



**Polímeros de coordenação e complexos de cobre(II)  
derivados de aminoálcoois e de ácidos carboxílicos  
aromáticos: síntese, características estruturais e  
aplicações**

**Sara Sofia Patrício Dias**

Dissertação para obtenção de grau de Mestre em  
**Química**

Orientador: Doutor Alexander Kirillov

**Júri**

Presidente: Doutora Maria Matilde Soares Duarte Marques

Orientador: Doutor Alexander Kirillov

Vogais: Doutora Maria Fernanda do Nascimento Neves de Carvalho

Doutora Maria Teresa Nogueira Leal da Silva Duarte

**Novembro de 2014**



**TÉCNICO**  
LISBOA

**Polímeros de coordenação e complexos de cobre(II) derivados de aminoálcoois e de ácidos carboxílicos aromáticos: síntese, características estruturais e aplicações**

Sara Sofia Patrício Dias

*Aos meus pais*

*Ao meu filho*

*Ao meu irmão e sobrinhos*

## **Agradecimentos**

A realização deste trabalho não teria sido possível sem a contribuição de algumas pessoas que estiveram sempre presentes em todo o processo de elaboração do presente trabalho. A todas elas, o meu agradecimento sincero. Ao Professor Doutor Alexander Kirillov pela orientação científica ao longo da realização deste trabalho. À Doutora Vânia André pela realização dos estudos de difracção de raios-X dos monocristais, à Doutora Julia Klak pelos estudos magnéticos efectuados e à Doutora Marina Kirillova pelos estudos catalíticos efectuados a respeito da oxidação de alcanos.

Ao Centro de Química Estrutural (CQE) por me ter disponibilizado todas as condições e recursos necessários à realização deste trabalho. Ao Grupo II do CQE pela disponibilidade de aparelhos, nomeadamente, espectrofotómetro de infravermelhos (IV), espectrofotómetro de ultravioleta (UV), banho de ultrasons e rotavapor. Ao laboratório de análises do Instituto Superior Técnico (IST) pela realização das análises elementares de todos os compostos sintetizados.

À Doutora Conceição Oliveira e à aluna de Mestrado Ana Dias pela disponibilidade em realizar os espectros de massa de todos os compostos apresentados na tese. À Professora Doutora Fernanda Carvalho pelo apoio técnico prestado, transmissão de conhecimento e amizade. À Doutora Carla Santos e às Mestres Catarina Sousa, Alexandra Roseiro e Leonor Côrte-Real pela amizade e momentos de boa disposição.

Agradeço a atribuição da bolsa de investigação para licenciado integrada no projecto PTDC/QUI-QUI/121526/2010 (RD/0179) *Redes Heterometálo-Orgânicas: Materiais Inteligentes para Aplicações Avançadas* à FCT-Fundação para a Ciência e Tecnologia, no âmbito da qual foram desenvolvidas as seguintes tarefas do projecto global:

- tarefa nº 1 – síntese por *self-assembly*,
- tarefa n.º 4 – propriedades magnéticas,
- tarefa n.º 5 – oxidação catalítica suave do ciclohexano.

A todos os que, por algum motivo, se cruzaram e que deram algum contributo durante a realização deste trabalho, os meus mais profundos e sinceros agradecimentos.

## Resumo

Este trabalho descreve a síntese aquosa por *self-assembly* e as aplicações de oito novos compostos, nomeadamente,  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dmea})_2(\mu\text{-nda})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hmdea})_2(\mu\text{-nda})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbdea})_2(\mu\text{-nda})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{etda})_2(\mu\text{-nda})] \cdot \text{nda} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-H}_3\text{bis-tris})_2(\mu_2\text{-Hhpa})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**),  $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-H}_2\text{tea})_2(\mu_2\text{-hpa})(\mu_3\text{-hpa})]_n$  (**6**),  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-H}_2\text{etda})(\mu_5\text{-H}_2\text{etda})(\text{sal})_2]_n \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**7**) e  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-Hetda})_2(\text{Hpmal})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  (**8**) derivados de vários aminoálcoois [*N,N'*-dimetiletanolamina (Hdmea), *N*-metildietanolamina (H<sub>2</sub>mdea), *N*-butildietanolamina (H<sub>2</sub>bdea), *N,N,N',N'*-tetrakis(2-hidroxietil)etilenodiamina (H<sub>4</sub>etda), bis(2-hidroxietil)amino-tris(hidroxiometil)metano (H<sub>5</sub>bis-tris) ou trietanolamina (H<sub>3</sub>tea)] e do ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (H<sub>2</sub>nda), ácido homoftálico (H<sub>2</sub>hpa), ácido salicílico (H<sub>2</sub>sal) ou ácido fenilmalónico (H<sub>2</sub>pmal). Os compostos obtidos foram caracterizados pela espectroscopia de IV, ESI-MS(±) e pelas análises termogravimétrica, elemental e difracção de raios-X de monocristal.

A elucidação estrutural dos compostos permitiu concluir que: **1–3** são polímeros de coordenação 1D constituídos pelos dímeros de cobre(II) e pelo ligando  $\mu\text{-nda}$ , **4** é um dímero (0D) composto por dois fragmentos  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{etda})]^{2+}$  interligados por  $\mu\text{-nda}$ , **5** é um trímero (0D) com núcleo simétrico  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-COO})_2]$ , **6** é um polímero de coordenação 1D em forma de *zigzag* com núcleo assimétrico  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3(\mu\text{-COO})_2]$ , **7** é um polímero de coordenação 1D com um núcleo cubano com uma abertura  $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-O})(\mu_3\text{-O})_3]$  e **8** é um tetrâmero (0D) com núcleo cubano  $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2]$  com abertura dupla.

Um intenso padrão de ligações intermoleculares por pontes de hidrogénio (O–H $\cdots$ O) permitiu a extensão das estruturas em redes supramoleculares distintas [1D  $\rightarrow$  3D (**1**, **2**, **7**), 1D  $\rightarrow$  2D (**3**, **6**) e 0D  $\rightarrow$  3D (**4**, **5**, **8**)]. A sua análise topológica foi efectuada, dando origem a topologias raras (**1**, **3**, **5** e **6**) ou até mesmo não reportadas até à data (**2**, **4**, **7** e **8**). Os estudos de susceptibilidade magnética de **1–3** indicaram um acoplamento antiferromagnético forte entre os iões Cu das unidades Cu<sub>2</sub> através das pontes  $\mu\text{-alcoxo}$  [ $J = -470(2)$ ,  $-100(2)$ , e  $-590(1)$  cm<sup>-1</sup>, respectivamente] e acoplamento ferromagnético predominante [ $J = 39.1(1)$  e  $29.5(1)$  cm<sup>-1</sup>, respectivamente] nos trimeros de cobre(II) ligados por pontes mistas em **5** e **6**. Contrariamente aos anteriores, o composto **4** não possui qualquer tipo de interacção magnética significativa entre as unidades diméricas de cobre(II). Por fim, os compostos **5–8** foram aplicados na catálise, actuando como pré-catalisadores bio-inspirados eficientes na oxidação homogénea do ciclohexano a ciclohexanol e ciclohexanona, por intermédio do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aquoso, em meio MeCN/H<sub>2</sub>O ácido, à temperatura constante de 50°C, tendo-se obtido até 27% de rendimento total, com base no alcanol.

A síntese e aplicações dos compostos **1–6** estão baseados nos seguintes trabalhos:

- S. S. P. Dias, V. Andre, J. Klak, M. T. Duarte, A. M. Kirillov, *Cryst. Growth & Des.*, 2014, **14**, 3398;
- S. S. P. Dias, V. Andre, M. V. Kirillova, J. Klak, A. M. Kirillov, *Inorg. Chem. Frontiers*, 2014 (Submetido).

**Palavras-chave:** polímeros de coordenação, complexos de cobre(II), estruturas cristalinas, catálise, magnetismo.

## Abstract

This work describes the self-assembly synthesis and applications of eight new compounds, namely,  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dmea})_2(\mu\text{-nda})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hmdea})_2(\mu\text{-nda})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbdea})_2(\mu\text{-nda})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{etda})_2(\mu\text{-nda})]_n \cdot \text{nda} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-H}_3\text{bis-tris})_2(\mu_2\text{-Hhpa})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**),  $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-H}_2\text{tea})_2(\mu_2\text{-hpa})(\mu_3\text{-hpa})]_n$  (**6**),  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-H}_2\text{etda})(\mu_5\text{-H}_2\text{etda})(\text{sal})_2]_n \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**7**) and  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-Hetda})_2(\text{Hpml})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  (**8**) derived from various aminoalcohols [*N,N'*-dimethylethanolamine (Hdmea), *N*-methyldiethanolamine (H<sub>2</sub>mdea), *N*-butyldiethanolamine (H<sub>2</sub>bdea), *N,N,N',N'*-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (H<sub>4</sub>etda), bis(2-hydroxyethyl)amino-tris(hydroxymethyl)methane (H<sub>5</sub>bis-tris) or triethanolamine (H<sub>3</sub>tea)] and 2,6-naphthalenedicarboxylic (H<sub>2</sub>nda), homophthalic (H<sub>2</sub>hpa), salicylic (H<sub>2</sub>sal) or phenylmalonic (H<sub>2</sub>pmal) acids. The obtained products were characterised by IR, ESI-MS(±), thermogravimetric, elemental and single crystal X-ray diffraction analyses.

Structural elucidation of the compounds gave rise to the following conclusions: **1–3** are 1D coordination polymers assembled from dicopper(II) aminoalcohol blocks and  $\mu\text{-nda}$  linkers, **4** is a discrete 0D dimer composed of two  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{etda})]^{2+}$  fragments interlinked by the  $\mu\text{-nda}$  moiety, **5** is a discrete 0D trimer with symmetric  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-COO})_2]$  core, **6** is a zigzag 1D coordination polymer with asymmetric  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3(\mu\text{-COO})_2]$  core, **7** is a 1D coordination polymer with single-open cubane  $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-O})(\mu_3\text{-O})_3]$  core and **8** is a discrete 0D tetramer with double-open cubane  $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2]$  core.

An intense pattern of intermolecular (O–H $\cdots$ O) hydrogen bonds provided the extension of the structures into distinct supramolecular networks [1D  $\rightarrow$  3D (**1**, **2**, **7**), 1D  $\rightarrow$  2D (**3**, **6**) and 0D  $\rightarrow$  3D (**4**, **5**, **8**)]. Their topological analysis was performed, disclosing some rare (**1**, **3**, **5** and **6**) or even undocumented (**2**, **4**, **7** and **8**) topological types. The magnetic susceptibility studies of **1–3** indicate a strong antiferromagnetic coupling between the Cu(II) atoms through the  $\mu\text{-alcoxo}$  bridges [ $J = -470(2)$ ,  $-100(2)$  and  $-590(1)$  cm<sup>-1</sup>, respectively] and a predominant ferromagnetic coupling [ $J = 39.1(1)$  and  $29.5(1)$  cm<sup>-1</sup>, respectively] within the mixed-bridged tricopper(II) cores in **5** and **6**. In contrast, **4** has no magnetic interaction within the dicopper(II) units. Finally, compounds **5–8** were also applied as rather efficient bio-inspired pre-catalysts for the mild homogeneous oxidation, by aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 50°C in acidic MeCN/H<sub>2</sub>O medium, of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone with overall yields up to 27% based on the alkane.

The synthesis and applications of the compounds **1–6** are based on the following studies:

- S. S. P. Dias, V. Andre, J. Klak, M. T. Duarte, A. M. Kirillov, *Cryst. Growth & Des.*, 2014, **14**, 3398;
- S. S. P. Dias, V. Andre, M. V. Kirillova, J. Klak, A. M. Kirillov, *Inorg. Chem. Frontiers*, 2014 (Submitted).

**Keywords:** coordination polymers, copper(II) complexes, crystal structures, catalysis, magnetism.

## Índice

Índice de Tabelas.....	5
Índice de Figuras.....	6
Abreviaturas.....	9
Capítulo n.º1 – Introdução.....	10
1.1. Considerações gerais.....	10
1.2. Estado da arte: polímeros de coordenação homometálicos ou heterometálicos de Cu(II) derivados de aminopoliálcoois (H <sub>3</sub> tea, H <sub>2</sub> mdea, H <sub>2</sub> bdea, Hdmae, H <sub>4</sub> etda e H <sub>5</sub> bis-tris).....	12
1.3. Metodologia geral de síntese usada.....	16
1.4. Técnicas de elucidação estrutural utilizadas.....	19
1.4.1. Espectroscopia de radiação de infravermelho (IV).....	19
1.4.2. Espectrometria de massa (ESI-MS).....	19
1.4.3. Difração de raios-X de monocristais (SCXRD).....	20
Capítulo n.º2 - Secção experimental.....	23
2.1. Reagentes e equipamentos.....	23
2.1.1. Reagentes.....	23
2.1.2. Equipamentos utilizados.....	23
2.2. Procedimento geral de síntese dos compostos <b>1–8</b> .....	23
2.3. Dados de análise elementar, espectroscopia de radiação de infravermelho e espectrometria de massa por electro- <i>spray</i> .....	24
2.4. Dados de difracção de raios-X de monocristal (DRXMC).....	26
Capítulo n.º3 - Discussão de resultados.....	29
3.1. Caracterização espectroscópica.....	29
3.2. Análise térmica de <b>1–6</b> .....	31
3.3. Descrição das estruturas cristalinas recorrendo à difracção de raios-X.....	33
3.4. Breve discussão das propriedades magnéticas dos compostos <b>1–6</b> .....	46
3.5. Breve discussão das propriedades catalíticas dos compostos <b>5–8</b> na oxidação de alcanos.....	50
Capítulo n.º4 – Conclusões.....	53
Capítulo n.º5 - Perspectivas futuras.....	55
Referências bibliográficas.....	56

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Resultados obtidos na pesquisa efectuada no software CSD version 5.35, relativamente aos complexos e/ou polímeros de coordenação homometálicos de Cu(II) derivados dos aminopoliálcoois (H <sub>3</sub> tea, H <sub>2</sub> mdea, H <sub>2</sub> bdea, H <sub>4</sub> etda, H <sub>5</sub> bis-tris, Hdmea).....	14
<b>Tabela 2</b> – Parâmetros cristalográficos (obtidos por DRXMC) e refinamento da estrutura dos compostos <b>1–4</b> .....	27
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros cristalográficos (obtidos por DRXMC) e refinamento da estrutura dos compostos <b>5–8</b> .....	28



## Índice de Figuras

<b>Figura n.º 1</b> – Publicações obtidas entre 2004 e 2013, na pesquisa do dia 11 de Setembro de 2014, no motor de busca ISI Web of Knowledge, quando se coloca em “Topic” a seguinte palavra chave “coordination polymer*”. Número de publicações são dados em percentagem, em relação ao número total de publicações entre 2004 e 2013.....	10
<b>Figura n.º 2</b> – Estrutura molecular do $[\text{Cu}_{17}\text{Mn}_{28}\text{O}_{40}(\text{tea})_{12}(\text{HCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 36\text{H}_2\text{O}$ NEYSOA.....	12
<b>Figura n.º 3</b> – Fórmula de estrutura dos aminoálcoois utilizados.....	16
<b>Figura n.º 4</b> – Fórmula de estrutura dos ácidos carboxílicos aromáticos utilizados.....	17
<b>Figura n.º 5</b> – Metodologia geral de síntese de <b>1–8</b> por <i>self-assembly</i> .....	17
<b>Figura n.º 6</b> - (a) Esquema representativo do processo de análise de uma amostra através da espectroscopia de radiação de infravermelho, (b) espectro de radiação de infravermelho obtido para o composto de fórmula molecular geral $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}(\text{pmal})_2]\}_n$ com o aparelho JASCO FT/IR-4100.....	19
<b>Figura n.º 7</b> – (a) Arranjo molecular numa rede 3D, (b) representação da célula unitária, (c) conceito de célula unitária, (d) sistemas cristalinos.....	21
<b>Figura n.º 8</b> – (a) Lei de Bragg, (b) Exemplo de um padrão de difracção de elevada energia de um único grão de uma liga de cádmio-gadolínio.....	21
<b>Figura n.º 9</b> – Espectros de IV dos compostos <b>1</b> (a), <b>2</b> (b), <b>3</b> (c) e <b>4</b> (d).....	29
<b>Figura n.º 10</b> – Espectros de IV dos compostos <b>5</b> (a) e <b>6</b> (b).....	30
<b>Figura n.º 11</b> – Espectros de IV dos compostos <b>7</b> (a) e <b>8</b> (b).....	31
<b>Figura n.º 12</b> – Gráfico TG-DTA referente ao composto <b>1</b> . (30 – 750 °C, 10 °C/ min, atmosfera de $\text{N}_2$ , 10.744 mg de amostra). Código de cores: TG (azul), DTA (vermelho).....	31
<b>Figura n.º 13</b> – Gráfico TG-DTA referente ao composto <b>5</b> . (30 – 750 °C, 10 °C/ min, atmosfera de $\text{N}_2$ , 8.430 mg de amostra). Código de cores: TG (azul), DTA (vermelho).....	32
<b>Figura n.º 14</b> – (a) Fórmula estrutural do composto <b>1</b> desenhada em ChemDraw; (b) Estrutura do composto <b>1</b> com esquema de numeração para cada átomo. Foram omitidos os átomos de hidrogénio e as moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ de cristalização, excepto os das moléculas de água que estão coordenadas ao Cu(II). Códigos de cores: Cu (verde), O (vermelho), N (azul), C (cinzento), H (cinzento escuro). Distâncias (Å) e ângulos (°) seleccionados: Cu1–N1 2.0417(19), Cu1–O1 1.9384(15), Cu1–O3 1.9293(15), Cu1–O3 <sup>i</sup> 1.9063(16), Cu1–O4 2.409(2), Cu1...Cu1 <sup>ii</sup> 2.9775(5), Cu1...Cu1 <sup>ii</sup> 12.9626(6), O3 <sup>i</sup> –Cu1–O3 78.16(8), Cu1 <sup>i</sup> –O3–Cu1 101.84(8). Códigos de simetria: (i) $-x+1, -y+2, -z$ , (ii) $-x, 1-y, -z$ .....	33
<b>Figura n.º 15</b> – (a) Fórmula estrutural do composto <b>2</b> desenhada em ChemDraw; (b) Estrutura do composto <b>2</b> com esquema de numeração para cada átomo. Foram omitidos os átomos de hidrogénio e as moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ de cristalização. Códigos de cores são os mesmos da figura anterior. Cu1–N1 2.073(2), Cu1–O2 1.9211(15), Cu1–O3 1.9338(19), Cu1–O3 <sup>i</sup> 1.8968(17), Cu1–O4 2.332(2), Cu1...Cu1 <sup>i</sup> 2.9341(5), Cu1...Cu1 <sup>ii</sup> 12.8398(9), O3 <sup>i</sup> –Cu1–O3 80.02(9), Cu1 <sup>i</sup> –O3–Cu1 99.98(9). Códigos de simetria: (i) $-x+1, -y, -z+1$ ; (ii) $-x, -y+1, -z+1$ .....	34
<b>Figura n.º 16</b> – (a) Fórmula estrutural do composto <b>3</b> desenhada em ChemDraw; (b) Estrutura do composto <b>3</b> com esquema de numeração para cada átomo. Foram omitidos os átomos de hidrogénio e as moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ de cristalização. Códigos de cores são os mesmos da figura n.º 14. Cu1–N1 2.064(3), Cu1–O1 1.928(3), Cu1–O3 1.905(3), Cu1–O3 <sup>i</sup> 1.921(3), Cu1–O4 2.394(4), Cu1...Cu1 <sup>i</sup> 3.0033(10), Cu1...Cu1 <sup>ii</sup> 13.1293(14), O3 <sup>i</sup> –Cu1–O3 76.58(14), Cu1 <sup>i</sup> –O3–Cu1 103.42(14). Códigos de simetria: (i) $-x, -y+1, -z+2$ ; (ii) $-x, -y+2, -z+1$ .....	34
<b>Figura n.º 17</b> – Fragmentos estruturais de <b>1</b> (a) e <b>2</b> (b) mostrando as cadeias metalo-orgânicas 1D lineares com representação poliédrica dos ambientes de coordenação à volta do Cu. Foram omitidos os átomos de hidrogénio e as moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ de cristalização para aumentar a clareza gráfica das imagens. Códigos de cores são os mesmos da figura n.º 14.....	35
<b>Figura n.º 18</b> – (a) Fórmula estrutural do composto <b>4</b> desenhada em ChemDraw; (b) Estrutura do composto <b>4</b> com esquema de numeração para cada átomo. Foram omitidos os átomos de hidrogénio e as moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ de cristalização para aumentar a clareza gráfica das imagens, excepto os hidrogénios do grupo hidroxilo. Códigos de cores são os mesmos da figura n.º 14. Cu1–N1 2.0860(14), Cu1–N2 2.0074(15), Cu1–O1 1.931(1), Cu1–O4 2.474(1), Cu1–O5 2.3140(14), Cu1–O6 2.0390(14), Cu1...Cu1 <sup>i</sup> 13.3260(3). Códigos de simetria: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$ .....	35
<b>Figura n.º 19</b> – Fragmentos da estrutura do composto <b>1</b> com as ligações por pontes de hidrogénio mostrando a formação de cadeias $\{(\text{H}_2\text{O})_4\}_n$ (vista segundo o eixo <i>a</i> ). Átomos de H, com excepção dos que estão presentes nas ligações por pontes de hidrogénio, foram omitidos para uma maior clareza. Códigos de cores são os mesmos dos da Figura n.º 14.....	36

<b>Figura n.º 20</b> – Representação topológica da rede 3D binodal 4,6-ligada simplificada (vista arbitrária) do composto <b>1</b> . Topologia sqc513. Código de cores: centróide do $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dmea})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 6-ligado (verde), nodo nda (cinzento), centróide do nodo da $\text{H}_2\text{O}$ 4-ligada (O1W) (vermelho).....	37
<b>Figura n.º 21</b> - Fragmentos estruturais de <b>2</b> com representação esquemática das ligações por pontes de hidrogénio (vista arbitrária). Átomos de hidrogénio, para além dos que estão presentes nas ligações de hidrogénio foram omitidos. Códigos de cores são os mesmos dos da figura n.º 14.....	37
<b>Figura n.º 22</b> – Representação topológica da rede 3D trinodal 3,4,6-ligada simplificada (vista segundo o eixo <i>b</i> ) do composto <b>2</b> . Topologia única. Considera-se o bloco $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hmdea})_2]^{2+}$ como um nodo. Código de cores: centróide dos nodos $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hmdea})_2]^{2+}$ 4-ligados (verde), centróide do nda 6-ligado (cinzento) e nodos da $\text{H}_2\text{O}$ 3-ligados (vermelho).....	38
<b>Figura n.º 23</b> - Fragmentos estruturais de <b>3</b> com representação esquemática das ligações por pontes de hidrogénio (vista segundo o eixo <i>b</i> ). Átomos de hidrogénio, para além dos que estão presentes nas ligações de hidrogénio foram omitidos. Códigos de cores são os mesmos dos da figura n.º 14.....	38
<b>Figura n.º 24</b> –Representação topológica da rede 2D trinodal 3,4,6-ligada simplificada (vista segundo o eixo <i>b</i> ) do composto <b>3</b> . Topologia 3,4,6L6. Considera-se o bloco $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbdea})_2]^{2+}$ como um nodo. Código de cores: centróides dos nodos $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbdea})_2]^{2+}$ 6-ligados (verde), centróides do nda 4-ligado (cinzento) e nodos da $\text{H}_2\text{O}$ 3-ligados (vermelho).....	39
<b>Figura n.º 25</b> – Fragmentos estruturais de <b>4</b> com representação esquemática das ligações por pontes de hidrogénio, nomeadamente, a interligação entre duas unidades $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{etda})_2(\mu\text{-nda})]^{2+}$ adjacentes através dos aniões nda e dos agregados $(\text{H}_2\text{O})_2$ (vista segundo o eixo <i>a</i> ). Átomos de hidrogénio, para além dos que estão presentes nas ligações de hidrogénio foram omitidos. Códigos de cores são os mesmos da figura n.º 14.....	39
<b>Figura n.º 26</b> - Representação topológica da rede simplificada 3D trinodal 3,4,8-ligada (vista segundo o eixo <i>a</i> ) do composto <b>4</b> . Topologia única. Considera-se o bloco $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{etda})_2(\mu\text{-nda})]^{2+}$ como nodo. Códigos de cores: centróides dos nodos $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{etda})_2(\mu\text{-nda})]^{2+}$ 4-ligados (verde), centróides dos nodos nda 8-ligados (cinzento) e nodos $(\text{H}_2\text{O})_2$ 3-ligados (vermelho).....	40
<b>Figura n.º 27</b> – (a) Fórmula de estrutura do composto <b>5</b> desenhada no ChemDraw; (b) Estrutura do trímero de Cu(II) <b>5</b> com esquema de numeração para cada átomo. Códigos de cores são os mesmos da figura n.º 14. Distâncias seleccionadas (Å): Cu1–N1 2.001(5), Cu1–O1 1.903(5), Cu1–O5 2.3361(10), Cu1–O6 1.956(5), Cu1–O7 2.609(6), Cu1–O8 2.0500(10), Cu2–O2 2.022(5), Cu2–O6 1.967(5), Cu2–O7 2.391(6), Cu1··Cu2 3.0594(9). Códigos de simetria: (i) $-x, -y+1, -z$ .....	40
<b>Figura n.º 28</b> – a) Fórmula de estrutura do composto <b>6</b> desenhada no ChemDraw; (b) Estrutura do polímero de coordenação de Cu(II) <b>6</b> com esquema de numeração. Códigos de cores são os mesmos da figura n.º 14. Distâncias seleccionadas (Å): Cu1–N1 2.0406(18), Cu1–O1 2.3966(17), Cu1–O2 1.9397(15), Cu1–O3 2.638(2), Cu1–O4 1.9549(15), Cu1–O6' 1.9651(15), Cu2–O2 1.9280(14), Cu2–O3 2.452(2), Cu2–O5 1.9746(15), Cu2–O8 1.9652(15), Cu2–O14 1.9211(15), Cu3–N2 2.0130(19), Cu3–O9 1.9038(17), Cu3–O12 2.0950(16), Cu3–O13 2.1359(18), Cu3–O14 1.9296(15), Cu1··Cu2 3.0961(4), Cu2··Cu3 3.3016(4), Cu1··Cu1 <sup>ii</sup> 6.6787(5). Códigos de simetria: (i) $x, -y+1.5, z+0.5$ ; (ii) $x, -y+1.5, z-0.5$ .....	41
<b>Figura n.º 29</b> - Representação topológica da rede formada através das ligações por pontes de hidrogénio em <b>5</b> e <b>6</b> . Rede 3D uninodal 6-ligada em <b>5</b> com topologia snk em (a) e uma rede 2D binodal 3,5-ligada em <b>6</b> com topologia 3,5L50 (b).....	42
<b>Figura n.º 30</b> – Fragmentos estruturais de <b>7</b> evidenciando: (a) Esquema da unidade tetrâmero de cobre(II) $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{etda})_2(\text{sal})_2]$ desenhado no ChemDraw; (b) Esquema da unidade tetrâmero de cobre(II) com esquema de numeração para cada átomo. Códigos de cores é o mesmo da Figura n.º 14. Distâncias seleccionadas (Å): Cu1–O1 1.927(6), Cu1–O2 1.890(6), Cu1–O7 1.956(5), Cu1–O8' 2.432(6), Cu1–O14 1.969(5), Cu2–O4 1.902(6), Cu2–O5 1.907(7), Cu2–O7 1.975(6), Cu2–O10 1.921(6), Cu2–O14 2.404(6), Cu3–O7 2.395(6), Cu3–O9 2.648(7), Cu3–O10 1.943(6), Cu3–O13 1.940(6), Cu3–N1 2.098(6), Cu3–N2 1.991(8), Cu4–O10 2.900(6), Cu4–O12 2.428(8), Cu4–O13 1.901(7), Cu4–O14 1.988(5), Cu4–N3 2.009(8), Cu4–N4 2.070(7), Cu1··Cu2 3.129(2), Cu1··Cu3 3.624(1), Cu1··Cu4 3.453(1), Cu2··Cu3 3.156(2), Cu2··Cu4 3.387(2), Cu3··Cu4 3.322(2). Código de simetria: (i) $x+1/2, y, -z+3/2$ .....	43
<b>Figura n.º 31</b> - Fragmentos estruturais de <b>7</b> evidenciando: (a) núcleo cubano com uma única lacuna $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-O})(\mu_3\text{-O})_3]$ e (b) Cadeia 1D metalo-orgânica com representação poliédrica dos ambientes de coordenação à volta do Cu. Átomos de H são omitidos para maior clareza. Códigos de cores são os mesmos da figura n.º 14.....	44

