

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Síntese e caracterização de novos compostos de coordenação contendo um
ligante pirazólico funcionalizado**

Iuri Cardoso Soares

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPOSTOS DE
COORDENAÇÃO CONTENDO UM LIGANTE PIRAZÓLICO
FUNCIONALIZADO

IURI CARDOSO SOARES

Sob Orientação do Professor

Dr. Guilherme Pereira Guedes

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

Seropédica, RJ

Julho de 2019

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S676s Soares, Iuri Cardoso , 1990-
Síntese e caracterização de novos compostos de
coordenação contendo ligantes pirazólicos
funcionalizados / Iuri Cardoso Soares. - RIO DE
JANEIRO, 2019.
118 f.: il.

Orientador: Guilherme Pereira Guedes.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro, Progrma de pós-graduação em Química,
2019.

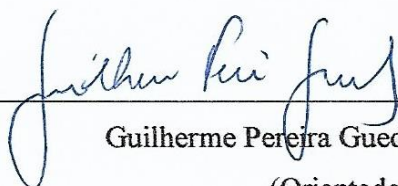
1. compostos de coordenação. 2. , pirazol. 3.
magnetismo molecular . 4. single-ion magnet. I.
Guedes, Guilherme Pereira , 1985-, orient. II
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Progrma
de pós-graduação em Química III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

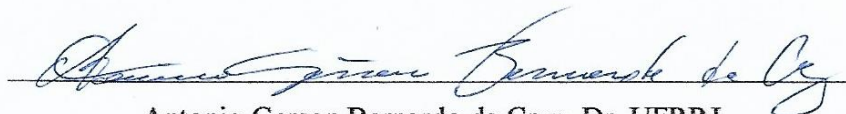
IURI CARDOSO SOARES

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.


DISSERTAÇÃO APROVADA EM 24 / 07 / 19



Guilherme Pereira Guedes. Dr. UFRRJ
(Orientador)



Antonio Gerson Bernardo da Cruz. Dr. UFRRJ



Fabio da Silva Miranda. Dr. UFF

“A mente sofisticada se distingue por ser capaz de ponderar uma ideia sem precisar aceitá-la.”

Aristóteles

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela força e saúde que me ajudaram a percorrer o caminho até aqui.

Agradeço aos meus pais por todo suporte, carinho, dedicação, preocupação que tiveram comigo durante esse tempo, e a minha irmã pela amizade e por me desafiar a sempre a ser uma pessoa melhor.

Agradeço ao meu orientador Guilherme Pereira Guedes, por me guiar ao longo de toda minha jornada acadêmica, além da amizade e confiança na minha capacidade e no meu trabalho mesmo quando os resultados não apareciam.

Agradeço a todos os meus amigos, que por motivos variados me ajudaram e tornaram a essa caminhada menos cansativa e estressante. Em especial a Patrícia Vilas Boas pelo suporte e motivação primordiais mesmo quando eu não acreditava mais em mim, e pela “co-orientação”.

Agradeço ao professor Stéphane Soriano e ao Laboratório Multiusuário de Magnetismo da UFF pelas medidas magnéticas.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e ao prof. Oivaldo Cambraia (IQ-UFF) pelos espectros de EPR.

Agradeço ao doutorando Henrique Castro Junior pela colaboração na realização dos cálculos teóricos descritos neste trabalho.

Agradeço ao LDRX-UFF (Laboratório de Difração de Raio-X) pela análise e coleta dos dados cristalográficos.

Agradeço a Central Analítica da UFRRJ pelos espectros de RMN e IV.

Agradeço aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

SOARES, Iuri Cardoso. **Síntese e caracterização de novos compostos de coordenação contendo um ligante pirazólico funcionalizado**. 2019. 118p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

RESUMO

Neste trabalho serão apresentados cinco novos compostos de coordenação envolvendo os metais de transição Co^{II} , Ni^{II} e Cu^{II} , um ligante pirazólico funcionalizado **KL**, (5-amino-1-fenil-*IH*-pirazol-4-carboxilato de potássio) além de uma das aminas como ligante auxiliar: 2,2'-bipiridina (**2,2'-bipy**), 4,4'-bipiridina (**4,4'-bipy**) ou 1,10'-fenantrolina (**phen**). Para a formação do ligante **KL** foram realizadas três etapas reacionais, onde todos os compostos obtidos nessas etapas foram devidamente caracterizados por espectroscopias na região do infravermelho, ponto de fusão, RMN- ^1H e RMN- ^{13}C . Para o composto **EL**, além dessas técnicas, foi possível a elucidação de sua estrutura cristalina via difração de raio x por monocristal. Após a formação do pré-ligante **KL**, foi gerado um mapa de susceptibilidade eletrofílica a partir de cálculos DFT, os quais evidenciaram a tendência desse ligante de se coordenar de modos distintos, dependendo de fatores estequiométricos, energéticos e/ou entrópicos. Com o conhecimento dos possíveis modos de coordenação do pré-ligante **KL** foi realizada a síntese dos compostos de coordenação, utilizando da modificação de métodos sintéticos para alcançar esses modos. Através da metodologia de difusão lenta foi obtida uma nova família de polímeros de coordenação com fórmula molecular $^1_\infty[\text{M}(\text{L})_2(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$, Ni^{II} e Cu^{II} ,) (**1-3**), um polímero de $^1_\infty[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})_2(\text{phen})_2]_n(\text{ClO}_4)_2$ (**4**) e um dímero $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})(2,2'\text{-bipy})_4](\text{ClO}_4)_3$ (**5**). Estes compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e difração de raio x por monocristal. Além disso, os compostos **3**, **4** e **5** foram estudados por ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Medidas de magnetização do composto **1** foram realizadas nos modos dc e ac, onde foi observado o fenômeno de relaxação lenta da magnetização. Os resultados mostraram que o mesmo se comporta magneticamente como um *single-ion magnet*, com uma das maiores barreiras energéticas apresentadas por polímeros de coordenação contendo cobalto (II).

Palavras-chave: compostos de coordenação, pirazol, *single-ion magnet*.

SOARES, Iuri Cardoso. **Synthesis and characterization of novel coordination compounds containing a functionalized pyrazole ligand**. 2019. 118p. Dissertation (Master in Chemistry) Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

ABSTRACT

This work describes five new coordination compounds containing Co^{II} , Ni^{II} and Cu^{II} , a functionalized pyrazole spacer **KL** (5-amino-1-phenyl-1H-pyrazole-4-carboxylate) with one of the amines as auxiliary ligand: 2,2'-bipyridine (**2,2'-bipy**), 4,4'-bipyridine (**4,4'-bipy**) or 1,10'-phenanthroline (**phen**). The synthesis of **KL** was performed in three reactional steps, in which one the precursors were characterized by infrared spectroscopy, melting point, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$. Furthermore, the compound **EL** was characterized by single-crystal x-ray diffraction. After the formation of the **KL**, an electrophilic susceptibility map was generated using DFT calculations, which evidenced the tendency of the ligand to coordinate in different ways depending on stoichiometric, energetic and/or entropic factors. Based on this knowledge the synthesis of the coordination compounds was carried out using synthetic routes to explore all **KL** coordination sites. Then, a new family of coordination polymers with molecular formula $^1_{\infty}[\text{M}(\text{L})_2(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$, Ni^{II} and Cu^{II}) (**1-3**), a polymer of $^1_{\infty}[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})_2(\text{phen})_2]_n(\text{ClO}_4)_2$ (**4**) and a $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})(2,2'\text{-bipy})_4](\text{ClO}_4)_3$ (**5**), were obtained by slow solvent diffusion. These compounds were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction. In addition, compounds **3**, **4** and **5** were studied by electronic paramagnetic resonance (EPR). Magnetic measurements in DC and AC mode for **1** were performed and shows slow relaxation of magnetization. The energy barrier to reversal of the magnetization of **1** was one of the largest reported for cobalt (II)-based coordination polymers.

Keywords: coordination compounds, pyrazole, single-ion magnet.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de síntons supramoleculares (a) dímero de ácido carboxílico, (b) tetrâmero fenol-anilina, (c) fenol-ácido carboxílico, (d) nitro-iodo, (e) fenol-piridina.....	19
Figura 2 - Exemplo de polímero de coordenação e rede metal-orgânica (a) polímero unidimensional bimetalico. ²⁸ (b) MOF construído a partir de Al(OH)(-COO) ₂ ligados por conectores HPDC, 1 <i>H</i> -pirazol-3,5-dicarboxilato. ²⁹	20
Figura 3 - Geometrias de coordenação para os metais de transição do bloco d.....	21
Figura 4 - Exemplo de ligantes divergente e convergente	22
Figura 5 - Influência dos ligantes divergentes e convergentes no controle da dimensionalidade estrutural.....	22
Figura 6 - Família dos 1,2-azóis	23
Figura 7 - Principais modos de coordenação do pirazol.	24
Figura 8 - Principais modos de coordenação do grupamento carboxilato	25
Figura 9 - Representação dos diferentes tipos de interações entre momentos magnéticos.....	26
Figura 10 - Estrutura cristalina do composto Mn ₁₂ ([Mn ₁₂ O ₁₂ (CH ₃ COO) ₁₆](H ₂ O) ₄). ⁷¹	28
Figura 11 - Estrutura cristalina do composto Mn ₆ , [Mn ₆ O ₂ (sao) ₆ (O ₂ CPh) ₂ (EtOH) ₄]. ⁷³	29
Figura 12 - Fragmento do composto {[Co(hfac) ₂ (μ-L)][Co(hfac) ₂ (CH ₃ OH) ₂]} _n	30
Figura 13 - Espectro de infravermelho do composto EL exibido na faixa de 3600-550 cm ⁻¹ , com destaque para as principais bandas.....	40
Figura 14 - Espectro de RMN de ¹ H em dmsO-d ₆ para o composto EL, exibido na faixa de 0 a 13 ppm.....	42
Figura 15 - Espectro de RMN de ¹³ C em dmsO-d ₆ para o composto EL, exibido na faixa de 0 a 200 ppm.....	43
Figura 16 - Estrutura molecular do composto EL. Elipsoides a 50% de probabilidade.	45
Figura 17 - Ligações de hidrogênio do composto EL. Moléculas geradas por simetria $i = -x, 1/2+y, 1/2-z$	47
Figura 18 - Interações do tipo π-π presentes no composto EL. Moléculas geradas por simetria $i = x, 1/2+y, 1/2-z$; $ii = x, 1/2-y, 1/2+z$	48
Figura 19 - Espectro de infravermelho do composto HL, na faixa de 3600-550 cm ⁻¹	50
Figura 20 - Espectro de RMN de ¹ H em dmsO-d ₆ para o composto HL, na faixa de 0 a 13 ppm.	51

Figura 21 - Espectro de RMN de ^{13}C em dms o - d_6 para o composto HL, na faixa de 0 a 200 ppm.....	53
Figura 22 - Espectro de infravermelho do composto KL exibido na faixa de 3800-550 cm^{-1}	55
Figura 23 - Mapa de susceptibilidade eletrofílica do pré-ligante KL.....	57
Figura 24 - Mapa de susceptibilidade eletrofílica do composto HL.....	58
Figura 25 - Fragmento genérico da estrutura cristalina dos compostos 1-3.....	63
Figura 26 - Crescimento da cadeia cristalográfica ao longo da direção cristalográfica a.....	64
Figura 27 - Ligações de hidrogênio presentes nos compostos 1-3. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes: i = -x, 1/2+y, 1/2-z; ii = -x, -y, -z; iii = x, 1/2-y, 1/2+z.....	65
Figura 28 - Crescimento supramolecular das cadeias poliméricas ao longo da direção cristalográfica b.....	66
Figura 29 - Curva de $\chi_M T$ em função de T para o composto 1, sob um campo magnético de 1 kOe. A linha vermelha representa o melhor fit para a curva.....	67
Figura 30 - Efeito combinado da distorção tetragonal e do acoplamento spin-orbita nos níveis de energia de para um íon d^7	68
Figura 31 - Dependência da frequência da suscetibilidades magnéticas ac para 1 coletada sob um campo de 2 kOe dc sobre a faixa de temperatura de 2,0–9,5 K.....	69
Figura 32 - Dependência da frequência da suscetibilidades magnéticas ac para 1 coletada sob um campo de 2 kOe dc sobre a faixa de temperatura de 2,0–9,5 K.....	70
Figura 33 - Tempo de relaxação $\ln \tau$ vs. T^{-1} para o composto 1, com campo dc aplicado de 2 kOe.....	71
Figura 34 - Espectros EPR de banda X medido e calculado para o composto 3 a 300K.....	72
Figura 35 - Espectros EPR de banda X medido e calculado do composto 3 em solução congelada a 77K.....	73
Figura 36 - Espectro de absorção na região do infravermelho para composto 4, exibido na faixa de 3800-550 cm^{-1}	74
Figura 37 - Fragmento da estrutura cristalina do composto 4.....	76
Figura 38 - Crescimento simplificado da cadeia polimérica ao longo da direção cristalográfica a. O ligante L está representado com barras laranjas. O ligante phen foi parcialmente omitido para facilitar a visualização.....	77
Figura 39 - Crescimento supramolecular das cadeias poliméricas ao longo da direção cristalográfica b.....	77
Figura 40 - Espectros EPR de banda X medido e calculado do composto 4 a 300K.....	78

Figura 41 - Espectro EPR de banda X medido e calculado para o composto 4 em solução congelada a 77 K.....	79
Figura 42 - Mapa de potencial eletrostático do pré-ligante KL.....	79
Figura 43 - Espectro de infravermelho do composto 5 exibido na faixa de 3800-550 cm ⁻¹ ...	81
Figura 44 - Estrutura do complexo 5.	83
Figura 45 - Interações dímero-contraión do composto 5.....	84
Figura 46 - Interações dímero-dímero no composto 5. Colocar as operações de simetria	85
Figura 47 - Principais interações no composto 5.....	85
Figura 48 - Espectros EPR de banda X medido e calculado para o composto 5 a 300K	86
Figura 49 - Espectros EPR de banda X medido e calculado para o composto 5 em solução congelada da 77 K.....	87
Figura 50 - Espectro de infravermelho do complexo IC14.Co exibido na faixa de 3800-550 cm ⁻¹ com destaque para as principais bandas.	107
Figura 51 - Espectro de infravermelho do complexo IC14.Ni exibido na faixa de 3800-550 cm ⁻¹ com destaque para as principais bandas.....	107
Figura 52 - Espectro de infravermelho do complexo IC14.Cu exibido na faixa de 3800-550 cm ⁻¹ com destaque para as principais bandas.	108
Figura 53 - Fragmento da estrutura molecular do composto IC14.Cu. Elipsoides a 50% de probabilidade.	109
Figura 54 - Fragmento da estrutura molecular do composto IC14.Cu. Elipsoides a 50% de probabilidade.	108
Figura 55 - Fragmento da estrutura molecular do composto IC14.Cu. Elipsoides a 50% de probabilidade.	109
Figura 56 - Fragmento da estrutura molecular do composto IC14.Cu. Elipsoides a 50% de probabilidade.	110
Figura 57 - Fragmento da estrutura molecular do composto IC14.Cu. Elipsoides a 50% de probabilidade.	110
Figura 58 - HSQC (¹ Hx ¹³ C) do composto EL.....	117
Figura 59 - COSY (¹ Hx ¹ H) do composto EL.....	117
Figura 60 - HSQC (¹ Hx ¹³ C) do composto HL	118
Figura 61 - COSY (¹ Hx ¹ H) do composto HL.....	118

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Síntese do composto EL.....	39
Esquema 2 - Proposta de mecanismo para a formação do composto EL.....	39
Esquema 3 - Síntese do composto HL.....	48
Esquema 4 - Proposta de mecanismo reacional para formação dos compostos HL.....	49
Esquema 5 - Síntese do ligante KL.....	54
Esquema 6 - Metodologia de síntese por difusão lenta em tubo de ensaio.....	60
Esquema 7 - Síntese dos polímeros 1-3.....	60
Esquema 8 - Síntese do polímero de coordenação 4.....	73
Esquema 9 - Síntese do Composto 5.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho para EL.	41
Tabela 2 - Atribuições dos principais sinais do espectro de RMN- ¹ H para EL.	43
Tabela 3 - Atribuições dos principais sinais do espectro de RMN- ¹³ C para EL.	45
Tabela 4 - Comprimentos (Å) de Ligação do composto EL.	46
Tabela 5 - Ligações de hidrogênio do composto EL (A°).	47
Tabela 6 - Atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho para HL.	51
Tabela 7 - Atribuições dos principais sinais do espectro de RMN- ¹ H para HL.	52
Tabela 8 - Atribuições dos principais sinais do espectro de RMN- ¹³ C para HL.	54
Tabela 9 - Atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho para KL.	56
Tabela 10 - Principais bandas do espectro de infravermelho obtido para os compostos 1-3.	61
Tabela 11 - Comprimentos de ligação da esfera de coordenação.	63
Tabela 12 - Atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho obtido para KL e 4.	75
Tabela 13 - Comprimentos de ligação da esfera de coordenação do composto 4.	77
Tabela 14 - Atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho obtido para os compostos KL e 5.	82
Tabela 15 - Comprimentos de ligação da esfera de coordenação do composto 5.	84

LISTA DE ABREVIACÕES

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

dmsO – dimetilsulfóxido

δ – Deslocamento químico

RMN-¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RMN-¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

χ_m – susceptibilidade magnética molar

ZFS – Desdobramento em campo zero (*Zero Field Splitting*)

CP – Polímeros de Coordenação (Coordination Polymers)

MOF – Rede metal-orgânica (metal-organic framework)

IUPAC – União Internacional da Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)

DNA – Ácido desoxirribonucleico (Deoxyribonucleic acid)

SMM – Magneto de molécula única (Single-Molecule Magnet)

SIM – Magneto de íon único (Single-Ion Magnet)

DFT – Teoria do funcional da densidade (Density Functional Theory)

EPR – Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (*electron paramagnetic resonance*)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Engenharia de cristal.....	17
2.2. Polímeros de coordenação	19
2.3. Ligantes pirazólicos e carboxilatos.....	23
2.4. Magnetismo Molecular	25
3. OBJETIVOS	32
3.1. Objetivo geral	32
3.2. Objetivos específicos.....	32
4. EXPERIMENTAL	33
4.1 Materiais	33
4.2 Métodos instrumentais	33
4.3. Procedimentos experimentais.....	35
4.3.1 Síntese do pré-ligante	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Síntese e caracterização do composto EL	39
5.1.1 Caracterização espectroscópica do composto EL	40
5.2. Síntese e caracterização do composto HL.....	48
5.3. Síntese e caracterização do pré-ligante pirazólico KL.....	54
5.5. Metodologia de síntese dos complexos.....	58
5.6. Síntese e caracterização dos polímeros $^1_{\infty}[M(L)_2(4,4'-bipy)(H_2O)_2]_n$	60
5.6.2 Caracterização espectroscópica dos polímeros $^1_{\infty}[M^II(L)_2(4,4'-bipy)(H_2O)_2]_n$	61
5.6.3 Caracterização estrutural dos polímeros $^1_{\infty}[M(L)_2(4,4'-bipy)(H_2O)_2]_n$	62
5.9. Síntese, caracterização e estrutura cristalina do polímero $^1_{\infty}[Cu^II_2(L)_2(phen)_2]_n(ClO_4)_2$	73
5.10 Mapa de susceptibilidade eletrofílica para o fragmento do composto 4	79

5.11. Síntese, caracterização e estrutura cristalina do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})(2,2\text{-bipy})_4](\text{ClO}_4)_3$	80
6. CONCLUSÕES	88
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
8. ANEXO	107

1. INTRODUÇÃO

Um dos pilares da evolução tecnológica consiste na progressiva miniaturização dos componentes tecnológicos. Entretanto, este objetivo é dificultado quando se refere aos materiais magnéticos convencionais uma vez que estes exibem um efeito chamado de limite superparamagnético. Este cria uma barreira para sua miniaturização e, conseqüentemente, um atraso para os dispositivos que continuam a basear-se neste tipo de tecnologia.¹ Para contornar este problema, uma abordagem “*bottom-up*” vêm sendo utilizada para o *design* de novos materiais magnéticos, onde diversas classes de compostos são estudadas visando a miniaturização de materiais com propriedades magnéticas.^{2,3,4} Dentre esses compostos estão os polímeros de coordenação, que vem ganhando destaque por apresentarem características estruturais e propriedades funcionais que possibilitam torná-los atrativos nesse campo tecnológico. Estes polímeros são obtidos através da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, que podem apresentar propriedades complementares, tornando-os poderosas plataformas para exploração como potenciais materiais magnéticos moleculares.^{5,6}

Nessa área, a principal motivação de pesquisa tem sido a busca para entender e controlar a anisotropia magnética, ou seja, a direção preferencial da magnetização em compostos moleculares mono- ou polinucleares. A anisotropia magnética está diretamente relacionada à biestabilidade magnética, que consiste na existência simultânea de dois estados magneticamente equivalentes. Estes estados podem ser vistos como base do código binário para processamento e armazenamento de dados. Além disto, alguns destes sistemas moleculares podem ainda apresentar fenômenos quânticos, que têm sido vistos atualmente como a chave para a chamada computação quântica, tornando-os potenciais candidatos como novos materiais magnéticos moleculares^{7,8}.

Baseando-se nesses aspectos, este trabalho tem como principal objetivo a síntese e caracterização de novos compostos de coordenação contendo metais da primeira série de transição Co^{II} , Ni^{II} ou Cu^{II} , derivados de um pré-ligante pirazólico, afim de investigar suas propriedades magnéticas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Engenharia de cristal

A engenharia de cristal teve início com Gerald Schmidt (1950–1970) e através do seu trabalho, foi possível concluir que as propriedades físicas e químicas apresentadas por sólidos cristalinos moleculares sofrem grande influência do empacotamento das moléculas. Estas conclusões mudaram o modo como são racionalizadas as propriedades moleculares tornando-se importante não somente o desenvolvimento de estruturas, mas também a projeção dos empacotamentos cristalinos.⁹

Este campo é voltado para a construção racional de sólidos moleculares funcionais¹⁰, através da manipulação da arquitetura e do arranjo dos átomos e/ou moléculas, utilizando o entendimento de ligações covalentes e interações supramoleculares, principalmente as ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e interações do tipo π -stacking (empilhamento de anéis aromáticos).¹¹ No empacotamento cristalino estas ligações e interações direcionais podem se traduzir em alterações nas propriedades físicas desses compostos, ou até em propriedades específicas e possibilitar o desenvolvimento de novos materiais.¹² Nesse sentido o planejamento da estrutura é o primeiro passo para a implementação das funções pretendidas.¹³ Em geral, alguns pontos são necessários estudos e pesquisas prévias para um planejamento eficiente: 1) quais as propriedades pretendidas e como os componentes escolhidos podem influenciá-las; 2) quais são os possíveis modos de empacotamento, derivados das interações intermoleculares presentes; e 3) o estudo das propriedades cristalinas e seus possíveis ajustes afim de potencializar as propriedades em detrimento das variações de empacotamento, já que a estrutura cristalina é muito sensível a pequenos ajustes no arranjo molecular.

Em resumo, busca-se o controle da arquitetura molecular e a manipulação das interações intermoleculares com o intuito de auxiliar o ajuste fino de suas propriedades.¹⁴ Porém, há um limite na previsibilidade das interações durante a cristalização de um material. Por exemplo, a entrada na rede cristalina de moléculas do solvente usado na síntese, conformações inesperadas devido à falta de fortes interações direcionais em partes específicas das moléculas e a competição por sítios de interação/coordenação, podendo alterar tanto a arquitetura quanto as propriedades exibidas pelo sólido.¹⁵ No final, no entanto, a compreensão do empacotamento em estruturas cristalinas se dá por reconhecimento de padrões, quanto maior a amostragem de estruturas cristalinas examinadas, maior a probabilidade de prever o comportamento de

moléculas cada vez mais complexas, sendo a química supramolecular uma aliada muito importante no avanço dessa prática.¹⁴

A química supramolecular, também conhecida como química além da molécula, surgiu nos trabalhos conduzidos por Jean-Marie Lehn, ganhador do prêmio Nobel em 1987, afim de definir e consolidar conceitos que cercavam sua área de atuação. No entanto, muito antes dele, outros cientistas publicavam trabalhos que hoje podemos considerar a base da química supramolecular, como Paul Ehrlich (1854-1915) com o conceito de “receptores específicos” e, principalmente, com Emil Fisher (1852-1919) pela sua proposta de interação enzima-substrato mais conhecido como modelo chave-fechadura.¹⁶

Enquanto a química tradicional se concentra nas ligações que mantém os átomos unidos em uma molécula, a química supramolecular visa projetar sistemas químicos funcionais baseados em grupos de moléculas unidas por interações não-covalentes,¹⁷ utilizando conceitos como automontagem molecular, reconhecimento molecular e química hóspede-hospedeiro.¹⁸ Dessa forma, o objetivo da química supramolecular é obter o controle progressivo sobre a organização da matéria almejando a implementação e conjugação de propriedades.¹⁹ Porém, é necessário compreender os princípios envolvidos na dinâmica das interações não-covalentes e seus efeitos sobre a organização molecular, que resultam em alterações sobre as propriedades dos materiais. O caráter anisotrópico é a característica mais importante dessas interações permitindo sugerir estratégias de *design*, uma vez que é explorado para induzir orientações moleculares específicas. Neste cenário a ligação de hidrogênio é a interação direcional mais importante.²⁰

Uma forma eficaz de projetar esses sistemas é utilizando a “estratégia supramolecular”,²¹ que tem como base o conceito de sítions, descritos como arranjos de interações intermoleculares que adicionam a característica de reconhecimento geométrico e químico às moléculas,²² em outras palavras, são grupos doadores e aceptores complementares que se reconhecem e são capazes de gerar interações supramoleculares reprodutivas no estado sólido.²³ A Figura 1 mostra alguns exemplos de sítions supramoleculares.

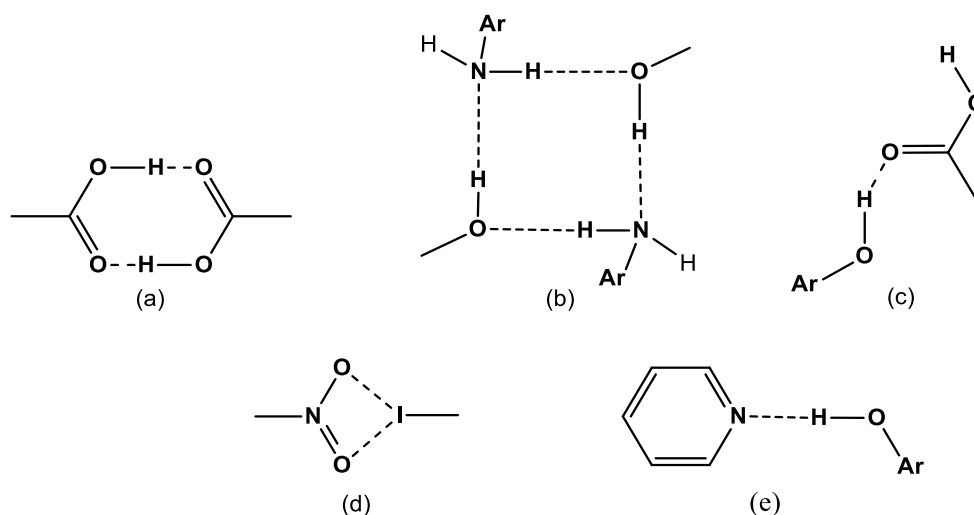


Figura 1- Exemplos de síntons supramoleculares (a) dímero de ácido carboxílico, (b) tetrâmero fenol-anilina, (c) fenol-ácido carboxílico, (d) nitro-iodo, (e) fenol-piridina.

A formação dos síntons é a base para outro fenômeno denominado automontagem, que pode ser descrito como a associação espontânea de átomos e/ou moléculas com intuito de formar agregados de maior ordem sejam eles moléculas ou estruturas supramoleculares.¹⁶ A natureza oferece vários exemplos de processos de automontagem inspiradores, como a estrutura do DNA^a, cuja formação da estrutura de dupla hélice se dá por meio de ligações de hidrogênio e interações do tipo $\pi \cdots \pi$ *stacking*.²⁴ Essas estruturas são formadas de acordo com informações intrínsecas contidas nas próprias moléculas, pontos de reconhecimento molecular que interagem visando minimizar as forças de repulsão que atuam sobre o sistema. Em um sistema automontado, os elementos se associam na direção do agregado que representa a estrutura termodinâmica mais estável sob condições presentes e toda a informação necessária para formar o agregado final está, portanto, carregada pelos reagentes e condições do meio reacional.²⁵

2.2. Polímeros de coordenação

Polímeros de coordenação são compostos com arquiteturas moleculares específicas, provenientes de reações de automontagem entre ligantes orgânicos, espaçadores, que se coordenam a cátions metálicos, que se comportam como nós. Essas duas “peças” são conhecidas como blocos construtores, sua repetição é responsável pela formação de rede de coordenação que se estende em uma, duas ou três dimensões.²⁵

^a **Deoxyribonucleic acid (DNA)**, em português: ácido desoxirribonucleico (ADN);

O grande interesse pela química dos polímeros de coordenação surgiu a partir de 1990 como uma vertente da química supramolecular e da engenharia de cristais. Devido à expansão das pesquisas e o aumento significativo do número de publicações da área, a IUPAC^b publicou recomendações oficiais visando padronizar alguns termos comumente usados.²⁶ Polímero de coordenação (**PC**) são compostos de coordenação com entidades de coordenação que se repetem e se estendem em uma, duas ou três dimensões. Já uma rede metal-orgânica (*metal-organic framework*, **MOF**) é uma rede de coordenação contendo poros.²⁷ A Figura 2 mostra alguns exemplos.

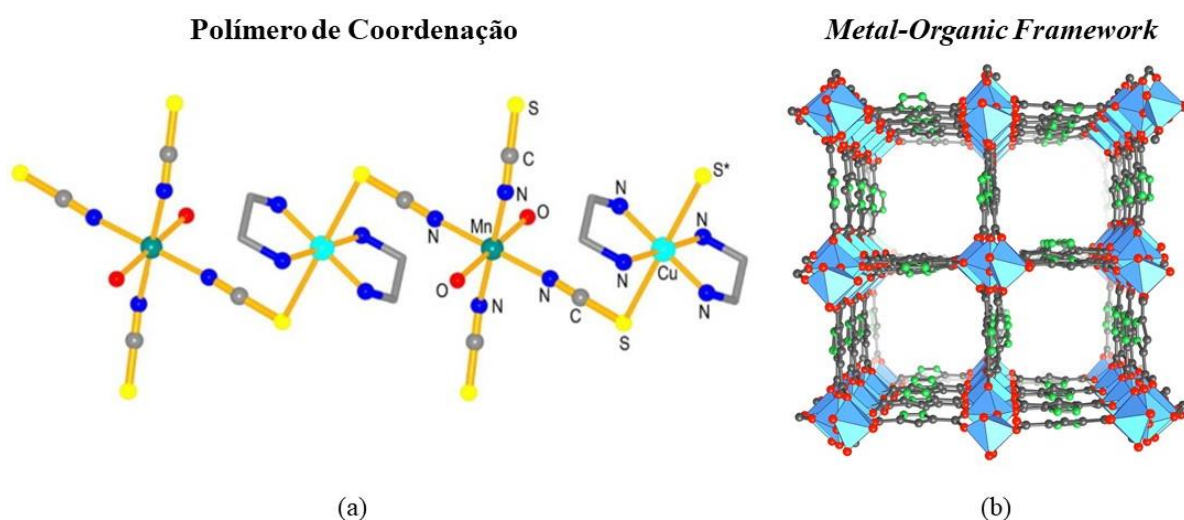


Figura 2- Exemplo de polímero de coordenação e rede metal-orgânica (a) polímero unidimensional bimetalico.²⁸ (b) MOF construído a partir de $\text{Al}(\text{OH})(-\text{COO})_2$ ligados por conectores HPDC, 1*H*-pirazol-3,5-dicarboxilato.²⁹

Os PCs se destacam frente aos materiais puramente orgânicos e/ou inorgânicos por possuírem estruturas modulares, através do emprego de diferentes blocos de construção.³⁰ Essa característica permite a racionalização de propriedades específicas, além de um maior controle estrutural podendo levar à formação de polímeros com tamanhos, arquiteturas e funcionalidades desejadas, variando somente os blocos construtores empregados na síntese.³¹

Um dos principais blocos construtores desses compostos são íons de metais de transição, principalmente os do bloco *d*. Estes são usados como conectores para direcionar e orientar uma certa topologia a partir do número e geometria de coordenação ou ainda com base em suas características eletrônicas, visando determinada propriedade específica tais como magnética³² e várias outras.^{33,34} Dependendo do metal e de seu estado de oxidação, os números de

^b International Union of Pure and Applied Chemistry (**IUPAC**), em português: "União Internacional da Química Pura e Aplicada".

coordenação podem variar de 2 a 6, dando origem a variadas geometrias como mostrado na Figura 3.


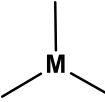
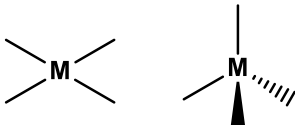
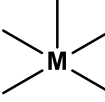
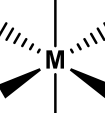
Número de Coordenação	Geometria	Metais
2		M= Ag ⁺ , Au ⁺ , Hg ⁺
3		M= Cu ⁺
4		M= Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Cu ⁺ / Cu ²⁺ , Zn ²⁺
5		M= Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺
6		M= Co ^{2/3+} , Ni ²⁺ , Fe ^{2/3+} , ...

Figura 3 - Geometrias de coordenação para os metais de transição do bloco *d*.

Como se pode perceber o centro metálico é primordial na orientação da estrutura, pois carrega um dado de geometria no qual é baseado o *design* da estrutura pretendida. As geometrias mostradas na Figura 3 são conhecidas como nós. Quando há mais de uma possível geometria de coordenação deve-se buscar meios de alterar as condições do sistema para que uma delas seja preferencial com o intuito de facilitar a previsão e arranjo.³⁵

Os ligantes, por outro lado, oferecem uma vasta variedade de sítios ou modos de coordenação, assim como podem desempenhar um importante papel para a estabilização da rede cristalina a partir de interações intermoleculares. Os ligantes, conhecidos como espaçadores, devem necessariamente atuar como pontes entre os centros metálicos necessitando-se, normalmente, de pelo menos dois átomos doadores ou mais. A diversidade dos componentes orgânicos são a base para a variedade estrutural dos polímeros de coordenação e a escolha cuidadosa destes é uma etapa adicional para se alcançar uma maior variação e controle da estrutura final, bem como da propriedade pretendida.³⁶

Essa escolha passa primeiramente na utilização de dois grupos de ligantes com naturezas diferentes: os ligantes convergentes e os ligantes divergentes.³⁷ Os ligantes

divergentes são aqueles que conectam os centros metálicos com o intuito de expandir a cadeia polimérica, podendo-se citar como exemplo o ânion oxalato como um representante dessa classe de compostos. Já os ligantes convergentes, tais como a 2,2'-bipiridina,³⁸ são aqueles que não dão continuidade ao crescimento da cadeia em uma determinada direção, sendo usados principalmente para priorizar ou direcionar a coordenação dos ligantes divergentes. Na Figura 4 é apresentada a estrutura dos exemplos de ligantes divergentes e convergentes.

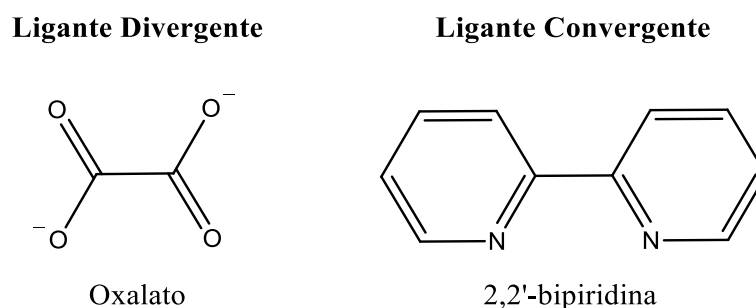


Figura 4- Exemplo de ligantes divergente e convergente

Apesar do uso de ligantes divergentes³⁹ ser essencial para a síntese de um PC, esses são usados em conjunto com ligantes convergentes,⁴⁰ com a finalidade de manipular a estrutura molecular e controlar a dimensionalidade das espécies de interesse. A proporcionalidade de ligantes convergente e divergentes é uma das chaves para o controle estrutural, como é exemplificado na Figura 5.

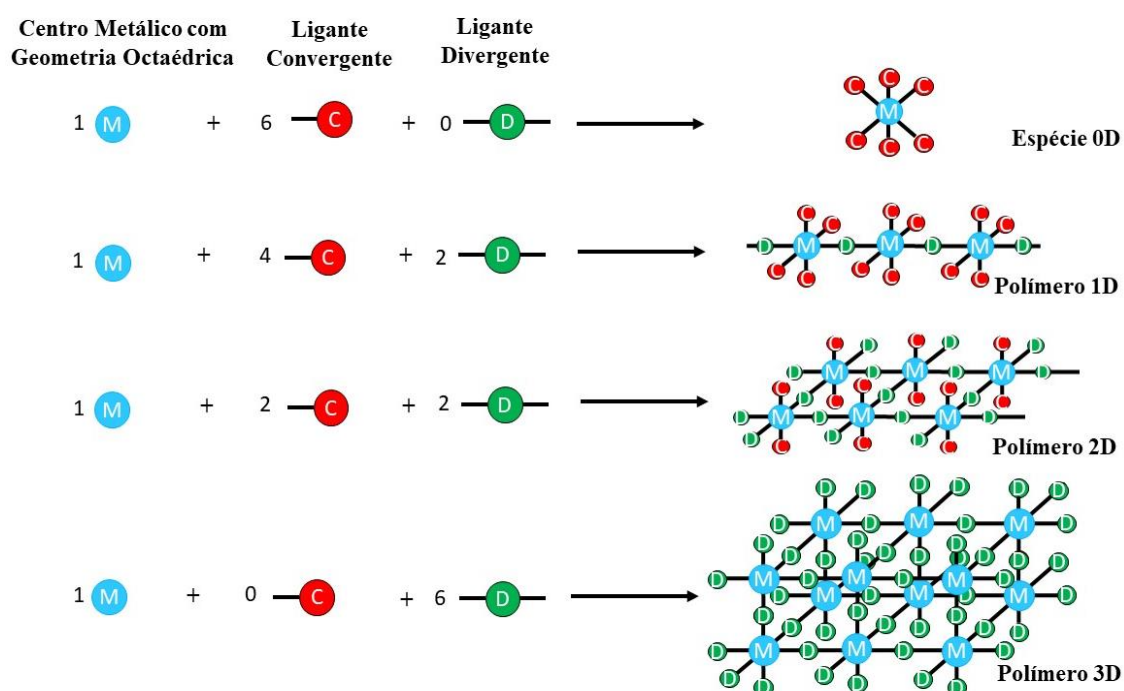


Figura 5- Influência dos ligantes divergentes e convergentes no controle da dimensionalidade estrutural.

