

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas
Gerais

Isabelle Karine Vieira Gonçalves

Síntese, caracterização estrutural e físico-química de monômeros e polímeros de coordenação de cobre contendo isoftalato e ligantes do tipo *N,N*-doadores.

Minas Gerais

2020

Isabelle Karine Vieira Gonçalves

Síntese, caracterização estrutural e físico-química de monômeros e polímeros de coordenação de cobre contendo isoftalato e ligantes do tipo *N,N*-doadores.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química Inorgânica.

Área de Concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Prof.^a Priscila Pereira Silva Caldeira

Coorientador: Prof. Wallace Doti do Pim

Minas Gerais

2020

Agradecimentos

Ao longo de todo meu percurso tive o privilégio de adquirir aprendizados proporcionados pelas pessoas que cruzaram o meu caminho. Hoje, com a gratidão que trago no peito, agradeço a todos que se fizeram presentes e me apoiaram nessa caminhada.

Agradeço ao Gohonzon por iluminar o meu caminho e não deixar minha fé se abalar nos momentos de dificuldades me nutrindo com força, ânimo e crença para jamais desistir e sempre continuar lutando por meus sonhos e objetivos de vida.

Agradeço ao CEFET-MG e ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais pelo investimento e pelo ambiente propício à evolução e ao crescimento profissional. Agradeço a todos os colaboradores desse trabalho. Agradeço a minha orientadora Priscila por toda sua dedicação, empenho, paciência, resiliência e orientação. Muito obrigada por tudo, sem ela este trabalho não seria realizado. Ao meu Coorientador Wallace, por toda sua disposição, paciência e boa vontade. Pelas horas de acompanhamento e ensinamento oferecidos e pelos conselhos. Muito obrigada por sempre terem me ajudado com todo empenho e por todos conhecimentos que me proporcionaram. Obrigado por não terem deixado eu desistir e por me fazerem enxergar que todo trabalho e esforço deve ser valorizado.

Agradeço eternamente a minha família por toda cooperação, incentivo e investimento realizados em mim, sem nunca esmaecer. Principalmente à minha madrinha Adriana que sempre lutou em prol dos meus estudos e me ajudou com todos os recursos possíveis e impossíveis, a minha mãe Fernanda, por nunca deixar que ninguém me impedisse e sempre estar comigo, a minha avó Luciana que entre todas as pessoas sempre foi o meu principal alicerce, ao meu tio Tiago que exerce um papel de pai em minha vida, a minha tia Simone que me aconselhou e me tratou como filha, a minha tia Joelma por me ensinar a ter disciplina e determinação.

“A gratidão desbloqueia a abundância da vida. Ela torna o que temos em suficiente, e mais. Ela torna a negação em aceitação, caos em ordem, confusão em clareza. Ela pode transformar uma refeição em um banquete, uma casa em um lar, um estranho em um amigo. A gratidão dá sentido ao nosso passado, traz paz para hoje, e cria uma visão para o amanhã.” (Melody Beattie).

RESUMO

Os compostos de cobre apresentam grande versatilidade estrutural que é explorada neste trabalho. A reação química entre cobre(II) e os ligantes isoftalato (ipa) e 1,10-fenantrolina (phen), por duas rotas sintéticas distintas, levou a formação de dois compostos inéditos. Um composto consistiu em um polímero de coordenação, $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$, no qual o ligante ipa atua como ponte entre íons de cobre adjacentes ligando-se aos centros metálicos de forma mono e bidentada pelos grupos carboxilatos. O outro composto consistiu em dois monômeros cocristalizados, $[\text{Cu}(\text{Hipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4\cdot[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, no qual em um monômero o ligante ipa encontra-se monoprotonado necessitando do perclorato como contra-íon e no outro complexo ele encontra-se totalmente desprotonado, gerando um complexo neutro. Por outro lado, substituindo-se a phen por 2,2'-bipiridina (bpy) e seguindo as mesmas rotas sintéticas adotadas para a phen, ocorreu a formação do polímero de coordenação não-inédito, $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, como produto principal, independentemente do procedimento adotado. Curiosamente, como subproduto da reação hidrotermal para obtenção do polímero $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, foi obtido um *cluster* tetranuclear de cobre(I), $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bpy})_2]$ com apenas 37 horas de reação, enquanto na literatura sua síntese durava quatro dias. No presente trabalho obteve-se ainda o complexo $(\text{Hampy})_2[\text{CuCl}_4]$, não-inédito, onde amp_y= 2-aminopiridina. Esse composto foi obtido por uma rota sintética distinta da relatada na literatura. Os complexos obtidos nesse trabalho foram caracterizados por análise elementar, absorção atômica, espectroscopia vibracional e difração de raios X por monocristal.

Palavras chave: 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, isoftalato, cobre(II), polímero de coordenação.

Abstract

The copper compounds have great structural versatility that was explored in this work. The chemical reaction between copper (II) and isophthalate ligands (ipa) and 1,10-phenanthroline (phen), through two different synthetic routes, it led to the formation of two new compounds. One compound consisted of a coordinating polymer, $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF}\}_n$, in which the ligand ipa acts as a bridge between adjacent copper ions connecting to the metal centers in a mono and bidentate by carboxylate groups. The other compound consisted of two cocrystallized monomers, $[\text{Cu}(\text{Hipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot [\text{Cu}(\text{ipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in which in one monomer the ligand ipa is found monoprotonated requiring a perchlorate as a counter-ion and in the other complex, the ipa is totally deprotonated, generating a neutral complex. On the other hand, replacing phen with 2,2'-bipyridine (bpy) and following the same synthetic procedure is only formed a coordination polymer, $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, as the main product, regardless of the procedure adopted. Curiously, as a principal product independently of the adopted procedure. Interestingly, a copper(I) tetranuclear cluster, $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bpy})_2]$, was formed as by-product of the hydrothermal reaction to obtain $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, with only 37 hours of reaction, while in the literature its synthesis lasted three days. In the present work, the $(\text{Hampy})_2[\text{CuCl}_4]$ complex, unpublished, where amp=2-aminopyridine was obtained. This compound was obtained by a synthetic route different from that reported in the literature. The complexes obtained in this work were characterized by elementary analysis, atomic absorption, vibrational spectroscopy and single crystal X-ray diffraction.

Keywords: 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline, isophthalate, copper(II), coordination polymer.

Abreviaturas

λ = Comprimento de onda

v = Estiramento

δ = Deformação

NOX= Número de oxidação

DNA= Deoxyribonucleic Acid (Ácido desoxirribonucleico)

DMF= Dimetilformamida

THF= Tetraidrofurano

EtOH = Etanol

FT-IR = *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier)

IV = Infravermelho

ERO = Espécies reativas com oxigênio

phen = 1,10-fenantrolina

bpy = 2,2'-bipiridina

py = piridina

ipa = isoftalato

UFMG= Universidade Federal de Minas Gerais

AV = Avenida

CEFET-MG= Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Z= Número de compostos na célula unitária