- Figura n.º 32** – Fragmentos estruturais de **8** evidenciando: (a) uma unidade tetramérica  $[\text{Cu}_4(\text{Hetda})_2(\text{Hpmal})_2(\text{H}_2\text{O})]$  desenhada no ChemDraw; (b) unidade tetramérica com esquema de numeração para cada átomo; (c) núcleo cubano com lacuna dupla. Átomos de hidrogénio foram omitidos para uma maior clareza. Códigos de cores: Cu (verde), O (vermelho), N (azul), C (cinzento). Distâncias seleccionadas (Å): Cu1–O1 1.952(3), Cu1–O3 1.937(3), Cu1–O4 1.966(3), Cu1–O5 1.924(3), Cu1–O12 2.303(3), Cu2–N1 2.088(4), Cu2–N2 1.990(5), Cu2–O4 2.439(3), Cu2–O5 1.932(3), Cu2–O6 1.936(3), Cu2–O14 2.576(8), Cu3–N3 2.098(4), Cu3–N4 2.021(4), Cu3–O6 1.917(3), Cu3–O11 2.292(3), Cu3–O12 2.012(3), Cu4–O4 1.942(3), Cu4–O7 1.931(3), Cu4–O7w 2.498(5), Cu4–O8 1.923(3), Cu4–O12 1.946(3), Cu1...Cu2 3.159(1), Cu1...Cu3 3.423(1), Cu1...Cu4 3.102(1), Cu2...Cu3 3.352(1), Cu2...Cu4 3.548(2), Cu3...Cu4 3.269(1)..... 45
- Figura n.º 33** - Gráficos da susceptibilidade magnética  $\chi_m T$  vs. T dos compostos **1–4** na gama de temperaturas entre 1.8–300 K.  $\chi_m$  é a susceptibilidade magnética molar para dois iões de Cu(II)..... 46
- Figura n.º 34** – (a) Gráficos da susceptibilidade magnética  $\chi_m T$  vs. T dos compostos **5** e **6** na gama de temperaturas entre 1.8–300 K; (b) dependência do campo de magnetização (M por cada trímico,  $\text{Cu}_3$ ) para **5** e **6**. A linha sólida representa a função de Brillouin para três spins desacoplados com  $S = 1/2$  e  $g = 2.0$ ; a linha a tracejado é a curva de função de Brillouin para estado de spin  $S = 3/2$  da unidade trimérica  $\text{Cu}_3$ ..... 48
- Figura n.º 35** - Oxidação do ciclohexano a ciclohexanol e ciclohexanona através  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (a) Evolução do rendimento total com o tempo na reacção catalisada por **5** (curva 1) e **6** (curva 2) na presença de TFA. (b) Formação de ciclohexanol e ciclohexanona com o tempo, na reacção catalisada por **5**, na presença de TFA. Condições gerais:  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (2 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% aq., 10 mmol), pré-catalisador (0.01 mmol), TFA (0.1 mmol), 50 °C, MeCN (até 5 mL)..... 50
- Figura n.º 36** - Oxidação do ciclohexano a ciclohexanol e ciclohexanona através do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , catalisada pelo composto **5** (a), **7** (b) e **8** (c). Evolução do rendimento total com o tempo na ausência e na presença de diferentes co-catalisadores ácidos ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl, TFA; 0.1 mmol). Condições gerais:  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (2 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% aq., 10 mmol), **5** (0.01 mmol), 50 °C, MeCN (até 5 mL)..... 52

## Abreviaturas

0D – Zero-dimensional

1D – Unidimensional

2D – Bidimensional

3D – Tridimensional

CSD – Cambridge Structural Database

DMF – Dimetilformamida

DTA – Análise térmica diferencial

ESI(±)-MS – Espectrometria de massa com ionização por *electrospray*

Espectroscopia EPR – Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica

H<sub>2</sub>bdea – *N*-butildietanolamina

H<sub>2</sub>hfa – hexafluoroacetilacetato

H<sub>2</sub>hpa – Ácido homoftálico

H<sub>2</sub>mdea – *N*-metildietanolamina

H<sub>2</sub>nda – Ácido 2,6-naftalenodicarboxílico

H<sub>2</sub>pmal – Ácido fenilmalónico

H<sub>2</sub>sal – Ácido salicílico

H<sub>3</sub>tea – Trietanolamina

H<sub>4</sub>etda – *N,N,N,N*-tetrakis-(2-hidroxi-etil)-etilendiamina

H<sub>2</sub>mae – *N,N*-2-(dimetilamino)-etanol

H<sub>2</sub>nda – Ácido 3,5-dinitrobenzóico

H<sub>2</sub>pta – Ácido *p*-tolúico

IV – Infravermelho

L<sub>1</sub> – Carboxilato de 2-tiofeno

L<sub>2</sub> – 2-(*thiophen-2-yl*)-acetate

mal – Malonato

MM – Massa molecular

nda – Ácido 2,6-naftalenodicarboxílico desprotonado

oba – 4,4-oxibis-benzoato

PC – Polímero de coordenação

pMMO – *Particulate Methane Monooxygenase*

sac – ião sacarinato

SMMs – *Single-Molecule Magnets*

TFA – Ácido trifluoroacético

TGA – Análise termogravimétrica

THF – Tetraidrofurano

TONs – *Turnover numbers*

# Capítulo n.º1 - Introdução

## 1.1. Considerações gerais

A síntese de novos polímeros de coordenação e/ou de redes supramoleculares de Cu(II) tem atraído uma atenção crescente por parte de vários investigadores, em diversas áreas, tais como, engenharia de cristais, química de coordenação e dos materiais, química verde e catálise, em grande parte, devido à diversidade estrutural e às aplicações altamente promissoras destes compostos como catalisadores e materiais magnéticos<sup>1</sup>.

Um composto de coordenação contém sempre uma entidade de coordenação, um ião ou uma molécula neutra constituída por um átomo central<sup>2</sup> ao qual se ligam um ou vários ligandos, consoante o tipo de composto. O conceito *polímero* foi empregue pela primeira vez por J.J. Berzelius em 1833 para descrever qualquer composto que pudesse ser constituído por múltiplas unidades de um bloco de construção (básico). Por sua vez, o conceito *polímero de coordenação* foi usado pela primeira vez por Y. Shibata em 1916 para descrever dímeros e trímeros de Co(II). De acordo com as recomendações da IUPAC, *polímeros de coordenação* são compostos de coordenação com entidades de coordenação que se repetem e que se estendem em uma, duas ou três dimensões<sup>2</sup>; *redes de coordenação* são compostos de coordenação que se estendem, ao longo de entidades de coordenação repetitivas em uma dimensão, mas que possuem ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias, ou compostos de coordenação que se estendem ao longo de entidades de coordenação repetitivas em duas ou três dimensões<sup>2</sup>; por fim, *redes organo-metálicas* são redes de coordenação com ligandos orgânicos que darão origem a poros dentro da rede organo-metálica<sup>2</sup>.

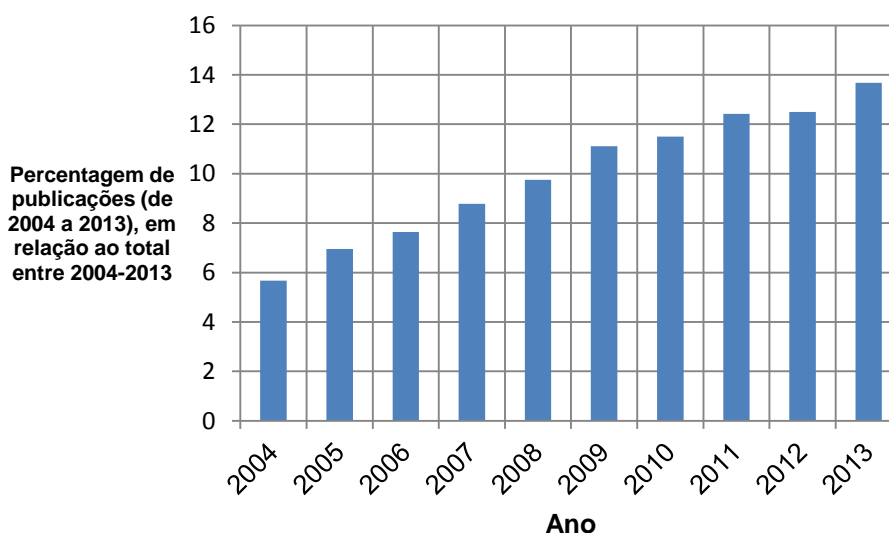


Figura n.º 1 – Publicações obtidas entre 2004 e 2013, na pesquisa do dia 11 de Setembro de 2014, no motor de busca ISI Web of Knowledge, quando se coloca em “Topic” a seguinte palavra chave “*coordination polymer*”. Número de publicações é dado em percentagem, em relação ao número total de publicações entre 2004 e 2013.

Através da análise dos gráficos, verificou-se que nos primeiros seis anos, o número de publicações subordinadas ao tema *polímeros de coordenação* duplicou (entre 2004 e 2009) (Figura n.º 1). No entanto, entre 2010 e 2013 o aumento do número de publicações foi mais ligeiro. O crescente interesse na síntese e aplicações dos polímeros de coordenação com propriedades funcionais atraentes do ponto de vista químico prende-se com o facto de se terem encontrado aplicações em diversas áreas do conhecimento, tais como, na catálise, fotoluminescência, na adsorção de gases, no magnetismo, como precursores para a preparação de nanomateriais e também na análise quantitativa, através do seu uso como sensores. Este projecto visa a construção de novos polímeros de coordenação de cobre(II) derivados de aminoálcoois e de ácidos carboxílicos aromáticos com arquiteturas e topologias interessantes e atraentes do ponto de vista químico. Para além disso, são compostos eficazes na catálise oxidativa de alcanos e de cicloalcanos e também possuem interacção magnética significativa nas unidades diméricas (Cu<sub>2</sub>) (1–3) ou triméricas (Cu<sub>3</sub>) (5 e 6).

## **1.2. Estado da arte: polímeros de coordenação homometálicos ou heterometálicos de Cu(II) derivados de aminopoliálcoois (H<sub>3</sub>tea, H<sub>2</sub>mdea, H<sub>2</sub>bdea, Hdmae, H<sub>4</sub>etda e H<sub>5</sub>bis-tris)**

O objectivo principal do trabalho foi a síntese de novos complexos, ou polímeros de coordenação de Cu(II) com a fórmula geral [Cu<sub>n</sub>(X)<sub>n</sub>(Y)<sub>n</sub>]<sub>n</sub>. Em termos de nomenclatura, a letra X corresponde à amina, ligando principal quelante, que pode estar protonada, parcialmente desprotonada ou completamente desprotonada e a letra Y corresponde ao ácido carboxílico, ligando auxiliar ou espaçador, que pode estar parcialmente ou totalmente desprotonado. As aminas que se usaram como ligandos principais foram: trietanolamina (H<sub>3</sub>tea), *N*-metildietanolamina (H<sub>2</sub>mdea), *N*-butildietanolamina (H<sub>2</sub>bdea), *N,N*-2-(dimetilamino)-etanol (Hdmae), *N,N,N,N*-tetrakis-(2-hidroxietil)-etilenodiamina (H<sub>4</sub>etda) e bis(2-hidroxietil)amino-tris(hidroximetil)metano (H<sub>5</sub>bis-tris).

Dados de pesquisa na base de dados, CSD version 5.35, Fevereiro 2014, por amina (H<sub>3</sub>tea, H<sub>2</sub>mdea, H<sub>2</sub>bdea, Hdmae, H<sub>4</sub>etda e H<sub>5</sub>bis-tris), permitiu-nos aferir algumas conclusões que passarei a descrever. A pesquisa referente à trietanolamina deu origem a 87 resultados, dos quais desprezaram-se os exemplos em que a trietanolamina (H<sub>3</sub>tea) não estava coordenada directamente ao ião Cu(II), bem como, os exemplos repetidos, correspondentes a complexos e/ou polímeros iguais. Verificou-se a existência de catorze estruturas heterometálicas. Realça-se o composto heterometálico com Cu(II) e um lantanídeo, ARICAG<sup>3</sup> com fórmula molecular [Cu<sup>II</sup><sub>5</sub>Gd<sup>III</sup><sub>4</sub>O<sub>2</sub>(OMe)<sub>4</sub>(teaH)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]·2Et<sub>2</sub>OH·2MeOH. Estudos magnéticos aplicados a este composto revelaram um elevado número de estados de spin populados mesmo a baixas temperaturas. Este facto combinado com a sua elevada isotropia magnética, permitiu concluir que este composto seria um excelente refrigerante magnético para aplicações que requerem a manutenção de baixas temperaturas no sistema. Encontraram-se outros compostos heterometálicos que se podem considerar da mesma família que o anterior, ARICAG01<sup>3</sup>, OYAZUK<sup>3</sup>, OYEBAW<sup>3</sup> e OYEBEA<sup>3</sup> com fórmula molecular geral [Cu<sup>II</sup><sub>5</sub>Ln<sup>III</sup><sub>4</sub>O<sub>2</sub>(OMe)<sub>4</sub>(teaH)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], em que Ln corresponde a Gd, Tb, Dy e Ho, respectivamente. Todos eles, com excepção do ARICAG01

(Ln=Gadólíneo), possuem comportamento semelhante ao comportamento dos magnetos moleculares<sup>3</sup>.

Como compostos heterometálicos constituídos com dois metais de transição, apresentam-se os seguintes exemplos: AMEJIM<sup>4</sup>, BAXREY<sup>5</sup>, HUVHOW<sup>6</sup>, NEYSOA<sup>7</sup> e XEYFEM<sup>8</sup>. O AMEJIM<sup>4</sup> é um polímero de coordenação 3D heterometálico constituído pelos metais de transição, Cu<sup>II</sup> e Fe<sup>II</sup>. Tem fórmula molecular  $[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{tea})_6\text{Fe}(\text{CN})_6]_n(\text{NO}_3)_{2n}\cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ . Foi um composto derivado da auto-agregação em meio reaccional aquoso, de nitrato de cobre(II), H<sub>3</sub>tea, ferrocianeto de potássio e hidróxido de sódio. As medidas da susceptibilidade magnética permitiram concluir que este composto possui um forte acoplamento antiferromagnético [ $J = -199(1) \text{ cm}^{-1}$ ] entre os iões de cobre(II) através das pontes  $\mu$ -O-*alcoxo*. Este composto foi eficaz quando usado como pré-catalisador para a oxidação do ciclohexano em ciclohexanol e ciclohexanona através de peróxido de hidrogénio aquoso. Foi possível atingir rendimentos totais máximos de 22% e TONs máximos de 410 (cálculos basedos no ciclohexano)<sup>4</sup>. O BAXREY<sup>5</sup> é um polímero de coordenação 3D com fórmula molecular  $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tea})_2]_5[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\cdot x\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ . Os estudos magnéticos mostram que o composto possui ordem 3D antiferromagnética abaixo de 2.2 K. O acoplamento antiferromagnético a baixas temperaturas é atribuído às trocas antiferromagnéticas entre os *clusters* através das pontes *alcoxo*.<sup>5</sup> O HUVHOW<sup>6</sup> com fórmula molecular  $[\text{Cu}_3(\text{Htea})_3\text{CdI}_2]_2$  resultou da reacção em meio orgânico, em dimetilformamida, de cobre metálico com iodeto de cádmio à pressão e temperatura atmosférica e as suas propriedades magnéticas também foram estudadas.<sup>6</sup> O NEYSOA<sup>7</sup> é um composto heterometálico gigante com valência mista de fórmula molecular  $[\text{Cu}_{17}\text{Mn}_{28}\text{O}_{40}(\text{tea})_{12}(\text{HCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 36\text{H}_2\text{O}$  que contém um “cluster” de Mn<sub>28</sub> central do tipo adamantano ligado inteiramente pela unidade do tipo cubano Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub> e exhibe propriedades magnéticas invulgares (Figura n.º 2). Este foi gerado através da reacção do cobre metálico em pó, do sal inorgânico Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O e da H<sub>3</sub>tea na proporção estequiométrica 1:2:1, respectivamente, em DMF a 85 °C.

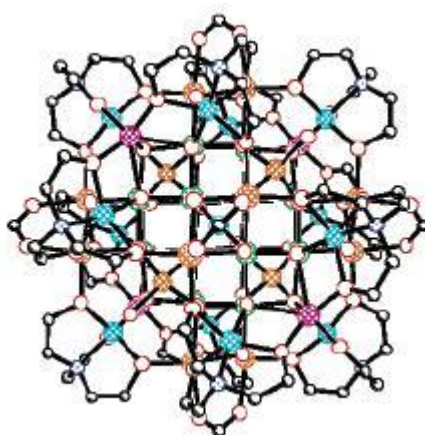


Figura n.º 2 – Estrutura molecular do  $[\text{Cu}_{17}\text{Mn}_{28}\text{O}_{40}(\text{tea})_{12}(\text{HCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 36\text{H}_2\text{O}$ , NEYSOA<sup>7</sup>.

Por fim, o XEYFEM<sup>8</sup> resultou da reacção, em DMF, de cobre metálico com acetato de cobalto(II) e trietanolamina. É um complexo pentanuclear de valência mista com fórmula molecular

$[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{CoCo}^{\text{III}}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{tea})_2(\text{tea})_2] \cdot 2(\text{HO}_2\text{CMe})$ . Estudos magnéticos mostraram uma diminuição acentuada do valor  $\chi T$  a baixas temperaturas, o que indicou a existência de interações antiferromagnéticas entre os centros metálicos.

Como compostos heterometálicos constituídos por um metal de transição e um metal alcalino ou alcalino terroso são apresentando os seguintes exemplos: BIWFIX<sup>9</sup>, BIWFOD<sup>9</sup>, DAWMOF<sup>10</sup>, MEDHOT<sup>11</sup> e RERPUA<sup>12</sup>. O BIWFIX<sup>9</sup> é um polímero de coordenação 1D heterometálico constituído por Cu(II) e Na(I). Este polímero foi preparado através do método da auto-agregação em meio aquoso, a partir de nitrato de cobre(II), da H<sub>3</sub>tea que funcionou como ligando principal quelador e do ácido trimésico (H<sub>3</sub>tma). A sua unidade estrutural é trinuclear, possuindo dois centros metálicos de Cu(II) e um de Na(I). Possui a seguinte fórmula molecular:  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tea})_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-tma})]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ . Medidas da susceptibilidade magnética demonstraram que o BIWFIX<sup>10</sup> exhibe acoplamento ferromagnético moderadamente forte por intermédio das pontes alcoxó<sup>9</sup>. O BIWFOD<sup>9</sup> é um polímero de coordenação 1D heterometálico constituído por Na(I) e Cu(II). Este polímero foi preparado, tal como o anterior, a partir de nitrato de cobre(II), da H<sub>3</sub>tea e do ácido isoftálico (H<sub>2</sub>ipa). A sua unidade estrutural é trinuclear. Possui a seguinte fórmula molecular:  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tea})_2\{\mu_3\text{-Na}(\text{H}_2\text{O})_3\}(\mu_3\text{-ipa})]_n(\text{NO}_3)_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O}$ . Tal como o BIWFIX, as medidas da susceptibilidade magnética demonstraram que também exhibe acoplamento ferromagnético moderadamente forte por intermédio das pontes alcoxó<sup>9</sup>. O DAWMOF<sup>10</sup> é um polímero de coordenação 2D heterometálico tetranuclear constituído por um par de átomos de Cu(II) e um par de átomos de Mg(II) com fórmula molecular  $[\text{Cu}_2\text{Mg}_2(\mu\text{-Htea})_2(\mu_6\text{-pma})(\text{H}_2\text{O})_6]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ . Foi facilmente preparado através da simples combinação, em meio aquoso, de nitrato de cobre(II), da H<sub>3</sub>tea, de hidróxido de magnésio e de ácido piromelítico (H<sub>4</sub>pma). Verificou-se através dos estudos catalíticos que DAWMOF<sup>10</sup> também funciona como precatalisador para a hidrocarboxilação de alcanos lineares e cíclicos C<sub>n</sub> (n = 5–9) nos correspondentes ácidos carboxílicos C<sub>n+1</sub>. O MEDHOT<sup>11</sup> possui fórmula molecular  $[\text{NaCu}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{H}_3\text{tea})]_n$ . A síntese deste composto fez-se em dois passos, primeiro, pela reacção directa entre o acetato de cobre(II) com H<sub>3</sub>tea e de seguida, reacção do composto tetramérico  $[\{\text{Cu}(\text{Htea})\}_4]$  com carboxilatos de cobre(II). É um polímero de coordenação 1D heterometálico constituído por um Cu(II) e um Na(I) por cada unidade estrutural. O comportamento magnético desta espécie revelou que a baixas temperaturas os centros metálicos exibem forte acoplamento ferromagnético, o qual, por aquecimento, troca para um comportamento paramagnético simples. Por fim, o RERPUA<sup>12</sup> foi obtido através da simples combinação, em meio aquoso, e à temperatura ambiente de nitrato de cobre(II), H<sub>3</sub>tea, ácido piromelítico (H<sub>4</sub>pma) e hidróxido de sódio. Esta auto-agregação levou à formação de um polímero de coordenação 2D heterometálico, constituído por Cu(II) e Na(I), e também por cadeias infinitas de *clusters* de água decaméricas (H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>. Tem fórmula molecular  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tea})_2(\text{pma})\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 10n\text{H}_2\text{O}$ . Este foi o primeiro exemplo de um polímero de coordenação de Cu(II) com elevada solubilidade em água (S=110 mg·mL<sup>-1</sup>). Estudos catalíticos demonstraram que este composto funciona bem como precatalisador homogéneo selectivo para a oxidação do ciclohexano e ciclopentano, através do sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>O/MeCN, à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, nos álcoois e nas cetonas correspondentes (rendimento até 26% para a oxidação do ciclohexano). Em relação aos compostos homometálicos de Cu(II) com o ligando H<sub>3</sub>tea



coordenado ao Cu(II), destacam-se os seguintes exemplos: (a) monómeros de Cu(II)  $[(\text{Cu}(\text{H}_3\text{tea}))_2](\text{C}_4\text{O}_4)^{13}$ ,  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{tea})]\cdot\text{H}_2\text{O}^{14}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{tea})\text{SCN}]^{15}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{tea})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2^{16}$ ,  $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{tea})]^{17}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{tea})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}^{18}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{tea})(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot(\text{ClO}_4)\cdot(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6)_{0.5}^{19}$ ,  $[\text{Cu}(\text{hfacac})(\text{H}_2\text{tea})]_{0.5}\text{MeOH}^{20}$  e  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{tea})(\text{N}_3)]^{21}$ ; (b) dímeros de Cu(II)  $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{tea})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}^{22}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tea})_2(\text{sac})_2]\cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})^{23}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{tea})_2]^{24}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tea})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}^{25}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tea})_2(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]^{26}$  e  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-pma})(\text{H}_3\text{tea})_2(\text{EtNH}_2)_2]^{27}$ ; (c) trímeros de Cu(II)  $[\text{Cu}_3(\text{L}_1)_4(\text{H}_2\text{tea})_2]^{28}$ ,  $[\text{Cu}_3(\text{L}_2)_4(\text{H}_2\text{tea})_2]^{28}$ ,  $[\text{Cu}_3(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{tea})_2(\text{NO}_3)_2]^{28}$ ,  $[\text{Cu}_3(\text{L}_2)_4(\text{H}_2\text{tea})_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}^{28}$ ,  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{tea})_2(4\text{-OC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}^{25}$ ,  $[\text{Cu}_3(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{tea})_2]\cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})^{29}$ ,  $[\text{Cu}_3(\text{HCOO})_4(\text{H}_2\text{tea})_2]^{29}$ ,  $[\text{Cu}_3(\text{CF}_3\text{OO})_2(\text{H}_2\text{tea})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2^{29}$ ,  $[\text{Cu}_3(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{tea})_2]^{29}$ ,  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{tea})_2(\text{oba})_2(\text{MeOH})_2]^{30}$ ,  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{tea})_2(\text{oba})_2(\text{EtOH})_2]^{22}$  e  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{tea})_2(\text{oba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{22}$ ; (d) tetrâmero de Cu(II)  $[\text{O}-\text{Cu}_4(\text{tea})_4(\text{BOH})_4](\text{BF}_4)_2^{25}$ ; (e) polímeros de coordenação 1D  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tea})_2(\mu_2\text{-ipa})]_n\cdot n\text{H}_2\text{O}^{31}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tea})_2\{\mu\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\text{-}1,4\}]_n\cdot 2n\text{H}_2\text{O}^{25}$  e  $[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{tea})_2(\mu_4\text{-pma})]_n^{32}$ ; (f) polímero de coordenação de 2D  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{tea})_2(\mu\text{-oba})_2\cdot(n\text{-PrOH})]^{30}$ .

**Tabela 1** – Resultados obtidos na pesquisa efectuada no software CSD version 5.35, relativamente aos complexos e/ou polímeros de coordenação homometálicos de Cu(II) derivados dos aminopoliálcoois (H<sub>3</sub>tea, H<sub>2</sub>mdea, H<sub>2</sub>bdea, H<sub>4</sub>etda, H<sub>5</sub>bis-tris, Hdmea).

Pesquisa CSD version 5.35	Monómeros	Dímeros	Trímeros	Tetrâmeros	Polímeros de coordenação		
					1D	2D	3D
Cu+H <sub>3</sub> tea	14	9	16	4	3	1	×
Cu+H <sub>2</sub> mdea	×	1	×	×	2	1	1
Cu+H <sub>2</sub> bdea	1	2	×	×	×	×	×
Cu+H <sub>4</sub> etda	1	1	×	×	×	×	×
Cu+H <sub>5</sub> bis-tris	2	×	1	×	×	×	×
Cu+Hdmea	5	5	3	15	2	2	×

Relativamente à pesquisa referente a compostos de Cu(II) com metildietanolamina obtiveram-se dez resultados. Destes, cinco correspondem a compostos heterometálicos de Cu(II) e os restantes cinco correspondem a compostos homometálicos de Cu(II), ver tabela 1. Dos compostos heterometálicos, o ABAQUR<sup>33</sup> é um tetrâmero constituído por um átomo de Cu(II) e três de Co(II), o ABARAY<sup>33</sup> é um tetrâmero constituído por um átomo de Cu(II), um Co(II) e dois Zn(II). O ABAREC<sup>33</sup> é um tetrâmero constituído por um átomo de Cu(II), um Co(II) e dois Zn(II), o AMEJOS<sup>34</sup> é um polímero de coordenação 3D constituído por seis átomos de Cu(II) e um Fe(II) por cada unidade estrutural, com fórmula molecular  $[\text{Cu}_6(\text{Hmdea})_6\text{Fe}(\text{CN})_6]_n(\text{NO}_3)_{2n}\cdot 7n\text{H}_2\text{O}$  e o XETYAX<sup>35</sup> é um complexo iónico de carga +2, constituído por um átomo de Cu(I), um Y(I) e dois Y(O) com fórmula molecular  $[\text{CuY}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{Hmdea})_5(\eta^2\text{-TFA})(\mu, \eta^2\text{-TFA})_2](\text{TFA})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})$ . Em relação aos compostos homometálicos de Cu(II) destacam-se os seguintes: um dímero com fórmula molecular  $[\text{Cu}_2(\text{m-Hmdea})_2(\text{NCS})_2]^{36}$  que foi obtido pelo método de auto-agregação em meio aquoso e que, posteriormente, foi aplicado na oxidação selectiva de álcoois a  $50 < T < 80^\circ\text{C}$ , em meio reaccional aquoso; um polímero de

coordenação 1D<sup>9</sup> com fórmula molecular  $\text{Cu}_2(\text{Hmdea})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-tpa})_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ , que exibe acoplamento ferromagnético moderadamente forte através da ponte alcoxo; um polímero de coordenação 2D<sup>30</sup> com fórmula molecular  $[\text{Cu}_3(\text{mdea})_2(\text{oba})_2(\text{MeOH})_2]_n$ ; um polímero de coordenação 3D<sup>30</sup> com fórmula molecular  $\text{Cu}[\text{Cu}_3(\text{mdea})_2(\text{oba})_2](\text{solvent})_x$  muito eficaz na adsorção e desadsorção de  $\text{N}_2$  e por fim, um polímero de coordenação 1D<sup>30</sup> com fórmula molecular  $[\text{Cu}_3(\text{mdea})_2(\text{oba})_2(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})$ .

Relativamente à pesquisa referente a compostos de Cu(II) com butildietanolamina destaca-se um monómero<sup>37</sup> com fórmula molecular  $[\text{Cu}(\text{Hbdea})_2] \cdot 2\text{Hdnba}$  e dois dímeros, nomeadamente,  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbdea})_2(\text{N}_3)_2]^{37}$  e  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbdea})_2(\mu\text{-pta})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{37}$ . Por fim, destaca-se um polímero de coordenação 1D<sup>37</sup> com fórmula molecular  $[\text{Cu}_2(\text{Hbdea})_2(\text{tpa})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ . As medidas de susceptibilidade magnética revelaram que o monómero<sup>37</sup> segue a lei de Curie-Weiss, enquanto que os restantes três (dois dímeros e o polímero de coordenação 1D<sup>37</sup>) seguem o modelo dinuclear Bleaney-Bowers, exibindo acoplamento antiferromagnético. Todos eles agem como precursores de catalisadores na oxidação peroxidativa do ciclohexano a ciclohexanol e ciclohexanona com rendimentos totais até 38%<sup>37</sup>.

