isso porque a deslocalização eletrônica provocada pela existência da ponte central e carboxilato não permite precisar qual o estado de oxidação individual de cada íon. Essa propriedade tem consequência direta, em termos reacionais, no processo de polimerização destas unidades.<sup>30; 34; 48; 49</sup> Alguns procedimentos sintéticos visam à substituição dos ligantes terminais L (mostrados nas figuras 7 e 8) por ligantes orgânicos que possuam pontos de coordenação divergentes; observa-se que a labilidade dos ligantes L e a maior ou menor afinidade do ligante interconector que provocará a polimerização das *SBU*s é diretamente afetada pela intervalência.

Para *SBU*s trinucleares isotrópicas que se polimerizam a partir da substituição de ligantes terminais, o que comumente encontra-se na literatura são: (i) Polímeros de coordenação com interconectores O-doadores para trinucleares homovalentes em que o íon possui elevada dureza;<sup>43; 50</sup> (ii) Polímeros de coordenação com interconectores N-doadores para trinucleares de valência mista.<sup>15; 16; 46</sup>

### 3.3 MÉTODOS DE CRISTALIZAÇÃO

Um dos maiores desafios na obtenção de polímeros de coordenação e de novos complexos, de forma mais geral, é a obtenção de monocristais apropriados para que a análise por difratometria de raios X por monocristal seja precisa, ou seja, com menor valor possível para o índice R, o qual indica a correlação entre o modelo estrutural proposto e os dados experimentais de distribuição de densidade eletrônica da célula unitária. A partir do momento em que se obtém um polímero de coordenação, ele se apresentará insolúvel em uma grande variedade de solventes.

Portanto, procedimentos de recristalização para obtenção de cristais mais bem formados, na maioria das vezes, não constituem uma opção apropriada. Se, por ventura, os polímeros forem solúveis em um determinado solvente, isso significa que o solvente utilizado pode interagir fortemente com o polímero. Conseqüentemente, moléculas deste solvente podem tornar-se parte da estrutura do material recristalizado, o qual apresentará constituição distinta do cristal empregado na recristalização. A solubilização de complexos de menor nuclearidade, por outro lado, não implica necessariamente em mudanças na constituição química do complexo envolvido, sendo os procedimentos de recristalização comumente utilizados nesses casos para a obtenção de cristais de melhor qualidade.<sup>51</sup>

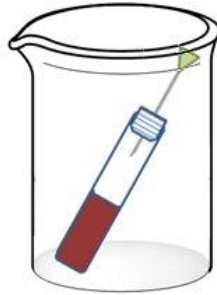
Objetivando a obtenção de monocristais com o mínimo de defeitos possíveis para a caracterização por DRXM, foram desenvolvidas inúmeras técnicas de cristalização. Tais técnicas baseiam-se em formas diferentes de proporcionar a nucleação e conseqüente crescimento do cristal.<sup>52; 53</sup>

### **3.3.1 Cristalização por evaporação lenta**

Consiste em uma das técnicas mais simples de cristalização no qual as soluções de reagentes são diretamente misturadas, gerando uma solução que será deixada em repouso para evaporação. Na medida em que o solvente evapora, a solução vai ficando cada vez mais saturada, direcionando a ocorrência da nucleação e crescimento do cristal. O inconveniente desta técnica é que ela facilmente pode levar à obtenção de cristais intercrescidos.<sup>51; 54</sup>

Uma forma muito conveniente de realizar cristalização por evaporação é dispor os frascos de evaporação de forma inclinada dentro de outro recipiente. Essa inclinação favorece o crescimento de cristais na lateral do frasco, evitando que cristais recém-formados caiam diretamente no fundo da solução, possibilitando maior facilidade para remoção dos mesmos sem danificá-los. Uma agulha pode ser inserida na tampa do frasco de evaporação para a estabilização do ângulo de inclinação (figura 9).<sup>55</sup>

**Figura 9.** Sistema de cristalização por evaporação lenta.<sup>55</sup>

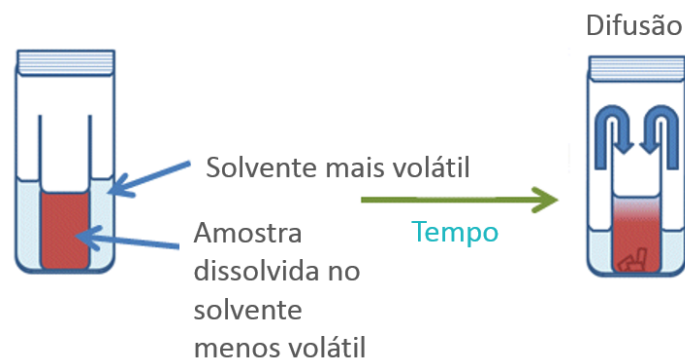


Fonte: Adaptado de MILLAR, S. (2012).<sup>55</sup>

### 3.3.2 Cristalização por difusão de vapor

Baseia-se na difusão de um vapor de um solvente mais volátil (denominado precipitante) para dentro de outro solvente com ponto de ebulição mais elevado. Os dois solventes devem misturar-se bem entre si. O composto a ser cristalizado, porém, deve ser solúvel no solvente com maior ponto de ebulição e ser pouco solúvel no solvente utilizado como precipitante. O sistema para esta técnica é constituído de um recipiente maior contendo o precipitante e, dentro deste recipiente, posiciona-se outro recipiente de menor tamanho contendo a solução do composto. O recipiente maior é selado e, como o composto é pouco solúvel no solvente mais volátil, na medida em que a difusão ocorre propicia-se a nucleação para a formação dos cristais (figura 10).<sup>56; 57</sup>

**Figura 10.** Sistema para difusão de vapor.<sup>55</sup>



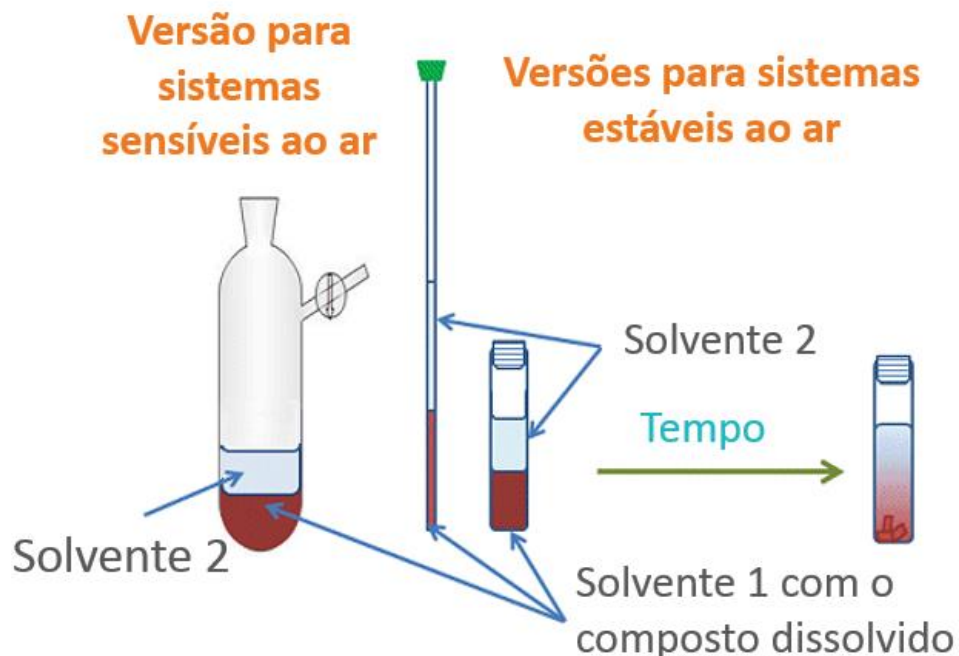
Fonte: Adaptado de MILLAR, S. (2012).<sup>55</sup>

### 3.3.3 Cristalização por difusão líquido-líquido

Baseia-se na utilização de um sistema binário de solventes que apresentam diferentes densidades. O composto a ser cristalizado deve ser solúvel no solvente de maior densidade, constituindo a camada inferior. Um solvente menos denso, no qual o composto é pouco solúvel constituirá a camada superior. Na medida em que ocorre a difusão lenta desses solventes cria-se um meio cada vez menos solúvel para o composto, levando à formação de cristais na fronteira líquido-líquido.<sup>56; 57</sup>

Uma forma conveniente de aplicar esta técnica é através do congelamento da camada inferior antes de adicionar a segunda camada. Isso levaria a uma separação mais nítida entre as duas camadas, o que impediria a difusão abrupta entre os dois solventes (figura 11).

**Figura 11.** Sistemas de cristalização possíveis para difusão líquido-líquido.<sup>55</sup>

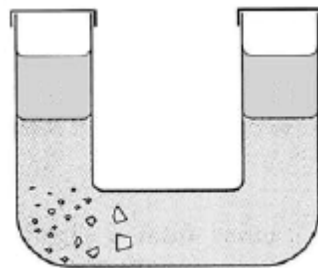


Fonte: Adaptado de MILLAR, S. (2012).<sup>55</sup>

### 3.3.4 Cristalização por difusão em gel

Técnica em que se reduz o gradiente de velocidade de combinação entre os reagentes. O procedimento pode ser realizado enchendo a parte inferior de um tubo em forma de U com um gel que servirá como uma barreira de velocidade entre os dois reagentes que encontram-se na porção superior dos dois lados do tubo em U. Dependendo da velocidade de difusão, a obtenção de cristais pode demorar de semanas a alguns meses (figura 12).<sup>54; 57</sup>

**Figura 12.** Sistemas de cristalização por difusão em gel utilizando um tubo em U.<sup>54</sup>



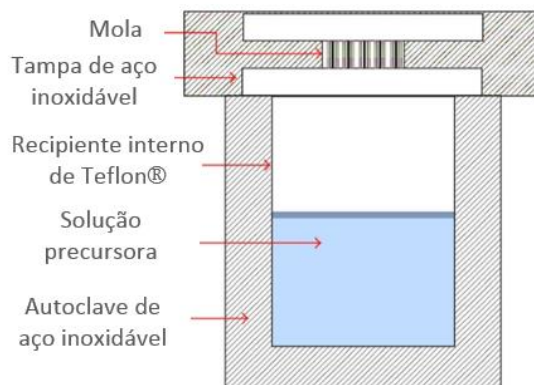
Fonte: HULLIGER, J. (1994).<sup>54</sup>

### 3.3.5 Cristalização por gradientes térmicos

Técnicas que envolvem gradientes térmicos podem proporcionar a obtenção de cristais de ótima qualidade. Esses métodos envolvem o arrefecimento lento de soluções seladas ou soluções saturadas em refluxo. A utilização de técnicas hidrotérmicas/solvotérmicas com reatores de teflon constituem os métodos mais populares para a obtenção de monocristais atualmente (figura 13).<sup>58; 59</sup>



**Figura 13.** Reator comumente utilizado em sínteses hidrotérmica/solvotérmicas.<sup>60</sup>



Fonte: Adaptado de < <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2014/518156/fig6/> >.<sup>60</sup>

Em um primeiro momento, partir do momento em que se obtêm os cristais é extremamente recomendável que não se remova a solução mãe, principalmente porque muitos desses materiais são sensíveis à exposição ao ar. A remoção do solvente expõe os cristais ao ar, fazendo com que moléculas de solventes que fazem parte do retículo cristalino evaporem, deixando espaços vazios que comprometem a estrutura e cristalinidade do material.<sup>59</sup>

### 3.4 APLICAÇÕES

A diversidade químico-estrutural que os polímeros inorgânicos podem apresentar conferem a esses materiais uma grande variedade de funções as quais podem contribuir para o avanço de inúmeras vertentes tecnológicas.<sup>10; 17; 61; 62</sup>

Reporta-se na literatura a potencial aplicação de PCs em processos catalíticos. A atividade catalítica do polímero será dependente da presença de sítios ativos específicos e da presença de poros que discriminam as moléculas (substratos) pelos seus tamanhos. Os sítios ativos podem ser formados por íons de Lewis fortemente ácidos ou básicos ou por entidades metálicas ou grupos funcionais que

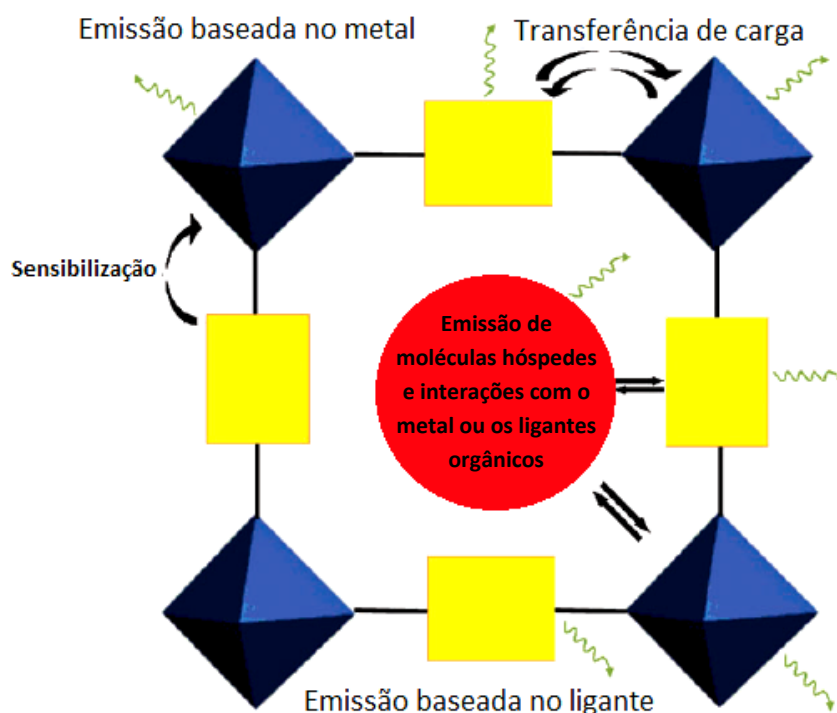
podem potencialmente participar em processos de transferência eletrônica de forma reversível.<sup>36; 46; 63; 64</sup>

As propriedades de armazenamento de gás, adsorção e separação de moléculas representam uma das funcionalidades mais exploradas no meio científico a partir desses materiais.<sup>65; 66; 67</sup> Essas propriedades estão intimamente relacionadas à porosidade do polímero, a qual pode ser gerada a partir da utilização de ligantes orgânicos (espaçadores) de diferentes tamanhos. Um dos maiores problemas na obtenção de polímeros altamente porosos, entretanto, é a fragilidade dessas estruturas.<sup>68</sup> Visando à obtenção de estruturas porosas mais rígidas e estáveis, vem se explorando o emprego de blocos construtores inorgânicos (*SBU*s) rígidos, bem como interconectores orgânicos pouco flexíveis.<sup>69; 70; 71</sup>

Arcabouços contendo metais de transição podem ser utilizados na obtenção de numerosas estruturas com propriedades magnéticas. O magnetismo, neste caso, representa a principal característica que diferencia os polímeros inorgânicos dos polímeros orgânicos comuns.<sup>23; 24; 72</sup>

Relata-se em inúmeros trabalhos a capacidade de alguns polímeros de coordenação apresentarem propriedades luminescentes. Grande parte dos trabalhos envolvem procedimentos sintéticos que empregam sais de lantanídeos, cujas transições radiativas, características de cada íon, ocorrem entre os níveis de configuração eletrônica  $4f$ .<sup>73; 74; 75; 76</sup> Encontra-se na literatura, porém, estruturas poliméricas inorgânicas baseadas em íons  $Ag(I)$ ,  $Zn(II)$  e  $Cd(II)$ , também com propriedades luminescentes.<sup>77; 78; 79; 80</sup> Como a emissão por excitação direta dos íons metálicos é pouco eficiente, realiza-se a complexação desses íons à ligantes orgânicos com altos coeficientes de absorção. Com isso, ocorre o denominado “efeito antena”, no qual a energia absorvida pelo ligante é transferida ao metal, gerando a transição eletrônica característica.<sup>81</sup> É importante ressaltar que existe, ainda, a possibilidade da luminescência ser decorrente de transferências de carga entre os ligantes e o íon metálico e também devido à presença de moléculas hóspedes no retículo cristalino, a figura 14 ilustra essas possibilidades. A rigidez do ligante orgânico pode conduzir ao aumento do tempo de vida de fluorescência e eficiência quântica.<sup>78; 82</sup>

**Figura 14.** Possibilidades de emissão radiativa em polímeros de coordenação.<sup>82</sup>



Fonte: Adaptado de YI, X.-C.; *et al.* (2014).<sup>82</sup>

No âmbito medicinal, os PCs podem ser empregados na liberação controlada de fármacos (*BioMOFs*) e na utilização como agentes de contraste na visualização de imagens por ressonância magnética.<sup>83; 84; 85; 86; 87</sup>

Recentemente vem-se estudando o desenvolvimento de novos polímeros inorgânicos altamente energéticos visando sua possível utilização como componentes explosivos mais seguros. Relata-se que esses PCs apresentam alta estabilidade térmica, baixa sensibilidade e elevada temperatura de detonação.<sup>88; 89; 90</sup>

Apesar de ainda serem muito raros, existem relatos na literatura de polímeros de coordenação que apresentam condutividade elétrica intrínseca. A condutividade é ditada pela densidade eletrônica, mobilidade dos elétrons e pela presença de “buracos”. As redes metalorgânicas são tipicamente pobres condutores elétricos principalmente devido à coordenação entre íons metálicos duros e ligantes O- e N-doadores redox-inativos. Nos últimos anos, entretanto, vem sendo reportados trabalhos que mostram, com sucesso, a obtenção de *MOFs* que apresentam simultaneamente elevada porosidade e alta mobilidade de carga.<sup>91; 92; 93</sup>

Destacando as potencialidades funcionais de polímeros inorgânicos obtidos a partir da incorporação de *SBU*s trinucleares, indiscutivelmente as funções que mais vêm sendo exploradas na literatura são as de catálise <sup>15; 21; 94</sup>, armazenamento de gás <sup>95; 96</sup> e estudo de propriedades magnéticas.<sup>43; 50</sup> Em menor escala, encontra-se na literatura aplicabilidades direcionadas à liberação controlada de medicamentos.<sup>97</sup>

## 4 METODOLOGIA

A estratégia de trabalho adotada foi pautada em três grandes etapas:

**Etapa (1)** – Preparação de um polímero de coordenação baseado em cobalto(II) para posterior emprego como precursor na síntese de *SBU*s trinucleares.

**Etapa (2)** – Síntese dos oxo-complexos trinucleares homo- e heterometálicos.

**Etapa (3)** – Caracterização dos produtos obtidos e interpretação dos resultados.

### 4.1 SOLVENTES E REAGENTES

Os solventes e reagentes empregados nas três etapas foram utilizados sem purificação prévia e estão listados na tabela 1.

**Tabela 1.** Relação de reagentes e solventes.

	<b>Reagentes/solventes</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Fornecedor</b>
<b>Etapa (1)</b>	Cloreto de cobalto(II) hexahidratado	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Aldrich
	Ácido benzoico ( <i>Hbzc</i> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	Aldrich
	Hidróxido de potássio	KOH	Aldrich
	Água deionizada	H <sub>2</sub> O	-----
<b>Etapa (2)</b>	Cloreto de ferro(III) hexahidratado	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Aldrich
	Polímero de cobalto - Etapa (1)	-----	-----
	Ácido 4-hidroxibenzoico ( <i>Hhbzc</i> )	HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	Aldrich
	Pirazina ( <i>pyz</i> )	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Aldrich
	Metanol	CH <sub>3</sub> OH	Vetec
	Acetonitrila	CH <sub>3</sub> CN	Vetec
	Água deionizada	H <sub>2</sub> O	-----
<b>Etapa (3)</b>	Brometo de Potássio	KBr	Aldrich
	N,N-dimetilformamida	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	Vetec
	Metanol	CH <sub>3</sub> OH	Vetec
	Água deionizada	H <sub>2</sub> O	-----
	Sulfato de ferro(III) amoniacal	FeNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .12H <sub>2</sub> O	Aldrich
	Tiocianato de amônio	NH <sub>4</sub> SCN	Aldrich
	Soluções padrão de ferro e cobalto	-----	-----

## 4.2 MATERIAIS

A relação de materiais utilizado para a realização dos procedimentos sintéticos e caracterizações estão listados na tabela 2.

**Tabela 2.** Relação de materiais utilizados.

<b>Materiais</b>	
Béqueres de 50 mL	Placa de aquecimento/agitação
Béqueres de 100 mL	Luvas nitrílicas
Espátulas	Vidro de relógio
Bastão de vidro	Almofariz e pistilo
Balão de fundo redondo de 250 mL	Dessecadores
Condensador de serpentina	Barras magnéticas revestidas de PTFE
Pipeta de Pasteur	Termômetros de mercúrio
Pipeta graduada de 10 mL	Funil de filtração por gravidade
Micropipeta de 10 - 1000 $\mu$ L	Papel de filtro
Ponteira para micropipeta	Balões volumétricos de 10 mL
<i>Parafilm M</i> <sup>®</sup>	Erlenmeyers de 250 mL
Estufa de secagem microprocessada de 21 L	

## 4.3 PROCEDIMENTOS SINTÉTICOS

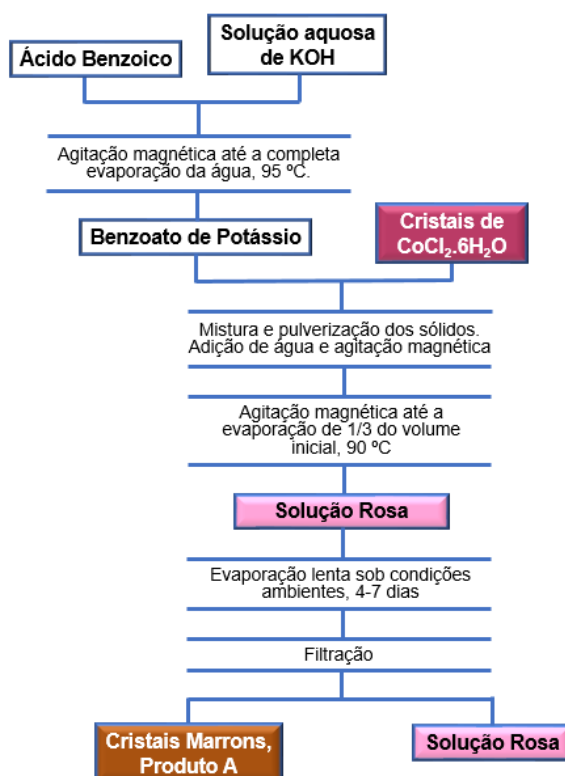
### 4.3.1 Obtenção de um polímero de coordenação contendo cobalto(II) – Produto A, fluxograma 1

O procedimento foi baseado em uma metodologia modificada àquela descrita por Golubnichaya *et al.*<sup>98</sup> Em um béquer de 50 mL solubilizou-se 0,230 g de KOH (4,09 mmol) em 10 mL de água deionizada. Verteu-se a solução básica à um béquer de 50 mL contendo 0,500 g de ácido benzoico (*Hbzc*, 4,09 mmol). O béquer que continha a solução

de KOH foi lavado duas vezes com 15 mL de água deionizada; a solução de lavagem foi também incorporada ao béquer contendo o *Hbzc*. A solução resultante foi deixada sob agitação magnética à 95 °C até a completa evaporação da água. Restando, no fundo do béquer, apenas o benzoato de potássio (*Kbzc*). O benzoato de potássio foi, então, caracterizado por espectroscopia de infravermelho.

Em um béquer de 50 mL pesou-se 0,391 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1,64 mmol). A este sólido, incorporou-se 0,526 g do *Kbzc* (3,28 mmol) recém preparado. Os dois sólidos foram pulverizados. Aos poucos adicionou-se, gota a gota, água deionizada à mistura dos sólidos até a formação de um sólido pastoso de coloração rosa. Posteriormente, adicionou-se água deionizada ao sólido até a obtenção de um volume final de 25 mL. Depois de ser mantida sobre agitação magnética por 15 minutos obteve-se uma solução límpida de coloração rosa. Em seguida, a solução foi mantida sobre agitação e aquecimento à uma temperatura de 90 °C até que o volume da solução foi reduzido para 2/3 do volume inicial. A solução-mãe foi deixada em repouso à temperatura ambiente para evaporação lenta do solvente e, após um período de 4 a 7 dias, cristais marrons, produto A, foram obtidos. O rendimento de A foi de 0,272 g (32,34 % com base no cobalto(II) para a formulação  $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc}) \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ).

**Fluxograma 1.** Rota sintética empregada para a obtenção do polímero de coordenação  $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc}) \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ , produto A.