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$wR = \left[\frac{\sum (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum |F_o|^2} \right]^{1/2}$$

a,b,c= Dimensões do cristal

α, β, γ = Ângulos do cristal

F= Inversão de Fourier

ρ/g = Densidade

λ = Comprimento

V= Volume

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da enzima metano monooxigenase. Fonte: DE MEDEIROS, 2013.....	155
Figura 2. Vista esquemática do cluster $[Cu_6(dmpymt)_6] \cdot H_2O$. Fonte: DE MEDEIROS, 2013.....	17
Figura 3. Perspectiva do cluster $[Cu_4(tz)_4(tzH)_2]$. Fonte: DE MEDEIROS, 2013.....	17
Figura 4. Representação de um polímero de coordenação. Correspondência das esferas: verde: cobre, vermelho: oxigênio, rosa: nitrogênio e lilás: carbono. Fonte: DE CARVALHO et al., 2018.....	18
Figura 5. Possíveis arranjos de polímeros de coordenação: uma dimensão, duas dimensões e três dimensões. Fonte: Adaptada de SILVA, 2019.....	19
Figura 6. Exemplos de oxamatos: (a) $[Cu(pbaOH)]^{2-}$ em que pbaOH = 2-hidróxi-1,3-propilenobis(oxamato) (b) $[Cu(opba)]^{2-}$ em que opba = ortofenilenobis(oxamato) (c) $[Cu_2(mpba)_2]^{4-}$ em que mpba = metafenilenobis(oxamato) (d) $[M^{x+}C_2O_4]_3^{(x-6)}$. Fonte: SIMÕES, T. R. G, 2010.....	20
Figura 7. Esfera de coordenação do centro dinuclear cobre(II) da catecol oxidase. Fonte: DEY; MUKHERJEE, 2016.....	22
Figura 8. Estrutura química do complexo $[Cu(phen)Cl_2]$	28
Figura 9. Estrutura química do complexo $[Cu(bpy)Cl_2]$	28
Figura 10. Estrutura do complexo $(Hampy)_2[CuCl_4]$	29
Figura 11. Organograma esquematizando as sínteses dos complexos monoméricos e poliméricos de cobre contendo isoftalato e ligantes N,N-doadores.....	30
Figura 12. Estrutura proposta do polímero de coordenação $\{[Cu(ipa)(phen)(H_2O)] \cdot DMF\}_n$	31
Figura 13. Estrutura do complexo inédito $[Cu(Hipa)(phen)(H_2O)_2]ClO_4 \cdot [Cu(ipa)(phen)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$. As moléculas de hidratação foram omitidas.....	32
Figura 14. Estrutura do polímero de coordenação $\{[Cu(ipa)(bpy)] \cdot 2H_2O\}_n$. As moléculas de água de hidratação foram omitidas da estrutura.....	34
Figura 15. Estrutura do composto $[Cu_4(\mu_2-Cl)_4(bpy)_2]$	35
Figura 16. Espectro de absorção na região do infravermelho do $[Cu(bpy)Cl_2]$	37
Figura 17. Espectro de absorção na região do infravermelho do $[Cu(phen)Cl_2]$	38
Figura 18. Estrutura do complexo $(Hampy)_2[CuCl_4]$	39

Figura 19. Estrutura da célula unitária do complexo (Hampy) ₂ [CuCl ₄]. Fonte: SKELTONC et al., 1995.....	39
Figura 20. Estruturas de ressonância do cátion 2-aminopiridina.....	40
Figura 21. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo (2-NH ₂ PyH) ₂ [CuCl ₄].....	41
Figura 22. Visão dos polímeros de coordenação relatado por XIAO et al (2004) (a) e obtido nesse trabalho (c) ao longo do eixo a e de suas respectivas unidades assimétricas (b) e (d). As moléculas de hidratação de ambos os polímeros foram omitidas em (a) e (c) para melhor visualização.....	43
Figura 23. Representação das cadeias duplas que correm ao longo do eixo a no empacotamento do cristal obtido, {[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O)] DMF} _n	44
Figura 24. Empacotamento visto ao longo do eixo a, onde (a) , {[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O)] H ₂ O·DMF} _n , XIAO et al (2004), e (b) {[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O)] H ₂ O·DMF} _n , corresponde ao polímero obtido nesse trabalho.	45
Figura 25. Identificação atômica do complexo {[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O)]·DMF} _n . As moléculas de DMF foram suprimidas para melhor visualização.....	46
Figura 26. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo {[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O)]·DMF} _n	50
Figura 27. Estrutura cristalina determinada para o composto inédito [Cu(Hipa)(phen)(H ₂ O) ₂]ClO ₄ ·[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O obtido por meio de síntese hidrotermal.	51
Figura 28. Empacotamento cristalino do complexo ternário de cobre com os ligantes ipa e phen.....	53
Figura 29. Identificação dos átomos do composto monomérico de cobre. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização.....	54
Figura 30. Espectro de absorção na região do infravermelho do cocrystal [Cu(Hipa)(phen)(H ₂ O) ₂]ClO ₄ ·[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O) ₂] 2H ₂ O.	58
Figura 31. Cadeia Helicoidal do complexo {[Cu(ipa)(bpy)]·2H ₂ O} _n . Fonte: CHEN; LIU, 2002.....	60
Figura 32. A rede tridimensional do composto {[Cu(ipa)(bpy)]·2H ₂ O} _n . Fonte: CHEN; LIU, 2002.....	61
Figura 33. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo {[Cu(ipa)(bpy)]·2H ₂ O} _n	63
Figura 34. Detalhe da estrutura cristalina de [Cu ₄ (μ ₂ -Cl) ₄ (bpy) ₂]. Fonte: MORENO et al., 2003.....	65
Figura 35. Empacotamento cristalino do cluster [Cu ₄ (μ ₂ -Cl) ₄ (bpy) ₂]. Figura feita com o programa Mercury 3.8.	65

Figura 36. Espectro de absorção na região do infravermelho para o cluster tetranuclear de cobre(I) $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bpy})_2]$67

Índice de Tabelas

Tabela 1. Reagentes e solventes utilizados, fórmula química e marca.....	25
Tabela 2. Equipamentos utilizados com respectivas marcas e modelos.....	25
Tabela 3. Dados das análises elementares dos compostos Cu(bpy)Cl ₂ e Cu(phen)Cl ₂	36
Tabela 5. Porcentagens elementares do composto (Hampy) ₂ [CuCl ₄].....	40
Tabela 6. Distâncias interatômicas entre os íons de cobre e os átomos doadores dos ligantes do polímero de coordenação {[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O)]·DMF} _n	46
Tabela 7. Ângulos interatômicos referentes ao centro metálico do complexo	47
Tabela 8. Dados cristalográficos do polímero {[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O)]·DMF} _n	48
Tabela 9. Dados da análise elementar do composto {[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O)]·DMF} _n	49
Tabela 10. Principais bandas do complexo {[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O)]·DMF} _n	49
Tabela 11. Distâncias interatômicas entre os íons de cobre e os átomos dos ligantes do cocrystal [Cu(Hipa)(phen)(H ₂ O) ₂]ClO ₄ ·[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O) ₂] 2H ₂ O.	55
Tabela 12. Ângulos interatômicos referentes aos centros metálicos.	55
Tabela 13. Dados cristalográficos do complexo [Cu(Hipa)(phen)(H ₂ O) ₂]ClO ₄ ·[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O) ₂] 2H ₂ O	56
Tabela 14. Principais bandas atribuídas ao cocrystal [Cu(Hipa)(phen)(H ₂ O) ₂]ClO ₄ ·[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O) ₂] 2H ₂ O.	57
Tabela 15. Porcentagens elementares do complexo {[Cu(ipa)(bpy)]·2H ₂ O} _n	62
Tabela 16. Principais bandas atribuídas ao complexo {[Cu(ipa)(bpy)]·2H ₂ O} _n	62
Tabela 17. Porcentagens elementares do complexo [Cu ₄ (μ ₂ -Cl) ₄ (bpy) ₂].....	66
Tabela 18. Principais bandas atribuídas ao complexo [Cu ₄ (μ ₂ -Cl) ₄ (bpy) ₂].....	66