A pesquisa referente a compostos de Cu(II) com *N,N,N',N'*-tetrakis-(2-hidroxi-etil)-etilendiamina ( $\text{H}_4\text{etda}$ ) destacam-se apenas dois resultados, o monómero<sup>38</sup> com fórmula molecular  $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{etda})(\text{NCS})]$  e o dímero<sup>39</sup> com fórmula molecular  $[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{etda})_2(\text{ClO}_4)_2]$ . O monómero<sup>38</sup> foi aplicado como catalisador homogéneo para (i) oxidação de alcanos, através do *t*-BuOOH a peróxidos alquílicos, álcoois e cetonas, e, de seguida, a oxidação de álcoois a cetonas; (ii) hidrocarboxilação em meio aquoso, através  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , de vários alcanos lineares e cíclicos  $\text{C}_n$  ( $n = 5 - 8$ ) nos ácidos carboxílicos  $\text{C}_{n+1}$  correspondentes. O monómero  $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{etda})(\text{NCS})]^{38}$  foi activo na oxigenação de alcanos e na oxidação de álcoois, atingindo um rendimento máximo de 18% (TON = 800) na oxidação do ciclohexano e rendimento de 78% (TON = 780) na oxidação do ciclohexanol. Na hidrocarboxilação de alcanos obtiveram-se rendimentos totais, de ácidos carboxílicos (com base no alcano), máximos de 39%.

A pesquisa referente a compostos de Cu(II) com  $\text{H}_5\text{bis-tris}$  destacam-se apenas três resultados, dois monómeros,  $[\text{Cu}(\text{H}_5\text{bis-tris})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4^{40}$  e  $[\text{CuCl}(\text{H}_5\text{bis-tris})]\text{Cl}^{40}$ , e um trímero<sup>41</sup> com fórmula molecular  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-BO})(\text{H}_3\text{bis-tris})_3][\text{BF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Em todos os exemplos o  $\text{H}_5\text{bis-tris}$  coordena ao Cu(II) como um ligando pentadentado, através do átomo de azoto e dos cinco grupos hidroxilo, ficando com um grupo hidroxilo não coordenado ao centro metálico. O trímero<sup>41</sup> é do tipo diamondóide  $[\text{Cu}_3\text{B}(\mu\text{-O})_6]$ . É eficaz na promoção de hidrocarboxilações de vários alcanos lineares e cíclicos nos ácidos carboxílicos correspondentes.

Por fim, a pesquisa referente a compostos de Cu(II) com *N,N*-2-(dimetilamino)-etanol ( $\text{Hdmae}$ ) coordenado ao Cu(II) permitiu concluir que existem bastantes compostos heterometálicos e homometálicos de Cu(II) com este ligando. Dos compostos homometálicos obtidos, cinco correspondiam a monómeros, cinco a dímeros, três a trímeros, quinze a tetrâmeros, um hexâmero, um octâmero e seis polímeros de coordenação. Destes, destaca-se o polímero de coordenação 1D constituído por um dímero de Cu(II) com fórmula molecular  $[\text{Cu}_2(\text{dmae})_2(\text{NCS})_2(\text{DMSO})_2]_n$ , o polímero de coordenação 2D<sup>42</sup> com fórmula molecular  $[\text{Cu}_2(\text{sac})_2(\mu\text{-dmea})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]_n$ , o polímero de

coordenação 2D com fórmula molecular  $[Cu_2C_{12}H_{28}N_2O_7]_n \cdot (H_2O)$  e por fim, o polímero de coordenação 1D com fórmula molecular  $[Cu_4C_{24}H_{52}N_4O_{12}]_n \cdot 2n(C_4H_8O)$ .

Pode-se concluir que a síntese de complexos e polímeros de coordenação de Cu(II) já está bastante explorada para os ligandos  $H_3tea$  e  $Hdmae$ , mas para os restantes ligandos quelantes ( $H_2mdea$ ,  $H_2bdea$ ,  $H_4etda$  e  $H_5bis-tris$ ) ainda se encontra muito pouco explorada (Tabela 1).

### 1.3. Metodologia geral de síntese usada

Tendo em conta o vasto desenvolvimento actual da investigação na engenharia de cristais, a construção de novos complexos ou polímeros de coordenação multinucleares de cobre(II) com propriedades funcionais promissoras tem atraído uma crescente procura devido às características versáteis redox, magnéticas, biológicas e catalíticas dos iões cobre(II)<sup>1</sup>. Em muitos casos, agregados multinucleares de Cu(II) podem ser construídos por *self-assembly* utilizando uma grande variedade de blocos de construção orgânicos<sup>3-42</sup>. Visando a síntese de moléculas orgânicas com propriedades funcionais interessantes, focámos a nossa atenção em alguns aminoálcoois, que funcionam como ligandos principais quelantes, nomeadamente,  $H_5bis-tris$ ,  $H_3tea$ ,  $H_2mdea$ ,  $H_2bdea$ ,  $Hdmae$  e  $H_4etda$  (Figura n.º 3); alguns dos quais são aplicados como tampões na biologia molecular e em bioquímica<sup>43</sup>. Como ligandos auxiliares, escolhemos ácidos carboxílicos aromáticos, nomeadamente,  $H_2nda$ ,  $H_2sal$ ,  $H_2pmal$  e  $H_2hpa$  (Figura n.º 4).

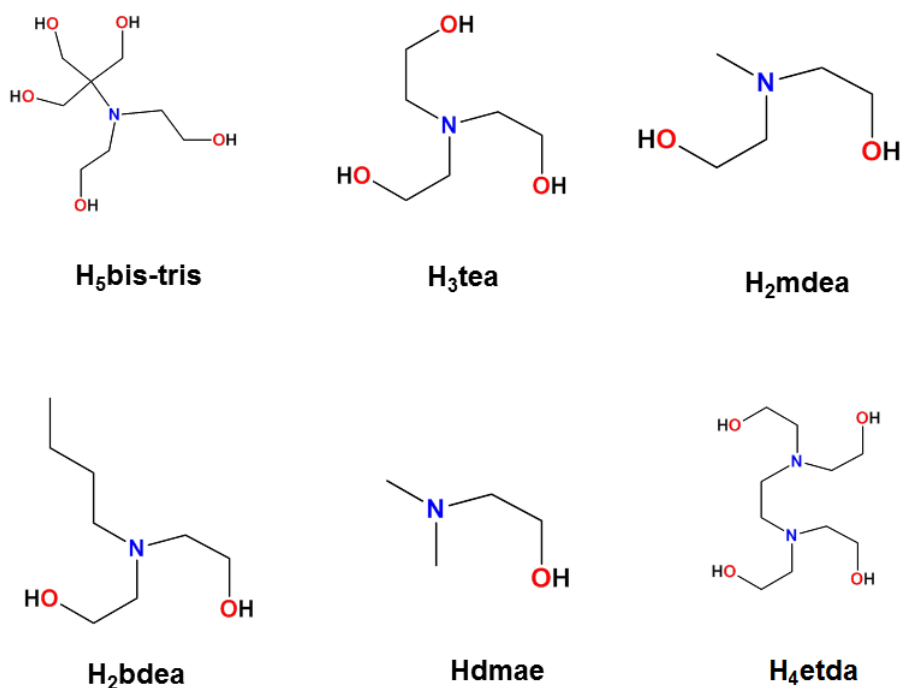


Figura n.º 3 – Fórmulas estruturais dos aminoálcoois utilizados.

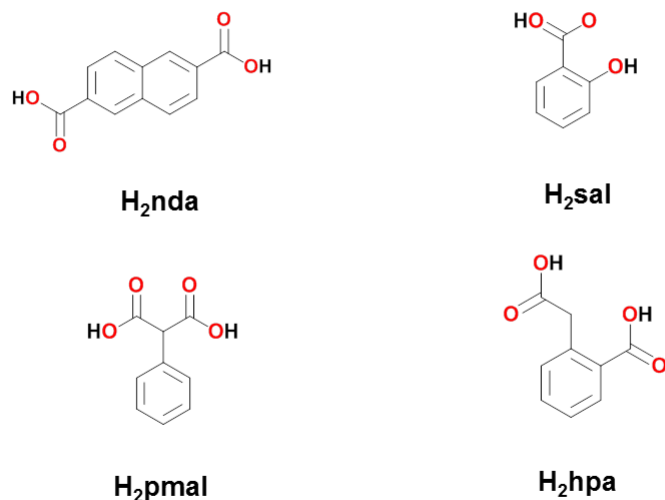


Figura n.º 4 – Fórmulas estruturais dos ácidos carboxílicos aromáticos utilizados.

A síntese dos novos complexos e polímeros de coordenação de Cu(II) apresentados neste trabalho desenvolveu-se recorrendo ao método “self-assembly”, ou seja, traduzido para português, método de auto-agregação. Esta metodologia pode ser aplicada para uma grande diversidade de metais de transição, bem como, de ligandos e efectua-se em meio aquoso ou orgânico. Apesar da disponibilidade comercial destes ligandos, da sua solubilidade em água e da sua coordenação versátil, a aplicação de alguns dos aminoálcoois e ácidos carboxílicos apresentados, como potenciais blocos construtores multidentados em engenharia de cristais continua ainda muito pouco explorada.

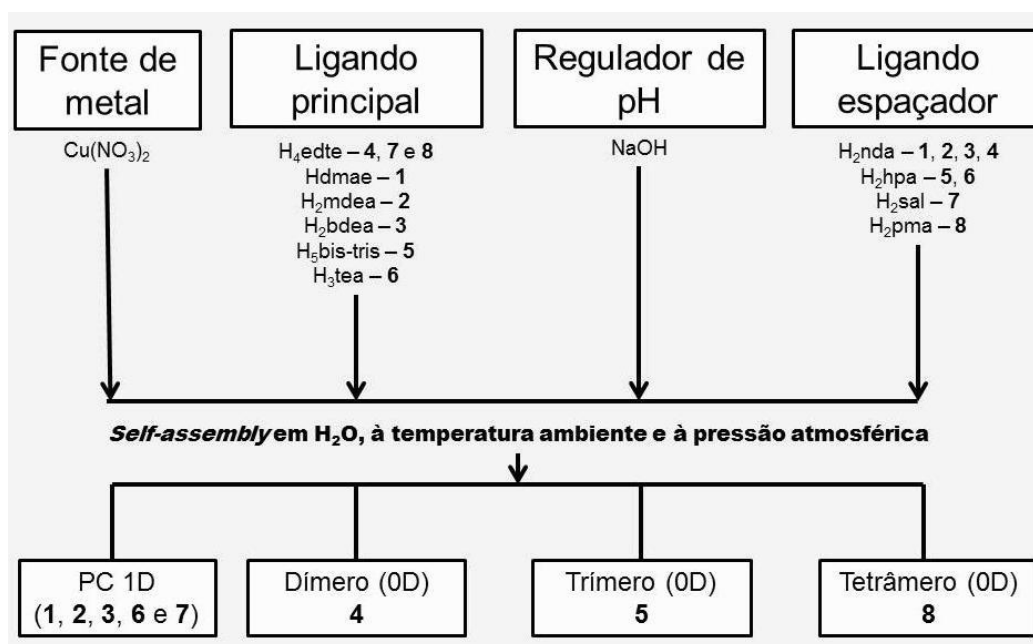


Figura n.º 5 – Metodologia geral de síntese de 1–8 por *self-assembly*<sup>4,9</sup>.

Numa síntese típica, a uma solução aquosa 0.1 M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , adicionou-se uma solução aquosa de 1 M [*N,N*-dimetiletanolamina (Hdmae) para **1**, *N*-metildietanolamina (H<sub>2</sub>mdea) para **2**, *N*-butildietanolamina (H<sub>2</sub>bdea) para **3**, *N,N,N',N'*-tetrakis(2-hidroxi-etil)etilenodiamina (H<sub>4</sub>etda) para **4**, bis(2-hidroxi-etil)amino-tris(hidroxi-metil)metano (H<sub>5</sub>bis-tris) para **5**, trietanolamina (H<sub>3</sub>tea) para **6** e por fim, *N,N,N',N'*-tetrakis(2-hidroxi-etil)etilenodiamina (H<sub>4</sub>etda) para **7** e **8**] à pressão atmosférica e à temperatura ambiente e com agitação magnética contínua, ao longo da reacção (Figura n.º 5). De seguida, adicionou-se o ligando espaçador, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (H<sub>2</sub>nda) para **1–4**, ácido homoftálico (H<sub>2</sub>hpa) para **5** e **6**, ácido salicílico (H<sub>2</sub>sal) para **7** e ácido fenilmalónico (H<sub>2</sub>pmal) para **8** (Figura n.º 5). Para regular o pH, adicionou-se solução aquosa 1 M de NaOH (até pH ~8) para **1–8**. Deixou-se a mistura reaccional a reagir, com agitação magnética e à temperatura ambiente durante vinte e quatro horas. Por fim, procedeu-se à filtração dos resíduos que precipitaram e deixou-se o filtrado da mistura reaccional a evaporar num porta-amostras à temperatura ambiente. Após aproximadamente 2–3 semanas, obtiveram-se cristais azuis acinzentados (**1**), azuis (**2**, **4**, **6**), azuis-ciano (**3**), azuis esverdeados (**5**) e verdes (**7**, **8**).

Durante a cristalização evita-se a agitação da mistura reaccional. À medida que o solvente presente na mistura reaccional (H<sub>2</sub>O) vai evaporando, a concentração da mistura reaccional vai aumentando gradualmente, como tal, quando se atinge a concentração que permite superar a barreira da energia de nucleação, dá-se inevitavelmente a precipitação espontânea da fase cristalina, que é uma das etapas mais importantes deste processo<sup>44</sup>. Devido a esse facto, têm vindo a aparecer novas técnicas de cristalização que têm permitido com muita eficácia cristalizar parcial ou mesmo totalmente um elevado número de substâncias que no passado recente eram apenas conhecidas na sua forma amorfa, como é o caso das proteínas e dos polímeros. Tendo em conta estas observações todos os sólidos poderão eventualmente cristalizar, desde que disponham do tempo e condições apropriadas.

Em relação ao solvente, decidiu-se usar água por se tratar de um solvente que, devido à sua polaridade, confere a possibilidade de se formarem redes supramoleculares através das pontes de hidrogénio que se formam entre moléculas de água de cristalização e a unidade estrutural da cadeia polimérica ou do complexo metálico. Por outro lado, as substâncias iónicas e polares como os ácidos, os álcoois e os sais inorgânicos são relativamente solúveis em água. Na metodologia de síntese apresentada usa-se um sal inorgânico (nitrato de cobre(II)) para a fonte de metal, aminopoliálcoois para o ligando principal e ácidos carboxílicos para ligandos espaçadores. Os compostos de partida (reagentes) usados na síntese dos complexos ou polímeros de coordenação têm todos maior solubilidade em água, quando comparados com a solubilidade destes nos solventes orgânicos comuns, por exemplo, etanol, metanol e acetonitrilo; e uma vez que estes têm que estar todos solubilizados no solvente utilizado para que se dê a auto-agregação de todos os componentes existentes no sistema reaccional (sal inorgânico, amina e o ácido carboxílico) optou-se por utilizar preferencialmente a água. No entanto, muitos dos complexos e polímeros de coordenação de Cu(II) que aparecem no estado da arte são sintetizados em solventes orgânicos, tais como, etanol, metanol, THF ou em líquidos iónicos muito caros. Por outro lado, a água tem a vantagem de ser não poluente para o meio ambiente. Deste modo, torna-se muito vantajoso o seu uso em comparação com os

solventes orgânicos que são caros, poluentes para o meio ambiente e por vezes, devido à baixa solubilidade dos compostos de partida nos solventes orgânicos comuns, até se torna prejudicial o seu uso, como por exemplo no método de auto-agregação<sup>4,9</sup>.

## 1.4. Técnicas de elucidação estrutural utilizadas

### 1.4.1. Espectroscopia de radiação de infravermelho (IV)

A espectroscopia de radiação de infravermelho tem vindo a ser largamente utilizada para análises quantitativas e qualitativas. Esta técnica baseia-se na constatação de que as ligações químicas apresentam frequências específicas às quais vibram<sup>45</sup>. Estas frequências de vibração, ou frequências de ressonância, são determinadas pela forma da molécula, pelos seus níveis de energia e pela massa dos átomos que a constituem. Deste modo, a cada frequência de vibração associa-se um tipo específico de ligação química<sup>45</sup>.

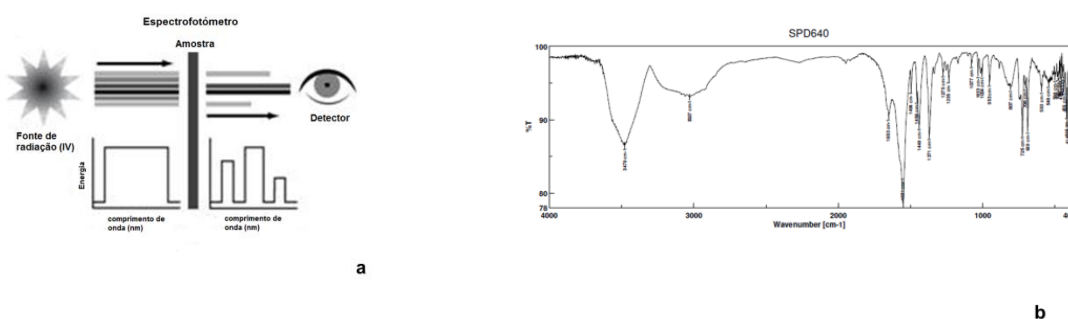


Figura n.º 6 – (a) Esquema representativo do processo de análise de uma amostra através da espectroscopia de radiação de infravermelho<sup>45</sup>, (b) espectro de radiação de infravermelho obtido para o composto de fórmula molecular geral  $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}(\text{pmal})_2]\}_n$  com o aparelho JASCO FT/IR-4100.

É uma técnica com elevada sensibilidade e resolução. O espectro de infravermelho obtém-se quando um feixe de radiação infravermelha passa pela amostra e a quantidade de energia transmitida é registada no detector (Figura n.º 6 (a)). Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) o software do espectrofotómetro de Infravermelho construirá um gráfico da transmitância em % em função do "número de onda" em  $\text{cm}^{-1}$  (Figura n.º 6 (b)).

### 1.4.2. Espectrometria de massa (ESI(±)-MS)

A espectrometria de massa (MS) é uma técnica que fornece informação sobre a estrutura das moléculas e sobre a massa elementar dos componentes da amostra a analisar. É aplicável a vários tipos de amostras. Um espectrómetro de massa (mass spectrometer; MS) é um equipamento que permite gerar iões gasosos e separá-los de acordo com a sua razão massa/carga. Os componentes principais de um espectrómetro de massa são: um sistema de introdução de amostras, a fonte de iões, o analisador e o detector. Um espectro de massa é a representação gráfica da abundância relativa dos iões em função da sua razão massa/carga.

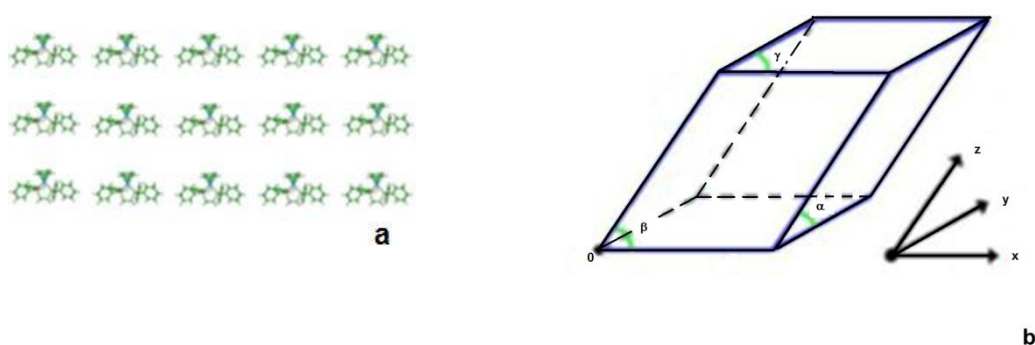
Um dos métodos de ionização largamente usados é a ionização por electro-spray (ESI-MS na sigla em inglês). É largamente utilizado para substâncias iónicas. Permite a detecção de compostos

com massa molecular muito elevada a várias razões massa/carga, permite controlar a presença ou ausência de fragmentação, é compatível com os métodos MS/MS e pode ser usado como método quantitativo<sup>46</sup>.

#### 1.4.3. Difracção de raios-X de monocristais (SCXRD)

Esta técnica é de extrema importância uma vez que nos permite determinar a estrutura 3D dos compostos cristalinos. Permite-nos determinar, com elevada precisão, a posição relativa dos átomos, os comprimentos e ângulos de ligação, ângulos de torsão, bem como, a conformação e a flexibilidade da molécula. Os raios X foram descobertos em 1895, por um físico alemão chamado Wilhelm Conrad Röntgen. Esta é a radiação do espectro electromagnético que se utiliza quando queremos "observar" estruturas moleculares à escala atómica<sup>47</sup>. Num microscópio a luz incide sobre o objecto e é difractada em várias direcções, a lente colecta os raios difractados e reconstitui a imagem. Numa experiência de difracção de raios-X a reconstituição da imagem é feita com o auxílio de programas. A radiação difractada por um objecto é transformada de Fourier desse objecto ou a imagem desse objecto no espaço de Fourier ou espaço recíproco. A reconstituição da imagem reside na passagem para o espaço real, o que implica inverter esta. A lente simulada no computador consiste num conjunto de programas que calculam a inversa da transformada de Fourier a partir das imagens de difracção obtidas<sup>47</sup>.

A difracção de raios-X de uma única molécula seria impossível de detectar mesmo no detector mais sensível que existisse. No entanto, nos cristais existem muitas moléculas com a mesma orientação o que faz com que as ondas difractadas estejam em fase, interferência construtiva. Deste modo, o sinal pode ser detectado. Como tal, os cristais actuam como amplificadores de sinal (unidade estrutural – molécula) (Figura n.º 7 (a)). Foi René Just Haüy (1743-1826) que propôs que a rede cristalina construir-se-ia através da sobreposição espacial de blocos integrantes idênticos. Blocos esses que actualmente se designam, célula unitária. A menor unidade repetitiva de uma estrutura cristalina, num espaço tridimensional (3D), que mostra a simetria total da estrutura designa-se de célula unitária (Figura n.º 7 (c)).



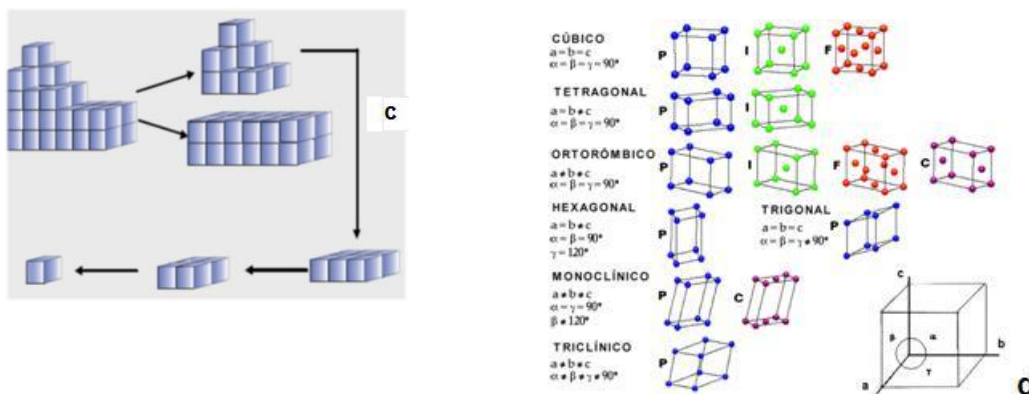


Figura n.º 7 – (a) Arranjo molecular numa rede 3D, (b) representação da célula unitária, (c) conceito de célula unitária, (d) sistemas cristalinos<sup>48</sup>.

O espaço tridimensional representa-se através dos eixos cristalográficos (X, Y, e Z) que são definidos pelos vectores de base  $a$ ,  $b$  e  $c$  da rede de Bravais e pelos ângulos entre eles formados  $\alpha$  ( $b, c$ ),  $\beta$  ( $a, c$ ) e  $\gamma$  ( $a, b$ ). Estes parâmetros definem a célula unitária (Figura n.º 7 (b)). Posteriormente, Bravais propôs que o estudo das estruturas cristalinas poderia ser efectuado com base na utilização de sete sistemas cristalinos básicos (Figura n.º 7 (d)). Entre os sete sistemas apresentados, a estrutura cúbica é a que ocorre com maior frequência nas substâncias cristalinas. Dependendo da posição que os átomos ocupam na estrutura cúbica, esta pode ser classificada em cúbica simples (P), cúbica de corpo centrado (I) ou cúbica de faces centradas (F). O padrão de difracção de um cristal é um conjunto de pontos correspondentes à intensidade da radiação difractada que é detectada. Para se descrever as condições de difracção, considera-se a reflexão da radiação raios-X em dois planos adjacentes que distam entre eles, na rede cristalina, apenas na quantidade que se representa pela letra  $d$  (Figura n.º 8 (a)). Quando a diferença de percurso da radiação (AB; BC) for um múltiplo inteiro do comprimento de onda, as ondas difractadas chegam em fase ao detector e as suas amplitudes são somadas, correspondendo este exemplo a uma interferência construtiva. No entanto, se a diferença de percurso da radiação (AB; BC) for metade de um múltiplo inteiro do comprimento de onda, as ondas difractadas chegam em oposição de fase ao detector e as suas amplitudes cancelam, correspondendo este exemplo a uma interferência destrutiva.



Figura n.º 8 – (a) Lei de Bragg, (b) Exemplo de um padrão de difracção de elevada energia de um único grão de uma liga de cádmio-gadolinio<sup>48</sup>.



Quando um feixe de raios-X incide sobre o cristal, todos os átomos que se encontram dentro do cristal dispersam a radiação em todas as direcções. Em muitos dos casos, como já foi explicado, a radiação é cancelada mas noutros, a radiação é sobreposta originando feixes de difracção. O cristal permanece no feixe incidente durante a rotação. Um detector vai registando as posições e intensidades de cada feixe difractado, por fim, um computador regista a posição, intensidade e a orientação do cristal para cada reflexão. Os cristais produzem  $10^2$  a  $10^5$  reflexões. Cada cristal produz um único padrão de reflexão, tal como as impressões digitais. A interpretação do padrão (Figura n.º 8 (b)) conduz à estrutura molecular e cristalina do composto sintetizado<sup>48</sup>.

## Capítulo n.º2 - Secção experimental

### 2.1. Reagentes e equipamentos

#### 2.1.1. Reagentes

Todos os reagentes foram adquiridos comercialmente. As aminas que se usaram como ligandos principais foram: trietanolamina ( $H_3tea$ ), *N*-metildietanolamina ( $H_2mdea$ ), *N*-butildietanolamina ( $H_2bdea$ ), *N,N*-2-(dimetilamino)-etanol ( $Hdmae$ ), *N,N,N,N*-tetrakis-(2-hidroxietil)-etilenodiamina ( $H_4etda$ ) e bis(2-hidroxietil)amino-tris(hidroximetil)metano ( $H_5bis-tris$ ). Os ácidos carboxílicos que se usaram como ligandos espaçadores ou auxiliares, foram: o ácido homoftálico ( $H_2hpa$ ), ácido 2,6-naftalenodicarboxílico ( $H_2nda$ ), ácido salicílico ( $H_2sal$ ) e ácido fenilmalónico ( $H_2pma$ ). Como regulador de pH, usou-se o hidróxido de sódio.

#### 2.1.2. Equipamentos utilizados

Foram recolhidos espectros de Infravermelho (IV) num JASCO FT/IR-4100, na gama de número de onda entre  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , em pastilhas de KBr. Análises elementares do C (Carbono), H (Hidrogénio), e do N (azoto) foram realizadas no laboratório de análises do Instituto Superior Técnico. Espectros de ESI-MS( $\pm$ ) foram efectuados no 500-MS LC Ion Trap instrument (Varian Inc., Alto Palo, CA, USA) equipado com uma fonte de ionização por electro-pulverização (sigla ESI em Inglês). As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas num Setaram Setsys TG-DTA 16 aquecendo as amostras (8–12 mg) de **1–6** em atmosfera de  $N_2$  à velocidade  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$  na gama de temperaturas  $30-750\text{ }^\circ\text{C}$ . A magnetização das amostras **1–6** foi medida no intervalo de temperaturas 1.8–300 K utilizando um magnetómetro do tipo Quantum Design MPMS XL-5 SQUID. O magneto supercondutor operou à intensidade do campo magnético entre 0 e 5 T. As medições das amostras foram efectuadas no campo magnético 0.5 T. O magnetómetro SQUID foi calibrado com um padrão de paládio. As correcções baseiam-se na subtracção do sinal do porta-amostras com as contribuições  $\chi_D$  que foram estimadas a partir das constantes de Pascal. As análises cromatográficas foram efectuadas no cromatógrafo gasoso Agilent Technologies 7820A (He como gás da fase móvel) equipado com detector FID e coluna capilar BP20/SGE com dimensões (30 m  $\times$  0.22 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ).

### 2.2. Procedimento geral de síntese dos compostos 1–8

**Síntese de 1–4**<sup>49</sup>. A uma solução aquosa 0.1 M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (10 mL, 1 mmol), adicionou-se uma solução aquosa 1 M de aminoálcool [*N,N*-dimetiletanolamina ( $Hdmea$ ; 1 mL, 1 mmol) para o composto  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dmea})_2(\mu\text{-nda})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (**1**), *N*-metildietanolamina ( $H_2mdea$ ; 1 mL, 1 mmol) para o composto  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hmdea})_2(\mu\text{-nda})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (**2**), *N*-butildietanolamina ( $H_2bdea$ ; 1 mL, 1 mmol) para o composto  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbdea})_2(\mu\text{-nda})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (**3**) e *N,N,N,N*-tetrakis(2-hidroxietil)etilenodiamina ( $H_4etda$ ; 0.5 mL, 0.5 mmol) para o composto  $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{etda})_2(\mu\text{-nda})]_n \cdot \text{nda} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**4**)], à temperatura ambiente e com agitação magnética contínua, ao longo da reacção. De seguida, foi adicionado ácido 2,6-naftalenodicarboxílico ( $H_2nda$ ; 108 mg, 0.50 mmol) e por fim, a solução aquosa 1 M de NaOH (3 mL, 3 mmol; até pH ~8). A solução resultante foi agitada durante um dia e de seguida, filtrada.