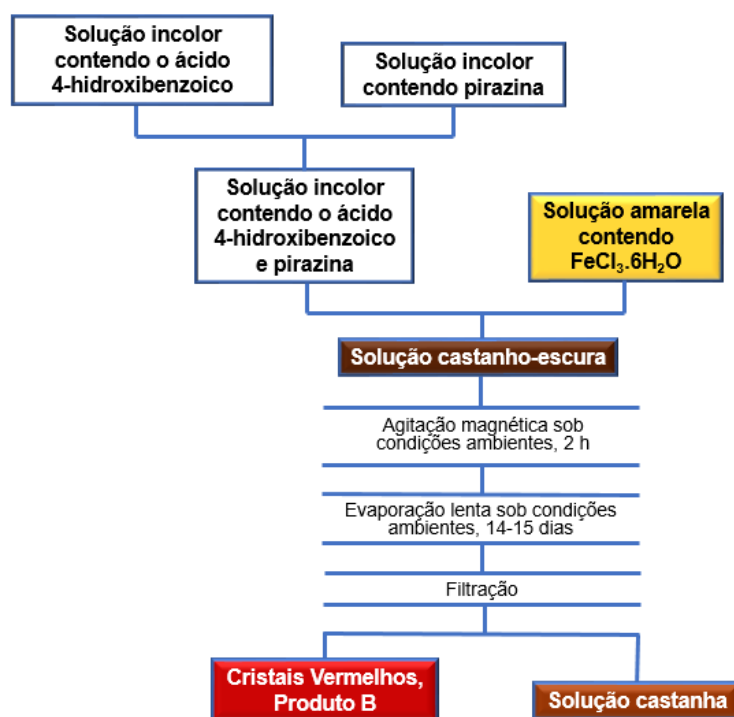
*Testes de Solubilidade:* Os cristais marrons, produto A, não se solubilizaram completamente em nenhum dos solventes testados; verificou-se visualmente que o material foi um pouco solúvel em acetonitrila, etanol e dimetilsulfóxido e insolúveis em água, metanol, acetona, dimetilformamida, tetra-hidrofurano, clorofórmio, ciclohexano e tolueno.

#### **4.3.2 Obtenção de um oxo-complexo trinuclear homometálico baseado em ferro(III) – Produto B, fluxograma 2**

Em um erlenmeyer, preparou-se uma solução de coloração amarela contendo 0,300 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1,11 mmol) em uma mistura de 4 mL de metanol e 4 mL de água deionizada. Posteriormente, preparou-se duas soluções incolores empregando também uma mistura de 4 mL de metanol e 4 mL de água deionizada; a primeira contendo 0,306 g de ácido 4-hidroxibenzoico (*Hhbzc*, 2,22 mmol) e, a segunda, 0,178 g de pirazina (*pyz*, 2,22 mmol). Em seguida, as soluções contendo o *Hhbzc* e a *pyz* foram misturadas; nenhuma mudança visual foi observada. À solução resultante foi então adicionada à solução de cloreto de ferro(III) sobre agitação magnética, o que levou à formação imediata de uma solução límpida de coloração castanha-escura. Esta solução foi deixada sobre agitação magnética por 2 h à temperatura ambiente, não havendo mais nenhuma mudança visual neste período. A solução-mãe resultante foi então deixada em repouso à temperatura ambiente para evaporação lenta de solvente e após 14-15 dias foram obtidos cristais vermelhos, produto B. O rendimento de B foi de 0,158 g (30,48 % com base no ferro(III) para a formulação  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{pyz}$ ).



**Fluxograma 2.** Rota sintética empregada para a obtenção do oxo-complexo trinuclear  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B.



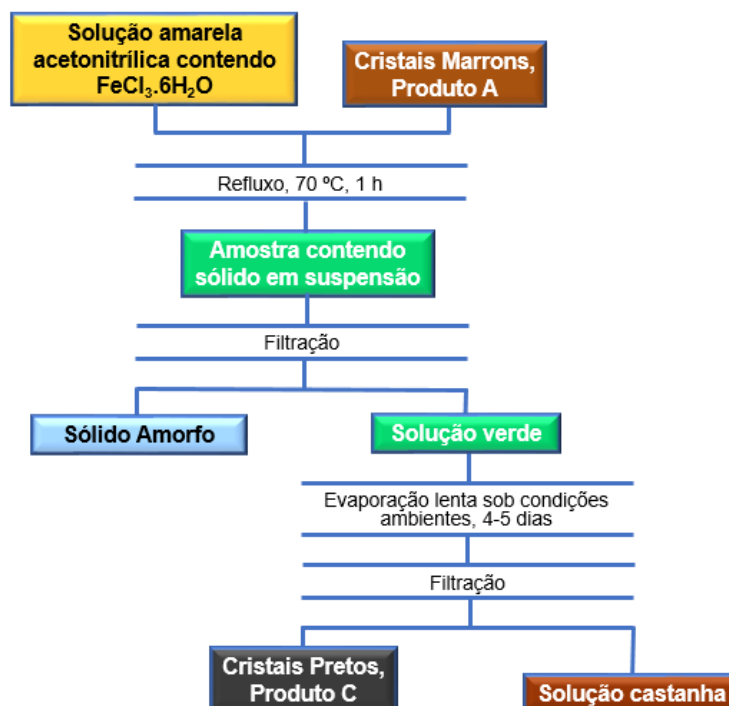
*Testes de Solubilidade:* Os cristais vermelhos, produto B, mostraram-se solúveis em metanol, etanol, piridina, dimetilformamida e dimetilsulfóxido; um pouco solúveis em água, acetonitrila, tetra-hidrofurano, 1,4-dioxano, trimetilamina e n-butanol e insolúveis em diclorometano, clorofórmio, ciclohexano, tolueno e éter dietílico.

#### 4.3.3 Obtenção de um oxo complexo trinuclear heterometálico baseado em ferro(III) e cobalto(II) – Produto C, fluxograma 3

O procedimento foi baseado em uma metodologia modificada àquela descrita por Polunin *et al.*<sup>16</sup> Pulverizou-se 0,251 g ( $7,07 \times 10^{-4}$  mol) do polímero de coordenação baseado em cobalto(II),  $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ , produto A (seção 4.3.1) e o sólido foi colocado em um balão de fundo redondo. Em um béquer de 50 mL, preparou-se uma solução de coloração amarela contendo 0,087 g ( $3,22 \times 10^{-4}$  mol) de  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 23 mL

de acetonitrila, a qual foi vertida ao balão de fundo redondo contendo o produto A. O béquer foi lavado duas vezes com 10 mL de acetonitrila em cada lavagem e as soluções de lavagem foram adicionadas ao balão de fundo redondo. A mistura reacional foi deixada sob refluxo à temperatura de 70 °C por 1 hora, havendo a formação de uma suspensão, a qual foi filtrada originando uma solução límpida de coloração verde. Esta solução foi mantida em repouso à temperatura ambiente para evaporação lenta de solvente e após 4-5 dias isolou-se cristais de coloração preta, produto C. O rendimento de C foi de 0,041 g (26,31 % com base no ferro(III)) para a formulação  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{bzc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

**Fluxograma 3.** Rota sintética empregada para a obtenção do oxo-complexo trinuclear  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{bzc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ , produto C.



*Testes de Solubilidade:* Os cristais pretos, produto C, mostraram-se solúveis em dimetilacetamida, dimetilformamida, tetra-hidrofurano, dietilamina e dimetilsulfóxido; pouco solúveis em água, metanol, etanol, acetonitrila, 1,4-dioxano e n-butanol e insolúveis em diclorometano, acetona, clorofórmio, ciclohexano, e tolueno.

## 4.4 EQUIPAMENTOS E CARACTERIZAÇÕES

### 4.4.1 Difractometria de Raios X por Monocristal (DRXM)

As análises por Difractometria de Raios X por Monocristal (DRXM) foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, utilizando um difratômetro Bruker D8 Venture equipado com um detector Photon 100 CMOS com radiação Mo-K $\alpha$  e monocromador de grafite. Para a análise das amostras, um cristal (ou fragmento) foi selecionado, transferido para a ponta de um suporte MicroMount™, congelado a 140 K sob fluxo de N<sub>2</sub> e montado no difratômetro. Os dados foram coletados a 140 K com o objetivo de reduzir a agitação térmica. As determinações dos parâmetros precisos da célula unitária foram baseadas em todas as reflexões com  $I > 2\sigma(I)$ . Os dados foram processados empregando o programa APEX2.<sup>99</sup> As estruturas foram resolvidas por métodos diretos utilizando o programa SHELXS e refinadas pelo método dos mínimos quadrados (matriz completa) em F<sup>2</sup>, utilizando todas as reflexões independentes alimentadas no programa SHELXL.<sup>100</sup>

### 4.4.2 Difractometria de Raios X por Pó (DRXP)

As caracterizações por Difractometria de Raios X por Pó (DRXP) foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Os difratogramas foram obtidos a partir de um equipamento Shimadzu XRD-6000 operado a 40 kV e 20 mA com radiação Cu-K $\alpha$  e pó de silício empregado como padrão interno. As coletas foram realizadas com uma velocidade de 2°/min em 2 $\theta$  e com a faixa de varredura variando de 3° a 70°.

#### 4.4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram registrados na região entre  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  empregando um espectrofotômetro VARIAN, modelo 640-IR, no Departamento de Química e Biologia da UTFPR. Os espectros foram registrados a partir de uma média de 16 varreduras em pastilhas de KBr previamente seco em estufa a  $115 \text{ }^\circ\text{C}$ ; todas as pastilhas foram confeccionadas ao ar.

#### 4.4.4 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

As análises por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram feitas no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Os espectros foram obtidos a partir de amostras sólidas e líquidas em um equipamento Elexsys E500 da Bruker, operado em banda X ( $9,5 \text{ GHz}$ ) a temperatura ambiente e a  $77 \text{ K}$ .<sup>101</sup>

#### 4.4.5 Espectroscopia de absorção da região do ultravioleta-visível (UV/Vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV/Vis) foram registrados em um espectrômetro UV/Vis VARIAN, modelo Cary® 50 na região de  $200 - 800 \text{ nm}$ . As varreduras foram realizadas com as amostras em cubeta de quartzo de caminho óptico de  $1 \text{ cm}$  sob condições de temperatura ambiente.

Os espectros eletrônicos para o oxo-complexo trinuclear homometálico (produto B) foram registrados para as concentrações de  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $2,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $3,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , utilizando-se o metanol como solvente para a determinação dos coeficientes de absorvidade molar,  $\epsilon$ .

Para o oxo-complexo trinuclear heterometálico (produto C) a determinação dos coeficientes de absorvidade molar foi feita a partir de medidas empregando soluções em N,N-dimetilformamida nas concentrações de  $3,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $6,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $8,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  para a região abaixo de 400 nm. Para a região acima de 400 nm utilizou-se as concentrações de  $1,100 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $2,200 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $3,300 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $5,000 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , e  $6,700 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A obtenção dos dados de absorvância para cada concentração foi feita a partir dos picos gerados após a deconvolução dos espectros eletrônicos.

#### **4.4.6 Análise Elementar – Dosagem dos teores de metais, carbono, hidrogênio e nitrogênio**

As dosagens de metais foram realizadas no Departamento de Química e Biologia da UTFPR. Para o oxo-complexo trinuclear homometálico (produto B) a dosagem foi feita por colorimetria empregando o espectrômetro UV-Vis VARIAN, modelo Cary® 50. Os padrões utilizados para a construção da curva de calibração foram o sulfato de ferro(III) amoniacal dodecahidratado, utilizando o tiocianato de amônio como complexante. As concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  para a construção da curva de calibração foram:  $2,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $6,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $8,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . A amostra dos cristais do oxo-complexo trinuclear homometálico foi digerida em ácido sulfúrico concentrado à quente ( $\sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para, posteriormente, preparar-se a solução de análise a partir da diluição e adição de tiocianato de amônio. As leituras foram feitas ponto a ponto, em triplicata, para o comprimento de onda de 490 nm.

A dosagem de metal para o oxo-complexo trinuclear heterometálico (produto C) foi feita por espectrofotometria de absorção atômica com um espectrômetro GBC, modelo Avanta. Os componentes combustível e oxidante utilizados foram acetileno e ar, respectivamente. Construiu-se uma curva de calibração a partir de uma solução padrão de cobalto com concentrações de 1,00 ppm, 2,00 ppm, 3,00 ppm e 4,00 ppm e outra curva com uma solução padrão de ferro nas

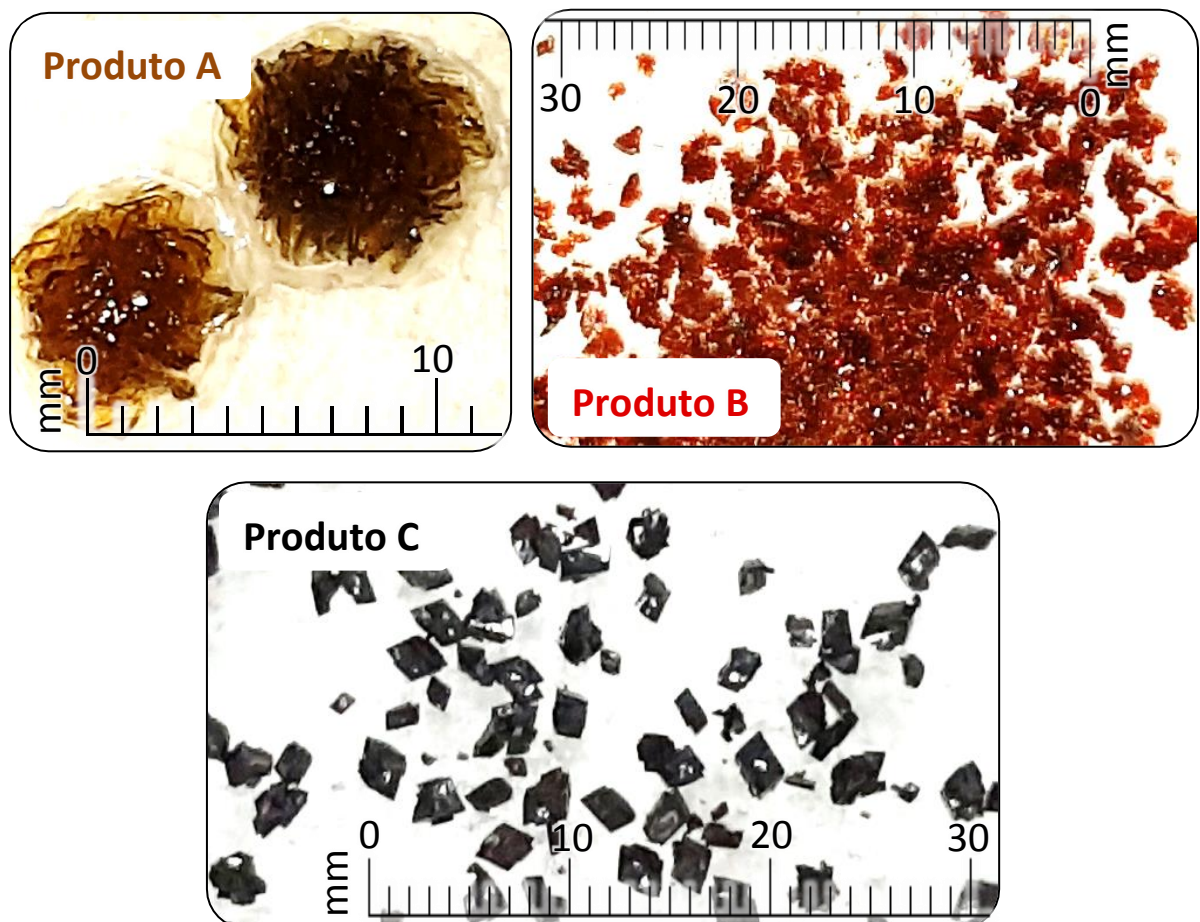
concentrações de 1,00 ppm, 2,00 ppm, 3,00 ppm e 4,00 ppm. As amostras foram digeridas em soluções concentradas de ácido sulfúrico à quente (~ 90 °C). O equipamento foi operado com corrente de lâmpada de 6,0 mA e comprimento de onda de 240,7 nm para análise de cobalto e corrente de lâmpada de 7,0 mA e comprimento de onda de 248,3 nm para a análise de ferro. Todas as leituras foram feitas em duplicata<sup>102</sup>

As análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os três produtos descritos neste trabalho foram realizadas em duplicata no Centro Analítico de Instrumentação no Instituto de Química da Universidade de São Paulo empregando um analisador elementar Perkin Elmer – CHN 2400 Series II.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão discutidos os resultados de caracterização para os três produtos sintetizados no trabalho. Para cada um deles primeiramente serão apresentados os resultados de caracterização estrutural e de pureza. Logo em seguida, os resultados da caracterização espectroscópica serão discutidos e correlacionados com a estrutura do estado sólido. A morfologia e coloração para cada produto pode ser melhor visualizada a partir da figura 15.

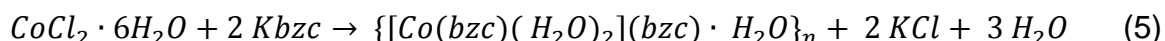
**Figura 15.** Imagens dos produtos A, B e C.



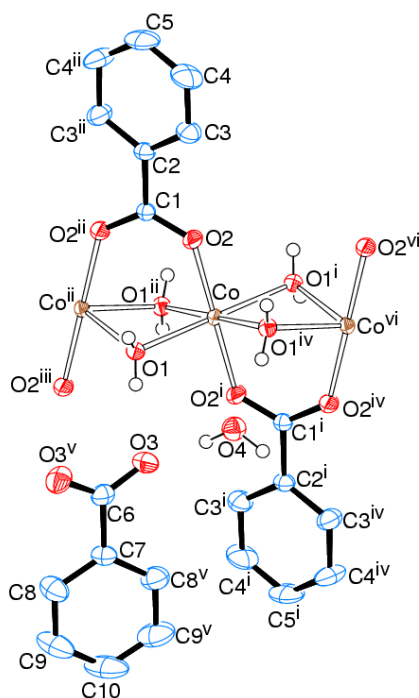
## 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO A

### 5.1.1 Difractometria de Raios X por Monocristal (DRXM)

A reação entre cobalto(II) e *Hbzc* na proporção de 1:2 resultou nos cristais marrons, produto A, em 32,34 % de rendimento. Os cristais foram submetidos à análise por DRXM, cujos resultados mostraram a formação de um polímero unidimensional de fórmula  $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc}) \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ . A figura 16 traz a representação de porção da estrutura polimérica formadora de A, evidenciando o ambiente de coordenação do cobalto(II). Os dados de coleta e refinamento do produto A, podem ser visualizados na tabela 3. A equação 5, reação para a formação de A, pode ser vista abaixo.



**Figura 16.** Representação ORTEP com o esquema de numeração dos átomos de porção da estrutura polimérica formadora de  $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc}) \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ , produto A.





O índice R (tabela 3) que indica o fator de discordância entre o modelo estrutural proposto e o mapa experimental de distribuição de densidade eletrônica da célula unitária, indica uma boa correlação para um total de 137 parâmetros refinados.

**Tabela 3.** Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura polimérica  $[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ , produto A.

Fórmula elementar	$(\text{C}_7\text{H}_9\text{CoO}_4)$ , $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)$ , $(\text{H}_2\text{O})$
Massa molar	355,20 g.mol <sup>-1</sup>
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, I2/a
Dimensões da célula unitária	$a = 6,2680(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 34,1372(16) \text{ \AA}$ $\beta = 95,828(2)^\circ$ $c = 6,9599(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	1481,53(12) Å <sup>3</sup>
Número de fórmulas unitárias na célula (Z)	4
Densidade calculada	1,592 g/cm <sup>3</sup>
F(000)	732
Coeficiente de absorção	1,190 mm <sup>-1</sup>
Temperatura	300(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Forma e cor do cristal	Paralelepípedo, coloração marrom
Tamanho do cristal	0,209 x 0,152 x 0,033 mm
Intervalo de $\theta$ para coleta de dados	3,0 a 27,2 °
Intervalos dos índices de Miller	$-8 \leq h \leq 8$ $-43 \leq k \leq 43$ $-8 \leq l \leq 8$
Reflexões coletadas / únicas	35661 / 1647 [ $R_{(\text{int})} = 0,084$ ]
Reflexões observadas ( $I > 2\sigma_I$ )	1321
Dados / Parâmetros	1647 / 137
Qualidade do ajuste em $F^2$ (S)	1,017
R observado ( $I > 2\sigma_I$ )	$R_1 = 0,024$ , $wR_2 = 0,056$
R (todos os dados)	$R_1 = 0,040$ ; $wR_2 = 0,060$

As principais distâncias e ângulos de ligação estão apresentados na tabela 4. As informações cristalográficas mostram que os íons cobalto(II) encontram-se em geometria octaédrica distorcida; quatro das seis posições de coordenação do íon são ocupadas por moléculas de água, no plano equatorial, tais moléculas atuam, duas a duas, como pontes entre dois íons  $\text{Co}^{2+}$ . Cada uma das duas posições que se

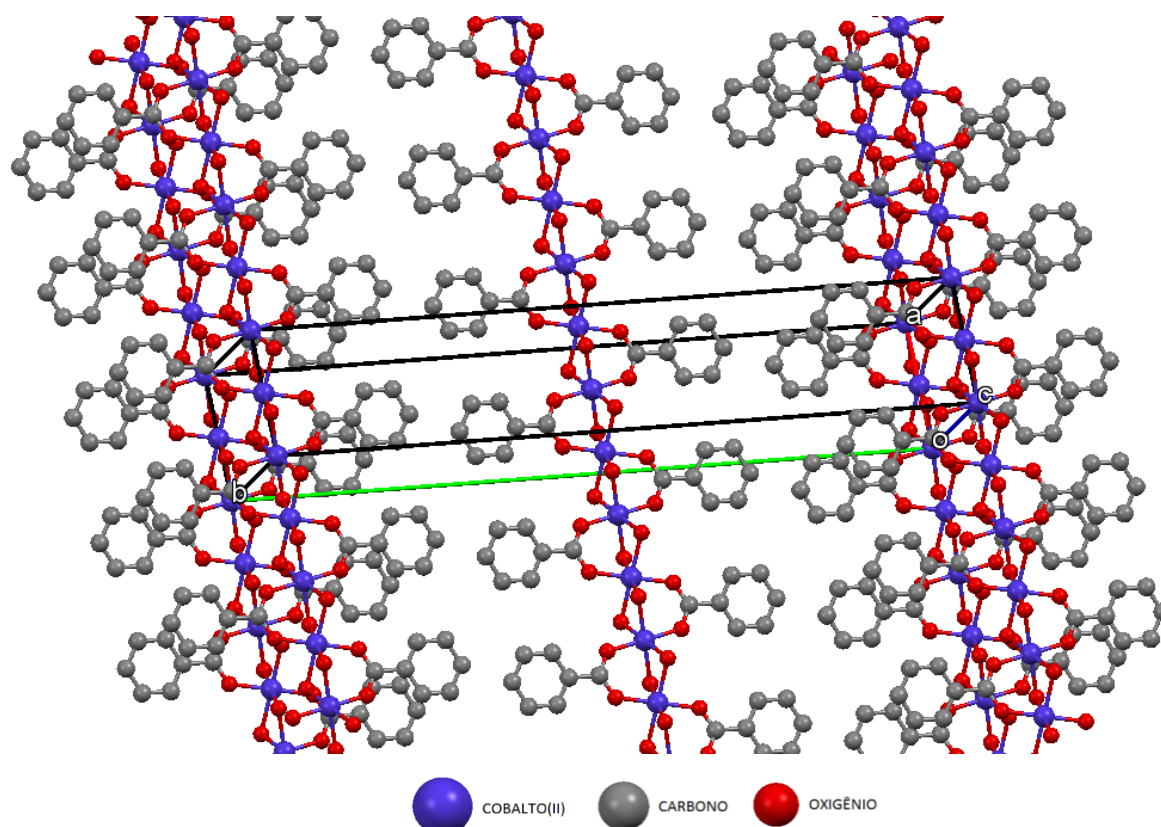
encontram no eixo axial é ocupada por átomos de oxigênio dos íons benzoato. Desse modo, a carga negativa do íon benzoato é dividida para dois íons  $\text{Co}^{2+}$  e o balanceamento de carga total para o sistema é dado pela presença de um íon benzoato presente na estrutura como contraíon, levando à proporção de um íon benzoato para cada centro de  $\text{Co}^{2+}$ . As ligações axiais entre os oxigênios dos íons benzoato e o cobalto(II) são mais curtas quando comparadas às ligações dos oxigênios dos ligantes *aqua*, nas posições equatoriais. É possível inferir, portanto, que a intensidade da força da ligação cobalto(II)– $\text{O}_{\text{benzoato}}$  é maior que da ligação cobalto(II)– $\text{O}_{\text{aqua}}$ . A estrutura possui ainda uma molécula de água de cristalização para cada íon cobalto(II) na rede polimérica (Figura 16). A cadeia polimérica cresce ao longo do eixo *a* da célula unitária, a qual possui sistema cristalino monoclinico, conforme mostrado na figura 17.

**Tabela 4.** Parâmetros geométricos selecionados para  $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , produto A.