Como foi possível observar na Figura 5, se todos os pontos de coordenação do centro metálico forem preenchidos por ligantes convergentes o resultado é uma estrutura discreta, denominada 0D, ou seja não possui crescimento em nenhuma direção. Nos outros casos, o controle da dimensionalidade da estrutura é resultante da proporção de ligantes divergentes sobre os convergentes; quando não há ligantes convergentes, pode-se obter polímero tridimensional (3D).⁴¹

Uma grande variedade de compostos orgânicos tem sido utilizada na construção de novos polímeros de coordenação a fim de alcançar diferentes topologias. Uma das alternativas para atingir esse objetivo é a utilização de ligantes versáteis que possibilitem uma maior variedade de modos de coordenação, atuando como ligantes divergentes e/ou convergentes. Neste sentido, ligantes rígidos contendo o grupo carboxilato⁴² ou heterociclos aromáticos⁴³ são amplamente difundidos. Dentre esses últimos, destacam-se os derivados da piridina e os ligantes do tipo azóis, uma classe de heterociclos aromáticos de cinco membros. Nesta classe de compostos, encontra-se o pirazol, o qual apresenta diferentes modos de coordenação e a possibilidade de funcionalização estrutural, podendo assim atuar como bloco construtor de diversos compostos de coordenação com arquiteturas e dimensionalidades diferentes entre si.

2.3. Ligantes pirazólicos e carboxilatos

Os azóis são uma classe de heterociclos aromáticos de cinco membros, que possuem um átomo de nitrogênio e outro heteroátomo dispostos nas posições 1-2. Os heteroátomos podem ser o enxofre (isotiazol), oxigênio (isoxazol) ou nitrogênio (pirazol), como é mostrada na Figura 6.⁴⁴

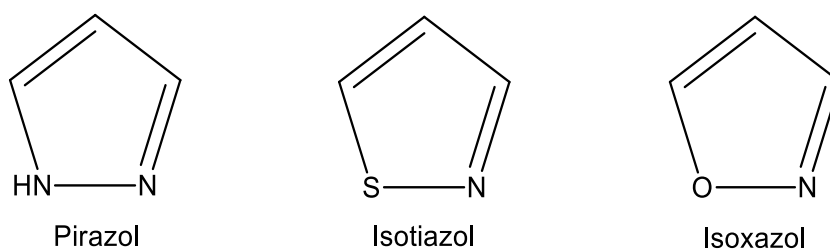


Figura 6- Família dos 1,2-azóis

Dentre os heterociclos nitrogenados, o pirazol tem sido uma das moléculas mais exploradas devido às diversas propriedades farmacológicas^{45,46} e modos coordenação⁴⁷. Nesta última, ganha destaque devido à grande versatilidade como ligante uma vez que, como

reportado pela literatura, o 1*H*-pirazol por exemplo pode se coordenar em até 23 modos diferentes^{48,49}. A Figura 7 apresenta os principais modos de coordenação em função dos dois átomos doadores diferentes no anel: os átomos de nitrogênio piridínico (N) e pirrólico (NH).⁵⁰

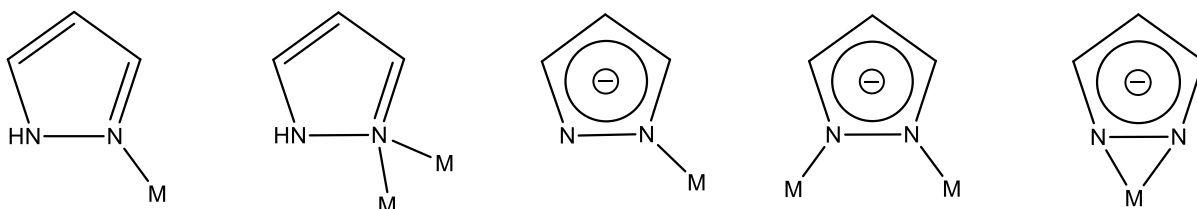


Figura 7- Principais modos de coordenação do pirazol.

Tais modos de coordenação permitem que os pirazóis formem desde complexos simples, com estruturas discretas até estruturas de alta complexidade. Essa versatilidade em química de coordenação somada à possibilidade de funcionalização através de substituições no anel aromático, permite a obtenção de diferentes compostos de coordenação com ampla variação das arquiteturas e nuclearidades.⁵¹

A funcionalização é uma estratégia utilizada para aumentar a versatilidade e a possibilidade de novas topologias. Neste cenário, o grupamento carboxilato tem sido amplamente utilizado na síntese de polímeros de coordenação, devido aos modos de coordenação que este grupamento agrega, podendo tanto atuar como ponte ou como quelante.⁵² A Figura 8 mostra os principais modos de coordenação do grupamento carboxilato. Além disto, o modo de coordenação do grupamento carboxilato pode ter influência sobre as propriedades magnéticas desses sistemas, levando a interações ferro- ou antiferromagnéticas entre os sítios portadores do momento magnético de spin. Por exemplo, os modos de coordenação sin-sin e sin-anti induzem interações antiferro- e ferromagnéticas, respectivamente.⁵³

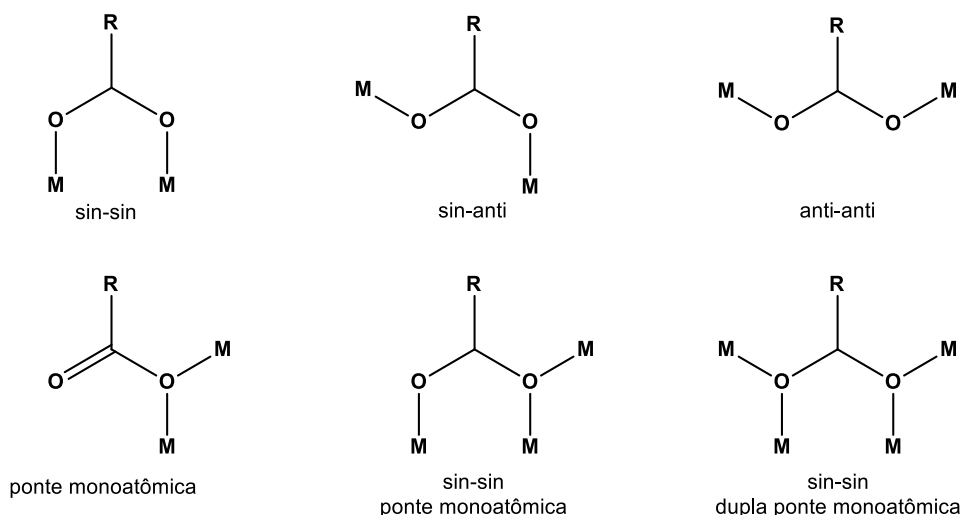


Figura 8- Principais modos de coordenação do grupamento carboxilato.

Como pode-se perceber, fatores como o modo de coordenação dos ligantes, os diferentes íons metálicos e a presença de interações intermoleculares são intimamente ligados à natureza das interações magnéticas entre os sítios portadores de spin. No tópico seguinte encontra-se uma breve introdução sobre o magnetismo molecular e as estratégias que podem ser adotadas para obtenção de compostos moleculares com diferentes propriedades magnéticas.

2.4. Magnetismo Molecular

O magnetismo é uma propriedade que tem sua origem no movimento de cargas, sendo a ciência que estuda o spin eletrônico e suas interações. As substâncias estudadas são capazes de atrair ou repelir outras, dependendo de como respondem à presença de um campo magnético externo. Esta capacidade está diretamente relacionada com a configuração eletrônica dos átomos.⁵⁴

Tradicionalmente essa propriedade é associada à estruturas metálicas, visto que óxidos e ligas metálicas são os compostos mais utilizados como magnetos. Esses materiais inorgânicos, são capazes de interagir facilmente com outros materiais por possuírem duas características diferenciadas. Primeiramente, estes materiais possuem magnetização permanente abaixo da temperatura crítica (Temperatura de Curie), que é acima da temperatura ambiente, e grandes valores de momentos magnéticos.⁵⁵ Isso quer dizer que a interação magnética nesses compostos é forte o suficiente para sobrepor à agitação térmica e gerar uma magnetização permanente. Porém, com o aumento da temperatura, a desordem térmica aumenta e a magnetização diminui chegando a zero na temperatura crítica.⁵⁶

As interações nesses compostos podem ser caracterizadas em três fenômenos dependendo do efeito coletivo entre os spins eletrônicos presentes. Se os momentos magnéticos em átomos vizinhos tende a se alinhar paralelamente, chama-se de interação ferromagnética. Entretanto, se houver um arranjo antiparalelo, trata-se de um acoplamento antiferromagnético. Outra possibilidade é quando os momentos magnéticos estiverem orientados de forma antiparalela, porém apresentarem magnitudes diferentes; isto não leva à anulação completa dos mesmos, gerando um momento magnético de spin resultante (ferrimagnético).⁵⁶ A Figura 9 exemplifica as diferentes interações dos momentos magnéticos.

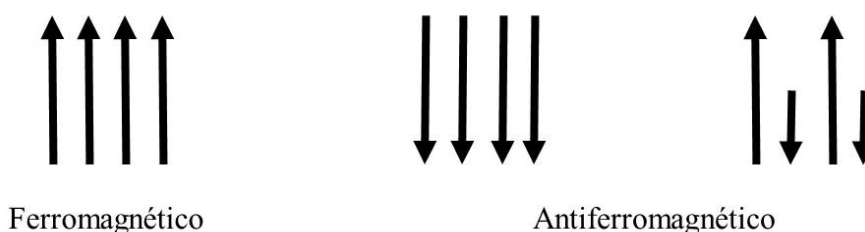


Figura 9- Representação dos diferentes tipos de interações entre momentos magnéticos.

A ideia de usar moléculas para criar novos magnetos surgiu como forma de superar as barreiras encontradas nos magnetos convencionais. Uma das barreiras é chamada de limite superparamagnético. Os grandes valores de momentos magnéticos apresentados por esses compostos são gerados pela cooperatividade e interação de cada unidade portadora de momento magnético. Se o material for diminuído, significa que menos unidades portadoras estão interagindo para formar o momento magnético *bulk*. Sendo assim, existirá então um limite onde a intensidade de suas propriedades cooperativas se torna ineficiente para seu uso, pois não há unidades suficientes para contribuir para o comportamento magnético de interesse. Este limite cria uma barreira para a miniaturização dos dispositivos que continuarem a basear-se neste tipo de tecnologia.⁵⁷ Uma das maneiras de se tentar contornar essas dificuldades foi a utilização de moléculas como unidades portadoras de momento magnético. Nascia assim, a área de magnetismo molecular, que tinha como objetivo projetar e sintetizar novos compostos moleculares com uma determinada propriedade.

Cronologicamente, o Magnetismo Molecular emergiu na década de 1970 com a síntese de moléculas puramente orgânicas ou compostos de coordenação contendo ligantes diamagnéticos e/ou paramagnéticos buscando alternativas para os magnetos clássicos.⁵⁸ Após uma sequência de fracassos, finalmente foi descoberto que os radicais nitróxido poderiam

apresentar como ferromagnetos em temperatura baixas, porém as interações magnéticas encontradas eram muito fracas.^{59,60}

O magnetismo molecular rapidamente se tornou uma área de investigação multidisciplinar,⁵⁶ abrangendo áreas como química orgânica e inorgânica, física e química de materiais, estado sólido, entre outras,⁶¹ com foco no planejamento de novos compostos com uma propriedade magnética desejada. Estes compostos podem se apresentar de forma discreta ou como polímeros de coordenação, onde moléculas orgânicas são ligadas à íons metálicos do bloco *d* ou *f*. Em alguns casos, o componente orgânico pode atuar passivamente, apenas como mediador da interação magnética ou ativamente, contribuindo para o aumento do momento magnético através de orbitais *p*. Neste último caso, são empregados radicais orgânicos estáveis em temperatura ambiente, tais como nitróxido ou nitronil-nitróxido, por exemplo.⁵⁸

Desde o nascimento do Magnetismo Molecular tem havido uma clara evolução no foco e direção das atividades de pesquisa. Os exemplos de moléculas mais promissoras surgiram no início da década de 1990 e centravam-se principalmente nos chamados *Single-Molecule Magnets* (SMMs). Estas moléculas, geralmente apresentam-se como estruturas de alta nuclearidade e spin resultante elevado no estado fundamental, exibindo uma forte interação magnética intramolecular, interações intermoleculares desprezíveis e relaxação lenta da magnetização de origem puramente molecular em baixas temperaturas.^{62,63,64} Entretanto, desenvolvimentos recentes na área se concentram em sistemas mononucleares conhecidos como *Single-Ions Magnets* (SIM), cuja anisotropia magnética tem origem em apenas um íon.⁶⁵

A principal motivação por trás dessa evolução tem sido a busca por entender e controlar a anisotropia magnética, que é definida como a dependência da magnetização em direções espaciais preferenciais em um campo magnético aplicado.⁶⁶ Essa propriedade está diretamente relacionada ao fenômeno da biestabilidade magnética, que por sua vez ocorre devido a uma barreira energética (*U*) entre as orientações *up* e *down* do spin molecular resultante. Considerando que a molécula apresenta um spin resultante inteiro, a relação entre anisotropia e a barreira energética para reorientação é descrita pela fórmula $U = S^2 |D|$, onde *S* é o spin total do estado fundamental e *D*, o parâmetro axial do *zero-field splitting*.⁶⁷ A partir disso, o raciocínio que governou as pesquisas por muitos anos foi de que era necessário um spin molecular total elevado para se obter uma maior barreira energética, aumentando assim o interesse pela investigação de SMMs.⁶⁸

Um dos primeiros exemplos do que chamamos de SMM foi um *cluster* de manganês, $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{MeCO}_2\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (OAc = acetato), conhecido como Mn_{12} , o qual tem

a sua estrutura cristalina apresentada na Figura 10. Apesar de ter sido sintetizado no início da década de 1980 por T. Lis e colaboradores⁶⁹, suas propriedades magnéticas só foram estudadas detalhadamente por Sessoli et. al.⁷⁰ na década de 1990. Após este estudo, o composto se tornou referencial para novos SMMs. Esta molécula é composta por oito íons Mn^{III} e quatro Mn^{IV} , com spin total igual a 10 ($S_{\text{Mn}} = 2$ e $3/2$, respectivamente) e $U = 60\text{-}64$ K. Suas dimensões são manométricas, com alto spin resultante e, em baixas temperaturas, observa-se efeito de memória magnética, ou seja, esta única molécula tem potencial aplicação para ser um dispositivo de memória podendo armazenar mais de um *bit* de informação.

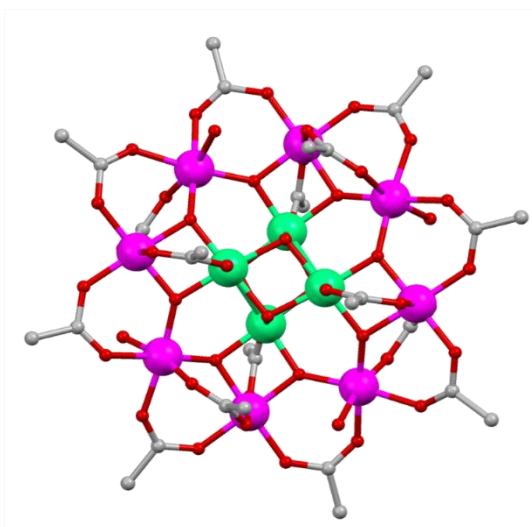


Figura 10- Estrutura cristalina do composto Mn_{12} ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}](\text{H}_2\text{O})_4$).⁷¹

Devido as características inovadoras apresentadas pelo Mn_{12} , a síntese de novos SMMs foi pautada em compostos com foco em conjuntos polimetálicos de Mn^{III} , afim de aproveitar a distorção de Jahn-Teller desses íons (d^4), responsável pela anisotropia dessas moléculas. Apesar do rápido crescimento no número de publicações de SMMs, o progresso em direção ao aumento da U permaneceu lento, demorando 14 anos para alcançar uma barreira de energia 39% maior que a do Mn_{12} . Esse feito foi atingido em 2006 por Millos e colaboradores,⁷² para o composto $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_4]$, (Et-sao= 2-hidroxifenilpropanona oxima), apresentado na Figura 11. Esse composto possui seis íons Mn^{III} , altamente simétricos a partir de um centro de inversão, no qual todos os seis centros metálicos adotam uma geometria octaédrica distorcida. Estudos magnéticos mostraram que esse complexo possui interações ferromagnéticas entre os seis íons Mn^{III} , resultando em uma molécula com estado fundamental de $S = 12$ e uma barreira energética para reversão da magnetização de 86,4 K.

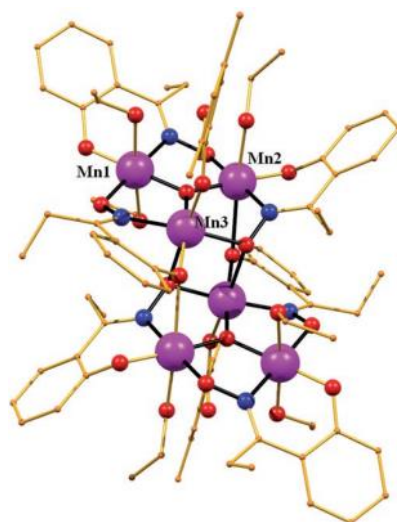


Figura 11- Estrutura cristalina do composto Mn_6 , $[Mn_6O_2(saO)_6(O_2CPh)_2(EtOH)_4]$.⁷³

Esse lento progresso, todavia, foi atribuído à suposição de que o desenvolvimento de SMMs mais eficientes requeriam moléculas com maiores valores de spin. Essa escolha acabou causando a estagnação do crescimento da barreira energética (U), uma vez que o aumento do momento magnético de spin no estado fundamental (S), na verdade, causa uma diminuição da anisotropia.⁷⁴ Em outras palavras, incorporar grandes números de centros paramagnéticos em uma molécula pode ser inversamente proporcional à geração de uma maior anisotropia. Esse efeito pode ser melhor entendido pensando exclusivamente na estrutura desses compostos. Com o aumento da nuclearidade, torna-se cada vez mais difícil exercer controle sobre o alinhamento dos eixos de anisotropia, o que pode causar o cancelamento mútuo da anisotropia local, levando a menores valores de D para a molécula. A partir desse ponto, ocorreu um afastamento das pesquisas de sistemas de alta nuclearidade e a atenção virou-se para o outro parâmetro na equação, levando a busca por grandes anisotropias magnéticas.⁷⁵

Indiscutivelmente nessa nova fase, o interesse tem sido em complexos contendo íons lantanídeos, destacando-se o recordista até o momento, o $[Dy(Cp^{III})_2]$ ($Cp^{III} = C_5H_2tBu_3-1,2,4$), que exibe uma barreira efetiva de 1277 cm^{-1} .⁷⁶ Nesta mesma linha, complexos baseados em metais da primeira série de transição podem não parecer adequados à tarefa de construir uma maior U , já que de maneira geral eles possuem menores momentos magnéticos e menores constantes de acoplamentos spin-órbita, comparado com os lantanídeos. Porém, na química dos metais de transição, os acoplamentos magnéticos são mais fáceis de se alcançar, apesar das modestas barreiras energéticas.⁷⁷ Além disto, vários compostos mononucleares tanto de alguns metais do bloco d e f já foram reportados mostrando relaxação lenta da magnetização. Por este motivo são chamados de *single-ion magnets* (SIMs)⁷⁸, em português magneto de único íon. Os

SIMs representam um modelo mais simples com os quais pode-se estudar e compreender a anisotropia magnética.⁷⁹

Somente a partir do surgimento do complexo mononuclear de Fe^{II} em uma geometria de pirâmide trigonal, publicado em 2010, que SIMs de metais da primeira série de transição começaram a surgir mais frequentemente, incluindo diferentes metais e estados de oxidação como Fe(I,II,III)^{80,81}, Co(I,II)^{82,83}, Mn(III,IV)^{84,85} e Ni(I,II)^{86,87}. À medida que ganha-se mais compreensão das propriedades magnéticas dos íons 3d, é possível começar a desenvolver estratégias que permitam acoplar a anisotropia de íons individuais para criar sistemas polimetálicos de maneira mais racional. Neste sentido, várias abordagens foram desenvolvidas, como a chamada nó-e-espaçador. Essa abordagem tem como objetivo criar redes de coordenação de forma a isolar os centros metálicos de interações, separando os íons de maneira eficaz. Assim, um espaçador rígido, monta o esqueleto da estrutura enquanto um coligante é introduzido para preencher os demais pontos de coordenação dos centros metálicos. Esta estratégia, se bem aplicada resultará em um polímero de coordenação, o qual os centros metálicos estão bem isolados uns dos outros, podendo ser promissores magnetos de íon único. Um exemplo recente dessa estratégia foi publicado por Stetsiuk e colaboradores,⁸⁸ onde desenvolveram o complexo $\{[\text{Co}(\text{hfac})_2(\mu\text{-L})][\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$, onde L= 3,6-bis(picolil)-1,2,4,5-tetrazina, cujo fragmento da cadeia está apresentado na Figura 12. Esse sistema é um cocristal no qual é composto por uma cadeia unidimensional $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\mu\text{-L})]_n$ em que L adota um modo de coordenação em ponte bis-monodentado através dos dois átomos de nitrogênio de piridínicos e um composto mononuclear $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$.

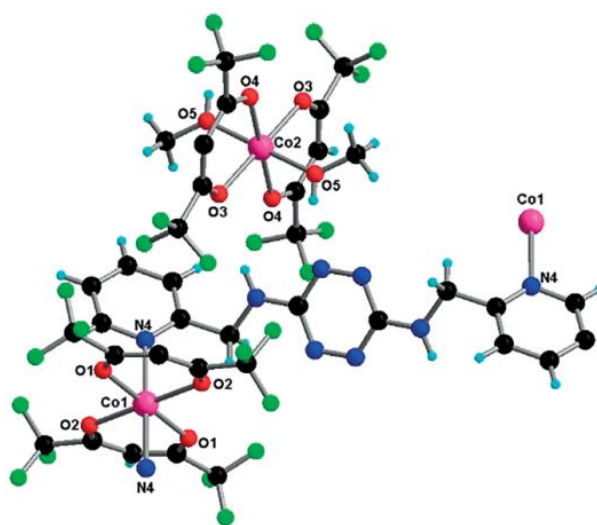


Figura 12- Fragmento do composto $\{[\text{Co}(\text{hfac})_2(\mu\text{-L})][\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$.

O estudo das propriedades magnéticas mostrou que esse sistema exibe um decréscimo constante da magnetização com a diminuição da temperatura. Este decréscimo pode ser devido às interações antiferromagnéticas entre íons de cobalto(II), porém as grandes distâncias entre os centros metálicos através do ligante L na rede cristalina e também entre a cadeia e as unidades mononucleares (12,18 e 8,13 Å, respectivamente) descartaram a possibilidade de interações magnéticas significativas entre os spins. Sendo assim, o comportamento magnético observado foi atribuído ao fenômeno do *zero-field splitting*. Em face a esta característica nas propriedades magnéticas, a medida de susceptibilidade magnética com corrente alternada (modo AC) para esse composto mostrou sinais fora de fase intrínsecos à relaxação lenta da magnetização em baixas temperaturas. Desta forma, o composto trata-se de exemplo de SIM contendo íons cobalto(II) hexacoordenados em uma cadeia unidimensional, com uma barreira de anisotropia de 8,3 K.

Devido aos importantes resultados do ponto de vista magnético de polímeros de coordenação unidimensionais, neste trabalho almeja-se sintetizar novos polímeros de coordenação com diferentes espaçadores. Sendo assim, serão apresentados cinco compostos de coordenação contendo os metais da primeira série de transição Co^{II} , Ni^{II} e Cu^{II} , e um ligante pirazólico funcionalizados com grupos carboxilato e fenila, 5-amino-1-fenil-1H-pirazol-4-carboxilato de potássio (**KL**), e com os ligantes auxiliares 2,2'-bipiridina (**2,2'-bipy**), 4,4'-bipiridina (**4,4'-bipy**) e 1,10'-fenantrolina (**phen**).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Visto a versatilidade de aplicações dos núcleos pirazólicos, o presente trabalho teve como objetivo a síntese, caracterização e investigação de propriedades magnéticas de novos compostos de coordenação contendo metais da primeira série de transição (Co^{II} , Ni^{II} ou Cu^{II}) e um pré-ligante pirazólico funcionalizado.

3.2. Objetivos específicos

- i. Síntese do pré-ligante 5-amino-1-fenil-1*H*-pirazol-4-carboxilato de potássio (KL);
- ii. Caracterização analítica (p.f) e espectroscópica (IV, RMN de ^1H e ^{13}C) do composto no item i;
- iii. Estudo teórico dos sítios de coordenação do ligante sintetizado por cálculos DFT;
- iv. Síntese de complexos de Co^{II} , Ni^{II} e Cu^{II} contendo o ligante sintetizado no item i e utilizando 2,2'-bipiridina, 4,4'-bipiridina e 1,10-fenatrolina como ligantes auxiliares;
- v. Caracterização dos compostos do item iv através de análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e difração de raios X por monocristal;
- vi. Estudar o comportamento magnético dos compostos obtidos em iv por medidas magnéticas no modo DC e AC, assim como por espectroscopia EPR

4. EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Para a síntese do pré-ligante e respectivos complexos foram utilizados solventes e reagentes sem purificação adicional, adquiridos junto à Sigma-Aldrich, sendo especificados como de alto teor de pureza.

4.2 Métodos instrumentais

4.2.1. Ponto de fusão

O ponto de fusão dos compostos orgânicos foi medido em um aparelho AAKER PMF II, no Instituto de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ).

4.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no Instituto de Química da UFRRJ no espectrofotômetro FT-IR Bruker Vertex 70 na região entre 4000-400 cm^{-1} . Para análise das amostras utilizou-se o modo de Reflectância Total Atenuada (ATR), onde a resolução das medidas foi ajustada para 1 cm^{-1} e 64 scans. As atribuições dos espectros foram feitas com o auxílio do programa ACD 1D NMR Manager.⁸⁹

4.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN de ^1H e ^{13}C) dos precursores e do pré-ligante foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker Ultrashield Plus (500 MHz) em dimetilsufóxido deuterado ($\text{dms}\text{-d}_6$), na Central Analítica da UFRRJ. Os deslocamentos químicos estão referenciados em parte por milhão (ppm). Os espectros foram analisados utilizando o programa MESTRENOVA.⁹⁰

4.2.4. Difração de raios X por monocristal

Os dados cristalográficos de difração de raios X por monocristal dos complexos e do precursor **EL** foram coletados no Laboratório de Difração de Raio X (LDRX) da Universidade Federal Fluminense (UFF) no equipamento D8-Venture, da marca Bruker, usando radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) à temperatura ambiente. A coleta de dados e refinamento dos parâmetros de célula unitária foi realizado com o programa Bruker Instrument Service v4.2.2 e APEX2.^{91,92} A redução dos dados foi feita utilizando o programa SAINT. A correção de absorção foi feita

utilizando reflexões equivalentes através do programa SADABS.⁹³ A resolução e refinamento das estruturas cristalinas foram realizadas nos programas SHELXS-97 e SHELXL-2014, respectivamente.⁹⁴ As imagens das estruturas cristalinas foram geradas utilizando o programa MERCURY 3.10.⁹⁵

4.2.5. Cálculos computacionais

O estudo computacional dos compostos **KL** e **4** foi realizado em colaboração com o doutorando Henrique de Castro Silva Junior, do Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da UFF. Todos os cálculos foram realizados utilizando o software ORCA 4.0.1⁹⁶ e no nível de teoria UKS TPSS/DEF2-TZVP para o complexo **4** e TPSS/DEF2-SVP para o pré-ligante **KL**. As estruturas foram otimizadas a partir dos dados de difração de raios-X. Os cálculos foram realizados considerando-se somente uma unidade molecular e desconsiderando o efeito do solvente e de dispersão. Os resultados foram plotados no programa UCSF Chimera.⁹⁷

4.2.6 Análise Elementar

As porcentagens dos elementos químicos carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinadas na Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP), utilizando o aparelho Perkin Elmer 2400 series II.

4.2.7 Medidas de Magnetização

As medidas magnéticas foram realizadas na faixa de temperatura de 2-300 K (**dc**) sob um campo magnético estático de 1000 Oe, usando a opção VSM de um Quantum Design PPMS (Physical Property Measurement System). As medidas magnéticas no modo AC foram realizadas no mesmo equipamento, na faixa de temperatura de 2-9,5 K com campo oscilante em frequências de 10 a 10.000 Hz, sob campo magnético estático de H = 0 ou H = 2 kOe. As medidas foram realizadas em colaboração com o professor Stéphane Soriano, no Laboratório de Magnetismo e Baixas Temperaturas (LMBT) do Instituto de Física da UFF. O composto **1** foi envolvido em uma fita de politetrafluoroetileno e prensado na forma de *pellet* antes da coleta dos dados. Para a análise dos resultados, a correção do diamagnetismo da amostra foi feita utilizando a Equação (1), onde M é a massa molecular do composto e k um fator que varia entre 0,4 e 0,5.⁵⁶

$$\chi_d = kM \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (1)$$

4.2.8 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de EPR foram realizados no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) com a colaboração do professor Odivaldo Cambraia (IQ-UFF). O equipamento utilizado foi um Esp300e da marca Bruker com uma cavidade de banda-X, operando com frequência de micro-ondas de 9 GHz com amplitude de modulação de 5 G e potência de micro-ondas de 10 mW. Para os ajustes dos sinais, os mesmos foram simulados utilizando a rotina Easyspin do programa Matlab.⁹⁸

4.3. Procedimentos experimentais

4.3.1 Síntese do pré-ligante

A síntese do pré-ligante 5-amino-1-fenil-*1H*-pirazol-4-carboxilato de potássio (**KL**) é realizada em três etapas. O núcleo pirazólico é formado na primeira etapa com a síntese do composto (i) 5-amino-1-fenil-*1H*-pirazol-4-carboxilato de etila (**EL**), onde é seguida de uma hidrólise para a formação do composto (ii) ácido 5-amino-1-fenil-*1H*-pirazol-4-carboxílico (**HL**). Esse último é neutralizado com KOH aquoso para dar origem ao pré-ligante **KL** (iii).

i) 5-amino-1-fenil-1H-pirazol-4-carboxilato de etila (EL): A síntese foi realizada seguindo procedimento descrito em literatura.⁹⁹ Em um balão de fundo redondo de 100 mL conectado a um condensador de refluxo foram adicionados 3,24g (3,00 mmol) de fenil-hidrazina e 20,00 mL de etanol absoluto, resultando em uma solução amarelada. Após a solução etanólica de fenil-hidrazina entrar em refluxo, foram adicionados 5,05g (3,00 mmol) de etoximetilenocianoacetato de etila, resultando na mudança de coloração de amarela para laranja intenso. A solução permaneceu sob refluxo por 2 horas. Após o término da reação, a solução foi transferida para um béquer e deixou-se esfriar à temperatura ambiente e, em seguida, armazenada na geladeira por 24 horas. Observou-se a formação de um precipitado amarelo que foi filtrado, lavado com etanol gelado e recristalizado usando uma mistura de etanol/água (1:1).

5-amino-1-fenil-1H-pirazol-4-carboxilato de etila (EL): Rendimento: 85%. Ponto de fusão: 105 °C. Infravermelho (ATR, cm⁻¹): 3394 / 3263 ν(N-H), 3131/3076 ν (C-H_{aromático}), 2990-2906 ν(C-H_{alifático}), 1678 ν(C=O_{éster}), 1621–1457 ν(C=N) e ν(C=C), 1278 ν(C-O_{éster}), 781/697 δ(C-H_{aromático}). RMN de ¹H (500 MHz, dmsO-d₆): δ 7.73 (s, 1H); 7.57 (s, 2H); 7,56 (d, J = 0,8Hz, 2H); 7.44 (m, 1H), 6.35 (s, 2H); 4,24 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 1.29 (t, J = 7.1 Hz, 3H).

RMN-¹³C (100 MHz, dms_o-d₆): δ 164,04 (C3); 150,21 (C5); 140,64 (C6); 138,33 (C7); 129,94 (C8); 128,02 (C9); 124,09 (C10); 95,19 (C4); 56,46 (C2); 14,96 (C1).

ii) **Ácido 5-amino-1-fenil-1H-pirazol-4-carboxílico (HL)**: Para a hidrólise do composto **EL** foi realizado o procedimento adaptado da literatura.¹⁰⁰ Em um balão de fundo redondo adicionou-se 0,69g (3,00 mmol) de **EL** e 10 mL de uma solução aquosa de KOH 20% (m/v) recém preparada. Deixou-se a solução sob agitação e refluxo mantendo-se essas condições por 2 horas. Após este tempo, a mistura reacional foi resfriada até temperatura ambiente, transferida para um béquer e acidificada através da adição de uma solução aquosa de HCl 20% (m/v) até pH 3. Ao final da adição do ácido clorídrico, observou-se a formação de uma suspensão contendo um sólido branco, que foi filtrado a vácuo e o seco no dessecador. Após a secagem o sólido adquiriu uma coloração levemente amarelada.

Ácido 5-amino-1-fenil-1H-pirazol-4-carboxílico (HL): Rendimento: 89%. Ponto de fusão: 203 °C. Infravermelho (ATR, cm⁻¹): 3427/3317 ν(N-H), 1652 ν(C=O_{ácido carboxílico}), 1615–1543 ν(C=N) e ν(C=C), 1371/1324 δ(C-O_{ácido carboxílico}), 942 δ(O-H O_{ácido carboxílico}), 703/684 δ(C-H_{aromático}). RMN de ¹H (500 MHz, dms_o-d₆): δ 12.13 (s, 1H); 6.31 (s, 2H); 7.43 (s, 1H); 7,55 (m, 4H); 7.70 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H). RMN-¹³C (100 MHz, dms_o-d₆): δ 1645,78 (C1); 150,34 (C3); 141,01 (C4); 138,45 (C5); 129,42 (C6); 127,47 (C7); 123,92 (C8); 95,76 (C2).

iii) **5-amino-1-fenil-1H-pirazol-4-carboxilato de potássio (KL)**: Em um balão de fundo redondo adicionou-se 0,72g (3,00 mmol) do composto **HL** e 20,00 mL de água destilada observando-se a formação de uma suspensão. Paralelamente, em um béquer, preparou-se uma solução 10 % m/v com 0,17g (3,00 mmol) de KOH. A solução de KOH foi adicionada lentamente ao balão contendo a suspensão de **HL** com agitação constante, observando-se a completa dissolução do sólido. Em seguida, a solução foi evaporada até a secura e observou-se a formação de um sólido amarelo pálido, que foi lavado com acetonitrila gelada, filtrado e mantido em dessecador. Após a secagem, um sólido branco foi obtido.

5-amino-1-fenil-1H-pirazol-4-carboxilato de potássio (KL): Rendimento: 98%. Ponto de fusão: 277 °C. Infravermelho (ATR, cm⁻¹): 3452/3370 ν(N-H), 1600/1420 ν(COO⁻_{carboxilato}), 1572-1481 ν(C=N) e ν(C=C), 752/695 δ(C-H_{aromático}).

4.3.2. Complexo ¹_∞[M(L)₂(4,4'-bipy)(H₂O)₂]_n – (M=Co, Ni e Cu) (1-3)

A síntese dos complexos foi realizada por difusão lenta. Em um tubo de ensaio fixado na parede foi adicionada uma solução de 3,00 mL de água destilada contendo 0,10 mmol do respectivo sal metálico. Em seguida, foram adicionados 10,00 mL de uma mistura de metanol/água (1:1). Por último, adicionou-se uma solução metanol/água (2:1) contendo 0,20 mmol do pré-ligante **KL** e do ligante auxiliar 4,4'-bipiridina (0,10 mmol). Após alguns dias foi observado a formação de monocristais.

Complexo $^1_\infty[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, (**1**): $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (0,036g/ 0,10mmol), 0,05g do pré-ligante **KL** (0,20 mmol) e 0,016g de 4,4'-bipiridina (0,10 mmol), observando-se a formação de cristais rosas. Infravermelho (ATR, cm^{-1}): 3467 / 3359 $\nu(\text{N-H})$, 3108 / 3050 $\nu(\text{C-H}_{\text{aromático}})$, 1607 / 1456 $\nu(\text{COO}^-_{\text{carboxilato}})$, 1532–1475 $\nu(\text{C=N})$ e $\nu(\text{C=C})$, 943 $\delta(\text{O-H})$, 743/663 $\delta(\text{C-H}_{\text{aromático}})$. Análise elementar de CHN: Encontrado: C, 54,90; H, 4,29; N, 16,95%. Calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{CoN}_8\text{O}_6$: C, 54,96; H, 4,30; N, 17,09%.

Complexo $^1_\infty[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, (**2**): $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (0,037g/0,1mmol), 0,05g do pré-ligante **KL** (0,20 mmol) e 0,016g de 4,4'-bipiridina (0,10 mmol) observando-se a formação de cristais verdes. Infravermelho (ATR, cm^{-1}): 3438 / 3337 $\nu(\text{N-H})$, 3109 / 3054 $\nu(\text{C-H}_{\text{aromático}})$, 1611 / 1457 $\nu(\text{COO}^-_{\text{carboxilato}})$, 1532–1491 $\nu(\text{C=N})$ e $\nu(\text{C=C})$, 943 $\delta(\text{O-H})$, 726 / 681 $\delta(\text{C-H}_{\text{aromático}})$. Análise elementar de CHN: Encontrado: C, 51,24; H, 4,22; N, 15,75%. Calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{CuN}_8\text{O}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$: C, 51,75; H, 4,60; N, 16,09%.