Deixou-se o filtrado a evaporar num porta-amostras à temperatura ambiente. Obtiveram-se cristais azul acinzentados (**1**), azuis (**2**, **4**) ou azuis-ciano (**3**) (com qualidade para raios-X) num espaço aproximado de 1–2 semanas. Estes foram recolhidos e secos ao ar para fornecer os compostos **1–4** com rendimento ~50%, baseado no aminoálcool.

**Síntese de 5 e 6**<sup>50</sup>. Para a síntese dos compostos  $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-H}_3\text{bis-tris})_2(\mu_2\text{-Hhpa})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**5**) e  $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-H}_2\text{tea})_2(\mu_2\text{-hpa})(\mu_3\text{-hpa})]_n$  (**6**) adicionou-se a uma solução aquosa 0.1 M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (10 mL, 1 mmol) uma solução aquosa 1 M (1 mL, 1 mmol) de aminoálcool ( $\text{H}_5\text{bis-tris}$  para **5**) e  $\text{H}_3\text{tea}$  para **6**) com agitação magnética contínua e à temperatura ambiente. Para finalizar, adicionou-se ácido homoftálico ( $\text{H}_2\text{hpa}$ ; 180.2 mg, 1 mmol) e 1 M de solução aquosa de NaOH (3 mL, 3 mmol; até pH ~8) à mistura reaccional, em ambas as soluções (**5** e **6**). As soluções resultantes foram agitadas durante um dia e de seguida, filtradas. O filtrado de ambas ficou a evaporar num porta-amostras à temperatura ambiente. Num espaço aproximado de 2–3 semanas obtiveram-se cristais azuis esverdeados (**5**) e azuis (**6**) com qualidade para raios-X. Estes foram recolhidos e secos ao ar para fornecer os compostos **5** e **6** com rendimento ~50%, com base no nitrato de cobre(II).

**Síntese de 7 e 8**. Para a síntese dos compostos  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-H}_2\text{etda})(\mu_5\text{-H}_2\text{etda})(\text{sal})_2]_n\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**7**) e  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-Hetda})_2(\text{Hpmal})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  (**8**), adicionou-se à solução aquosa 0.1 M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (10 mL, 1 mmol) uma solução aquosa de 1 M de aminopoliálcool,  $\text{H}_4\text{etda}$  (0.5 mL, 0.5 mmol), com agitação magnética contínua e à temperatura ambiente. De seguida, adicionou-se o ligando espaçador, ácido salicílico ( $\text{H}_2\text{sal}$ ; 138.1 mg; 1 mmol) para **7** e ácido fenilmalónico ( $\text{H}_2\text{pmal}$ ; 90.1 mg; 0.5 mmol) para **8**. Por fim, como regulador de pH, adicionou-se solução aquosa 1 M de NaOH (3 mL, 3 mmol; até pH ~8) para **7** e **8**. As soluções resultantes foram agitadas durante um dia, por agitação magnética, e de seguida, filtradas. O filtrado das soluções de **7** e **8** ficou a evaporar num porta-amostras à temperatura ambiente. Num espaço aproximado de uma semana obtiveram-se cristais verdes com qualidade para raios-X. Estes foram recolhidos e secos ao ar para fornecer os compostos **7** e **8** com rendimento ~50%, com base no nitrato de cobre(II).

### 2.3. Dados de análise elementar, espectroscopia de radiação de infravermelho e espectrometria de massa por electro-spray

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-dmea})_2(\mu\text{-nda})(\text{H}_2\text{O})_2]_n\cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (**1**)<sup>49</sup>. Análise calculada para  $1+0.5\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Cu}_2\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (MM 598.6): C 40.13, H 5.89, N 4.68; encontrada: C 40.02, H 5.61, N 4.48. Composto **1** é pouco solúvel em MeCN,  $\text{Me}_2\text{CO}$ , e DMSO. Espectroscopia de radiação de infravermelho (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3379 (vs)  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ , 3003 (w) e 2967 (w)  $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ , 2886 (w) e 2858 (w)  $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$ , 1617 (vs) e 1585 (s)  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ , 1392 (vs) e 1362 (vs)  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ , 1497 (w), 1469 (w), 1326 (w), 1275 (w), 1247 (w), 1187 (m) e 1140 (w)  $\nu(\text{C-X})$  (X = C, N), 1085 (s) e 1071 (s)  $\nu(\text{C-O})$ , 1023 (w), 1016 (w), 978 (w), 948 (m), 904 (m), 847 (w), 799 (s), 789 (s), 661 (w), 644 (w), 589 (w), 526 (w), 488 (w), 476 (w), 427 (w), e 418 (w). ESI-MS( $\pm$ ) (MeCN), fragmentos seleccionados com abundância relativa >20%. MS(+):  $m/z$ : 373 (30%)  $[\text{Cu}_2(\text{dmea})_2(\text{H}_2\text{O})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ , 330 (100%)  $[\text{Cu}(\text{dmea})_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ , 282 (60%)  $[\text{Cu}(\text{dmea})_2 + \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}]^+$  152 (20%)  $[\text{Cu}(\text{Hdmea})]^+$ ; MS(-):  $m/z$ : 295 (30%)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{nda}) - \text{H}]^-$ , 251 (100%)  $[\text{Hnda} + 2\text{H}_2\text{O}]^-$ .

[Cu<sub>2</sub>(μ-Hmdea)<sub>2</sub>(μ-nda)]<sub>n</sub>·2nH<sub>2</sub>O (**2**)<sup>49</sup>. Análise calculada para **2**: Cu<sub>2</sub>C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (MM 613.6): C 43.06, H 5.59, N 4.57; encontrada: C 43.51, H 5.67, N 4.50. Composto **2** é pouco solúvel em MeOH e EtOH. Espectroscopia de radiação de infravermelho (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3510 (m), 3408 (s br.) e 3189 (s br.) ν(H<sub>2</sub>O/OH), 2973 (w) ν<sub>as</sub>(CH), 2861 (m) ν<sub>s</sub>(CH), 1615 (s) e 1582 (s) ν<sub>as</sub>(COO), 1386 (s) e 1361 (vs) ν<sub>s</sub>(COO), 1496 (w), 1460 (w), 1190 (m) ν(C-X) (X = C, N), 1088 (s) ν(C-O), 1656 (w), 1139 (w), 1031 (w), 993 (m), 939 (w), 902 (m), 793 (s), 646 (m), 598 (w), 522 (w) e 479 (m). ESI-MS(±) (MeOH), fragmentos seleccionados com abundância relativa >20%, MS(+): *m/z*: 361 (20%) [Cu<sub>2</sub>(Hmdea)<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>, 274 (25%) [Cu(mdea)<sub>2</sub> + MeO]<sup>+</sup>, 120 (40%) [H<sub>2</sub>mdea + H]<sup>+</sup>; MS(-): *m/z*: 215 (100%) [Hnda]<sup>-</sup>.

[Cu<sub>2</sub>(μ-Hbdea)<sub>2</sub>(μ-nda)]<sub>n</sub>·2nH<sub>2</sub>O (**3**)<sup>49</sup>. Análise calculada para **3**: Cu<sub>2</sub>C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (MM 697.8): C 48.20, H 6.64, N 4.01; encontrada: C 48.34, H 6.60, N 3.97. Composto **3** é pouco solúvel em MeOH e MeCN. Espectroscopia de radiação de infravermelho (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3449 (s br), 3370 (sh.) e 3188 (m br.) ν(H<sub>2</sub>O/OH), 2953 (m) e 2922 (w) ν<sub>as</sub>(CH), 2848 (m) ν<sub>s</sub>(CH), 1609 (s) e 1582 (s) ν<sub>as</sub>(COO), 1385 (vs) e 1352 (s) ν<sub>s</sub>(COO), 1490 (w), 1462 (w), 1191 (w) ν(C-X) (X = C, N), 1088 (m) ν(C-O), 1035 (w), 979 (w), 900 (w), 783 (m), 662 (w), 582 (w), 559 (w) e 481 (w). ESI-MS(±) (MeOH), fragmentos seleccionados com abundância relativa >10%, MS(+): *m/z*: 445 (10%) [Cu<sub>2</sub>(Hbdea)<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>, 384 (10%) [Cu(Hbdea)<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>, 162 (100%) [H<sub>2</sub>bdea + H]<sup>+</sup>; MS(-): *m/z*: 215 (100%) [Hnda]<sup>-</sup>.

[Cu<sub>2</sub>(H<sub>4</sub>etda)<sub>2</sub>(μ-nda)]·nda·4H<sub>2</sub>O (**4**)<sup>49</sup>. Análise calculada para **4**: Cu<sub>2</sub>C<sub>44</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>20</sub> (MM 1100.1): C 48.04, H 6.23, N 5.09; encontrada: C 48.34, H 6.23, N 5.06. Composto **4** é pouco solúvel em MeCN, Me<sub>2</sub>CO, e DMSO. Espectroscopia de radiação de infravermelho (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3457 (vs br.) ν(H<sub>2</sub>O/OH), 2975 (w) ν<sub>as</sub>(CH), 2902 (w) ν<sub>s</sub>(CH), 1605 (s) e 1574 (s) ν<sub>as</sub>(COO), 1395 (vs) e 1356 (s) ν<sub>s</sub>(COO), 1494 (w), 1456 (w), 1195 (m) e 1262 (w) ν(C-X) (X = C, N), 1061 (s) ν(C-O), 1148 (w), 926 (w), 875 (w), 797 (m), 763 (w), 737 (w), 646 (w), e 487 (w). ESI-MS(±) (MeCN), fragmentos seleccionados com abundância relativa >10%, MS(+): *m/z*: 362 (10%) [Cu<sub>2</sub>(Hetda)]<sup>+</sup>, 278 (100%) [Cu(nda) + H]<sup>+</sup>, 237 (35%) [H<sub>4</sub>etda + H]<sup>+</sup>; MS(-): *m/z*: 251 (100%) [Hnda + 2H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>.

[Cu<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>bis-tris)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Hhpa)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**5**)<sup>50</sup>. Análise calculada para **5**: Cu<sub>3</sub>C<sub>34</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>19</sub> (MM 981.4): C 41.61, H 5.14, N 2.85; encontrada: C 40.98, H 5.34, N 2.71. Espectroscopia de radiação de infravermelho (KBr): 3445 (m br) e 3176 (w br) ν(H<sub>2</sub>O/OH), 2985 (w) ν<sub>as</sub>(CH), 2929 (w) ν<sub>s</sub>(CH), 1603 (m sh) e 1562 (vs) ν<sub>as</sub>(COO), 1418 (m sh) e 1388 (s br) ν<sub>s</sub>(COO), 1486 (m), 1236 (w), 1187 (w), 1140 (w), 1089 (w), 1049 (w), 1038 (s) 1006 (w), 931 (w), 906 (w), 860 (w), 816 (w), 770 (w), 736 (m), 675 (m), 636 (w), 587 (w), 553 (w), 497 (w), 468 (w), 437 (w), 423 (w).

[Cu<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>tea)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-hpa)(μ<sub>3</sub>-hpa)]<sub>n</sub> (**6**)<sup>50</sup>. Análise calculada para **6**: Cu<sub>3</sub>C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (MM 843.3): C 42.73, H 4.78, N 3.32; encontrada: C 42.58, H 4.80, N 3.31. Espectroscopia de radiação de infravermelho (KBr): 3330 (m br) ν(OH), 3013 (w) e 2975 (w) ν<sub>as</sub>(CH), 2915 (w), 2871 (w) e 2838 (w) ν<sub>s</sub>(CH), 1605 (s sh) e 1569 (vs) ν<sub>as</sub>(COO), 1414 (s sh) e 1396 (vs) ν<sub>s</sub>(COO), 1485 (w), 1466 (w), 1455 (w), 1312 (w), 1270 (m), 1228 (w), 1153 (w), 1140 (w), 1085 (s), 1067 (m), 1022 (w), 1006 (w), 963 (w), 932 (w), 894 (m), 859 (w), 809 (w), 768 (w), 742 (m), 730 (m sh), 703 (w), 670 (w), 647 (w), 603 (w), 574 (w), 554 (w), 516 (w), 451 (w), 420 (w), 407 (w).

[Cu<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>etda)(μ<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>etda)(sal)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·10H<sub>2</sub>O (**7**). Análise calculada para **7**·3H<sub>2</sub>O: Cu<sub>4</sub>C<sub>34</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>O<sub>21</sub> (MW 1121.1): C 36.43, H 5.93, N 5.00; encontrada: C 36.11, H 5.67, N 4.87. Composto **7** é ligeiramente solúvel em H<sub>2</sub>O, MeOH, EtOH e MeCN. Espectroscopia de radiação de infravermelho

(KBr): 3362 (s br)  $\nu(\text{OH})$ , 2864 (m)  $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$ , 1602 (s)  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ , 1566 (s), 1528 (s) e 1453 (s)  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ , 1377 (s), 1320 (m), 1253 (s), 1142 (m) e 1066 (s)  $\nu(\text{C-X})$  (X = C, N, O), 887 (m), 834 (w), 768 (m), 712 (w), 639 (w), 585 (w) e 494 (w).

[Cu<sub>4</sub>( $\mu_4$ -Hetda)<sub>2</sub>(Hpmal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·7.5H<sub>2</sub>O (**8**) Análise calculada para **8**: Cu<sub>4</sub>C<sub>38</sub>H<sub>73</sub>N<sub>4</sub>O<sub>24.5</sub> (MW 1232.2): C 37.04, H 5.97, N 4.55; encontrada: C 37.03, H 5.50, N 4.54. Composto **8** é ligeiramente solúvel em H<sub>2</sub>O, MeOH e EtOH. Espectroscopia de radiação de infravermelho (KBr): 3419 (s br)  $\nu(\text{OH})$ , 2856 (m)  $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$ , 1624 (s) e 1597 (s)  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ , 1409 (m) e 1395 (m)  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ , 1274 (w), 1059 (m)  $\nu(\text{C-X})$  (X = C, N, O), 906 (w), 730 (m), 637 (w) e 504 (w).

## 2.4. Dados de difracção de raios-X de monocristal (DRXMC)

Os dados de difracção de raios-X de monocristal referentes aos cristais **1–8** adequados para análise por DRXMC foram recolhidos num difractómetro Bruker AXS-KAPPA APEX II, utilizando radiação Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0.17073 \text{ \AA}$ ) monocromada de grafite a 273-303 K (**1–4** e **8**) e a 150 K (**5–7**). O gerador de raios-X operou a 50 kV e 30 mA e a recolha dos dados de raios-X foi monitorizada através do programa APEX2<sup>51</sup>. Todos os monocristais adequados para análise por DRXMC foram montados num loop recorrendo ao óleo protetor Fomblin®. As correções de absorção, polarização e de Lorentzian foram aplicadas utilizando os programas SAINT e SADABS<sup>51</sup>.

Usou-se SIR97<sup>52</sup> e SHELXS-97<sup>53</sup> para a determinação da estrutura e SHELXL-97<sup>52</sup> foi aplicado para a resolução e refinamento da matriz completa dos mínimos quadrados no  $F^2$ . Estes três programas estão incluídos no pacote de programas WINGX-Version 1.80.05<sup>53</sup>. Todos os átomos, com excepção do hidrogénio, foram refinados anisotropicamente. Um refinamento da matriz completa de mínimos quadrados foi utilizado para todos os átomos, com excepção do hidrogénio, com parâmetros térmicos anisotrópicos. Todos os átomos de hidrogénio foram inseridos em posições ideais e permitido o seu refinamento no átomo de carbono ou oxigénio adjacente (vizinho), excepto para os átomos de hidrogénio do grupo hidroxilo no ligando, aminoálcool que foram localizados a partir do mapa de densidade electrónica. Não foi possível localizar os átomos de hidrogénio das moléculas de água. TOPOS 4.0<sup>54</sup> e PLATON<sup>55</sup> foram utilizados para análise topológica e interacções por pontes de hidrogénio, respectivamente. Os dados cristalográficos dos compostos **1–8** estão listados nas Tabelas 2 e 3.

**Tabela 2** – Parâmetros cristalográficos (obtidos por DRXMC) e refinamento da estrutura dos compostos **1–4**<sup>49</sup>.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Fórmula</b>	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> CuNO <sub>5</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> CuNO <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> CuNO <sub>5</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>68</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>20</sub>
<b>MM</b>	294.8	306.8	348.9	1100.1
<b>Forma e cor</b>	planar, azul	aglomerado, azul	planar, azul	aglomerado, azul
<b>Tamanho (mm)</b>	0.26×0.12×0.04	0.20×0.18×0.10	0.18×0.10×0.03	0.18×0.16×0.06
<b>Sistema cristalino</b>	monoclínico	monoclínico	triclínico	triclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<b>a, Å</b>	12.7095(6)	12.1134(10)	7.7386(8)	8.7497(1)
<b>b, Å</b>	8.7854(6)	9.2965(8)	8.5225(8)	9.2024(2)
<b>c, Å</b>	12.0498(7)	12.0316(10)	13.6748(15)	16.6861(2)
<b>α, deg</b>	90.00	90.00	85.096(5)	88.893(1)
<b>β, deg</b>	101.689(2)	100.350(2)	85.617(5)	79.897(1)
<b>γ, deg</b>	90.00	90.00	63.198(4)	64.008(1)
<b>Z</b>	4	4	2	1
<b>V, Å<sup>3</sup></b>	1317.55(13)	1332.86(19)	801.32(14)	1186.40(3)
<b>T, K</b>	303(2)	273(2)	293(2)	293(2)
<b>D<sub>c</sub>, g cm<sup>-3</sup></b>	1.486	1.529	1.446	1.540
<b>μ(Mo Kα), mm<sup>-1</sup></b>	1.666	1.650	1.382	0.981
<b>Alcance do θ (°)</b>	2.84–30.65	3.42–30.01	2.97–25.47	2.47–32.58
<b>reflexões registadas</b>	19234	31544	12976	41046
<b>reflexões independentes</b>	4080	3840	2980	8597
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0336	0.0642	0.0683	0.0447
<b>R<sub>1</sub><sup>a</sup>, wR<sub>2</sub><sup>b</sup> [I ≥ 2σ(I)]</b>	0.0428, 0.0973	0.0398, 0.0978	0.0567, 0.1397	0.0434, 0.1115
<b>GOF on F<sup>2</sup></b>	1.069	1.054	1.055	1.128

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$$

**Tabela 3** – Parâmetros cristalográficos (obtidos por DRXMC) e refinamento da estrutura dos compostos **5–8**<sup>50</sup>.

	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>Fórmula</b>	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> Cu <sub>1.5</sub> NO <sub>9.5</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	Cu <sub>4</sub> C <sub>34</sub> H <sub>66</sub> N <sub>4</sub> O <sub>21</sub>	Cu <sub>4</sub> C <sub>38</sub> H <sub>73</sub> N <sub>4</sub> O <sub>24.5</sub>
<b>MM</b>	490.7	843.3	1121.1	1232.2
<b>Forma e cor</b>	aglomerado, azul	planar, azul	planar, verde	planar, azul
<b>Tamanho (mm)</b>	0.16×0.14×0.06	0.20×0.08×0.04	0.2×0.1×0.02	0.2×0.15×0.04
<b>Sistema cristalino</b>	tetragonal	monoclínico	ortorrômbico	triclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>I</i> <sub>4</sub> / <i>a</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1
<b>a, Å</b>	29.809(4)	18.2009(7)	17.7705(9)	12.838(6)
<b>b, Å</b>	29.809(4)	13.5600(4)	22.3871(12)	13.677(4)
<b>c, Å</b>	8.4384(15)	13.3152(5)	23.5210(13)	15.199(3)
<b>α, deg</b>	90.00	90.00	90	85.959(5)
<b>β, deg</b>	90.00	99.471(2)	90	83.915(6)
<b>γ, deg</b>	90.00	90.00	90	69.114(4)
<b>Z</b>	16	4	8	2
<b>V, Å<sup>3</sup></b>	7498(2)	3241.5(2)	9357.4(9)	2477.8(15)
<b>T, K</b>	150(2)	150(2)	150(2)	293(2)
<b>D<sub>c</sub>, g cm<sup>-3</sup></b>	1.721	1.728	1.635	1.629
<b>μ(Mo Kα), mm<sup>-1</sup></b>	1.771	2.024	1.881	1.781
<b>Alcance do θ (°)</b>	2.51–26.49	2.16–26.37	2.27–26.37	2.26–26.35
<b>reflexões registadas</b>	21761	29395	64146	42406
<b>reflexões independentes</b>	3835	6609	9510	10048
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0947	0.0513	0.1308	0.0669
<b>R<sub>1</sub><sup>a</sup>, wR<sub>2</sub><sup>b</sup> [I ≥ 2σ(I)]</b>	0.0735, 0.1707	0.0302, 0.0697	0.0971, 0.1749	0.0558, 0.1382
<b>GOF on F<sup>2</sup></b>	1.014	1.066	1.099	1.006

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$$

## Capítulo n.º3 – Discussão de resultados

### 3.1. Caracterização espectroscópica

Os espectros de radiação de infravermelho dos compostos **1–4** (Figura n.º 9) evidenciam bandas características que são devido à presença de blocos de cobre(II)–aminoálcool, ligandos aromáticos carboxilatos e às moléculas de água de cristalização.

Como tal, as vibrações características incluem uma ou duas bandas  $\nu(\text{H}_2\text{O})/\nu(\text{OH})$  com máximos entre  $3510\text{--}3185\text{ cm}^{-1}$  devido às moléculas de água e aos grupos hidroxilo dos ligandos amino-alcoolatos. A largura da banda é indicativa de intensas ligações por pontes de hidrogénio. Verifica-se que a largura desta banda é mais extensa para os compostos **1–3**.

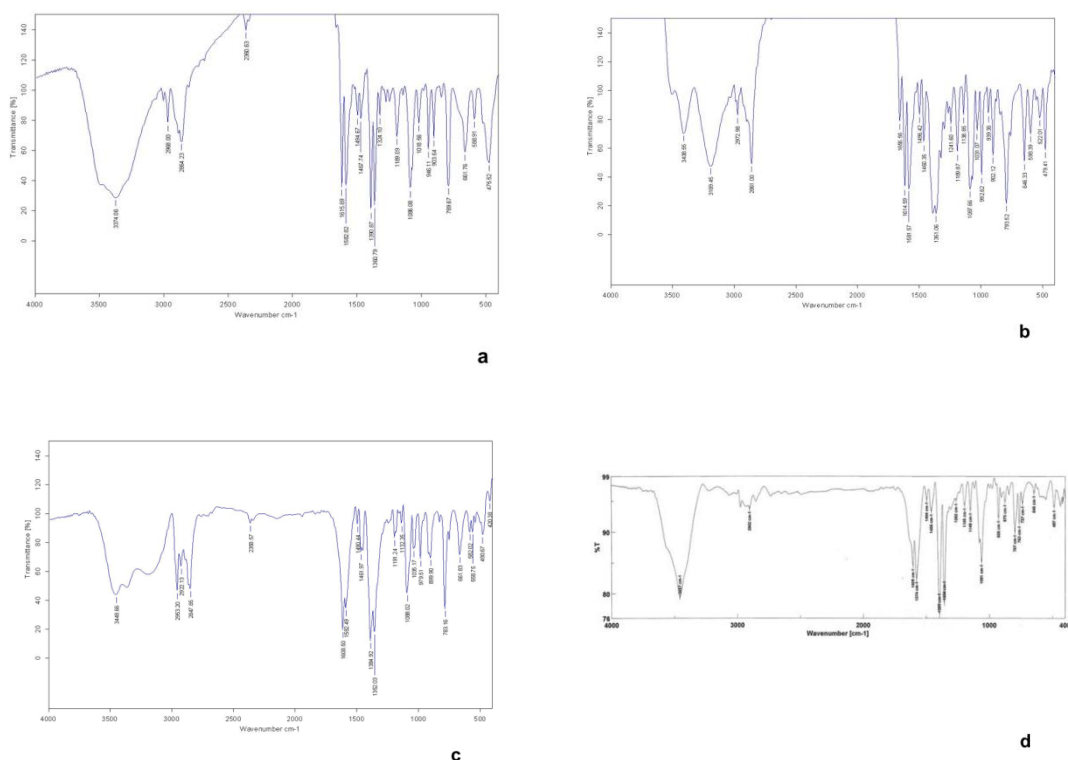


Figura n.º 9 – Espectros de IV dos compostos **1** (a), **2** (b), **3** (c) e **4** (d).

As vibrações antissimétricas e simétricas do CH, respectivamente  $\nu_{as}$  e  $\nu_s$  identificam-se na região  $3000\text{--}2845\text{ cm}^{-1}$ . Nesta região podem aparecer duas a quatro bandas fracas correspondentes às vibrações CH. Os espectros **1–4** também mostram dois pares de bandas fortes correspondentes às vibrações antissimétricas e simétricas do carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) do ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, respectivamente,  $\nu_{as}(\text{COO})$  [ $1617\text{--}1605$  e  $1585\text{--}1574\text{ cm}^{-1}$ ] e  $\nu_s(\text{COO})$  [ $1395\text{--}1385$  e  $1352\text{--}1362\text{ cm}^{-1}$ ]. O composto **1** possui máximos de  $\nu_{as}(\text{COO})$  e  $\nu_s(\text{COO})$ , respectivamente, a  $1617$  e  $1362\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta = 255\text{ cm}^{-1}$ ). Verificou-se através da análise do espectro que o composto **2** possui máximos de  $\nu_{as}(\text{COO})$  e  $\nu_s(\text{COO})$ , respectivamente, a  $1616$  e  $1362\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta = 254\text{ cm}^{-1}$ ), o composto **3** possui máximos de  $\nu_{as}(\text{COO})$  e  $\nu_s(\text{COO})$ , respectivamente, a  $1608$  e  $1385\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta = 223\text{ cm}^{-1}$ ) e por fim, o



composto **4** possui máximos de  $\nu_{as}(\text{COO})$  e  $\nu_s(\text{COO})$ , respectivamente, a  $1574$  e  $1356\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta = 218\text{ cm}^{-1}$ ).

Adicionalmente, os espectros dos compostos **5** e **6** (Figura n.º 10) mostram bandas de vibração características dos ligandos aminoálcoois ( $\text{H}_3\text{bis-tris}$  (**5**) e  $\text{H}_2\text{tea}$  (**6**)), do ligando auxiliar (espaçador) aromático carboxilato e das moléculas de água de cristalização. Todos eles incluem uma ou duas bandas  $\nu(\text{H}_2\text{O})/\nu(\text{OH})$  de extensa largura com máximo entre  $3510\text{--}3180\text{ cm}^{-1}$  correspondentes às moléculas de água e aos grupos hidroxilo dos ligandos amino-alcoolatos. A largura da banda é indicativa, como no caso anterior, de intensas ligações por pontes de hidrogénio. Verifica-se que a largura desta banda é maior para o composto **5** em relação ao composto **6**. As vibrações  $\text{CH}$   $\nu_{as}$  e  $\nu_s$  identificam-se, como no caso anterior, através da presença de uma a várias bandas fracas na região do espectro IV  $3015\text{--}2845\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, ambos os espectros de **5** e **6** também mostram dois pares de bandas de intensidade forte correspondentes às vibrações antissimétricas,  $\nu_{as}(\text{COO})$ , e simétricas  $\nu_s(\text{COO})$  do carboxilato do ácido homoftálico ( $\text{H}_2\text{hpa}$ ), nomeadamente, com máximos a  $1563$  e  $1383\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta = 180\text{ cm}^{-1}$ ) no espectro do composto **5** e  $1569$  e  $1392\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta = 177\text{ cm}^{-1}$ ) no espectro do composto **6**<sup>50</sup>. Verificou-se que o modo de coordenação do ligando ao metal é feita em ponte, funcionando o ligando (ácido homoftálico) como *bridging ligand* em relação ao metal.

Por outro lado, a diferença ( $\Delta$ ) no número de onda abaixo de  $200\text{ cm}^{-1}$  é indicativa do modo de coordenação *syn-syn- $\mu_2$ - $\eta^1$ : $\eta^1$*  do grupo carboxilato principal  $\mu_2$  do ácido homoftálico<sup>56</sup>. Por sua vez, a presença de várias bandas sobrepostas às de maior intensidade  $\nu_{as}(\text{COO})$  e  $\nu_s(\text{COO})$  relacionam-se com os modos de vibração do segundo grupo do homoftalato  $\eta^0$ : $\eta^0$  (em **5**) e  $\eta^1$ : $\eta^0$  (em **6**)<sup>50</sup>.