SUMÁRIO

Resumo.....	4
Abstract.....	5
Abreviaturas.....	6
Índice de Figuras.....	7
Índice de Tabelas.....	10
Súmarío.....	11
1. Introdução	13
1.1 O cobre.....	13
1.2 Versatilidade do cobre.....	15
1.3 Polímeros de coordenação.....	18
1.4 Aplicações biológicas dos compostos de cobre.....	20
2. Objetivos.....	24
3. Materiais e Métodos.....	25
3.1 Reagentes e solventes.....	25
3.2 Equipamentos.....	25
3.3 Análise Elementar-CHN.....	26
3.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.....	26
3.5 Espectroscopia de absorção atômica.....	26
3.6 Medidas de difração de raios X por monocristal.....	26
4. Procedimentos experimentais.....	28
4.1 Metodologias de sínteses.....	28
4.1.1 Síntese dos precursores Cu(bpy)Cl ₂ e Cu(phen)Cl ₂	28

4.1.2 Síntese do complexo (Hampy) ₂ [CuCl ₄].....	29
4.1.3 Síntese dos complexos de cobre contendo isoftalato e <i>N,N</i> -doadores.....	29
4.1.4 Síntese dos complexos de cobre contendo isoftalato e 1,10-fenantrolina....	30
4.1.5 Síntese dos complexos com 2,2'-bipiridina.....	32
4.2 Resultados e discussões.....	36
4.2.1 Caracterização físico-química dos complexos sintetizados.....	36
4.2.2 Caracterização físico-química dos complexos Cu(phen)Cl ₂ e Cu(bpy)Cl ₂	36
4.2.3 Caracterização do complexo (Hampy) ₂ [CuCl ₄].....	38
4.2.4 Caracterização do polímero de coordenação{[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O)]·DMF} _n ..	42
4.2.5 Caracterização do cocrystal [Cu(Hipa)(phen)(H ₂ O) ₂]ClO ₄ ·[Cu(ipa)(phen)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O.....	51
4.2.6 Caracterização do polímero de coordenação {[Cu(ipa)(bpy)] ·2H ₂ O} _n	59
4.2.7 Caracterização do complexo Cu ₄ (μ ₂ -Cl) ₄ (bpy) ₂	64
5. Conclusões.....	68
7. Referências Bibliográficas.....	70

1. Introdução

1.1 O cobre

O cobre é um metal amplamente utilizado na confecção de objetos, tais como moedas, cabos condutores de energia elétrica, tubulação de água, etc; como componente de ligas metálicas; como material de revestimento de superfícies devido ao seu potencial antibacteriano (DA SILVA et al., 2016; WATANABE, 2008).

Nos anos 2000 a.C., médicos egípcios utilizavam o cobre para esterilizar ferimentos e água potável, sendo ainda utilizado para tratamento de dores de cabeça, doenças pulmonares, queimaduras entre outros machucados e infecções (PROCOBRE, 2018). Devido a isso, muitos ambientes hospitalares têm investido no revestimento de suas superfícies de contato com cobre metálico (PROCOBRE, 2018; DEPNER *et al.*, 2015).

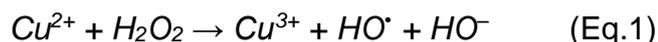
A atividade antimicrobiana do cobre deve-se à sua relativa facilidade em alternar seu estado de oxidação entre cuproso (Cu^{1+}) e cúprico (Cu^{2+}). Em condições aeróbicas, esse ciclo redox leva à geração de espécies reativas de oxigênio (ERO), tais como radicais hidroxil, que são altamente reativos e, conseqüentemente, danificam e inativam biomoléculas, tais como DNA, proteínas e lipídeos. A produção de radical hidroxil pela reação de tipo Fenton contribui para a inativação das biomoléculas bacterianas (DEPNER *et al.*, 2015).

Embora possua efeito deletério para bactérias, para muitos seres vivos o cobre é um metal essencial. Nos seres humanos, ele está presente nas metaloproteínas de cobre e de ferro, desempenhando importante papel na homeostase do ferro, na coagulação sanguínea; no controle da pressão arterial; na defesa contra danos oxidativos; na transformação de energia; na mielinização

do cérebro e da medula espinhal; na reprodução; e na síntese de hormônios (JIA *et al.*, 2016; PROTASIEWYCK, 2005).

A versatilidade do cobre em formar compostos de coordenação com diferentes geometrias e números de coordenação, que pode variar entre quatro e seis, além de apresentar fácil disponibilidade e custo relativamente baixo instiga o estudo dos possíveis complexos que esse metal tende a formar. Os complexos de cobre(II), possuem versatilidade estrutural que deve-se, em parte, à sua configuração d^9 , na qual o elétron desemparelhado exerce um forte efeito geométrico (PROTASIEWYCK, 2005). Geralmente compostos de cobre(II) adotam a geometria quadrática, octaédrica com distorção tetragonal (sendo a mais estável e a principal geometria adotada), pirâmide de base quadrada e bipirâmide trigonal. A geometria quadrática de complexos de cobre(II) resulta do caso limite do efeito Jahn-Teller para o Cu^{2+} (ATKINS *et al.*, 2006).

O cobre apresenta quatro estados de oxidação, são eles: cobre(0), cobre(I), cobre(II) e cobre(III). Sendo a espécie cobre(III) formada em condições mais oxidantes, como na aplicação de compostos de cobre como catalisadores ou supercondutores, nos quais a espécie é gerada através da reação tipo Fenton, mostrada pela Equação 1 (JOHNSON; NAZHAT; SAADALLA-NAZHAT, 1988; MASARWA *et al.*, 2005; DO PIM *et al.*, 2013).



O cobre(I) pode ser encontrado na forma de sulfetos insolúveis, sendo classificado como ácido de Lewis macio e possuindo maior afinidade por ligantes que contenham enxofre como átomo doador. Os complexos de cobre(I) são diamagnéticos e incolores, devido a configuração de valência $3d^{10}$ (BOULSOURANI *et al.*, 2017).

O cobre(II) é classificado como um ácido de Lewis de fronteira, tendo preferência em coordenar-se à ligantes que contenham nitrogênio ou oxigênio

como átomos doadores. Seus compostos são geralmente coloridos, por causa das transições *d-d*. (BOULSOURANI *et al.*, 2017).

1.2 Versatilidade do cobre

Entre os metais de transição, o cobre é um bom candidato para a montagem de *clusters* multinucleares devido ao seu número de coordenação variável, que pode ser conjugado com a versatilidade dos ligantes empregados.

A versatilidade dos compostos de cobre pode ser observada em organismos vivos, como na enzima bacteriana metano monooxigenase (pMMO), representada pela Figura 1, que apresenta a subunidade pmoB que consiste em um composto dinuclear de cobre (Cu^{2+}) sítio ativo da enzima, e a subunidade pmoA que é representada por um cluster trinuclear de cobre (DE MEDEIROS, 2013).

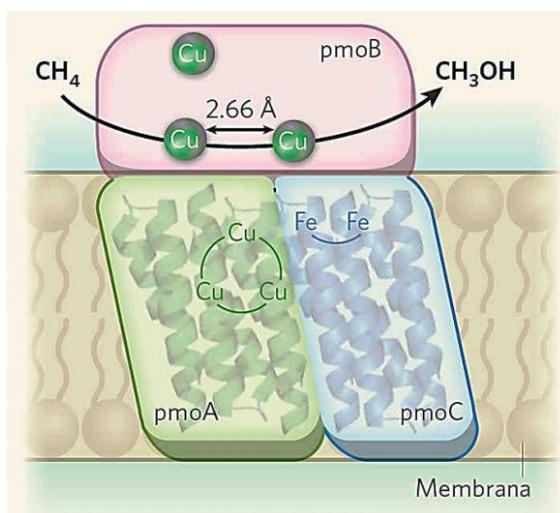


Figura 1. Representação esquemática da enzima metano monooxigenase.
Fonte: DE MEDEIROS, 2013.