Complexo $^1_\infty[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, (**3**): $\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (0,018g/0,10 mmol), 0,05g do pré-ligante **KL** (0,20 mmol) e 0,016g de 4,4'-bipiridina (0,1 mmol) observando-se a formação de cristais verde pálido. Infravermelho (ATR, cm^{-1}): 3468 / 3360 $\nu(\text{N-H})$, 3110 / 3050 $\nu(\text{C-H}_{\text{aromático}})$, 1608 / 1456 $\nu(\text{COO}^-_{\text{carboxilato}})$, 1536–1471 $\nu(\text{C=N})$ e $\nu(\text{C=C})$, 945 $\delta(\text{O-H})$, 771 / 636 $\delta(\text{C-H}_{\text{aromático}})$.

4.3.3. Complexo $^1_\infty[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{phen})_2]_n(\text{ClO}_4)_2$ – (**4**)

A síntese do complexo **4** utilizou-se do mesmo método descrito para os complexos **IC14.M**. Foram utilizados 0,037g $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (0,1 mmol), 0,0482g (0,20 mmol) do pré-ligante **KL** e 0,018g (0,10 mmol) do ligante auxiliar 1,10-fenantrolina. Após alguns dias, monocristais verdes escuros apropriados para difração de raio X se formaram na solução.

Complexo $^1_\infty[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})_2(\text{phen})_2]_n(\text{ClO}_4)_2$, (**4**): Infravermelho (ATR, cm^{-1}): 3452 / 3315 $\nu(\text{N-H})$, 1600/1415 $\nu(\text{COO}^-_{\text{carboxilato}})$, 1595–1491 $\nu(\text{C=N})$ e $\nu(\text{C=C})$, 1278 $\nu(\text{Cl-O})$, 946 $\nu(\text{Cl-O})$, 760/691 $\delta(\text{C-H}_{\text{aromático}})$, 642 $\delta(\text{Cl-O})$.

4.3.4. Complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})(2,2'\text{-bipy})_4](\text{ClO}_4)_3$ – (**5**)

A síntese do complexo **5** utilizou-se do mesmo método descrito para os complexos **1-3**. Foram utilizados 0,037g de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (0,1 mmol), 0,025g do pré-ligante **KL** (0,10 mmol) e 0,031g de 2,2'-bipiridina (0,20 mmol). Após alguns dias, monocristais verdes foram formados na solução.

Complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})(2,2\text{-bipy})_4](\text{ClO}_4)_3$, (**5**): Infravermelho (ATR, cm^{-1}): 3614 $\nu(\text{O-H})$, 3443 / 3350 $\nu(\text{N-H})$, 3112/3033 $\nu(\text{C-H}_{\text{aromático}})$, 1600/1441 $\nu(\text{COO}^-_{\text{carboxilato}})$, 1559-1475 $\nu(\text{C=N})$ e $\nu(\text{C=C})$, 761/697 $\delta(\text{C-H}_{\text{aromático}})$, 1070 $\nu(\text{Cl-O})$, 620 $\delta(\text{Cl-O})$. Análise elementar de CHN: Encontrado: C, 44,90; H, 3,28; N, 11,42%. Calculado para $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{Cl}_3\text{Cu}_2\text{N}_{11}\text{O}_{19}$: C, 44,93; H, 3,31; N, 11,52%. %.

A primeira etapa dessa reação se dá por um ataque nucleofílico do par de elétrons livres da hidrazina à dupla ligação do etoximetilenociano acetato de etila (1), seguido de uma transferência de prótons (2), gerando uma carga positiva no grupamento etoxila. O grupamento ciano reestabelece a ligação tripla, levando à saída de etanol (3). No passo (4) ocorre outro ataque nucleofílico do par de elétrons livres da hidrazina no carbono do grupamento ciano, culminando na formação do núcleo pirazólico. Como consequência, ocorre outra transferência de prótons (5) entre o nitrogênio pirrólico e o nitrogênio que antes pertencia ao grupamento ciano, seguido de um rearranjo intramolecular (6) e uma nova transferência de prótons (7) para a formação do composto.

5.1.1 Caracterização espectroscópica do composto EL

i) Espectroscopia na região do infravermelho

O sólido obtido do composto **EL** foi analisado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e seu espectro encontra-se ilustrado na Figura 13.

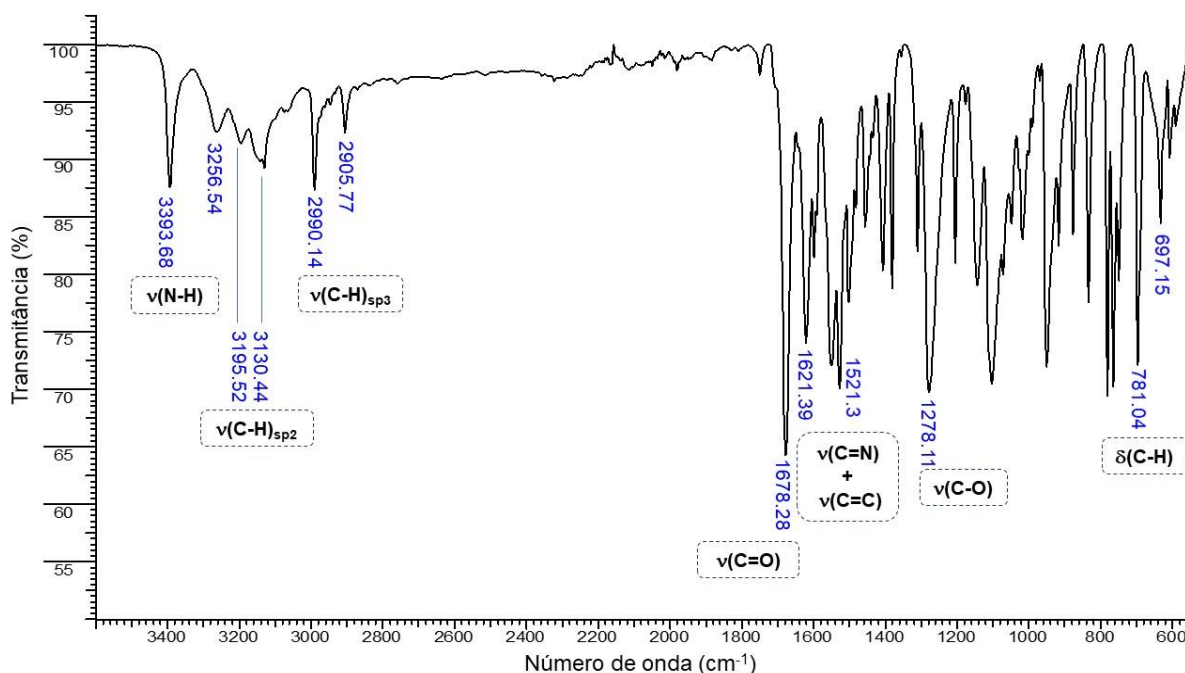


Figura 13- Espectro de infravermelho do composto **EL** exibido na faixa de 3600-550 cm^{-1} , com destaque para as principais bandas.

Através do espectro absorção na região do infravermelho pôde-se observar as bandas dos principais grupos funcionais presentes no composto. Começando pela região de maior número de onda, as duas primeiras bandas em 3394 e 3256 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação N-H, indicando a presença do grupamento amino

no composto. Estas mesmas vibrações foram observadas em sistemas semelhantes que possuem núcleos pirazólicos substituídos por grupamentos amino.¹⁰¹

As bandas entre 3195 e 2905 cm^{-1} são oriundas dos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H para os átomos de hidrogênio ligados a carbonos com hibridização sp^2 e sp^3 , presentes nos anéis aromáticos e radical etila, sendo as bandas 3195 e 3130 cm^{-1} referentes a ligação $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ e as bandas 2990 e 2905 cm^{-1} para as ligações $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$.

As duas bandas característica para ésteres podem ser observadas nas absorções em 1678 cm^{-1} para estiramento da ligação C=O da carbonila e em 1280 cm^{-1} o estiramento da ligação C-O. Sugere-se que a presença de uma ligação de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio da amina e o átomo oxigênio da carbonila, que forma um anel de seis membros estável, faz com que a ligação C=O vibre em um menor número de onda que o esperado para esse grupo funcional, que seria entre 1750 e 1725 cm^{-1} .¹⁰² Essa ligação de hidrogênio é confirmada pela estrutura cristalina obtida por difração de raio X por monocristal.

As absorções na região entre 1621 e 1457 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de núcleos aromáticos (C=C e C=N), como já observado na literatura.¹⁰³ As bandas características de deformação angular da ligação C-H em aromáticos foram observadas em 781 e 697 cm^{-1} , que são relativas à cinco átomos de hidrogênio adjacentes e correspondem ao padrão de substituição do radical fenila.^{104,105} Todas bandas presentes estão de acordo com as encontradas na literatura para essa molécula.¹⁰⁶ A Tabela 1 agrupa os dados coletados das principais vibrações na região do infravermelho para o compostos **EL**.

Tabela 1- Atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho para **EL**.

Atribuição	Número de onda
	(cm^{-1})
	EL
v(N-H)	3393 e 3256
v(C-H) _{sp2}	3195 e 3130
v(C-H) _{sp3}	2990 - 2905
v(C=O)	1678
v (C=N) e v(C=C)	1621 – 1521
v(C-O)	1278
δ (C-H)	752 e 695

ii) Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN- ^1H)

O espectro de RMN- ^1H está apresentado na Figura 14, assim como a numeração adotada para cada átomo de hidrogênio em relação ao seu respectivo ambiente químico.

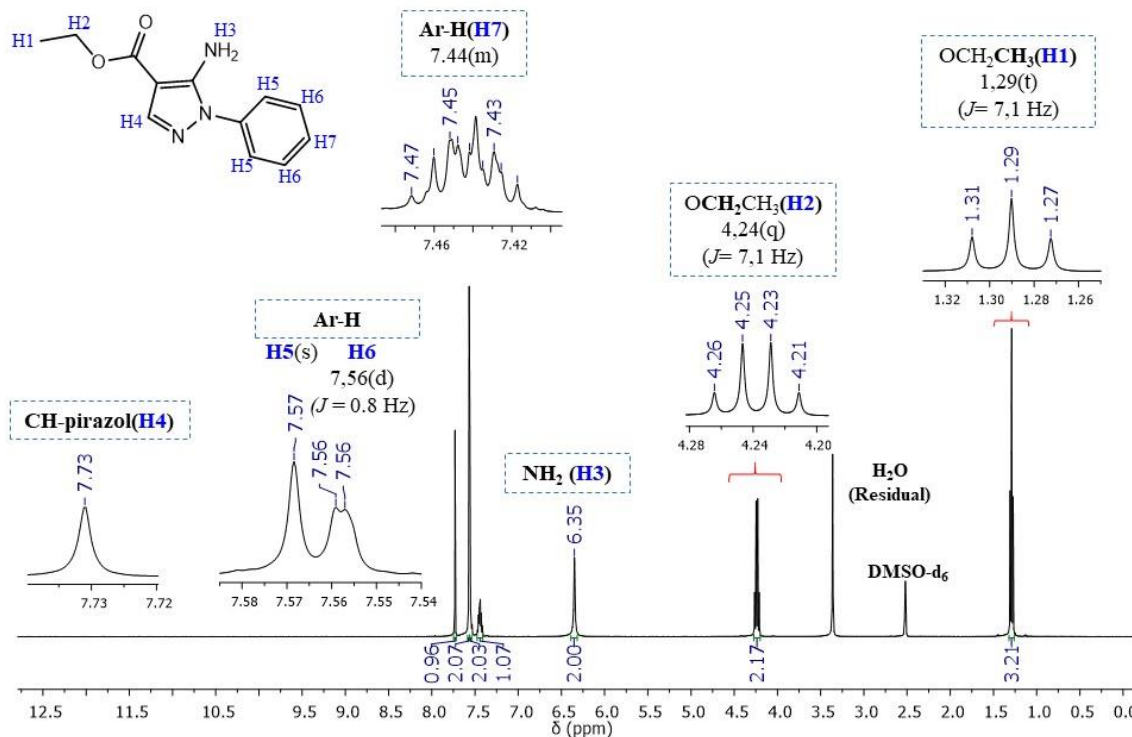


Figura 14 - Espectro de RMN de ^1H em dmsO-d_6 para o composto **EL**, exibido na faixa de 0 a 13 ppm.

Através do espectro de RMN- ^1H foi possível observar que a região de aromáticos é ocupada por quatro sinais distintos, um singlete com deslocamento químico de 7,73 ppm com integração para 1H atribuído ao hidrogênio do anel pirazólico (**H4**), como anteriormente reportado.¹⁰⁷ Além dos sinais do grupamento fenila, o sinal mais desblindado em δ 7,57 ppm é um singlete atribuído ao hidrogênio **H5** com integração para dois hidrogênios, enquanto δ 7,56 ppm é um duplete com integração para dois hidrogênios atribuído ao hidrogênio **H6**. Por último, **H7** foi observado como um multiplete entre δ 7,47–7,42 ppm. Na região de alifáticos pode-se visualizar um triplete em δ 1,29 ppm, com integração para três hidrogênios (**H1**), e um quarteto em δ 4,24 ppm com integração para dois átomos de hidrogênios (**H2**). Estes sinais juntos confirmam a presença do radical etila no composto, de acordo com sinais anteriormente reportados na literatura.¹⁰⁸ A amina aromática **H3** apresentou um deslocamento de 6,35 ppm, sendo configurada por um singlete com integração para dois átomos de hidrogênios, estes sinais estão condizentes com os dados reportados na literatura para esse grupamento.¹⁰⁹

As atribuições foram feitas com base nos deslocamentos químicos e auxiliadas pelos acoplamentos COSY ($^1\text{H} \times ^1\text{H}$), cujo espectro encontra-se em anexo. Todos os valores dos

deslocamentos químicos de RMN de ^1H estão de acordo com os encontrados na literatura para essa molécula.¹⁰⁶ A Tabela 2 agrupa os dados da análise de ressonância magnética nuclear de RMN- ^1H para o composto **EL**.

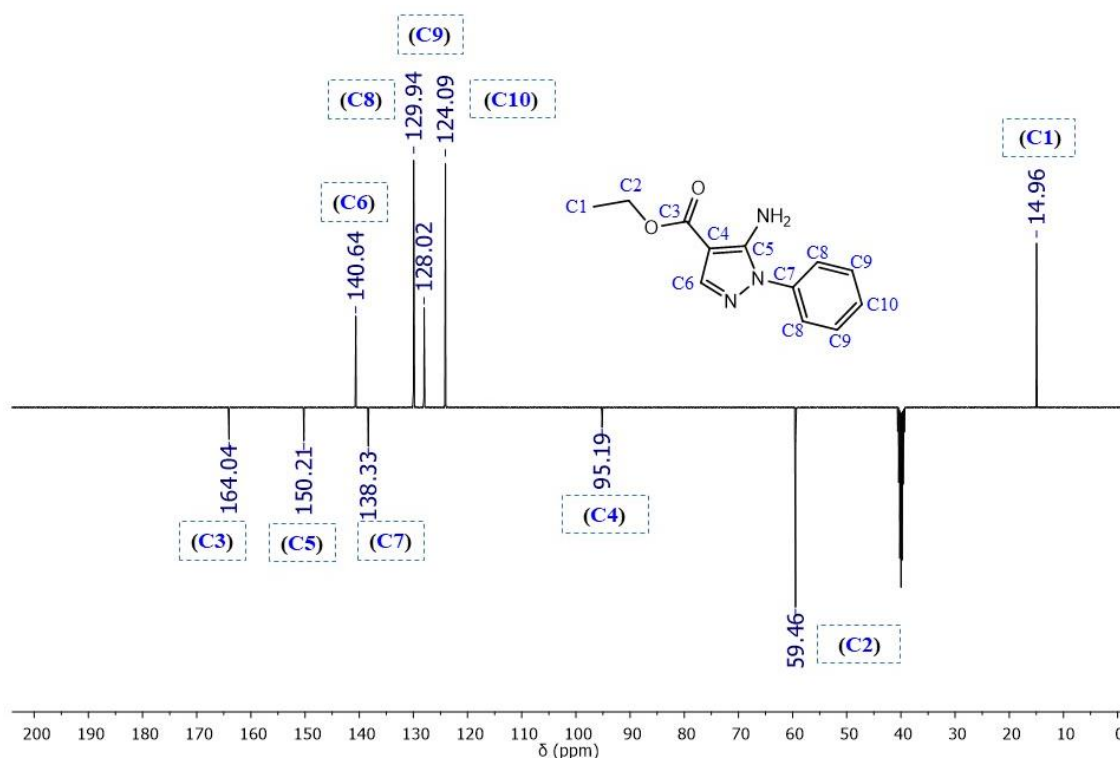
Tabela 2 - Atribuições dos principais sinais do espectro de RMN- ^1H para **EL**.

EL	
Átomo	δ ^1H (m; <i>J</i> (Hz); integração)
H1	1,29 (t; <i>J</i> =7,1Hz; 3H)
H2	4,24 (q; <i>J</i> =7,1Hz; 2H)
H3	6,35 (s; 2H)
H4	7,73 (s; 1H)
H5	7,57 (s; 2H)
H6	7,56 (d, <i>J</i> =0,8Hz; 2H)
H7	7,44 (m; 1H)

δ ^1H = deslocamento em ppm, m = multiplicidade, *J* = acoplamento em Hertz

iii) Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN- ^{13}C)

A Figura 15 mostra o espectro de RMN- ^{13}C obtido para o composto **EL** e a numeração adotada para cada carbono utilizada na interpretação pelo método desacoplado DEPTQ.



Ao analisar o espectro é possível observar que a quantidade de sinais obtidos é menor que à quantidade de átomos de carbono na molécula proposta, isso se deve ao fato que a molécula do composto **EL** possui átomos de carbono quimicamente equivalentes, apresentando o mesmo padrão observado no espectro de RMN-¹H, corroborando com as atribuições feitas anteriormente. O sinal mais desblindado do espectro aparece em δ 164,04 ppm é atribuído ao átomo de carbono presente no éster (**C3**), que está ligado diretamente a dois átomos de oxigênio. Outra evidência é o sentido do sinal, já que os átomos de carbono sem hidrogênios ligados ou ligados a números pares de átomos de hidrogênio como C e CH₂ geraram sinais positivos em relação ao referencial pela técnica DEPTQ.

Na região de aromáticos entre δ 110 e 150 ppm foram observados seis sinais, os quais foram atribuídos aos átomos de carbono do anel pirazólico e do substituinte fenil. Os sinais em campo mais baixo são referentes aos carbonos do anel pirazólico devido ao número de grupos retiradores presentes neste anel. O átomo de carbono (**C5**), por estar entre dois átomos de nitrogênio, foi observado em δ 150,21 ppm, sendo o carbono mais desblindado dos anéis aromáticos; o átomo (**C6**) foi verificado em δ 140,64 ppm já que os átomos de carbono ligados a números ímpares de átomos de hidrogênio como CH₃ e CH geraram sinais positivos no espectro.¹⁰⁵

Referente ao substituinte fenila, pode-se observar somente quatro sinais (**C7-C10**), devido à equivalência química desses átomos de carbono. **C7** por estar ligado com o átomo de nitrogênio do anel pirazólico é o mais desblindado do grupamento fenila, com um deslocamento químico de δ 138,33 ppm. Visto que esse efeito retirador do átomo de nitrogênio se enfraquece ao se distanciar de C7, esse padrão se mantém até o carbono **C10**. Sendo o átomo de carbono **C8** observado na região de δ 129,94 ppm, **C9** em δ 128,02 ppm e **C10**, 124,09 ppm. O sinal referente ao átomo de carbono **C4** foi observado em δ 95,19 ppm.

Os sinais com menores deslocamentos químicos são observados em δ 14,96 e 59,46 ppm e são referentes aos átomos de carbono presentes no radical etila, CH₃ (**C1**) e CH₂ (**C2**), respectivamente. Como este último está ligado diretamente ao oxigênio, acaba por gerar um sinal em campo mais baixo.^{103,105}

As atribuições feitas com os deslocamentos químicos de RMN de ¹H e ¹³C foram confirmados levando-se em consideração os acoplamentos HSQC (¹³C x ¹H), presente em anexo. Todos os sinais apresentados estão de acordo com os encontrados na literatura para essa molécula.¹⁰⁶

A Tabela 3 agrupa os dados da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de RMN-¹³C para o composto **EL**.

Tabela 3- Atribuições dos principais sinais do espectro de RMN-¹³C para **EL**.

EL		EL	
Número do Carbono	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	Número do Carbono	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
C1	14,96	C6	140,64
C2	59,46	C7	138,33
C3	164,04	C8	129,94
C4	95,19	C9	128,02
C5	150,21	C10	124,09

$\delta^{13}\text{C}$ = deslocamento em ppm

5.1.2 Caracterização estrutural por difração de raios X por monocristal do composto **EL**

Monocristais brancos em forma de agulha, obtidos por evaporação lenta de solvente, foram utilizados para determinação estrutural por difração de raio X por monocristal, gerando um dado até então inédito nas bases de dados. A unidade molecular do composto **EL** está apresentada na Figura 16 e seus dados cristalográficos estão disponíveis na Tabela 16, em anexo.

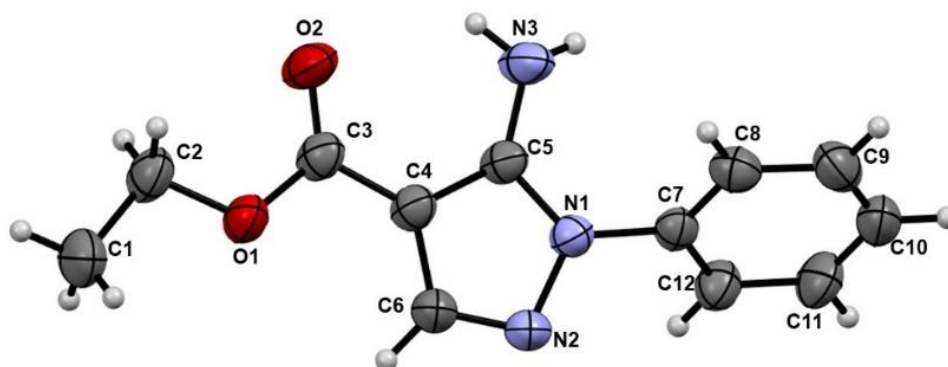


Figura 16- Estrutura molecular do composto **EL**. Elipsóides a 50% de probabilidade.

Na estrutura molecular do composto **EL**, o ângulo de torção entre o anel pirazólico e grupo éster é de 49(2)° (C6-C4-C3-O1), enquanto do grupo fenil está torcido em um ângulo de 50,2(2)° (N2-N1-C7-C12) em relação ao mesmo plano do anel.

Ao se analisar o comprimento das ligações no anel pirazólico foi possível constatar que duas ligações possuem caráter de dupla, a primeira entre o átomo carbono C6 e o nitrogênio N2, cujo comprimento é de 1,307(2) Å (C6-N2), e a ligação entre os átomos de carbono C4 e

C5, com comprimento 1,385(2) Å (C4-C5). Essas ligações por terem esse caráter de dupla são menores que outras ligações semelhantes no anel que foram classificadas com caráter σ , como C5-N1 (1,347(2) Å) e C4-C6 (1,402(2) Å). Assim também a ligação N-N do núcleo pirazólico com comprimento de 1,393(2) Å. Os comprimentos de ligação do núcleo pirazólico estão em acordo com outros pirazóis relatados na literatura.¹¹⁰

O mesmo padrão se confirmou para os comprimentos de ligação entre o átomo de carbono C3 e os oxigênios O1 e O2. Para C3-O2 onde era esperado a carbonila, foi encontrado um comprimento de ligação de 1,213(2) Å, e para C3-O1 observou-se um valor de 1,338(2), dados com os quais se foi possível assegurar a presença de caráter π da carbonila frente ao caráter σ da ligação C-O, características para grupos ésteres ligados ao anel pirazólico.¹¹¹ A Tabela 4 mostra os valores encontrados para as distâncias de ligação do composto **EL**.

Tabela 4- Comprimentos (Å) de Ligação do composto **EL**.

Legenda	Comprimento (Å)	Legenda	Comprimento (Å)
C1-C2	1,485(3)	N1-C5	1,351(2)
O1-C2	1,443(2)	N1-N2	1,393(2)
O1-C3	1,338(2)	N1-C7	1,423(2)
O2-C3	1,213(2)	C7-C8	1,380(2)
C3-C4	1,443(2)	C7-C12	1,387(2)
C4-C5	1,385(2)	C8-C9	1,386(2)
C4-C6	1,402(2)	C11-C12	1,380(2)
N2-C6	1,307(2)	C9-C10	1,368(3)
N3-C5	1,355(2)	C10-C11	1,378(3)

Um fragmento do empacotamento cristalino do composto **EL** é mostrado na Figura 17. Duas principais ligações de hidrogênio são observadas sendo uma caracterizada como intramolecular, ocorrendo entre os grupos amina (N3) e carbonila (O2) com distância de 2,336(2) Å (D \cdots A), que leva à formação de um anel de seis membros. A consequência dessa interação foi vista anteriormente no espectro de absorção na região do infravermelho, fazendo com que ambas as ligações (C=O e N-H) vibrassem em um menor número de onda que a esperada. A segunda interação ocorre entre duas moléculas de **EL**, mais especificamente entre os átomos N3 e N2 (N-H \cdots N) onde o grupo NH₂ atua como doador e o nitrogênio piridínico como receptor, com distância de 2,275 (2) Å (D \cdots A). A Tabela 5 mostra, em detalhes, as ligações de hidrogênio presentes no composto **EL**.

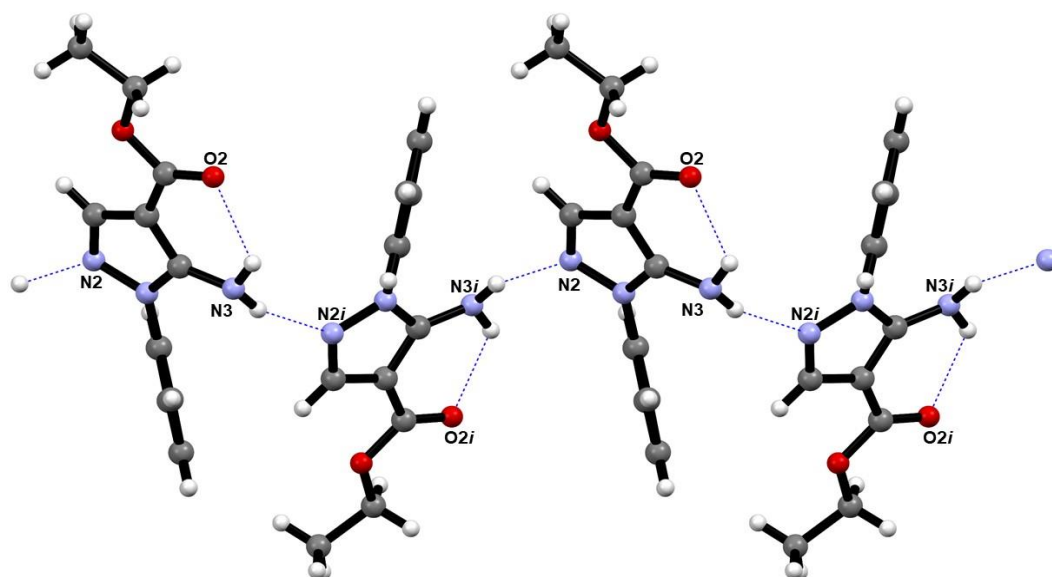


Figura 17- Ligações de hidrogênio do composto **EL**. Moléculas geradas por simetria $i = -x, 1/2+y, 1/2-z$.

Tabela 5- Ligações de hidrogênio do composto **EL** (Å°).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)
N(3)-H(3A)...O(2)	0.93(4)	2.336	3.251(4)
N(3)-H(3A)...N(2)	0.87(4)	2.275	3.117(4)
C(11)-H(10)...O(2)	0.78(4)	2.685	2.961(4)

Além das ligações de hidrogênio, foram observadas interações do tipo π - π que também são importantes para a organização molecular. As interações π - π que contribuem para a formação do arranjo supramolecular neste composto ocorrem entre o anel pirazólico e fenílico e como apresentado no fragmento exposto na Figura 18.

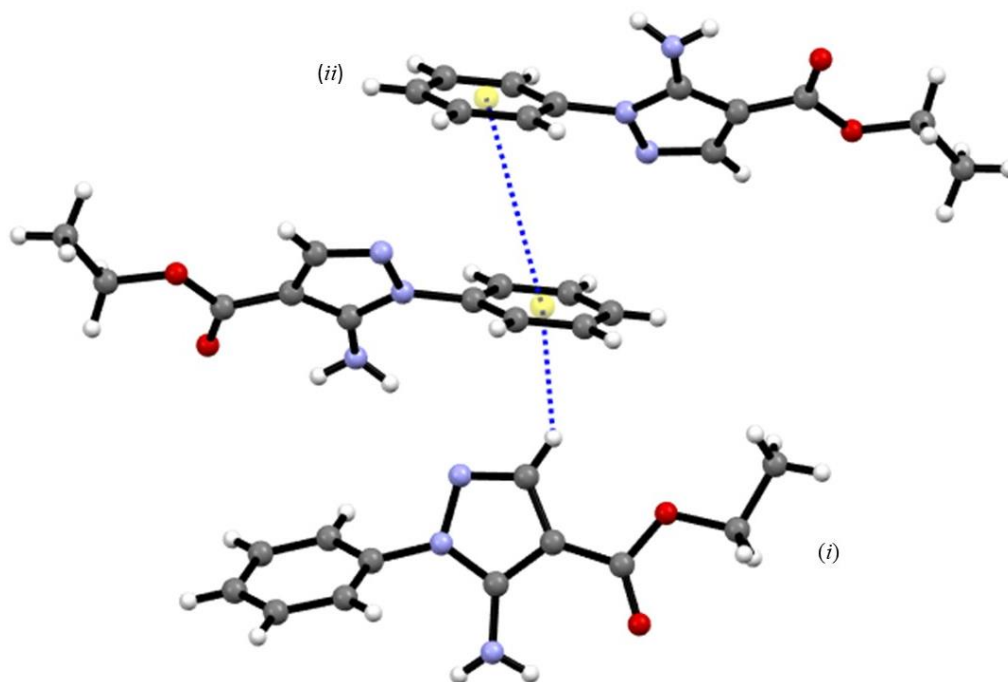
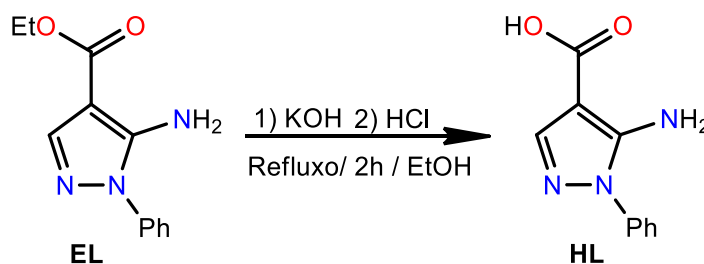


Figura 18 - Interações do tipo π - π presentes no composto **EL**. Moléculas geradas por simetria $i = x, 1/2+y, 1/2-z$; $ii = x, 1/2-y, 1/2+z$.

Na face do anel fenílico existe uma interação do tipo deslocada, a qual é caracterizada pelo arranjo não perpendicular dos anéis aromáticos com distância de 4,527 Å entre os centroides dos anéis fenílicos, onde os mesmos estão dispostos em um ângulo 101,48° um do outro. Outra interação do tipo *edge-to-face* foi observada uma distância de centroide ao hidrogênio de 3,447 Å.¹¹¹

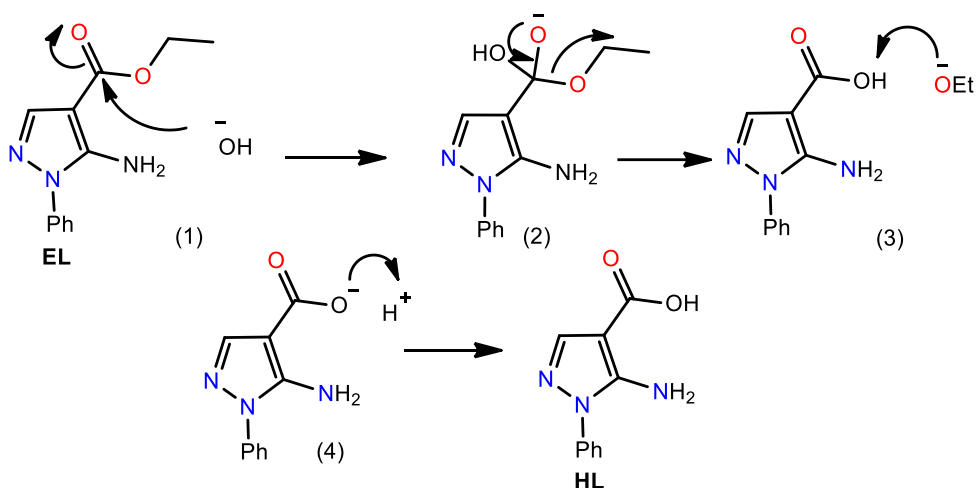
5.2. Síntese e caracterização do composto **HL**

O procedimento utilizado para a obtenção do ácido 5-amino-1-fenil-*1H*-pirazol-4-carboxílico (**HL**) foi uma adaptação da literatura,¹⁰⁰ onde o composto foi gerado através da hidrólise básica do composto **EL**, seguida de uma acidificação para a formação do grupamento ácido carboxílico, como apresentado no Esquema 3.



Esquema 3 - Síntese do composto **HL**.

A hidrólise do composto **EL** ocorreu através da reação com uma solução aquosa de KOH em refluxo de etanol por 2 horas. Após este tempo a solução foi acidificada com HCl até atingir pH 3. O produto foi obtido na forma de sólido branco, isolado por filtração e lavado com água gelada. O rendimento reacional do composto foi de 89% e ponto de fusão de 203 °C. O mecanismo proposto para a formação do composto **HL** está ilustrado no Esquema 4.



Esquema 4 - Proposta de mecanismo reacional para formação dos compostos **HL**.

Em meio básico ocorre o ataque nucleofílico do íon hidroxila em solução à carbonila do composto **EL** (1). Após esse ataque, o carbono atacado modifica sua hibridização para sp^3 e o reestabelecimento da hibridização sp^2 ocorre com a eliminação do grupo etoxila (2) que, em seguida, abstrai o hidrogênio ácido gerando o ânion carboxilato (3). A adição do ácido clorídrico, na segunda etapa, leva à protonação do carboxilato (4) e à formação do composto **HL**.

5.2.2 Caracterização espectroscópica do composto HL

i) Espectroscopia na região do infravermelho

O sólido obtido do composto **HL** foi analisado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e seu espectro encontra-se ilustrado na Figura 19.

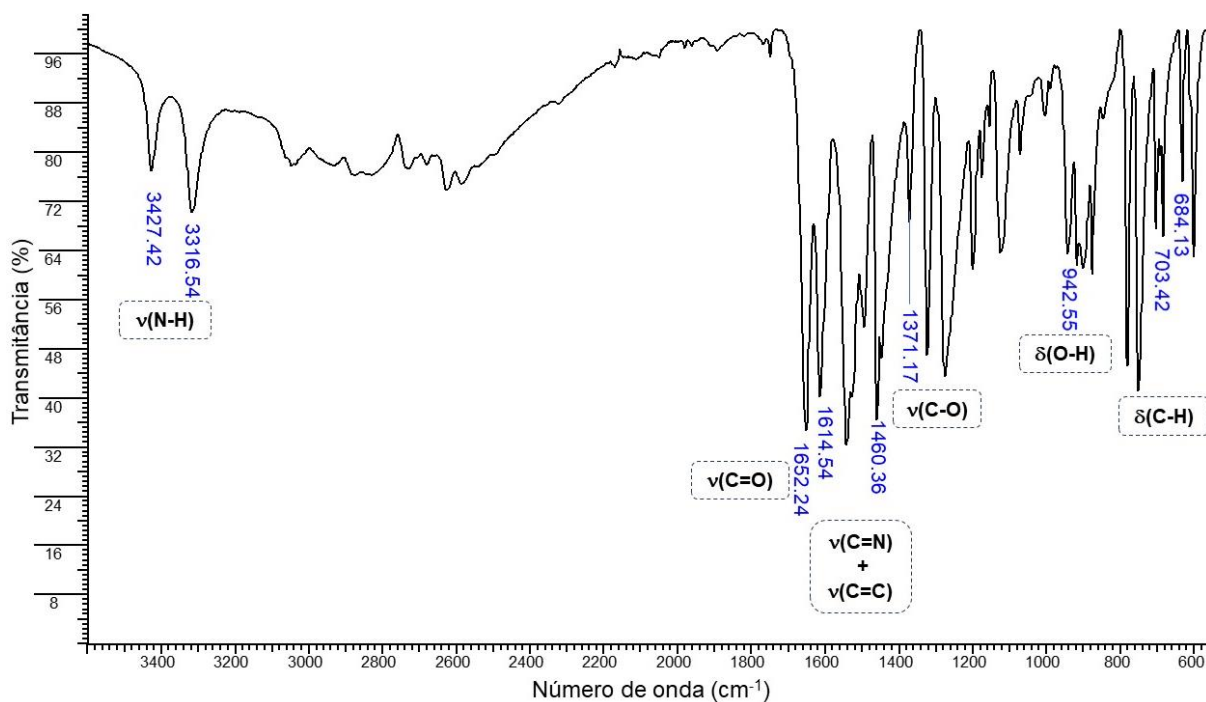


Figura 19 - Espectro de infravermelho do composto **HL**, na faixa de 3600-550 cm^{-1}

Pela análise dos espectros vibracionais na região do infravermelho do composto, pode-se verificar duas absorções em 3427 e 3317 cm^{-1} , associadas aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupamento amino. Por outro lado as bandas referentes as vibrações C-H, que ocorrem na região de 3200 e 2200 cm^{-1} , tiveram sua determinação dificultada devido a presença de ligações de hidrogênio do grupamento O-H. Essas ligações ocorrem porque ácidos carboxílicos normalmente existem como unidades supramoleculares diméricas em estado sólido, fazendo com que a banda da ligação O-H vibre em números de onda menores e apresentem esse formato alargado, se sobrepondo às bandas referentes a ligação C-H.¹⁰⁸ A presença do grupo funcional ácido carboxílico também é inferida devido às bandas de deformação axial em 1652 cm^{-1} e 1371 cm^{-1} são referentes à deformação axial das ligações C=O e C-O, respectivamente.¹⁰²

As absorções na região entre 1614 e 1460 cm^{-1} são atribuídas às vibrações do núcleo aromático (C=C e C=N) e estão condizentes com outros sistemas semelhantes reportados, sendo

as bandas características de deformação angular da ligação C-H em aromáticos observadas em 703 e 684 cm^{-1} (5 H adjacentes)¹¹³. A presença de uma banda em 942 cm^{-1} é outro indicio da ocorrência da reação de hidrólise uma vez que esta absorção pode ser associada a deformação fora do plano da ligação O-H.¹⁰⁸ A Tabela 6 lista as principais vibrações na região do infravermelho para o compostos **HL**.