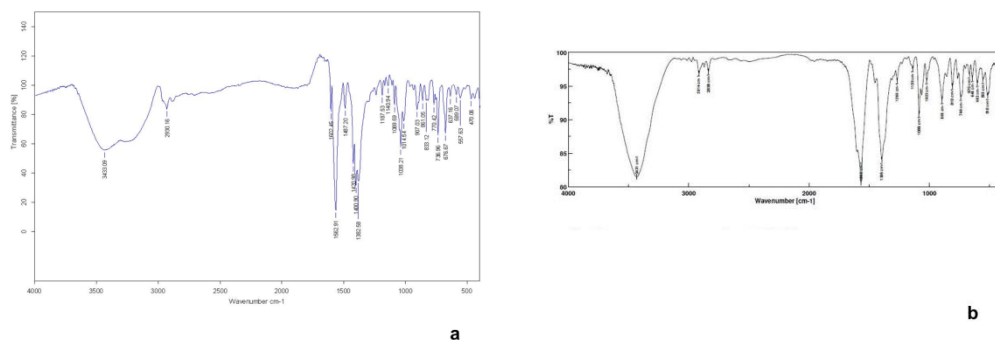


Figura n.º 10 – Espectros de IV dos compostos **5** (a) e **6** (b).

O espectros de radiação de infravermelho dos compostos **7** e **8** (Figura n.º 11) também mostram bandas de vibrações características das moléculas de água e dos grupos hidroxilo do ligando  $\text{H}_4\text{etda}$ . A intensa largura da banda é indicativa, como no caso anterior, de intensas ligações por pontes de hidrogénio. Esta banda  $\nu(\text{H}_2\text{O})/\nu(\text{OH})$  possui máximo em  $3417\text{ cm}^{-1}$  para **7** e  $3398\text{ cm}^{-1}$  para **8**. Verifica-se que a largura desta banda é maior para o composto **7** em relação ao composto **8** o que significa que as ligações por pontes de hidrogénio são mais intensas no composto **7** do que no composto **8**. As vibrações  $\text{CH}$   $\nu_{as}$  e  $\nu_s$  identificam-se, como no caso anterior, através da presença de uma ou várias bandas fracas na região do espectro infravermelho  $3015\text{--}2845\text{ cm}^{-1}$ , nomeadamente,  $2864\text{ cm}^{-1}$  para **7** e  $2858\text{ cm}^{-1}$  para **8**. Além disso, os espectros **7** e **8** também possuem dois pares de bandas de intensidade forte correspondentes às vibrações antissimétricas,  $\nu_{as}(\text{COO})$ , e simétricas

$\nu_s(\text{COO})$  do carboxilato do ácido salicílico (**7**) e ácido fenilmalónico ( $\text{H}_2\text{pmal}$ ) (**8**), nomeadamente, com máximos a  $1528$  e  $1377\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta = 151\text{ cm}^{-1}$ ) no espectro do composto **7** e  $1580$  e  $1409\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta = 171\text{ cm}^{-1}$ ) no espectro do composto **8**.

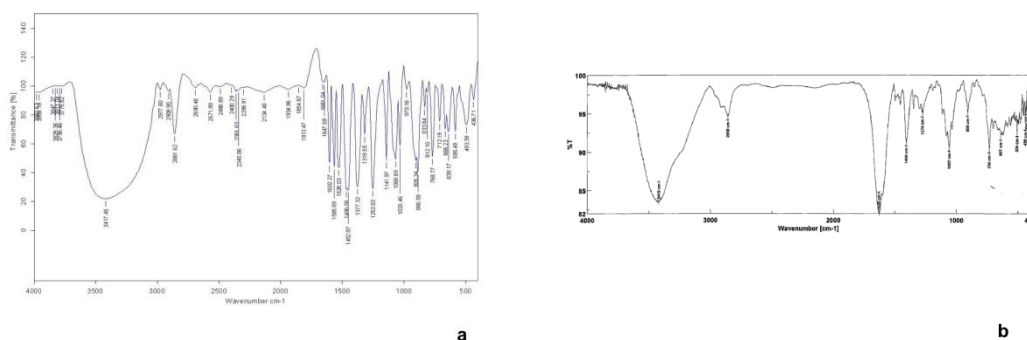


Figura n.º 11 – Espectros de IV dos compostos **7** (a) e **8** (b).

### 3.2. Análise térmica de 1–6

As análises termogravimétricas (TGA) foram efectuadas em atmosfera de azoto no intervalo de temperaturas  $30\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$  para avaliar o comportamento térmico de **1–4** (Figura n.º 12). Os compostos **2** e **3** apresentam características semelhantes, nos quatro efeitos endotérmicos principais, no intervalo de temperaturas  $80\text{--}400$  (**2**) e  $95\text{--}410$  (**3**)  $^\circ\text{C}$ . Em ambos os casos, a eliminação de duas moléculas de água de cristalização fica concluída a  $160\text{ }^\circ\text{C}$  (perda de massa  $\sim 5\%$ ) e as amostras permanecem estáveis até  $240$  (**2**) e  $200$  (**3**)  $^\circ\text{C}$ . A decomposição dos grupos Hmdea em **2** observa-se no intervalo  $240\text{--}285\text{ }^\circ\text{C}$  (perda de massa  $\sim 33\%$ ), enquanto que, o ligando Hbdea em **3** decompõem-se no intervalo  $200\text{--}290\text{ }^\circ\text{C}$  (perda de massa  $\sim 41\%$ ). Outros efeitos térmicos com máximos a  $300$  e  $390\text{ }^\circ\text{C}$  (em **2**) e  $320\text{ }^\circ\text{C}$  (em **3**) são devido à eliminação através de várias etapas, dos fragmentos do ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

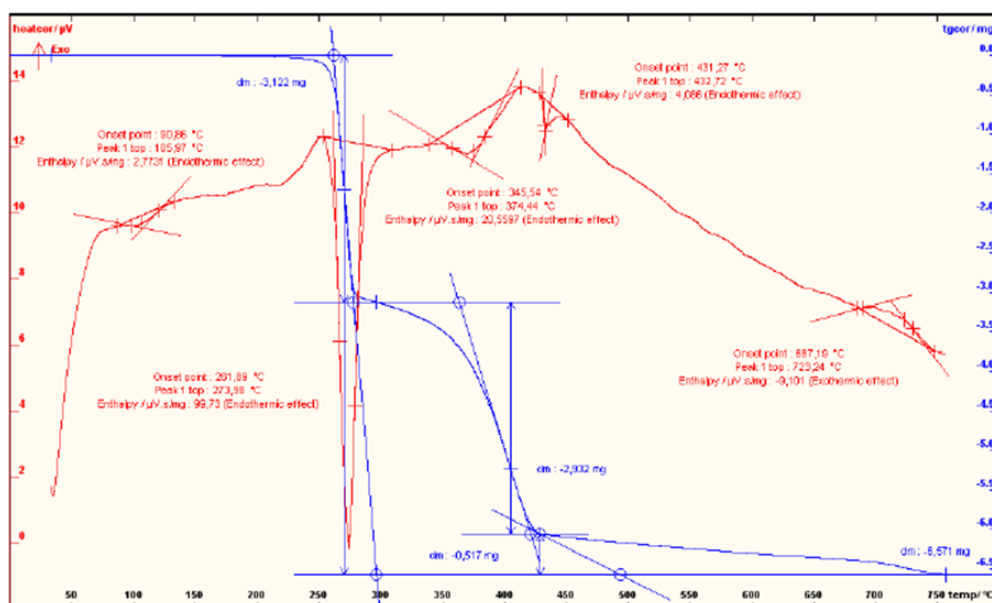


Figura n.º 12 –Gráfico TG-DTA referente ao composto **1**. ( $30\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , atmosfera de  $\text{N}_2$ ,  $10.744\text{ mg}$  de amostra). Código de cores: TG (azul), DTA (vermelho)<sup>49</sup>.

A perda de massa total de ~75% (**2**) e ~78% (**3**) a 750 °C está muito próxima dos valores calculados quando se assume a formação do resíduo CuO. Em oposição a **2** e **3**, o composto **1** mostra um comportamento térmico ligeiramente diferente. Em particular, a eliminação de duas moléculas de água de cristalização começa apenas a 220 °C e coincide com um importante efeito endotérmico no intervalo 260–305 °C (máximo a 275 °C), associado à decomposição do ligando Hmdea (perda de massa ~29%). Os efeitos endotérmicos subsequentes no intervalo 305–440 °C correspondem à remoção dos ligandos (água) e à decomposição em múltiplas etapas do ligando, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico. Um aumento da resistência térmica para a eliminação das moléculas de água de cristalização e de coordenação está presumivelmente associada à formação de ligações por pontes de hidrogénio, resultando em *clusters* de água  $\{(H_2O)_4\}_n$  que se agregam, como acontece por exemplo, na estrutura de **1**. A análise TG–DTA de **4** apresenta um efeito endotérmico no intervalo 95–200 °C correspondente à remoção de 2.5 moléculas de água de cristalização (perda de massa ~4%), enquanto que as restantes 1.5 moléculas de água são eliminadas juntamente com o anião do ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, que se encontra descoordenado durante o segundo efeito endotérmico, no intervalo 200–260 °C (perda de massa ~21%). Aquecimento acima desta temperatura conduz aos efeitos exotérmico (máximo a 295 °C) e endotérmico (máximo a 445 °C) devido à decomposição dos ligandos H<sub>4</sub>etda e  $\mu$ -nda<sup>49</sup>.

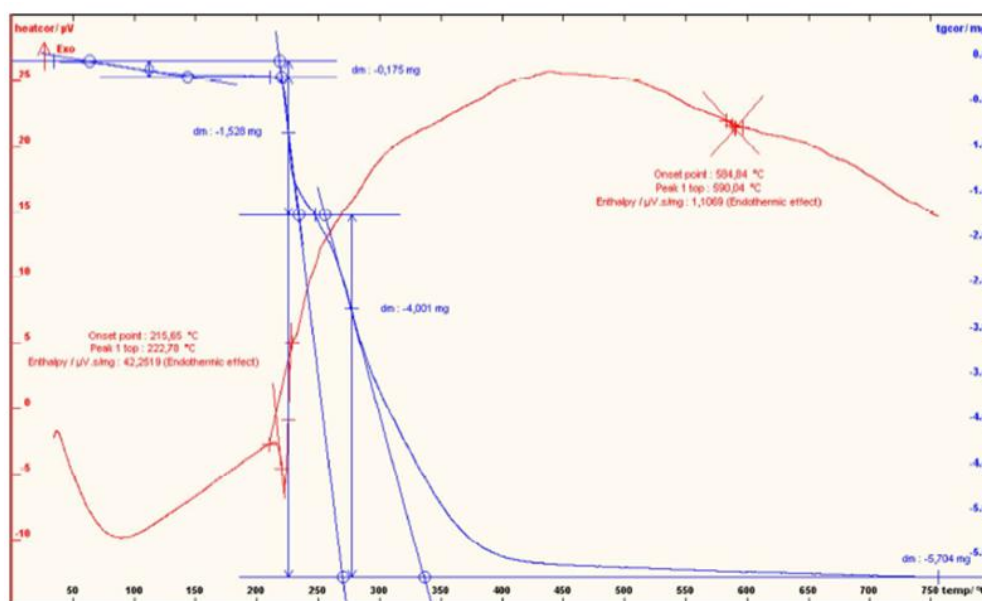


Figura n.º 13 –Gráfico TG-DTA referente ao composto **5**. (30 – 750 °C, 10 °C/ min, atmosfera de N<sub>2</sub>, 8.430 mg de amostra). Código de cores: TG (azul), DTA (vermelho)<sup>50</sup>.

Para avaliar o comportamento térmico de **5** e **6**, efectuámos análises termogravimétricas sob atmosfera de azoto no intervalo 30–750 °C (Figura n.º 13). Em **5**, a eliminação de uma molécula de água de cristalização (perda de massa:  $\Delta_m = 2.1\%$  exp.,  $1.8\%$  calcd.) observa-se durante o efeito endotérmico no intervalo de temperatura 50–140 °C, com a amostra desidratada a manter-se estável até 215 °C. Um efeito endotérmico acentuado no intervalo 215–240 °C pode estar associado à remoção de uma parte do ligando H<sub>3</sub>bis-tris ( $\Delta_m = 18.1\%$  exp.,  $18.8\%$  calcd.), enquanto que o segundo fragmento do H<sub>3</sub>bis-tris e os dois ligandos Hhpa quase que se decompõem totalmente no

intervalo 240–450 °C. De um modo semelhante, a decomposição de **6** começa a 215 °C e o efeito endotérmico (215–270 °C) corresponde à eliminação de dois grupos H<sub>2</sub>tea ( $\Delta_m = 29.5\%$  exp., 29.4% calcd.). Uma quase completa remoção de dois fragmentos do ligando hpa observa-se no intervalo 270–450 °C. A amostra continuará a perder massa até 750 °C, atingindo a perda de massa total aos 71.4%. Este valor está muito próximo ao valor calculado 71.7%, assumindo a formação do resíduo CuO<sup>50</sup>.

### 3.3. Descrição das estruturas cristalinas recorrendo à difracção de raios-X

A estrutura do polímero de coordenação 1D **1** possui um bloco dicobre(II) [Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -dmea)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, um ligando (auxiliar)  $\mu$ -nda<sup>2-</sup> e duas moléculas de água de cristalização por fórmula de estrutura química (Figura n.º 14).

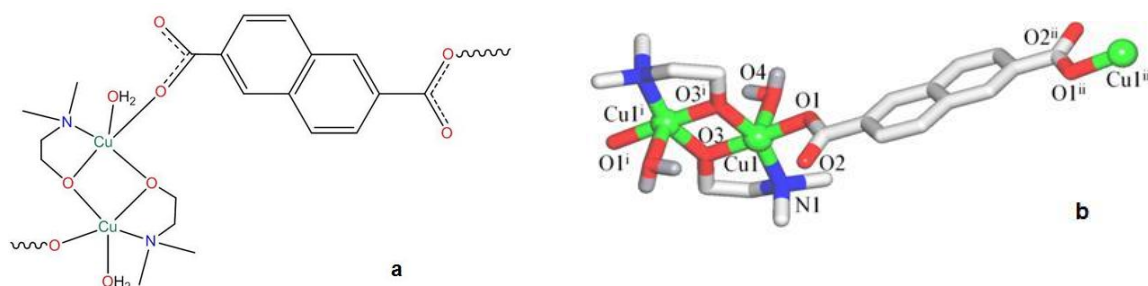


Figura n.º 14 – (a) Fórmula estrutural do composto **1** desenhada em ChemDraw; (b) estrutura do composto **1** com esquema de numeração para cada átomo. Foram omitidos os átomos de hidrogénio e as moléculas de H<sub>2</sub>O de cristalização, excepto os das moléculas de água que estão coordenadas ao Cu(II). Códigos de cores: Cu (verde), O (vermelho), N (azul), C (cinzento), H (cinzento escuro).

Distâncias (Å) e ângulos (°) seleccionados: Cu1–N1 2.0417(19), Cu1–O1 1.9384(15), Cu1–O3 1.9293(15), Cu1–O3<sup>i</sup> 1.9063(16), Cu1–O4 2.409(2), Cu1…Cu1<sup>i</sup> 2.9775(5), Cu1…Cu1<sup>ii</sup> 12.9626(6), O3<sup>i</sup>–Cu1–O3 78.16(8), Cu1<sup>i</sup>–O3–Cu1 101.84(8). Códigos de simetria: (i)  $-x+1, -y+2, -z$ , (ii)  $-x, 1-y, -z$ <sup>49</sup>.

O átomo Cu1 penta-coordenado adopta a geometria piramidal-quadrangular distorcida {CuNO<sub>4</sub>} ( $\tau_5 = 0.28$ ), preenchido com os átomos N1, O3, e O3<sup>i</sup> do ligando  $\mu$ -dmea bidentado [Cu1–N1 2.042(2), Cu1–O3 1.9293(16), Cu1–O3<sup>i</sup> 1.9063(15) Å] e o átomo O1 do ligando  $\mu$ -nda [Cu1–O1 1.9384(14) Å] em posições equatoriais, enquanto que a posição axial é feita pelo átomo O4 da H<sub>2</sub>O [Cu1–O4 2.409(2) Å]. O núcleo {Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -O)<sub>2</sub>} é planar e possui uma separação Cu1…Cu1<sup>i</sup> pequena de 2.9775(5) Å, enquanto que, as distâncias Cu1– $\mu$ -nda–Cu1<sup>ii</sup> são muito maiores, nomeadamente, iguais a 12.9626(6) Å. Em geral, os parâmetros de ligação de **1** estão em concordância com os que se encontraram noutros blocos dicobre(II)-aminoálcool estruturalmente semelhantes<sup>9,34,37</sup>. De um modo semelhante a **1**, as unidades estruturais dos polímeros de coordenação 1D **2** (Figura n.º 15) e **3** (Figura n.º 16) são constituídas pelo núcleo Cu-aminoálcool [Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -Hmdea)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (para **2**) e [Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -Hbdea)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (para **3**) e o ligando  $\mu$ -nda. No entanto, nestes blocos dicobre(II) as posições axiais do

cobre(II) não são ocupadas pela água, mas sim pelo grupo hidroxilo de um braço adicional CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH do aminoálcool. Devido às semelhanças estruturais de **2** e **3** com **1**, não se irão descrever detalhadamente as suas características. Apresentam-se os fragmentos estruturais de **1** (a) e **2** (b) mostrando as cadeias metalo-orgânicas 1D lineares com representação poliédrica dos ambientes de coordenação à volta do átomo de Cu na figura n.º 17.

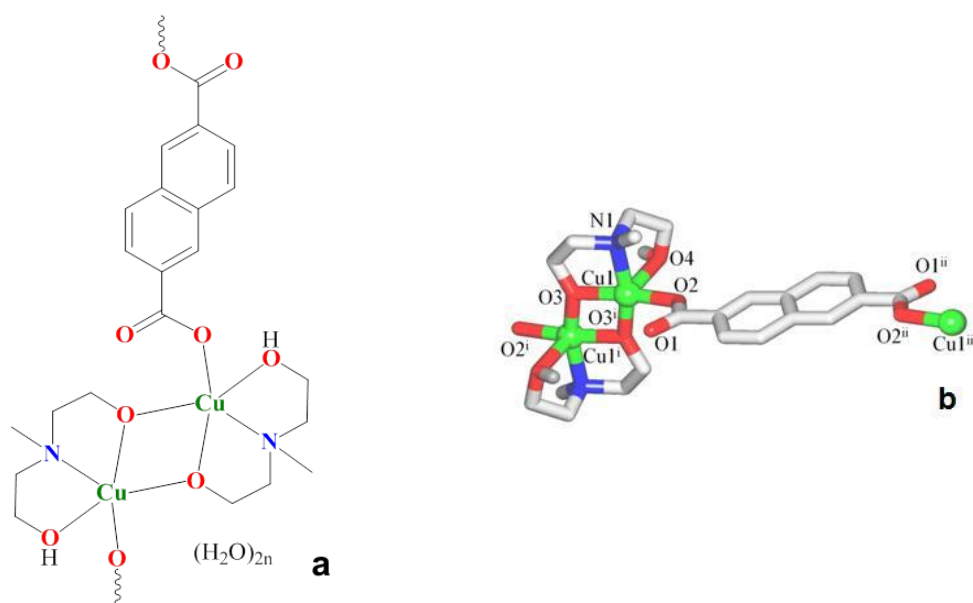


Figura n.º 15 – (a) Fórmula estrutural do composto **2** desenhada em ChemDraw; (b) estrutura do composto **2** com esquema de numeração para cada átomo. Foram omitidos os átomos de hidrogénio e as moléculas de H<sub>2</sub>O de cristalização. Códigos de cores são os mesmos da figura anterior. Cu1–N1 2.073(2), Cu1–O2 1.9211(15), Cu1–O3 1.9338(19), Cu1–O3<sup>i</sup> 1.8968(17), Cu1–O4 2.332(2), Cu1···Cu1<sup>i</sup> 2.9341(5), Cu1···Cu1<sup>ii</sup> 12.8398(9), O3<sup>i</sup>–Cu1–O3 80.02(9), Cu1<sup>i</sup>–O3–Cu1 99.98(9). Códigos de simetria: (i)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (ii)  $-x, -y+1, -z+1$ <sup>49</sup>.

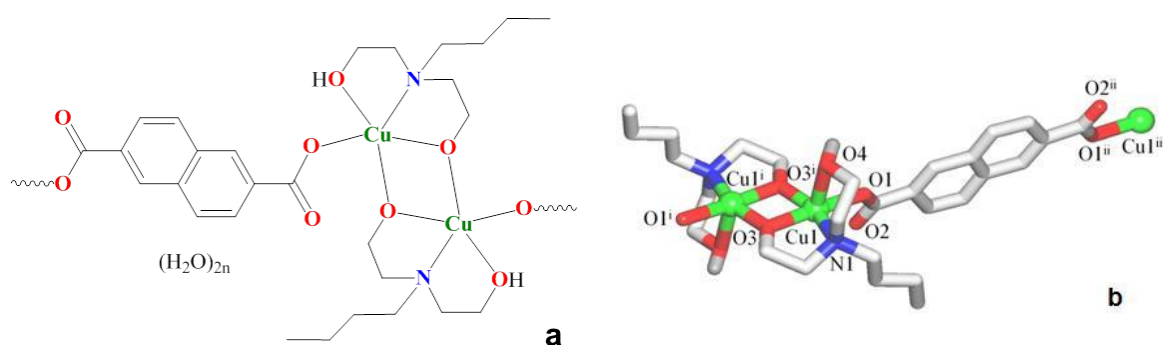


Figura n.º 16 – (a) Fórmula estrutural do composto **3** desenhada em ChemDraw; (b) estrutura do composto **3** com esquema de numeração para cada átomo. Foram omitidos os átomos de hidrogénio e as moléculas de H<sub>2</sub>O de cristalização. Códigos de cores são os mesmos da figura n.º 14. Cu1–N1

2.064(3), Cu1–O1 1.928(3), Cu1–O3 1.905(3), Cu1–O3<sup>i</sup> 1.921(3), Cu1–O4 2.394(4), Cu1⋯Cu1<sup>i</sup> 3.0033(10), Cu1⋯Cu1<sup>ii</sup> 13.1293(14), O3<sup>i</sup>–Cu1–O3 76.58(14), Cu1<sup>i</sup>–O3–Cu1 103.42(14). Códigos de simetria: (i)  $-x, -y+1, -z+2$ ; (ii)  $-x, -y+2, -z+1$ <sup>49</sup>.

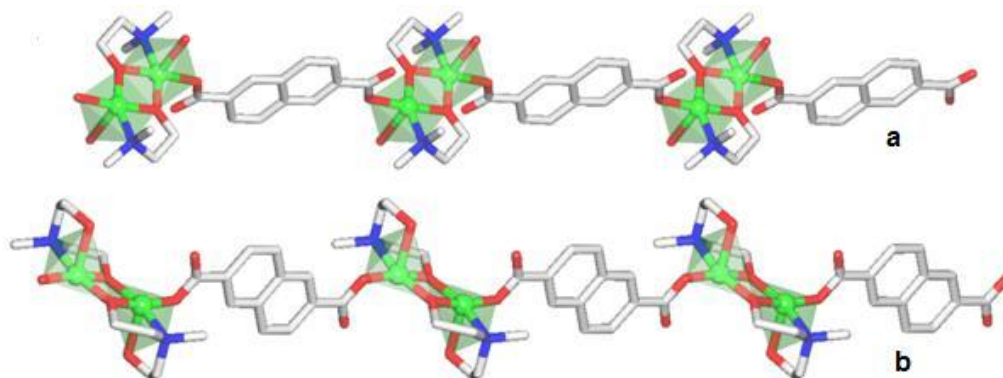


Figura n.º 17 - Fragmentos estruturais de **1** (a) e **2** (b) mostrando as cadeias metalo-orgânicas 1D lineares com representação poliédrica dos ambientes de coordenação à volta do Cu. Foram omitidos os átomos de hidrogénio e as moléculas de H<sub>2</sub>O de cristalização para aumentar a clareza gráfica das imagens. Códigos de cores são os mesmos da figura n.º 14<sup>49</sup>.

Em contraste com os polímeros de coordenação 1D **1–3**, o composto **4** é um dímero 0D constituído pelo catião dicobre(II) [Cu<sub>2</sub>(H<sub>4</sub>etda)<sub>2</sub>(μ-nda)]<sup>2+</sup>, o anião nda<sup>2-</sup> e quatro moléculas de água H<sub>2</sub>O de cristalização por fórmula de estrutura química unitária (Figura n.º 18).

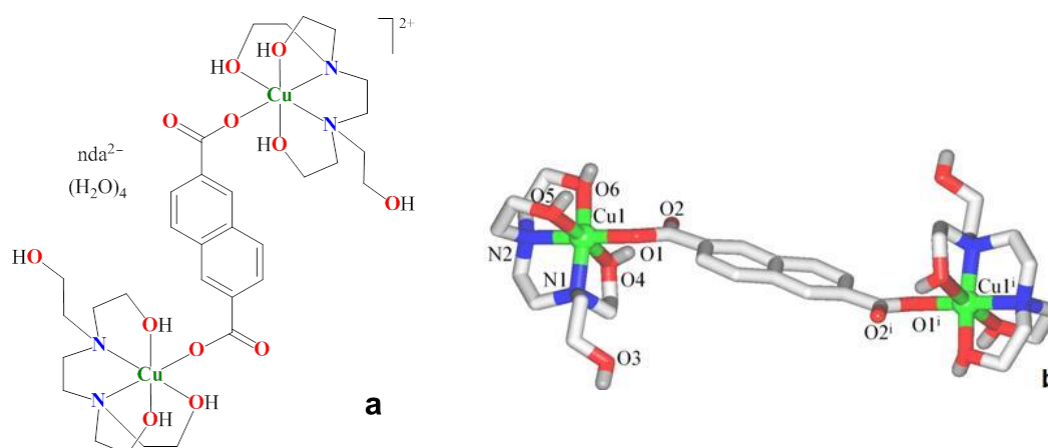


Figura n.º 18 – (a) Fórmula estrutural do composto **4** desenhada em ChemDraw; (b) estrutura do composto **4** com esquema de numeração para cada átomo. Foram omitidos os átomos de hidrogénio e as moléculas de H<sub>2</sub>O de cristalização para aumentar a clareza gráfica das imagens, excepto os hidrogénios do grupo hidroxilo. Códigos de cores são os mesmos da figura n.º 14. Cu1–N1

2.0860(14), Cu1–N2 2.0074(15), Cu1–O1 1.931(1), Cu1–O4 2.474(1), Cu1–O5 2.3140(14), Cu1–O6 2.0390(14), Cu1...Cu1<sup>i</sup> 13.3260(3). Códigos de simetria: (i)  $-x+2, -y+1, -z+1$ <sup>49</sup>.

O catião possui dois blocos equivalentes simétricos  $\{\text{Cu}(\text{H}_4\text{etda})\}^{2+}$  que estão interconectados pelo ligando espaçador 2,6-naftalenodicarboxilato. O átomo Cu1 hexa-coordenado possui geometria octaédrica distorcida  $\{\text{CuN}_2\text{O}_4\}$  constituída pelo átomo de oxigénio (O1) do carboxilato ( $\mu$ -nda) e um ligando  $\text{H}_4\text{etda}$  pentadentado com um oxigénio (O3) de um dos braços dos quatro grupos  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  do aminoálcool, não coordenados. As posições equatoriais à volta do centro Cu1 são ocupadas pelos átomos N1, N2, e O6 do  $\text{H}_4\text{etda}$  [Cu1–N1 2.0860(13), Cu1–N2 2.0074(13), Cu1–O6 2.0390(12) Å] e pelo átomo O1 do ligando carboxilato  $\mu$ -nda [Cu1–O1 1.9309(11) Å], ao passo que as posições axiais são ocupadas pelos átomos O4 e O5 do ligando aminoálcool [Cu1–O4 2.4739(13), Cu1–O5 2.3140(13) Å]. No geral, os parâmetros de ligação em **4** são comparáveis às de outros compostos de Cu(II) que provêm do ligando  $\text{H}_4\text{etda}$ <sup>57</sup>. A distância Cu1...Cu1<sup>i</sup> de 13.3260(3) Å entre blocos unitários de Cu(II) adjacentes em **4** é ligeiramente superior às distâncias entre os blocos unitários de Cu(II) adjacentes nos compostos **1–3**. Estando estes valores entre 12.8398(9)–3.1293(14) Å.

Todos os compostos **1–4** evidenciam um pradão extenso de ligações por pontes de hidrogénio que são devidas à presença de moléculas de água de cristalização, levando a uma extensão das estruturas em redes supramoleculares distintas [1D→3D (**1**, **2**), 1D→2D (**3**), ou 0D→3D (**4**)].

Uma característica interessante de **1** consiste na formação de cadeias infinitas 1D  $\{(\text{H}_2\text{O})_4\}_n$  constituídas por moléculas de água, através das ligações intermoleculares por pontes de hidrogénio [O4–H3W...O1W 2.775(3), O4–H4W...O1W 2.990(4) Å] entre o ligando  $\text{H}_2\text{O}$  (O4) e as moléculas de água de cristalização (O1W) que podem ser classificadas dentro do tipo C4 de acordo com a sistematização introduzida no trabalho de Infantes *et al.*<sup>58</sup>. Os agregados  $\{(\text{H}_2\text{O})_4\}_n$  são adicionalmente ligados por pontes de hidrogénio [O1W–H1W...O1 2.875(3), O1W–H2W...O2 2.741(3) Å] aos grupos carboxilato do nda, dando assim origem a uma rede 3D supramolecular distinta (Figura n.º 19).