Outros exemplos da versatilidade do cobre são o complexo tetranuclear de cobre(I) $[\text{Cu}_4(\text{tz})_4(\text{tzH})_2]$, em que $\text{tz} =$ tiazolil-2-tionato, e o complexo hexanuclear de cobre(I) $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, em que $\text{dmpymt} = 4,6-$

dimetilpirimidina-2-(1H)-tionato. No composto $[\text{Cu}_4(\text{tz})_4(\text{tzH})_2]$ cada núcleo apresenta um arranjo irregular do tipo “borboleta”, como mostrado na Figura 2. No complexo $[\text{Cu}_6(\text{dmpymt})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ que apresenta seis átomos de cobre(I) em um arranjo octaédrico distorcido, cada ligante está coordenado a três diferentes íons de cobre(I). O átomo de nitrogênio se coordena a um dos íons de cobre e o átomo de enxofre a dois. A Figura 3 representa o complexo hexanuclear mencionado.

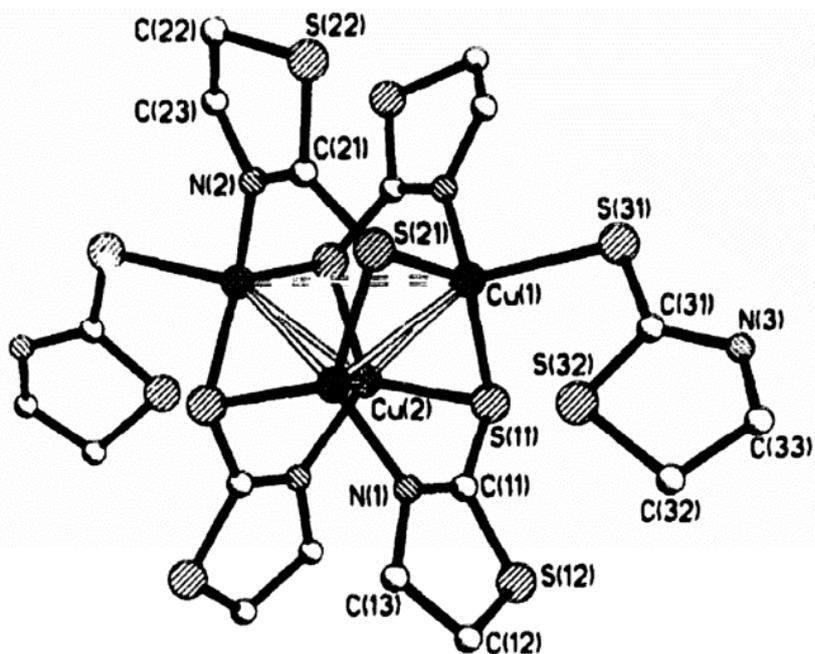


Figura 2. Perspectiva do cluster $[Cu_4(tz)_4(tzH)_2]$. Fonte: DE MEDEIROS, 2013.

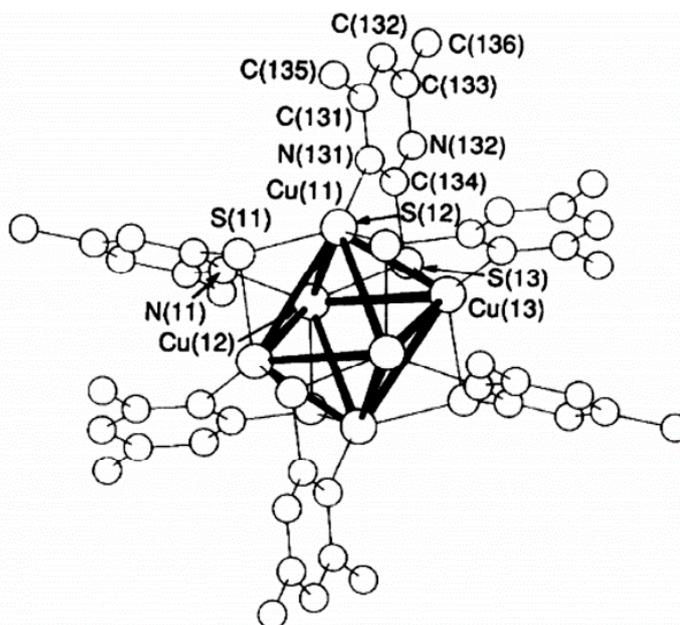


Figura 3. Vista esquemática do cluster $[Cu_6(dmpymt)_6] \cdot H_2O$. Fonte: DE MEDEIROS, 2013.

Os complexos de cobre ainda podem formar polímeros de coordenação, como os relatados por DE CARVALHO *et al.* (2018), Figura 4, e por THATIPAMULA *et al.* (2015), nos quais a análise do empacotamento cristalino indicam que as interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio e empilhamento π se combinam para estabilizar a estrutura estendida.

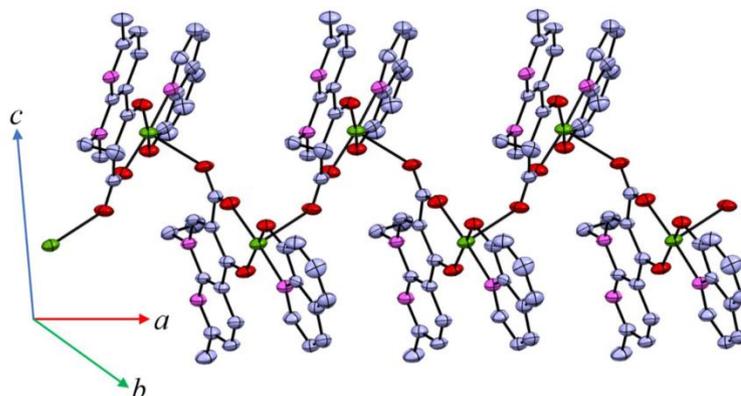


Figura 4. Representação de um polímero de coordenação. Correspondência das esferas: verde: cobre, vermelho: oxigênio, rosa: nitrogênio e lilás: carbono. Fonte: DE CARVALHO *et al.*, 2018.

1.3 Polímeros de coordenação

O termo “polímero de coordenação” é amplamente utilizado na interface entre a ciência de materiais e a química inorgânica sintética. Esse tipo de composto apresenta aplicações promissoras nos setores industriais, podendo ser utilizados na área da nanotecnologia, catálise, adsorção, armazenamento de gases por redes porosas, sistemas ópticos-eletrônicos, sistemas magnéticos, dentre outras aplicações (RODRIGUES *et al.*, 2009). Em sua definição, são redes de coordenação metalorgânicas (constituídas por ligantes orgânicos e íons metálicos), formadas por várias unidades repetidas, que podem crescer infinitamente em até três dimensões (DA CUNHA, T. T. *et al.*, 2012). O

crescimento da rede de coordenação, o comportamento magnético do polímero e o controle das interações intermoleculares, são definidos pelo tipo de ligante utilizado e pela esfera de coordenação do metal escolhido (DA CUNHA, T. T. *et al.*, 2012). A Figura 5 mostra os possíveis arranjos poliméricos.