Tabela 6- Atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho para **HL**.

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})
	HL
v(N-H)	3427 e 3316
v(C-H) _{sp2}	--
v(C=O)	1652
v (C=N) e v(C=C)	1614 – 1460
δ (O-H)	942
δ (C-H)	752 e 695

ii) Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN- ^1H)

O espectro de RMN de ^1H está apresentado na Figura 20, assim como a numeração adotada para cada hidrogênio em relação ao seu respectivo ambiente químico.

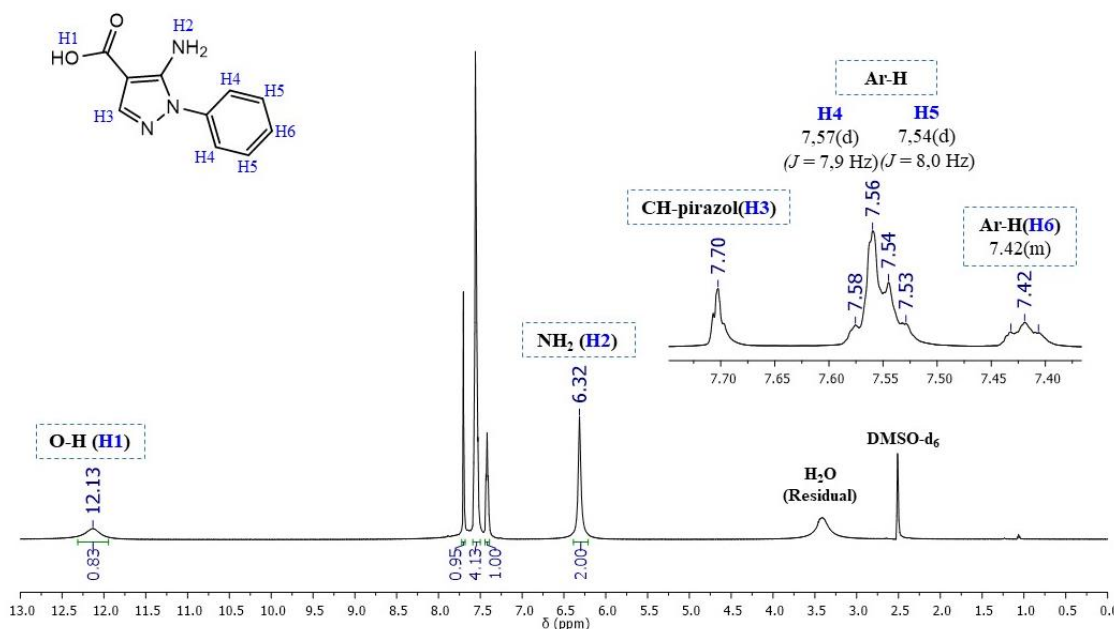


Figura 20 - Espectro de RMN de ^1H em dmsO-d_6 para o composto **HL**, na faixa de 0 a 13 ppm.

A análise feita a partir do espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o composto **HL** confirmou a hidrólise do grupo funcional éster do composto **EL**, visto que houve o desaparecimento dos sinais em δ 1,28 e em 4,23 ppm referentes aos átomos de hidrogênio do radical etila, e o aparecimento do sinal em δ 12,13 ppm, característico do átomo de hidrogênio do grupo ácido carboxílico **H1**. Os demais sinais se mantiveram sem grandes mudanças. A amina aromática do núcleo pirazólico **H2**, permaneceu como singlete alargado com integração para dois hidrogênios em δ 6,32 ppm. Já o hidrogênio do anel pirazólico **H3**, reaparece como um singlete com integração referente a apenas um hidrogênio e com deslocamento químico de δ 7,70 ppm.

Além dos sinais do núcleo pirazólico, **HL** possui outros três sinais que possuem juntos integração para 5 hidrogênios com deslocamentos químicos em δ 7,57 e 7,54 ppm, além de um multiplete entre δ 7,43-7,41 ppm, todos esses sinais atribuídos aos hidrogênios do radical fenila. Os sinais em δ 7,54 e 7,57 ppm são dupletos com integração a dois hidrogênios cada, atribuídos aos hidrogênios **H4** e **H5**. O átomo de hidrogênio **H6** é observado como um multiplete entre δ 7,43-7,41 ppm com integração para um hidrogênio.

As atribuições foram feitas com base nos deslocamentos químicos RMN de ^1H do seu antecessor **EL** e auxiliadas pelos acoplamentos COSY ($^1\text{Hx}^1\text{H}$), presente em anexo. Todos os valores dos deslocamentos químicos de RMN de ^1H estão de acordo com os encontrados na literatura para essa molécula.¹⁰⁶ A Tabela 7 agrupa os dados da análise de ressonância magnética nuclear de RMN- ^1H para o composto **HL**.

Tabela 7- Atribuições dos principais sinais do espectro de RMN- ^1H para **HL**.

HL	
Número do Hidrogênio	δ ^1H (m; J (Hz); integração)
H1	12,13 (s; 1H)
H2	6,32 (s; 2H)
H3	7,70 (s; 1H)
H4	7,57 (d; J= 7,9 Hz; 2H)
H5	7,54 (d; J=8,0 Hz; 2H)
H6	7,42 (m; 1H)

δ 1H = deslocamento em ppm, m = multiplicidade, J = acoplamento em Hertz

iii) Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN- ^{13}C)

A Figura 21 mostra o espectro de RMN- ^{13}C obtido para o composto **HL** e a numeração adotada para cada carbono utilizada na interpretação pelo método desacoplado DEPTQ.

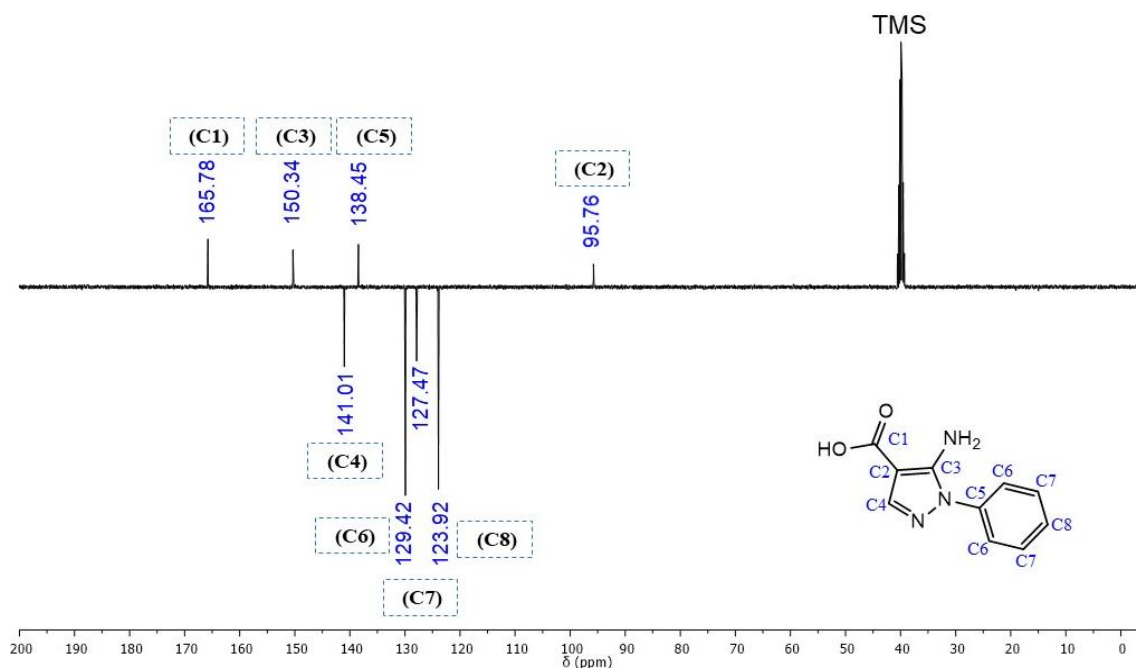


Figura 21- Espectro de RMN de ^{13}C em dmsO-d $_6$ para o composto **HL**, na faixa de 0 a 200 ppm.

Ao observar o espectro foi possível notar que a reação de hidrólise ocorreu com sucesso, devido ao desaparecimento dos sinais referentes ao radical etila. Além disso, os sinais apresentam o mesmo padrão de equivalência observado para o composto **EL**.

O sinal em δ 165 ppm é atribuído ao átomo de carbono presente no ácido carboxílico (**C1**) sendo o sinal mais desblindado do espectro, pois está ligado diretamente aos dois átomos de oxigênio, que são os átomos mais eletronegativos da molécula. Os sinais observáveis em baixo campo foram atribuídos ao anel pirazólico devido a quantidade de grupos retiradores presentes nesse anel. O átomo de carbono **C3**, por estar entre dois átomos de nitrogênio, foi observado em δ 150,34 ppm, enquanto o átomo **C4** foi verificado em δ 141,01 ppm, por estar ligado diretamente a um átomo de nitrogênio.

Referente ao radical fenila, pode-se observar somente quatro sinais (**C7-C10**), devido à equivalência química desses átomos de carbono. O átomo de carbono **C5** por estar ligado com o átomo de nitrogênio do anel pirazólico foi observado com um deslocamento químico de δ 138,33 ppm. Esse efeito retirador de densidade eletrônica conferido pelo átomo de nitrogênio

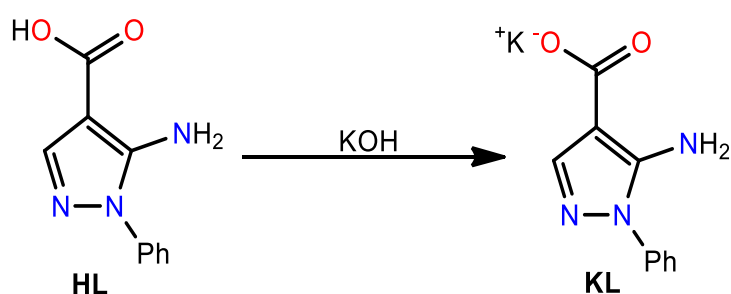
diminui ao se distanciar de **C5**, sendo o átomo de carbono **C6** observado na região de δ 129,94 ppm, **C7** em δ 128,02 ppm, e **C8**, δ 124,09 ppm. O sinal referente ao átomo de carbono **C2** foi observado em δ 95,19 ppm. As atribuições feitas com os deslocamentos químicos de RMN de ^1H e ^{13}C foram confirmados levando-se em consideração os acoplamentos HSQC ($^{13}\text{C} \times ^1\text{H}$), presente em anexo. Todos os sinais apresentados estão de acordo com os encontrados na literatura para essa molécula.¹⁰⁶ A Tabela 8 agrupa os dados da análise de ressonância magnética nuclear de RMN- ^1H para o composto **HL**.

Tabela 8- Atribuições dos principais sinais do espectro de RMN- ^{13}C para **HL**.

Número do Carbono	HL	Número do Carbono	HL
	δ ^{13}C (ppm)		δ ^{13}C (ppm)
C1	165,78	C5	138,45
C2	95,76	C6	129,42
C3	150,34	C7	127,47
C4	141,01	C8	123,92

5.3. Síntese e caracterização do pré-ligante pirazólico **KL**

O pré-ligante 5-amino-1-fenil-*1H*-pirazol-4-carboxilato de potássio (**KL**) foi sintetizado através de uma reação ácido-base entre o ácido carboxílico do composto **HL** e hidróxido de potássio, como apresentado no Esquema 5.



Esquema 5 - Síntese do ligante **KL.**

A síntese do sal **KL** foi realizada sob agitação, com um pequeno excesso de hidróxido de potássio. Após o fim da reação e retirada do solvente, o produto foi obtido na forma de sólido acinzentado, o qual foi lavado com acetonitrila gelada para a purificação. Essa etapa obteve

rendimento de 95% e ponto de fusão de 277°C, muito maior que seu precursor ácido, cuja elevação pode ser atribuída ao caráter iônico das ligações presentes na forma de sal de potássio.

5.3.2. Caracterização espectroscópica do pré-ligante **KL**

i) Espectroscopia na região do infravermelho

O sólido obtido foi analisado por espectroscopia no infravermelho e seu espectro encontra-se ilustrado na Figura 22.

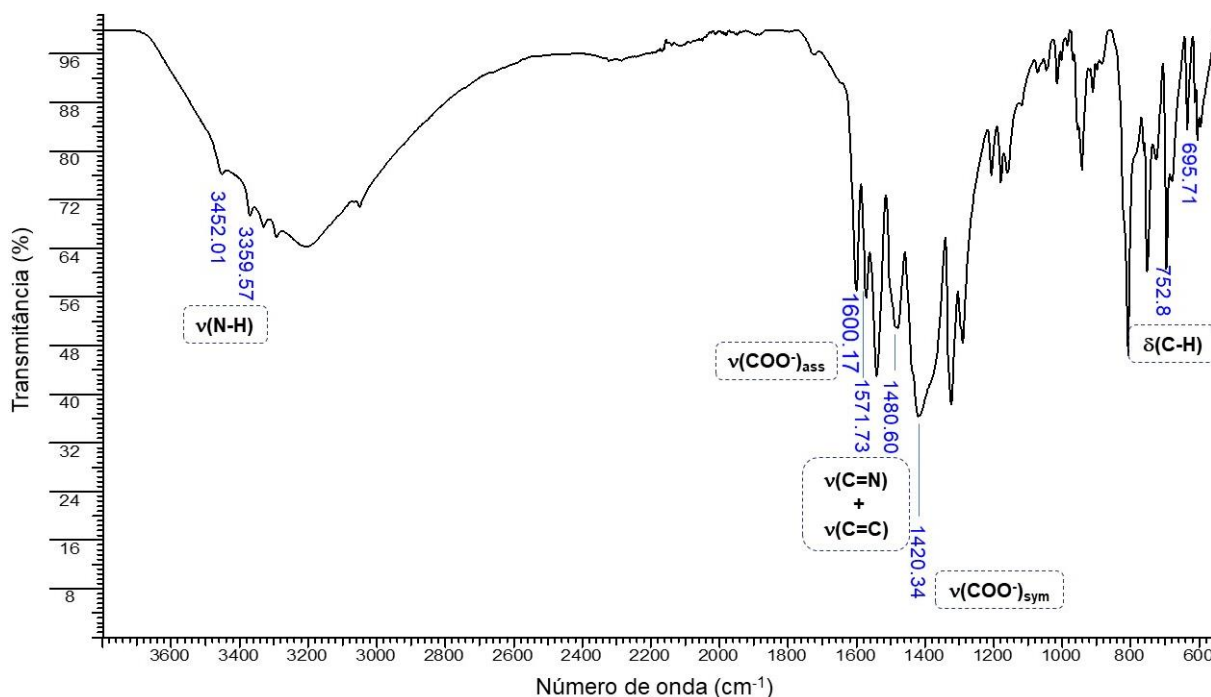


Figura 22 - Espectro de infravermelho do composto **KL** exibido na faixa de 3800-550 cm^{-1} .

O espectro vibracional do pré-ligante 5-amino-1-fenil-*1H*-pirazol-4-carboxilato de potássio (**KL**) é apresentado na Figura 22. As vibrações relacionadas às deformações axiais simétricas e assimétricas do grupamento amino foram observadas em 3452 e 3370 cm^{-1} . O principal indício de que houve a reação de neutralização foi o deslocamento da banda de carbonila $\nu(\text{C}=\text{O})$, antes presente em **HL**, para uma região mais baixa dando origem as duas bandas de deformação axial assimétrica e simétrica $\nu(\text{COO}^-)$ das ligações do íon carboxilato em 1600 e 1420 cm^{-1} , de acordo com compostos semelhantes.¹¹⁴ As vibrações que podem ser atribuídas as deformações axiais simétricas e assimétricas do esqueleto aromático $\nu(\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N})$ foram observadas na região entre 1572 a 1481 cm^{-1} . As bandas características de deformação angular da ligação C-H em aromáticos foram observadas em 752 e 695 cm^{-1} , para cinco hidrogênios adjacentes.

A presença de uma banda alargada na faixa inicial do espectro dificultou a determinação das bandas referentes as ligações de C-H para carbono sp^2 . A presença de uma banda em 942 cm^{-1} pode ser associada a deformação fora do plano da ligação O-H, sendo um indicio da presença de água na rede cristalográfica desse sal potássico.¹⁰⁸ A Tabela 9 mostra as principais vibrações na região do infravermelho para o compostos **KL**.

Tabela 9- Atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho para **KL**.

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})
	KL
$\nu(\text{N-H})$	3452 e 3359
$\nu(\text{C-H})_{sp^2}$	--
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{ass}}$	1600
$\nu(\text{C=N})$ e $\nu(\text{C=C})$	1571 – 1480
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}}$	1420
$\delta(\text{C-H})$	752 e 695

5.4. Estudo dos sítios de coordenação do pré-ligante

Com o pré-ligante **KL** sintetizado e caracterizado, o próximo passo foi a racionalização e síntese de compostos de coordenação derivados desse pirazol substituído. Porém, para que um planejamento estrutural tenha sentido e coerência, foi necessário ter conhecimento de quais pontos de coordenação serão quimicamente viáveis e disponíveis para coordenação. Uma vez que o pré-ligante possui diferentes pontos de coordenação, foi necessária a realização de um estudo teórico sobre esses sítios de coordenação com intuito de fornecer suporte para o *design* de compostos de coordenação.

Com esse intuito foi gerado um mapa de susceptibilidade eletrofílica afim de discriminar a prioridade desses sítios. A susceptibilidade eletrofílica é a capacidade que uma determinada região da molécula tem de sofrer um ataque eletrofílico.¹¹⁵ Por sua vez, o mapa é uma representação gráfica que indica por cores o potencial eletrostático na superfície molecular, permitindo assim uma fácil visualização da distribuição de cargas em uma molécula. O esquema de cores utilizados é baseado nos coeficientes de Fukui, que correspondem à densidade eletrônica em determinadas regiões da molécula, onde a cor vermelha corresponde a regiões de

menor probabilidade de ataque eletrofílico, e a cor azul regiões de alta probabilidade, com amarelo e verde sendo níveis intermediários.¹¹⁶

O mapa de susceptibilidade eletrofílica foi calculado para o pré-ligante em sua forma iônica (L^-) a partir da densidade eletrônica gerada pelo método de Density Functional Theory (DFT)^c, com o nível de teoria TPSS/DEF2-SVP. Dados cristalográficos do composto **HL**¹⁰⁰ foram utilizados como base geométrica para um cálculo de *single point* e o resultado é representado na Figura 23.

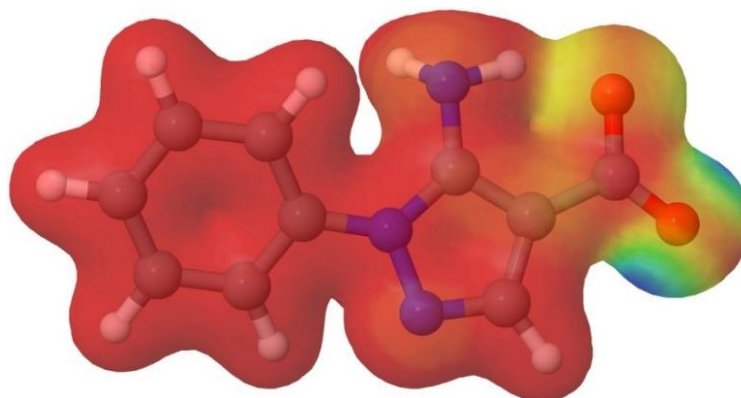


Figura 23- Mapa de susceptibilidade eletrofílica do pré-ligante **KL**.

Nessa superfície é possível observar uma coloração avermelhada em quase todo o íon L^- ; somente os átomos de oxigênio do carboxilato possuem uma coloração mais fria. Essa coloração indica uma maior densidade eletrônica nessa região em relação ao restante da molécula. Por se tratar de um ânion era de se esperar que a maior probabilidade de ataque eletrofílico fosse observada nos átomos de oxigênio do carboxilato, devido à conjugação entre os dois átomos de oxigênio, fazendo com que a densidade eletrônica fosse distribuída igualmente entre esses átomos devido ao efeito de ressonância. Porém, isso não foi observado devido a uma ligação de hidrogênio intramolecular entre o átomo de oxigênio da carbonila e o átomo de hidrogênio do grupo amino, sendo este um fator para a redução do caráter negativo de um átomo de oxigênio. Esse efeito é verificado ao observar esse átomo de oxigênio em um tom mais avermelhado na Figura 23.

Afim de verificar a disponibilidade dos outros pontos de coordenação após a desativação do íon carboxilato, foi calculado o mapa de susceptibilidade eletrofílica para o compostos **HL**, com o intuito de simular uma coordenação do grupo carboxilato. O mapa foi gerado

^c **Density Functional Theory (DFT)**, em português Teoria do funcional da densidade.

similarmente ao pré-ligante **KL**, com o nível de teoria TPSS/DEF2-SVP e utilizando dados cristalográficos como base geométrica para um cálculo de single point. O resultado é representado na Figura 24.

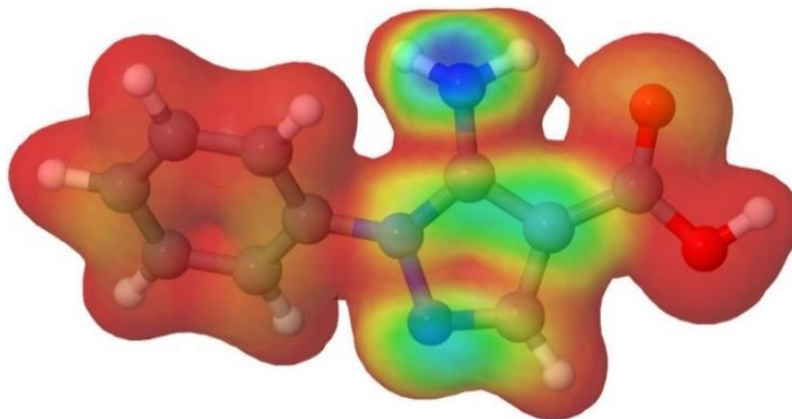


Figura 24- Mapa de susceptibilidade eletrofílica do composto **HL**.

Diferentemente do mostrado na Fig 22, o mapa de susceptibilidade eletrofílica do composto **HL** (Figura 24) mostra uma maior distribuição das probabilidades de ataque eletrofílico na molécula. Pode-se destacar a região do anel pirazólico e o grupo amina, está com uma tonalidade um pouco mais fria que as demais. Apesar do grupo amina possuir uma maior probabilidade de ataque eletrofílico, o átomo de nitrogênio piridínico aparece como principal ponto de coordenação em moléculas semelhantes.⁵¹ Essa tendência pode ser explicada pela ligação de hidrogênio presente nesse grupo como o carboxilato, causando a diminuição da sua densidade eletrônica, assim como pelo impedimento estérico próximo ao grupo amina para o estabelecimento de uma ligação com o centro metálico.

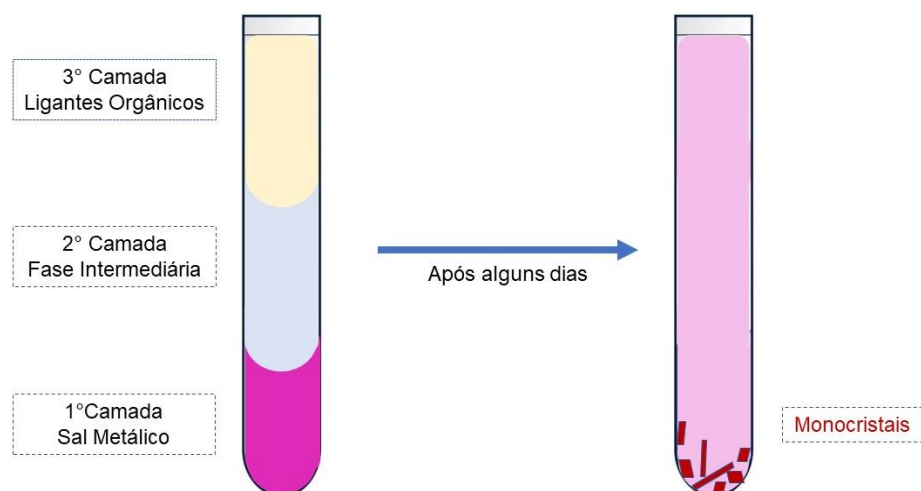
A partir destes resultados pode-se dizer que primeiramente o pré-ligante **KL** possui uma tendência a se coordenar de modo monodentado, já que a densidade eletrônica está majoritariamente concentrada apenas em um dos átomos de oxigênio. Entretanto, é importante destacar também que o modo de coordenação bidentado não pode ser descartado, uma vez que este depende de fatores energéticos e/ou entrópicos.¹¹⁷ Em um segundo momento, após a desativação do íon carboxilato, a maior probabilidade de ataque eletrofílico é esperada no átomo de nitrogênio piridínico do anel pirazólico.

5.5. Metodologia de síntese dos complexos

Para a síntese de compostos de coordenação contendo o pirazol funcionalizado como ligante foram realizadas algumas abordagens com diferentes metodologias. A primeira metodologia testada foi a síntese por simples adição, onde uma solução do pré-ligante (com ou sem o ligante auxiliar) e outra do sal metálico são preparadas, em seguida é feita uma adição lenta da solução de ligantes sobre a solução de sais metálicos, e deixada sem perturbação para evaporação lenta do solvente. Porém, com essa metodologia foi observado que a reação ocorria rapidamente, logo após a adição da solução ocorria formação de precipitado. Como a maior parte do produto era removido por filtração, a cristalização das moléculas restantes era dificultada, pois os produtos eram praticamente insolúveis em solventes comuns.

A segunda metodologia utilizada foi a síntese solvotérmica, onde uma solução contendo o sal metálico e o pré-ligante foram adicionadas a um frasco reator de Teflon recoberto com aço inoxidável, que foi vedado e aquecido à 90 °C em uma mufla. Após o tempo de síntese, o sistema foi resfriado de forma controlada visando a obtenção de monocristais. Entretanto, com essa metodologia todas as reações chegavam ao final da rampa de resfriamento com uma coloração amarelada. Tentativas foram feitas variando-se o íon metálico e o ligante auxiliar, sem sucesso. Esse resultado foi atribuído a degradação do pré-ligante, devido à temperatura e pressão autógena. Tentativas em temperatura mais brandas apresentaram o mesmo resultado.

A metodologia que se mostrou mais eficaz para obtenção direta de monocristais nos esquemas de síntese propostos foi a técnica de difusão lenta em tubo de ensaio. A técnica se baseia na formação de camadas de soluções contendo os diferentes blocos construtores, e à medida que essas soluções difundem em suas interfaces ocorre a reação em baixa concentração. Nessa etapa ocorre o surgimento de produtos altamente ordenados, à medida que mais reagentes são difundidos para o meio, com a homogeneização das soluções, os novos produtos se agregam aos núcleos já existentes, causando o crescimento de cristais.¹¹⁸ As camadas de soluções são criadas a partir de diferenças de densidade e viscosidade entre os solventes utilizados. Os solventes mais densos junto com os sais metálicos ficam na base do tubo, a segunda camada é composta por uma mistura do solvente mais denso com o menos denso e, por último, na terceira camada está localizada uma solução com o restante dos reagentes no solvente menos denso, como mostrado no Esquema 6.¹¹⁸

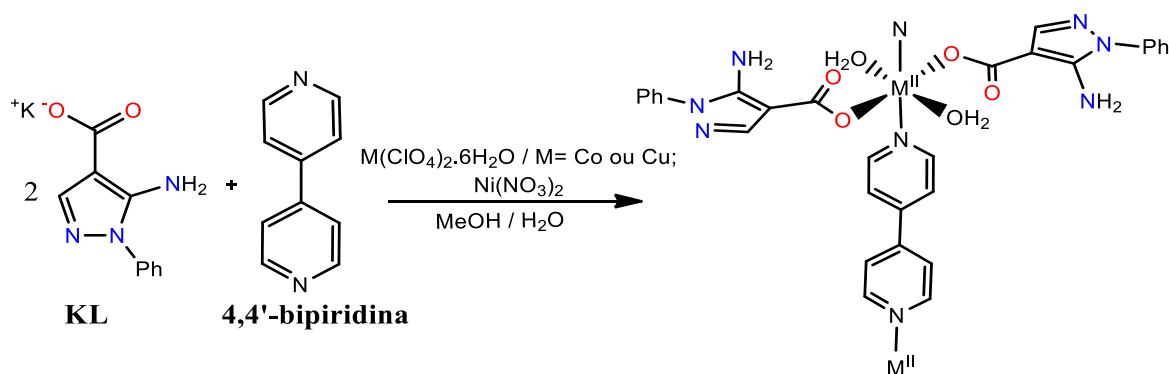


Esquema 6 - Metodologia de síntese por difusão lenta em tubo de ensaio.

O contato lento entre as soluções dos blocos construtores, foi possível devido à presença de uma fase intermediária, que separa fisicamente os blocos, e pela diferença de densidade dos solventes miscíveis e em diferentes proporções, o que causa a lentidão na mistura das fases. Com a difusão lenta dos solventes ocorre pequenas mudanças na concentração desses solventes diminuindo a solubilidade e permitindo o crescimento dos cristais. Essa metodologia foi usada na síntese de todos os compostos de coordenação descritos nesse trabalho.

5.6. Síntese e caracterização dos polímeros $^1_{\infty}[\text{M}(\text{L})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

A família de polímeros $^1_{\infty}[\text{M}(\text{L})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, possui três membros contendo os centros metálicos Co^{II} , Ni^{II} e Cu^{II} , formando os respectivos compostos **1-3**. A síntese desses compostos ocorreu através do contato lento entre o respectivo sal metálico e os ligantes **KL** e **4,4'-bipyridina**, como demonstrada no Esquema 7. Após alguns dias houve a formação de cristais prismáticos.



Esquema 7 - Síntese dos polímeros **IC14.M**

O *design* dos polímeros **1-3** foi idealizado a fim de implementar a característica convergente apresentada pelo pré-ligante **KL**, segundo os cálculos de DFT. Isso se deve ao fato que o pré-ligante se coordena preferencialmente forma monodentada através do grupo carboxilato. Utilizou-se o ligante divergente, 4,4'-bipiridina (**4,4'-bipy**), para induzir a formação de um sistema polimérico.

5.6.2 Caracterização espectroscópica dos polímeros $^1_\infty[M^{II}(L)_2(4,4'\text{-bipy})(H_2O)_2]_n$

i) Espectroscopia na região do infravermelho

Os monocristais dos compostos **1-3** foram analisados por espectroscopia no infravermelho e seus espectros encontram-se ilustrados nas Figuras 50-52 em anexo, enquanto que na Tabela 10 podemos comparar o deslocamento das bandas dos polímeros em relação ao ligante **KL**.

Tabela 10- Principais bandas do espectro de infravermelho obtido para os compostos **1-3**.

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)			
	KL	1	2	3
v(N-H)	3452 e 3359	3467 e 3359	3468 e 3360	3432 e 3337
v(C-H) _{sp2}	--	3109 e 3051	3110 – 3050	3106 e 3054
v(COO ⁻) _{ass}	1600	1607	1608	1611
v(C=N) e v(C=C)	1571 – 1480	1532-1475	1536-1471	1532 – 1491
v(COO ⁻) _{sim}	1420	1410	1409	1410
δ(O-H)	--	943	945	943
δ(C-H)	752 e 695	771 e 635	771 e 635	745 e 646

A análise dos espectros de infravermelho dos compostos **1-3** revelou a presença de bandas de deformação axiais assimétricas e simétricas da amina primária entre 3468 e 3337 cm⁻¹ para os três compostos, indicando que o ligante está presente na estrutura. As vibrações observadas na região entre 3110-3050 cm⁻¹ são oriundas dos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H para átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbonos com hibridização sp², dos anéis aromáticos presentes tanto no ligante pirazólico como no ligante auxiliar.¹⁰⁶

A deformação axial assimétrica do carboxilato foi observada por volta de 1610 cm⁻¹, enquanto que a deformação axial simétrica foi observada dentro do envelope de bandas em

torno de 1456 cm^{-1} para os três polímeros. O deslocamento destas bandas em relação ao ligante **KL** confirma a formação do complexo. Além disso, a literatura relata que é possível inferir o modo de coordenação, a partir da diferença energética (Δ) entre os modos de vibração do carboxilato. ($\Delta\nu = \nu(\text{COO}^-)_{\text{asym}} - \nu(\text{COO}^-)_{\text{sym}}$)¹¹⁹, já que a frequência dessas bandas é altamente sensível à estrutura do grupamento, à natureza do ligante e à identidade do íon metálico.¹²⁰ De acordo com Nakamoto (1978)¹²¹ : 1) $\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{complexo}} < \Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{ligante}}$ é correlacionado com o modo bidentado quelato; 2) $\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{complexo}} \sim \Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{ligante}}$, com o modo ponte e 3) $\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{complexo}} > \Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{ligante}}$, com o modo de coordenação monodentado. Ao analisar os sistemas obtidos podemos verificar que o ligante **KL** possui uma diferença energética entre seus modos vibracionais de $\Delta\nu(\text{COO}^-) = 180\text{ cm}^{-1}$, enquanto os complexos exibem uma diferença energética de **1** $\Delta\nu(\text{COO}^-) = 197\text{ cm}^{-1}$; **2** $\Delta\nu(\text{COO}^-) = 199\text{ cm}^{-1}$ e **3** com uma diferença de $\Delta\nu(\text{COO}^-) = 201\text{ cm}^{-1}$, evidenciando que todos os compostos dessa família compartilham de um mesmo modo de coordenação monodentada, em relação ao grupamento carboxilato, similarmente a outros complexos na literatura que apresentaram deslocamentos nessa faixa.^{122,123,124}

Os espectros mostraram um conjunto de bandas entre 1536 e 1471 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$ característicos do esqueleto aromático do pirazol.¹²⁵ As bandas característica de deformação angular da ligação $\text{C}-\text{H}$ em aromáticos foram observadas por volta de 771 e 635 cm^{-1} para os complexos de cobalto e níquel, enquanto para o complexo de cobre foram observadas em 745 e 646 cm^{-1} , para 5 átomos de hidrogênio adjacentes. A absorção em 943 cm^{-1} indica a presença de água de coordenação ou cristalização, uma vez que pode ser associada à deformação fora do plano da ligação $\text{O}-\text{H}$.¹⁰⁸

5.6.3 Caracterização estrutural dos polímeros $^1_\infty[\text{M}(\text{L})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

A determinação estrutural por difração de raios X por monocristal dos compostos **1-3** evidenciou a formação de três polímeros de coordenação isomórficos inéditos na literatura. Um fragmento genérico da estrutura cristalina desses polímeros está representado na Figura 25. Os dados cristalográficos, de coleta e refinamento das estruturas estão disponíveis na Tabela 17, em anexo.

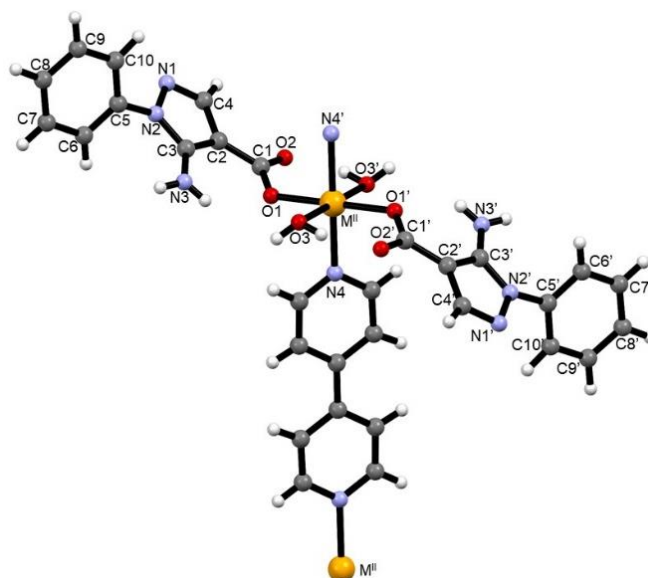


Figura 25 – Fragmento genérico da estrutura cristalina dos compostos **1-3**.

A partir das estruturas cristalográficas foi possível observar que os centros metálicos dessa família de polímeros de coordenação encontram-se coordenados a duas unidades do ligante **L** de modo monodentado, através do átomo de oxigênio O1, a duas moléculas do ligante auxiliar **4,4'-bipy** e a duas moléculas de água que completam a esfera de coordenação, em uma geometria octaédrica levemente distorcida, como mostra os ângulos de ligação na Tabela 20-22, em anexo.

As distâncias observadas para as ligações M–N(4) e M–O(1) nos complexos **1-3** estão apresentadas na Tabela 11. As ligações M–N(4) são, respectivamente, para Co^{II}/Ni^{II}/Cu^{II}: 2,130(15), 2,078(15) e 1,998(2) Å, indo de encontro com sistemas já reportados na literatura. Já as ligações M–O(1) apresentaram comprimentos de 2,066(14), 2,064(12) e 1,968(19) Å respectivamente para **1-3**, sendo típicas para compostos nos quais o ligante carboxilato se coordena de modo monodentado ao centro metálico.^{122,123,124}

Tabela 11 - Comprimentos de ligação da esfera de coordenação.