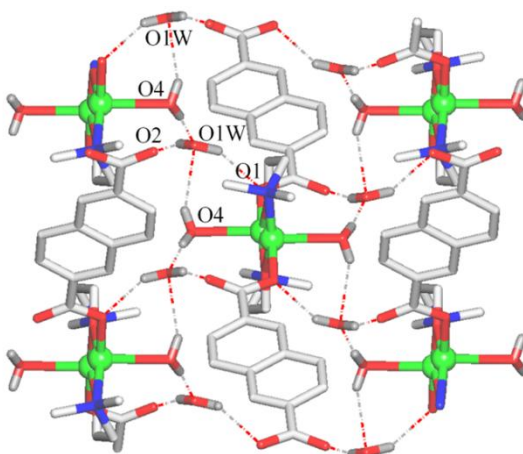


Figura n.º 19 – Fragmentos da estrutura do composto **1** com as ligações por pontes de hidrogénio mostrando a formação de cadeias  $\{(\text{H}_2\text{O})_4\}_n$  (vista segundo o eixo *a*). Átomos de H, com excepção

dos que estão presentes nas ligações por pontes de hidrogénio, foram omitidos para uma maior clareza. Códigos de cores são os mesmos dos da Figura n.º 14<sup>49</sup>.

Para melhor compreender a estrutura desta rede complexa de ligações intermoleculares por pontes de hidrogénio, realizámos a sua análise topológica seguindo o conceito de simplificação de rede introduzido por Blatov *et al.*<sup>55</sup> (Figura n.º 20).

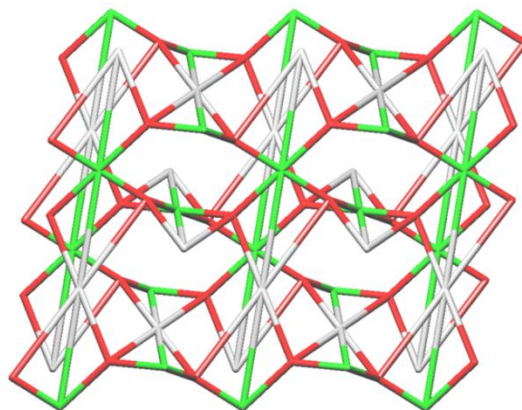


Figura n.º 20 –Representação topológica da rede 3D binodal 4,6-ligada simplificada (vista arbitrária) do composto **1**. Topologia sqc513. Código de cores: centróide do bloco  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dmea})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (verde), centróide do nodo nda (cinzento), centróide do nodo da  $\text{H}_2\text{O}$  4-ligada (O1W) (vermelho)<sup>49</sup>.

O padrão de ligações por pontes de hidrogénio 3D em **2** difere um pouco do padrão de **1**, sendo gerada através das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de cristalização (O1W) que agem como dadores de ligações por pontes de hidrogénio aos átomos O1 e O2 dos grupos nda  $[\text{O1W}\cdots\text{O1} \ 2.822(3)$ ,  $\text{O1W}\cdots\text{O2} \ 2.822(3)$  Å] e aceitadores de ligações por pontes de hidrogénio a partir do grupo hidroxilo dos ligandos Hmdea  $[\text{O4}\cdots\text{O1W} \ 2.688(3)$  Å] (Figura n.º 21).

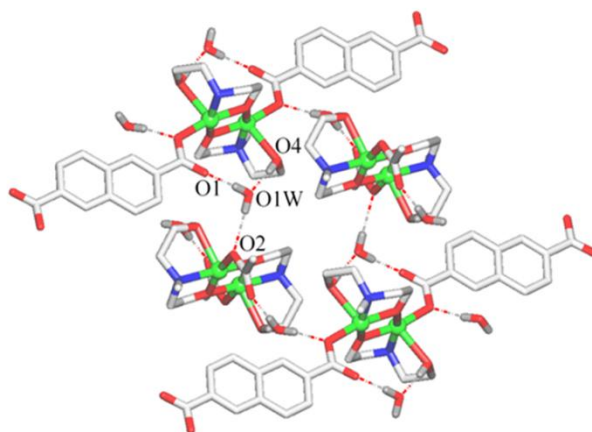


Figura n.º 21 - Fragmentos estruturais de **2** com representação esquemática das ligações por pontes de hidrogénio (vista arbitrária). Átomos de hidrogénio, para além dos que estão presentes nas ligações de hidrogénio foram omitidos. Códigos de cores são os mesmos dos da figura n.º 14<sup>49</sup>.

Para se obter um conhecimento mais profundo da rede supramolecular resultante, realizámos a sua análise topológica seguindo o conceito de simplificação de rede (Figura n.º 22).



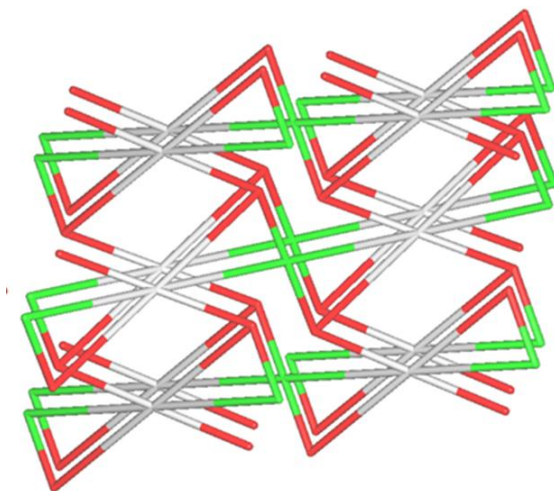


Figura n.º 22 – Representação topológica da rede 3D trinodal 3,4,6-ligada simplificada (vista segundo o eixo *b*) do composto **2**. Topologia única. Considera-se o bloco  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hmdea})_2]^{2+}$  como um nodo. Código de cores: centróide dos nodos  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hmdea})_2]^{2+}$  4-ligados (verde), centróide do nodo nda 6-ligado (cinzento) e nodos da  $\text{H}_2\text{O}$  3-ligados (vermelho)<sup>49</sup>.

Contrariamente a **1** e **2**, a cadeia 1D de **3** estende-se numa rede 2D supramolecular, via ligações por pontes de hidrogénio [O1W–H1W...O2 2.741(7), O1W–H2W...O4 2.811(6), O4–H42...O1W 2.703(8) Å] que envolvem as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de cristalização (O1W) e os grupos nda (O2) e Hbdea (O4) (Figura n.º 23).

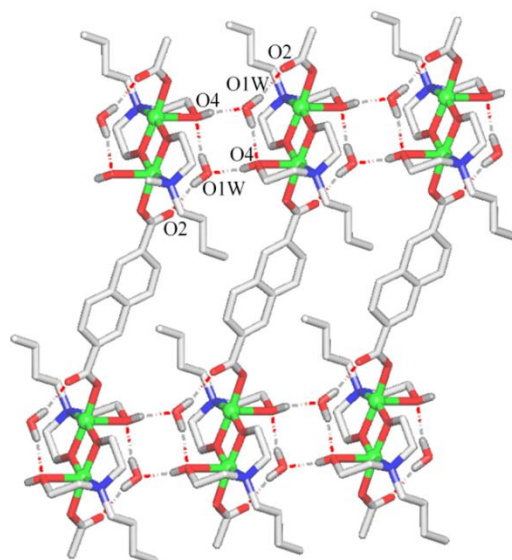


Figura n.º 23 - Fragmentos estruturais de **3** com representação esquemática das ligações por pontes de hidrogénio (vista segundo o eixo *b*). Átomos de hidrogénio, para além dos que estão presentes nas ligações de hidrogénio foram omitidos. Códigos de cores são os mesmos dos da figura n.º 14<sup>49</sup>.

Para se obter um conhecimento mais profundo da rede supramolecular 2D resultante fizémos a sua análise topológica reduzindo os ligandos e as moléculas de solvente aos seus centróides (Figura n.º 24). Esta pode ser considerada uma rede 2D trinodal 3,4,6-ligada com uma topologia muito invulgar do tipo 3,4,6L6.

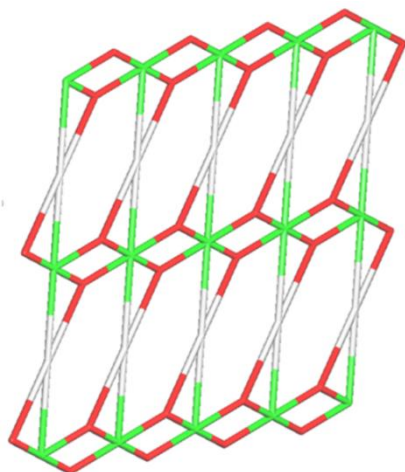


Figura n.º 24 – Representação topológica da rede 2D trinodal 3,4,6-ligada simplificada (vista segundo o eixo *b*) do composto **3**. Topologia 3,4,6L6. Considera-se o bloco  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbdea})_2]^{2+}$  como um nodo. Código de cores: centróides dos nodos  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbdea})_2]^{2+}$  6-ligados (verde), centróides do nodo nda 4-ligado (cinzento) e nodos da  $\text{H}_2\text{O}$  3-ligados (vermelho)<sup>49</sup>.

O composto **4** possui um extenso padrão de ligações por pontes de hidrogénio impulsionado pelas moléculas de água de cristalização (O1W, O2W) [O1W–H1W...O7 2.972(3), O1W–H2W...O8 2.873(3), O2W–H3W...O1W 2.873(4), O2W–H4W...O7 3.057(4) Å] e três grupos hidroxilo do ligando  $\text{H}_4\text{etda}$  [O3–H3A...O2 2.992(2), O5–H002...O7 2.6544(19), O6–H001...O8 2.588(2) Å], resultando na obtenção de uma estrutura 3D complexa ligada por pontes de hidrogénio (Figura n.º 25). É interessante notar que as moléculas de água de cristalização O1W e O2W formam um agregado  $(\text{H}_2\text{O})_2$  que é classificado como do tipo D2 de acordo com a sistematização introduzida no trabalho de Infantes *et al.*<sup>58</sup>. Por uma questão de sistematização topológica, a rede supramolecular constituída pelas ligações por pontes de hidrogénio de **4** foi simplificada gerando uma rede 3D trinodal 3,4,8-ligada com uma nova topologia (Figura n.º 26).

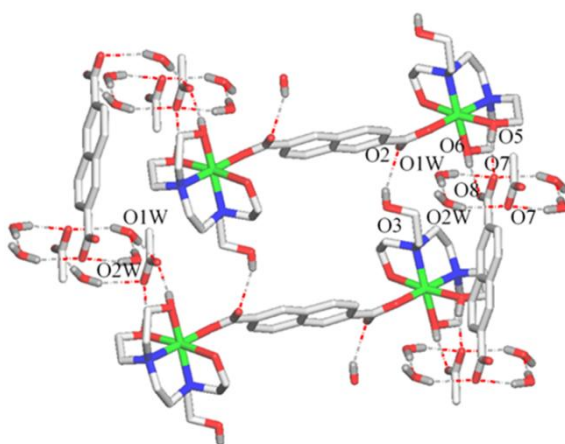


Figura n.º 25 - Fragmentos estruturais de **4** com representação esquemática das ligações por pontes de hidrogénio, nomeadamente, a interligação entre duas unidades  $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{etda})_2(\mu\text{-nda})]^{2+}$  adjacentes através dos aniões nda e dos agregados  $(\text{H}_2\text{O})_2$  (vista segundo o eixo *a*). Átomos de hidrogénio, para

além dos que estão presentes nas ligações de hidrogénio foram omitidos. Códigos de cores são os mesmos da Figura n.º 14<sup>49</sup>.

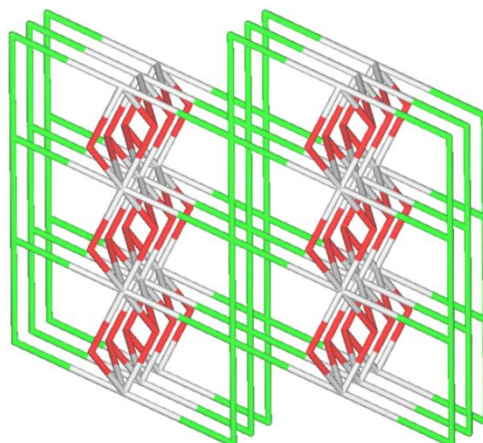


Figura n.º 26 - Representação topológica da rede simplificada 3D trinodal 3,4,8-ligada (vista segundo o eixo a) do composto **4**. Topologia única. Considera-se o bloco  $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{etda})_2(\mu\text{-nda})]^{2+}$  como nodo. Códigos de cores: centróides dos nodos  $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{etda})_2(\mu\text{-nda})]^{2+}$  4-ligados (verde), centróides dos nodos nda 8-ligados (cinzento) e nodos  $(\text{H}_2\text{O})_2$  3-ligados (vermelho)<sup>49</sup>.

A estrutura 0D do composto **5** é constituída pela unidade trimérica de Cu(II) neutra  $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-H}_3\text{bis-tris})_2(\mu_2\text{-Hhpa})_2]$  e uma metade de uma molécula de água de cristalização (Figura n.º 27).

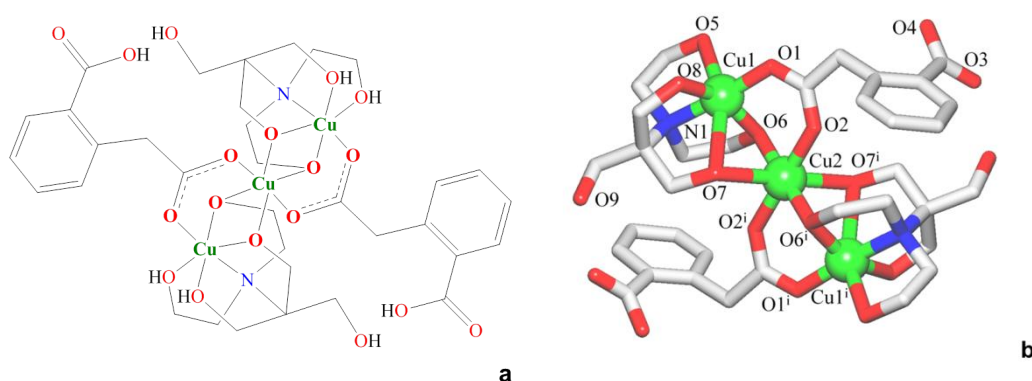


Figura n.º 27 – (a) Fórmula estrutural do composto **5** desenhada no ChemDraw; (b) estrutura do trímero de Cu(II) **5** com esquema de numeração para cada átomo. Códigos de cores são os mesmos da figura n.º 14. Distâncias seleccionadas (Å): Cu1–N1 2.001(5), Cu1–O1 1.903(5), Cu1–O5 2.3361(10), Cu1–O6 1.956(5), Cu1–O7 2.609(6), Cu1–O8 2.0500(10), Cu2–O2 2.022(5), Cu2–O6 1.967(5), Cu2–O7 2.391(6), Cu1...Cu2 3.0594(9). Códigos de simetria: (i)  $-x, -y+1, -z$ <sup>50</sup>.

No interior do trímero, o átomo Cu2 “central” hexa-coordenado possui uma geometria octaédrica  $\{\text{CuO}_6\}$ . As posições equatoriais são ocupadas por dois pares de átomos de oxigénio O6 e O2 equivalentes simetricamente provenientes dos ligandos  $\mu_2\text{-H}_3\text{bis-tris}$  e  $\mu_2\text{-Hhpa}$  [Cu2–O6 1.967(5), Cu2–O2 2.022(5) Å], respectivamente, enquanto que as posições axiais são ocupadas por um par de átomos de O7 [Cu2–O7 2.391(6) Å] provenientes do ligando  $\mu_2\text{-H}_3\text{bis-tris}$ . Os dois átomos de Cu1 periféricos também são hexa-coordenados e possuem geometria octaédrica distorcida  $\{\text{CuNO}_5\}$

constituída pelos átomos N1, O6 e O8 do  $\mu_2$ -H<sub>3</sub>bis-tris e o átomo O1 do ligando  $\mu_2$ -Hhpa nas posições equatoriais [Cu1–N1 2.001(5), Cu1–O1 1.903(5), Cu1–O6 1.956(5), Cu1–O8 2.0500(10) Å], enquanto que as posições axiais são ocupadas pelos restantes átomos O5 e O7 do ligando  $\mu_2$ -H<sub>3</sub>bis-tris com distâncias Cu1–O5 e Cu1–O7 iguais a 2.3361(10) e 2.609(6) Å, respectivamente.

Apesar da distância da ligação Cu1–O7 ser elevada, esta encontra-se abaixo do raio de van der Waals para as ligações entre Cu e O [~2.92 Å]. Os átomos Cu2 e Cu1 estão triplamente interligados pela ponte que se forma entre os átomos O6 e O7 do ligando pentadentado  $\mu_2$ -H<sub>3</sub>bis-tris e através do grupo carboxilato O1–C2–O2 do ligando  $\mu_2$ -Hhpa que adopta um modo de coordenação *syn-syn*- $\mu_2$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ , fornecendo um centro de simetria linear [Cu<sub>3</sub>( $\mu$ -O)<sub>4</sub>( $\mu$ -COO)<sub>2</sub>] com as distâncias de separação entre Cu1...Cu2 e Cu1...Cu1<sup>i</sup> de 3.0594(9) e 6.119(1) Å, respectivamente. O segundo grupo carboxílico O3–C10–O4 do  $\mu_2$ -Hhpa e um fragmentos CH<sub>3</sub>OH (O9) do  $\mu_2$ -H<sub>3</sub>bis-tris não está coordenado. No geral, os parâmetros de ligação do composto **5** são comparáveis aos de outros compostos de Cu(II) provenientes dos ligandos H<sub>3</sub>bis-tris<sup>59</sup> e H<sub>2</sub>hpa<sup>60</sup>.

A estrutura do composto **6** possui a forma de um polímero de coordenação 1D em *zigzag* constituído por unidades triméricas de Cu(II) que se vão repetindo ao longo da extensão 1D [Cu<sub>3</sub>( $\mu_2$ -H<sub>2</sub>tea)<sub>2</sub>( $\mu_2$ -hpa)( $\mu_3$ -hpa)] (Figura n.º 28).

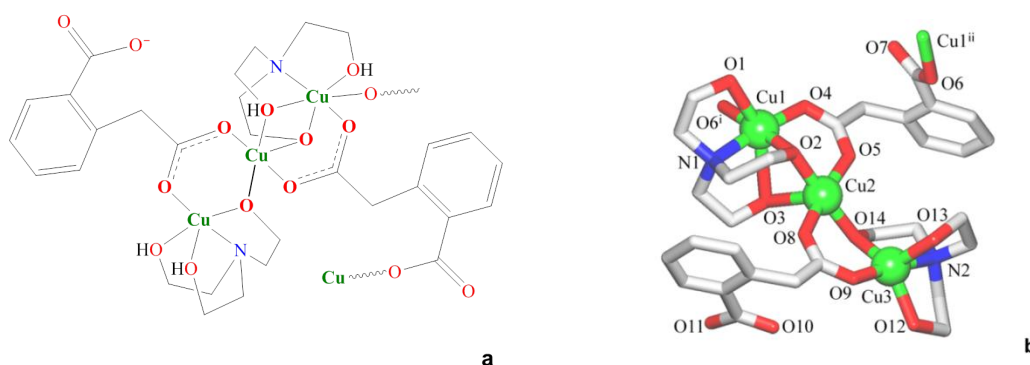


Figura n.º 28 - a) Fórmula estrutural do composto **6** desenhada no ChemDraw; (b) estrutura do polímero de coordenação de Cu(II) **6** com esquema de numeração. Códigos de cores são os mesmos da figura n.º 14. Distâncias seleccionadas (Å): Cu1–N1 2.0406(18), Cu1–O1 2.3966(17), Cu1–O2 1.9397(15), Cu1–O3 2.638(2), Cu1–O4 1.9549(15), Cu1–O6<sup>i</sup> 1.9651(15), Cu2–O2 1.9280(14), Cu2–O3 2.452(2), Cu2–O5 1.9746(15), Cu2–O8 1.9652(15), Cu2–O14 1.9211(15), Cu3–N2 2.0130(19), Cu3–O9 1.9038(17), Cu3–O12 2.0950(16), Cu3–O13 2.1359(18), Cu3–O14 1.9296(15), Cu1...Cu2 3.0961(4), Cu2...Cu3 3.3016(4), Cu1...Cu1<sup>ii</sup> 6.6787(5). Códigos de simetria: (i) x, –y+1.5, z+0.5; (ii) x, –y+1.5, z–0.5<sup>50</sup>.

Apesar das semelhanças com o bloco Cu<sub>3</sub> em **5**, as principais diferenças de **6** consistem na: (i) presença do ligando espaçador  $\mu_3$ -hpa com modo de coordenação *syn-syn*- $\mu_2$ - $\eta^1$ : $\eta^1$  e  $\eta^1$ : $\eta^0$  referente ao grupo carboxílico; (ii) a existência de três átomos de cobre(II) não equivalentes simetricamente, com os átomos Cu2 e Cu3 a adoptar esferas de coordenação penta-coordenadas e o átomo Cu1 com geometria hexa-coordenada; e (iii) o modo de ligação do átomo Cu2 aos átomos Cu1 e Cu3 periféricos. Essas diferenças originam um núcleo assimétrico [Cu<sub>3</sub>( $\mu$ -O)<sub>3</sub>( $\mu$ -COO)<sub>2</sub>] em **6**, que se desvia ligeiramente da linearidade [Cu1...Cu2...Cu3 ângulo de 177.04(1)º] e possui as seguintes

distâncias Cu1...Cu2 [3.0961(4) Å] e Cu2...Cu3 [3.3016(4) Å]. O átomo Cu2 adota geometria piramidal quadrangular distorcida {CuO<sub>5</sub>} ( $\tau_5 = 0.10$  em **6**;  $\tau_5 = 0$  para geometria piramidal quadrangular *perfeita*), coordenando aos dois oxigénios (O2, O14) de dois etanolaminatos e a dois átomos de oxigénio (O5, O8) do homoftalato em posições equatoriais [Cu2–O 1.9211(15)–1.9746(15) Å], enquanto que a posição axial é preenchida pelo átomo O3 do trietanolaminato  $\mu_2$ -H<sub>2</sub>tea [Cu2–O3 2.452(2) Å]. A geometria da esfera de coordenação {CuNO<sub>4</sub>} do átomo Cu3 periférico é a bipirâmide trigonal distorcida ( $\tau_5 = 0.66$  em **6**;  $\tau_5 = 1$  para geometria bipirâmide trigonal *perfeita*), coordenando aos átomos N2, O12 e O14 do trietanolaminato e ao átomo O9 do carboxilato nas posições equatoriais [Cu3–N2 2.0130(19), Cu3–O12 2.0950(16), Cu3–O9 1.9038(17), Cu3–O14 1.9296(15) Å] e pelo átomo O13 do ligando  $\mu_2$ -H<sub>2</sub>tea na posição axial [Cu3–O13 2.1359(18)]. Contrariamente ao átomo Cu3, o átomo Cu1 exibe geometria octaédrica distorcida {CuNO<sub>5</sub>} com posições equatoriais ocupadas pelos átomos N1 e O2 do trietanolaminato e os átomos O4 e O6<sup>i</sup> do  $\mu_3$ -homoftalato [Cu1–N1 2.0406(18), Cu1–O2 1.9397(15), Cu1–O4 1.9549(15), Cu1–O6<sup>i</sup> 1.9651(15) Å], enquanto que as posições axiais são ocupadas pelos restantes átomos (O1 e O3) do ligando  $\mu_2$ -H<sub>2</sub>tea [Cu1–O1 2.3966(17), Cu1–O3 2.638(2) Å]. Uma característica notável do composto **6** consiste na obtenção de geometrias de coordenação distintas para cada um dos três núcleos centrais de cobre(II). É também importante realçar que os compostos obtidos representam os primeiros exemplos de trímeros de cobre(II) constituídos pelo ligando espaçador homoftalato. Este facto permite a construção de novos compostos de coordenação polinucleares com o ligando H<sub>2</sub>hpa, bem como, o desenvolvimento de novas aplicações para este tipo de compostos<sup>50</sup>.

As estruturas de **5** e **6** revelam um padrão bastante intenso de ligações intermoleculares, por pontes de hidrogénio O–H...O, entre os grupos aminoálcool e homoftalato, que são responsáveis pela extensão de unidades 0D discretas em **5** e cadeias 1D infinitas em **6** em redes supramoleculares complexas 3D e 2D, respectivamente. Para se ter uma visão mais aprofundada destas redes complexas formadas por ligações por pontes de hidrogénio, efectuámos a sua análise topológica utilizando o conceito de rede básica simplificada tendo-se obtido uma rede 3D uninodal 6–ligada com a topologia snk para o composto **5** e uma rede 2D binodal 3,5–ligada com topologia 3,5L50 (Figura n.º 29)<sup>50</sup>.

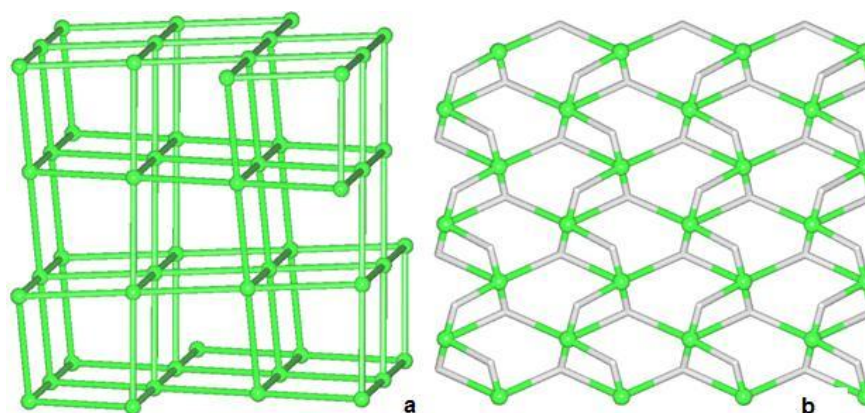


Figura n.º 29 - Representação topológica da rede formada através das ligações por pontes de hidrogénio em **5** e **6**. (a) Rede 3D uninodal 6-ligada em **5** com topologia snk. Esferas verdes

correspondem aos centróides dos nodos moleculares  $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-H}_3\text{bis-tris})_2(\mu_2\text{-Hpa})_2]$  6-ligados (vista segundo o eixo *c*) e (b) uma rede 2D binodal 3,5-ligada em **6** com topologia 3,5L50. Centróides do nodos de  $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-H}_2\text{tea})_2]^{4+}$  5-ligados (esferas verdes), centróides dos nodos do ligando hpa 3- e 2-ligados (cinzento) (vista segundo o eixo *a*).<sup>50</sup>

A estrutura do polímero de coordenação 1D  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-H}_2\text{etda})(\mu_5\text{-H}_2\text{etda})(\text{sal})_2]_n \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  **7** possui uma unidade tetramérica de cobre(II)  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{H}_2\text{etda})(\mu_5\text{-H}_2\text{etda})(\text{sal})_2]$  e dez moléculas de água  $\text{H}_2\text{O}$  de cristalização (Figura n.º 30). Os quatro centros metálicos de cobre estão mutuamente interconectados através dos três átomos  $\mu_3\text{-O}$  e de um átomo  $\mu_2\text{-O}$  dos dois ligandos  $\text{H}_2\text{etda}$  por forma a gerar um núcleo cubano assimétrico  $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-O})(\mu_3\text{-O})_3]$  (Figura n.º 31 (a)) com as distâncias  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  no intervalo entre 3.129(2)–3.624(1) Å (média= 3.376 Å). Este bloco tetramérico  $\text{Cu}_4$  está interligado por intermédio de um braço hidroxietil do ligando  $\text{H}_2\text{etda}$ , produzindo uma sequência 1D infinita com características metalo-orgânicas (Figura n.º 31 (b))<sup>50</sup>. Os blocos tetraméricos de  $\text{Cu(II)}$  são constituídos por quatro  $\text{Cu}$  simétricos não equivalentes, dois ligandos quelantes salicilatos, um  $\mu_4\text{-H}_2\text{etda}$  e um  $\mu_5\text{-H}_2\text{etda}$ . Apesar de algumas distâncias de ligação  $\text{Cu-O}$ , como por exemplo  $[\text{Cu3-O9 } 2.648(7)$  e  $\text{Cu4-O10 } 2.900(6)$  Å] serem um pouco longas, são inferiores à soma do raio de van der Waals, numa ligação entre o cobre e o oxigénio [~2.92 Å].