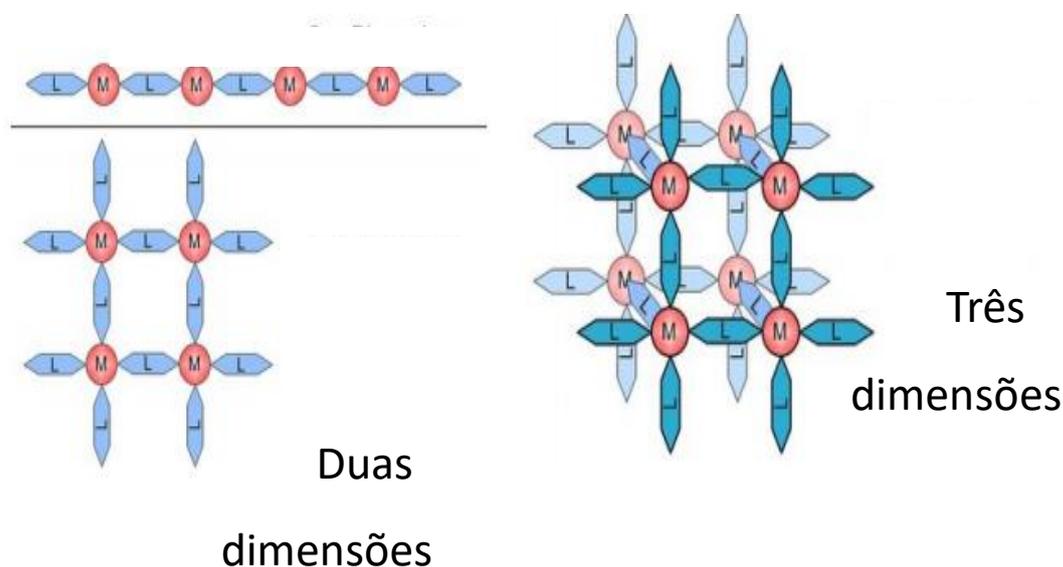


Figura 5. Possíveis arranjos de polímeros de coordenação: uma dimensão, duas dimensões e três dimensões. Fonte: Adaptada de SILVA, 2019.

Os ligantes utilizados na formação de polímeros de coordenação são aqueles que possuem dois ou mais sítios de coordenação para atuarem como ponte entre íons metálicos. Somado a isso, preferencialmente utilizam-se ligantes que possibilitam o estabelecimento de interações intermoleculares entre ligantes adjacentes o que resulta em uma maior estabilização da cadeia polimérica (ZANOTTO *et al.*, 2019). Dentre os ligantes mais empregados na formação de polímeros de coordenação, encontram-se os policarboxilatos aromáticos devido à sua robustez química e propriedades fotofísicas, além do seu funcionamento como ponte entre os centros metálicos e a possibilidade de adotarem diversos modos de coordenação (RODRIGUES *et al.*, 2009). Ligantes

contendo “pontes” do tipo oxamatos e oxalatos também são utilizados nas sínteses de polímeros de coordenação (DA CUNHA, T. T. *et al.*, 2012). A variação dos ligantes é de extrema importância, uma vez que diferentes ligantes geram diferentes estruturas cristalinas com diferentes propriedades (SILVA, 2019). A Figura 6 mostra alguns exemplos de oxamatos.

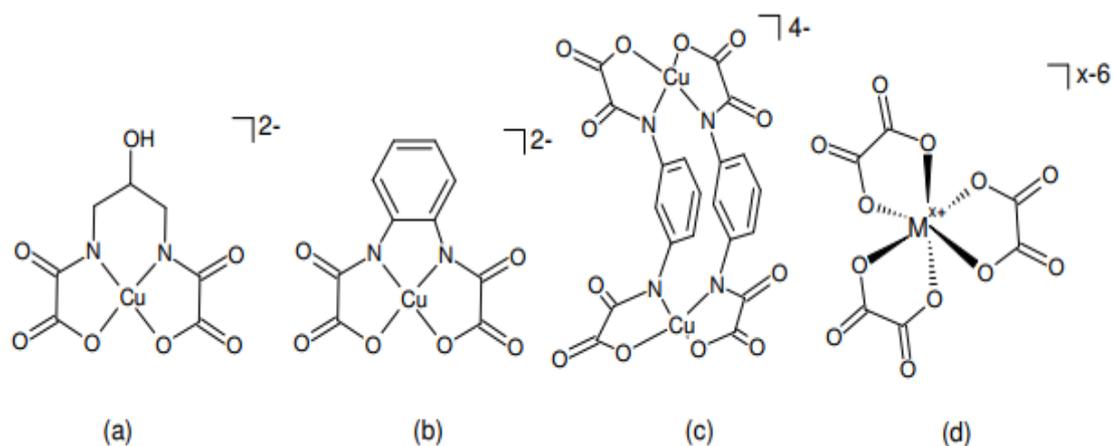


Figura 6: Exemplos de oxamatos: (a) $[Cu(pbaOH)]^{2-}$ em que $pbaOH = 2$ -hidróxi-1,3-propilenobis(oxamato) (b) $[Cu(opba)]^{2-}$ em que $opba =$ ortofenilenobis(oxamato) (c) $[Cu_2(mpba)_2]^{4-}$ em que $mpba =$ metafenilenobis(oxamato) (d) $[M^{x+}(C_2O_4)_3]^{x-6}$. Fonte: SIMÕES, T. R. G, 2010.

Os empacotamentos estruturais de tais polímeros são estabilizados por interações intermoleculares, como, por exemplo, as ligações de hidrogênio e o empilhamento π (SILVA, 2019).

1.4 Aplicações biológicas dos compostos de cobre

Vários processos que ocorrem nos sistemas biológicos, como a respiração, fixação de nitrogênio, transporte de elétrons, fotossíntese, transmissão de impulsos nervosos, contração muscular, armazenamento de energia, entre outros, são empreendidos por compostos inorgânicos (LIPPARD;

JEREMY, 1994). Dessa forma, compreende-se que tais compostos são de fundamental importância na área biológica.

O corpo humano utiliza diversos metais, ditos metais essenciais que compõem as metaloenzimas, para a realização de processos biológicos que mantêm o devido funcionamento do organismo (OSÓRIO, 2007). Ademais, metais não essenciais também são utilizados em metalofármacos para o tratamento de doenças.

O cobre é um metal essencial, sendo um dos metais de transição mais abundantes no corpo humano, precedido apenas pelo ferro e zinco (LIPPARD; JEREMY, 1994). Contudo, em altos níveis o cobre pode ser muito danoso ao organismo, especialmente por conta do seu potencial redox (JOURNAL OF TOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL HEALTH, 2007). O cobre é usado na biosíntese de metaloproteínas devido à sua atuação em faixas de potencial redox mais elevadas mesmo em ambiente neutro (ANGELOVA *et al.*, 2011). As funções do cobre como receptor/doador de elétrons é a chave para reações redox, tais como a respiração mitocondrial e a síntese de melanina.

Complexos dinucleares de cobre(II) como sítio ativo de metaloenzimas desempenham papéis essenciais em processos biológicos, (OSÓRIO, 2007). Essas metaloenzimas normalmente apresentam o cobre no estado cúprico, pois esse é o estado de oxidação mais estável do cobre possibilitando formação de complexos estáveis e de ampla aplicação.

A maioria das proteínas que contém cobre são encontradas em meio extracelular (exceto a Citocromo C Oxidase (CCO), enzima final da cadeia de transporte de elétrons e a Superóxido Dismutase (SOD)). Dentre as metaloproteínas presentes em sistemas biológicos, o cobre pode ser encontrado em várias delas, tais como: a hemocianina (Hc) (responsável pelo transporte de O₂ em artrópodes), a galactose oxidase (responsável pela oxidação do grupo OH e do grupo CHO no monossacarídeo galactose), a tirosinase (Ty) (responsável por catalisar a oxidação aeróbica de fenóis a difenóis e quinonas), a lisina-

oxidada (que afeta a elasticidade das paredes da aorta), a ceruloplastia e a fenoxazinona, entre outras (DEY; MUKHERJEE, 2016; PROTASIEWYCK, 2005).

A metaloenzimas catecol oxidase, mostrada na Figura 7, constitui-se em um clássico exemplo do papel desempenhado pelo cobre no organismo humano. Ela é composta por um centro dinuclear de cobre(II) com três resíduos de histidinas coordenadas a cada um desses centros bimetálicos (DEY; MUKHERJEE, 2016). Ela ainda apresenta um potencial tecnológico devido ao seu uso como biosensor no diagnóstico médico. Isso porque catecolaminas hormonais como a dopamina, adrenalina e noradrenalina podem ser quantificadas com a reação de produção de quinonas por ela promovida. Outra possível aplicação de metaloenzimas semelhantes é como agente oxidante de compostos poluentes em efluentes de despolpa do café, no caso, catecóis (SILVA, E. T.; CASELLATO; DE MACHADO, 2016).