<b>Produto A</b>	<b>Comprimentos de ligação (Å)</b>	<b>Ângulos de ligação (°)</b>
Co-O2	1,9817±0,0011	----
Co-O2 <sup>i</sup>	1,9815±0,0011	----
Co-O1	2,1509±0,0012	----
Co-O1 <sup>i</sup>	2,1509±0,0012	----
Co-O1 <sup>ii</sup>	2,1792±0,0011	----
Co-O1 <sup>iv</sup>	2,1792±0,0011	----
Co...Co <sup>ii</sup>	3,134*	----
O2 <sup>i</sup> -Co-O1	----	91,08±0,05
O2-Co-O1	----	88,92±0,05
O2 <sup>i</sup> -Co-O1 <sup>i</sup>	----	88,93±0,05
O2-Co-O1 <sup>i</sup>	----	91,07±0,05
O2 <sup>i</sup> -Co-O1 <sup>ii</sup>	----	87,73±0,05
O2-Co-O1 <sup>ii</sup>	----	92,28±0,05
O1-Co-O1 <sup>ii</sup>	----	83,49±0,05
O1 <sup>i</sup> -Co-O1 <sup>ii</sup>	----	96,51±0,05
O2 <sup>i</sup> -Co-O1 <sup>iv</sup>	----	92,27±0,05
O2-Co-O1 <sup>iv</sup>	----	87,72±0,05
O1-Co-O1 <sup>iv</sup>	----	96,51±0,05
O1 <sup>i</sup> -Co-O1 <sup>iv</sup>	----	83,49±0,05
O1 <sup>ii</sup> -Co-O1 <sup>iv</sup>	----	180,00±0,07
C1-O2-Co	----	130,20±0,11
Co-O1-Co <sup>ii</sup>	----	92,73±0,04
O2-C1-O2 <sup>ii</sup>	----	125,3±0,2

\*Distância obtida a partir da estrutura gerada pelo software Mercury®

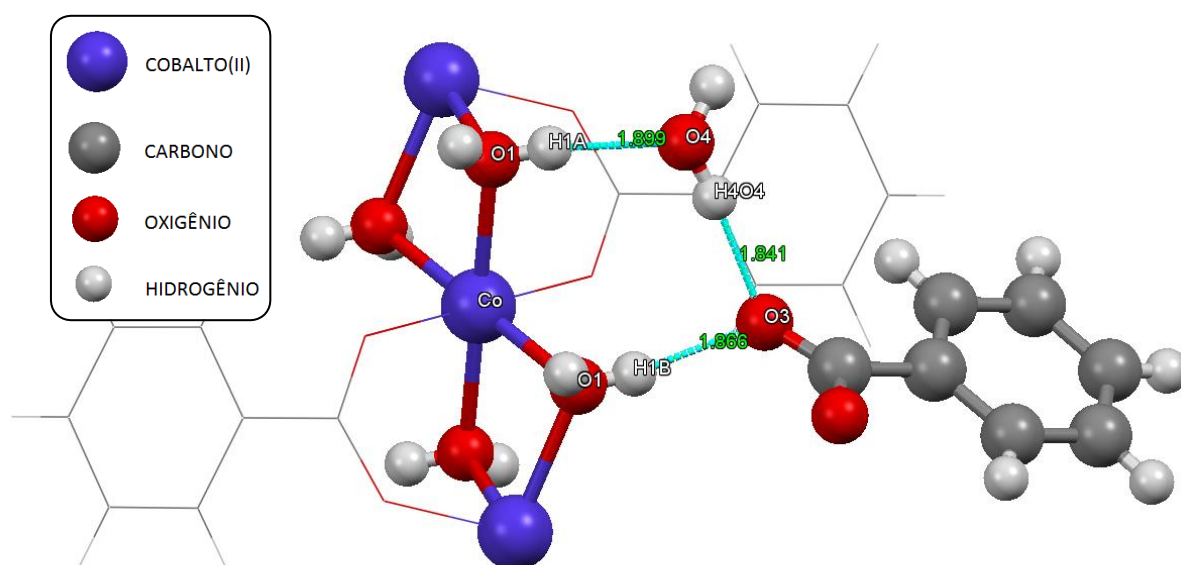
**Figura 17.** Representação da estrutura polimérica 1D em  $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , produto A, evidenciando a célula unitária e o crescimento da cadeia polimérica ao longo do eixo a. Os átomos de hidrogênio, contraíons e moléculas de água de cristalização foram omitidos para maior clareza. A imagem foi gerada pelo software Mercury® a partir do arquivo cif de dados para a estrutura.



As cadeias poliméricas 1D se comunicam através de ligações não covalentes do tipo ligação de hidrogênio com as moléculas de água de cristalização. De forma genérica, uma ligação de hidrogênio pode ser representada por  $\text{D-H}\cdots\text{R}$ , onde D é o átomo doador de hidrogênio e R é o átomo receptor de hidrogênio. D representa um átomo ou grupo de átomos mais eletronegativo do que H e R, o átomo receptor, é eletronegativo e fornece a densidade eletrônica necessária à ligação. No produto A, esta ligação envolve os átomos  $\text{O1-H1A}\cdots\text{O4}$  (figura 18), onde o ligante *aqua* atua como doador de hidrogênio e o oxigênio da molécula de água de cristalização atua como receptor da ligação de hidrogênio. As outras duas ligações não covalentes vistas na figura 18 são Ligações de Hidrogênio Assistidas por Carga (LHAC), uma vez que envolvem um átomo receptor carregado negativamente que,

neste caso, é o um dos oxigênios do grupo carboxilato do contraíon benzoato.<sup>103</sup> A estrutura possui duas ligações não covalentes deste tipo, uma delas é feita com o ligante aqua como grupo doador (O1-H1B...O3) e a outra com a molécula de água de cristalização (O4-H4O4...O3). O outro átomo de oxigênio do contraíon benzoato também realiza Ligações de Hidrogênio Assistidas por Carga, neste caso, entretanto, essas interações ocorrem com uma cadeia polimérica vizinha.

**Figura 18.** Representação esquemática das ligações de hidrogênio (em ciano) presentes em  $\{[Co(bzc)(H_2O)_2](bzc) \cdot H_2O\}_n$ , produto A. A imagem foi gerada pelo software Mercury® a partir do arquivo cif de dados para a estrutura.



As ligações de hidrogênio podem ser classificadas como fortes, moderadas ou fracas. Essa classificação se baseia na energia da ligação de hidrogênio, que se relaciona diretamente com distâncias e ângulos de ligação envolvendo o átomo doador e o átomo receptor da ligação de hidrogênio. A tabela 5 traz as propriedades das ligações de hidrogênio segundo esta classificação. Desta forma, analisando os dados de distâncias e ângulos de ligação de hidrogênio em A (tabela 6), pode-se concluir que estas interações possuem força moderada.<sup>104; 105</sup>

**Tabela 5.** Propriedades das ligações de hidrogênio.

Propriedade	Forte	Moderada	Fraca
Caráter da ligação	Fortemente covalente	Altamente eletrostática	Eletrostática
Energia de ligação (kJ mol <sup>-1</sup> )	60-120	16-60	<12
Comprimento da ligação (Å)			
H...R	1,2-1,5	1,5-2,2	2,2-3,2
D...R	2,2-2,5	2,5-3,2	3,2-4,0
Ângulo da ligação D-H...R (°)	175-180	130-180	90-150

Fonte: Adaptado de Steed, J. *et al.* (2007).<sup>104</sup>

**Tabela 6.** Valores de comprimentos e ângulos de ligação de hidrogênio para  $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , produto A.

Identificação das espécies envolvidas, O-H...O	Distância, O-H (Å)	Distância, H...O (Å)	Ângulo, O-H...O (°)
O4-H4O4...O3 <sup>V</sup>	0,85±0,02	1,84±0,02	174±3
O1-H1A...O4 <sup>Vi</sup>	0,81±0,02	1,90±0,02	170±2
O1-H1B...O3	0,77±0,02	1,87±0,02	170±2

### 5.1.2 Análise Elementar

A dosagem de carbono e hidrogênio foi feita com o intuito de se verificar a pureza do produto A. A comparação entre as porcentagens calculadas para a formulação  $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , obtida através da análise por DRXM, e aquela obtida experimentalmente é mostrada na tabela 7.

**Tabela 7.** Comparação entre as porcentagens teórica e experimental de carbono e hidrogênio para a espécie polimérica  $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , produto A.

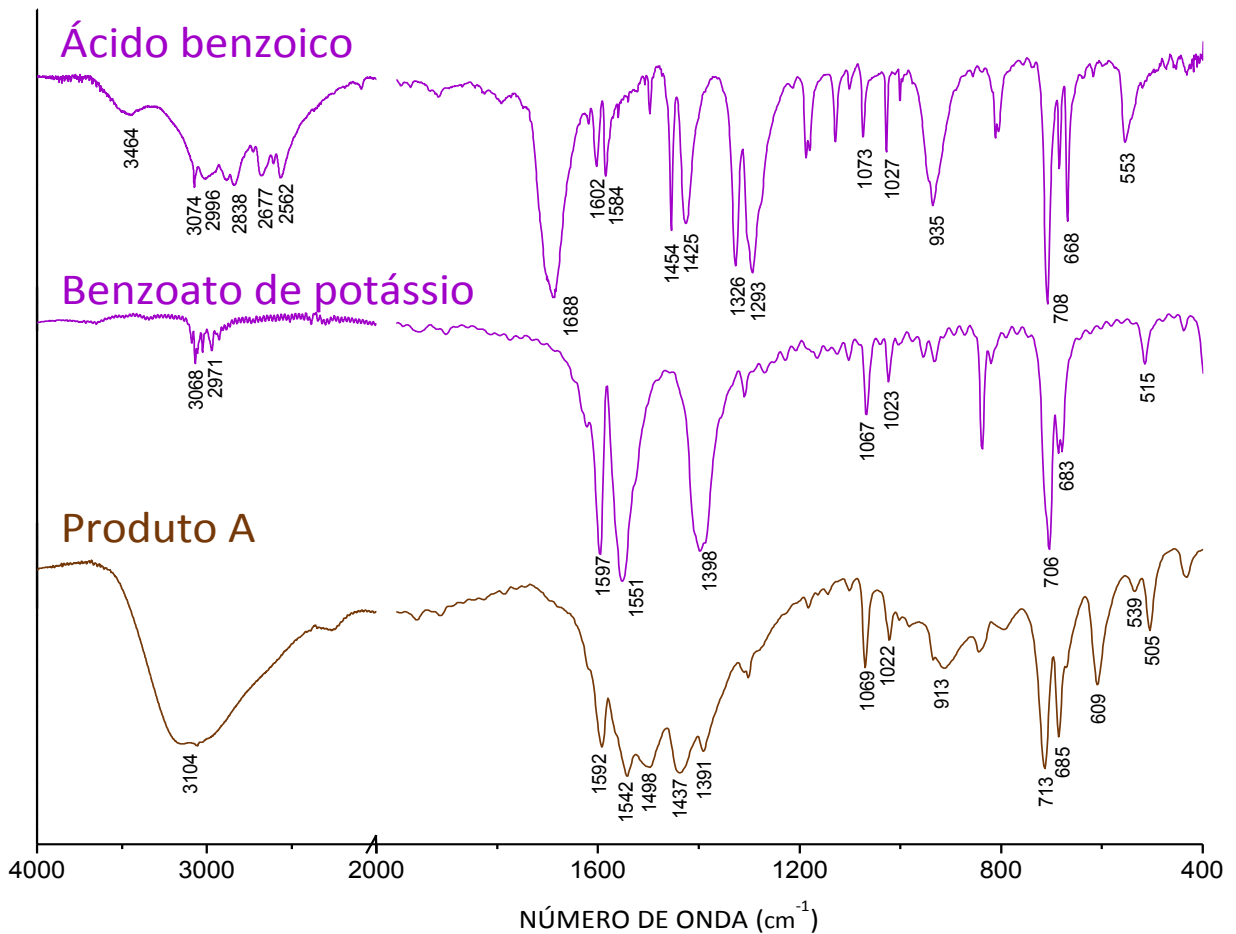
Teores (% m/m)	C	H
Calculados para $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$	47,34	4,54
Obtidos para o produto A	47,21	4,51

As porcentagens obtidas mostram excelente correlação com o esperado para a fórmula do polímero de coordenação de cobalto(II), indicando que o material é obtido em alto grau de pureza pela metodologia descrita neste trabalho.

### 5.1.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

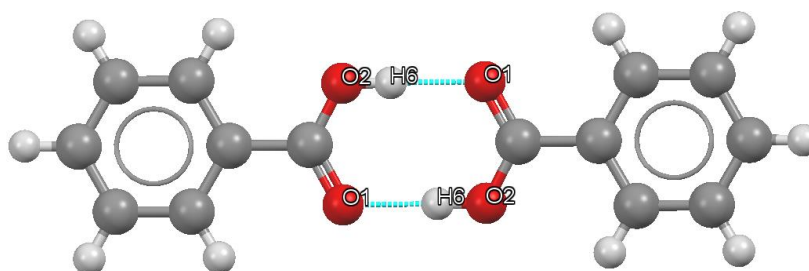
Os cristais marrons, produto A, foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) em pastilha de KBr. A figura 19 traz uma comparação entre os espectros registrados para o produto A e para o material de partida empregado na síntese, o ácido benzoico, *Hbzc* e o benzoato de potássio, *Kbzc*.

**Figura 19.** Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para o produto A, para o ácido benzoico, *Hbzc* e o benzoato de potássio *Kbzc*.



Para análise das bandas de absorção na região de mais baixa energia do espectro, é preciso levar em conta que o produto A possui, em sua estrutura, ligações não covalentes do tipo ligação de hidrogênio, como discutido na seção 5.1.1. A força deste tipo de ligação em A é considerada moderada e é sabido que estas interações são responsáveis por alterar a constante de força dos grupos doadores e receptores de ligação de hidrogênio. Assim, as frequências e estiramentos das bandas  $\nu(\text{O-H})$ , que são intensas e alargadas, são deslocadas para regiões de menor energia.<sup>106</sup> No entanto, o pré-ligante *Hbzc* já possui um arranjo estrutural onde já existe ligações de hidrogênio pela formação de dímeros de ácido carboxílico (figura 20).<sup>107; 108</sup> Desta forma, a comparação entre a energia das absorções referentes ao estiramento  $\nu(\text{O-H})$  em A e em *Hbzc* mostra que não houve alterações significativas entre os dois espectros.

**Figura 20.** Representação das ligações de hidrogênio (linhas azuis) envolvidas na formação do retículo cristalino de *Hbzc*.



Fonte: Figura construída a partir do arquivo cif de código CSD: BENZAC01 de Bruno, G. (1980).<sup>109</sup>

A análise dos três espectros confirma a incorporação do benzoato da estrutura do polímero de coordenação. Uma observação relevante quando se compara o espectro de *Hbzc* com o espectro do *Kbzc* e do produto A é quanto ao estiramento característico da carbonila,  $\nu(\text{C=O})$ , que aparece em  $1688 \text{ cm}^{-1}$  no ácido e é ausente no espectro do *Kbzc* e no espectro do polímero de cobalto(II). Esse resultado é compatível com a presença deste ligante em ponte entre os dois centros de cobalto(II), em concordância com a análise por difratometria de raios X por monocristal. A desprotonação do ácido, quando preparou-se o *Kbzc*, e a sua coordenação em ponte no complexo elimina o caráter de dupla ligação do grupamento

ácido e insere um caráter de ressonância no mesmo, fazendo com que o estiramento da carbonila seja ausente no espectro do complexo, dando lugar ao estiramento assimétrico do carboxilato,  $\nu_{\text{assimétrico}}(\text{COO})$ , em  $1542 \text{ cm}^{-1}$  e estiramento simétrico do carboxilato,  $\nu_{\text{simétrico}}(\text{COO})$ , em  $1391 \text{ cm}^{-1}$  para o produto A e  $\nu_{\text{assimétrico}}(\text{COO})$  em  $1551 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{simétrico}}(\text{COO})$ , em  $1398 \text{ cm}^{-1}$ , para o benzoato de potássio.<sup>110</sup>

Um ponto importante que deve ser destacado é com relação a presença de benzoatos que se encontram em ambientes químicos distintos: um benzoato encontra-se coordenado em ponte com dois íons cobalto(II) e outro apresenta-se como contra-íon, realizando ligações de hidrogênio com moléculas de água de cristalização e moléculas de água coordenadas. Inegavelmente, portanto, as bandas associadas à cada uma dessas espécies não se encontrarão em posições exatamente concordantes no espectro, o que explica o padrão de estiramentos verificados na região compreendida entre  $1600$  e  $1400 \text{ cm}^{-1}$  para o produto A (Figura 19).<sup>110</sup>

Outra região de grande importância no espectro dos produtos é a região de baixo número de onda, no qual é possível identificar dois picos para o estiramento entre a centro de cobalto(II) e o oxigênio coordenado: o estiramento  $\nu(\text{Co-O})$  em  $609 \text{ cm}^{-1}$ , para quando o oxigênio é proveniente de *bzc* e  $505 \text{ cm}^{-1}$  para quando o oxigênio é proveniente da molécula de água.<sup>111</sup> Esses estiramentos encontram-se em regiões de menores números de onda devido à elevada massa reduzida ( $\mu$ ) do sistema cobalto-oxigênio, como pode-se verificar pela equação do oscilador harmônico simples (equação 6).<sup>110</sup>

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Em que,  $\bar{\nu}$  é o número de onda em  $\text{cm}^{-1}$ ,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $k$  é a constante de força da ligação em dinas/cm e  $\mu$  é a massa reduzida do sistema, calculada pela divisão do produto pela soma das duas massas envolvidas.<sup>110</sup> A partir da equação 6 é possível ainda justificar a posição dos dois estiramentos  $\nu(\text{Co-O})$ , o estiramento em  $609 \text{ cm}^{-1}$  indica uma constante de força,  $k$ , maior para a ligação entre o cobalto e o oxigênio proveniente de *bzc* do que para a ligação entre o cobalto e o oxigênio proveniente da molécula de água, em que  $\bar{\nu}$  corresponde a  $505 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>111</sup> Esse resultado encontra-se igualmente em concordância com a análise de DRXM, no qual verifica-se que o comprimento das ligações entre o cobalto e o oxigênio proveniente do



ligante *bzc* são menores que as ligações entre o cobalto e o oxigênio proveniente do ligante *aqua*. As atribuições tentativas para bandas observadas nos espectros podem ser verificadas na tabela 8.

**Tabela 8.** Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) registradas para o produto A, o ácido benzoico, Hbzc, e o benzoato de potássio, Kbzc.

ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS	PRODUTO A	Hbzc	Kbzc
<b>Overtone do estiramento <math>\nu(\text{C}=\text{O})</math> do ácido carboxílico</b>		3464	
<b><math>\nu(\text{O-H})</math> para dímeros de COOH</b>		2677, 2562	
<b><math>\nu(\text{O-H})</math> com ligação de hidrogênio intermolecular</b>	3104		
<b><math>\nu(\text{C-H})</math> de anel aromático</b>	Banda encoberta	3074, 2996, 2838	3068, 2971
<b><math>\nu(\text{C}=\text{O})</math> de ácido carboxílico em conjugação com o grupamento fenila</b>		1688	
<b><math>\nu_{\text{assimétrico}}(\text{COO})</math></b>	1542		1551
<b><math>\nu_{\text{simétrico}}(\text{COO})</math></b>	1391		1398
<b><math>\nu(\text{CC})</math> de anel aromático</b>	1592, 1498, 1437	1602, 1584, 1454, 1425	1597, outra(s) banda(s) possivelmente encoberta(s)
<b><math>\nu(\text{C-O})</math></b>		1326, 1293	
<b><math>\delta(\text{C-H})</math></b>	1069, 1022	1073, 1027	1067, 1023
<b><math>\pi(\text{O-H})</math></b>	913	935	
<b><math>\pi(\text{C-H})</math> para anel aromático monossustituído</b>	713, 685	708, 668	706, 683
<b><math>\pi(\text{CC})</math> do anel aromático</b>	539	553	515
<b><math>\nu(\text{Co-O})</math></b>	609, 505		

$\nu$  = estiramento;  $\delta$  = deformação angular no plano;  $\pi$  = deformação angular fora do plano.

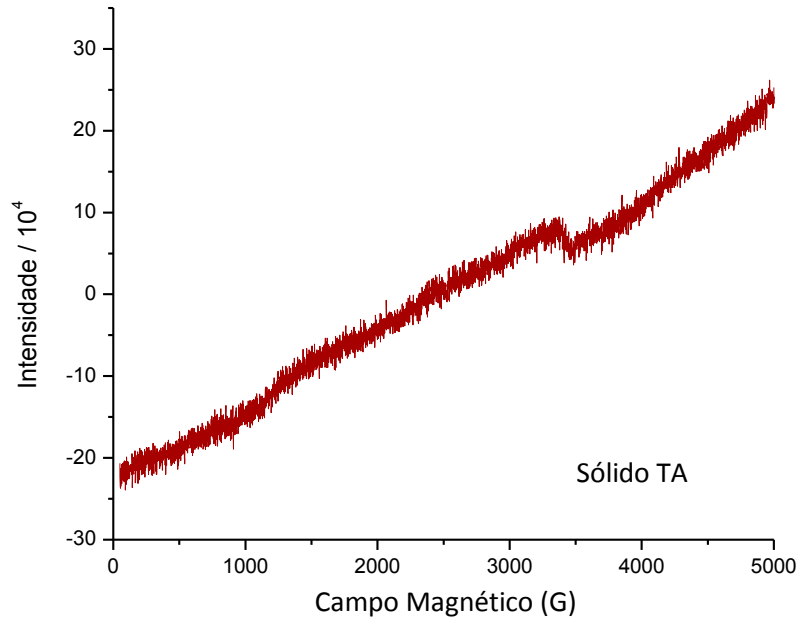
#### 5.1.4 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A literatura mostra que complexos de cobalto(II) podem exibir uma estrutura eletrônica bastante complicada quando o ambiente de coordenação tem simetria mais baixa do que a  $O_h$ . Em uma aproximação, a simetria local para o centro

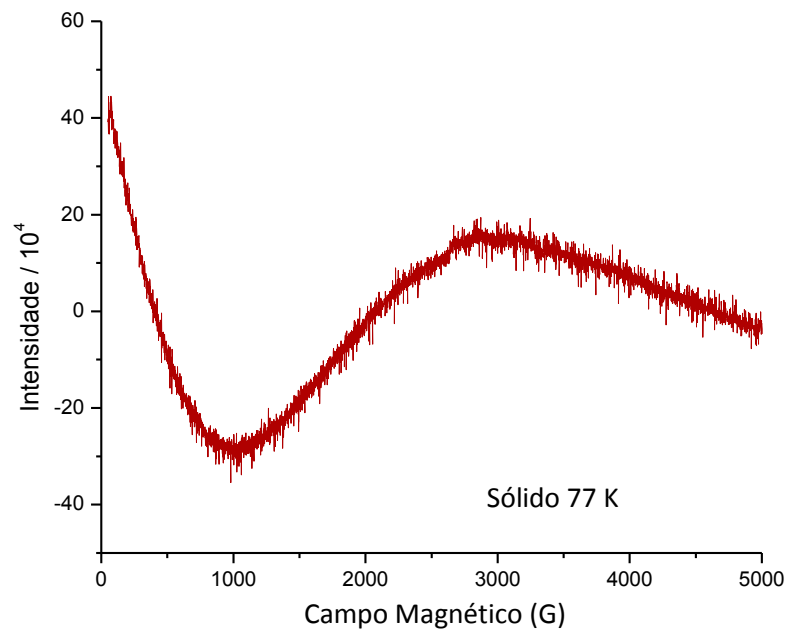
de cobalto(II) no produto A pode ser considerada como sendo  $D_{4h}$  (vide parâmetros geométricos listados na tabela 3). Para estes casos, não existe um consenso na literatura sobre qual seria o termo espectroscópico do estado fundamental. Uma abordagem bem aceita é a que considera o desdobramento do  ${}^4T_{1g}$  (estado fundamental em simetria  $O_h$ ) nos termos  ${}^4A_{2g}$  (estado fundamental) e  ${}^4E_g$  (primeiro estado excitado) em simetria  $D_{4h}$ . Assim, os espectros de RPE de compostos de cobalto(II) podem ser interpretados considerando que o termo de estado fundamental  ${}^4A_{2g}$  se desdobra nos dubletos de Kramer  $M_s = \pm 1/2$  e  $M_s = \pm 3/2$  devido ao acoplamento spin-órbita, sendo a separação entre eles a energia de desdobramento de campo zero. Nestes casos, o que se observa é que somente o dubleto de Kramer de mais baixa energia ( $M_s = \pm 1/2$ ) é termicamente ocupado e, com isto, espectros de RPE para o cobalto(II) costumam ser bem resolvidos somente em temperaturas abaixo de 20 K devido ao tempo de relaxação muito curto deste metal. Desta forma, os espectros observados em temperaturas mais elevadas costumam ser silenciosos ou exibir sinais pouco resolvidos e/ou ruidosos. A interação hiperfina de 8 linhas de ressonância ( $Co^{2+}$ ,  $S = 3/2$ ,  $I = 7/2$ ) dificilmente é observada em temperaturas acima de 20 K mesmo para sistemas magneticamente diluídos.<sup>112; 113; 114; 115</sup>

Os espectros de RPE registrados para o produto A, sólido pulverizado, à temperatura ambiente e à 77 K são mostrados nas figuras 21 e 22, respectivamente. O espectro de ressonância registrado à temperatura ambiente (figura 21) é bastante ruidoso e não mostrou uma resolução clara de nenhum sinal de ressonância. Já no espectro registrado à 77 K é visto um sinal, cujo valor de  $g$  não foi possível ser medido, devido à sua natureza alargada e pouco definida. Um comportamento semelhante é relatado para o polímero de coordenação 2D  $\{[Co_3(2-stp)_2(dpp)_4] \cdot 2H_2O\}_n$ , onde: 2-*stp* = ácido 2-sulfotereftálico e *dpp* = 1,3-di(4-piridil)propano. Para este polímero, a análise do sólido pulverizado à temperatura ambiente também gerou um espectro silencioso e em 77 K registrou-se um sinal alargado de baixa resolução. Este padrão é atribuído aos fatores já discutidos e soma-se a estes o fato de que os centros paramagnéticos se comunicam através de ligantes em ponte na estrutura em rede de A, o que pode levar a um acoplamento magnético que gera o alargamento da linha de ressonância.<sup>113; 115</sup>

**Figura 21.** Espectros de RPE (banda X) registrados para o produto A (sólido pulverizado, temperatura ambiente).



**Figura 22.** Espectros de RPE (banda X) registrados para o produto A (sólido pulverizado, 77 K).

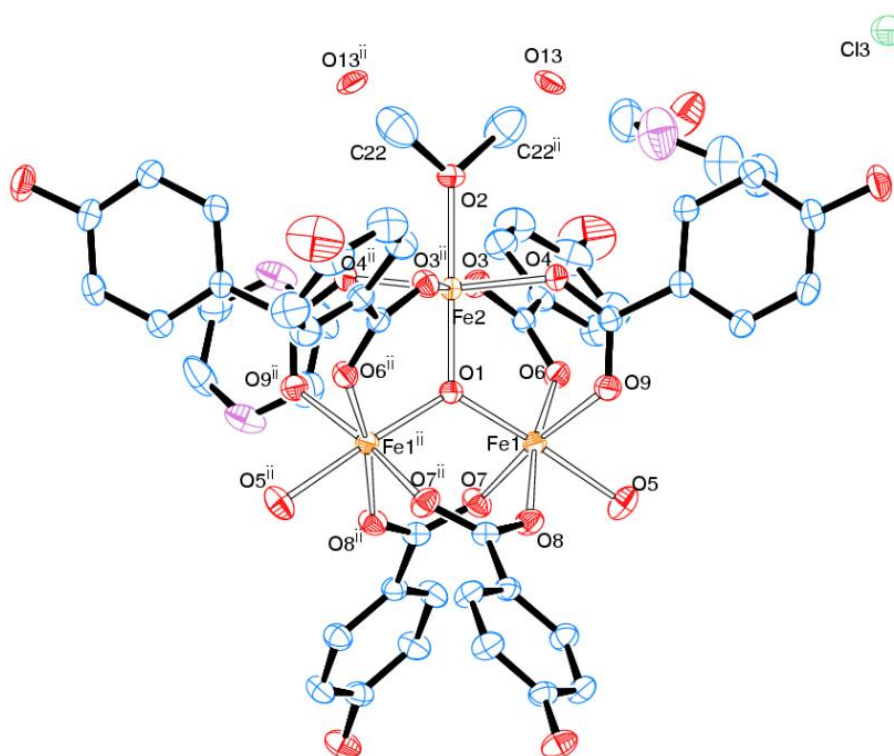


## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO B

### 5.2.1 Difractometria de Raios X por Monocristal (DRXM)

A análise dos cristais vermelhos, produto B, por DRXM mostrou que os mesmos contém um oxo-complexo trinuclear homometálico baseado em ferro(III) de fórmula molecular  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , cuja estrutura é representada na figura 23. Os principais dados cristalográficos da determinação e refinamento de B estão listados na tabela 9 enquanto que os ângulos e comprimentos de ligação selecionados são apresentados na tabela 10. O cristal pertence ao sistema cristalino monoclinico e os valores finais dos índices  $R$  (tabela 9) indicam uma boa correlação entre o modelo estrutural proposto e o mapa experimental de distribuição de densidade eletrônica na célula unitária.