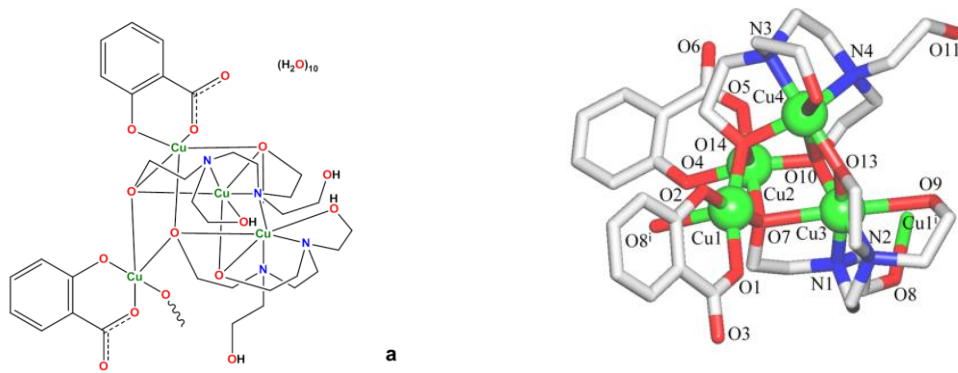


Figura n.º 30 – Fragmentos estruturais de **7** evidenciando: (a) esquema da unidade tetramérica de cobre(II)  $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{etda})_2(\text{sal})_2]$  desenhado no ChemDraw; (b) estrutura da unidade tetramérica de cobre(II) com esquema de numeração para cada átomo. Códigos de cores são os mesmo da figura n.º 14. Distâncias seleccionadas (Å):  $\text{Cu1-O1 } 1.927(6)$ ,  $\text{Cu1-O2 } 1.890(6)$ ,  $\text{Cu1-O7 } 1.956(5)$ ,  $\text{Cu1-O8}^i$   $2.432(6)$ ,  $\text{Cu1-O14 } 1.969(5)$ ,  $\text{Cu2-O4 } 1.902(6)$ ,  $\text{Cu2-O5 } 1.907(7)$ ,  $\text{Cu2-O7 } 1.975(6)$ ,  $\text{Cu2-O10 } 1.921(6)$ ,  $\text{Cu2-O14 } 2.404(6)$ ,  $\text{Cu3-O7 } 2.395(6)$ ,  $\text{Cu3-O9 } 2.648(7)$ ,  $\text{Cu3-O10 } 1.943(6)$ ,  $\text{Cu3-O13 } 1.940(6)$ ,  $\text{Cu3-N1 } 2.098(6)$ ,  $\text{Cu3-N2 } 1.991(8)$ ,  $\text{Cu4-O10 } 2.900(6)$ ,  $\text{Cu4-O12 } 2.428(8)$ ,  $\text{Cu4-O13 } 1.901(7)$ ,  $\text{Cu4-O14 } 1.988(5)$ ,  $\text{Cu4-N3 } 2.009(8)$ ,  $\text{Cu4-N4 } 2.070(7)$ ,  $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2 } 3.129(2)$ ,  $\text{Cu1}\cdots\text{Cu3 } 3.624(1)$ ,  $\text{Cu1}\cdots\text{Cu4 } 3.453(1)$ ,  $\text{Cu2}\cdots\text{Cu3 } 3.156(2)$ ,  $\text{Cu2}\cdots\text{Cu4 } 3.387(2)$ ,  $\text{Cu3}\cdots\text{Cu4 } 3.322(2)$ . Código de simetria: (i)  $x+1/2, y, -z+3/2$ .

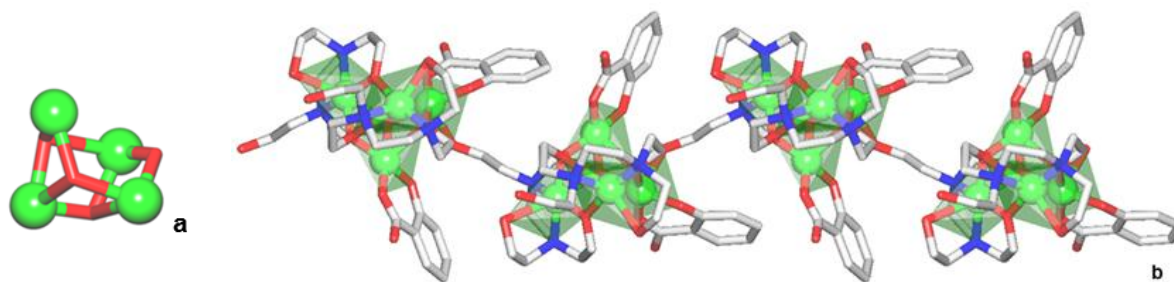


Figura n.º 31 - Fragmentos estruturais de **7** evidenciando: (a) núcleo cubano com uma única lacuna  $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-O})(\mu_3\text{-O})_3]$  e (b) cadeia 1D metalo-orgânica com representação poliédrica dos ambientes de coordenação à volta dos átomos de Cu. Átomos de H são omitidos para maior clareza. Códigos de cores são os mesmos da Figura n.º 14.

O átomo Cu1 penta-coordenado adopta a geometria piramidal-quadrangular distorcida  $\{\text{CuO}_5\}$  ( $\tau_5 = 0.18$  in **7**;  $\tau_5 = 0$  para uma geometria piramidal quadrangular perfeita), preenchida com os átomos O1 e O2 do ligando  $\mu$ -salicilato bidentado  $[\text{Cu1-O1 } 1.927(6), \text{Cu1-O2 } 1.890(6) \text{ \AA}]$  e os átomos O7 e O14 do ligando H<sub>2</sub>etda,  $[\text{Cu1-O7 } 1.956(5) \text{ \AA}, \text{Cu1-O14 } 1.969(5) \text{ \AA}]$  nas posições equatoriais. A posição axial é preenchida pelo átomo O8<sup>i</sup>  $[\text{Cu1-O8}^i 2.432(6) \text{ \AA}]$ .

O átomo de Cu2 em termos geométricos é muito equivalente ao Cu1. Nomeadamente, a sua geometria penta-coordenada, adopta geometria piramidal-quadrangular distorcida  $\{\text{CuO}_5\}$  ( $\tau_5 = 0.15$ ) ocupada pelos dois átomos de oxigénio do ligando salicilato e três átomos de oxigénio do ligando H<sub>2</sub>etda. As distâncias Cu2-O estão no intervalo entre 1.902(6)–2.404(6) Å. As posições equatoriais são preenchidas pelos dois átomos O4 e O5 do ligando  $\mu$ -salicilato bidentado  $[\text{Cu2-O4 } 1.902(6), \text{Cu2-O5 } 1.907(7) \text{ \AA}]$  e pelos dois átomos O7 e O10  $[\text{Cu2-O10 } 1.921(6), \text{Cu2-O7 } 1.975(6) \text{ \AA}]$ . A posição axial é ocupada pelo átomo O14  $[\text{Cu2-O14 } 2.404(6) \text{ \AA}]$ .

O átomo Cu3 é hexa-coordenado adopta geometria octaédrica distorcida  $\{\text{CuO}_4\text{N}_2\}$ . As posições equatoriais são ocupadas pelos átomos N1, N2, O13 e O10. As distâncias das ligações dos átomos N1 e N2 ao Cu3 são respectivamente, 2.0982(66) e 1.9908(71). As posições axiais do Cu3 são ocupadas pelos átomos de oxigénio O9 e O7. Estes possuem, respectivamente, as seguintes distâncias de ligação em relação ao Cu3:  $[\text{Cu3-O9 } 2.648(7), \text{Cu3-O7 } 2.395(6) \text{ \AA}]$ .

O átomo Cu4 é hexa-coordenado adoptando geometria octaédrica  $\{\text{CuO}_3\text{N}_2\}$  ainda mais distorcida que o Cu3. As posições equatoriais são ocupadas pelos átomos N3  $[\text{Cu4-N3 } 2.009(8) \text{ \AA}]$ , N4  $[\text{Cu4-N4 } 2.070(7) \text{ \AA}]$ , O13 e O14. O átomo O13 provém do ligando  $\mu_4$ -H<sub>2</sub>etda  $[\text{Cu4-O13 } 1.901(7) \text{ \AA}]$  e o átomo O14 do outro ligando  $\mu_5$ -H<sub>2</sub>etda  $[\text{Cu4-O14 } 1.988(5) \text{ \AA}]$ . As posições axiais são ocupadas pelos átomos O10 e O12 do ligando  $\mu_5$ -H<sub>2</sub>etda  $[\text{Cu4-O10 } 2.900(6), \text{Cu4-O12 } 2.428(8) \text{ \AA}]$ .

O composto **8** é tetramérico e possui fórmula  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-Hetda})_2(\text{Hpmal})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ . É constituído por uma unidade neutra  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-Hetda})_2(\text{Hpmal})_2(\text{H}_2\text{O})]$  e sete moléculas e meia de água de cristalização (Figura n.º 32 (a) e (b)). Apesar da unidade tetramérica Cu<sub>4</sub> se parecer com **7** existem algumas diferenças, nomeadamente, a dimensionalidade (0D em **8** vs. 1D em **7**) e a existência de três átomos de Cu(II) penta-coordenados (Cu1, Cu3, Cu4) e um hexa-coordenado (Cu2) em **8** enquanto que no composto **7** observa-se a existência de dois Cu(II) penta-coordenados e dois hexa-

coordenados. Estas diferenças levam à formação de um núcleo cubano ligeiramente diferente do anterior, com dupla abertura  $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2]$  em **8** (Figura n.º 32 (c)) com as distâncias entre  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  variando desde 3.102(1) a 3.548(2) Å (média=3.325 Å).

O átomo de Cu1 penta-coordenado adota uma geometria piramidal-quadrangular distorcida  $\{\text{CuO}_5\}$  ( $\tau_5 = 0.16$ ). As posições equatoriais são ocupadas pelos átomos O1, O3, O4 e O5 [Cu1–O1 1.952(3), Cu1–O3 1.937(3), Cu1–O4 1.966(3) Å, Cu1–O5 1.924(3)]. Os átomos O1 e O3 provêm do ligando auxiliar, ácido fenilmalónico. O átomo O4 vem do  $\mu_4$ -Hetda e o átomo O5 do outro ligando  $\mu_4$ -Hetda. Por sua vez, a posição axial é ocupada pelo átomo O12 [Cu1–O12 2.303(3) Å].

O átomo de Cu2 hexa-coordenado adota uma geometria octaédrica distorcida  $\{\text{CuN}_2\text{O}_4\}$ . As posições equatoriais são ocupadas pelos átomos O5, O6, N1, N2 com distâncias de ligação [Cu2–O5 1.932(3), Cu2–O6 1.936(3), Cu2–N1 2.088(4), Cu2–N2 1.990(5) Å] e as posições axiais são ocupadas pelos átomos O4 e O14, com distâncias de ligação [Cu2–O4 2.439(3), Cu2–O14 2.576(8) Å].

O átomo Cu3 penta-coordenado adota uma geometria bipiramidal trigonal distorcida  $\{\text{CuN}_2\text{O}_3\}$  ( $\tau_5 = 0.65$  em **8**;  $\tau_5 = 1$  para geometria bipiramidal trigonal perfeita). As posições equatoriais são ocupadas pelos átomos N4, O12 e O6, com distâncias de ligação [Cu3–N4 2.021(4), Cu3–O12 2.012(3), Cu3–O6 1.917(3) Å] e as posições axiais são ocupadas pelos átomos N3, O11, com distâncias de ligação [Cu3–N3 2.098(4), Cu3–O11 2.292(3) Å].

O átomo Cu4 penta-coordenado adota uma geometria piramidal-quadrangular distorcida  $\{\text{CuO}_5\}$  ( $\tau_5 = 0.12$ ). As posições equatoriais são ocupadas pelos átomos O4, O7, O8, O12 com distâncias de ligação [Cu4–O4 1.942(3), Cu4–O7 1.931(3), Cu4–O8 1.923(3), Cu4–O12 1.946(3) Å] e a única posição axial é ocupada pelo átomo O7W, com distâncias de ligação [Cu4–O7W 2.498(5) Å].

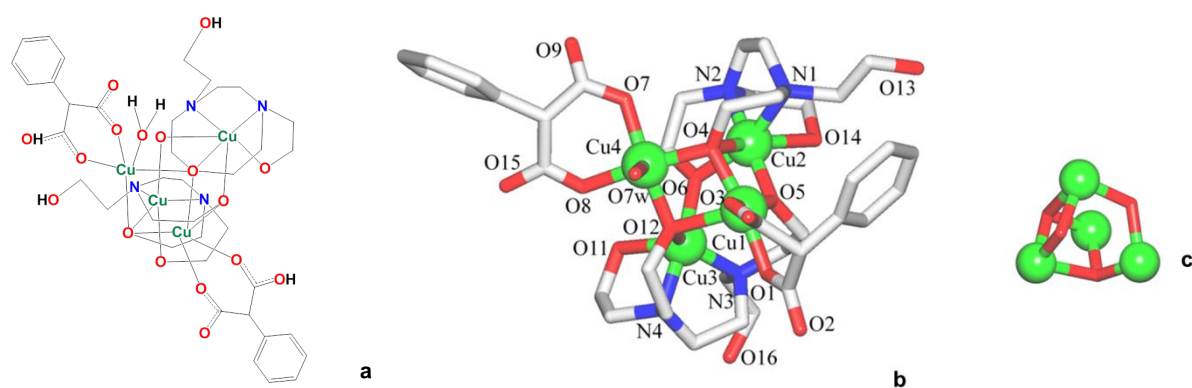


Figura n.º 32 – Fragmentos estruturais de **8** evidenciando: (a) uma unidade tetramérica  $[\text{Cu}_4(\text{Hetda})_2(\text{Hpmal})_2(\text{H}_2\text{O})]$  desenhada no ChemDraw; (b) unidade tetramérica com esquema de numeração para cada átomo; (c) núcleo cubano com lacuna dupla. Átomos de hidrogénio foram omitidos para uma maior clareza. Códigos de cores: Cu (verde), O (vermelho), N (azul), C (cinzento). Distâncias seleccionadas (Å): Cu1–O1 1.952(3), Cu1–O3 1.937(3), Cu1–O4 1.966(3), Cu1–O5 1.924(3), Cu1–O12 2.303(3), Cu2–N1 2.088(4), Cu2–N2 1.990(5), Cu2–O4 2.439(3), Cu2–O5



1.932(3), Cu2–O6 1.936(3), Cu2–O14 2.576(8), Cu3–N3 2.098(4), Cu3–N4 2.021(4), Cu3–O6 1.917(3), Cu3–O11 2.292(3), Cu3–O12 2.012(3), Cu4–O4 1.942(3), Cu4–O7 1.931(3), Cu4–O7w 2.498(5), Cu4–O8 1.923(3), Cu4–O12 1.946(3), Cu1…Cu2 3.159(1), Cu1…Cu3 3.423(1), Cu1…Cu4 3.102(1), Cu2…Cu3 3.352(1), Cu2…Cu4 3.548(2), Cu3…Cu4 3.269(1).

### 3.4. Breve discussão das propriedades magnéticas dos compostos 1–6

As propriedades magnéticas dos compostos 1–4 foram investigadas na gama de temperaturas entre 1.8–300 K. Gráficos da susceptibilidade magnética  $\chi_m T$  vs. T ( $\chi_m$  é a susceptibilidade magnética molar para dois iões de Cu(II)) (Figura n.º 33). Para o composto 2, o valor experimental  $\chi_m T$  à temperatura ambiente (0.631 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K) é menor do que o esperado teoricamente para dois iões de cobre(II) magneticamente não acoplados [0.749 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K, no qual  $g = 2.1$  é o factor de cisão espectroscópico,  $N$  – número de Avogadro,  $\beta$  – magnetão de Bohr,  $k$  – constante de Boltzmann e  $S = \frac{1}{2}$ ]. O composto 2 exibe o comportamento típico de um dímero de Cu(II) acoplado antiferromagneticamente com uma diminuição contínua do valor  $\chi_m T$  com a diminuição da temperatura e com um estado fundamental diamagnético completamente populado abaixo de 30 K<sup>49</sup>.

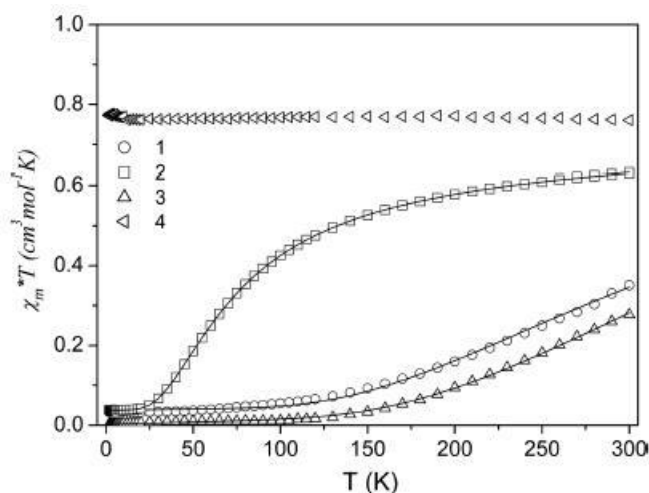


Figura n.º 33 - Gráficos da susceptibilidade magnética  $\chi_m T$  vs. T dos compostos 1–4 na gama de temperaturas entre 1.8–300 K.  $\chi_m$  é a susceptibilidade magnética molar para dois iões de Cu(II)<sup>49</sup>.

Os valores  $\chi_m T$  a 300 K para os compostos 1 e 3 são muito menores do que os esperados para dois dubletos de spin magneticamente isolados, sendo iguais e 0.371 e 0.277 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K, respectivamente. O gráfico  $\chi_m T$  diminui continuamente com a diminuição da temperatura, atingindo o valor zero abaixo de 100 K. Estas características confirmam o forte acoplamento antiferromagnético entre os iões de cobre(II) nos compostos 1 e 3, para os quais o estado fundamental diamagnético está completamente populado abaixo de 100 K. Deste modo, as curvas da susceptibilidade de 1–3 exibem um valor máximo que confirma a presença de uma forte organização antiferromagnética com a temperatura de Neel (TN) acerca de 300 K (para 1 e 3) e 80 K (para 2). Para o composto 4 o valor  $\chi_m T$  é constante [~0.774 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K] em toda a gama de temperaturas. E é consistente com dois electrões desemparelhados em complexos de cobre(II) magneticamente diluídos. A variação da

magnetização (M) com o campo magnético (H), a 2 K, também confirma a natureza do estado fundamental dos compostos **1–4**<sup>49</sup>.

Em polímeros de coordenação 1D lineares **1–3**, as distâncias Cu–μ-nda–Cu são significativamente maiores comparadas com as distâncias Cu··Cu dentro dos dímeros de cobre(II) aminoalcoólitos. Da mesma forma, a elevada distância de Cu–μ-nda–Cu em **4** evidencia um total isolamento magnético dos monómeros de cobre(II) adjacentes. Tendo em conta esta abordagem, uma interação pela ligação Cu–μ-nda–Cu nos compostos **1–3** é desprezada, consequentemente, ocorre um acoplamento antiferromagnético forte ao longo das pontes μ-O-alcoxo. Como tal, os dados magnéticos de **1–3** foram analisados recorrendo ao Hamiltoniano de spin isotrópico que origina a expressão Bleaney-Bowers para dois dubletos de spin em interação (equação n.º 1). A impureza paramagnética monomérica ρ foi introduzida nesta equação para se obterem resultados satisfatórios<sup>49</sup>.

$$\chi_m = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT \left[ 3 + e^{\frac{-J}{kT}} \right]} (1 - \rho) + \frac{N\beta^2 g^2}{2kT} \rho \quad (1)$$

Na equação representada, *J* é a constante de acoplamento de troca entre dímeros, ρ é a fracção molar da forma monomérica, enquanto que os outros parâmetros têm o seu significado usual. Uma aproximação dos dados experimentais aos mínimos quadrados origina os seguintes valores: *J* = –470(2) cm<sup>-1</sup>, *g* = 2.20(1), ρ = 0.075 e *R* = 2.14×10<sup>-4</sup> para **1**, *J* = –100(2) cm<sup>-1</sup>, *g* = 2.10(1), ρ = 0.052 e *R* = 5.38×10<sup>-5</sup> para **2** e *J* = –590(1) cm<sup>-1</sup>, *g* = 2.15(2), ρ = 0.042 e *R* = 5.72×10<sup>-5</sup> para **3**. Os gráficos obtidos reproduzem muito bem os dados magnéticos em toda a gama de temperaturas (Figura n.º 33). O critério aplicado para determinar a melhor aproximação foi através da minimização da soma dos desvios padrões. Resultados obtidos para os compostos **1–3** indicam um acoplamento antiferromagnético muito forte (**1**, **3**) ou moderadamente forte (**2**) entre os iões de cobre(II) que se comunicam ao longo das pontes μ-alcoxo. No geral, o acoplamento antiferromagnético observa-se para ângulos de ligação Cu–O–Cu elevados e grandes distâncias Cu··Cu, ao passo que as interações ferromagnéticas são favorecidas para ângulos de ligação pequenos Cu–O–Cu (<97.5°) que normalmente implicam distâncias Cu··Cu curtas. A distorção trigonal da esfera de coordenação do cobre(II), o desvio para fora do plano do átomo de carbono da ponte alcoxo (τ), ou a distorção do núcleo [Cu<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>] (γ) podem também modular o acoplamento. O elevado desvio fora do plano do átomo de carbono da ponte alcoxo e a distorção do núcleo [Cu<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>] diminui o acoplamento antiferromagnético. O composto **2** exhibe ângulos em ponte de 99.98(9)° [Cu··Cu 2.9341(5) Å], enquanto que **1** e **3** possui ângulos Cu–O–Cu superiores, iguais a 101.84(8)° [Cu··Cu 2.9775(5) Å] e 103.42(14)° [Cu··Cu 3.0033(10) Å], respectivamente. Estes parâmetros estruturais nos compostos **1–3** sugerem uma troca antiferromagnética e os dados magnéticos obtidos são concordantes com os provenientes de dímeros de Cu(II) alcoxo ligados em ponte. Como tal, o valor inferior de *J* em **2**, se comparado com o de **1** e **3**, é um resultado de um ângulo de ligação Cu–O–Cu pequeno e de uma distância Cu··Cu menor<sup>49</sup>.

Os comportamentos magnéticos dos compostos **5** e **6** foram estudados no intervalo de temperatura 1.8 a 300 K. Gráficos da susceptibilidade magnética χ<sub>m</sub>T vs. T (χ<sub>m</sub> é a susceptibilidade magnética molar para três iões de Cu(II)) (Figura n.º 34 (a)). Os valores experimentais de χ<sub>m</sub>T à

temperatura ambiente ( $1.44$  e  $1.28 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  para **5** e **6**, respectivamente) são maiores do que os esperados teoricamente para três íons de cobre(II) magneticamente não acoplados [ $1.23 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ , no qual  $g = 2.1$  é o factor de cisão espectroscópico,  $N$  – numero de Avogadro,  $\beta$  – magnetão de Bohr,  $k$  – constante de Boltzmann e  $S = 1/2$ ]. Durante o arrefecimento da amostra, o produto  $\chi_m T$  aumenta e atinge um máximo de  $1.94$  ou  $1.75 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  a  $16$  ou  $10 \text{ K}$  para **5** e **6**, respectivamente. Este comportamento é indicativo de um forte acoplamento ferromagnético entre Cu(II) adjacentes no interior do trímero. Abaixo dos valores máximos, o produto  $\chi_m T$  diminui rapidamente até  $1.39 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  para **5** e  $1.34 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  para **6**, o qual pode ser atribuído ao *zero-field splitting* (ZFS) dentro do estado fundamental do quarteto ou à baixa interação intermolecular antiferromagnética nos compostos. Os valores das constantes de Curie e Weiss determinadas a partir da relação  $\chi_m^{-1} = f(T)$  acima de  $16$  e  $10 \text{ K}$  são iguais a  $1.41 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  e  $9.9 \text{ K}$  para **5** e  $1.26 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  e  $8.7 \text{ K}$  para **6**. Constantes de Weiss positivas também confirmam a ocorrência de interacções ferromagnéticas entre os centros metálicos dos trímeros<sup>50</sup>.

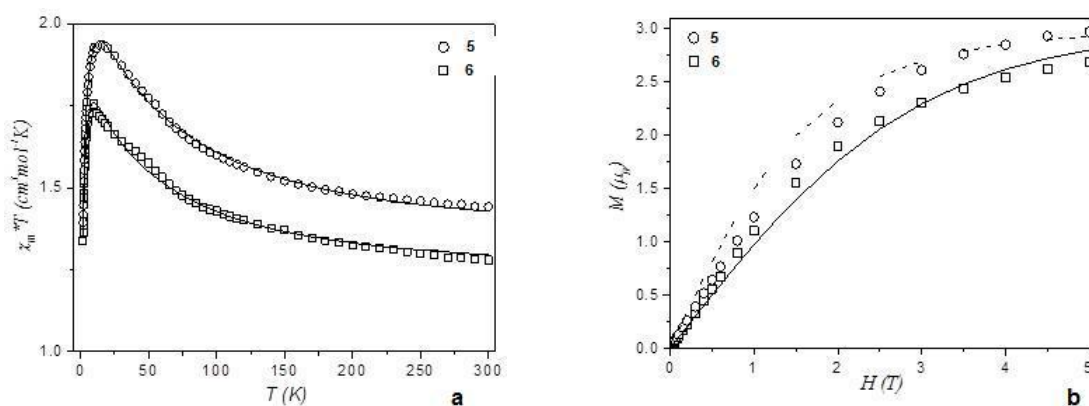


Figura n.º 34 – (a) Gráficos da susceptibilidade magnética  $\chi_m T$  vs.  $T$  dos compostos **5** e **6** na gama de temperaturas entre  $1.8$ – $300 \text{ K}$ ; (b) dependência do campo de magnetização ( $M$  por cada trímero,  $\text{Cu}_3$ ) para **5** e **6**. A linha sólida representa a função de Brillouin para três spins desacoplados com  $S = 1/2$  e  $g = 2.0$ ; a linha a tracejado é a curva de função de Brillouin para estado de spin  $S = 3/2$  da unidade trimérica  $\text{Cu}_3$ <sup>50</sup>.

Para elucidar a natureza do estado fundamental em **5** e **6** também se investigaram as variações da magnetização ( $M$ ), em relação ao campo ( $H$ ), a  $2 \text{ K}$ . A magnetização molar  $M$  (por entidades do trímero) é expressa em unidades de  $\mu\text{B}$  (Figura n.º 34 (b)). A magnetização aumenta linearmente com campos magnéticos aplicados baixos, até  $\sim 0.8 \text{ T}$ , e de seguida, tendem progressivamente para a saturação com valores iguais a  $2.9 \mu\text{B}$  para **5** e  $2.7 \mu\text{B}$  para **6** a  $5 \text{ T}$ . As curvas de magnetização foram reproduzidas pela equação  $M = g\beta S N B_s(x)$  ( $S = 3 \cdot S_{\text{Cu}}$ ) onde  $B_s(x)$  é a função de Brillouin e  $x = g\beta H/kT$ . A magnetização experimental de ambos os compostos é maior do que as de três sistemas que não interactuam  $S = 1/2$ , muito próximas à função de Brillouin no estado  $S = 3/2$ . Este comportamento pode ser atribuído à população incompleta do estado fundamental  $S = 3/2$ . Do ponto de vista estrutural, os compostos **5** e **6** possuem entidades triméricas

de cobre(II), que se agregam formando uma cadeia 1D em *zigzag* no composto **6**. Espera-se que o acoplamento entre iões de Cu(II) adjacentes seja muito menor do que o acoplamento intratrimérico. O Hamiltoniano de spin apropriado para descrever a interação de permuta entre dois trimeros lineares tem a seguinte forma (equação n.º 2):

$$H = -2J_{12}(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3) - 2J_{13}\hat{S}_1\hat{S}_3 \quad (2)$$

A constante de troca  $J_{12}$  refere-se à interação entre os três centros constituídos pelos átomos de Cu(II), ou seja, entre o átomo de Cu(II) central e os átomos de Cu(II) periféricos, enquanto que o parâmetro  $J_{13}$  refere-se à interação entre os dois átomos de Cu(II) periféricos. As energias dos estados de spin são dadas em relação ao  $E(S_T, S^+)$  com spin total  $S_T = S_1 + S_2 + S_3$  e  $S^+ = S_1 + S_3$ . Para os três centros  $S = 1/2$  em interação, são obtidos um estado quarteto  $E(^3/2, 1) = -J_{12} - 1/2J_{13}$  e dois estados dubletos,  $E(^1/2, 0) = 3/2J_{13}$  e  $E(^1/2, 1) = 2J_{13} - 1/2J_{13}$ . Utilizando a equação de van Vleck, obtém-se a seguinte expressão teórica para a dependência da  $\chi_m$  com a temperatura (equação n.º 3):

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{12k(T - \Theta)} \frac{10 \exp(J_{12}/kT) + \exp(-2J_{12}/kT) + \exp(-2J_{13}/kT)}{2 \exp(J_{12}/kT) + \exp(-2J_{12}/kT) + \exp(-2J_{13}/kT)} + N_a \quad (3)$$

A constante de Weiss  $\theta$  foi introduzida para ter em conta a diminuição dos momentos magnéticos a temperaturas baixas. Os parâmetros  $J_{12}$ ,  $J_{13}$ ,  $g$  e  $\theta$  foram estimados através da regressão linear da equação (2) mais adequada às susceptibilidades experimentais ( $N_a = 60 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). Aplicando o método dos mínimos quadrados aos dados experimentais chegaram-se aos seguintes valores:  $J_{12} = 39.1(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{13} = -6.1(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.15(1)$ ,  $\theta = -0.9(1) \text{ K}$  ( $R = 1.99 \cdot 10^{-5}$ ) para **5** e  $J_{12} = 29.5(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{13} = -6.7(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.11(2)$ ,  $\theta = -0.8(2) \text{ K}$  ( $R = 5.98 \cdot 10^{-5}$ ) para **6**. O critério para a determinação da melhor recta baseou-se na minimização da soma referente aos desvios quadrados,  $R = \Sigma(\chi_{\text{exp}} T - \chi_{\text{calc}} T)^2 / \Sigma(\chi_{\text{exp}} T)^2$ . Os traçados dos gráficos calculados reproduziram com elevada precisão o comportamento magnético em todo o intervalo de temperaturas (Figura n.º 34 (a)). Os resultados obtidos indicam que o acoplamento ferromagnético predominante em **5** e **6** se deve à interação entre os átomos de Cu(II) vizinhos. Uma contribuição antiferromagnética menor resulta da interação entre os átomos de Cu(II) periférico no trimero. Apesar de ser espectável que o valor  $J_{13}$  seja muito próximo de zero por comparação com estudos de outros trimeros de Cu(II) lineares e pelas distâncias relativamente grandes entre os átomos de Cu(II) periféricos, uma concordância consideravelmente baixa entre as susceptibilidades experimentais e as calculadas usando  $J_{13} = 0$  implica a existência de uma interação que não se pode desprezar. Interação de troca ferromagnética observada em **5** e **6** está concordante com as constantes de acoplamento reportadas para as séries triméricas constituídas por uma mistura de pontes derivadas de hidroxilos e carboxilatos com valores  $J_{12}$  no intervalo entre 30 e 90  $\text{cm}^{-1}$ . Tal acoplamento ferromagnético não é expectável devido à interação *syn-syn* nas pontes dos carboxilatos e dos alcoxilos, uma vez que ângulos  $\text{O}_{\text{alcoxo}}-\text{Cu}-\text{O}_{\text{alcoxo}}$  maiores do que 97.5° provocam acoplamento antiferromagnético. No entanto, quando os ligandos espaçadores são diferentes, as duas pontes podem tanto adicionar como contrabalançar os seus efeitos. Este problema já foi abordado por Nishida *et al.*<sup>61</sup> e McKee *et al.*<sup>62</sup> que identificaram esse fenómeno como complementaridade e contracomplementaridade orbital, respectivamente. No caso dos compostos **5** e **6**, as contribuições antiferromagnéticas de cada ponte

quase que se cancelam uma à outra (i.e., essas pontes exibem uma contracomplementaridade orbital) e os termos ferromagnéticos dominantes são os seguintes ( $J_T = J_{AF} + J_F$ , com  $|J_{AF}|$  menor do que  $|J_F|$ ). No entanto, algumas diferenças nas constantes de acoplamento de troca entre átomos de Cu(II) adjacentes nos trímeros **5** e **6** são consistentes às suas características estruturais e podem resultar da presença no composto **6** de três átomos de Cu(II) simetricamente não-equivalentes, bem como aos ligeiros desvios à linearidade dos três átomos de Cu(II) centrais assimétricos. Adicionalmente, a estrutura linear 1D em *zigzag* de **6** pode também causar alguns comportamentos magnéticos distintos em comparação com o composto **5**<sup>50</sup>.