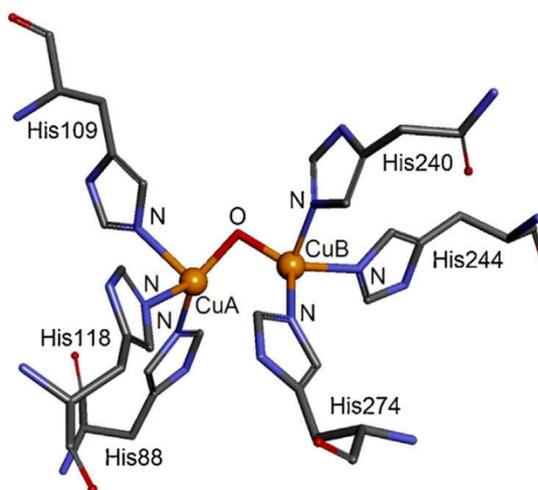


Figura 7. Esfera de coordenação do centro dinuclear cobre(II) da catecol oxidase. Fonte: DEY; MUKHERJEE, 2016.

Uma curiosidade interessante é o fato de que os centros de cobre do sítio ativo da catecol-oxidase não adotarem geometria nem tetraédrica nem quadrática (a geometria varia de acordo com o estado de oxidação do cobre em

cada etapa do ciclo enzimático), a fim de minimizar a mudança geométrica durante a transformação Cu^{2+} em Cu^{1+} e vice-versa. O que torna o sítio ativo estável e que quanto mais facilmente redutível for o complexo melhor sua ação catalítica, no caso da catecol (KOVALA-DEMERTZI et al., 1998).

A versatilidade estrutural do cobre também pode ser observada dentro do próprio sistema biológico. Como foi dito, a catecol oxidase possui um centro dinuclear de cobre, enquanto um mimético da fenaxazinona é composto por um complexo de tetracobre(II) (BOULSOURANI *et al.*, 2017; DEY; MUKHERJEE, 2016).

2. Objetivos

O objetivo geral desse trabalho consiste na obtenção e caracterização de compostos mono e polinucleares de cobre(II) à base do ligante isoftalato e dos ligantes auxiliares *N,N*-doadores 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina.

3. Materiais e Métodos

3.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados no presente trabalho não passaram por processos de purificação prévia. A relação dos solventes e reagentes utilizados é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Nomes dos reagentes e solventes utilizados, fórmula química e marca.

Nome	Fórmula química	Marca
1,10-fenantrolina	$C_{12}H_8N_2$	Vetec
2-aminopiridina	$C_5H_6N_2$	Merck
2,2'-bipiridina	$C_{10}H_8N_2$	Vetec
Álcool Etílico	C_2H_6O	Neon/ Synth
Cloreto de Cobre(II) dihidratado	$CuCl_2H_4O_2$	Sigma- Aldrich
Dicloreto de Isoftaloila	$C_8H_4Cl_2O_2$	Merck
Perclorato de Cobre(II) hexahidratado	$Cu(ClO_4)_2$	Aldrich
Tetrahidrofurano	C_4H_8O	Emsure/ Synth
Trietilamina	$(CH_3)_3N$	>99% Vetec
Dimetilformamida	$(CH_3)_2NCH$	Neon/ Synth

3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a realização deste trabalho são descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Equipamentos utilizados com respectivas marcas e modelos.

Equipamento	Marca/Modelo
Estufa	ETHIKTECHNOLOGY/ 404-20
Balança	SHIMADZU/ ATX224
Chapa Aquecedora	IKA-C-MAG/ H57
Ultrassom	ECO-SONICS/ Q1.8/40A
Centrífuga	NOVA TECNICA
Forno	LINDBERG HEVI-DUTY/ 56311
Lupa	QUIMIB/ Q-7632

3.3 Análise Elementar – CHN

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). A dosagem desses elementos nos compostos preparados foi realizada no equipamento Perkin Elmer - modelo 2400.

3.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os dos espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} em um Espectrômetro IR Prestige 21 Shimadzu com ATR no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) *Campus VI* utilizando-se pastilhas de KBr. Alguns espectros foram coletados no espectrofotômetro Perkin-Elmer FITR spectrum GX na mesma região espectral no Departamento de Química da UFMG.

3.5 Espectroscopia de Absorção Atômica

Os teores de cobre nos complexos preparados foram determinados com o auxílio de um espectrofotômetro de absorção atômica Hitachi - modelo Z8200 do Departamento de Química da UFMG.

3.6 Medidas de Difração de Raios X por Monocristal

As determinações das estruturas cristalinas descritas neste trabalho foram realizadas em colaboração com o professor Willian Xerxes Coelho Oliveira, do Departamento de Química da UFMG, com a professora Charlane Cimini Correa do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) e com o professor Filipe Barra de Almeida da Universidade Federal do Fluminense(UFF). Nas medidas de difração utilizou-se um difratômetro Oxford Diffraction GEMINI-Ultra, situado no Laboratório de Cristalografia (LabCri) do

Departamento de Física da UFMG e um difratômetro Supernova Agilent, com detector de área CCD ATLAS S2, contendo duas microfontes de radiação X (Cu e Mo) e sistema de medidas à baixa temperatura N₂ líquido, situado no Departamento de Química da UFJF.

4. Procedimentos Experimentais

4.1 Metodologias de sínteses

4.1.1 Síntese dos precursores [Cu(phen)Cl₂] e [Cu(bpy)Cl₂]

Para a síntese do [Cu(phen)Cl₂] solubilizou-se 0,542g de cloreto de cobre(II) diidratado (CuCl₂·2H₂O) (3,2 mmol) em 10 mL de tetraidrofurano (THF) e 0,577 g de 1,10-fenantrolina (phen) (3,2 mmol) em 10 mL de THF. A solução de 1,10-fenantrolina foi adicionada gota a gota sobre a solução de cloreto de cobre que estava sob agitação constante. A Figura 8 mostra a estrutura do complexo [Cu(phen)Cl₂]. Ocorreu a imediata precipitação de um sólido de coloração verde, o qual foi filtrado e seco na estufa a 35°C por seis horas. Rendimento 98,00%.

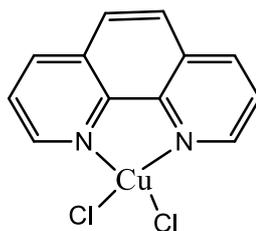


Figura 8. Estrutura química do complexo [Cu(phen)Cl₂].

No caso do [Cu(bpy)Cl₂] o mesmo procedimento foi seguido, no qual a phen foi substituída por 2,2'-bipiridina (bpy). A estrutura do [Cu(bpy)Cl₂] é mostrada pela Figura 9. Rendimento 97,00%.

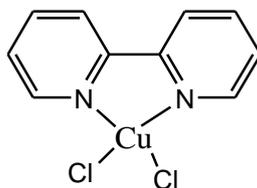


Figura 9. Estrutura química do complexo [Cu(bpy)Cl₂].

4.1.2 Síntese do complexo (Hampy)₂[CuCl₄].

Solubilizaram-se 0,376 g de 2-aminopiridina (ampy) (4,0 mmol) em 25 mL de THF os quais foram lentamente adicionados em uma solução contendo 0,341 g de CuCl₂·2H₂O (2,0 mmol) dissolvidos em 25 mL de THF. O sistema foi mantido em refluxo por três horas a 70°C. A solução resultante apresentou coloração verde com corpo de fundo amarelo juntamente com cristais laranja em formato de agulhas. Os cristais laranja correspondem ao complexo (Hampy)₂[CuCl₄], Figura 10. Rendimento 68,31%

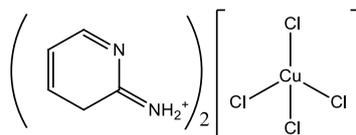


Figura 10. Estrutura do complexo (Hampy)₂[CuCl₄].