**Figura 23.** Representação ORTEP com o esquema de numeração dos átomos da estrutura molecular de  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.



A estrutura do complexo é iônica, sendo o cátion um oxo-complexo trinuclear de ferro(III),  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]^+$ , e o ânion um íon cloreto (figura 23). O retículo cristalino contém ainda três moléculas de *pyz* e duas moléculas de água de cristalização para cada fórmula unitária do agregado iônico.

**Tabela 9.** Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura molecular do complexo  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B.

Fórmula elementar	$(\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{Fe}_3\text{O}_{22})$ , $3(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)$ , $\text{Cl}$ , $3(\text{H}_2\text{O})$
Massa molar	1404,05 g.mol <sup>-1</sup>
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P 2/n
Dimensões da célula unitária	$a = 16,0651(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,8267(5) \text{ \AA}$ $\beta = 96,893(2)^\circ$ $c = 17,4294(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	3009,6(2) Å <sup>3</sup>
Número de fórmulas unitárias na célula (Z)	2
Densidade calculada	1,549 g/cm <sup>3</sup>
F(000)	1446
Coeficiente de absorção	0,847 mm <sup>-1</sup>
Temperatura	300(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Forma e cor do cristal	Bloco translúcido, coloração vermelha
Tamanho do cristal	0,325 x 0,316 x 0,275 mm
Intervalo de $\theta$ para coleta de dados	3,014 a 25,499 °
Intervalos dos índices de Miller	$-19 \leq h \leq 19$ $-13 \leq k \leq 13$ $-21 \leq l \leq 21$
Reflexões coletadas / únicas	111297 / 5599 [ $R_{(\text{int})} = 0,025$ ]
Reflexões observadas ( $I > 2\sigma_I$ )	5043
Dados / Parâmetros	5599 / 443
Qualidade do ajuste em $F^2$ (S)	1,066
R observado ( $I > 2\sigma_I$ )	$R_1 = 0,043$ , $wR_2 = 0,127$
R (todos os dados)	$R_1 = 0,049$ ; $wR_2 = 0,132$

**Tabela 10.** Parâmetros geométricos selecionados para o oxo-complexo  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B.

Identificação das espécies	Comprimento, (Å)	Ângulo, (°)
Fe1-O7	2,014±0,002	----
Fe1-O9	2,017±0,002	----
Fe1-O6	2,0192±0,0019	----
Fe1-O8	2,0247±0,0019	----
Fe2-O4	1,9962±0,0018	----
Fe2-O3	2,0317±0,0019	----
Fe1-O1	1,8989±0,0013	----
O1-Fe1 <sup>ii</sup>	1,8989±0,0013	----
Fe2-O1	1,901±0,002	----
Fe2-O2	2,064±0,003	----
Fe1-O5	2,063±0,002	----
Fe1....Fe2	3,283*	----
Fe1....Fe1 <sup>ii</sup>	3,304*	----
Fe2....Fe1 <sup>ii</sup>	3,283*	----
Fe1-O1-Fe1 <sup>ii</sup>	----	120,92±0,13
Fe1-O1-Fe2	----	119,54±0,06
Fe1 <sup>ii</sup> -O1-Fe2	----	119,54±0,06
O7-Fe1-O9	----	169,97±0,09
O6-Fe1-O8	----	169,15±0,08
O1-Fe1-O5	----	177,21±0,10
O7-Fe1-O6	----	87,09±0,09
O9-Fe1-O6	----	88,33±0,08
O7-Fe1-O8	----	92,03±0,09
O9-Fe1-O8	----	90,79±0,09
O1-Fe1-O8	----	95,20±0,08
O8-Fe1-O5	----	82,88±0,09

\*Distância entre os íons ferro(III) gerada pelo software Mercury®

Os centros de ferro(III) encontram-se em um ambiente octaédrico distorcido que é imposto pela formação das pontes acetato. Estas, por sua vez, se coordenam aos centros de ferro(III) no plano equatorial de ligação, num total de quatro ligações envolvendo o ligante *hbzc*. O ligante  $\mu_3$ -oxo ocupa o quinto ponto de coordenação de cada um dos centros paramagnéticos, os quais se comunicam através desta ponte central. A esfera de coordenação é fechada por um ligante *aqua* em dois centros metálicos e o terceiro deles encontra-se coordenado a uma molécula de metanol (figura 23).

Quando a reação entre  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , *Hhbzc* e *pyz* foi programada, esperava-se que as moléculas do pré-ligante *pyz* se coordenassem com o ferro(III) nas posições em que se encontram o ligante *aqua* e a molécula de metanol na

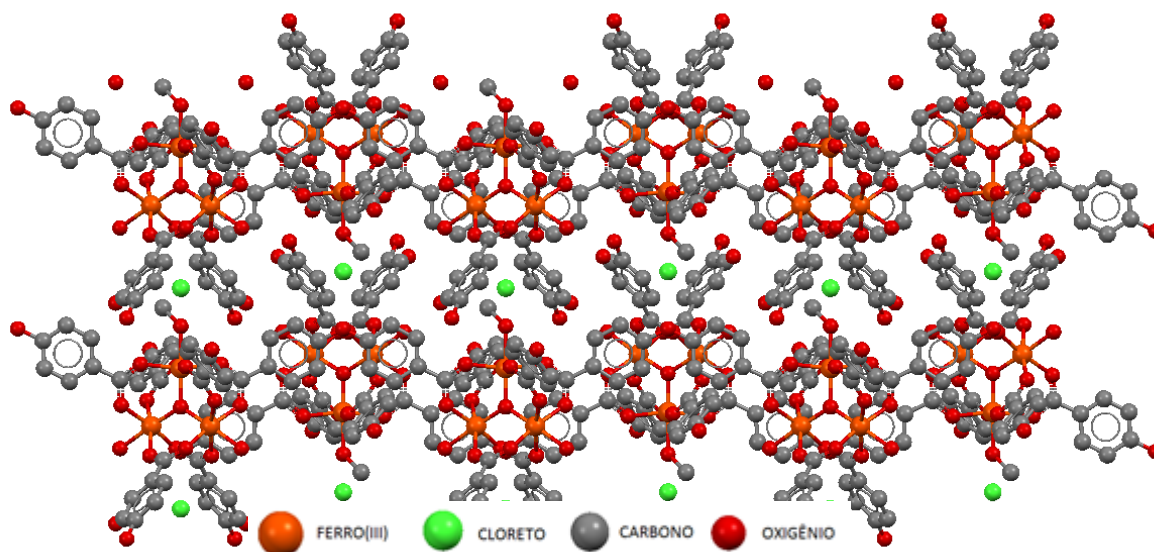
estrutura de B, favorecendo, assim, o crescimento de um polímero de coordenação a partir deste ligante *N*-doador. Entretanto, o pré-ligante *pyz* acabou não se coordenando e foi incorporado ao retículo cristalino como moléculas de cristalização. Isto pode estar associado à acidez de Pearson do ferro(III), que é classificado como um ácido duro de Pearson. Já o pré-ligante *pyz*, entretanto, encontra-se na fronteira entre as bases duras e macias de Pearson e, desta forma, na competição pela coordenação ao ferro(III) no meio reacional, houve preferência pela água e pelo metanol, que são bases mais duras do que o pré-ligante *pyz*.

Embora a utilização da *pyz* nesta rota sintética não tenha levado à formação de um polímero de coordenação com o ferro(III), é possível elaborar metodologias sintéticas que empreguem pré-ligantes que apresentem maior afinidade com este íon, ou seja, que apresentem maior dureza. Uma possibilidade seria a utilização de ácidos dicarboxílicos ou até mesmo outros pré-ligantes com pontos de coordenação de maior dureza. Caso sejam iguais entre si capazes de substituir as três posições terminais no complexo trinuclear, os blocos construtores são classificados como sendo isotrópicos. Nesse sentido, os blocos construtores e os pré-ligantes que atuariam como interconectores condicionariam a obtenção de polímeros de coordenação com direcionalidade de auto-montagem mais previsível.

Apesar de não ter entrado na esfera de coordenação do ferro(III), o pré-ligante *pyz* se mostrou indispensável no meio reacional para a formação do produto B. Estudos feitos sobre as variáveis sintéticas que levam à formação de B mostraram que quando o meio reacional não contém *pyz*, este oxo-complexo não é formado nas condições que foram testadas. A mistura reacional sem a presença de *pyz* só levou à recristalização do material de partida *Hhbzc*. Com essas observações pode-se dizer que possivelmente a importância da *pyz* está relacionada à estabilização do retículo cristalino através da ocupação de espaços vazios no retículo e realização de ligações de hidrogênio com espécies químicas que a circundam.

A figura 24 apresenta o arranjo de empacotamento espacial das unidades trinucleares com a direção do eixo *c* da célula unitária perpendicular ao plano da figura, onde as moléculas de *pyz* e de água de cristalização foram omitidas para maior clareza.

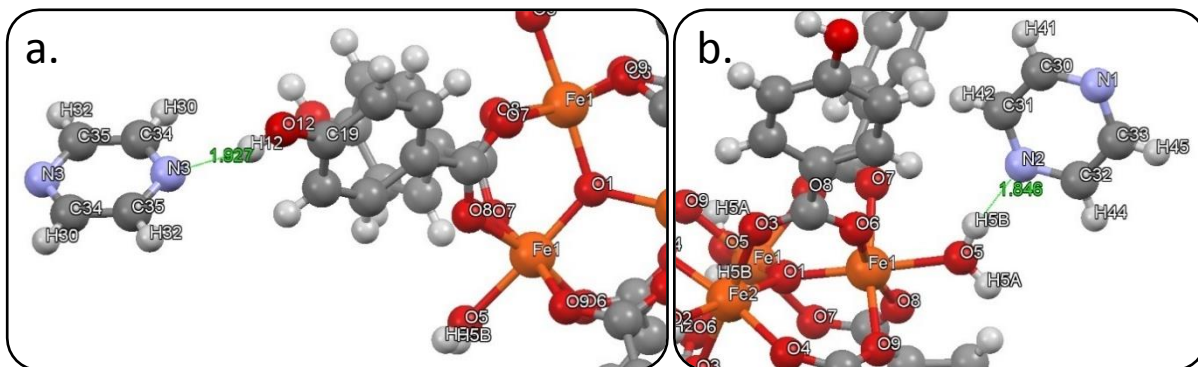
**Figura 24.** Arranjo espacial das unidades trinucleares homometálicas em  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B. A direção do eixo *c* da célula unitária encontra-se perpendicular ao plano da figura. As moléculas de *pyz* e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Imagem gerada pelo software Mercury® a partir do arquivo cif de dados para a estrutura.



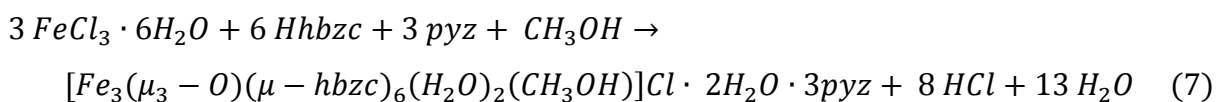
Além da interação iônica entre o cátion complexo e o cloreto, observa-se que B também possui interações não covalentes do tipo ligação de hidrogênio de força moderada, que são mostradas na figura 25. Estas, envolvem o grupo hidroxila de ligante *hbzc* como centro doador e o átomo de nitrogênio da *pyz* como átomo receptor ( $\text{O12-H12}\cdots\text{N3}$ ;  $d = 1,927 \text{ \AA}$ ). A outra ligação de hidrogênio envolve também o átomo de nitrogênio da *pyz* como átomo receptor e o ligante *aqua* como centro doador ( $\text{O5-H5B}\cdots\text{N2}$ ,  $d = 1,846 \text{ \AA}$ ). Apesar da estrutura do oxo-complexo trinuclear possuir o ligante *hbzc*, que possui um anel aromático, não foi observada interação não covalente por empilhamento  $\pi$  em B.



**Figura 25.** Ligações de hidrogênio (linhas verdes) para  $[Fe_3(\mu_3-O)(\mu-hbzc)_6(OH_2)_2(OHCH_3)]Cl \cdot 2H_2O \cdot 3pyz$ , produto B, observadas entre a) a molécula de *pyz* e a hidroxila de *hbzc* e b) a molécula de *pyz* e o ligante *aqua*. Imagem gerada pelo software Mercury® a partir do arquivo cif de dados para a estrutura.



A formação de arcabouços trinucleares do tipo  $[Fe_3(\mu_3-O)(\mu-L_1)_6(L_2)_3]$ , onde  $L_1$  = ligante carboxilato em ponte,  $L_2$  = ligante terminal, são bastante comuns na química do ferro(II/III) e parecem ser um produto importante quando o meio reacional fornece as condições sintéticas adequadas à sua formação, como era o caso do sistema que gerou o produto B. Os grupos carboxilato foram fornecidos ao sistema pela adição do pré-ligante *Hhbzc*, porém, nenhum material de partida empregado na síntese continha o grupo oxo. Segundo a literatura, a presença deste grupo nestes tipos de sistemas está relacionada à condução da síntese na presença de água. A perda do segundo próton da molécula de água coordenada pode levar à formação de uma variedade de oxo-compostos e, dentre estes, pode ocorrer a formação de uma unidade “triangular” com o grupo oxo-centrado, muito importante, em termos estruturais, na formação dos denominados oxo-complexos trinucleares.<sup>25; 27</sup> A equação de reação que rege a formação de B pode ser vista abaixo (equação 7):



A fim de verificar a importância da presença de água no meio reacional, realizou-se outro estudo de variáveis sintéticas na ausência de água como solvente, ou seja, utilizou-se apenas o metanol. Neste caso, ao realizar a mistura da solução metanólica de cloreto de ferro(III) com a solução metanólica de *Hhbzc* e *pyz*, não

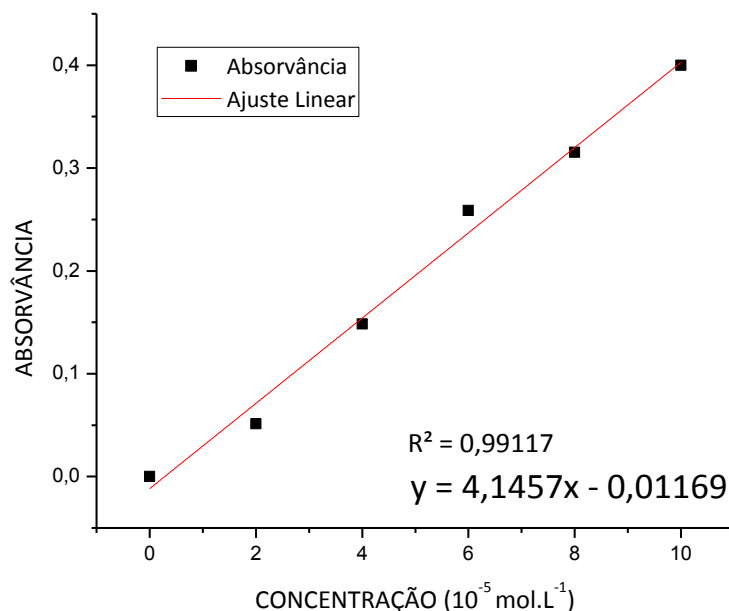
evidenciou-se a ocorrência de reação a partir da análise visual de coloração, ou seja, a solução continuou com coloração amarela e a partir da mistura reacional resultante isolou-se apenas cristais incolores do material de partida *Hhbzc*. O resultado observado corrobora com o que é descrito na literatura, de que o grupo oxo é proveniente da dupla desprotonação da molécula de água. Neste caso, as moléculas de água de hidratação do material de partida de ferro(III),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e a água presente no metanol utilizado na síntese não contribuíram efetivamente na formação do oxo-complexo devido à baixa concentração quando comparada à síntese onde a água é empregada como um dos solventes. É possível inferir, portanto, que a mudança de coloração, de amarelo para castanho, quando utiliza-se o sistema metanol/água como solventes está associado à formação dos oxo-complexos.

### 5.2.2 Análise Elementar e Difractometria de Raios X por Pó (DRXP)

A pureza de B foi verificada pela análise conjunta dos dados de comparação dos difratogramas de DRXP experimental e teórico e dos dados de análise elementar. A dosagem dos teores de metal foi feita a partir da análise colorimétrica da amostra utilizando o sulfato de ferro(III) amoniacal dodecahidratado como padrão para a construção da curva de calibração. A curva e a equação de reta obtida a partir do ajuste linear dos pontos experimentais está apresentada na figura 26.

A partir da equação de reta obtida e a leitura da absorvância da amostra obteve-se uma concentração de  $5,6899 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  que, levando em consideração as diluições realizadas corresponderia à quantidade de substância de 0,28449 mmol de  $\text{Fe}^{3+}$  (0,0159 g de ferro). Uma vez que a quantidade em massa da amostra B utilizada na dosagem colorimétrica foi de 0,1369 g, tem-se que o teor de ferro obtido experimentalmente foi de 11,61 %.

**Figura 26.** Curva de calibração para a dosagem de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B.



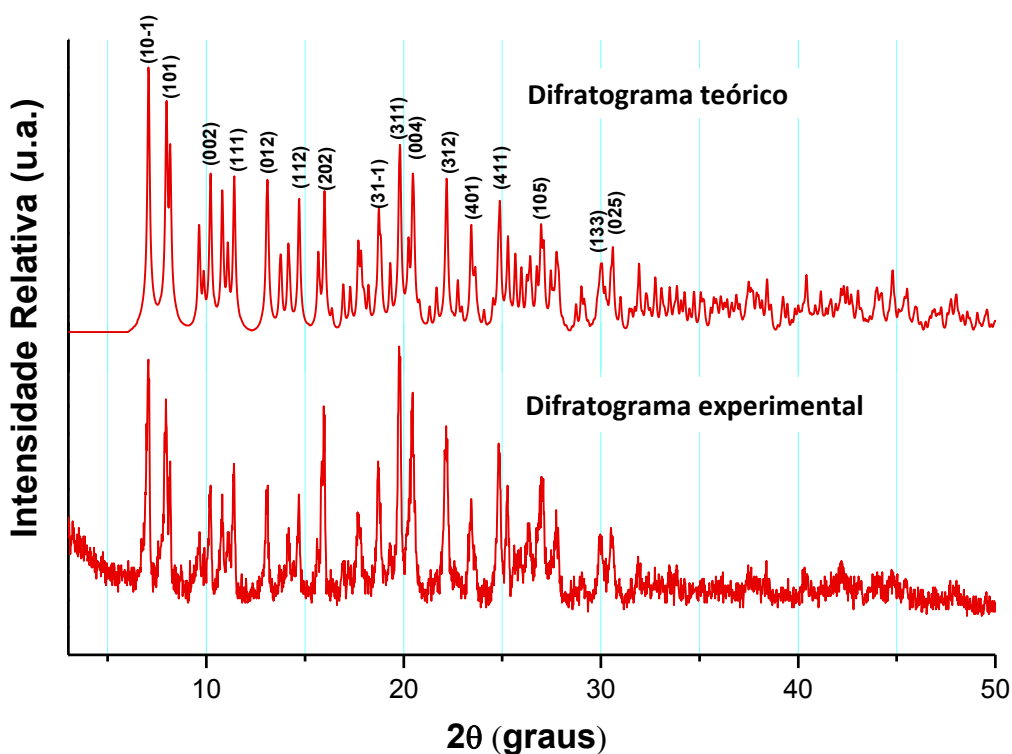
A tabela 11 apresenta os valores teóricos e experimentais tanto do teor de ferro, quanto da análise elementar de CHN para o produto B. Os resultados da dosagem de metal e da análise elementar são muito bons e corroboram com o modelo estrutural obtido por DRXM.

**Tabela 11.** Comparação entre as porcentagens teórica e experimental de ferro, carbono, hidrogênio e nitrogênio para  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B.

Teores (% m/m)	Fe	C	H	N
<b>Calculados para</b> <b><math>[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}</math></b>	11,93	47,34	4,54	5,99
<b>Obtidos para o produto B</b>	11,61	47,21	4,51	5,31

O difratograma por pó registrado para o produto B foi comparado com o difratograma teórico gerado pelo software Mercury<sup>®</sup> a partir dos dados da estrutura refinada de  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$  (figura 27).

**Figura 27.** Comparação entre os difratogramas teórico (gerado pelo software Mercury®) e experimental para  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B.

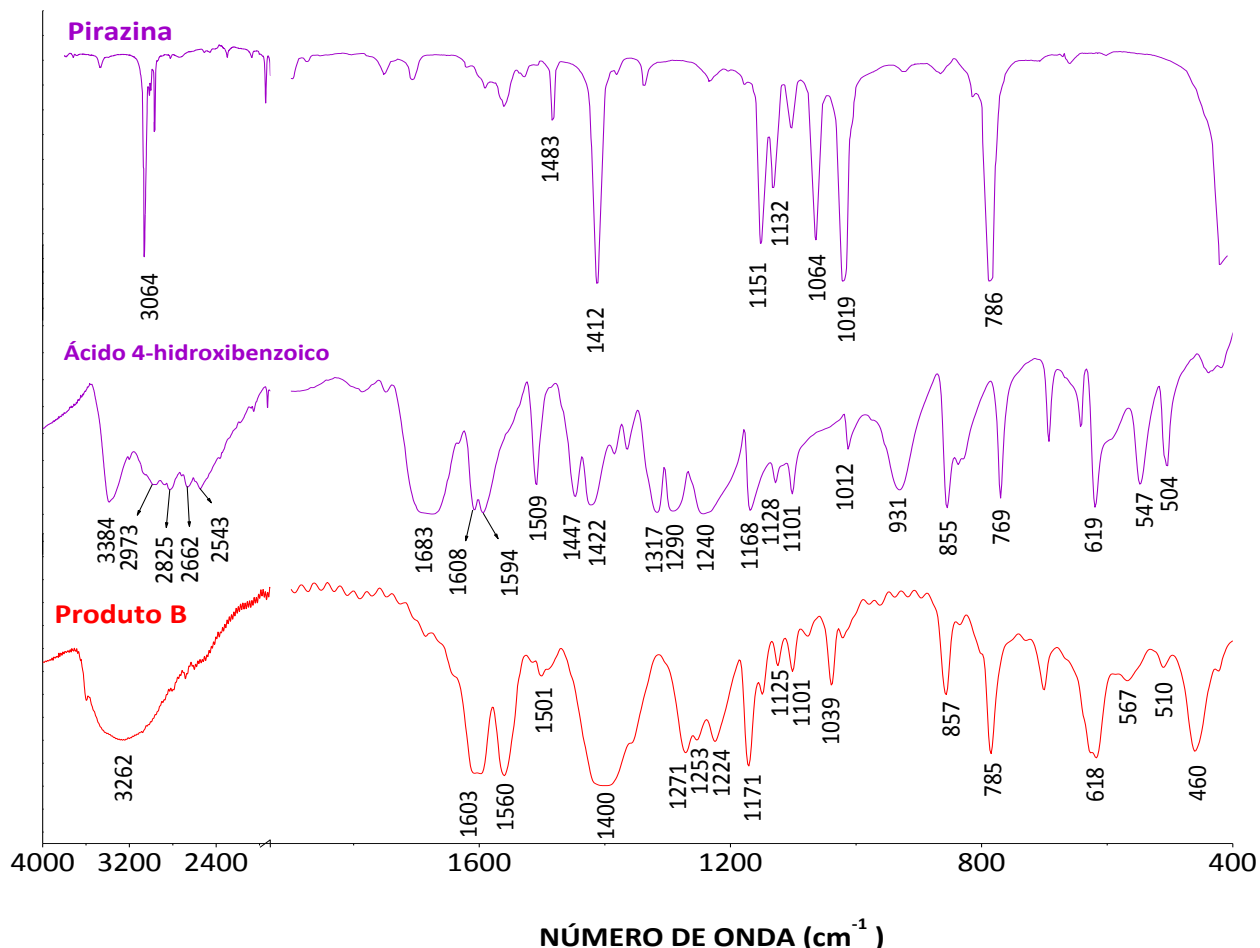


A análise dos resultados obtidos mostra uma boa correlação entre o modelo teórico e os dados experimentais de difração. A relação de alguns dos planos cristalográficos para o qual a lei de Bragg é satisfeita é identificada sobre os picos do difratograma teórico através dos índices de Miller ( $hkl$ ). A boa correlação entre os dados de análise elementar, dosagem de metal e os dados de DRXP suportam que B foi obtido em alto grau de pureza.