Legenda	Comprimento (Å)		
	1	2	3
M-O(1)	2,066(14)	2,064(12)	1,968(19)
M-O(3)	2.2015(15)	2.1393(15)	2.5771(15)
M-N(4)	2,130(15)	2,078(15)	1,998(2)

Pelos comprimentos de ligação M–O(1) e M–N(4) listados na tabela 11 foi possível verificar que os comprimentos dessas ligações vão se tornando menores de acordo com o avançar do número atômico dos centros metálicos. Este padrão é observado começando no cobalto ($Z= 27$), níquel ($Z= 28$) e chegando ao cobre ($Z= 29$), onde, neste último, pode-se observar os menores comprimentos de ligação. Esse efeito pode ser explicado devido à maior carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons do íon Cu^{II} se comparado aos outros dois íons (Co^{II} e Ni^{II}), levando à diminuição do raio iônico do metal; por consequência disso, o íon metálico apresenta ligações químicas com menores comprimentos. Porém, esse cenário não é observável quando verifica-se os comprimentos das ligações entre os centros metálicos e as moléculas de água M–O(3) (Tabela 11), os quais são conderavelmente maiores para o compostos de cobre (**1**). Isso se deve à distorção tetragonal da geometria octaédrica, quando a distância metal-ligante, ao longo do eixo z, é muito diferente das distâncias segundo os outros dois eixos (x e y). Essa distorção, conhecida como distorção de Jahn-Teller, é observada quando a configuração eletrônica do estado fundamental de um complexo é orbitalmente degenerada e assimetricamente preenchida. Sendo assim, o complexo sofrerá distorção para remover a degenerescência e alcançando uma energia menor.¹²⁶

Como dito anteriormente, esses compostos tratam-se de polímeros de coordenação unidimensionais (1D), onde a extensão da cadeia polimérica se dá através da ligação metal-ligante M–N(4). Essa ligação gera um distanciamento dos centros metálicos de 11,365(10); 11,264(15) e 11,070(8) Å M–4,4'-bpy- M^{i} (i=-x,-y,-z), respectivamente para os compostos **1-3** que se estende ao longo da direção cristalográfica *a*, como demonstrado na Figura 26.

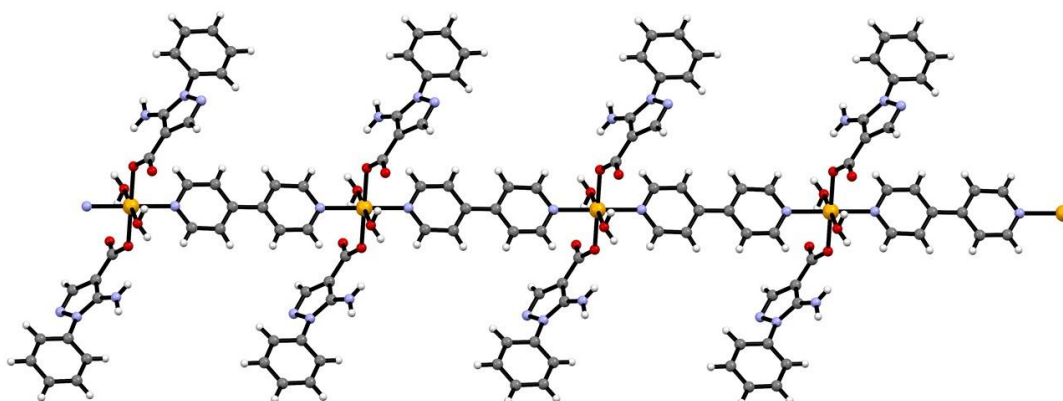


Figura 26- Crescimento da cadeia cristalográfica ao longo da direção cristalográfica *a*.

A rede supramolecular dos compostos **1-3** é definida pelos sítios supramoleculares oriundos de uma série de ligações hidrogênio. Na Figura 26 estão ilustradas as principais ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares que estabilizam as unidades poliméricas **1-3**.

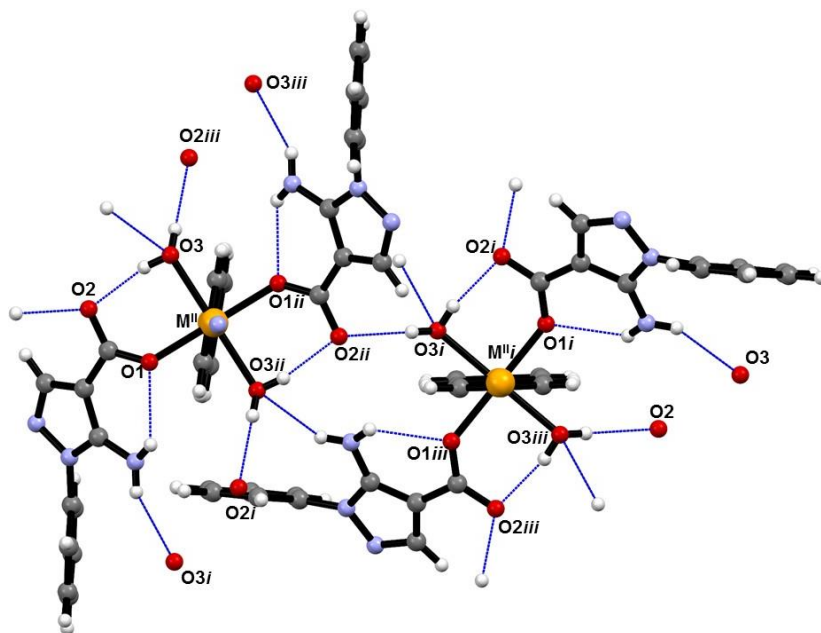


Figura 27- Ligações de hidrogênio presentes nos compostos **1-3**. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes: i = $-x, 1/2+y, 1/2-z$; ii = $-x, -y, -z$; iii = $x, 1/2-y, 1/2+z$.

As únicas interações intramoleculares são do tipo N(3)–H···O(1), que apresentam distâncias, D···A, de 2,87(3), 2,86(3) e 2,85(4) Å, para os polímeros de cobalto, níquel e cobre respectivamente. Outra interação intramolecular se dá entre o átomo O2 do ligante com um átomo de hidrogênio de uma das moléculas de água coordenadas (O3) com distâncias D···A em 2,72(2), 2,70(2) e 2,73(4) Å para o composto de cobalto, níquel e cobre, respectivamente.

Devido à ausência de contra-íons e solventes de cristalização as interações intermoleculares ocorrem entre duas unidades poliméricas adjacentes, através de ligação de hidrogênio entre o átomo de oxigênio O2 do ligante **L** e as moléculas de água coordenadas (O3) (Figura 26). No átomo de oxigênio do ligante, pode-se observar somente uma ligação de hidrogênio com uma molécula de água de uma unidade vizinha, do tipo (O–H···O), com distância entre os átomos doadores e aceptores de 2,91(2) Å para o polímero de cobalto, 2,96(4) Å para o de níquel e 2,96(2) Å, para o cobre. Já a molécula de água realiza duas interações, atuando como doador eceptor simultaneamente: i) receptor na interação com o grupo amina (N3) numa interação do tipo (N–H···O), com distância entre 2,32(4) Å para o composto de cobre e 2,50(3) Å para cobalto e níquel; ii) doadora por sua vez repete a interação com o átomo de carbono O2.

Como esses compostos são simétricos, essas interações ocorrem em ambos os lados das cadeias poliméricas logo, como este tipo de interação supramolecular possui uma alta direcionalidade, resulta em um crescimento retilíneo da estrutura em uma segunda direção cristalográfica. Essas interações acabam tornando os centros metálicos mais próximos, comparados aos centros em uma mesma cadeia, com distâncias de 7,999(10); 7,985(15) e 8,158(8) Å, para os compostos **1-3** respectivamente, como ilustrado na Figura 28.

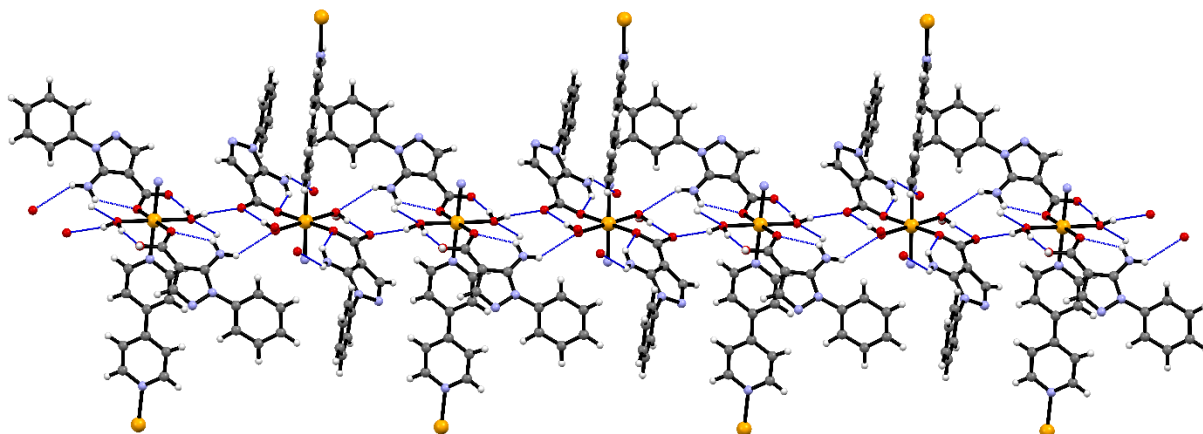


Figura 28- Crescimento supramolecular das cadeias poliméricas ao longo da direção cristalográfica *b*.

5.7. Propriedades magnética do polímero ${}^1_{\infty}[\text{Co}(\text{L})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

A medida da magnetização em função da temperatura, representada na forma do produto da susceptibilidade magnética pela temperatura em função da temperatura para o composto **1** está mostrada na Figura 29.

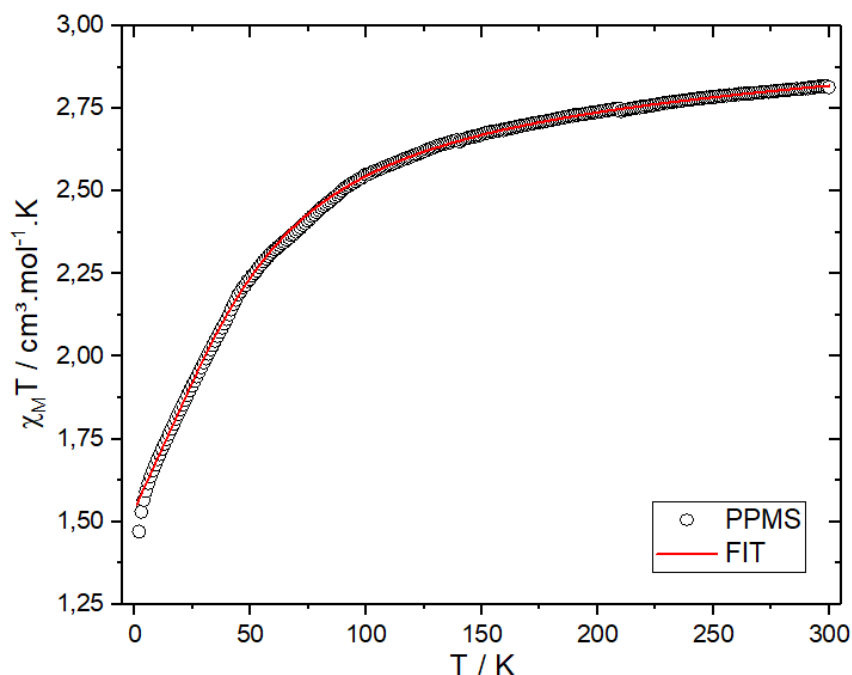


Figura 29- Curva de $\chi_M T$ em função de T para o composto **1**, sob um campo magnético de 1 kOe. A linha vermelha representa o melhor fit para a curva (ver texto).

O valor observado de $\chi_M T$ na temperatura de 300 K é $2,82 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, sendo maior do que $1,87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ calculado para um de íon de Co(II) isotrópico ($S = 3/2$ $g = 2.0$). Essa diferença é devida à contribuição orbital para o momento magnético. O valor de $\chi_M T$ decresce continuamente ao resfriar a amostra, chegando a um valor mínimo de $1,53 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 3 K. O decréscimo de $\chi_M T$ do composto **1** pode ser resultado de dois fenômenos: i) acoplamentos antiferromagnéticos entre os centros metálicos, e ii) a depopulação dos dupletos de Kramer de maior energia, em decorrência do desdobramento em campo zero (*zero-field splitting- ZFS*) causado pelo acoplamento spin-órbita, que será discutido em detalhes em seguida.¹²⁷

i) Acoplamentos antiferromagnéticos entre os centros metálicos: como visto através da estrutura cristalina do composto **1**, a distância entre os íons Co^{II} na mesma cadeia através da ligação M-4,4'-bpy-Mⁱ (i=-x,-y,-z) é de $11,365 \text{ \AA}$. A partir da distância entre os centros metálicos, podemos inferir a natureza e magnitude das interações sendo, neste caso devido ao valor obtido ser considerado grande, um indicativo de que as interações magnéticas entre os portadores de spin, se existirem, serão consideravelmente mais fracas frente ao ZFS do íon de cobalto.

ii) Zero-field splitting: os íons de cobalto (II) podem apresentar importantes peculiaridades nas propriedades magnéticas devido à contribuição orbital para o momento magnético total do composto. Se o spin do estado fundamental é $S \geq 1$, este estado pode se

desdobrar em campo zero (*zero-field splitting – ZFS*). O efeito ZFS surge a partir do acoplamento entre o momento magnético de spin (S) e o momento angular orbital (L), que resulta em uma mudança significativa no desdobramento dos orbitais moleculares dos compostos. O efeito líquido deste comportamento é uma direção preferencial da magnetização (anisotropia), devido às funções de onda dos orbitais d não serem esféricas, tendendo a se alinhar segundo o campo elétrico cristalino no qual está submetido o íon metálico. Como decorrência disto existem eixos preferenciais de fácil magnetização.¹²⁸

Um sistema de Co^{II} octaédrico isolado apresenta estado fundamental ${}^4T_{1g}$ e pode-se esperar um comportamento magnético consistente com $S=3/2$, com uma forte contribuição orbital. Devido às distorções tetragonais do campo cristalino da simetria octaédrica, o sistema pode adquirir uma geometria comprimida ou alongada. O acoplamento spin-órbita leva a um novo desdobramento dos níveis 4E_g e ${}^4A_{2g}$, resultando em seis novos estados, os chamados dupletos de Kramer, como mostrado na Figura 30.

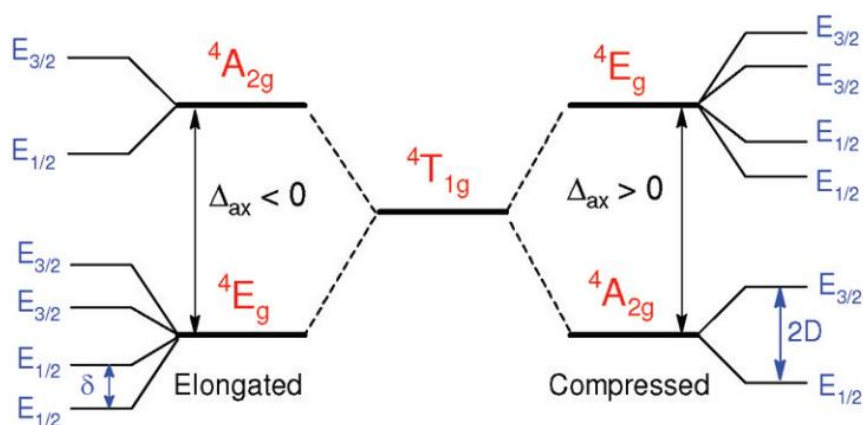


Figura 30 – Efeito combinado da distorção tetragonal e do acoplamento spin-orbita nos níveis de energia de para um íon d^7 .¹²⁸

O efeito do acoplamento spin-orbita sobre estes seis níveis resulta em seis dupletos de Kramers, com estado fundamental $S=1/2$, com elevada anisotropia magnética. Quando a separação entre os estados ${}^4A_{2g}$ e ${}^4E_{1g}$ é grande o suficiente, somente dois dupletos de Kramers de menor energia são populados. A separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado pode ser considerada uma divisão do campo zero, separada por um valor de energia D ou δ , dependendo da geometria local do centro metálico. Esta diferença energética é conhecida como parâmetro axial do ZFS. Assim, esta população dos níveis de mais baixa energia leva à uma redução dos valores de $\chi_{\text{M}}T$ quando a temperatura é diminuída.¹²⁹

Os parâmetros magnéticos foram determinados a partir de ajustes nos dados magnéticos do complexo **1** usando o Hamiltoniano de spin (SH) (Equação 2). O ajuste foi realizado no programa MagProp, disponível no software DAVE.¹³⁰

$$\hat{H} = D[\hat{S}_z^2 - \hat{S}(\hat{S} + 1)/3] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + g\mu_B\hat{S} \cdot B \quad (2)$$

Nesta equação, os parâmetros axiais, rômbo do ZFS, momento magnético de spin, e campo magnético são expressos por D, E, S e B respectivamente, enquanto μ_B é o magneto de Bohr. O melhor ajuste obtido (linha sólida vermelha, Figura 29) levou a um $D = -52,57 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0$, $g_x = g_y = 2.4$ e $g_z = 2.3$. O sinal negativo para o valor de D para o composto **1** mostra a existência de um forte eixo de fácil anisotropia magnética, o que é um indicativo que esse composto pode ser um novo exemplo de SIM.¹³¹

A fim de investigar o comportamento magnético dinâmico do composto **1**, foi realizada a medida da susceptibilidade magnética em corrente alternada (AC) sob um campo DC de 2 kOe com frequência entre 10-10.000 Hz, em um intervalo de temperatura de 2-9,5 K. Tanto a susceptibilidade em fase (χ') e fora de fase (χ'') mostram dependência da temperatura significativa dentro de uma ampla faixa de frequência, como observado nas Figuras 31 e 32.

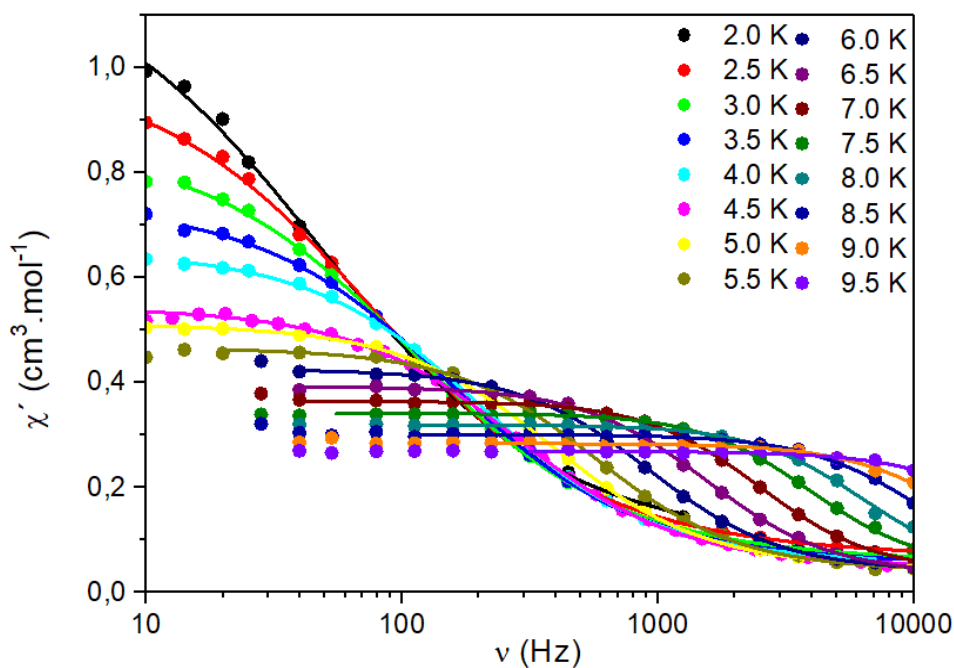


Figura 31- Dependência da susceptibilidade magnética em fase em função da frequência de campo magnético oscilante para **1** coletada sob um campo de 2 kOe dc sobre a faixa de temperatura de 2,0–9,5 K.

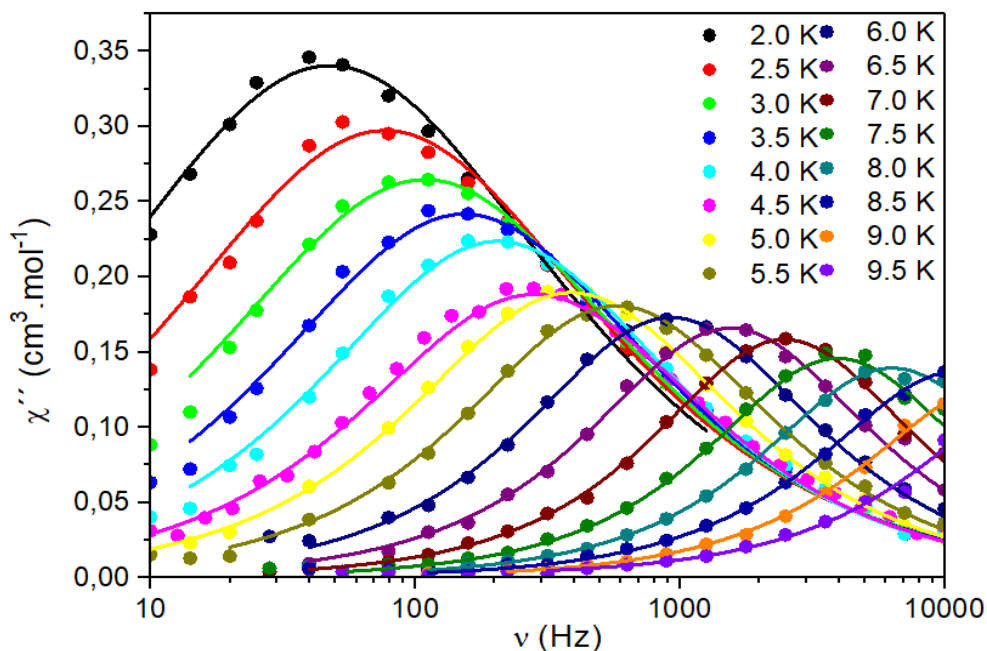


Figura 32- Dependência da susceptibilidade magnética fora de fase em função da frequência de campo magnético oscilante para **1** coletada sob um campo de 2 kOe dc sobre a faixa de temperatura de 2,0–9,5 K.

A evolução da frequência dos componentes da susceptibilidade AC, descritos na Figura 31, mostra um processo de relaxação lenta envolvendo tanto as curvas χ' e χ'' . O processo de relaxação é bem mais distinto nas curvas χ'' comparados com as curvas χ' . Os máximos de χ'' estão entre 40 e 150 Hz com temperaturas de 2 a 4 K, ou seja, num regime de baixas temperaturas e frequências, onde é possível verificar a fase de relaxamento lento da magnetização do composto em função da temperatura.¹³² A fim de determinarmos a barreira energética do composto **1**, o regime linear desses máximos foi ajustado através da lei de Arrhenius (Equação 3),

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_{\text{eff}}}{kT}\right) \quad (3)$$

onde T é a temperatura do máximo de χ'' em diferentes frequências, como apresentado na Figura 33. Aplicando-se a lei de Arrhenius para o composto **1**, obteve-se uma barreira energética de 51 K (35,4 cm⁻¹) com fator pré-exponencial τ_0 de $4,1 \cdot 10^{-8}$ s (linha sólida - Figura 33).

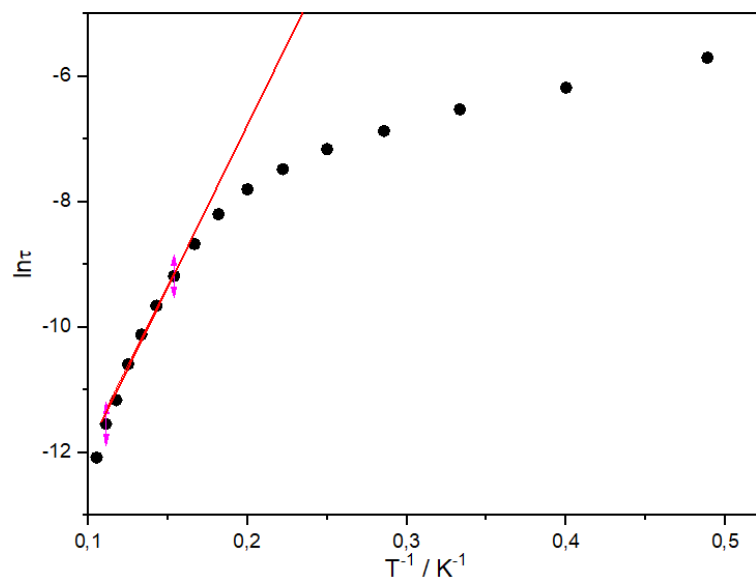


Figura 33- Tempo de relaxação $\ln \tau$ vs. T^{-1} para o composto **1**, com campo de aplicado de 2 kOe.

O fator pré-exponencial de $4,1 \cdot 10^{-8}$ s se encaixa na faixa típica dos SIMs descritos na literatura ($1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-11}$ s).¹³³ Além disso, o gráfico $\ln \tau$ vs. T^{-1} parece ter algum grau de curvatura indicando a influência de outro processo de relaxação lenta não-negligenciável. Em relações aos poucos exemplos de polímeros de coordenação de cobalto(II) que exibem o comportamento SIM, o composto **1** apresentou uma das maiores barreiras energéticas dentre essa classe de compostos.¹³⁴⁻¹³⁸

5.8. Espectro de EPR do composto $^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{L})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**3**)

Os espectros de EPR de banda-X para o composto **3** foram realizados em estado sólido à temperatura ambiente (300 K) e solução congelada de dmsO à 77 K, e estão apresentados nas Figuras 34 e 35, respectivamente. Os espectros são referentes ao íon Cu^{II} , que possui dois isótopos com grande abundância natural (^{63}Cu , 69,2% e ^{65}Cu 30,8%) ambos com spin eletrônico e $S=1/2$ e spin nuclear $I = 3/2$.

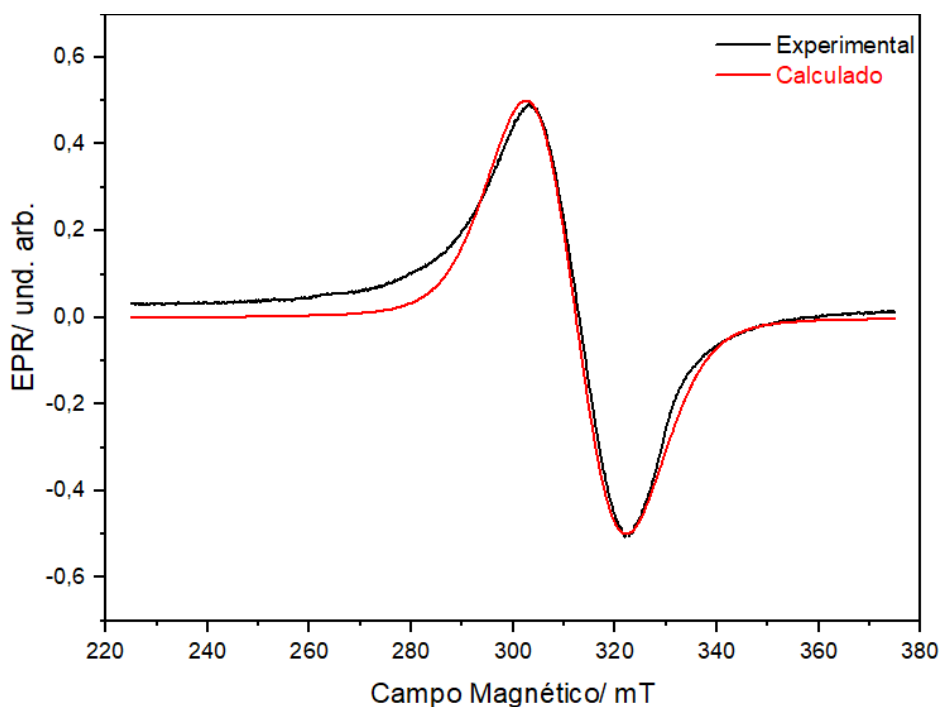


Figura 34 - Espectros EPR de banda X medido e calculado para o composto 3 a 300K.

Ao analisar o espectro da Figura 34 pode-se observar linhas pouco distorcidas abaixo da largura de linha, o que pode indicar um fraco acoplamento magnético entre os íons, o que está de acordo com a estrutura de raio-X que dispõem seus centros metálicos a uma distância de 11,070(8) Å, se comportando semelhantemente a outros complexos de cobre(II) reportados na literatura.¹³⁹ Os valores obtidos de g devido a relação dos valores de $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ($g_{\text{perpendicular}} = 2.070$; $g_{\text{paralelo}} = 2.156$), indicam uma geometria octaédrica alongada, com estado fundamental $d_{x^2-y^2}$.¹³⁹

Ao analisar o espectro obtido em solução congelada de dmso (Figura 35), foram observadas interações hiperfinas na região paralela do composto, indicando ausência de interação de troca, que ocorrem em decorrência do afastamento eficiente dos centros metálicos. Porém, ainda é possível verificar que $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ($g_{\text{perpendicular}} = 2.110$, $g_{\text{paralelo}} = 2.295$), o que pode indicar que os íons metálicos ainda encontram-se em uma geometria octaédrica.¹⁴⁰

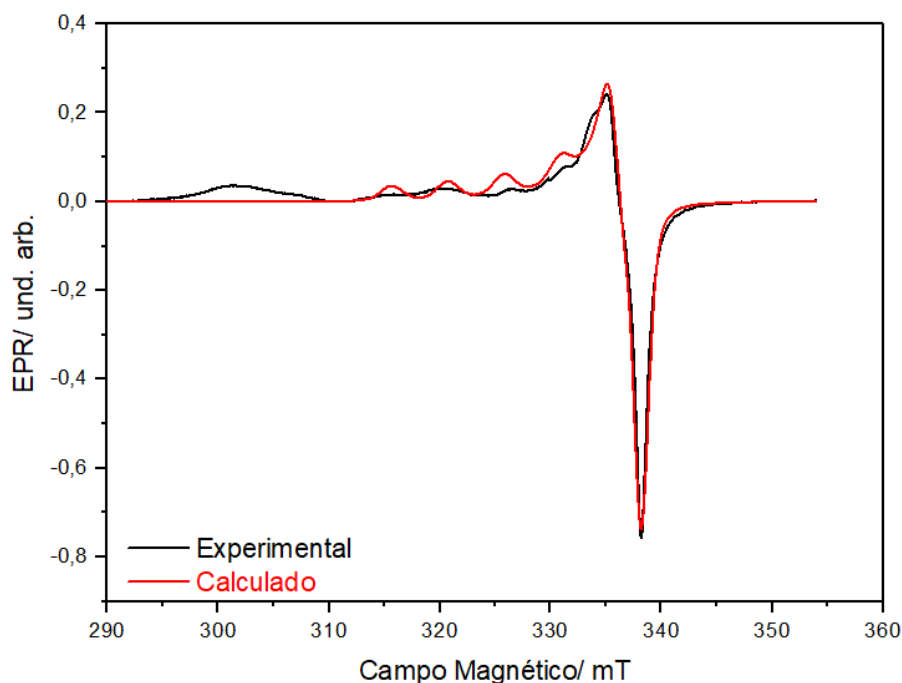
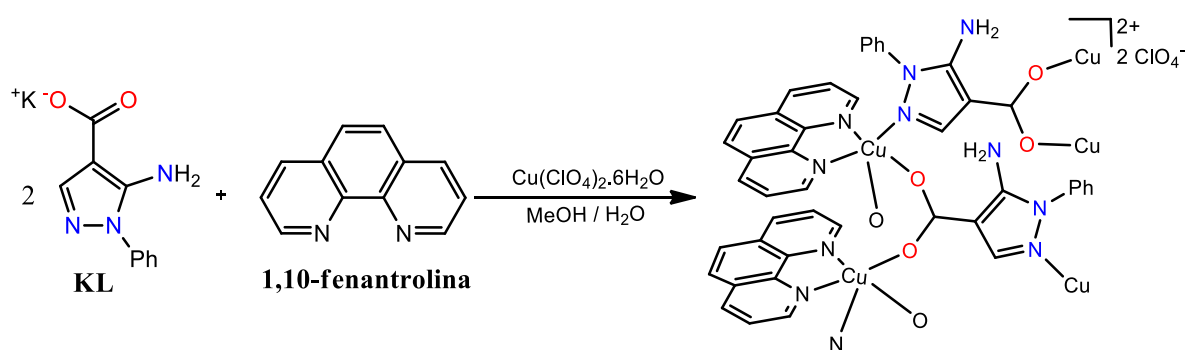


Figura 35- Espectros EPR de banda X medido e calculado do composto **3** em solução congelada a 77K.

5.9. Síntese, caracterização e estrutura cristalina do polímero ${}^1_{\infty}[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})_2(\text{phen})_2]_n(\text{ClO}_4)_2$

O polímero ${}^1_{\infty}[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})_2(\text{phen})_2]_n(\text{ClO}_4)_2$ (**4**), foi sintetizado através do contato lento entre o sal metálico $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e os ligantes **KL** e auxiliar **phen**, como apresentado no Esquema 8. Após alguns dias houve a formação de cristais verdes com forma de prismas.



Esquema 8 - Síntese do polímero de coordenação **4**.

O polímero **4** foi racionalizado tendo como objetivo ativar a característica divergente do pré-ligante pirazólico, através dos sítios de coordenação disponíveis. Sendo eles o átomo de oxigênio O(2), que inicialmente era desativado devido há ligações de hidrogênio, e o átomo de

nitrogênio piridínico N(1). Nesse cenário foi utilizado o ligante **L** em excesso afim de forçar uma coordenação nesses dois pontos, assim como o ligante auxiliar convergente (**phen**), para controlar a esfera de coordenação.

5.9.1 Caracterização espectroscópica do composto $^1_\infty[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{phen})_2]_n(\text{ClO}_4)_2$

i) Espectroscopia na região do infravermelho

Os monocristais do composto **4** foram analisados por espectroscopia no infravermelho e seu espectro encontra-se ilustrado na Figura 36.

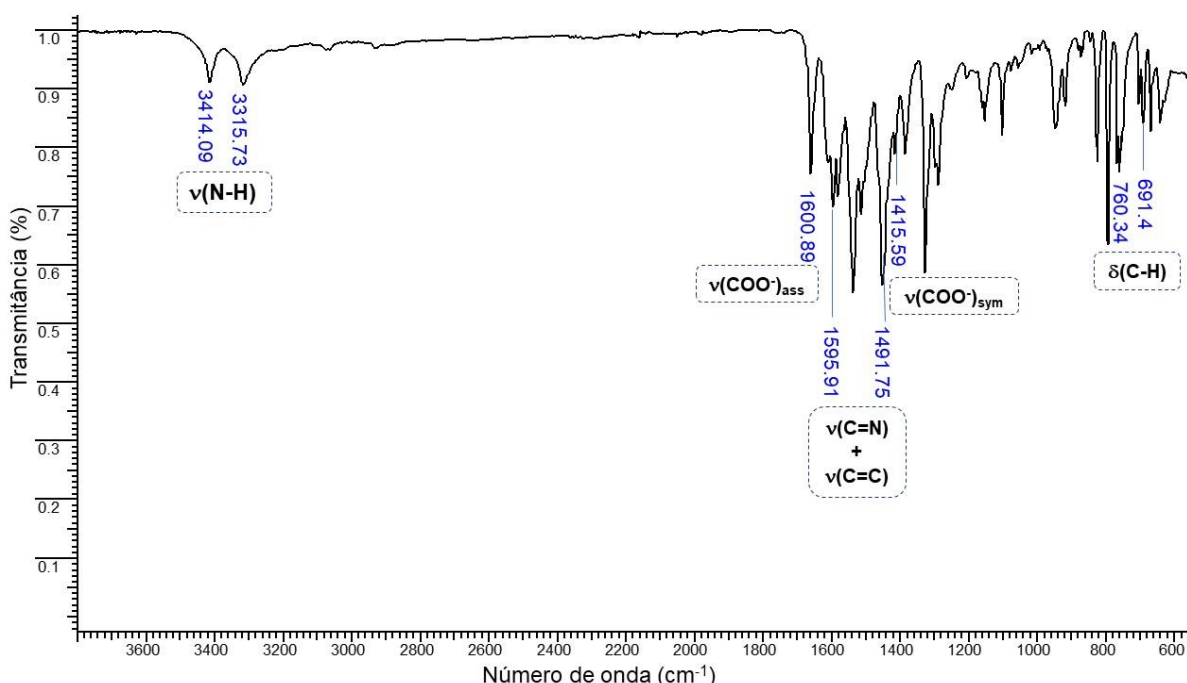


Figura 36 - Espectro de absorção na região do infravermelho para composto **4**, na faixa de 3800-550 cm^{-1} .

Com a análise do espectro de infravermelho do composto **4** foi possível identificar as deformações axiais assimétricas e simétricas do grupamento amino em 3414 e 3315 cm^{-1} , respectivamente. As vibrações da região entre 3200-3000 cm^{-1} oriundas dos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H para átomos de hidrogênio ligados a carbono com hibridização sp^2 , não foram nitidamente observadas nesse espectro.

O espectro do polímero apresentou bandas entre 1595 e 1491 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos C=C e C=N característicos do esqueleto aromático do pirazol e do ligante auxiliar fenantrolina.¹²⁵ Comparativamente, essas bandas apresentam um pequeno deslocamento em

relação ao **KL**, indicando uma possível coordenação através desse grupo, como visto em sistemas semelhantes.⁵¹

A deformação axial assimétrica do carboxilato foi observada na região de 1600 cm⁻¹, enquanto a deformação axial simétrica foi em 1415 cm⁻¹. O pequeno deslocamento destas bandas em relação ao ligante **KL**, faz com que a diferença energética (Δ) entre a deformação axial assimétrica e simétrica da banda do carboxilato sejam praticamente equivalentes. Pode-se verificar que o ligante possui $\Delta\nu(\text{COO}^-)=180$ cm⁻¹, enquanto o composto **4** exibe uma diferença energética de $\Delta\nu(\text{COO}^-)=185$ cm⁻¹, evidenciando uma relação de igualdade ($\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{complexo}} \sim \Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{ligante}}$). Essa relação indica que há uma coordenação em ponte do grupo carboxilato.¹²¹

As bandas características de deformação angular da ligação C-H em aromáticos foram observadas em 760 e 691 cm⁻¹, para cinco átomos de hidrogênio adjacentes, referente ao ligante **L**. Na tabela 12 encontra-se uma comparação das bandas do ligante **KL** e do complexo.