4.1.3 Síntese dos complexos de cobre contendo isoftalato e *N,N*-doadores.

Complexos ternários monoméricos e poliméricos de cobre(II) contendo isoftalato e phen ou bpy como coligantes foram sintetizados, utilizando-se dois procedimentos distintos, conforme esquematizado na Figura 11.

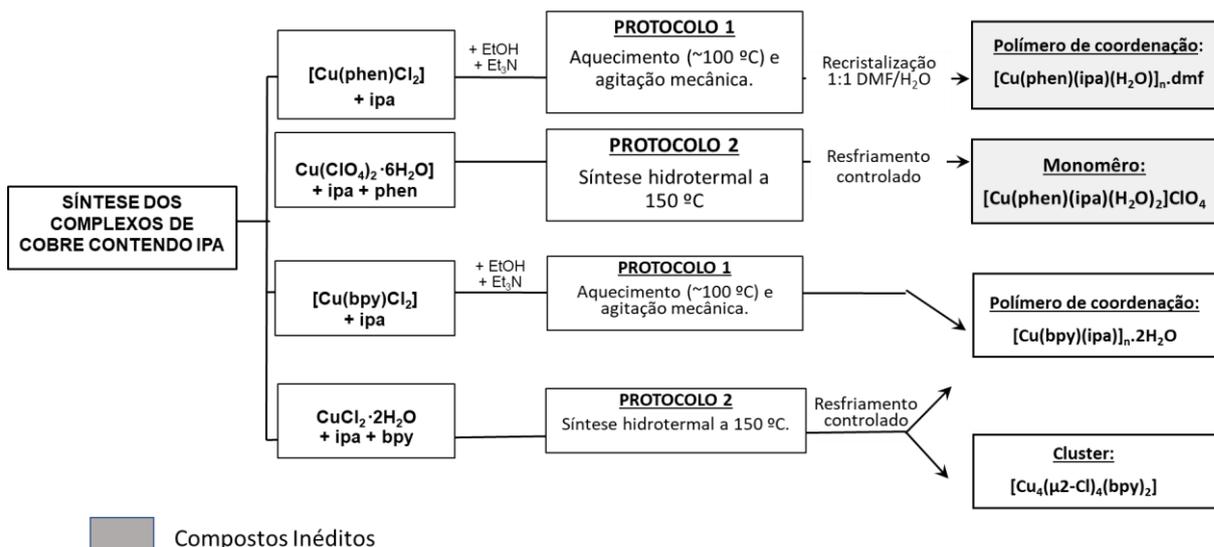


Figura 11. Organograma esquematizando as sínteses dos complexos monoméricos e poliméricos de cobre contendo isoftalato e ligantes N,N-doadores.

4.1.4 Síntese dos complexos de cobre contendo isoftalato e 1,10-fenantrolina

Os complexos contendo o cobre associado aos ligantes isoftalato (ipa) e phen foram obtidos por dois procedimentos distintos, os quais resultaram em produtos diferentes: um monômero e um polímero de coordenação.

No procedimento 1, dissolveu-se de 0,314 g (1,0 mmol) de [Cu(phen)Cl₂] em 30 mL de água destilada em ebulição à qual foi adicionada lentamente a uma solução contendo 0,204 g (1,0 mmol) de dicloreto de isoftaloíla dissolvidos em 10 mL de água destilada, 20 mL de etanol e 1,3 mL (9,35 mmol) de trietilamina também em ebulição. Quando o cloreto de isoftaloíla é dissolvido em água ocorre a hidrólise dos cloretos que são substituídos por hidroxilas e a presença da trietilamina favorece a desprotonação dos grupos carboxílicos. Obtendo-se ao final da síntese uma solução de coloração azul clara com corpo de fundo azul. O sistema foi filtrado a vácuo, o sobrenadante reservado na geladeira (~10 °C) e o precipitado obtido foi solubilizado em uma solução 1:1 DMF/H₂O. A solução

formada pelo precipitado em DMF/H₂O foi então colocada em placa de petri para cristalização, após sete dias foi observado a presença de cristais azuis na placa de petri. Os cristais inéditos obtidos correspondem ao polímero de coordenação {[Cu(ipa)(phen)(H₂O)]·DMF}_n, Figura 12. Rendimento 32,11%

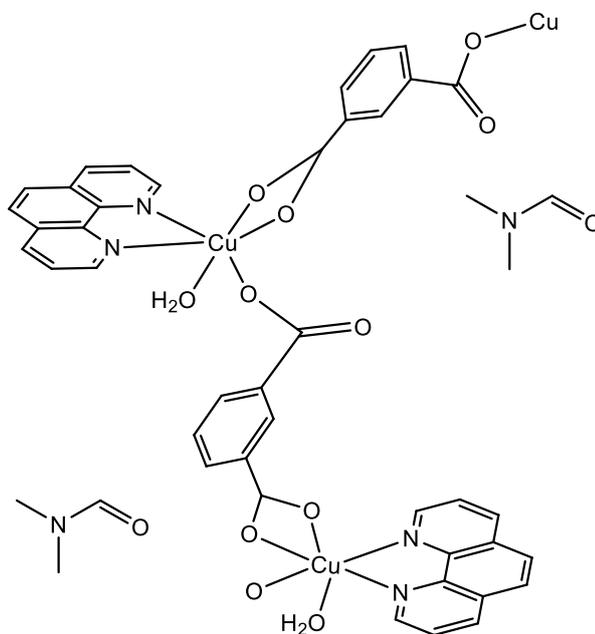


Figura 12. Estrutura proposta do polímero de coordenação {[Cu(ipa)(phen)(H₂O)]·DMF}_n.

O procedimento **2** corresponde à síntese hidrotermal realizada em um reator de teflon® com capacidade de 50 mL, no qual foram adicionados 0,079 g (0,4 mmol) de phen, 0,148 g (0,4 mmol) de Cu(ClO₄)₂·6H₂O, 0,082 g (0,4 mmol) de dicloreto de isoftaloíla e 30 mL de água destilada. O reator foi colocado em um forno a 150 °C, onde permaneceu em tais condições por um total de 37 horas. O sistema foi resfriado a uma taxa de 25 °C h⁻¹ até 100 °C e, posteriormente, o resfriamento seguiu uma taxa de 5 °C h⁻¹ até atingir 30 °C. Todo o resfriamento foi realizado em estufa e manualmente. O sistema resultante apresentou uma solução de coloração verde escura. Posteriormente, a solução tornou-se verde

claro e ocorreu a formação de cristais azuis referentes ao complexo inédito $[\text{Cu}(\text{Hipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot [\text{Cu}(\text{ipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Figura 13. Rendimento 25,60%

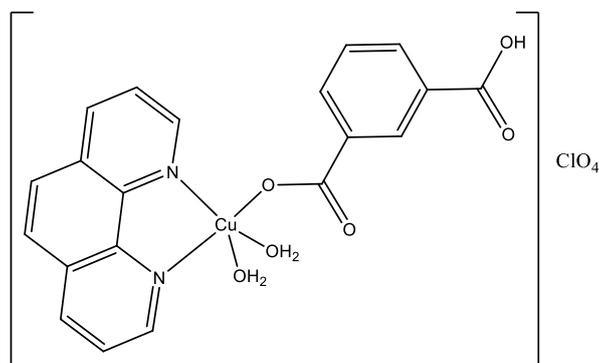


Figura 13. Estrutura do complexo inédito $[\text{Cu}(\text{Hipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot [\text{Cu}(\text{ipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As moléculas de hidratação foram omitidas.