### 5.2.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho registrados para o produto B e para os reagentes de partida utilizados na sua síntese são mostrados na figura 28. As atribuições tentativas podem ser vistas na tabela 12.

**Figura 28.** Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B, e para os materiais de partida *Hhbzc* e *pyz*.



No espectro do produto B observa-se uma banda intensa e alargada em  $3262\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento  $\nu(\text{O-H})$  quando em ligação de hidrogênio intermolecular. A banda observada é coerente com a análise estrutural de DRXM, que mostra a presença deste tipo de interação não covalente envolvendo o átomo de nitrogênio (átomo receptor) de moléculas de *pyz* de cristalização e o hidrogênio (átomo doador) do ligante *aqua* ou do grupo hidroxila do ligante *hbzc*.<sup>110</sup>

Assim como no espectro do produto A, é possível identificar, no produto B, a incorporação do ligante *hbzc* a partir da comparação do espectro do ácido com o espectro do produto. Verifica-se que no espectro de *Hhbzc* é bem perceptível o estiramento característico da carbonila,  $\nu(\text{C=O})$ , que aparece em  $1683\text{ cm}^{-1}$ . Para ácidos carboxílicos o estiramento da carbonila geralmente encontra-se em número de onda mais elevado, neste caso, porém, a conjugação com a ligação  $\text{C=C}$  resulta na deslocalização dos elétrons  $\pi$  de ambos os grupos insaturados e a conjugação

envolvendo C=O reduz o caráter de dupla ligação, resultando, portanto, na absorção em menor número de onda. Como era de se esperar, no espectro do produto B a banda de estiramento C=O é ausente, dando lugar ao aparecimento das bandas de estiramento assimétrico do carboxilato,  $\nu_{\text{assimétrico}}(\text{COO})$ , em  $1603 \text{ cm}^{-1}$  e estiramento simétrico do carboxilato,  $\nu_{\text{simétrico}}(\text{COO})$ , em  $1400 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>110</sup> A comparação entre os espectros de *pyz* e de *Hhbzc* mostra que as regiões de absorção para estes dois pré-ligantes são muito semelhantes, o que prejudicou a atribuição precisa das bandas em B que teriam contribuição das moléculas de *pyz* de cristalização.

Na região espectral de baixo número de onda verifica-se o aparecimento de uma banda relacionada à formação de um agregado metálico, a atribuição desta banda está associada ao estiramento assimétrico da unidade  $\text{Fe}_3\text{O}$ ,  $\nu_{\text{assimétrico}}(\text{Fe}_3\text{O})$ , e encontra-se em  $460 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>45; 116; 117</sup>

**Tabela 12.** Atribuições tentativas, em termos de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), para os espectros do produto B, do ácido 4-hidroxibenzoico e da pirazina na região do infravermelho.

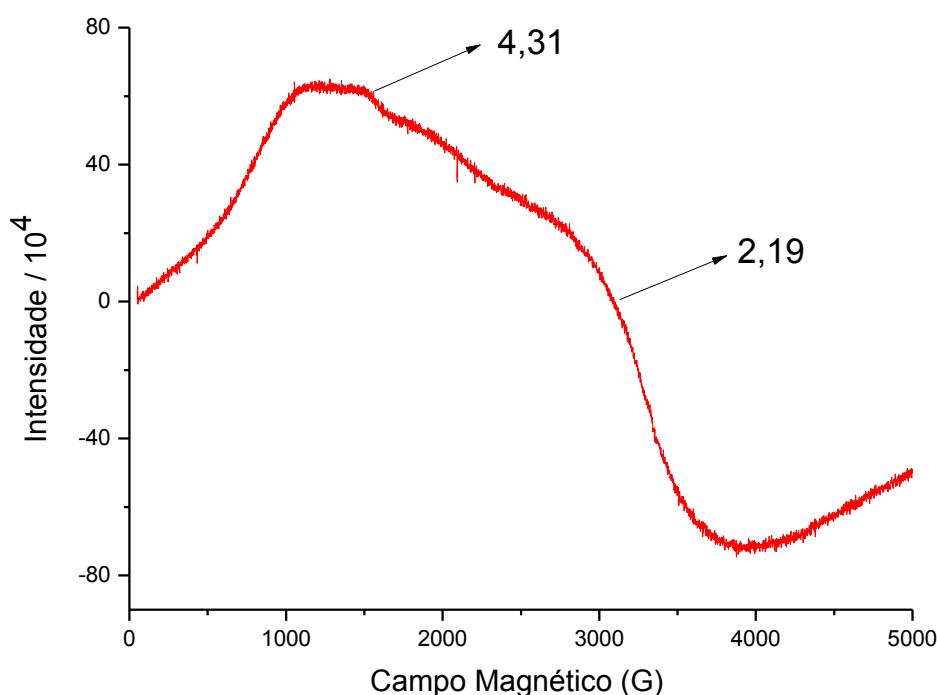
ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS	PRODUTO B	<i>Hhbzc</i>	<i>pyz</i>
$\nu(\text{O-H})$ para dímeros de COOH		3384, 2662, 2543	
$\nu(\text{O-H})$ com ligação de hidrogênio intermolecular	3262		
$\nu(\text{C-H})$ de anel aromático	Banda encoberta	2973, 2825	3064
$\nu(\text{C=O})$ de ácido carboxílico em conjugação com a fenila		1683	
$\nu_{\text{assimétrico}}(\text{COO})$	1603		
$\nu_{\text{simétrico}}(\text{COO})$	1400		
$\nu(\text{CC})$ ou $\nu(\text{CN})$ de anel aromático	1560, 1501, outra(s) banda(s) possivelmente encoberta(s)	1608, 1594, 1509, 1447, 1422	1483, 1412
$\nu(\text{C-O})$	1271, 1253, 1224	1317, 1290, 1240	
$\delta(\text{C-H})$	1171, 1125, 1101, 1039	1168, 1128, 1101, 1012	1151, 1132, 1064, 1019
$\pi(\text{O-H})$	857	931, 855	
$\pi(\text{C-H})$	785	769	786
$\pi(\text{CC})$ do anel aromático	618, 510	619, 547, 504	
$\nu(\text{Fe-O})$	567		
$\nu_{\text{assimétrico}}(\text{Fe}_3\text{O})$	460		

$\nu$  = estiramento;  $\delta$  = deformação angular no plano;  $\pi$  = deformação angular fora do plano.

### 5.2.4 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

O espectro de RPE obtido para B no estado sólido a 77 K é apresentado na figura 29. O resultado mostra que há interação de troca magnética entre os centros de ferro(III) em B, indicado pela banda alargada centrada em  $g = 2,19$ . Este resultado já era esperado, uma vez que na estrutura revelada por DRXM observa-se que os centros paramagnéticos são ligados uns aos outros através de pontes carboxilato e oxo no agregado trinuclear. O sinal em  $g = 4,31$  é característico para o ferro(III) em ambiente rômboico; o que também está em concordância com os dados cristalográficos de comprimentos e ângulos de ligação obtidos para o produto B através da análise por DRXM. O espectro obtido para o sólido pulverizado à temperatura ambiente (não mostrado) é bastante semelhante àquele visto na figura 29. Também foi feita uma tentativa de caracterização do produto B por RPE em sua solução com metanol. Porém, devido à constante dielétrica do solvente, somado ao fato de que o mesmo não foi seco previamente, inviabilizou a obtenção do espectro de ressonância.<sup>118; 119</sup>

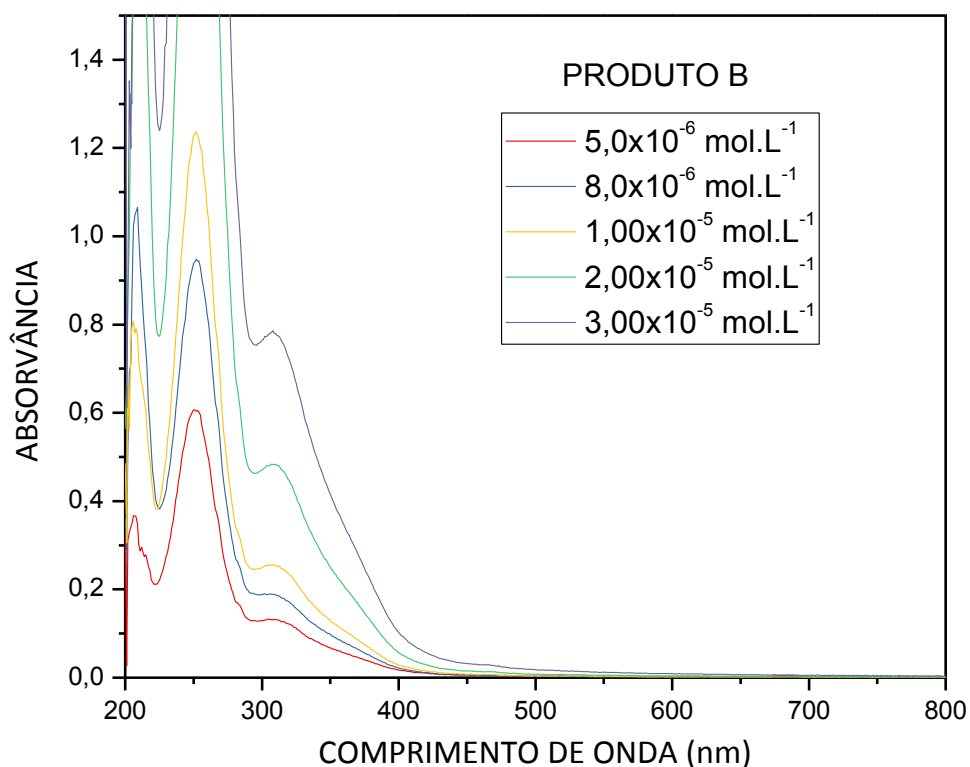
**Figura 29.** Espectro de RPE registrado para  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , produto B (sólido pulverizado, 77).



### 5.2.5 Espectroscopia de absorção da região do ultravioleta-visível (UV/Vis)

O produto B foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV/Vis). Os espectros obtidos para as concentrações de  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $2,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $3,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  estão apresentados na figura 30.

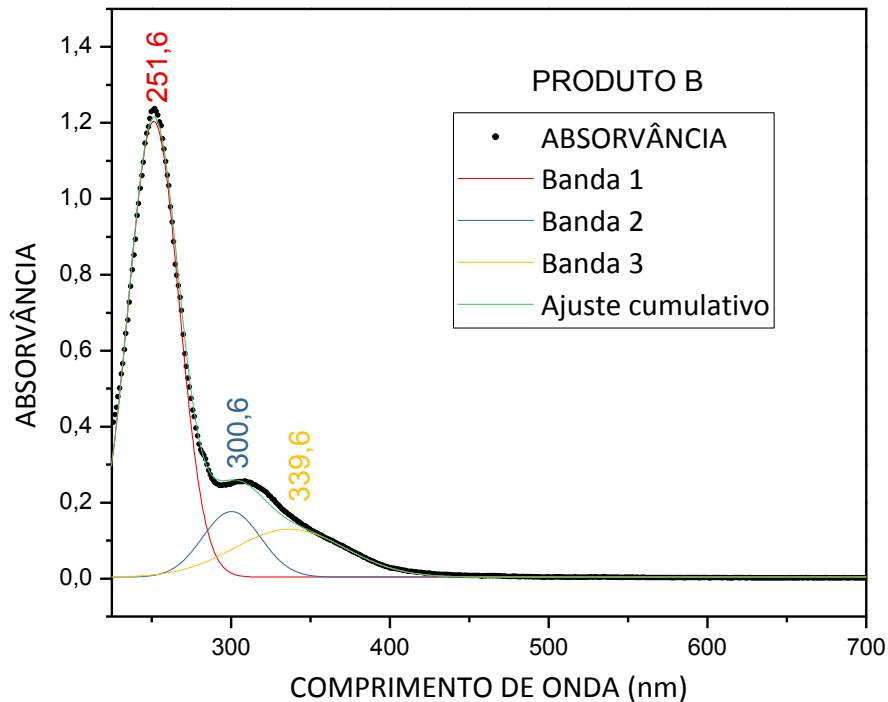
**Figura 30.** Espectros de UV/Vis registrados em diferentes concentrações para o produto B.



A partir dos espectros registrados realizou-se a deconvolução de cada um deles para a determinação do coeficiente de absorvidade molar,  $\epsilon$ . O resultado da deconvolução gerou espectros com as posições das bandas de absorção similares ao que está apresentado na figura 31, para a concentração de  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Figura 31.** Deconvolução do espectro de UV/Vis registrado para B na concentração de  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



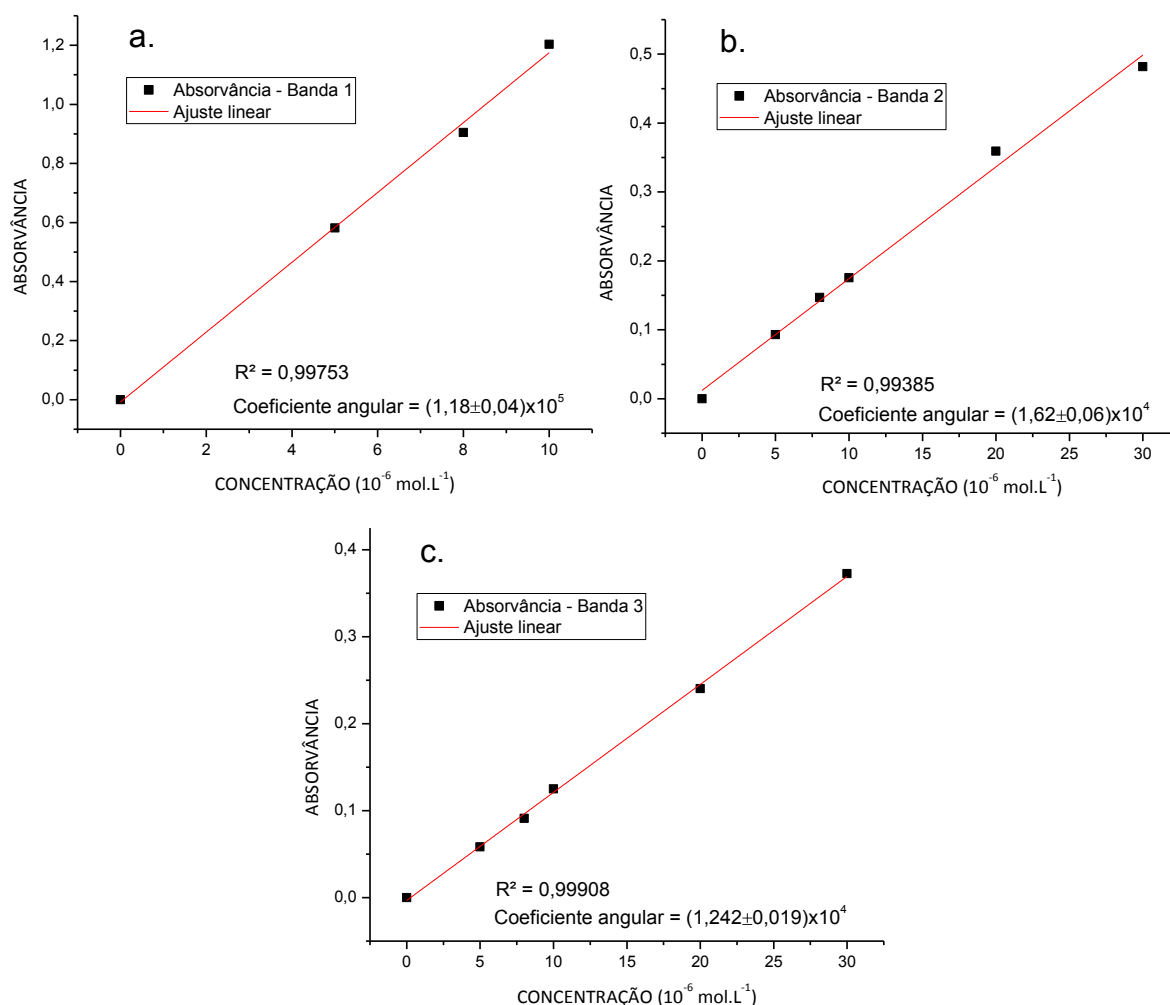
Uma vez que a relação existente entre a absorvância e a concentração pode ser dada pela lei de Beer-Lambert (Equação 8), é possível construir uma curva que relaciona, de forma diretamente proporcional, a absorvância com a concentração da amostra. Na equação 8, tem-se que  $A$  é a absorvância,  $\varepsilon$  é o coeficiente de absortividade molar expresso em  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $c$  é a concentração da amostra em  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $l$  é o caminho ótico em cm.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (8)$$

A cubeta utilizada na análise das amostras tinha caminho ótico de 1 cm. A absortividade molar, portanto, pode ser obtida a partir do coeficiente angular da reta ajustada sobre os pontos da curva que relaciona a absortividade com a concentração.

A figura 32a apresenta a reta obtida para a determinação do coeficiente de absortividade molar para a banda 1, a figura 32b para a banda 2 e a figura 32c para a banda 3.

**Figura 32.** Ajuste linear realizado sobre os pontos de absorvância registrados para o produto B em diferentes concentrações. a) banda 1, b) banda 2 e c) banda 3.



O coeficiente angular da reta para a banda 1 apresentou o valor de  $(1,18 \pm 0,04) \times 10^5$ , portanto a absorvidade molar correspondente será  $\epsilon = (1,18 \pm 0,04) \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Um valor dessa magnitude e a posição da banda de absorção muito provavelmente está relacionada a presença dos grupos cromóforos dos ligantes utilizados na síntese do trinuclear homometálico, em transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ .<sup>120; 121</sup>

Para banda 2 e a banda 3, obteve-se  $\epsilon = (1,62 \pm 0,06) \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  e  $\epsilon = (1,242 \pm 0,019) \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Esses dois valores expressivos estão relacionados à dois tipos diferentes de transições de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM); um pico provavelmente está associado à transição TCLM do grupo oxo para o metal, e o outro, à transição do grupo carboxilato para o metal.<sup>112; 122</sup>

Apesar dos cristais do produto B apresentarem coloração vermelha bem forte, não se identifica a transição do tipo  $d-d$  no visível. A não verificação destas transições eletrônicas deve-se ao fato do  $\text{Fe}^{3+}$  possuir configuração  $d^5$  e o conjunto de ligantes no produto A tornar o complexo *spin* alto. Nessa situação, as transições  $d-d$  são proibidas tanto por *spin* quanto por Laporte. No caso do produto B, portanto, a forte coloração vermelha dos seus cristais é decorrente das transições de transferência de carga dos ligantes para o metal ( $\text{Fe}^{3+}$ ).<sup>112</sup>

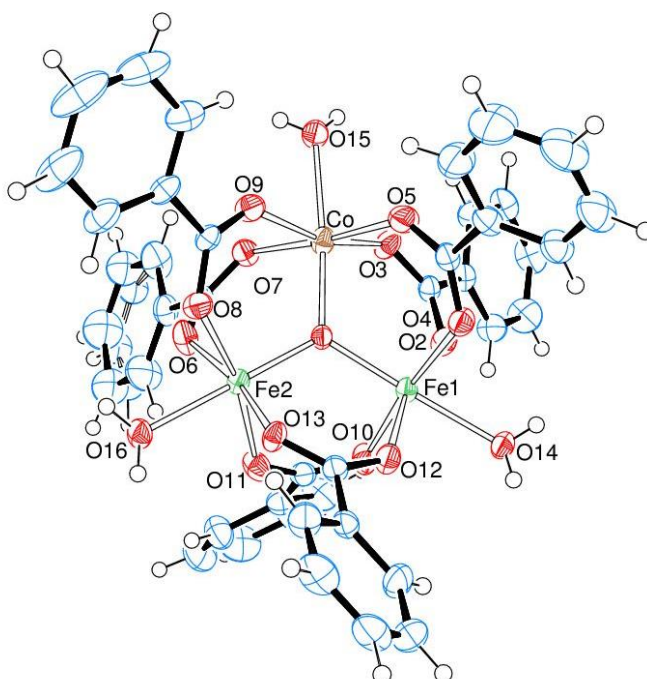
122

### 5.3 CARACTERIZAÇÕES DO PRODUTO C

#### 5.3.1 Difratomia de Raios X por Monocristal (DRXM)

A caracterização estrutural do produto C por DRXM revelou a formação de um oxo-complexo trinuclear heterometálico baseado em ferro(III) e cobalto(II). O oxo-complexo apresenta fórmula molecular  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{bzc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ , cuja representação da estrutura pode ser vista na figura 33.

**Figura 33.** Representação ORTEP com esquema de numeração dos átomos da estrutura molecular do complexo  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{bzc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ , produto C.



A tabela 13 traz os principais dados cristalográficos da determinação e refinamento de C. O cristal pertence ao sistema cristalino triclinico, grupo espacial  $P-1$ , e os valores finais dos índices  $R$  (tabela 13) indicam uma boa correlação entre o modelo estrutural proposto e os dados experimentais. Os parâmetros geométricos selecionados inerentes aos comprimentos e ângulos de ligações são apresentados na tabela 14.

**Tabela 13.** Informações sobre a coleta de dados usados na determinação e refinamento da estrutura do complexo  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{bzc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ , produto C.

Fórmula elementar	$(\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{CoFe}_2\text{O}_{16})$
Massa molar	967,34 g.mol <sup>-1</sup>
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclinico, P-1
Dimensões da célula unitária	$a = 12,6345(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 115,234(2)^\circ$ $b = 13,5901(5) \text{ \AA}$ $\beta = 108,509(2)^\circ$ $c = 15,0485(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 98,077(2)^\circ$
Volume	2098,69(14) Å <sup>3</sup>
Número de fórmulas unitárias na célula (Z)	2
Densidade calculada	1,531 g/cm <sup>3</sup>
F(000)	990
Coeficiente de absorção	1,145 mm <sup>-1</sup>
Temperatura	240(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Forma e cor do cristal	Paralelepípedo, coloração preta
Tamanho do cristal	0,176 x 0,176 x 0,146 mm
Intervalo de $\theta$ para coleta de dados	2,9 a 28,0 °
Intervalos dos índices de Miller	$-16 \leq h \leq 16$ $-17 \leq k \leq 17$ $-19 \leq l \leq 19$
Reflexões coletadas / únicas	119863 / 10118 [ $R_{\text{(int)}} = 0,0847$ ]
Reflexões observadas ( $I > 2\sigma_I$ )	7598
Dados / Parâmetros	10118 / 680
Qualidade do ajuste em $F^2$ (S)	1,043
R observado ( $I > 2\sigma_I$ )	$R_1 = 0,0393$ , $wR_2 = 0,0849$
R (todos os dados)	$R_1 = 0,0658$ ; $wR_2 = 0,0919$

**Tabela 14.** Parâmetros geométricos selecionados para o complexo  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{bzc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ , produto C.