Tabela 12– Atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho obtido para KL e 4.

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	
	KL	4
$\nu(\text{N-H})$	3452 e 3359	3414 e 3315
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{ass}}$	1600	1600
$\nu(\text{C=N})$ e $\nu(\text{C=C})$	1571 – 1480	1595 – 1491
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sym}}$	1420	1415
$\delta(\text{C-H})$	752 e 695	760 e 691

5.9.2 Estrutura cristalina do composto $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})_2(\text{phen})_2]_n(\text{ClO}_4)_2$

A determinação estrutural por difração de raios X por monocristal do composto **4** evidenciou a formação de um polímero de coordenação catiônico unidimensional inédito. Um fragmento da estrutura está representado na Figura 37. Os dados cristalográficos, de coleta e refinamento da estrutura estão disponíveis na Tabela 18 em anexo.

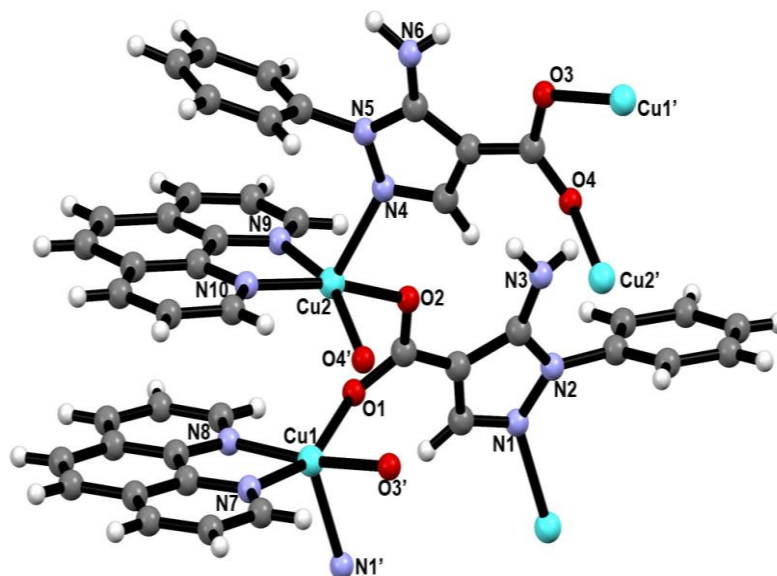


Figura 37 - Fragmento da estrutura cristalina do composto **4**.

A partir do fragmento apresentado na Figura 37, foi possível constatar que o composto **4** consiste de um polímero de coordenação cuja estrutura unidade assimétrica é consiste de um sistema dinuclear de cobre(II). Os centros metálicos do polímero encontram-se coordenados a uma unidade do ligante auxiliar **phen**, de modo bidentado através dos átomos de nitrogênio piridínicos (N4 a N7), e a duas unidades do ligante **L**, cristalograficamente independentes. Estas duas unidades atuam como espaçadores entre os centros metálicos coordenados pelo carboxilato no modo *sin-anti* através dos átomos de oxigênio (O1, O2, O3 e O4) e pelos átomos de nitrogênio pirazólicos N1 e N4. Sendo assim os átomos de cobre se encontram pentacoordenados confirmam uma geometria piramidal de base quadrada distorcida, como mostram os ângulos de ligação envolvendo sua esfera de coordenação, na Tabela 23 em anexo.

A confirmação do estado de oxidação de ambos os centros metálicos se dá pela presença de dois ânions perclorato como contra-íons. O que sugere dessa forma um estado de oxidação +2 para cada centro metálico, com o intuito de balancear o sistema, já que os pirazóis possuem carga -2, e os ânions perclorato -2.

As distâncias observadas para as ligações entre **L** e Cu^{II}, pelos oxigênios do carboxilato, são similares, onde apresentaram comprimentos de 1,958(3)-2,008(3) Å. No entanto, as ligações Cu-N_(L) e Cu-N_(phen) apresentaram diferenças expressivas. Os comprimentos Cu-N_(phen) no complexo **4** estão entre 1,999(4) –2,020(4) Å, sendo similares a outros complexos de Cu^{II} coordenados a esse ligante.¹²⁴ Enquanto que as ligações Cu-N_(L) são de 2,187(5) e 2,233(5)Å, respectivamente para Cu1 e Cu2, correspondendo a sistemas similares já descritos.⁵¹ Com

base nos comprimentos de ligação, observa-se que a posição axial dos íons de cobre é ocupada pelos átomos de nitrogênio oriundo do fragmento pirazólico, devido à distorção tetragonal.

Tabela 13 - Comprimentos de ligação da esfera de coordenação do composto **4**.

Legenda	Comprimento (Å)	Legenda	Comprimento (Å)
Cu(1)-O(3)	1.958(3)	Cu(2)-O(2)	1.958(3)
Cu(1)-O(1)	1.988(3)	Cu(2)-O(4)	2.008(3)
Cu(1)-N(1)	2.187(4)	Cu(2)-N(4)	2.233(4)
Cu(1)-N(7)	2.019(4)	Cu(2)-N(9)	2.020(4)
Cu(1)-N(8)	2.002(4)	Cu(2)-N(10)	1.999(4)

Esse composto tratam-se de um polímero de coordenação 1D, onde as unidades assimétricas se dispõem alternadas umas das outras, e a extensão da cadeia polimérica se dá a partir das ligações feitas pelo ligante **L**, Cu-N_(L) e duas Cu-O_(L), que se estendem ao longo da direção cristalográfica *a*, como demonstrado na Figura 38.

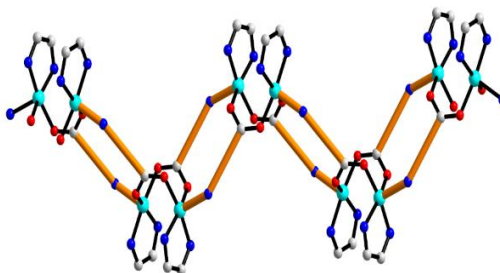


Figura 38- Crescimento simplificado da cadeia polimérica ao longo da direção cristalográfica *a*. O ligante **L** está representado com barras laranjas. O ligante **phen** foi parcialmente omitido para facilitar a visualização.

As cadeias em *zig-zag* estão dispostas em paralelo fazendo com que no arranjo supramolecular se organizem de forma paralela na direção cristalográfica *b*, como ilustrado na Figura 39.

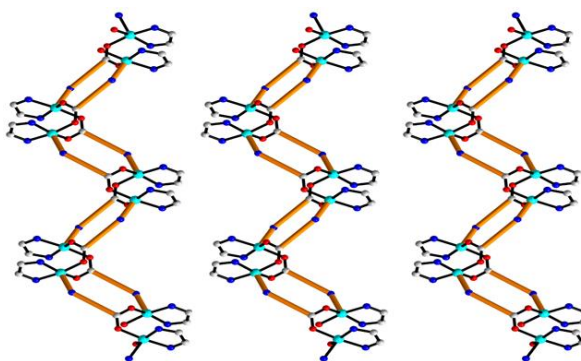


Figura 39 - Crescimento supramolecular das cadeias poliméricas ao longo da direção cristalográfica *b*.

5.9.3 Espectro de EPR do composto ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{L})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (4)

Os espectros de EPR de banda-X para o composto **4** foram realizados em estado sólido à temperatura ambiente (300 K) e em solução congelada de dmsó à 77 K, e estão apresentados nas Figuras 40 e 41 respectivamente.

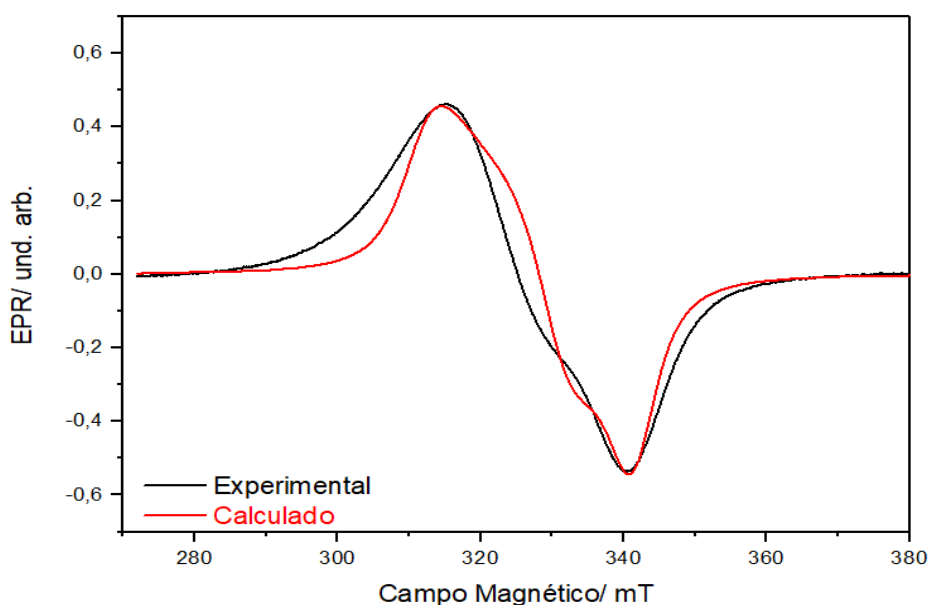


Figura 40- Espectros EPR de banda X medido e calculado do composto **4** a 300K

Como podemos observar o espectro de EPR de sólido (Figura 40) observar uma grande distorção abaixo da largura de linha, que pode ser atribuída a um forte acoplamento entre os centros metálicos. Esse fenômeno pode ser atribuído ao arranjo dos centros metálicos na estrutura cristalina do composto, que dispõem seus centros próximos a uma distância de 3,253(6) Å. Além disto, a relação dos valores de $g_{\perp} > g_{\parallel}$ ($g_{\text{perpendicular}} = 2.170$; $g_{\text{paralelo}} = 2.047$) indicam uma geometria intermediária entre piramidal de base quadrada e pirâmide trigonal, conforme visto na estrutura cristalina, com estado fundamental sendo uma combinação entre os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} ¹⁴¹

Ao realizar a análise em solução congelada de dmsó (Figura 41), era de se esperar um melhor detalhamento das interações hiperfinas para um dímero de cobre(II), já que existe um acoplamento entre os centros metálicos, observável também na estrutura cristalina. Pode-se ver uma alteração na relação dos tensores g , onde em solução $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ($g_{\text{paralelo}} = 2.270$, $g_{\text{perpendicular}} = 2.105$), evidenciando a existência de um centro metálico octaédrico, o que pode ser justificado

pela quebra de algumas cadeias e a utilização de um solvente coordenante para a realização da análise.

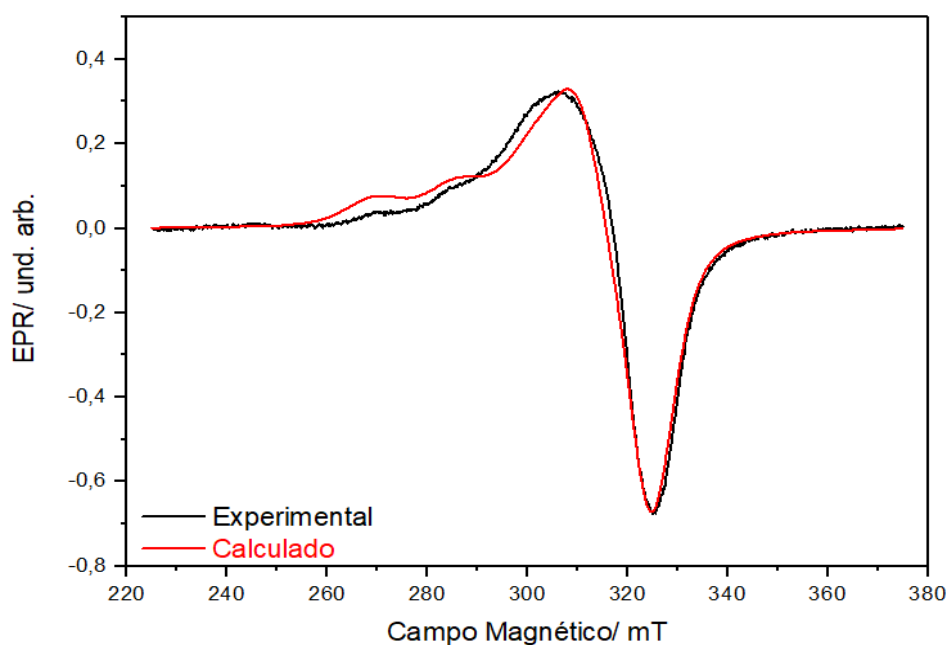


Figura 41- Espectro EPR de banda X medido e calculado para o composto 4 em solução congelada a 77 K.

5.10 Mapa de susceptibilidade eletrofílica para o fragmento do composto 4

Com o intuito de se justificar teoricamente o segundo modo coordenação do ligante **L**, foi novamente realizado o cálculo do mapa de susceptibilidade eletrofílica, dessa vez utilizando um fragmento do composto **4** (Figura 42). O mapa foi gerado pelo método (DFT) funcional TPSS/DEF2-TZVP.

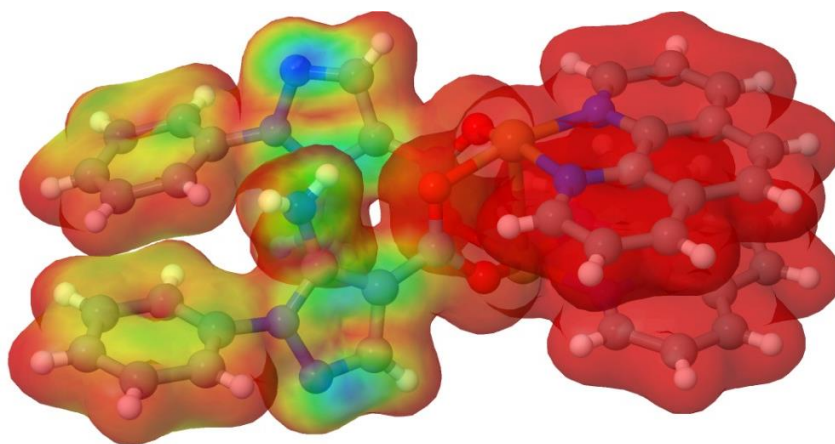


Figura 42- Mapa de potencial eletrostático de um fragmento do composto 4.

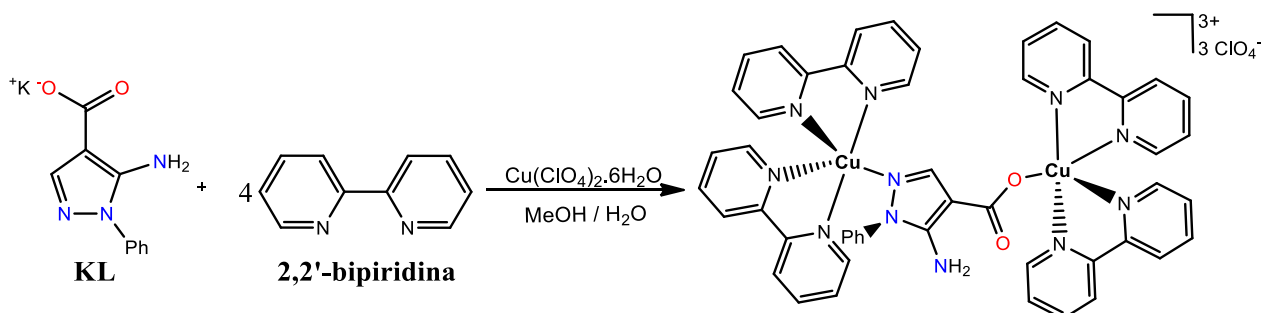
Ao observar o mapa de susceptibilidade eletrofílica do ligante **L**, percebe-se que esse possui uma grande semelhança com o mapa de susceptibilidade do composto **HL**, apresentado anteriormente, indicando que a aproximação feita foi válida, nesse cenário.

Nesse mapa é possível observar uma coloração avermelhada essa região corresponde ao ligante auxiliar **phen**, aos centros metálicos e aos átomos oxigênios do grupamento carboxilato do ligante **L**, que correspondem a regiões de baixa probabilidade de ataque eletrofílico, ou seja regiões de baixa probabilidade de ocorrer uma coordenação. As regiões majoritariamente amarela e verde correspondem à outra fração de **L**, indicando um nível intermediário de densidade eletrônica. Entretanto, ao se desativar o carboxilato via coordenação ao centro metálico pode-se perceber um maior desequilíbrio entre as probabilidade de ataque eletrofílico entre o átomo de nitrogênio piridínico do anel pirazólico e o grupo funcional amina, em relação ao mapa de susceptibilidade do composto **HL**. Agora, percebe-se que o átomo de nitrogênio piridínico do anel pirazólico possui uma região mais predominante azul, se mostrando como o detentor de uma maior densidade eletrônica. Esse resultado indica, que possivelmente no momento em que o carboxilato se tornar comprometido com uma ligação química, a tendência é que centros metálicos sejam atraídos e direcionados à coordenação para esse grupamento.

A partir destes resultados pode-se confirmar o comportamento do ligante **KL** possibilitando o aprimoramento da previsão e controle do *design* racional dos compostos de coordenação idealizados a partir desse momento contendo esse pré-ligante.

5.11. Síntese, caracterização e estrutura cristalina do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})(2,2\text{-bipy})_4](\text{ClO}_4)_3$

O dímero $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})(2,2'\text{-bipy})_4](\text{ClO}_4)_3$ (**5**), foi sintetizado através do contato lento entre o sal metálico $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e os ligantes **KL** e auxiliar **2,2'-bipy**, como apresentado no Esquema 9. Após alguns dias houve a formação de cristais verdes com forma de agulhas.



Esquema 9- Síntese do Composto 5

O composto **5** foi sintetizado a fim de se consolidar o modo de coordenação alcançado no composto **4**. O qual foi possível ativar, além da coordenação através dos dois átomos de oxigênio do grupo carboxilato, o átomo de nitrogênio piridínico do anel pirazólico.

5.11.1 Caracterização espectroscópica do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})(2,2\text{-bipy})_4](\text{ClO}_4)_3$

i) Espectroscopia na região do infravermelho

Os monocristais do composto **5** foram analisados por espectroscopia no infravermelho e seu espectro encontra-se ilustrado na Figura 43.

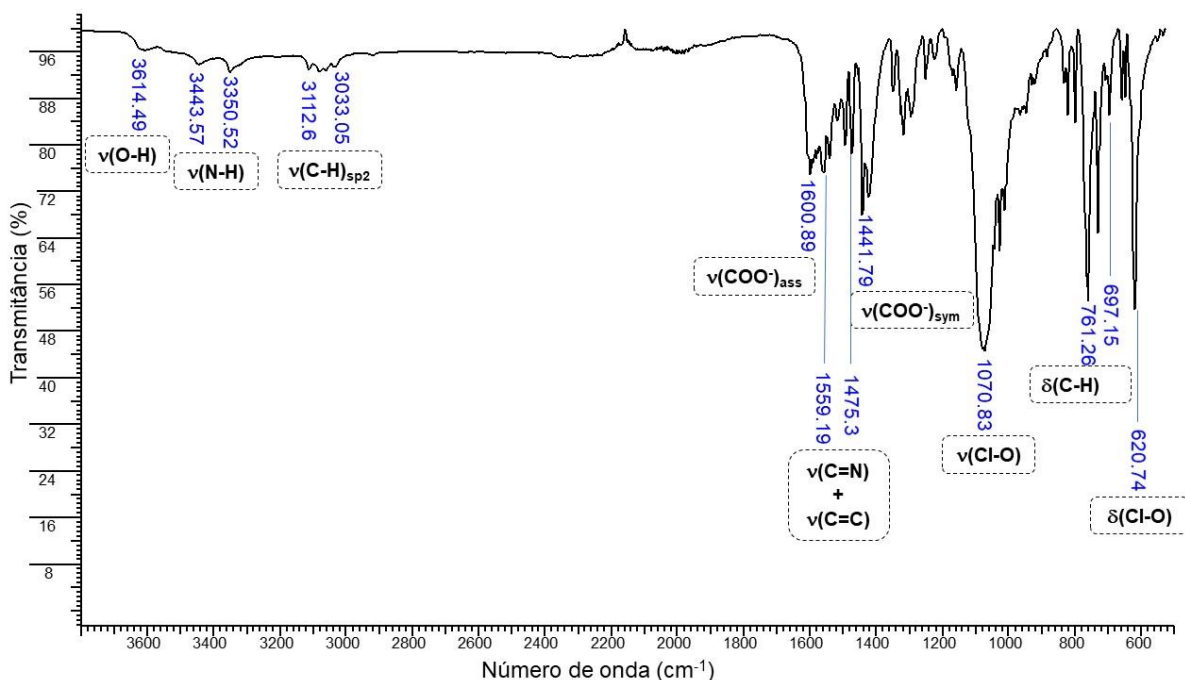


Figura 43- Espectro de infravermelho do composto **5** exibido na faixa de 3800-550 cm^{-1} .

Pela análise de infravermelho foi possível observar primeiramente uma banda em 3614 cm^{-1} característica das vibrações da ligação O-H, atribuída as moléculas de água na rede cristalina ou coordenadas.¹⁰⁸ As deformações axiais assimétricas e simétricas da amina primária foram observadas em 3443 e 3350 cm^{-1} , respectivamente. A mudança em suas intensidades frente ao ligante **KL**, podem estar relacionadas às ligações de hidrogênio intra e/ou intermoleculares realizados por esse grupo. As vibrações observadas na região entre 3112-3033 cm^{-1} são oriundas dos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H para átomos de hidrogênio ligados a carbonos com hibridização sp^2 , dos anéis aromáticos presentes em ambos os ligantes.¹⁰⁶

O espectro do complexo apresentou bandas em 1559 e 1475 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos C=C e C=N característicos do esqueleto aromático dos ligantes. Essas bandas apresentam um pequeno deslocamento em relação ao ligante, sugerindo uma possível coordenação através desse grupo.¹¹⁰

A deformação axial assimétrica do carboxilato foi observada na região de 1600 cm^{-1} , enquanto que a deformação axial simétrica foi observada dentro do envelope de bandas na região de 1441 cm^{-1} . O pequeno deslocamento destas bandas em relação ao ligante **KL**, faz com que a diferença energética (Δ) entre eles sejam equivalentes, ($\Delta\nu(\text{COO}^-) = 180 \text{ cm}^{-1}$, composto **5** $\Delta\nu(\text{COO}^- = 185 \text{ cm}^{-1}$), indicando uma coordenação em ponte do carboxilato, fato não se mostrou verdadeiro ao verificar a estrutura de raio X do complexo descrita em seguida. Porém, a literatura relata que em casos onde de coordenação monodentada do grupamento carboxilato o átomo de oxigênio carboxílico que não se coordena ao metal, e participa de ligações de hidrogênio, essas ligações aumentam a simetria entre os átomos de oxigênio alterando os resultados das diferenças energéticas, dando falsos indicativos de coordenações bidentadas ou em ponte.^{143,144}

As bandas características de deformação angular da ligação C-H em aromáticos foram observadas em 761 e 697 cm^{-1} , para cinco átomos de hidrogênios adjacentes, referente ao ligante **KL**. As bandas em 1070 e 620 cm^{-1} no espectro são referentes ao $\nu\text{Cl-O}$ e $\delta\text{Cl-O}$, respectivamente, confirmando a presença do contra-íon ClO_4^- .⁷¹ Na Tabela 14 podemos comparar o deslocamento das bandas do ligante **KL** e no complexo **5**.

Tabela 14 – Atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho obtido para os compostos **KL** e **5**

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})	
	KL	5
$\nu(\text{O-H})$	--	3614
$\nu(\text{N-H})$	3452 e 3359	3443 e 3350
$\nu(\text{C-H}) \text{ sp}^2$	--	3112 e 3033
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{ass}}$	1600	1600
$\nu(\text{C=N})$ e $\nu(\text{C=C})$	1571 – 1480	1559 – 1475
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sym}}$	1420	1423
$\nu(\text{Cl-O})$	--	1070
$\delta(\text{C-H})$	752 e 695	761 e 697
$\delta(\text{Cl-O})$	--	620

5.11.2 Estrutura cristalina do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})(2,2\text{-bipy})_4](\text{ClO}_4)_3$

A determinação estrutural por difração de raios X por monocristal do complexo **5** evidenciou a formação de um dímero de cobre inédito. A unidade assimétrica do complexo está representada na Figura 44. Os dados cristalográficos, de coleta e refinamento da estrutura estão disponíveis na Tabela 19, em anexo.

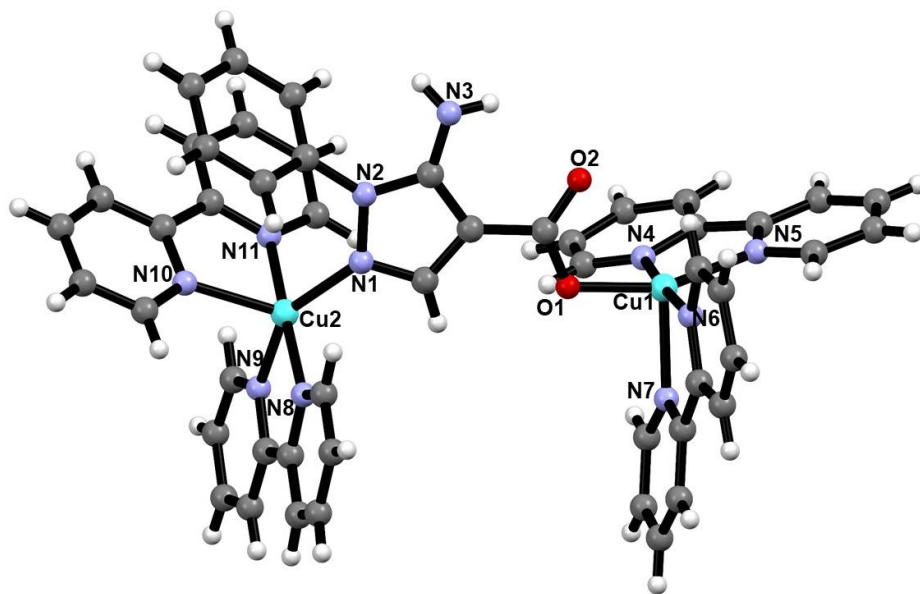


Figura 44 - Estrutura do complexo **5**.

A unidade assimétrica do composto **5** consiste de um complexo catiônico dinuclear de cobre(II), formado por duas unidades de $[\text{Cu}^{\text{II}}(2,2\text{-bipy})_2]^{2+}$ conectadas pelo ligante **L** de modo bidentado através dos átomos de oxigênio O1, do carboxilato, e N2 do anel pirazólico. Na rede cristalina há três ânions perclorato como contra-íons e duas moléculas de água de cristalização. Os íons cobre(II) estão pentacoordenados em uma geometria piramidal de base quadrada distorcida como mostra os ângulos de ligação na Tabela 24, em anexo.

As distâncias observadas para as ligações Cu–N_(2,2-bipy) no complexo **5** estão entre 1,989(8) – 2,196(6) Å, sendo similares a complexos de Cu^{II}, reportados pela literatura.¹⁴⁵ As ligações entre **L** e Cu^{II} apresentaram comprimentos de 1,945(2) Å para a ligação Cu1–O1, semelhantemente a outros sistemas reportados nos quais os íons de cobre(II) estão ligados a grupos carboxilatos de maneira monodentada.¹⁴⁶ Para a ligação Cu2–N2, foi observada uma distância de 2,027(2) Å, semelhantemente há complexos obtidos com o composto **EL**, os quais apresentou essa mesma ligação.¹⁴⁷ A posição axial do íon metálico é ocupada por um dos átomos de nitrogênio da bipyridina, Cu(1)-N(7) para o primeiro centro metálico e Cu(2)-N(10)

para o segundo, devido ao maior comprimento de ligação. A Tabela 15 mostra os comprimentos de ligação referentes à esfera de coordenação do composto **5**.

Tabela 15- Comprimentos de ligação da esfera de coordenação do composto **5**.

Legenda	Comprimento (Å)	Legenda	Comprimento (Å)
Cu(1)-O(1)	1.944(6)	Cu(2)-N(1)	2.026(6)
Cu(1)-N(4)	1.994(7)	Cu(2)-N(8)	1.997(8)
Cu(1)-N(5)	2.031(7)	Cu(2)-N(9)	2.041(7)
Cu(1)-N(6)	1.988(7)	Cu(2)-N(10)	2.129(8)
Cu(1)-N(7)	2.196(7)	Cu(2)-N(11)	2.041(7)

Do ponto de vista supramolecular a rede cristalina foi estabilizada por uma série de interações intermoleculares. Dentre essas interações pode-se destacar as interações que interferiram nas bandas do espectro de infravermelho do composto **5** como as ligações de hidrogênio do grupo amino e do hidrogênio pirazólico. Ambas as interações podem ser observadas na Figura 45.

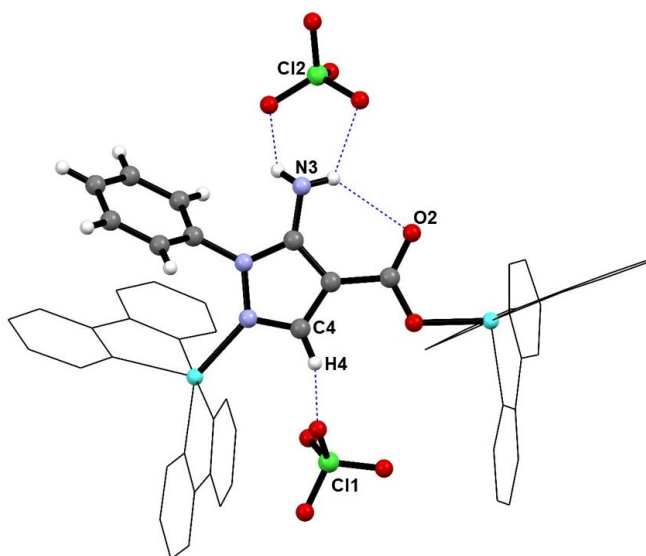


Figura 45- Interações dímico-contra-íon do composto **5**.

Um das principais interações previstas pela espectroscopia na região do infravermelho foram as interações feitas pelo átomo de oxigênio não coordenado do carboxilato. Pela diferença de energia das vibrações era indicado que a coordenação do ligante pirazólico seria em ponte via carboxilato. Esse falso positivo foi apontado devido as possíveis interações feitas pelo átomo de oxigênio não coordenado, que o tornava simetricamente semelhante ao átomo de

oxigênio coordenado originando essa baixa diferença entre as vibrações do carboxilato. Essas interações podem ser vistas na Figura 46, onde são destacadas em ambos os átomos de oxigênio.

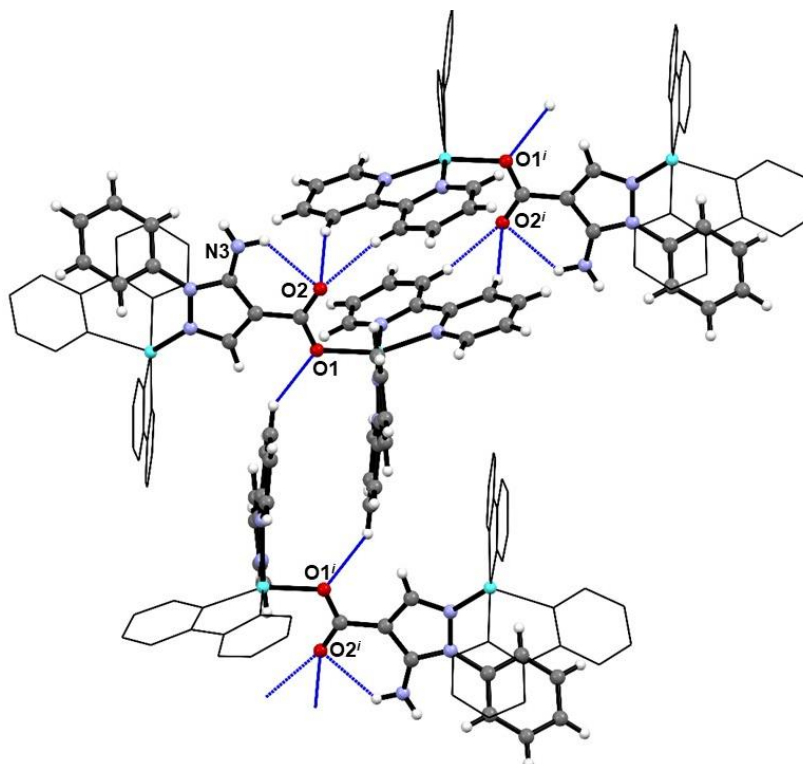


Figura 46- Interações dímero-dímero no composto **5**. $i = -x, -y, -z$;

Interações fracas de empilhamento π , do tipo *face-to-face* (Figura 47) também foram observadas. Essa interação ocorre entre os ligantes auxiliares **2,2-bipy** onde os anéis se encontram dispostos a 87° um do outro, com uma distância centroide-centroide de $3,761 \text{ \AA}$, estando de acordo com parâmetros geométricos típicos dessa interação π .^{148,149}

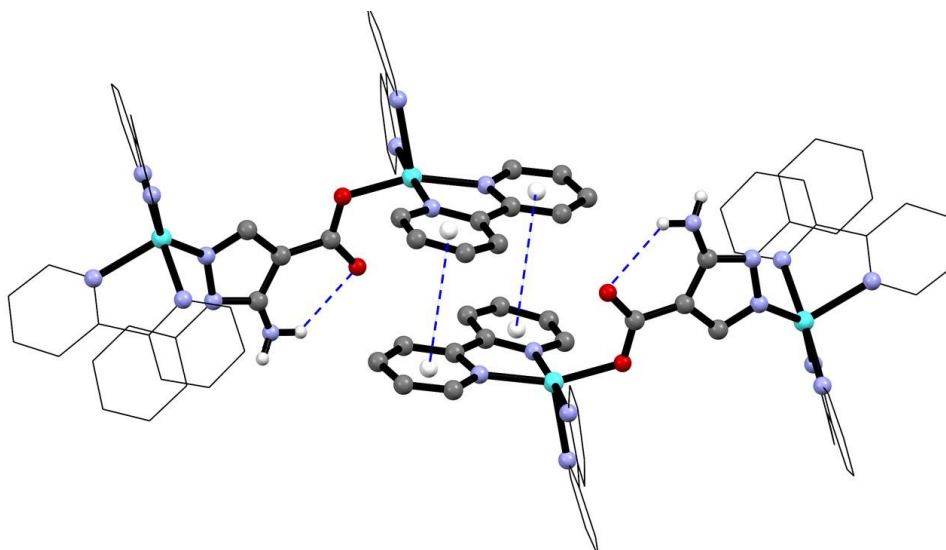


Figura 47 – Principais interações no composto **5**.

5.11.3 Espectro de EPR do composto $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})(2,2\text{-bipy})_4](\text{ClO}_4)_3$ (5)

Os espectros de EPR de banda-X para o composto **5** foram realizados em estado sólido à temperatura ambiente (300 K), e solução congelada de dmsO à 77 K, e estão apresentados nas Figuras 48 e 49 respectivamente.

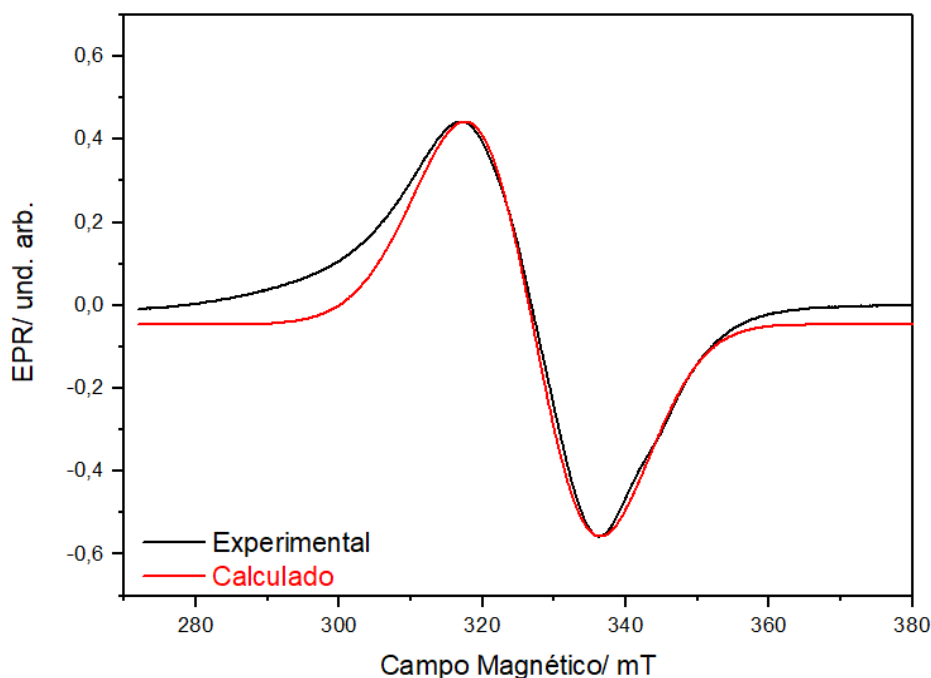


Figura 48- Espectros EPR de banda X medido e calculado para o composto **5** a 300K

Ao analisar o espectro da Figura 48 pode-se observar linhas pouco distorcidas abaixo da largura de linha, devido ao fraco acoplamento entre os íons, que possuem uma distância de 7,473(5) entre si. Os valores do fator g ($g_{\text{perpendicular}} = 2.147$ $g_{\text{paralelo}} = 2.105$) se apresentaram de forma características para compostos de cobre(II) pentacoordenados, conforme visto na estrutura cristalina.¹⁴²

Ao realizar a análise em solução congelada de dmsO (Figura 49), esperava-se o aparecimento das interações hiperfinas do composto, para um íon de cobre (II) com uma geometria piramidal de base quadrada. Porém, no espectro obtido foi possível verificar essas linhas pouco resolvidas o composto **5**. Comparativamente ao espectro de estado sólido, ocorre uma alteração na relação dos fatores g , onde em solução $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ($g_{\text{paralelo}} = 2.268$, $g_{\text{perpendicular}} = 2.073$), evidenciando a existência de um centro metálico octaédrico, o que pode ser justificado pela quebra de alguns dímeros e utilização de um solvente coordenante para a realização da análise.