### 3.5. Breve discussão das propriedades catalíticas dos compostos 5–8 na oxidação do ciclohexano

Tendo em conta o nosso interesse no desenvolvimento de materiais catalíticos constituídos por múltiplos átomos de Cu(II) para diferentes transformações oxidativas de hidrocarbonetos saturados, os compostos **5–8** foram aplicados como pré-catalisadores para a oxidação homogênea suave de ciclohexano através do peróxido de hidrogénio, em acetonitrilo e na presença de um ácido (co-catalisador), resultando na formação dos álcoois e das cetonas correspondentes. Devido às características estruturais semelhantes de ambos os compostos **5** e **6**, que apresentam praticamente as mesmas actividades catalíticas (Figura n.º 35 (a)) na oxidação do ciclohexano a uma mistura de ciclohexanol e ciclohexanona, desenvolveu-se o estudo catalítico referente ao composto **5**<sup>50</sup> com maior detalhe. Observou-se que a oxidação do C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> catalisada pelos sistemas **5–8**/TFA (TFA = ácido trifluoroacético) prosseguiu com velocidades de reacção semelhantes, atingindo o valor máximo de rendimento total (27% com base no substrato) após 120 min de tempo de reacção.

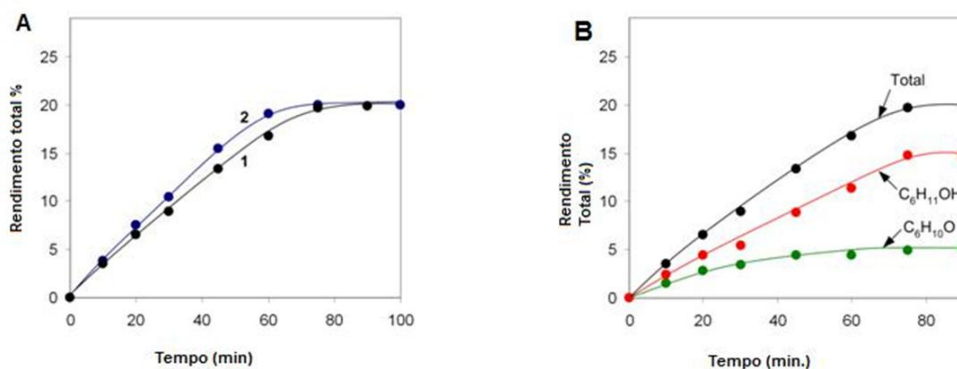
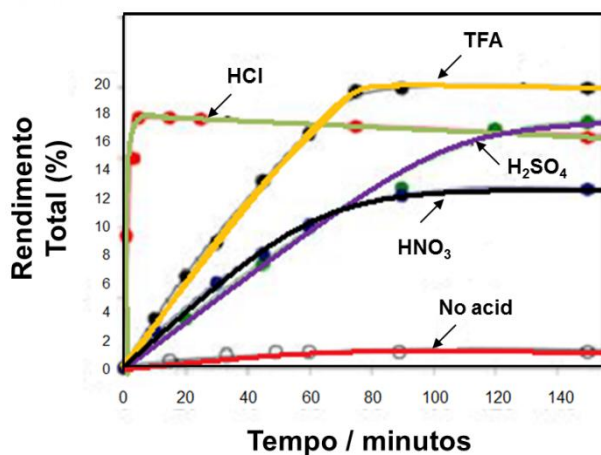


Figura n.º 35 - Oxidação do ciclohexano a ciclohexanol e ciclohexanona através H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (a) Evolução do rendimento total com o tempo na reacção catalisada por **5** (curva 1) e **6** (curva 2) na presença de TFA<sup>50</sup>. (b) Formação de ciclohexanol e ciclohexanona com o tempo, na reacção catalisada por **5**, na presença de TFA<sup>50</sup>. Condições gerais: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (2 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% aq., 10 mmol), pré-catalisador (0.01 mmol), TFA (0.1 mmol), 50 °C, MeCN (até 5 mL)<sup>50</sup>.

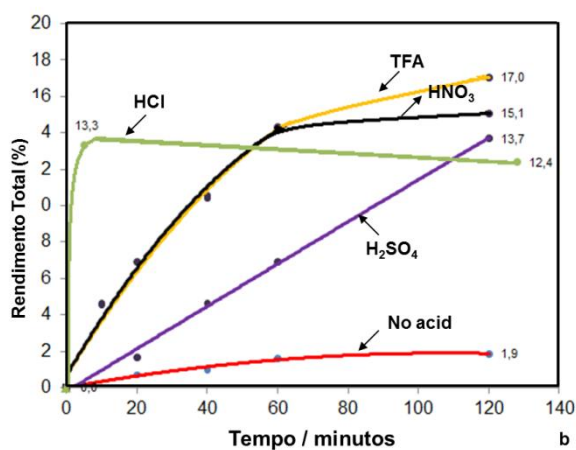
Observámos que os pré-catalisadores **5–8** são praticamente inactivos a menos que se adicione uma pequena quantidade de um có-catalisador (Figura n.º 36). Visando verificar se o tipo de ácido (co-catalisador) tem influência na eficiência do sistema catalítico, testámos ácidos diferentes (TFA,

HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>) na oxidação do C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> com **5** (Figura n.º 36a), **7** (Figura n.º 36b) ou **8** (Figura n.º 36c) como pré-catalisador.

Curvas cinéticas da formação do produto na presença de **5** (figura n.º 35b) evidenciam que o ciclohexano se transforma predominantemente em ciclohexanol, e este está presente desde o início da reacção<sup>50</sup>. Uma vez que se vai observando uma ligeira diferença na composição dos produtos (razão molar álcool/cetona) antes e depois do tratamento da solução da mistura reaccional com PPh<sub>3</sub><sup>63</sup>, a oxidação do ciclohexano prossegue com a formação do ciclohexil hidroperóxido como produto intermediário, o qual no entanto rapidamente decompõe-se (via processo catalisado pelo Cu), para formar o álcool e a cetona correspondentes, como produtos finais.



a



b

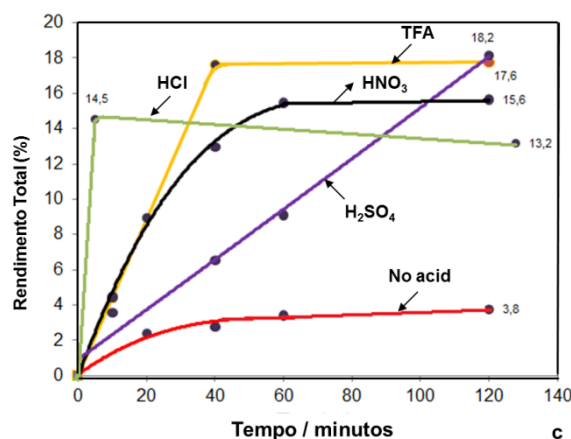


Figura n.º 36 - Oxidação do ciclohexano a ciclohexanol e ciclohexanona através do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , catalisada pelo composto **5** (a)<sup>50</sup>, **7** (b) e **8** (c). Evolução do rendimento total com o tempo na ausência e na presença de diferentes co-catalisadores ácidos ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{TFA}$ ; 0.1 mmol). Condições gerais:  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (2 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%, 10 mmol), **5**, **7** ou **8** (0.01 mmol), 50 °C, MeCN (até 5 mL).

Com o objectivo de verificar se o tipo de ácido, co-catalisador, tem influência na eficiência do sistema catalítico, testámos vários ácidos ( $\text{TFA}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ ) na oxidação do  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (Figura n.º 36). Apesar da adição de  $\text{TFA}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conduzir aos rendimentos máximos a oxidação é excepcionalmente mais rápida na presença de  $\text{HCl}$ . A oxidação do  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  também prossegue com  $\text{HNO}_3$  como co-catalisador apesar de ser mais lenta do que no sistema em que se usa  $\text{TFA}$ .

Apesar da adição de  $\text{TFA}$  1:10 ter fornecido um rendimento total máximo de 20% para os pré-catalisadores **5–8**, a oxidação é excepcionalmente rápida na presença de  $\text{HCl}$ , resultando num rendimento total máximo de 18% para **5–8** atingido apenas após 5 min de tempo reaccional. A oxidação do  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  também prossegue com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como co-catalisador, fornecendo um rendimento total máximo de 18% para **5–8**. Surpreendentemente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi o co-catalisador mais eficiente no pré-catalisador **8** (Figura n.º 36c). Por outro lado,  $\text{HNO}_3$  apresentou um comportamento promotor mais fraco, com rendimento total máximo de 16% para **5**, **6** e **8**. No entanto, para o pré-catalisador **7** o co-catalisador  $\text{HNO}_3$  evidenciou um comportamento promotor semelhante ao  $\text{TFA}$  até aos 60 min de tempo reaccional. Para além disso, também estudámos o efeito da quantidade de  $\text{TFA}$  no rendimento total. Foram observadas quantidades óptimas diferentes para cada pré-catalisador. Deste modo, o rendimento total máximo correspondeu à razão molar igual a 1:10 em **5**, 1:2 em **7** e 1:5 em **8**. Tendo-se atingido um rendimento total máximo de 27% com o pré-catalisador **8** no sistema em que se adicionou  $\text{TFA}$  na razão molar igual a 1:5. Tal observação sugere que  $\text{TFA}$  não está directamente envolvido no passo determinante da velocidade da reacção, mas é indispensável para activar o pré-catalisador, provavelmente via protonação adicional e descoordenação parcial dos grupos aminoalcoólicos e carboxilatos<sup>64</sup>.

## Capítulo n.º4 – Conclusões

A síntese dos novos complexos e polímeros de coordenação aqui descritos efectuou-se através do método de auto-agregação<sup>3,8</sup>. Este método tem por base a aplicação de um procedimento simples de auto-agregação em meio aquoso, para produzir novos compostos de coordenação de Cu(II) construídos a partir de um ligando principal, para o qual se escolheu consistentemente, um aminoálcool e um ligando espaçador, tendo-se seleccionado para este fim diferentes tipos de ácidos carboxílicos. Todas as estruturas, dos novos compostos produzidos/sintetizados, formam confirmadas através da difracção de raios-X de monocristais (**1–8**). Para além dessa informação (SCXRD), também se caracterizaram os compostos através da espectroscopia de IV, da análise elementar, do ESI-MS(±) e da análise térmica.

A difracção de raios-X dos monocristais **1–4** revelou que os compostos **1–3** são polímeros de coordenação 1D constituídos por agregados de blocos diméricos de cobre(II)–aminoálcool e ligandos  $\mu$ -nda: **1**  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dmea})_2(\mu\text{-nda})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ , **2**  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hmdea})_2(\mu\text{-nda})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ , **3**  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hbdea})_2(\mu\text{-nda})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ , **4** é um dímero 0D  $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{etda})_2(\mu\text{-nda})] \cdot \text{nda} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , **5** é um trímero 0D  $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-H}_3\text{bis-tris})_2(\mu_2\text{-Hhpa})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  com núcleo  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-COO})_2]$  simétrico, **6** é um polímero de coordenação 1D  $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-H}_2\text{tea})_2(\mu_2\text{-hpa})(\mu_3\text{-hpa})]_n$  com núcleo  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3(\mu\text{-COO})_2]$  assimétrico, **7**  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-H}_2\text{etda})(\mu_5\text{-H}_2\text{etda})(\text{sal})_2]_n \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  é um polímero de coordenação 1D com núcleo cubano  $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-O})(\mu_3\text{-O})_3]$  assimétrico com uma única abertura e **8**  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-Hetda})_2(\text{Hpma})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  é um tetrâmero (0D) com núcleo cubano  $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2]$  assimétrico com dupla abertura. Um padrão intenso de ligações intermoleculares por pontes de hidrogénio (O–H $\cdots$ O) proporciona a extensão das estruturas em redes supramoleculares distintas [1D  $\rightarrow$  3D (**1, 2, 7**), 1D  $\rightarrow$  2D (**3, 6**) e 0D  $\rightarrow$  3D (**4, 5, 8**)]. A sua análise topológica permitiu concluir que as redes simplicadas deram origem a topologias raras (**1, 3, 5 e 6**) ou até mesmo não reportadas até à data (**2, 4, 7 e 8**).

Os compostos obtidos também exibiram propriedades magnéticas interessantes e distintas. Os estudos magnéticos revelaram que os compostos **1–3** apresentam acoplamento antiferromagnético muito forte (**1, 3**) ou moderadamente forte (**2**). Este resultado foi evidenciado pela aplicação da equação de Bleaney-Bowers. Por outro lado, verificou-se que as constantes de acoplamento magnético dependem significativamente do tipo de ligando, nomeadamente, do tipo de aminoálcool utilizado. Estas conclusões estão concordantes com as tendências gerais para os derivados de dímeros de Cu(II) ligados por pontes-alcoxo. As propriedades magnéticas dos compostos **5 e 6** evidenciaram um acoplamento ferromagnético predominante entre os átomos de cobre(II) centrais e os periféricos, enquanto que, nos átomos de cobre(II) periféricos detectou-se uma fraca interacção antiferromagnética. Apesar dos três átomos de cobre(II) simétricos e assimétricos em **5 e 6** evidenciarem um elevado número de diferenças estruturais, ambos os compostos exibiram essencialmente comportamentos magnéticos semelhantes que estão em concordância com outros trímeros de cobre(II) que possuem uma mistura de pontes alcoxo com pontes carboxilato.

Concluimos, em relação às propriedades catalíticas, que os compostos **5–8** podem actuar como pré-catalisadores versáteis e bastante eficientes na oxidação homogénea do ciclohexano nos alcoois e cetonas correspondentes, através do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aquoso a 50°C em meio MeCN/H<sub>2</sub>O ácido,



atingindo rendimentos máximos totais de 27% com base no substracto. O estudo da influência de vários promotores acídicos (TFA, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>) permitiu concluir que os mais eficazes foram o TFA e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Este trabalho contribuiu para descrever novos complexos e/ou polímeros de coordenação de cobre(II) que simultaneamente possuem um ligando do tipo aminoálcool e um ligando espaçador da família dos ácidos carboxílicos. Também contribuiu para explorar o estudo das propriedades magnéticas, de alguns dos compostos, nomeadamente, **1–6**. Permitiu demonstrar também o papel dos tampões biológicos comuns, tais como, H<sub>3</sub>tea, H<sub>4</sub>etda e H<sub>5</sub>bis-tris quando aplicados na engenharia de cristais. Confirmou-se, deste modo, que todas as aminas utilizadas podem actuar como ligandos multidentados (N,O) na síntese de novos complexos e/ou polímeros de coordenação de cobre(II) através do método de auto-agregação em solução aquosa. Verificou-se também que estes materiais constituídos por múltiplos átomos de cobre(II) apresentam um número elevado de características estruturais, topológicas e magnéticas bastante interessantes.

## Capítulo n.º5 – Perspectivas futuras

Pesquisas futuras permitirão alargar as aplicações de novos complexos e/ou polímeros de coordenação de Cu(II) no magnetismo molecular e na tentativa de imitar/reproduzir condições semelhantes a processos bioquímicos de catálise oxidativa. Proceder-se-á à síntese de novos complexos e/ou polímeros de coordenação, homo- e/ou heterometálicos. Para a síntese dos compostos heterometálicos, serão usadas combinações de dois diferentes tipos de metais, como por exemplo, metal 3d–metal 3d, metal 3d–metal alcalino e/ou metal 3d–metal alcalino terroso.

Continuar-se-ão a desenvolver todos os estudos inerentes à caracterização de novos compostos (complexos metálicos e/ou polímeros de coordenação) obtidos, através da espectroscopia de infravermelho, espectrometria de massa, análise elementar, análise termogravimétrica e difracção de raios-X de monocristais (SCXRD).

Relativamente às aplicações, estas poderão ser tão diversas, como por exemplo, na catálise, no magnetismo, na luminiscência e na bioquímica, como suportes para armazenamento e libertação de moléculas bioactivas. Em relação à catálise, esta poderá abranger vários segmentos de estudo, tais como, catálise com polímeros de coordenação e/ou complexos com centros metálicos activos ou catálise com polímeros de coordenação e/ou complexos dopados com catalisadores metálicos. Em suma, vão-se continuar a desenvolver novas estratégias de síntese, bem como, novas áreas de aplicação dos nossos compostos.

## Referências bibliográficas

1. (a) C. Santini, M. Pellei, V. Gandin, M. Porchia, F. Tisato, C. Marzano, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 815; (b) R. L. Martin, M. Haranczyk, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 4208; (c) R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 3042.
2. S. R. Batten, N. R. Champness, X. M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Crystengcomm*, 2012, **14**, 3001.
3. S. K. Langley, N. F. Chilton, B. Moubaraki, T. Hooper, E. K. Brechin, M. Evangelisti, K. S. Murray, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 1166.
4. Y. Y. Karabach, M. F. C. G. da Silva, M. N. Kopylovich, B. Gil-Hernandez, J. Sanchiz, A. M. Kirillov, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* 2010, **49**, 11096.
5. F.-T. Chen, D.-F. Li, S. Gao, X.-Y. Wang, Y.-Z. Li, L.-M. Zheng, W.-X. Tang, *Dalton Trans.*, 2003, 3283.
6. E. A. Buvaylo, V. N. Kokozay, O. Y. Vassilyeva, B. W. Skelton, I. L. Eremenko, J. Jezierska, A. Ozarowski, *Inorg. Chem.* 2009, **48**, 11092.
7. W.-G. Wang, A.-J. Zhou, W.-X. Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen, M. Nakano, C. C. Beedle, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 1014.
8. V. G. Makhankova, O. Y. Vassilyeva, V. N. Kokozay, B. W. Skelton, J. Reedijk, G. A. Van Albada, L. Sorace, D. Gatteschi, *New J. Chem.*, 2001, **25**, 685.
9. A.M. Kirillov, Y.Y. Karabach, M.Haukka, M.F.C.G. da Silva, J. Sanchiz, M.N. Kopylovich, A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 162.
10. A. M. Kirillov, Y. Y. Karabach, M. V. Kirillova, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro, *Cryst. Growth & Des.*, 2012, **12**, 1069.
11. R. M. Escovar, J. H. Thurston, T. Ould-Ely, A. Kumar, K. H. Whitmire, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, **631**, 2867.
12. Y. Y. Karabach, A. M. Kirillov, M. F. C. G. da Silva, M. N. Kopylovich, A. J. L. Pombeiro. *Cryst. Growth & Des.*, 2006, **6**, 2200.
13. I. Ucar, O. Z. Yesilel, A. Bulut, H. Icbudak, H. Olmez, C. Kazak, *Acta Cryst.*, 2004, **E60**, 28.
14. V. T. Yilmaz, E. Senel, *Trans. Metal Chem.*, 2004, **29**, 336.
15. L. A. Kovbasyuk, O. Y. Vassilyeva, V. N. Kokozay, H. Chun, I. Bernal, J. Reedijk, G. V. Albada, B. W. Skelton, *Cryst. Eng.*, 2001, **4**, 201.
16. I. Krabbesa; W. Seichter, T. Breuning, P. Otschika, K. Gloec, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999, **625**, 1562.
17. P. B. Viossat, P. Khodadad, N. Rodier, M. Cadot, *Acta Cryst.* 1985, **C41**, 535.
18. H.-X. Guo, S.-K. Huang, X.-Z. Li, *Acta Cryst.* 2009, **E65**, m891.
19. I. Ucar, O. Z. Yesilel, A. Bulut, H. Icbudak, H. Olmezb, C. Kazak, *Acta Cryst.*, 2004, **E60**, m94.
20. J. Pinkas, J. C. Huffman, J. C. Bollinger, W. E. Streib, D. V. Baxter, M. H. Chisholm, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2930.

21. A. M. Kirillov, M. N. Kopylovich, M. V. Kirillova, E. Y. Karabach, M. Haukka, M. F. C. G. da Silva, A. J. L. Pombeiro *Adv. Synth. Catal.* 2006, **348**, 159.
22. A. M. Kirillov, M. Haukka, M. N. Kopylovich, A. J. L. Pombeiro, *Acta Cryst.*, 2007, **E63**, m526.
23. Y. Topcu, O. Andac, V. T. Yilmaz, W. T. A. Harrison, *J. Coord. Chem.* 2002, **55**, 805.
24. Z. Boulsourani, G. D. Geromichalos, K. Repana, E. Yiannaki, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, D. Hadjipavlou-Litina, E. Pontiki, C. Dendrinou-Samara, *J. of Inorg. Biochem.*, 2011, **105**, 839.
25. A. M. Kirillov, M. N. Kopylovich, M. V. Kirillova, M. Haukka, M.F.C.G. da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Angew. Chem. Int.*, 2005, **44**, 4345.
26. A. M. Kirillov, M. N. Kopylovich, M. V. Kirillova, E. Y. Karabach, M. Haukka, M. F. C. G. da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 159.
27. Y. Y. Karabach, A. M. Kirillov, M. Haukka, J. Sanchiz, M. N. Kopylovich, A. J. L. Pombeiro, *Cryst. Growth & Des.*, 2008, **8**, 4100.
28. Z. Boulsourani, V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, C. Dendrinou-Samara, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 7946.
29. R. M. Escovar, J. H. Thurston, T. Ould-Ely, A. Kumar, K. H. Whitmire, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, **631**, 2867.
30. G. Xu, X. He, J. Lv, Z. Zhou, Z. Du, Y. Xie, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 3619.
31. A. M. Kirillov, Y. Y. Karabach, M. Haukka, M. F. C. G. da Silva, J. Sanchiz, M. N. Kopylovich, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 162.
32. Y. Y. Karabach, A. M. Kirillov, M. Haukka, M. N. Kopylovich, A. J. L. Pombeiro, *J. of Inorg. Biochem.*, 2008, **102**, 1190.
33. D. S. Nesterov, V. N. Kokozay, J. Jezierska, O. V. Pavlyuk, R. Bo, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 4401.
34. A. M. Kirillov, J. A. S. Coelho, M. V. Kirillova, M. F. C. Guedes da Silva, D. S. Nesterov, K. R. Gruenwald, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6390.
35. S. Mishra, J. Zhang, L. G. Hubert-Pfalzgraf, D. Luneau, E. Jeanneau, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 602.
36. P. J. Figiel, A. M. Kirillov, M. F. C. G. da Silva, J. Lasri, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 9879.
37. K. R. Gruenwald, A. M. Kirillov, M. Haukka, J. Sanchiz, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.*, 2009, 2109.
38. A. M. Kirillov, M. V. Kirillova, L. S. Shul'pina, P. J. Figiel, K. R. Gruenwald, M. F. C. G. da Silva, M. Haukkad, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2011, **350**, 26.
39. A. S. de Sousa, M. A. Fernandes, *Polyhedron*, 2002, **21**, 1883.
40. Y. Inomata, Y. Gochou, M. Nogami, F. S. Howell, T. Takeuchi, *J. Mol. Struct.*, 2004, **702**, 61.

41. A. M. Kirillov, Y. Y. Karabach, M. V. Kirillova, M. Haukkab, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 6378.
42. V. T. Yilmaza, V. Karsa, C. Kazak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2006, **632**, 505.
43. (a) H. Eagle, *Science*, 1971, **174**, 500; (b) K. H. Scheller, T. H. Abel, P. E. Polanyi, P. K. Wenk, B. E. Fischer, H. Sigel, *Eur. J. Biochem.*, 1980, **107**, 455; (b) R. Beynon, J. Easterby, *Buffer Solutions Basics*, Oxford Univ. Press Inc., New York, 1st edn, 1996.
44. A. D. Hunter, *X-ray structure analysis lab manual: a beginner's introduction – Chapter XIV: Growing Single Crystals*, Department of Chemistry Youngstown State University edn, 2000.
45. B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley edn, 2004.
46. W. Henderson, J. S. McIndoe, *Mass spectrometry of inorganic and organometallic compounds: Tools, techniques, tips*, Wiley edn, 2005.
47. A. D. Hunter, *X-ray structure analysis lab manual: a beginner's introduction – Chapter XIV: Growing Single Crystals*, Department of Chemistry Youngstown State University edn, 2000.
48. M. T. Duarte, *X-Ray Diffraction, a tool in molecular e crystal structure elucidation - a theoretical approach.*, Centro de Química Estrutural: MMSE - Modern Methods of Structure Elucidation Course edn, 2013.
49. S. S. P. Dias, V. Andre, J. Klak, M. T. Duarte, A. M. Kirillov, *Cryst. Growth & Des.*, 2014, **14**, 3398.
50. S. S. P. Dias, V. Andre, M. V. Kirillova, J. Klak, A. M. Kirillov, *Inorg. Chem. Frontiers*, 2014 (Submitted).
51. Bruker Analytical Systems: Madison, WI, 2005.
52. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 115.
53. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 2008, **64**, 112.
54. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837.
55. (a) V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 3576; (b) V. A. Blatov, *IUCr CompComm Newsletter*, 2006, **7**, 4.
56. G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, **33**, 227.
57. (a) A. M. Kirillov, M. V. Kirillova, L. S. Shul'pina, P. J. Figiel, K. R. Gruenwald, M. F. C. Guedes da Silva, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2011, **350**, 26. (b) A. S. de Sousa, M. A. Fernandes, *Polyhedron*, 2002, **21**, 1883.
58. (a) L. Infantes, S. Motherwell, *CrystEngComm*, 2002, **4**, 454. (b) L. Infantes, J. Chisholm, S. Motherwell, *CrystEngComm.*, 2003, **5**, 480.
59. (a) A. M. Kirillov, Y. Y. Karabach, M. V. Kirillova, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 6378; (b) Y. Inomata, Y. Gochou, M. Nogami, F. S. Howell, T. Takeuchi, *J. Mol. Struct.*, 2004, **702**, 61.
60. (a) G.-Z. Liu, J. Zhang, L.-Y. Wang, *Polyhedron*, 2011, **30**, 1487; (b) A. M. Atria, G. Corsini, M. T. Garland, R. Baggio, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 2011, **67**, m342.
61. (a) Y. Nishida, S. Kida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 2633; (b) Y. Nishida, M. Takeuchi, K. Takahashi, S. Kida, *Chem. Lett.*, 1985, 631.

- 62.** (a) V. McKee, M. Zvagulis, C. A. Reed, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2914; (b) V. McKee, M. Zvagulis, J. V. Dagdigian, M. G. Patch, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4765.
- 63.** (a) G. B. Shul'pin, *C. R. Chim.*, 2003, **6**, 163. (b) G. B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **189**, 39; (c) G. B. Shul'pin, *Mini-Rev. Org. Chem.*, 2009, **6**, 95.
- 64.** A. M. Kirillov, M. V. Kirillova, L. S. Shul'pina, P. J. Figiel, K. R. Gruenwald, M. F. C. G. da Silva, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2011, **350**, 26.