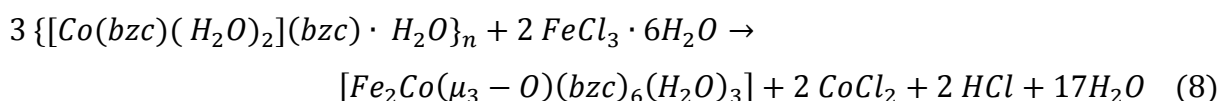
Produto C	Comprimento (Å)	Produto C	Ângulo (°)
Fe1-O1	1,9201±0,0015	O1-Fe1-O2	97,32±0,06
Fe1-O2	2,0231±0,0016	O1-Fe1-O10	93,30±0,07
Fe1-O10	2,0444±0,0016	O2-Fe1-O10	87,25±0,07
Fe1-O12	2,0801±0,0016	O1-Fe1-O12	96,63±0,06
Fe1-O4	2,1033±0,0016	O2-Fe1-O12	165,99±0,06
Fe1-O14	2,1258±0,0017	O1-Fe1-O4	90,64±0,07
Fe2-O1	1,8588±0,0014	O2-Fe1-O4	92,81±0,07
Fe2-O6	2,0069±0,0016	O10-Fe1-O4	174,27±0,07
Fe2-O11	2,0084±0,0017	O12-Fe1-O4	87,92±0,07
Fe2-O8	2,0555±0,0016	O1-Fe1-O14	177,70±0,07
Fe2-O13	2,0693±0,0015	O2-Fe1-O14	82,56±0,07
Fe2-O16	2,1249±0,0017	O10-Fe1-O14	88,99±0,07
Co-O1	1,9026±0,0015	O12-Fe1-O14	83,56±0,07
Co-O3	2,0270±0,0016	O4-Fe1-O14	85,34±0,07
Co-O9	2,0305±0,0016	O1-Co-O3	99,98±0,07
Co-O5	2,0367±0,0016	O1-Co-O9	96,17±0,06
Co-O7	2,1269±0,0016	O3-Co-O9	163,60±0,07
Co-O15	2,1337±0,0018	O1-Co-O5	91,97±0,06
Fe1...Fe2	3,268*	O3-Co-O5	91,55±0,07
Fe1...Co	3,302*	O9-Co-O5	90,75±0,07
Fe2...Co	3,271*	O1-Co-O7	93,50±0,06
----	----	O3-Co-O7	85,46±0,07
----	----	O9-Co-O7	90,73±0,07
----	----	O5-Co-O7	174,15±0,07
----	----	O1-Co-O15	175,14±0,07
----	----	O3-Co-O15	83,86±0,07
----	----	O9-Co-O15	79,87±0,07
----	----	O5-Co-O15	90,89±0,07
----	----	O7-Co-O15	83,80±0,07
----	----	Fe2-O1-Co	120,85±0,08
----	----	Fe2-O1-Fe1	119,69±0,08
----	----	Co-O1-Fe1	119,46±0,07

O átomo marcado como O1 é referente à ponte oxo-centrada

\*Distância gerada pelo software Mercury®

A unidade trinuclear heterometálica em C é neutra, diferente do que foi observado em B, onde houve a formação de um cátion-complexo. Comparando a natureza dos centros paramagnéticos nestas duas estruturas, em C existem dois centros de ferro(III) e um centro de cobalto(II), enquanto que em B existem três centros de ferro(III) e esta diferença foi o fator que levou à formação de um agregado neutro em C. Sendo assim, C é considerado como sendo um complexo de valência mista,

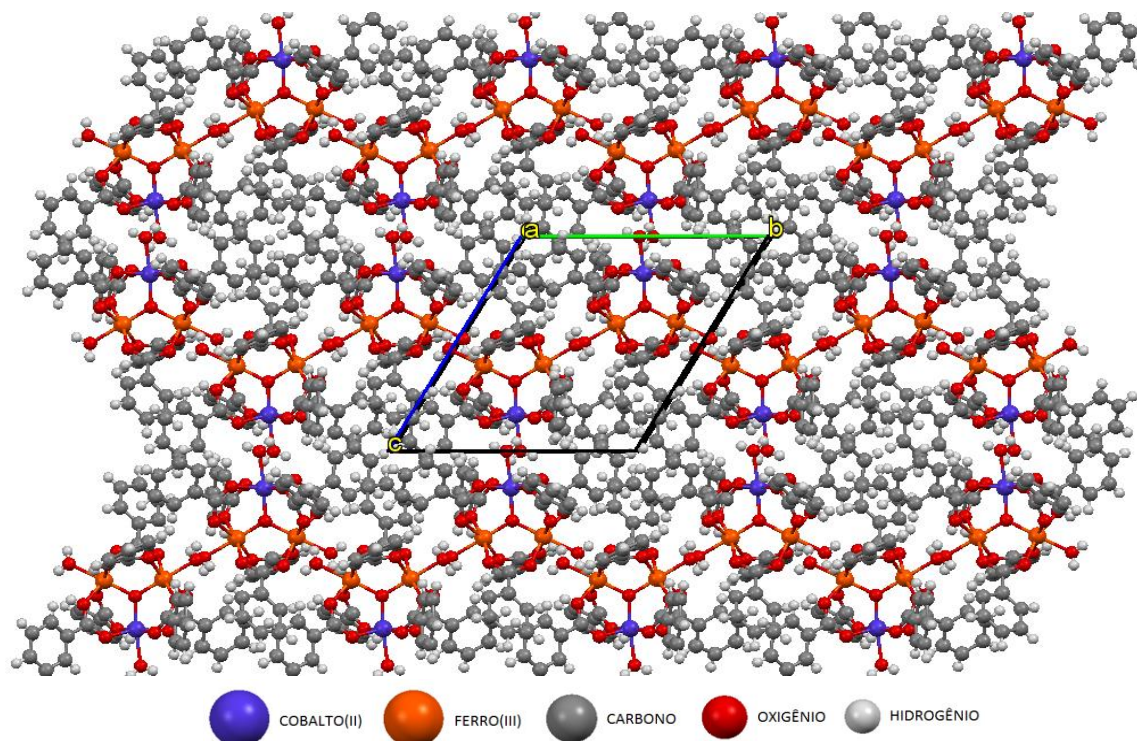
que são aqueles que contêm íons em mais de um estado de oxidação formal em uma mesma unidade molecular.<sup>123</sup> Além da natureza dos centros de coordenação e da presença do ligante *bzc* (ao invés do *hbzc* em B) um outro fator estrutural que difere os produtos B e C é relativo aos ligantes terminais, que em B são o ligante *aqua* e o metanol coordenado e já em C as três posições de coordenação terminais (uma em cada centro metálico) possuem o ligante *aqua*. Outra diferença marcante entre estas duas estruturas reside no fato de que C não possui moléculas de cristalização em seu retículo cristalino. A explicação para a presença do ligante oxo em C é a mesma já discutida para a formação de B, ou seja, este ligante é gerado a partir da água inerente ao sistema estudado. A equação de reação para a formação do produto C pode ser vista abaixo.



A menor variabilidade estrutural em C é um ponto favorável ao seu emprego como bloco construtor na formação de PCs. Outro fator que agrega vantagem à C quanto à esta aplicação é a presença dos centros de coordenação com cargas diferentes entre si ( $Fe^{3+}$  e  $Co^{2+}$ ), o que geralmente leva à uma estrutura que exhibe intervalência pela troca magnética mediada através das pontes oxo e carboxilato em estruturas trinucleares similares.<sup>34; 124; 125; 126; 127</sup> Isto é interessante no que diz respeito à natureza dos pré-ligantes que podem ser usados como interconectores para o crescimento de cadeias poliméricas a partir de C. Nestes casos, o que a literatura mostra é que há a possibilidade do emprego de pré-ligantes com átomos doadores mais macios do que aqueles que podem ser usados no caso da estrutura de B, que contém apenas ferro(III).<sup>15; 128; 129</sup>

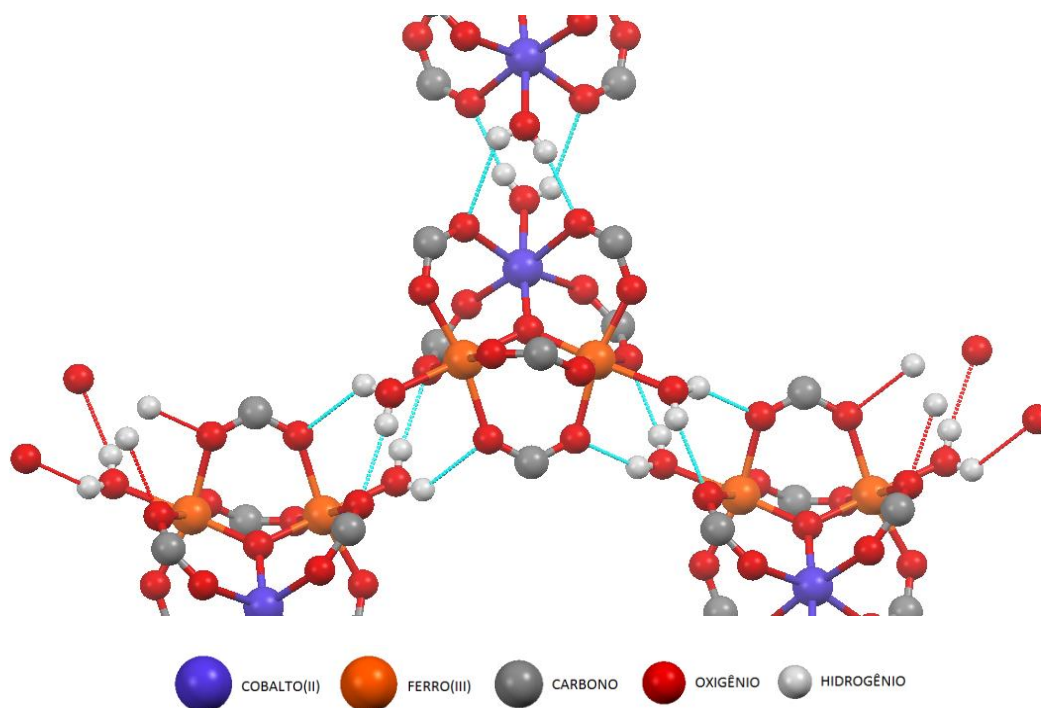
A estrutura estendida do estado sólido para C pode ser vista na figura 34 com a direção do eixo *a* da célula unitária, que também é indicada na figura, perpendicular ao plano da página.

**Figura 34.** Representação esquemática da formação da estrutura estendida do produto C. A direção do eixo *a* da célula unitária encontra-se perpendicular ao plano da página. Imagem gerada pelo software Mercury® a partir do arquivo cif de dados para a estrutura.



A estrutura estendida é mantida pelas interações não covalentes do tipo ligações de hidrogênio e interações de empilhamento  $\pi$  face-aresta, além das interações mais fracas, de Van der Waals, que são inerentes a todo sistema molecular. As ligações de hidrogênio envolvem os ligantes *aqua* terminais (grupo doador) e os átomos de oxigênio (átomo receptor) dos grupos carboxilatos em ponte do complexo trinuclear adjacente. Uma vez que todos os ligantes *aqua* e todos os grupos carboxilato participam destas interações, a figura 35 mostra que cada um dos arcabouços trinucleares está envolvido em 12 ligações de hidrogênio. A força das ligações de hidrogênio em C é considerada como sendo moderada e é baseada nos parâmetros geométricos de ligação, conforme listado na tabela 15.<sup>104; 105</sup>

**Figura 35.** Representação esquemática das ligações de hidrogênio (linhas em ciano) observadas na estrutura do complexo trinuclear heterometálico  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{bzc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ , produto C. Os anéis aromáticos dos carboxilatos foram omitidos para visualização das ligações de hidrogênio com maior clareza. Imagem gerada pelo software Mercury® a partir do arquivo cif de dados para a estrutura.



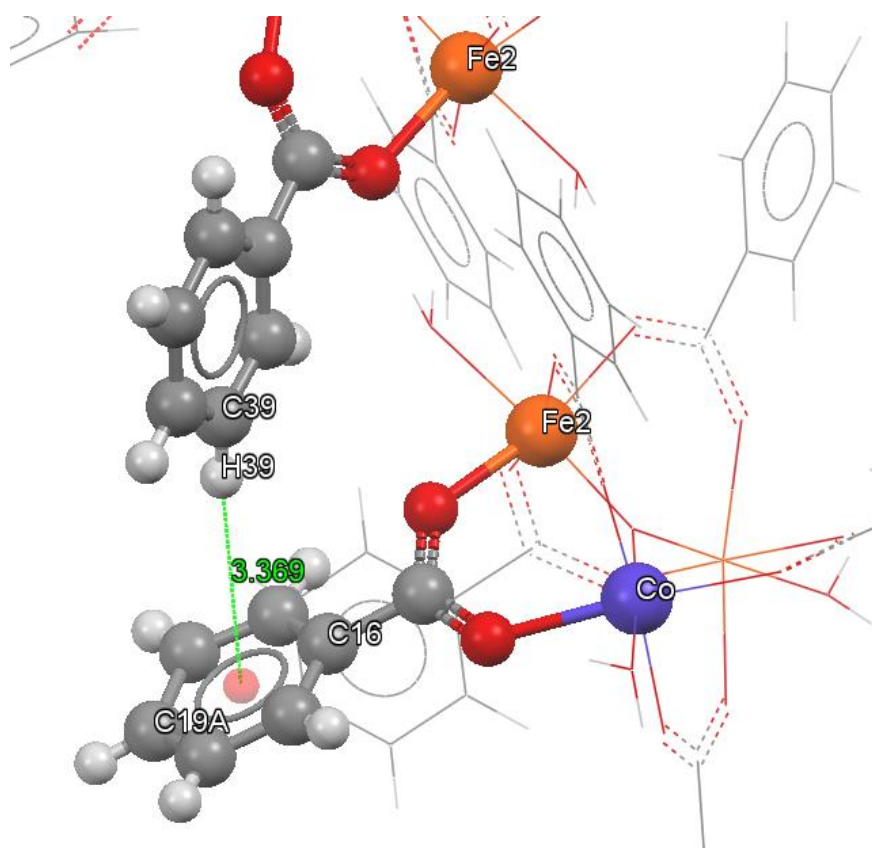
**Tabela 15.** Parâmetros geométricos para as ligações de hidrogênio observadas no produto C.

Ligação de Hidrogênio	Distância O-H (Å)	Distância H...O (Å)	Ângulo O-H...O (°)
O14-H14A...O4	0,82±0,04	2,11±0,04	165±3
O15-H15B...O7	0,82±0,04	2,02±0,04	166±4
O16-H16A...O13	0,90±0,05	1,98±0,05	151±4

O segundo tipo de ligação não covalente em C, como já comentado, é o empilhamento  $\pi$  face-aresta. Esta interação ocorre entre o anel aromático de um grupo *hbz* e o hidrogênio de outro grupo *hbz* de unidades trinucleares adjacentes, como mostrado na figura 36, que mostra a face centroide (C16, C17, C18, C19, C20, C21) que interagindo com o hidrogênio H39 a uma distância de 3,369 Å. A faixa de distância de ligação não covalente centroide-hidrogênio,  $d(\text{C}-\text{H})$ , considerada na literatura para a existência deste tipo de interação está entre 3,3 a 3,8 Å.<sup>130; 131</sup>



**Figura 36.** Empilhamento  $\pi$  face-aresta entre o centroide (C16, C17, C18, C19, C20, C21) e o hidrogênio H39. A linha em verde mostra a distância d(C-H). Imagem gerada pelo software Mercury® a partir do arquivo cif de dados para a estrutura.

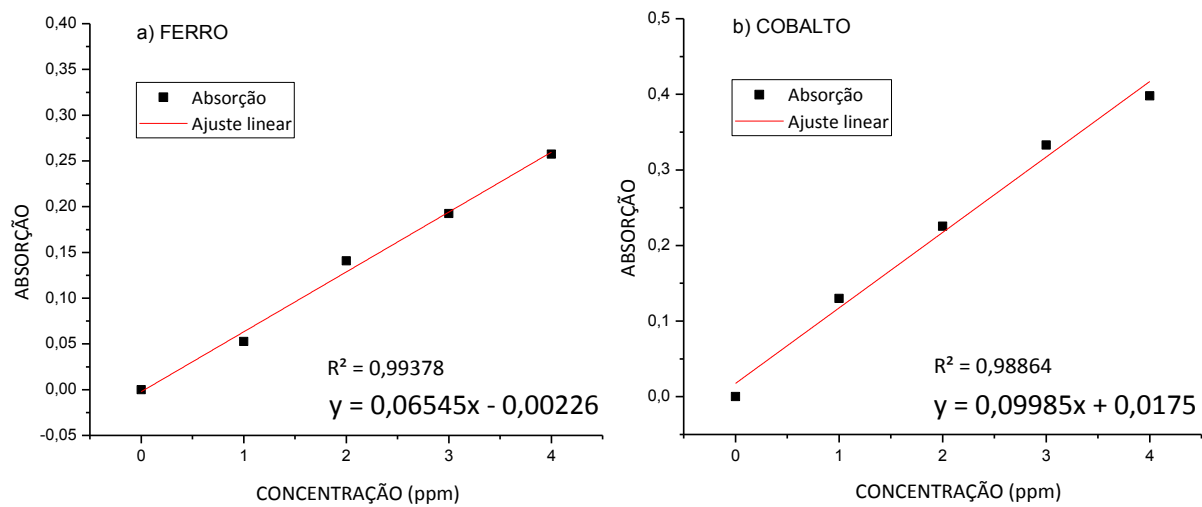


### 5.3.2 Análise Elemental e Difractometria de Raios X por Pó (DRXP)

Com o intuito de verificar a pureza do produto C, este foi submetido à uma análise comparativa entre os difratogramas de raios X por pó teórico e experimental e também a uma comparação entre os teores de metal, carbono e hidrogênio teórico e experimental.

Os teores de ferro e cobalto para o produto C foram determinados a partir da técnica de espectrofotometria de absorção atômica. As curvas de calibração obtidas a partir de soluções padrão dos metais são apresentadas na figura 37.

**Figura 37.** Curvas de calibração para a dosagem de a)  $\text{Fe}^{3+}$  e b)  $\text{Co}^{2+}$  do produto C.



A partir da equação de reta gerada pelas curvas de calibração obteve-se a quantidade em massa de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  presentes na amostra que foi inicialmente digerida em solução ácida. Os teores de ferro e cobalto encontrados são comparados com as porcentagens teóricas esperadas para C, assim como aquelas para carbono e hidrogênio, na tabela 16.

**Tabela 16.** Comparação entre as porcentagens teórica e experimental de ferro, cobalto, carbono e hidrogênio para  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{bzc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ , produto C.

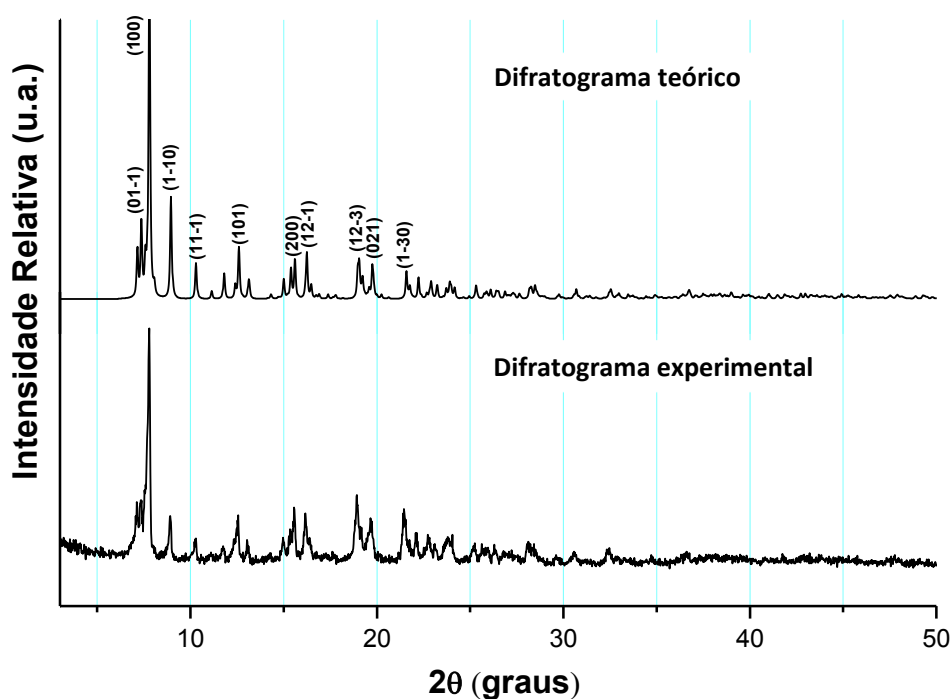
Teores (% m/m)	Fe	Co	C	H
Calculados para $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{bzc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$	11,55	6,09	52,15	3,75
Obtidos para o produto C	10,32	6,77	52,03	3,82

Os maiores erros na análise elementar (~ 10 %) foram observados nas dosagens dos metais, o que pode estar relacionado a algum problema específico com a amostra que foi utilizada na ocasião. No entanto, para as porcentagens de carbono e hidrogênio os erros são menores do que 2 % e estão dentro da faixa de tolerância esperada para a análise.

A figura 38 traz a comparação entre os difratogramas de raios X por pó teórico e experimental para C. A boa correlação entre os dados de análise elementar

e os dados de DRXP teórico e experimental suportam que C foi obtido em alto grau de pureza.

**Figura 38.** Comparação entre os difratogramas teórico (gerado pelo software Mercury®) e experimental para  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{bzc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ , produto C.

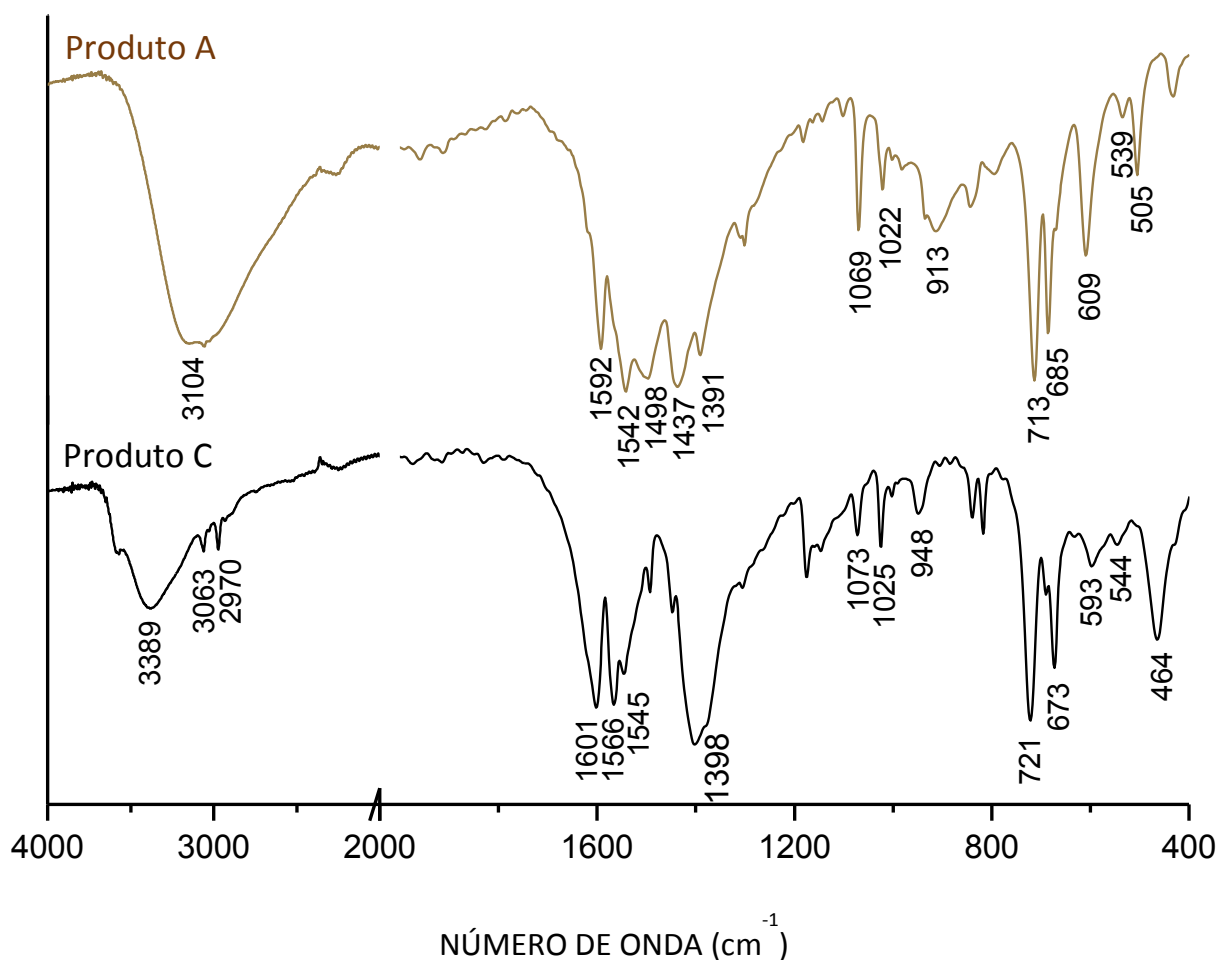


### 5.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros IV registrados para o produto C e para o seu material de partida, o polímero de coordenação  $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (produto A), são mostrados na figura 39.

Assim como observado para o produto A, o espectro de C possui uma banda alargada, centrada em  $3389\text{ cm}^{-1}$ , além de outras duas bandas em região similar ( $3063$  e  $2970\text{ cm}^{-1}$ ), que estão relacionadas à interação não covalente do tipo ligação de hidrogênio na estrutura, de acordo com a análise por DRXM.

**Figura 39.** Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para o produto C e para o seu material de partida, o produto A.



Para o produto C, as bandas que indicam a incorporação do ligante *bzc* foram relacionadas às seguintes atribuições tentativas:  $\nu_{\text{assimétrico}}(\text{COO})$ , em 1566 cm<sup>-1</sup> e estiramento simétrico do carboxilato,  $\nu_{\text{simétrico}}(\text{COO})$ , em 1398 cm<sup>-1</sup>.<sup>110</sup>

A comparação entre o espectro do produto A e do produto C mostra algumas correlações entre bandas como, por exemplo, aquelas relacionadas ao estiramento simétrico e assimétrico do carboxilato, as bandas de deformação angular no plano da ligação C-H, as bandas de deformação angular fora do plano da ligação C-H para anel aromático monossustituído.<sup>110</sup>

Na região espectral de baixo número de onda, a banda associada ao estiramento assimétrico de unidade M<sub>3</sub>O,  $\nu_{\text{assimétrico}}(\text{Fe}_2\text{CoO})$ , encontra-se em 464 cm<sup>-1</sup>, em concordância com o espectro do trinuclear homometálico (Produto B) no qual a

banda correspondente,  $\nu_{\text{assimétrico}}(\text{Fe}_3\text{O})$ , encontra-se em  $460 \text{ cm}^{-1}$ . As atribuições tentativas podem ser verificadas na tabela 17.<sup>45; 116; 117</sup>

**Tabela 17.** Atribuições tentativas das bandas de absorção registradas na região do infravermelho para o produto C, em comparação com aquelas registradas para o produto A.