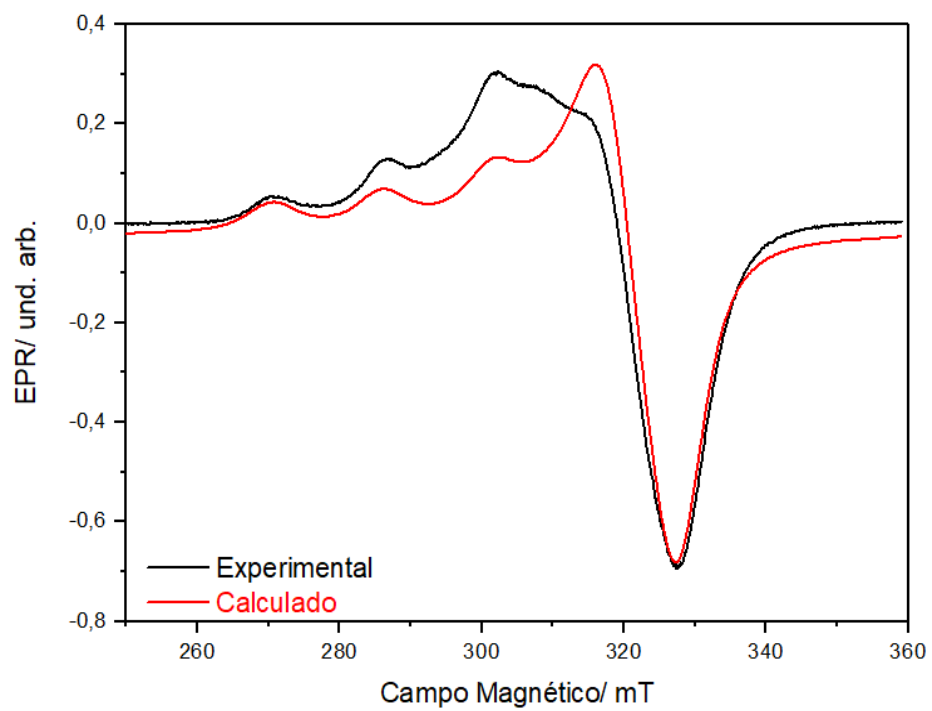


Figura 49- Espectros EPR de banda X medido e calculado para o composto **5** em solução congelada da 77 K.

6. CONCLUSÕES

A metodologia de síntese do composto 5-amino-4-carboxilato de potássio-1-fenil-*1H*-pirazol (**KL**) foi satisfatória, proporcionando um elevado rendimento e possibilitando sua caracterização e de todas suas etapas reacionais por análises espectroscópicas como RMN de ^1H , RMN ^{13}C e infravermelho, além da caracterização por difração de raio X por monocristal inédito do composto **EL**.

Em função da diversidade de sítios de coordenação presentes no pré-ligante (**KL**), que podem influenciar de diferentes formas a arquitetura molecular, o cálculo dos mapas de susceptibilidade eletrofílica foi determinante para se compreender o comportamento do pré-ligante e planejar o *design* de estruturas derivadas. Com esses resultados foi possível concluir que os sítios são disponibilizados em diferentes etapas onde, o primeiro ponto de coordenação são os átomos de oxigênio do grupo carboxilato, pelos quais foram desenvolvidos os polímeros **1-3**. Após a desativação do carboxilato, o átomo de nitrogênio do anel pirazólico se torna o átomo de maior densidade eletrônica, sendo o segundo ponto de coordenação dessa molécula onde foram construídos o polímero **4** e o dímero **5**.

A utilização da metodologia de difusão lenta se mostrou eficiente para a síntese dos compostos de coordenação pretendidos, na qual leva-se à obtenção direta de monocristais ideais para difração de raio x por monocristal. O *design* dos compostos de coordenação foi baseado nas características convergentes e divergentes do pré-ligante e do ligante auxiliar utilizado. Com foco no modo monodentado (convergente) do pré-ligante (**KL**) foram sintetizados três compostos de coordenação. Com a análise de difração de raios X por monocristal, confirmou-se a isomorficidade para dos compostos **1-3** com fórmula de $[\text{M}(\text{L})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{OH}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ e Ni^{II}), os quais se apresentam como uma cadeia polimérica linear, com o ligante **KL** em sua forma monodentada. Pela caracterização por espectroscopia na região do infravermelho, o deslocamento das bandas dos ligantes e alta similaridade dos espectros, a isomorficidade desses compostos também pode ser observada. As propriedades magnéticas do composto **1** foram estudadas e o comportamento magnético neste sistema foi atribuído ao ZFS. Para este composto, as medidas magnéticas no modo ac evidenciaram a relaxação lenta da magnetização com uma das maiores barreiras magnéticas encontradas em polímeros de coordenação de cobalto(II). O composto **3** teve suas propriedades magnéticas investigadas por ressonância paramagnética eletrônica e também foi possível verificar a existência de fracas interações magnéticas.

Os compostos **4** e **5** foram sintetizados baseados no segundo padrão de coordenação esperado pelo pré-ligante **KL**, onde ele se apresenta como um ligante bidentado (divergente). O estudo estrutural por difração de raios X por monocristal para estes compostos evidenciou a formação de um polímero de coordenação *zig-zag* 1D com fórmula $^1_{\infty}[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})_2(\text{phen})_2]_n(\text{ClO}_4)_2$ para o composto **4**, e um dímero de fórmula $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})(2,2\text{-bipy})_4](\text{ClO}_4)_3$ para o composto **5**. Ambos os compostos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, onde foi possível observar o deslocamento esperado para as bandas referentes ao ligante **KL**. As propriedades magnéticas desses compostos foram estudadas através de espectroscopia EPR, na qual foi possível sugerir fortes interações para o composto **4**, e fracas interações para o composto **5**. Para confirmar estas considerações, a realização de medidas magnéticas no modo DC serão o próximo passo para a caracterização dos compostos **4** e **5**.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WANG, Shan X.; TARATORIN, Alex M. **Magnetic Information Storage Technology: A Volume in the Electromagnetism Series**. Elsevier, 1999.p 480-493
2. CORNIA, Andrea; SENEOR, Pierre. Spintronics: The molecular way. **Nature materials**, v. 16, n. 5, p. 505, 2017.
3. JOSÉ, Nadia Mamede; PRADO, Luis Antônio Sanches de Almeida. **Materiais híbridos orgânico- inorgânicos: preparação e algumas aplicações**. 2005.
4. GOMEZ-ROMERO, Pedro. Hybrid organic–inorganic materials—in search of synergic activity. **Advanced Materials**, v. 13, n. 3, p. 163-174, 2001.
5. ESPALLARGAS, Guillermo Mínguez; CORONADO, Eugenio. Magnetic functionalities in MOFs: from the framework to the pore. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 2, p. 533-557, 2018.
6. JOURNAUX, Yves et al. Design of Magnetic Coordination Polymers Built from Polyoxalamide Ligands: A Thirty Year Story. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2018, n. 3-4, p. 228-247, 2018.
7. ROY, Manasi et al. Multifunctional Properties of a 1D Helical Co (II) Coordination Polymer: Toward Single-Ion Magnetic Behavior and Efficient Dye Degradation. **ACS Omega**, v. 3, n. 11, p. 15315-15324, 2018.
8. MENG, Yin-Shan et al. Understanding the magnetic anisotropy toward single-ion magnets. **Accounts of chemical research**, v. 49, n. 11, p. 2381-2389, 2016.
9. SCHMIDT, G. M. J. Photodimerization in the solid state. *Pure and Applied Chemistry*, v. 27, n. 4, p. 647-678, 1971.
10. DESIRAJU, Gautam R.; PARSHALL, George W. Crystal engineering: the design of organic solids. **Materials science monographs**, v. 54, 1989.

11. KUMAR, Girijesh; GUPTA, Rajeev. Molecularly designed architectures—the metalloligand way. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 24, p. 9403-9453, 2013.
12. WHITESIDES, George M.; GRZYBOWSKI, Bartosz. Self-assembly at all scales. **Science**, v. 295, n. 5564, p. 2418-2421, 2002.
13. DESIRAJU, Gautam R.; PARSHALL, George W. Crystal engineering: the design of organic solids. **Materials science monographs**, v. 54, 1989.
14. DESIRAJU, Gautam R. Crystal engineering: a holistic view. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 44, p. 8342-8356, 2007.
15. BRAGA, Dario et al. Making crystals with a purpose; a journey in crystal engineering at the University of Bologna. **IUCrJ**, v. 4, n. 4, p. 369-379, 2017.
16. STEED, J. W.; ATWOOD, J. L. **Supramolecular Chemistry**, ; Jhon Wiley & Sons. **Inc.: West Sussex, UK**, 2009.
17. LEHN, Jean-Marie. Supramolecular chemistry: Where from? Where to?. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 9, p. 2378-2379, 2017.
18. BALZANI, Vincenzo; CREDI, Alberto; VENTURI, Margherita. The Bottom-Up Approach to Molecular-Level Devices and Machines. **Chemistry—A European Journal**, v. 8, n. 24, p. 5524-5532, 2002.
19. DESIRAJU, G. R., VITTAL, J. J., & RAMANAN, A. **Crystal engineering: a textbook**. World Scientific, 2011.
20. GIACOVAZZO, C. **Fundamentals of crystallography**. Oxford University Press, USA, 2002.
21. DUNITZ, Jack D. Phase transitions in molecular crystals from a chemical viewpoint. **Pure and applied chemistry**, v. 63, n. 2, p. 177-185, 1991.

22. MUKHERJEE, Arijit. Building upon supramolecular synthons: some aspects of crystal engineering. **Crystal Growth & Design**, v. 15, n. 6, p. 3076-3085, 2015.
23. BRODER, Charlotte K. et al. On the Reliability of C–H⋯O Interactions in Crystal Engineering: Synthesis and Structure of Two Hydrogen Bonded Phosphonium Bis (aryloxide) Salts. **Crystal growth & design**, v. 2, n. 3, p. 163-169, 2002.
24. SUN, Haitao; ZHANG, Shian; SUN, Zhenrong. Applicability of optimal functional tuning in density functional calculations of ionization potentials and electron affinities of adenine–thymine nucleobase pairs and clusters. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 6, p. 4337-4345, 2015.
25. DESIRAJU, Gautam R. Crystal engineering and IUCrJ. **IUCrJ**, v. 3, n. Pt 1, p. 1, 2016.
26. BATTEN, Stuart R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715-1724, 2013.
27. BATTEN, Stuart R. et al. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, v. 14, n. 9, p. 3001-3004, 2012.
28. LEE, Eunji et al. Assembling latter d-block heterometal coordination polymers: Synthetic strategies and structural outcomes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 348, p. 121-170, 2017.
29. FATHIEH, Farhad et al. Practical water production from desert air. **Science advances**, v. 4, n. 6, p. eaat3198, 2018.
30. LU, Weigang et al. Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5561-5593, 2014.

31. HOU, Shuang-Shuang et al. Assembly of Cd (II) coordination polymers: structural variation, supramolecular isomers, and temperature/anion-induced solvent-mediated structural transformations. **CrystEngComm**, v. 17, n. 4, p. 947-959, 2015.
32. GRANCHA, Thais et al. Oxamato-based coordination polymers: recent advances in multifunctional magnetic materials. **Chemical Communications**, v. 50, n. 57, p. 7569-7585, 2014.
33. ABDUL-HASSAN, Wathiq Sattar et al. Redox-Triggered Folding of Self-Assembled Coordination Polymers incorporating Viologen Units. **Chemistry–A European Journal**, 2018.
34. CASTALDELLI, Evandro. **Polímeros de coordenação à base de cobalto (II) e N, N'-bis (4-piridil)-1, 4, 5, 8-naftaleno diimida como ligante e suas propriedades estruturais, espectroscópicas e fotoelétricas**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
35. BATTEN, Stuart R.; NEVILLE, Suzanne M.; TURNER, David R. **Coordination polymers: design, analysis and application**. Royal Society of Chemistry, 2008.
36. ZAWOROTKO, Michael J. Superstructural diversity in two dimensions: crystal engineering of laminated solids. **Chemical Communications**, n. 1, p. 1-9, 2001.
37. JANIÁK, Christoph. Engineering coordination polymers towards applications. **Dalton Transactions**, n. 14, p. 2781-2804, 2003.
38. STEED, J. W.; ATWOOD, J. L. **Supramolecular Chemistry**, ; Jhon Wiley & Sons. **Inc.: West Sussex, UK**, 2009.
39. LI, Dong-Qing; LIU, Xing; ZHOU, Jian. Two novel extended lead (II) coordination polymers generated from bridging Schiff-base ligands. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, n. 4, p. 367-371, 2008.

40. STEEL, Peter J. Aromatic nitrogen heterocycles as bridging ligands; a survey. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 106, p. 227-265, 1990.
41. YAMADA, Teppei et al. Designer coordination polymers: dimensional crossover architectures and proton conduction. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 16, p. 6655-6669, 2013.
42. COLACIO, Enrique et al. Structural and magnetic studies of a syn-anti carboxylate-bridged helix-like chain copper (II) complex. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 5, p. 774-778, 1992.
43. MCCLEVERTY, Jon A.; WARD, Michael D. The role of bridging ligands in controlling electronic and magnetic properties in polynuclear complexes. **Accounts of chemical research**, v. 31, n. 12, p. 842-851, 1998.
44. Joule, J. A.; Mills, K.; Smith, G. F.; *Heterocyclic Chemistry*, 3rd ed., Chapman & Hall: London, 1995, cap. 22.
45. SAUERESSIG, Silvia et al. Synergistic effect of pyrazoles derivatives and doxorubicin in claudin-low breast cancer subtype. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 98, p. 390-398, 2018.
46. MERT, Samet et al. Synthesis, structure–activity relationships, and in vitro antibacterial and antifungal activity evaluations of novel pyrazole carboxylic and dicarboxylic acid derivatives. **European journal of medicinal chemistry**, v. 78, p. 86-96, 2014.
47. HALCROW, M. A. Pyrazoles and pyrazolides—flexible synthons in selfassembly. **Dalton Transactions**, n. 12, p. 2059-2073, 2009.
48. GODOY NETTO, Adelino Vieira de; FREM, Regina Célia Galvão; MAURO, Antonio Eduardo. A química supramolecular de complexos pirazólicos. **Química Nova**, p. 1208-1217, 2008.

49. OLGUÍN, Juan; BROOKER, Sally. Spin crossover active iron (II) complexes of selected pyrazole-pyridine/pyrazine ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 1-2, p. 203-240, 2011.
50. TROFIMENKO, S. The coordination chemistry of pyrazole-derived ligands. **Progress in inorganic chemistry**, p. 115-210, 1986.
51. SANTOS, Igor F. et al. Synthesis, crystal structure and magnetism of three novel copper (II) complexes with pyrazole-based ligands. **Journal of Molecular Structure**, v. 1011, p. 99-104, 2012.
52. JIAN, Fang Fang et al. In situ synthesis of (5-phenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic acid) metal complexes and their stable supramolecular microporous frameworks. **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, n. 11, p. 4219-4225, 2009.
53. LIU, Jian-Qiang et al. Different interpenetrated coordination polymers based on flexible dicarboxylate ligands: topological diversity and magnetism. **CrystEngComm**, v. 16, n. 15, p. 3103-3112, 2014.
54. GERKEN, M. Introduction to magnetochemistry, lecture notes, Poglavlje 7, str. 67-70, 2004.
55. BUSCHOW, K. H. J. New developments in hard magnetic materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 54, n. 9, p. 1123, 1991.
56. KAHN, Olivier. Molecular magnetism. **VCH Publishers, Inc.(USA)**, 1993., p. 393, 1993.
57. HERNANDO, Antonio et al. Giant magnetic anisotropy at the nanoscale: overcoming the superparamagnetic limit. **Physical Review B**, v. 74, n. 5, p. 052403, 2006.
58. BENELLI, Cristiano; GATTESCHI, Dante. **Introduction to molecular magnetism: From transition metals to lanthanides**. John Wiley & Sons, p.6-9, 2015.

59. KINOSHITA, Minoru. π -Electron ferromagnetism of a purely organic radical crystal. **Proceedings of the Japan Academy, Series B**, v. 80, n. 2, p. 41-53, 2004.
60. DEUMAL, Mercè et al. Structure–Magnetism Relationships in α -Nitronyl Nitroxide Radicals. **Chemistry–A European Journal**, v. 5, n. 5, p. 1631-1642, 1999.
61. CORONADO, Eugenio et al. (Ed.). **Molecular magnetism: from molecular assemblies to the devices**. Springer Science & Business Media, 2013.
62. MORIN, B. G. et al. Complex ac susceptibility studies of the disordered molecular based magnets V (TCNE) x: Role of spinless solvent. **Journal of applied physics**, v. 73, n. 10, p. 5648-5650, 1993.
63. STUMPF, Humberto O. et al. A molecular-based magnet with a fully interlocked three-dimensional structure. **Science**, v. 261, n. 5120, p. 447-449, 1993.
64. AKO, Ayuk M. et al. A ferromagnetically coupled Mn₁₉ aggregate with a record S = 83/2 ground spin state. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 30, p. 4926-4929, 2006.
65. WU, Yuewei et al. Modulation of the magnetic anisotropy of octahedral cobalt (ii) single-ion magnets by fine-tuning the axial coordination microenvironment. **Inorganic Chemistry Frontiers**, 2019.
66. GÓMEZ-COCA, Silvia et al. Large magnetic anisotropy in mononuclear metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 289, p. 379-392, 2015.
67. ZHU, F. Q. et al. Magnetic bistability and controllable reversal of asymmetric ferromagnetic nanorings. **Physical review letters**, v. 96, n. 2, p. 027205, 2006.
68. HU, Zhao-Bo et al. Important Role of Intermolecular Interaction in Cobalt (II) Single-Ion Magnet from Single Slow Relaxation to Double Slow Relaxation. **Inorganic chemistry**, v. 57, n. 17, p. 10761-10767, 2018.

69. LIS, T. Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 36, n. 9, p. 2042-2046, 1980.
70. SESSOLI, Roberta et al. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. **Nature**, v. 365, n. 6442, p. 141, 1993.
71. ESCALERA-MORENO, Luis et al. Spin states, vibrations and spin relaxation in molecular nanomagnets and spin qubits: a critical perspective. **Chemical science**, v. 9, n. 13, p. 3265-3275, 2018.
72. MILIOS, Constantinos J. et al. A record anisotropy barrier for a single-molecule magnet. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 10, p. 2754-2755, 2007.
73. PRESCIMONE, Alessandro et al. [Mn₆] under pressure: a combined crystallographic and magnetic study. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 15, p. 2828-2831, 2008.
74. WALDMANN, Oliver. A criterion for the anisotropy barrier in single-molecule magnets. **Inorganic chemistry**, v. 46, n. 24, p. 10035-10037, 2007.
75. NEESE, Frank; PANTAZIS, Dimitrios A. What is not required to make a single molecule magnet. **Faraday discussions**, v. 148, p. 229-238, 2011.
76. GOODWIN, Conrad AP et al. Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium. **Nature**, v. 548, n. 7668, p. 439, 2017.
77. YAO, Xiao-Nan et al. Two-coordinate Co (II) imido complexes as outstanding single-molecule magnets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 1, p. 373-380, 2016.
78. RECHKEMMER, Yvonne et al. A four-coordinate cobalt (II) single-ion magnet with coercivity and a very high energy barrier. **Nature communications**, v. 7, p. 10467, 2016.

79. ISHIKAWA, Ryuta et al. Slow relaxation of the magnetization of an MnIII single ion. **Inorganic chemistry**, v. 52, n. 15, p. 8300-8302, 2013.
80. ZADROZNY, Joseph M. et al. Magnetic blocking in a linear iron (I) complex. **Nature chemistry**, v. 5, n. 7, p. 577, 2013.
81. ZADROZNY, Joseph M. et al. Slow magnetization dynamics in a series of two-coordinate iron (II) complexes. **Chemical Science**, v. 4, n. 1, p. 125-138, 2013.
82. ZHU, Yuan-Yuan et al. A family of CoII/CoIII single-ion magnets with zero-field slow magnetic relaxation: fine tuning of energy barrier by remote substituent and counter cation. **Inorganic chemistry**, v. 54, n. 11, p. 5475-5486, 2015.
83. SHAO, Feng et al. Structural dependence of the ising-type magnetic anisotropy and of the relaxation time in mononuclear trigonal bipyramidal Co (II) single molecule magnets. **Inorganic chemistry**, v. 56, n. 3, p. 1104-1111, 2017.
84. DING, Mei et al. A low spin manganese (IV) nitride single molecule magnet. **Chemical science**, v. 7, n. 9, p. 6132-6140, 2016.
85. PASCUAL-ÁLVAREZ, Alejandro et al. Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in a Mononuclear Manganese (III)-Porphyrin Complex. **Chemistry—A European Journal**, v. 21, n. 48, p. 17299-17307, 2015.
86. LIN, Weiquan et al. Field-induced slow magnetic relaxation in the Ni (I) complexes [NiCl (PPh₃)₂]·C₄H₈O and [Ni (N (SiMe₃)₂)(PPh₃)₂]. **Inorganic chemistry**, v. 55, n. 5, p. 2091-2100, 2016.
87. MIKLOVIČ, Jozef et al. A mononuclear Ni (II) complex: a field induced single-molecule magnet showing two slow relaxation processes. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 28, p. 12484-12487, 2015.

88. STETSIUK, Oleh et al. Mononuclear and One-Dimensional Cobalt (II) Complexes with the 3, 6-Bis (picolylamino)-1, 2, 4, 5-tetrazine Ligand. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2018, n. 3-4, p. 449-457, 2018.
89. SHEAR, Gavin; HACHEY, Michel. Preparing 2D NMR Data for Mixture Analyses Using Multivariate Curve Resolution in UV-IR Manager SIMPLISMA.
90. CLARIDGE, Tim. Software review of MNova: NMR data processing, analysis, and prediction software. 2009.
91. BRUKER (2007). APEX2 v2014.5-0. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA
92. BRUKER (2013). SAINT v8.34A. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA
93. SHELDRIK, G. M., SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, 1996.
94. SHELDRIK, G. M., Crystal structure refinement with SHELXL, Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 71, 3–8, 2015.
95. MACRAE, C. F., BRUNO, I. J., CHISHOLM, J. A., EDGINGTON, P. R., PIDCOCK M., RODRIGUEZ-MONGE, E., L., STREEK, R. T., J. WOOD, V. P. A., WOOD, Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures, J. Appl. Cryst., 2008, 41, 466–470.
96. NEESE, Frank et al. ORCA-an ab initio. **Density Functional and Semiempirical Program Package, Version**, v. 2, n. 1, 2008.
97. PETERSEN, Eric F. et al. UCSF Chimera—a visualization system for exploratory research and analysis. **Journal of computational chemistry**, v. 25, n. 13, p. 1605-1612, 2004.

98. STOLL, Stefan; SCHWEIGER, Arthur. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. **Journal of magnetic resonance**, v. 178, n. 1, p. 42-55, 2006.
99. AGGARWAL, R.; KUMAR, V.; BANSAL, A.; SANZ, D.; CLARAMUT, R. M.; [et al.]. Multi-component solvent-free versus stepwise solvent mediated reactions: Regiospecific formation of 6-trifluoromethyl and 4-trifluoromethyl-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridines, **Journal of Fluorine Chemistry**. V, 140, p. 31-37, 2012.
100. ZIA-UR-REHMAN, Muhammad et al. 5-Amino-1-phenyl-1H-pyrazole-4-carboxylic acid. **Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online**, v. 64, n. 7, p. o1312-o1313, 2008.
101. HERGOLD-BRUNDIĆ, A. et al. Metal complexes with pyrazole-derived ligands Part I. Synthesis and crystal structures of 3-amino-4-acetyl-5-methylpyrazole (L) and of the tetrahedral complexes $ZnL_2(NO_3)_2$ (II) and ML_2Cl_2 (M= Cu (II), Hg (II)). **Inorganica chimica acta**, v. 188, n. 2, p. 151-158, 1991.
102. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric identification of organic compound*. 7^a. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, v., 2005.
103. KRISHNAKUMAR, V.; JAYAMANI, N.; MATHAMMAL, R. Molecular structure, vibrational spectral studies of pyrazole and 3, 5-dimethyl pyrazole based on density functional calculations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 79, n. 5, p. 1959-1968, 2011.
104. ZORDOK, Wael Abd-allah et al. Synthesis, Spectral, X-Ray Diffraction, DFT, and Nematicidal Activity of Mixed Ligand Complexes of Ethyl 2-(2-Hydroxybenzylidene)-Hydrazine Carboxylate and 1, 10-Phenanthroline with Some Transition Metals. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 64, n. 12, p. 1478-1495, 2017.

105. GÜMÜŞ, Mehmet et al. Spectroscopic (FT-IR, Laser-Raman and NMR) and conformational analysis on novel pyrazole β -keto ester compound. **Journal of Molecular Structure**, v. 1167, p. 280-293, 2018.
106. SILVA, Thais B. et al. Design, synthesis and anti-P. falciparum activity of pyrazolopyridine–sulfonamide derivatives. **Bioorganic & medicinal chemistry**, v. 24, n. 18, p. 4492-4498, 2016.
107. HE, Kunlun et al. Synthesis and characterization of a novel heterocycle: 1-Substituted-4-arylamethylene-6-arylpyrazolo [5, 4-d]-1, 3-oxazine. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 45, n. 2, p. 365-369, 2008.
108. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. L.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.; *Introdução à espectroscopia*. 4a. ed: CENGAGE Learning, 2010.
109. ABDEL-LATIF, S. A.; MOUSTAFA, H. Synthesis, spectroscopic properties, density functional theory calculations and nonlinear optical properties of novel complexes of 5-hydroxy-4,7-dimethyl-6-(phenylazo) coumarin with Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) metal ions. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 32, n. 4, 2018.
110. ABDEL-LATIF, S. A.; MOUSTAFA, H. Synthesis, spectroscopic properties, density functional theory calculations and nonlinear optical properties of novel complexes of 5-hydroxy-4,7-dimethyl-6-(phenylazo) coumarin with Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) metal ions. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 32, n. 4, 2018.
111. SRIDHAR, Radhakrishnan et al. Design, synthesis and anti-microbial activity of 1H-pyrazole carboxylates. **Bioorganic & medicinal chemistry letters**, v. 14, n. 24, p. 6035-6040, 2004.
112. HUNTER, Christopher A. et al. Aromatic interactions. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 5, p. 651-669, 2001.

113. LARKIN, P. **Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation**. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 2011.
114. SUTTON, Catherine CR; DA SILVA, Gabriel; FRANKS, George V. Modeling the IR spectra of aqueous metal carboxylate complexes: Correlation between bonding geometry and stretching mode wavenumber shifts. **Chemistry—A European Journal**, v. 21, n. 18, p. 6801-6805, 2015.
115. HACKETT, John C. **Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View**. 2010.
116. PARR, Robert G.; YANG, Weitao. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 14, p. 4049-4050, 1984.
117. JONES, Chris J. **d-and f-Block Chemistry**. 2001.
118. DHERS, Sebastien; FELTHAM, Humphrey LC; BROOKER, Sally. A toolbox of building blocks, linkers and crystallisation methods used to generate single-chain magnets. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 296, p. 24-44, 2015.
119. PAPAGEORGIOU, Sergios K. et al. Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. **Carbohydrate research**, v. 345, n. 4, p. 469-473, 2010.
120. PALACIOS, E. G.; JUÁREZ-LÓPEZ, G.; MONHEMIUS, A. J. Infrared spectroscopy of metal carboxylates: II. Analysis of Fe (III), Ni and Zn carboxylate solutions. **Hydrometallurgy**, v. 72, n. 1-2, p. 139-148, 2004.
121. NAKAMOTO, Kazuo. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. **Handbook of Vibrational Spectroscopy**, 2006, p 65.

122. CHAWLA, S. K. et al. Syntheses and crystal structures of three novel Cu (II) coordination polymers of different dimensionality constructed from Cu (II) carboxylates (carboxylate= malonate (mal), 2 acetate (ac), fumarate (fum)) and conformationally flexible 1, 4-bis (imidazole-1-yl-methylene) benzene (IX). **Polyhedron**, v. 23, n. 18, p. 3007-3019, 2004.
123. DAS, Kuheli et al. Structural elucidation, EPR and magnetic property of a Co (III) complex salt incorporating 4, 4'-bipyridine and 5-sulfoisophthalate. **Journal of Molecular Structure**, v. 1151, p. 198-203, 2018.
124. XIAO, Hong-Ping et al. Hydrothermal Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a Three-dimensional Polymeric NiII Complex, [Ni (bpp)(NIP)(H₂O)]_n (bpp= 1, 3-di (4-pyridyl) propane, NIP= 5-nitroisophthalate). **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 631, n. 15, p. 2976-2978, 2005.
125. DOJER, Brina et al. Three new cobalt (II) carboxylates with 2-, 3-and 4-aminopyridine: syntheses, structures and magnetic properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 383, p. 98-104, 2012.
126. BERSUKER, Isaac. **The Jahn-Teller effect and vibronic interactions in modern chemistry**. Springer Science & Business Media, 2013.
127. MURRIE, Mark. Cobalt (II) single-molecule magnets. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 6, p. 1986-1995, 2010.
128. TITIŠ, Ján; BOČA, Roman. Magnetostructural d correlations in hexacoordinated cobalt (II) complexes. **Inorganic chemistry**, v. 50, n. 22, p. 11838-11845, 2011.
129. WU, Dayu et al. Tuning transverse anisotropy in CoIII–CoII–CoIII mixed-valence complex toward slow magnetic relaxation. **Inorganic chemistry**, v. 52, n. 19, p. 10976-10982, 2013.

130. AZUAH, Richard Tumanjong et al. DAVE: a comprehensive software suite for the reduction, visualization, and analysis of low energy neutron spectroscopic data. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 114, n. 6, p. 341, 2009.
131. JIANG, Shang-Da et al. Series of lanthanide organometallic single-ion magnets. **Inorganic chemistry**, v. 51, n. 5, p. 3079-3087, 2012.
132. SHI, Le et al. Syntheses, structures, and magnetic properties of three two-dimensional cobalt (ii) single-ion magnets with a Co II N 4 X 2 octahedral geometry. **CrystEngComm**, 2019.
133. ZHU, Yuan-Yuan et al. Zero-field slow magnetic relaxation from single Co (II) ion: a transition metal single-molecule magnet with high anisotropy barrier. **Chemical Science**, v. 4, n. 4, p. 1802-1806, 2013.
134. ŚWITLICKA-OLSZEWSKA, Anna et al. Single-ion magnet behaviour in mononuclear and two-dimensional dicyanamide-containing cobalt (II) complexes. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 25, p. 10181-10193, 2016.
135. KONG, Jiao-Jiao et al. From mononuclear to two-dimensional cobalt (ii) complexes based on a mixed benzimidazole–dicarboxylate strategy: syntheses, structures, and magnetic properties. **CrystEngComm**, v. 21, n. 4, p. 749-757, 2019.
136. LIU, Xiangyu et al. Single-Ion-Magnet Behavior in a Two-dimensional coordination polymer constructed from CoII nodes and a pyridylhydrazone derivative. **Inorganic chemistry**, v. 54, n. 18, p. 8884-8886, 2015.
137. ZHU, Yuan-Yuan et al. Cobalt (II) coordination polymer exhibiting single-ion-magnet-type field-induced slow relaxation behavior. **Inorganic chemistry**, v. 54, n. 8, p. 3716-3718, 2015.
138. LIU, Xiangyu et al. One-dimensional cobalt (II) coordination polymer featuring single-ion-magnet-type field-induced slow magnetic relaxation. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 12, p. 9612-9619, 2018.

139. GARRIBBA, Eugenio; MICERA, Giovanni. The determination of the geometry of Cu (II) complexes: an EPR spectroscopy experiment. **Journal of chemical education**, v. 83, n. 8, p. 1229, 2006.
140. GASNIER, Aurélien et al. Soluble heterometallic coordination polymers based on a bis-terpyridine-functionalized dioxocyclam ligand. **Inorganic chemistry**, v. 49, n. 6, p. 2592-2599, 2009.
141. DATTA, Amitabha et al. A new Cu (II) three-dimensional network with 4, 4'-oxybis benzoic acid: structural diversity, EPR, and magnetism. **Structural Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 553-561, 2018.
142. DAS, Kuheli et al. EPR interpretation, magnetism and biological study of a Cu (II) dinuclear complex assisted by a schiff base precursor. **JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 22, n. 4, p. 481-495, 2017.
143. LI, Liangbin et al. Reexamining the egg-box model in calcium– alginate gels with X-ray diffraction. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 2, p. 464-468, 2007.
144. PAPAGEORGIOU, Sergios K. et al. Metal–carboxylate interactions in metal–alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. **Carbohydrate research**, v. 345, n. 4, p. 469-473, 2010.
145. CARLUCCI, Lucia et al. Crystal engineering of coordination polymers and architectures using the [Cu (2, 2'-bipy)]²⁺ molecular corner as building block (bipy= 2, 2'-bipyridyl). **CrystEngComm**, v. 2, n. 29, p. 154-163, 2000.
146. ZHENG, Fa-Kun et al. Copper (II), nickel (II) and cobalt (II) complexes of 4-cyanobenzonic acid: syntheses, crystal structures and spectral properties. **Journal of molecular structure**, v. 740, n. 1, p. 147-151, 2005.

147. LIU, Jian-Qiang et al. Different interpenetrated coordination polymers based on flexible dicarboxylate ligands: topological diversity and magnetism. **CrystEngComm**, v. 16, n. 15, p. 3103-3112, 2014.
148. SHIMPI, Manishkumar R.; GIRI, Lopamudra; PEDIREDDI, Venkateswara Rao. Preparation and Structure Analysis of Three New Copper Complexes of Mellitic Acid With 4, 4'-Bipyridine and 1, 3-bis (4-pyridyl) Propane. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 3, p. 855-858, 2018
149. O'BRIEN, Eimear C. et al. Metal complexes of salicylhydroxamic acid (H₂Sha), anthranilic hydroxamic acid and benzohydroxamic acid. Crystal and molecular structure of [Cu(phen)₂(Cl)] Cl· H₂Sha, a model for a peroxidase-inhibitor complex. **Journal of inorganic biochemistry**, v. 79, n. 1, p. 47-51, 2000.

8. ANEXO

8.1. Espectros na região do infravermelho

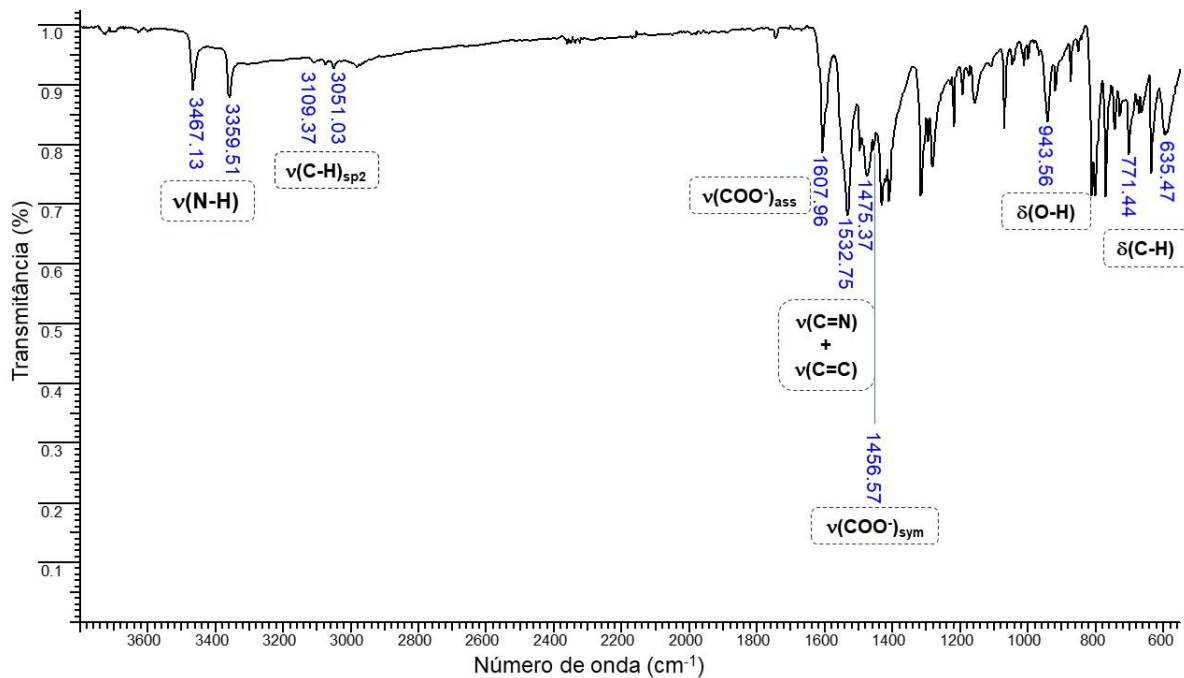


Figura 50- Espectro de infravermelho do complexo **1** exibido na faixa de 3800-550 cm⁻¹ com destaque para as principais bandas.