ATRIBUIÇÕES TENTATIVAS	PRODUTO C	PRODUTO A
<b>Harmônica o estiramento</b>		
<b><math>\nu(\text{C}=\text{O})</math> do ácido carboxílico</b>		
<b><math>\nu(\text{O}-\text{H})</math> para dímeros de COOH</b>		
<b><math>\nu(\text{O}-\text{H})</math> com ligação de hidrogênio intermolecular</b>	3389	3104
<b><math>\nu(\text{C}-\text{H})</math> de anel aromático</b>	3063, 2970	Banda encoberta
<b><math>\nu(\text{C}=\text{O})</math> de ácido carboxílico em conjugação com o grupamento fenila</b>		
<b><math>\nu_{\text{assimétrico}}(\text{COO})</math></b>	1566	1542
<b><math>\nu_{\text{simétrico}}(\text{COO})</math></b>	1398 (banda possivelmente sobreposta à uma das bandas do $\nu(\text{C}=\text{C})$ de anel aromático)	1391
<b><math>\nu(\text{CC})</math> de anel aromático</b>	1601, 1545, outra(s) banda(s) possivelmente encoberta(s)	1592, 1498, 1437
<b><math>\nu(\text{C}-\text{O})</math></b>		
<b><math>\delta(\text{C}-\text{H})</math></b>	1073, 1025	1069, 1022
<b><math>\pi(\text{O}-\text{H})</math></b>	948	913
<b><math>\pi(\text{C}-\text{H})</math> para anel aromático monossustituído</b>	721, 673	713, 685
<b><math>\pi(\text{CC})</math> do anel aromático</b>	544	539
<b><math>\nu(\text{Co}-\text{O})</math> ou <math>\nu(\text{Fe}-\text{O})</math></b>	593, outra(s) banda(s) possivelmente encoberta(s)	609, 505
<b><math>\nu_{\text{assimétrico}}(\text{Fe}_2\text{CoO})</math></b>	464	

$\nu$  = estiramento;  $\delta$  = deformação angular no plano;  $\pi$  = deformação angular fora do plano.

### 5.3.4 Espectroscopia de absorção da região do ultravioleta-visível (UV/Vis)

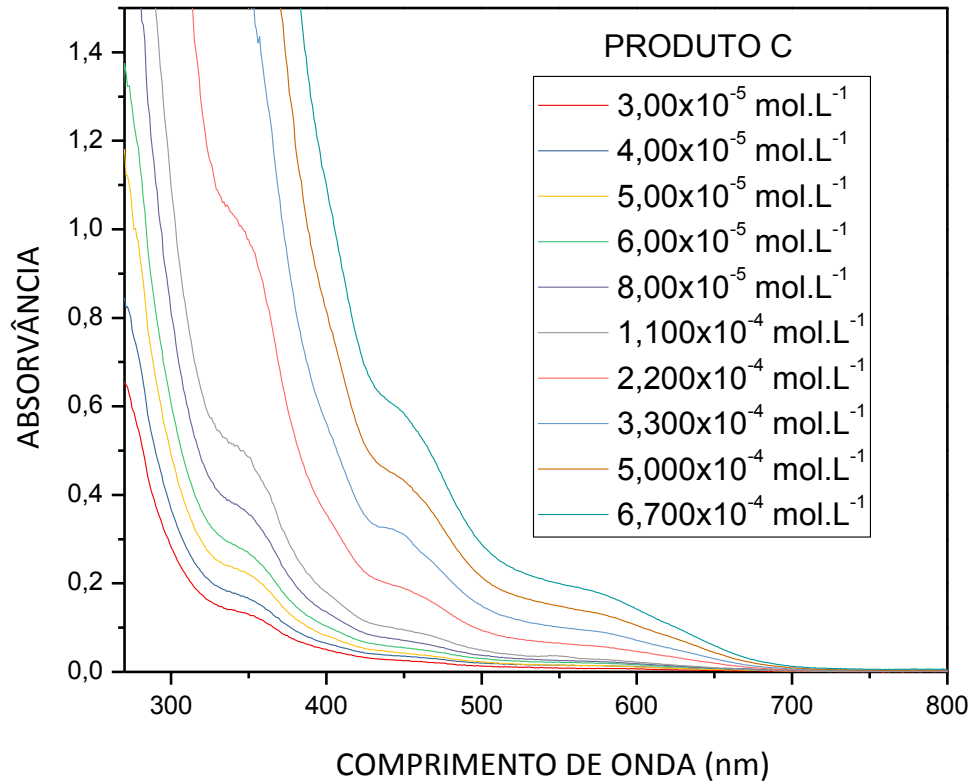
Compostos de valência mista podem sofrer reações de transferência de elétrons interna, um exemplo pioneiro dentro desta química é o complexo de Creutz-Taube. Em complexos deste tipo, a assimetria redox introduz uma perturbação eletrônica no sistema molecular, a partir da qual a oscilação contínua de cargas é promovida.<sup>132; 133</sup>

A transferência de intervalência é um caso particular de transferência de elétrons intramolecular que se manifesta em sistemas moleculares contendo centros redox em diferentes estados de oxidação.<sup>134</sup> Sendo assim, o termo “intervalência” (entre valências) é dito quando um elétron é transferido de um sítio doador (menor estado de oxidação, redutor) para outro aceitador (maior estado de oxidação, oxidante). Interações desta natureza também são chamadas de Transferência de Carga de Intervalência (TCIV) ou Transferência de Carga Metal-Metal (TCMM). Este fenômeno é comum, dentro da química inorgânica, em complexos bi- ou polinucleares de valência mista.<sup>34; 135; 136</sup>

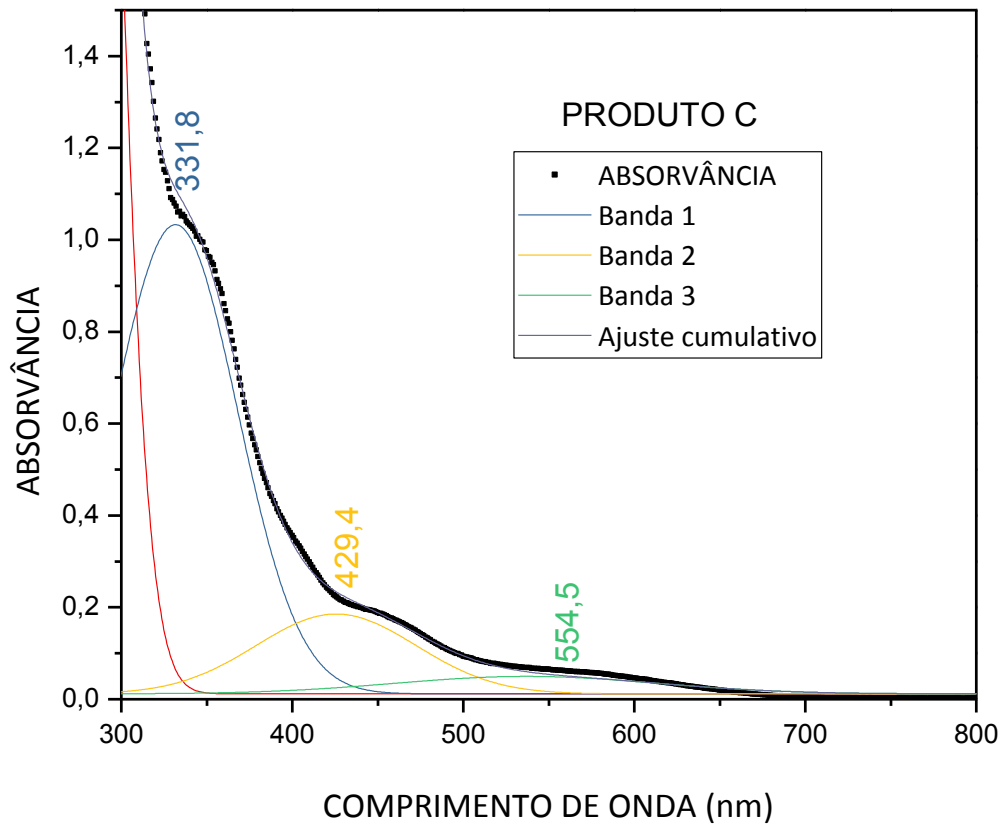
Os sistemas de valência mista são classificados de acordo com a intensidade da interação eletrônica entre os centros metálicos doador e aceitador. Robin e Day propuseram três categorias de sistemas de valência mista. Os complexos que exibem intervalência estão dentro das Classes II ou III de Robin e Day.<sup>137</sup> No entanto, nem sempre esta classificação é inequívoca. Oxo-complexos trinucleares de valência mista semelhantes à C geralmente são classificados como Classe III, ou seja, são considerados sistemas eletronicamente deslocalizados.<sup>20; 138; 139</sup> A interação metal-metal é suficientemente forte nestes complexos para justificar a denominação de *cluster* metálico. A interação eletrônica propaga-se através do(s) ligante(s) em ponte e uma ligação direta metal-metal não é necessária. Isto porque os elétrons *d* do íon metálico estão em orbitais *d<sub>π</sub>* que podem efetivamente se recobrir os orbitais *π* do(s) ligante(s) em ponte, tornando-os deslocalizados entre ambos os centros metálicos através do(s) ligante(s).<sup>140</sup>

O produto C foi analisado por UV-Vis em solução com DMF em diferentes concentrações. Os espectros registrados são mostrados na figura 40. A deconvolução do espectro registrado na concentração de  $2,200 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pode ser vista na figura 41.

**Figura 40.** Espectros de UV/Vis registrados em diferentes concentrações para o produto C.

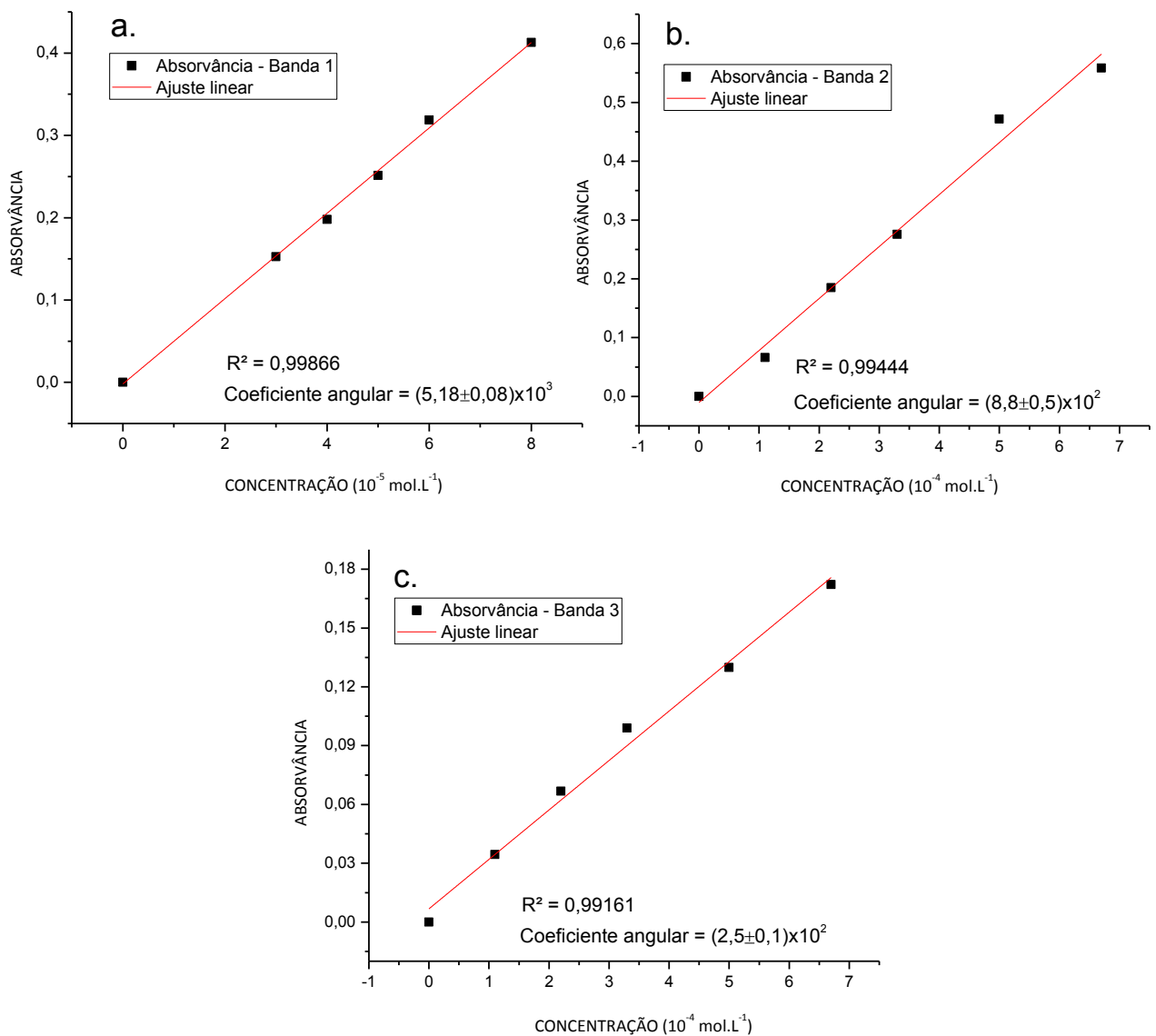


**Figura 41.** Deconvolução do espectro de UV/Vis registrado para C na concentração de  $2,200 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .



Realizando-se o mesmo procedimento descrito na seção 5.2.5, construiu-se uma curva de absorvância em função da concentração das amostras para, a partir do coeficiente angular da reta ajustada, chegar-se aos valores de absorvidade molar para as bandas 1,2 e 3. A figura 42a apresenta a reta obtida para a determinação do coeficiente de absorvidade molar para a banda 1, a figura 42b para a banda 2 e a figura 42c para a banda 3.

**Figura 42.** Ajuste linear realizado sobre os pontos de absorvância do produto C obtidos em diferentes concentrações para a) banda 1, b) banda 2 e c) banda 3.





Os valores de  $\epsilon$  obtidos para as bandas deconvoluídas e as atribuições tentativas são listados na tabela 18.

**Tabela 18.** Parâmetros energéticos e atribuições tentativas para as bandas de absorção deconvoluídas a partir do espectro eletrônico registrado para C.

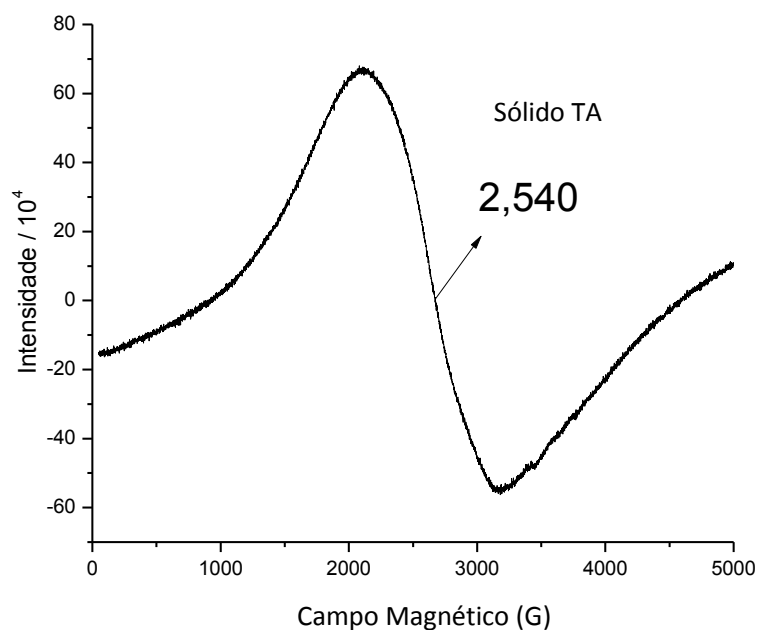
Comprimento de onda (nm)	Energia da absorção (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon$ (L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )	Atribuição tentativa
554,5	18050	250(±10)	$d\pi \rightarrow \pi^* \rightarrow d\pi^*$
429,4	23310	880(±50)	$d\pi \rightarrow \pi^* \rightarrow d\pi^*$
331,8	30211	5180(±80)	$\pi \rightarrow d\pi^*$

As atribuições tentativas mostradas na tabela 18 foram baseadas nos dados discutidos acima e também em relatos que mostram que clusters trinucleares oxo-centrados semelhantes ao produto C, do tipo  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}\}$  e  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\}$ , mostram bandas de intervalência em 15000 e 20000 cm<sup>-1</sup>, regiões similares àquelas observadas para as bandas registradas para o produto C.<sup>20</sup> Com base na literatura as bandas de intervalência em C devem estar relacionadas à transferência de carga que envolve o cobalto(II) como sítio doador e o os dois centros de ferro(III) como sítios aceitadores. A transferência eletrônica envolve os orbitais  $d\pi$  destes metais e também orbitais de mesma simetria nos ligantes que fazem a comunicação eletrônica entre os três centros metálicos. Em complexos onde a interação é muito forte (Classe III de Robin e Day), o elétron ímpar do estado de valência mista está completamente deslocalizado entre os metais e uma evidência disto está nas fortes cores que estes complexos exibem, como a coloração preta dos cristais do produto C.<sup>137</sup> Como não foi encontrada evidência na literatura para a presença de uma terceira banda de transferência eletrônica que envolvessem os dois centros metálicos para espécies trinucleares semelhantes à C, a banda de energia 30211 cm<sup>-1</sup> no espectro de C foi atribuída a uma transição do tipo TCLM e seu valor de absorvidade molar concorda com esta atribuição.<sup>120</sup>

### 5.3.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

O produto C foi submetido à análise por RPE no sólido pulverizado, à temperatura ambiente e à 77 K. A figura 43 mostra o espectro registrado à temperatura ambiente, que é muito semelhante ao registrado à 77 K (não mostrado).

**Figura 43.** Espectro de RPE (banda X) registrado para o produto C à temperatura ambiente.



Quando da discussão sobre a estrutura eletrônica de C, na seção 5.3.4, foi comentado que a transferência eletrônica que leva à intervalência ocorre pela sobreposição de orbitais de simetria  $\pi$  nos metais mediada pelos orbitais de mesma simetria nos ligantes. O resultado da análise por RPE vem de encontro à estas discussões, mostrando que os centros paramagnéticos (de valência mista) em C se comunicam através dos ligantes em ponte.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

O principal objetivo que norteia um trabalho de conclusão de curso é o enriquecimento profissional e acadêmico. Isto se dá pela complementação e solidificação de conhecimentos e conceitos adquiridos durante as diferentes disciplinas cursadas na graduação. Além disso, quando este trabalho envolve a área de pesquisa de novos materiais, pode ainda abrir as portas para um caminho a ser percorrido na pós-graduação. O trabalho com a química inorgânica fundamentou os conceitos aprendidos na graduação e trouxe à tona a oportunidade de adquirir outros que não foram vistos nas disciplinas que foram cursadas. A oportunidade de trabalho com as diferentes caracterizações estruturais e espectroscópicas de compostos de coordenação foi um ganho incontestável de conhecimento, visto que grande parte delas não são vistas na graduação ou são pouquíssimo exploradas. Neste ponto, o presente trabalho cumpriu com a sua principal tarefa.

Em relação aos sistemas estudados, foram sintetizadas e caracterizadas três novas estruturas. Um sistema tratou da síntese de um polímero de coordenação unidimensional baseado em cobalto(II) de fórmula  $\{[\text{Co}(\text{bzc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bzc})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (produto A) que posteriormente foi empregado como material de partida para a preparação do oxo-complexo trinuclear heterometálico de valência mista contendo ferro e cobalto,  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{bzc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ , (produto C). Ainda foi explorado outro sistema que envolveu a síntese e a caracterização do oxo-complexo trinuclear homometálico baseado em ferro(III),  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-hbzc})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OHCH}_3)]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{pyz}$ , (produto B).

A correlação entre os dados de caracterização estrutural e espectroscópica para os três produtos descritos neste trabalho mostra que as metodologias sintéticas utilizadas foram eficientes na obtenção de materiais puros. Os oxo-complexos B e C deverão ser empregados como blocos construtores (*SBU*s) na formação de polímeros de coordenação em processos de automontagem. Como a natureza eletrônica destes dois complexos é bastante distinta, B irá requerer pré-ligantes (interconectores) mais duros para que a polimerização através dos centros de ferro(III) seja eficiente. Já nas reações que irão empregar C, poderão ser empregados pré-ligantes mais macios. Este fator distingue estas duas *SBU*s abre caminho para um estudo comparativo sobre os diferentes tipos de PCs que poderão

ser obtidos. Uma vez que estas *SBU*s não são obtidas em rendimentos altos (B: 30,48 %; C: 26,31 %) a otimização destas sínteses é um trabalho que deverá ser feito futuramente.

É preciso ainda chamar a atenção para a natureza eletrônica do oxo-complexo C. As reações de transferência de elétrons a longa distância são importantes em muitas áreas da química, que vão desde a química bioinorgânica até a química dos dispositivos eletrônicos moleculares. Um processo de transferência de intervalência em uma molécula de valência mista é um modelo natural para uma o entendimento de reações de transferência eletrônica mais complexas. Além disso, a análise da interação eletrônica nesses complexos permite comparar a habilidade de determinados ligantes serem utilizados na formação de estruturas que se comportam como “fios moleculares”. Tais estruturas podem ser estudadas como protótipos de chaves ou interruptores moleculares, que são o primeiro passo para a construção de dispositivos eletrônicos moleculares.<sup>141; 142; 143; 144; 145</sup> Neste sentido, o emprego do produto C como *SBU* na construção de PCs pode seguir com um estudo sobre a habilidade do pré-ligante que será empregado como interconector das unidades trinucleares em permitir que a troca eletrônica ocorra não só dentro da *SBU* mas que se estenda pela rede polimérica como um todo, a fim de produzir polímeros que possam ser empregados como fios moleculares. Exemplos interessantes já foram descritos para unidades metálicas conectadas por cadeias longas.<sup>146; 147; 148</sup>

A caracterização completa dos três produtos também é um trabalho que deverá ser feito para que as estruturas possam ser publicadas. Deverão ser feitas caracterizações por espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer, medidas magnéticas, análises termogravimétricas e também o confronto entre dados teóricos e experimentais, como para a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. Cálculos teóricos também podem ser conduzidos para a estrutura de C visando um melhor entendimento do processo de intervalência que ocorre nesta espécie, que pode ser conseguido pela elucidação dos orbitais moleculares envolvidos na comunicação eletrônica entre os íons metálicos.

## REFERÊNCIAS

- 1 TRIPATHI, S.; SACHAN, S. K.; ANANTHARAMAN, G. Crystal engineering of zinc and cadmium coordination polymers via a mixed-ligand strategy regulated by aromatic rigid/flexible dicarboxylate ancillary ligands and metal ionic radii: Tuning structure, dimension and photoluminescence properties. **Polyhedron**, v. 119, p. 55-70, 2016.
- 2 SEOANE, B. et al. Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 307, Part 2, p. 147-187, 2016.
- 3 STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 933-969, 2012.
- 4 QIU, S.; ZHU, G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 2891-2911, 2009.
- 5 YUTKIN, M. P.; DYBTSEV, D. N.; FEDIN, V. P. Homochiral porous metal-organic coordination polymers: synthesis, structure and functional properties. **Russian Chemical Reviews**, v. 80, n. 11, p. 1009-1034, 2011.
- 6 KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, S. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie International Edition** v. 43, n. 2334-2375, 2004.
- 7 ZHANG, W.-X. et al. Metal cluster-based functional porous coordination polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 263-278, 2015.
- 8 MA, H.-Y. et al. A luminescent zinc–anthracene-ditetrazolate coordination polymer material constructed from [Zn<sub>4</sub>] ring SBU involving in situ ligand synthesis. **Materials Letters**, v. 179, p. 24-26, 2016.
- 9 MUKHERJEE, G.; BIRADHA, K. 1D, 2D and 3D coordination polymers of 1,3-phenylene diisonicotinate with Cu(I)/Cu(II): Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub> building block, anion influence and guest inclusions. **CrystEngComm**, v. 16, n. 22, p. 4701-4705, 2014.
- 10 MUELLER, U. et al. Metal-organic frameworks-prospective industrial applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 7, p. 626-636, 2006.
- 11 KUPPLER, R. J. et al. Potential applications of metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 3042-3066, 2009.

- 12 WENG, H.; YAN, B. Lanthanide coordination polymers for multi-color luminescence and sensing of Fe<sup>3+</sup>. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 63, p. 11-15, 2016.
- 13 KUMAR, P. et al. Coordination polymers: Opportunities and challenges for monitoring volatile organic compounds. **Progress in Polymer Science**, v. 45, p. 102-118, 2015.
- 14 DENG, H. et al. Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 336, n. 6084, p. 1018-1023, 2012.
- 15 SOTNIK, S. A. et al. Heterometallic Coordination Polymers Assembled from Trigonal Trinuclear Fe<sub>2</sub>Ni-Pivalate Blocks and Polypyridine Spacers: Topological Diversity, Sorption, and Catalytic Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 5169-5181, 2015.
- 16 POLUNIN, R. A. et al. Coordination polymers based on trinuclear heterometallic pivalates and polypyridines: Synthesis, structure, sorption and magnetic properties **Inorganica Chimica Acta**, v. 380, p. 201-210, 2012.
- 17 FURUKAWA, H. et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, p. 974-986, 2013.
- 18 NOUAR, F. et al. Supramolecular Building Blocks (SBBs) for the Design and Synthesis of Highly Porous Metal-Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 6, p. 1833-1835, 2008.
- 19 DAI, J.-X. et al. Synthesis and Structures of  $\mu_3$ -Oxo-centered Mixed-valent Trinuclear Iron Complexes with 1-Methyl-imidazole Ligands. **Zeitschrift für Naturforschung B**, v. 62b, n. 9, p. 1117-1122, 2007.
- 20 CANNON, R. D.; WHITE, R. P. Chemical and Physical Properties of Triangular Bridged Metal Complexes. **Progress in Inorganic Chemistry** v. 36, p. 195-298, 1988.
- 21 SEO, J. S. et al. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis. **Nature**, v. 404, n. 6781, p. 982-986, 2000.
- 22 ZHANG, Y.-B.; ZHANG, J.-P. Porous coordination polymers constructed from anisotropic metal-carboxylate-pyridyl clusters. **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 2, p. 405, 2012.
- 23 BACA, S. G. et al. Iron(III)-Pivalate-Based Complexes with Tetranuclear  $\{\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2\}^{8+}$  Cores and N-Donor Ligands: Formation of Cluster and Polymeric Architectures. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2011, n. 3, p. 356-367, 2011.

- 24 ALBORÉS, P.; RENTSCHLER, E. Structural and Magnetic Characterization of a  $\mu$ -1,5-Dicyanamide-Bridged Iron Basic Carboxylate  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_6]$  1D Chain. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 18, p. 7960-7962, 2008.
- 25 COTTON, F. A. et al. **Advanced Inorganic Chemistry**. New York: Wiley-Interscience: 1355 p. 1999.
- 26 YANG, G. Y.; HUANG, D. G. Cluster Compounds. In: (Ed.). **Modern Inorganic Synthetic Chemistry**. 2<sup>nd</sup> Amsterdam: Elsevier, 2017. cap. 9, p.219-246.
- 27 RAJ, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. 31<sup>st</sup> Meerut: Krishna Prakashan, 2014. 1088
- 28 KURTZ, D. M. Oxo- and hydroxo-bridged diiron complexes: a chemical perspective on a biological unit. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 4, p. 585-606, 1990.
- 29 HOLM, R. H. Metal-centered oxygen atom transfer reactions. **Chemical Reviews**, v. 87, n. 6, p. 1401-1449, 1987.
- 30 SANTOS, R. D. S.; JANNUZZI, S. A. V.; FORMIGA, A. L. B. Acetatos homo e heterotrinucleares de ferro: um experimento para o laboratório de química de coordenação. **Química Nova**, v. 33, p. 1815-1820, 2010.
- 31 BACA, S. G. et al. One-Dimensional Manganese Coordination Polymers Composed of Polynuclear Cluster Blocks and Polypyridyl Linkers: Structures and Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 23, p. 11108-11119, 2008.
- 32 WEINLAND, R.; DINKELACKER, P. Über Salze einer Hexaacetato(formiato)-trichrombase. II. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 42, n. 3, p. 3881-3894, 1909.
- 33 FIGGIS, B. N.; ROBERTSON, G. B. Crystal-Molecular Structure and Magnetic Properties of  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . **Nature**, v. 205, p. 694-695, 1965.
- 34 D'ALESSANDRO, D. M.; KEENE, F. R. Intervalence Charge Transfer (IVCT) in Trinuclear and Tetranuclear Complexes of Iron, Ruthenium, and Osmium. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 6, p. 2270-2298, 2006.
- 35 POZZI, C. et al. Chemistry at the protein–mineral interface in L-ferritin assists the assembly of a functional  $(\mu_3\text{-oxo})\text{Tris}[(\mu_2\text{-peroxo})]$  triiron(III) cluster. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 114, n. 10, p. 2580-2585, 2017.
- 36 FARRUSSENG, D.; AGUADO, S.; PINEL, C. Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 41, p. 7502-7513, 2009.

- 37 PATHAK, S. et al. Antimicrobial activity study of a  $\mu_3$ -oxo bridged  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{PhCO}_2)_6(\text{MeOH})_3](\text{NO}_3)(\text{MeOH})_2]$  cluster. **Journal of Molecular Structure**, v. 1147, p. 480-486, 2017.
- 38 PERRY, J. J. T.; PERMAN JA FAU - ZAWOROTKO, M. J.; ZAWOROTKO, M. J. Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 1400-1417, 2009.
- 39 TRANCHEMONTAGNE, D. J. et al. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1257-1283, 2009.
- 40 YAGHI, O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, n. 6941, p. 705-714, 2003.
- 41 FORGAN, R. S.; SAUVAGE, J.-P.; STODDART, J. F. Chemical Topology: Complex Molecular Knots, Links, and Entanglements. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 9, p. 5434-5464, 2011.
- 42 CHAMBRON, J.-C.; MITCHELL, D. K. Chemical Topology: The Ins and Outs of Molecular Structure. **Journal of Chemical Education**, v. 72, n. 12, p. 1059-1064, 1995.
- 43 ZHENG, Y.-Z. et al. A "Star" Antiferromagnet: A Polymeric Iron(III) Acetate That Exhibits Both Spin Frustration and Long-Range Magnetic Ordering. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 32, p. 6076-6080, 2007.
- 44 REN, G. et al. A polyhedron-based metal-organic framework with a reo-e net. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 38, p. 11562-11564, 2012.
- 45 YAZDANBAKHSI, M. et al. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Novel Mixed Bridged Trinuclear Oxo-Centered Iron(III), Chromium(III) Complexes Containing Terminal Unsaturated Carboxylate and Acrylic Acid Dimer Anion Ligands. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 633, n. 8, p. 1193-1198, 2007.
- 46 LYTVYENKO, A. S. et al. Redox-active porous coordination polymer based on trinuclear pivalate: Temperature-dependent crystal rearrangement and redox-behavior. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 223, p. 122-130, 2015.
- 47 B. BLAKE, A. et al. Oxo-centred trinuclear acetate complexes containing mixed-metal clusters. Crystal structure of a chromium(III)iron(III)nickel(II) complex and magnetic properties of a dichromium(III)magnesium(II) complex [double dagger]. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 1, p. 45-50, 1998.



- 48 PANDEY, A. K.; GUPTA, T.; BARANWAL, B. P. Trinuclear, Oxo-Bridged, Mixed-Valence Iron Mercaptocarboxylates. **Transition Metal Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 370-375, 2004.
- 49 DZIOBKOWSKI, C. T.; WROBLESKI, J. T.; BROWN, D. B. Magnetic and spectroscopic properties of  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3$ , L = water or pyridine. Direct observation of the thermal barrier to electron transfer in a mixed-valence complex. **Inorganic Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 679-684, 1981.
- 50 YUTKIN, M. P. et al. Synthesis, structure and magnetic behavior of new 1D metal-organic coordination polymer with  $\text{Fe}_3\text{O}$  core. **Inorganica Chimica Acta**, v. 365, n. 1, p. 513-516, 2011.
- 51 BATTEN, S. R.; NEVILLE, S. M.; TURNER, D. R. **Coordination Polymers: Design, Analysis and Application** 2009. 424.
- 52 BOJESEN, E. D.; IVERSEN, B. B. The chemistry of nucleation. **CrystEngComm**, 2016.
- 53 CARLUCCI, L. et al. Crystallization Behavior of Coordination Polymers. 1. Kinetic and Thermodynamic Features of 1,3-Bis(4-pyridyl)propane/ $\text{MCl}_2$  Systems. **Crystal Growth & Design**, v. 9, n. 12, p. 5024-5034, 2009.
- 54 HULLIGER, J. Chemistry and Crystal Growth. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 33, n. 2, p. 143-162, 1994.
- 55 MILLAR, S. Tips and Tricks for the Lab: Growing Crystals Part 2. 2012. Disponível em: [http://www.chemistryviews.org/details/education/2538901/Tips\\_and\\_Tricks\\_for\\_the\\_Lab\\_Growing\\_Crystals\\_Part\\_2.html](http://www.chemistryviews.org/details/education/2538901/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Growing_Crystals_Part_2.html) >. Acesso em: 09/10/2016.
- 56 JONES, P. G. Crystal growing. **Chemistry in Britain**, v. 17, n. 5, p. 222-225, 1981.
- 57 SPINGLER, B. et al. Some thoughts about the single crystal growth of small molecules. **CrystEngComm**, v. 14, n. 3, p. 751-757, 2012.
- 58 DEMAZEAU, G.; LARGETEAU, A. Hydrothermal/Solvothermal Crystal Growth: an Old but Adaptable Process. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 641, n. 2, p. 159-163, 2015.
- 59 XU, R.; PANG, W.; HUO, Q. **Modern Inorganic Synthetic Chemistry**. Elsevier Science, 2010. ISBN 9780444536006.
- 60 Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2014/518156/fig6/> >. Acesso em: 09/10/2016.

- 61 SMALDONE, R. A. et al. Metal-Organic Frameworks from Edible Natural Products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 46, p. 8630-8634, 2010.
- 62 JANIAK, C. Engineering coordination polymers towards applications. **Dalton Transactions**, n. 14, p. 2781-2804, 2003.
- 63 ZHANG, G. et al. Nonporous homochiral copper-based coordination polymers for enantioselective recognition and electrocatalysis. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 40, p. 31-34, 2014.
- 64 HASEGAWA, S. et al. Three-dimensional porous coordination polymer functionalized with amide groups based on tridentate ligand: selective sorption and catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 9, p. 2607-2614, 2007.
- 65 CZAJA, A. U.; TRUKHAN N FAU - MULLER, U.; MULLER, U. Industrial applications of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 1284-1293, 2009.
- 66 SUH, M. P. et al. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 782-835, 2012.
- 67 THOMAS, K. M. Adsorption and desorption of hydrogen on metal-organic framework materials for storage applications: comparison with other nanoporous materials. **Dalton Transactions**, n. 9, p. 1487-1505, 2009.
- 68 FURUKAWA, H. et al. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 329, n. 5990, p. 424-428, 2010.
- 69 ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, p. 3-14, 2004.
- 70 MAJI, T. K.; KITAGAWA, S. Chemistry of porous coordination polymers. **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 12, p. 2155-2177, 2007.
- 71 KITAGAWA, S.; MATSUDA, R. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 21-24, p. 2490-2509, 2007.
- 72 KACZOROWSKA, M. A.; COOPER, H. J. Electron Induced Dissociation: A Mass Spectrometry Technique for the Structural Analysis of Trinuclear Oxo-Centred Carboxylate-Bridged Iron Complexes. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 21, n. 8, p. 1398-1403, 2010.
- 73 XU, H. et al. A unique white electroluminescent one-dimensional europium(III) coordination polymer. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 9, p. 1893-1903, 2015.

- 74 DA LUZ, L. L. et al. Controlling the energy transfer in lanthanide-organic frameworks for the production of white-light emitting materials. **CrystEngComm**, v. 16, n. 30, p. 6914-6918, 2014.
- 75 NAJAFI, E. et al. Fabrication of an organic light-emitting diode (OLED) from a two-dimensional lead(II) coordination polymer. **Inorganica Chimica Acta**, v. 399, p. 119-125, 2013.
- 76 DANG, S. et al. Luminescent lanthanide metal-organic frameworks with a large SHG response. **Chemical Communications**, v. 48, n. 90, p. 11139-11141, 2012.
- 77 ZHANG, X.-Y. et al. Four chiral Ag(I) complexes with dual chiral components: Effect of positional isomerism, luminescence and SHG response. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 40, p. 97-102, 2014.
- 78 YUAN, G. et al. Structural and luminescence modulation in 8-hydroxyquinolate-based coordination polymers by varying the dicarboxylic acid. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 40, p. 17774-17783, 2015.
- 79 YI, X.-C. et al. Synthesis, structure, luminescence and catalytic properties of cadmium(II) coordination polymers with 9H-carbazole-2,7-dicarboxylic acid. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 9, p. 3691-3697, 2014.
- 80 CHANG, Z. et al. ZnII Coordination Polymers Based on 2,3,6,7-Anthracenetetracarboxylic Acid: Synthesis, Structures, and Luminescence Properties. **Crystal Growth & Design**, v. 9, n. 11, p. 4840-4846, 2009.
- 81 ZSELTVAY, I. I. et al. Preparation and luminescent properties of coordination polymers of terbium and europium with 1,4-bis-(4-methoxycarbonyl-3-hydroxyphenoxy-carbonyl)butane. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 84, n. 10, p. 1994-2000, 2014.
- 82 ALLENDORF, M. D. et al. Luminescent metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1330-1352, 2009.
- 83 MCKINLAY, A. C. et al. BioMOFs: Metal-Organic Frameworks for Biological and Medical Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 36, p. 6260-6266, 2010.
- 84 VALLET-REGÍ, M.; BALAS, F.; ARCOS, D. Mesoporous Materials for Drug Delivery. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 40, p. 7548-7558, 2007.
- 85 MA, Z.; MOULTON, B. Recent advances of discrete coordination complexes and coordination polymers in drug delivery. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 15-16, p. 1623-1641, 2011.

- 86 TAYLOR, K. M. L.; RIETER, W. J.; LIN, W. Manganese-Based Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Magnetic Resonance Imaging. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 44, p. 14358-14359, 2008.
- 87 RIETER, W. J. et al. Nanoscale Metal-Organic Frameworks as Potential Multimodal Contrast Enhancing Agents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 28, p. 9024-9025, 2006.
- 88 LI, S. et al. 3D Energetic Metal-Organic Frameworks: Synthesis and Properties of High Energy Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 52, p. 14031-14035, 2013.
- 89 BUSHUYEV, O. S. et al. Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Safer, Structurally Reinforced Energetics. **Chemistry – A European Journal**, v. 19, n. 5, p. 1706-1711, 2013.
- 90 ZHANG, Q.; SHREEVE, J. N. M. Metal-Organic Frameworks as High Explosives: A New Concept for Energetic Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 10, p. 2540-2542, 2014.
- 91 SUN, L.; CAMPBELL, M. G.; DINCA, M. Electrically Conductive Porous Metal-Organic Frameworks. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, p. 3566-3579, 2016.
- 92 SUN, L. et al. Million-Fold Electrical Conductivity Enhancement in Fe<sub>2</sub>(DEBDC) versus Mn<sub>2</sub>(DEBDC) (E = S, O). **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 19, p. 6164-6167, 2015.
- 93 CHEN, D. et al. Electrical conductivity and electroluminescence of a new anthracene-based metal-organic framework with  $\pi$ -conjugated zigzag chains. **Chemical Communications**, v. 52, n. 10, p. 2019-2022, 2016.
- 94 LYTVYNENKO, A. S. et al. Redox-active porous coordination polymers prepared by trinuclear heterometallic pivalate linking with the redox-active nickel(II) complex: synthesis, structure, magnetic and redox properties, and electrocatalytic activity in organic compound dehalogenation in heterogeneous medium. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 10, p. 4970-4979, 2014.
- 95 SUDIK, A. C. et al. Design, Synthesis, Structure, and Gas (N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub>) Sorption Properties of Porous Metal-Organic Tetrahedral and Heterocuboidal Polyhedra. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 19, p. 7110-7118, 2005.
- 96 ZHANG, Y.-B. et al. Geometry analysis and systematic synthesis of highly porous isorecticular frameworks with a unique topology. **Nature Communications**, v. 3, p. 642, 2012.

- 97 HORCAJADA, P. et al. Metal-Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 36, p. 5974-5978, 2006.
- 98 GOLUBNICHAYA, M. A. et al. New polynuclear cobalt trimethylacetate complexes: synthesis and structure. **Russian Chemical Bulletin**, v. 48, n. 9, p. 1751-1756, 1999.
- 99 **Program APEX2**. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2010. p.
- 100 SHELDRIK, G. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A**, v. 64, n. 1, p. 112-122, 2008.
- 101 JIANG, J.; WEBER, R. T. **ELEXSYS E 500 user's manual - Basic Operations**. Billerica, USA: Bruker BioSpin Corporation 2001.
- 102 WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3. John Wiley & Sons, 2008. 965 ISBN 9783527611683.
- 103 MAHMUDOV, K. T. et al. Non-covalent interactions in the synthesis of coordination compounds: Recent advances. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 345, p. 54-72, 2017.
- 104 STEED, J.; TURNER, D.; WALLACE, K. **Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry**. 1<sup>st</sup>. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. 320
- 105 STEINER, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 1, p. 48-76, 2002.
- 106 STEPANIAN, S. G. et al. Infrared spectra of benzoic acid monomers and dimers in argon matrix. **Vibrational Spectroscopy**, v. 11, n. 2, p. 123-133, 1996.
- 107 BERTOLUCCI, M.; HARRIS, D. **Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy**. New York: Dover Publications, 1989. 576
- 108 TOLSTOROZHEV, G. B. et al. Infrared Spectroscopy of Hydrogen Bonds in Benzoic Acid Derivatives. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 81, n. 1, p. 109-117, 2014.
- 109 BRUNO, G.; RANDACCIO, L. Refinement of the Benzoic Acid Structure at Room Temperature. **Acta Crystallographica section B**, v. 36, p. 1711-1712, 1980.
- 110 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7<sup>th</sup> Wiley, 2005. 512

- 111 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 6<sup>th</sup>. New Jersey: John Wiley, 2009.
- 112 LEVER, A. B. P. **Inorganic Electronic Spectroscopy**. 2<sup>nd</sup> New York: Elsevier Science Publishing Company, 1984. 864
- 113 NEUMAN, N. I. et al. Magnetic Properties of Weakly Exchange-Coupled High Spin Co(II) Ions in Pseudooctahedral Coordination Evaluated by Single Crystal X-Band EPR Spectroscopy and Magnetic Measurements. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 2535-2544, 2014.
- 114 BOČA, R. Zero-field splitting in metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 9, p. 757-815, 2004.
- 115 DATTA, A. et al. A 2-D coordination polymer incorporating cobalt(ii), 2-sulfoterephthalate and the flexible bridging ligand 1,3-di(4-pyridyl)propane. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 2, n. 2, p. 157-163, 2015.
- 116 KIANA, S. et al. Vibrational assignment and structure of trinuclear oxo-centered of basic formate iron(III) and chromium(III) complexes: A density functional theory study. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 130, n. Supplement C, p. 287-294, 2014.
- 117 RAPTOPOULOU, C. P. et al. Salicylaldoxime (H<sub>2</sub>salox) in iron(III) carboxylate chemistry: Synthesis, X-ray crystal structure, spectroscopic characterization and magnetic behavior of trinuclear oxo-centered complexes. **Polyhedron**, v. 24, n. 5, p. 711-721, 2005.
- 118 RODRÍGUEZ, F.; MORENO, M. Characterization of FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> and FeBr<sub>4</sub><sup>-</sup> in solution by means of e.p.r. **Transition Metal Chemistry**, v. 10, n. 9, p. 351-353, 1985.
- 119 FISHER, K.; NEWTON, W. E.; LOWE, D. J. Electron Paramagnetic Resonance Analysis of Different Azotobacter vinelandii Nitrogenase MoFe-Protein Conformations Generated during Enzyme Turnover: Evidence for S = 3/2 Spin States from Reduced MoFe-Protein Intermediates. **Biochemistry**, v. 40, n. 11, p. 3333-3339, 2001.
- 120 FARIAS, R. F. **Química de Coordenação**. 2<sup>a</sup> ed. Campinas: Editora Átomo, 2009.
- 121 PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 4<sup>th</sup> Belmont: Books/Cole, 2009. 752
- 122 MIESSLER, G. L.; TARR, D. A. **Inorganic Chemistry**. 3<sup>rd</sup> Prentice Hall, 2003. 720
- 123 BROWN, D. B. **Mixed-valence compounds: theory and applications in chemistry, physics, geology, and biology**. D. Reidel, 1980. 519

- 124 SATO, T.; AMBE, F. An Oxo-Centered Trinuclear Cobalt(II)–Diiron(III) Acetate–Aqua Complex. **Acta Crystallographica**, v. 52, p. 3005-3007, 1996.
- 125 AFROJ, D.; YAMAUCHI, T.; KATADA, M. Synthesis and Mössbauer spectroscopy of oxo-centered mixed-valence trinuclear iron fumarate and iron malonate complexes. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 255, n. 3, p. 407-412, 2003.
- 126 GLOVER, S. D.; KUBIAK, C. P. Persistence of the Three-State Description of Mixed Valency at the Localized-to-Delocalized Transition. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 22, p. 8721-8731, 2011.
- 127 OVERGAARD, J. et al. Electron Density Distributions of Redox Active Mixed Valence Carboxylate Bridged Trinuclear Iron Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 36, p. 11088-11099, 2003.
- 128 ROBIN, A. Y.; FROMM, K. M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 15–16, p. 2127-2157, 2006.
- 129 POLUNIN, R. A. et al. Structural Flexibility and Sorption Properties of 2D Porous Coordination Polymers Constructed from Trinuclear Heterometallic Pivalates and 4,4'-Bipyridine. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2011, n. 32, p. 4985-4992, 2011.
- 130 JANIÁK, C. A critical account on  $\pi$ - $\pi$  stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 21, p. 3885-3896, 2000.
- 131 SHEN, M.-J. et al. Substrate-induced adjustment of “slipped”  $\pi$  -  $\pi$  stacking: en route to obtain 1D sandwich chain and higher order self-assembly supramolecular structures in solid state. **Supramolecular Chemistry**, v. 29, n. 1, p. 24-31, 2017.
- 132 CREUTZ, C.; TAUBE, H. Direct approach to measuring the Franck-Condon barrier to electron transfer between metal ions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 91, n. 14, p. 3988-3989, 1969.
- 133 Binuclear complexes of ruthenium amines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 95, n. 4, p. 1086-1094, 1973.
- 134 ROCHA, R. C.; TOMA, H. E. Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. **Química Nova**, v. 25, p. 624-638, 2002.
- 135 BARANWAL, B. P.; GUPTA, T. Synthesis and Physico-Chemical Studies on Iron(II,III,III) and Cobalt(II) Thiocarboxylates. **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, v. 34, n. 10, p. 1737-1754, 2004.

- 136 DOMINGO, A. et al. Electronic reorganization triggered by electron transfer: The intervalence charge transfer of a  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  bimetallic complex. **Journal of Computational Chemistry**, v. 36, n. 11, p. 861-869, 2015.
- 137 ROBIN, M. B.; DAY, P. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. In: EMELÉUS, H. J. e SHARPE, A. G. (Ed.). **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**: Academic Press, v.10, 1968. p.247-422.
- 138 CREUTZ, C. Mixed Valence Complexes of  $d^5$ - $d^6$  Metal Centers. **Progress in Inorganic Chemistry**, v. 30, p. 1-73, 1983.
- 139 WARD, M. D. Metal-metal interactions in binuclear complexes exhibiting mixed-valency; molecular wires and switches. **Chemical Society Reviews**, v. 24, p. 121-134, 1995.
- 140 ALEXIOU, A. D. P.; DOVIDAUSKAS, S.; TOMA, H. E. Propriedades e aplicações de clusters trinucleares de carboxilatos de rutênio. **Química Nova**, v. 23, p. 785-793, 2000.
- 141 YING, J.-W. et al. Study of small oligomers based on  $\text{Ru}_2(\text{DMBA})_4$  and meta-phenylene diethynylene. **Journal of Organometallic Chemistry**, p. 1-6, 2017.
- 142 MAEDA, H.; SAKAMOTO, R.; NISHIHARA, H. Interfacial synthesis of electrofunctional coordination nanowires and nanosheets of bis(terpyridine) complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 346, n. Supplement C, p. 139-149, 2017.
- 143 SAKAMOTO, R. Bottom-up Creation of Functional Low-Dimensional Materials Based on Metal Complexes. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 90, n. 3, p. 272-278, 2017.
- 144 LO, W.-Y. et al. Beyond Molecular Wires: Design Molecular Electronic Functions Based on Dipolar Effect. **Accounts of Chemical Research**, v. 49, n. 9, p. 1852-1863, 2016.
- 145 FARRAN, R. et al. Photoelectrochemical behavior of multimetallic assemblies based on  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -terpyridine building block:  $[\text{Ru}(\text{II})-\text{M}-\text{Ru}(\text{II})]^{n+}$  in solution and  $[\text{Ru}(\text{II})-\text{M}]^{n+}$  dyad anchored on ITO (M = Co(III), Fe(II)). **Inorganica Chimica Acta**, v. 454, p. 197-207, 2016.
- 146 BISSELL, R. A. et al. Molecular fluorescent signalling with 'fluor-spacer-receptor' systems: approaches to sensing and switching devices via supramolecular photophysics. **Chemical Society Reviews**, v. 21, n. 3, p. 187-195, 1992.
- 147 DE COLA, L. et al. Photoinduced energy and electron transfer processes in supramolecular species, tris(bipyridine) complexes of ruthenium(II)/osmium(II),



Ru(II)/Ru(III), Os(II)/Os(III), and Ru(II)/Os(III) separated by a rigid spacer. **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 23, p. 5228-5238, 1993.

148

HARRIMAN, A.; ZIESSEL, R. Building photoactive molecular-scale wires. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 171, n. Supplement C, p. 331-339, 1998.