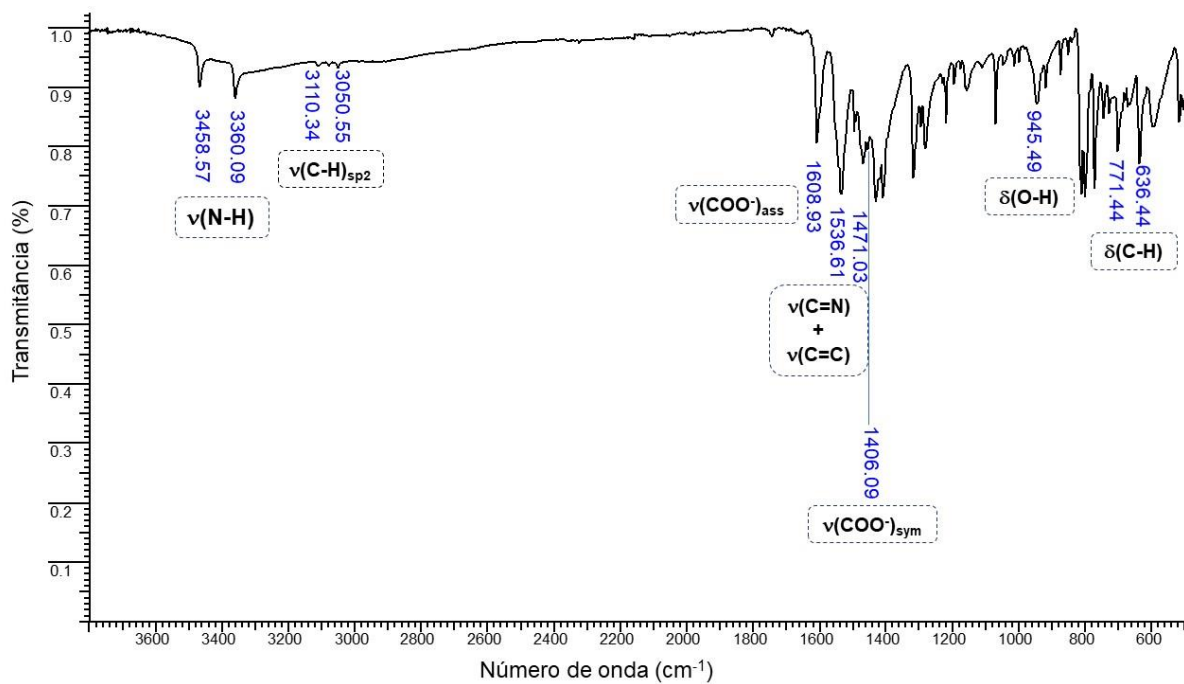


Figura 51 - Espectro de infravermelho do complexo **2** exibido na faixa de 3800-550 cm⁻¹ com destaque para as principais bandas.

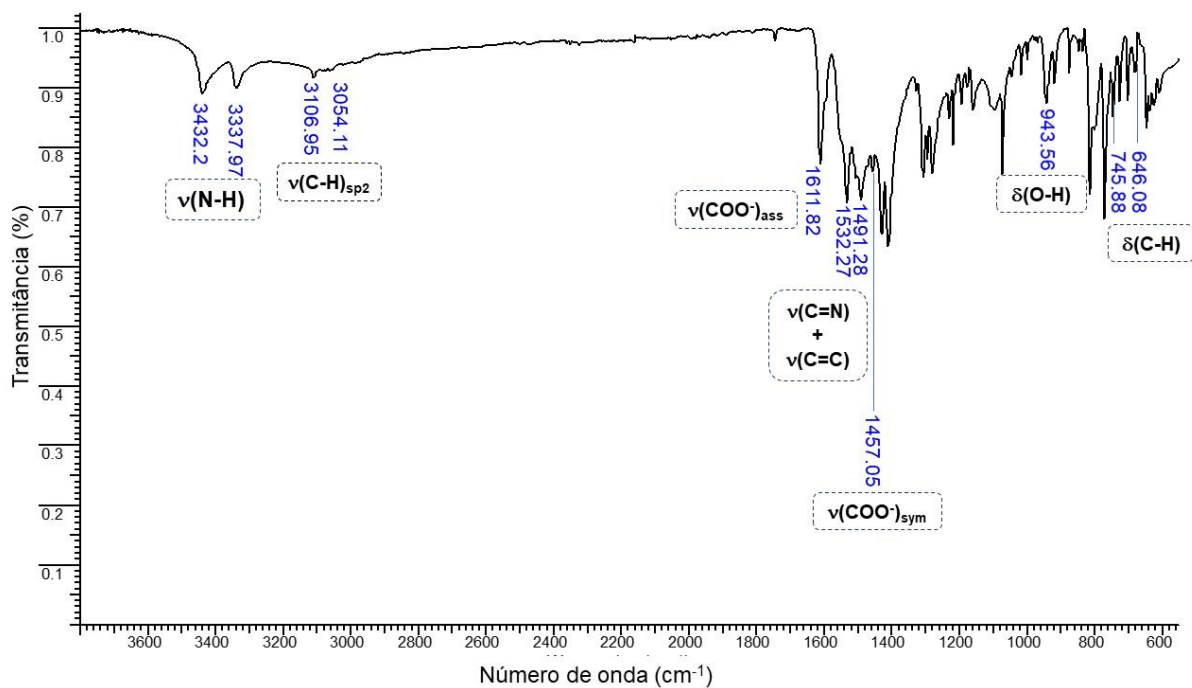


Figura 52- Espectro de infravermelho do complexo **3** exibido na faixa de 3800-550 cm⁻¹ com destaque para as principais bandas.

8.2. Elipsoides térmicos

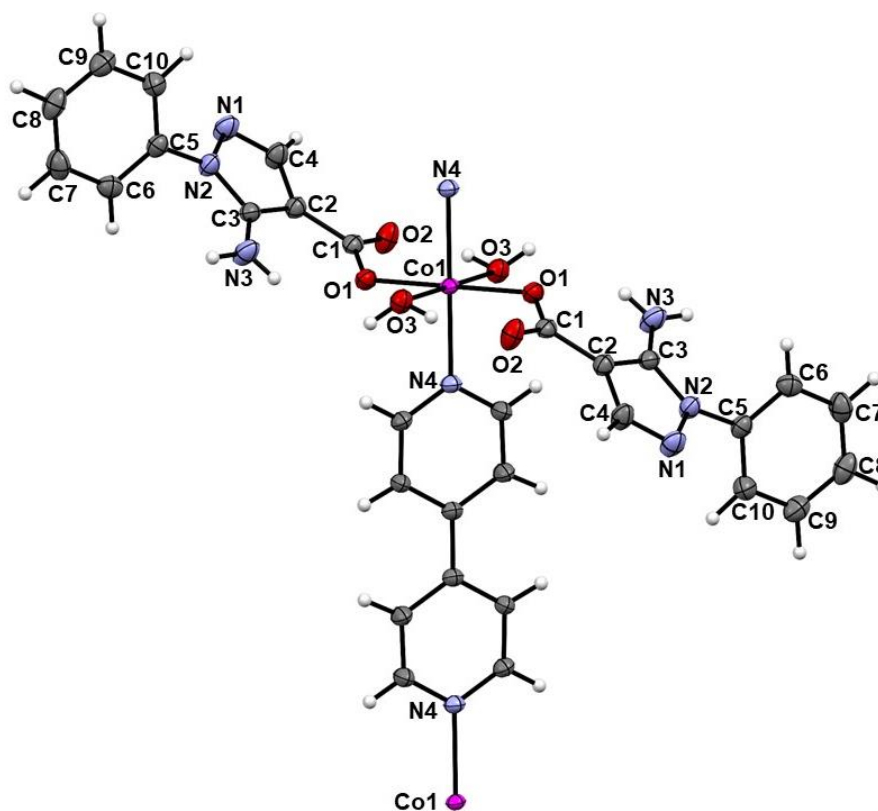


Figura 53- Fragmento da estrutura molecular do composto **1**. Elipsoides a 50% de probabilidade.

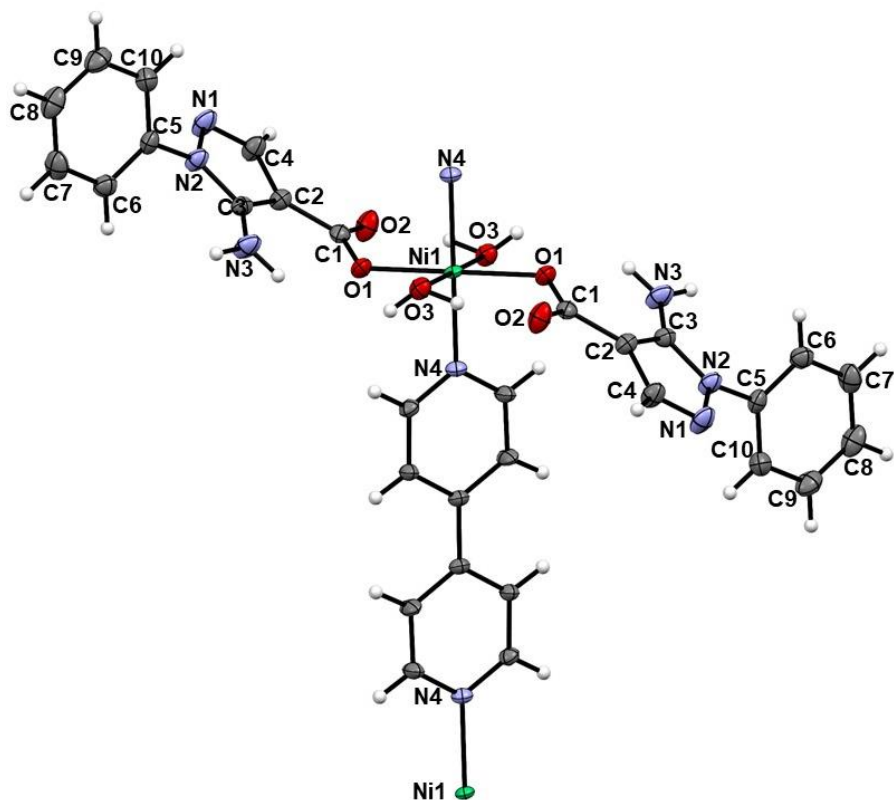


Figura 54- Fragmento da estrutura molecular do composto 2. Elipsoides a 50% de probabilidade.

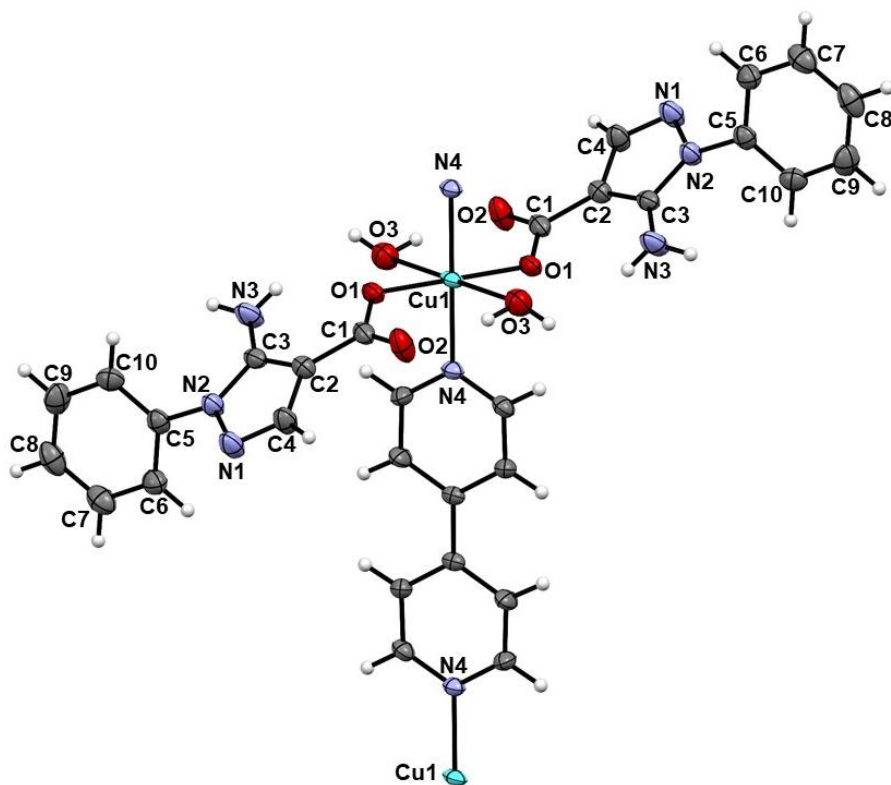


Figura 55- Fragmento da estrutura molecular do composto 3. Elipsoides a 50% de probabilidade.

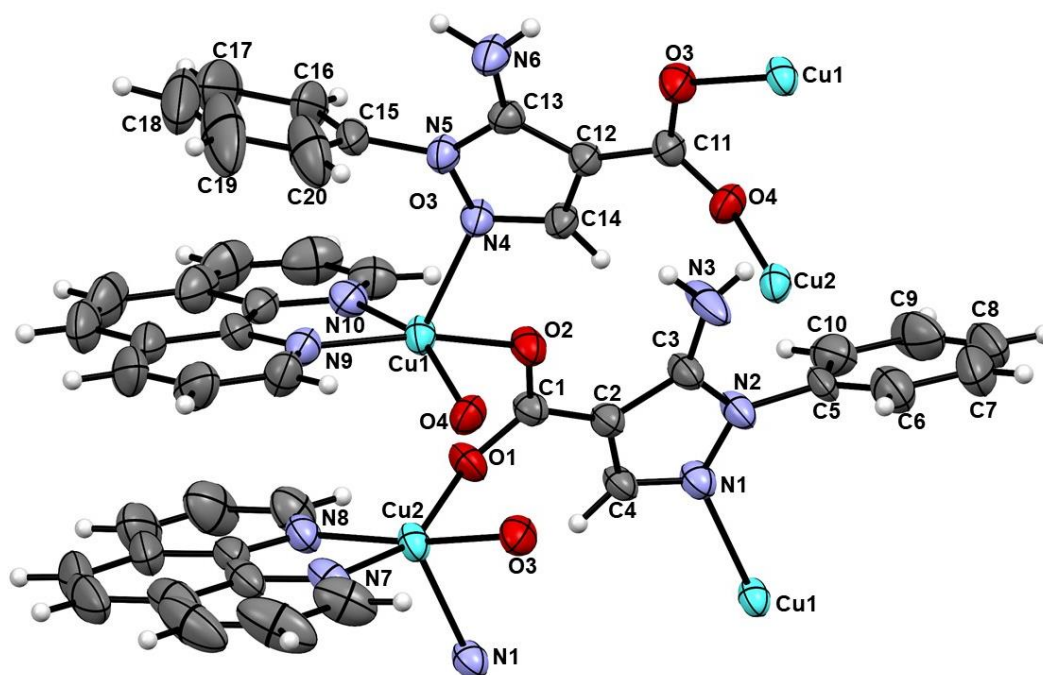


Figura 56- Fragmento da estrutura molecular do composto **4**. Elipsóides a 50% de probabilidade. Moléculas de solvente de cristalização e contra-íons foram omitidas para facilitar a visualização.

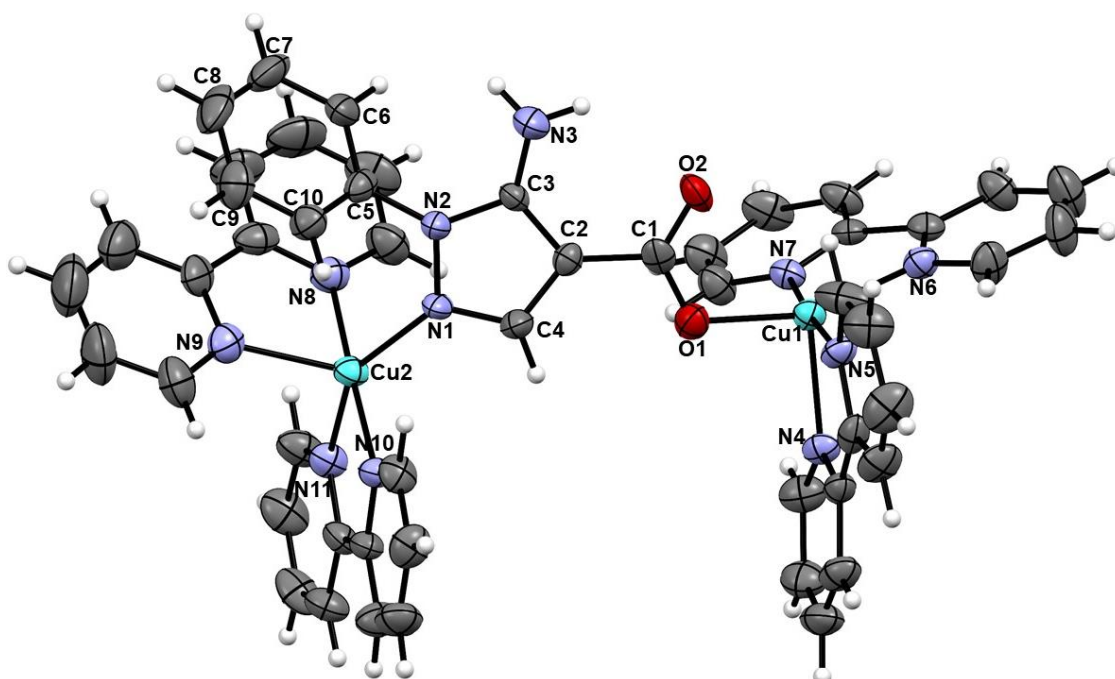


Figura 57- Fragmento da estrutura molecular do composto **5**. Elipsóides a 50% de probabilidade. Moléculas de solvente de cristalização e contra-íons foram omitidas para facilitar a visualização.

8.3 Dados cristalográficos

Tabela 16-Dados da estrutura cristalina, da coleta e do refinamento do composto **EL**.

Dados	EL
Fórmula química	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₂
Massa molar / g.mol ⁻¹	231,25
Sistema cristalino	Monoclínico
<i>a</i> /Å	10,2977(8) Å
<i>b</i> /Å	10,2257(7) Å
<i>c</i> /Å	11,4092(9) Å
<i>α</i> /°	90°
<i>β</i> /°	102,116(3)°
<i>γ</i> /°	90°
Volume da célula unitária/Å ³	1174,64 Å ³
Temperatura/K	273(2)
Grupo de espaço	P 2 ₁ /c
<i>Z</i>	4
Tipo de radiação	MoK α
Coefficiente de absorção, μ/mm^{-1}	0,092
Reflexões medidas	18284
Reflexões independentes	2157
<i>R</i> _{int.}	0,0423
Valor final de <i>R</i> _I (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0,0384
Valor final <i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0,0956
Valor final de <i>R</i> _I	0,0548
Valor final <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,1096
Ajuste sobre <i>F</i> ²	1,066

Tabela 17- Dados da estrutura cristalográfica, da coleta e do refinamento do composto **1-3**.

Dados	1	2	3
Fórmula química	C ₁₅ H ₁₄ Co ₁ N ₄ O ₃	C ₃₀ H ₂₈ N ₈ NiO ₆	C ₁₅ H ₁₄ Cu ₁ N ₄ O ₃
Massa	327,77	330,07	330,07
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclinico	Monoclinico
<i>a</i> /Å	11,3657(4)	11,2643(5)	11,0701(10)
<i>b</i> /Å	12,7495(9)	12,6340(5)	13,0897(17)
<i>c</i> /Å	9,6614(4)	9,7022(4)	9,7390(11)
α /°	90	90	90
β /°	97.1490(10)	96.988(2)	98.364(4)
γ /°	90	90	90
Volume/Å ³	1389,12(12)	1370,49(10)	1396,2(3)
Temperatura	295(2) K	293(2) K	296(2) K
Grupo de espaço	P 21/c	P 21/c	P 21/c
<i>Z</i>	4	4	4
Tipo de radiação	MoK α	MoK α	MoK α
Coefficiente de absorção,	0.680 μ /mm ⁻¹	0.771 μ /mm ⁻¹	0.844 μ /mm ⁻¹
Reflexões medidas	7369	41141	4413
Reflexões independentes	2534	2597	2467
<i>R</i> _{int.}	0,0338	0,0539	0,0322
Valor final de <i>R</i> _{<i>I</i>} (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0,0295	0,0321	0,0401
Valor final <i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0,0698	0,0688	0,0891
Valor final de <i>R</i> _{<i>I</i>}	0,0413	0,0388	0,0586
Valor final <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,0747	0,0712	0,0983
Ajuste sobre <i>F</i> ²	1,048	1,119	1,058

Tabela 18- Dados da estrutura cristalográfica, da coleta e do refinamento do composto **4**.

Dados	4
Fórmula química	C ₄₄ H ₃₈ Cl ₂ Cu ₂ N ₁₀ O ₁₅
Massa	1144,82
Sistema cristalino	Triclinic
<i>a</i> /Å	11,8794(6)
<i>b</i> /Å	12,7503(6)
<i>c</i> /Å	17,9173(9)
<i>α</i> /°	82,488(2)
<i>β</i> /°	77,818(2)
<i>γ</i> /°	62,453(2)
Volume da célula unitária/Å ³	2350.3(2)
Temperatura/K	296(2)
Grupo de espaço	P -1
<i>Z</i>	2
Tipo de radiação	MoK α
Coefficiente de absorção, μ/mm^{-1}	1,100
₁	
Reflexões medidas	28506
Reflexões independentes	9584
<i>R</i> _{int.}	0,1454
Valor final de <i>R</i> ₁ (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0,0771
Valor final <i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0,1877
Valor final de <i>R</i> ₁	0,1025
Valor final <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,2235
Ajuste sobre <i>F</i> ²	1,063

Tabela 19- Dados da estrutura cristalográfica, da coleta e do refinamento do composto **5**.

Dados	5
Fórmula química	C ₅₉ H ₄₆ C ₁₃ Cu ₂ N ₉ O ₅
Massa	1194.48
Sistema cristalino	Triclinic
<i>a</i> /Å	8,7515(9)
<i>b</i> /Å	15,1524(18)
<i>c</i> /Å	21,067(2)
α /º	94,298(4)
β /º	97,030(3)
γ /º	102,020(3)
Volume da célula unitária/Å ³	2697,3(5)
Temperatura/K	296(2)
Grupo de espaço	P -1
<i>Z</i>	2
Tipo de radiação	MoK α
Coefficiente de absorção, μ /mm ⁻¹	0,997
Reflexões medidas	39192
Reflexões independentes	9506
<i>R</i> _{int.}	0,0855
Valor final de <i>R</i> ₁ (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0,0961
Valor final <i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0,2520
Valor final de <i>R</i> ₁	0,1298
Valor final <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,2712
Ajuste sobre <i>F</i> ²	1,123

8.5. Ângulos de ligação

Tabela 20- Principais ângulos de ligação do composto **1**

Legenda	Ângulo (°)	Legenda	Ângulo (°)
O(1)#1-Co(1)-N(4)#1	89,92(5)	N(4)#1-Co(1)-O(3)#1	89,75(5)
O(1)#1-Co(1)-N(4)	90,08(5)	O(1)-Co(1)-O(3)#1	91,48(5)
O(1)#1-Co(1)-O(3)#1	88,52(5)	N(4)-Co(1)-O(3)#1	90,25(5)

Tabela 21- Principais ângulos de ligação do composto **2**

Legenda	Ângulo (°)	Legenda	Ângulo (°)
O(1)-Ni(1)-N(4)#1	89,84(6)	N(4)#1-Ni(1)-O(3)	90,89(6)
O(1)#1-Ni(1)-N(4)#1	90,16(6)	N(4)-Ni(1)-O(3)	89,11(6)
O(1)-Ni(1)-O(3)	89,23(6)	O(1)-Ni(1)-O(3)#1	90,77(6)

Tabela 22- Principais ângulos de ligação do composto **3**

Legenda	Ângulo (°)	Legenda	Ângulo (°)
O(1)-Cu(1)-N(4)	90,07(8)	O(1)-Cu(1)-N(4)	90,07(8)
O(1)#1-Cu(1)-N(4)	89,93(8)	O(1)#1-Cu(1)-N(4)	89,93(8)
O(1)-Cu(1)-N(4)#1	89,93(8)	O(1)-Cu(1)-N(4)#1	89,93(8)

Tabela 23- Principais ângulos de ligação do composto **4**.

Legenda	Ângulo (°)	Legenda	Ângulo (°)
O(2)-Cu(2)-N(10)	167,93(15)	O(4)-Cu(2)-N(4)	91,80(14)
O(2)-Cu(2)-O(4)	90,76(15)	N(9)-Cu(2)-N(4)	109,98(16)
N(10)-Cu(2)-O(4)	88,49(16)	O(3)-Cu(1)-O(1)	90,61(15)
O(2)-Cu(2)-N(9)	93,98(17)	O(3)-Cu(1)-N(8)	172,45(16)
N(10)-Cu(2)-N(9)	82,39(17)	O(1)-Cu(1)-N(8)	87,88(16)
O(4)-Cu(2)-N(9)	157,79(15)	O(3)-Cu(1)-N(7)	96,79(18)
O(2)-Cu(2)-N(4)	88,47(14)	O(1)-Cu(1)-N(7)	156,43(18)
N(10)-Cu(2)-N(4)	103,60(15)	N(8)-Cu(1)-N(7)	81,85(19)

8.6. Comprimentos de ligações de hidrogênio

Tabela 24- Ligações de hidrogênio do composto **1** (Å)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)
C(12)-H(12)...N(1)#3	0,93(2)	2,656(19)	3,266(3)
O(3)-H(3A)...O(2)	0,83(3)	1,91(3)	2,721(2)
N(3)-H(3D)...O(1)	0,82(3)	2,29(2)	2,876(3)
O(3)-H(3B)...O(2)#4	0,82(3)	2,11(3)	2,914(2)
N(3)-H(3C)...O(3)#5	0,84(3)	2,51(3)	3,200(2)

Tabela 25- Ligações de hidrogênio do composto **2** (Å)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)
C(12)-H(12)...N(1)#3	0,93	2,69	3,262(3)
N(3)-H(3C)...O(3)#4	0,83(3)	2,49(3)	3,178(3)
N(3)-H(3D)...O(1)	0,89(3)	2,27(3)	2,862(3)
O(3)-H(3B)...O(2)#5	0,81(3)	2,16(3)	2,963(2)
O(3)-H(3A)...O(2)	0,94(4)	1,80(4)	2,703(2)

Tabela 26- Ligações de hidrogênio do composto **3** (Å)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)
C(12)-H(12)...N(1)#3	0,93	2,69	3,251(4)
O(3)-H(3A)...O(2)#1	0,80(4)	1,95(4)	2,734(4)
N(3)-H(3C)...O(1)	0,79(4)	2,29(4)	2,851(4)
N(3)-H(3D)...O(3)#4	0,87(4)	2,32(4)	3,117(4)
O(3)-H(3B)...O(2)#5	0,78(4)	2,19(4)	2,961(4)

8.7. HSQC e COSY

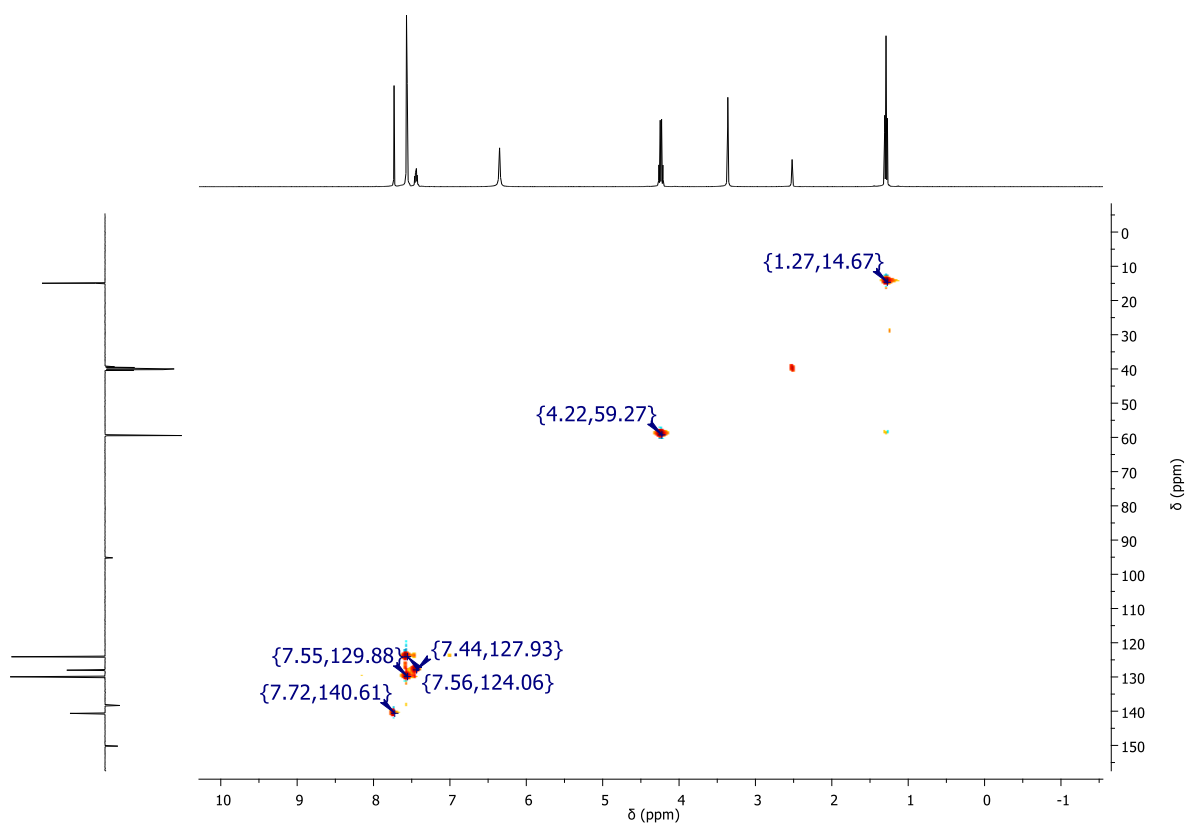


Figura 58- HSQC ($^1\text{H}\times^{13}\text{C}$) do composto EL

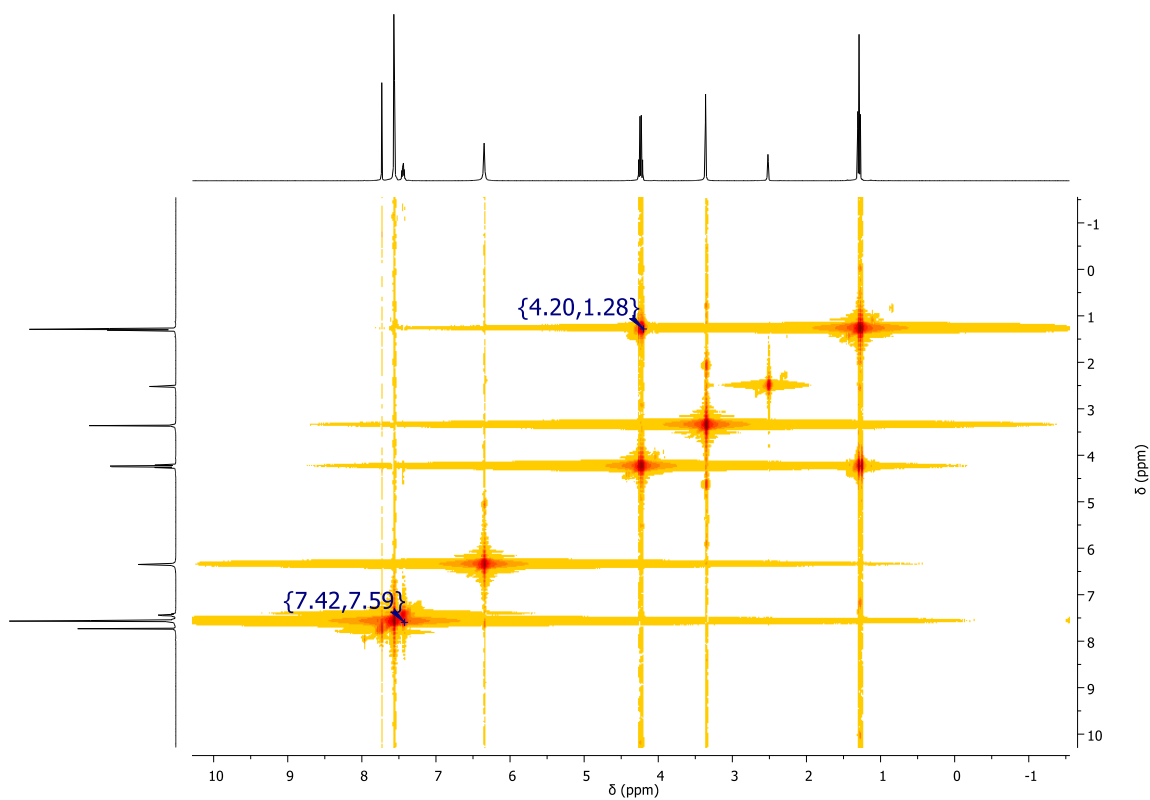


Figura 59- COSY ($^1\text{H}\times^1\text{H}$) do composto EL

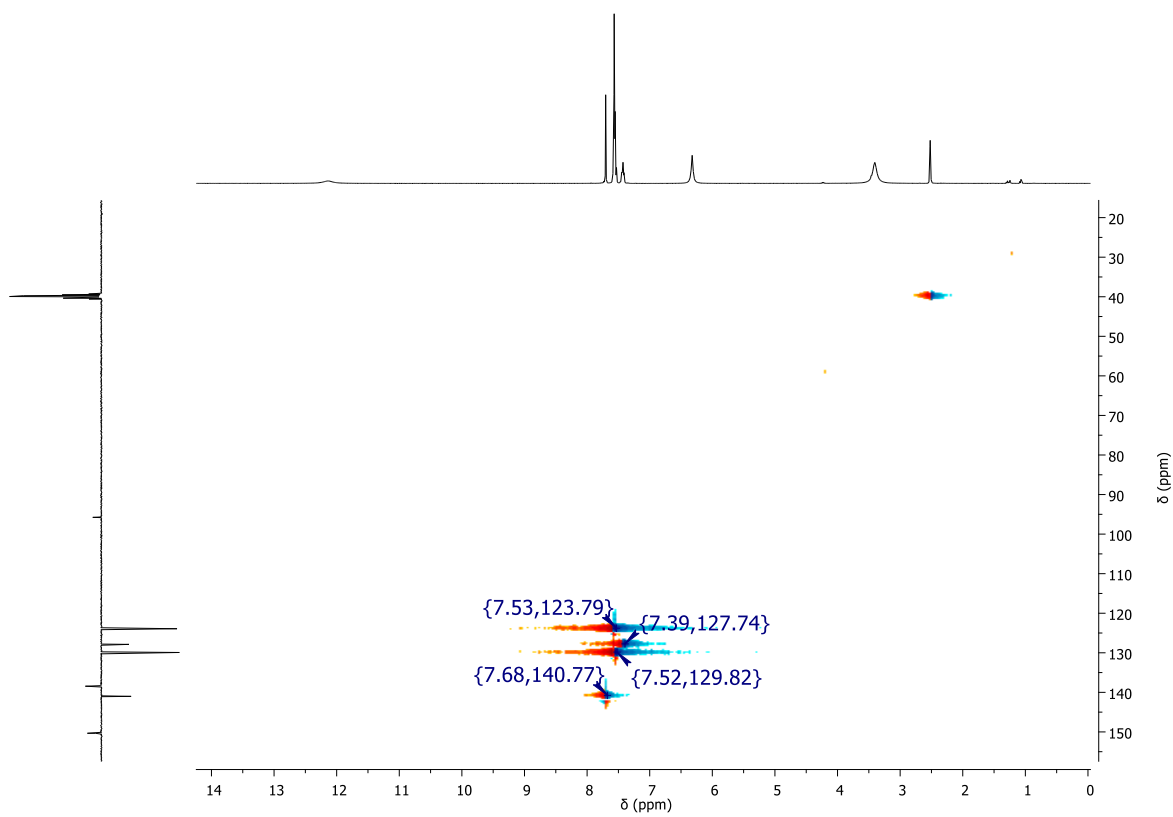


Figura 60- HSQC ($^1\text{H}\times^{13}\text{C}$) do composto **HL**

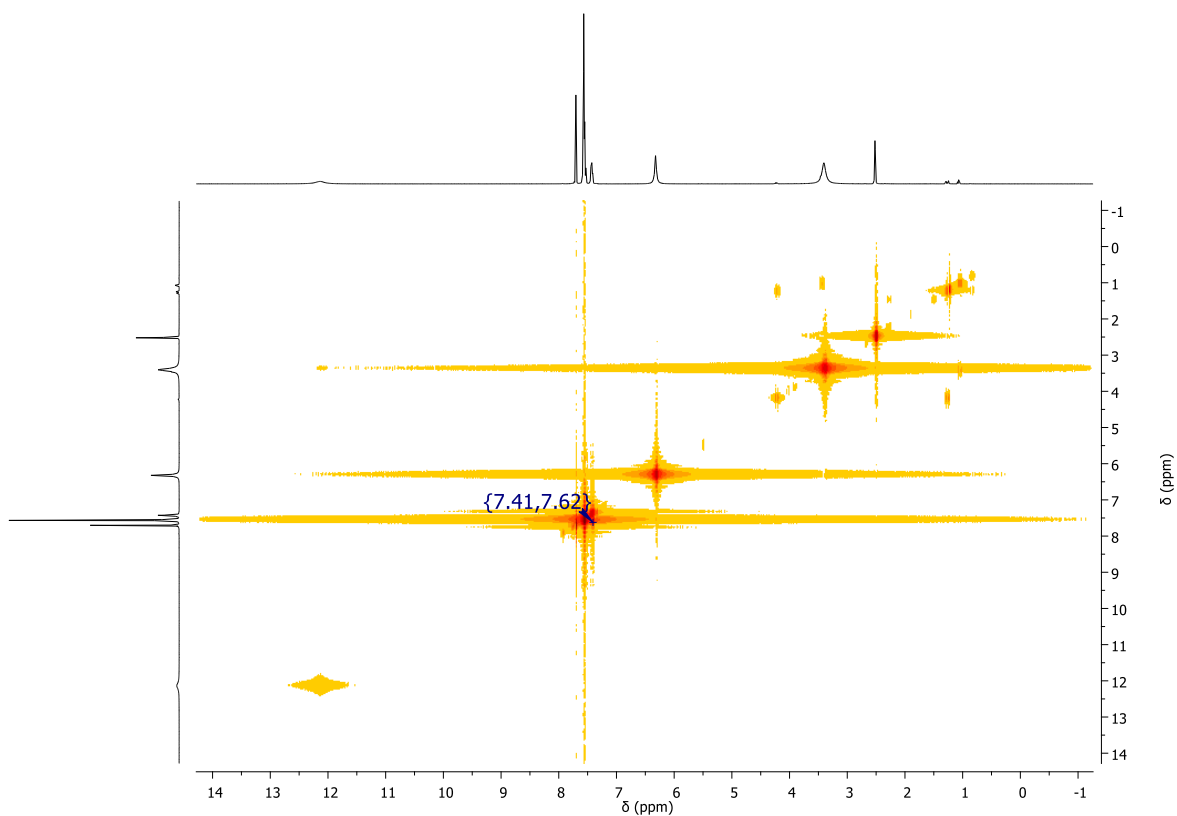


Figura 61- COSY ($^1\text{H}\times^1\text{H}$) do composto **HL**