4.1.5 Síntese dos complexos contendo 2,2'-bipiridina

O polímero de coordenação $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ foi sintetizado por duas rotas sintéticas distintas e obtido com rendimento melhor seguindo o procedimento 1. Na rota sintética, na qual foi utilizada reação hidrotermal, além do complexo $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ foi obtido como subproduto o *cluster* $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bpy})_2]$. Por possuírem formatos e coloração diferentes, a separação dos cristais de cada complexo foi realizada manualmente.

No procedimento 1, dissolveu-se de 0,291 g (1,0 mmol) de $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ em 30 mL de água destilada em ebulição à qual foi adicionada lentamente uma solução contendo 0,204 g (1,0 mmol) de dicloreto de isoftaloíla dissolvidos em 10 mL de água destilada e 20 mL de etanol. Após cinco minutos de reação adicionaram-se lentamente 1,3 mL (9,35 mmol) de trietilamina também em

ebulição e constante agitação. Posteriormente a adição da trietilamina, o sistema passou a apresentar solução de coloração marrom escuro e corpo de fundo também marrom. Esse sistema foi então mantido em agitação em ebulição por aproximadamente uma hora. Transcorrido este tempo houve a solubilização do precipitado e a coloração da solução passou de marrom a azul. A mesma foi lentamente resfriada, levando-se à formação de monocristais hexagonais azuis, correspondentes ao polímero de coordenação $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Figura 14). Rendimento 94,00%.

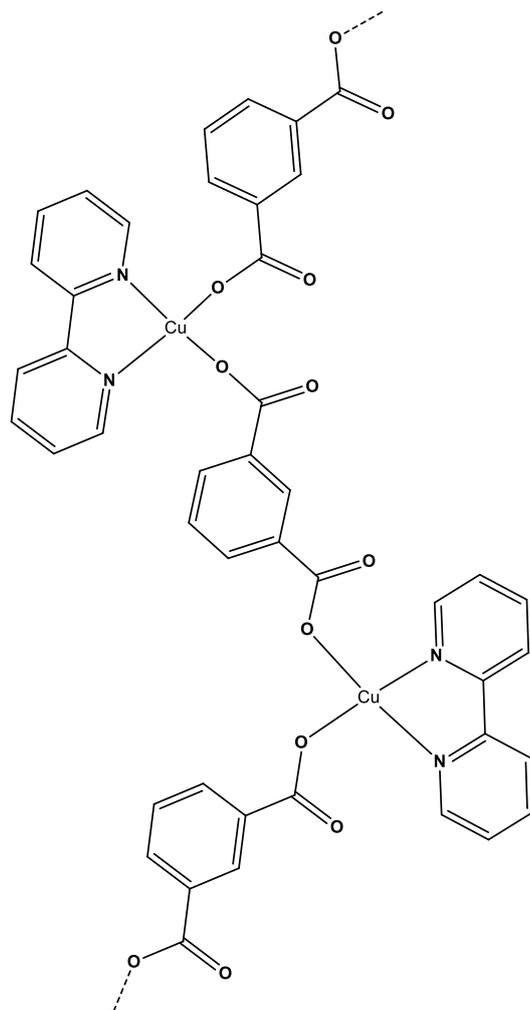


Figura 14. Estrutura do polímero de coordenação $\{[Cu(ipa)(bpy)] \cdot 2H_2O\}_n$. As moléculas de água de hidratação foram omitidas da estrutura.

O procedimento **2** consistiu em uma reação hidrotermal realizada em um reator de teflon® com capacidade de 50 mL, no qual foram adicionados 0,062 g (0,4 mmol) de 2,2'-bipiridina, 0,068 g (0,4 mmol) de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 0,082 g (0,4 mmol) de dicloreto de isoftaloíla e 30 mL de água destilada. O reator foi colocado em um forno a 150°C, onde permaneceu em tais condições por um total de 37 horas. O sistema foi resfriado a uma taxa de 25 °C h⁻¹ até 100 °C e, posteriormente, o resfriamento seguiu uma taxa de 5 °C h⁻¹ até atingir 30 °C. O

resfriamento foi realizado em estufa e manualmente. O sistema resultante apresentou uma solução de coloração marrom, cristais em formato agulhas com coloração castanha correspondentes ao subproduto $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bpy})_2]$ (Figura 15) e monocristais hexagonais azuis correspondentes ao polímero de coordenação $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. Rendimento do complexo $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bpy})_2]$ equivale a 32,97%. Uma parte da solução foi armazenada em placa de Petri, coberta com filme plástico e deixada a temperatura ambiente. Posteriormente, a solução tornou-se verde e mais monocristais azuis em formato hexagonal, complexo $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, foram obtidos a partir da evaporação lenta do solvente. Rendimento total do complexo $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ é 67,22%.

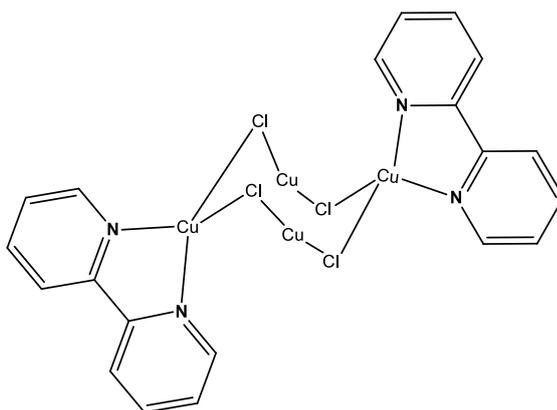


Figura 15. Estrutura do composto $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bpy})_2]$.

4.2 Resultados e Discussões

4.2.1 Caracterização físico-química dos complexos sintetizados

Para caracterização dos complexos sintetizados neste trabalho foram realizadas medidas de difração de raios X por monocristal, análise elementar (CHN), espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectrometria de absorção atômica.

4.2.2 Caracterização físico-química dos complexos [Cu(phen)Cl₂] e [Cu(bpy)Cl₂]

Para confirmação da formação dos compostos [Cu(bpy)Cl₂] e [Cu(phen)Cl₂] foram dosados os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cobre. Também foram realizadas análises de espectroscopia vibracional. A Tabela 3 apresenta os resultados experimentais e teóricos das análises elementares. Os teores obtidos experimentalmente confirmaram a formação dos complexos, apresentando erros inferiores a 5%.

Tabela 3. Dados das análises elementares dos compostos Cu(bpy)Cl₂ e Cu(phen)Cl₂.

	%C Exp. (Calc.)	%H Exp. (Calc.)	%N Exp. (Calc.)	%Cu Exp. (Calc.)
[Cu(bpy)Cl ₂] MM= 290,64g mol ⁻¹	41,20 (41,33)	2,83 (2,77)	9,46 (9,64)	22,24 (21,86)
[Cu(phen)Cl ₂] MM= 314,66g mol ⁻¹	45,29 (45,80)	2,63 (2,56)	8,67 (8,90)	19,89 (20,20)

A análise do espectro vibracional dos complexos [Cu(bpy)Cl₂] e [Cu(phen)Cl₂] evidencia a coordenação dos ligantes bpy e phen ao centro

metálico de cobre(II) por meio da presença das bandas de estiramento $\nu\text{Cu-N}$ e $\nu\text{Cu-Cl}$. A Tabela 4 apresenta as principais bandas atribuídas aos grupos funcionais de cada complexo.

Tabela 4. Principais bandas atribuídas aos complexos $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ e $[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2]$.

	Número de onda cm^{-1}			
	$\nu\text{C-H}$	$\nu\text{C=C};\nu\text{C=N}$	$\nu\text{Cu-N}$	$\nu\text{Cu-Cl}$
$[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$	3035/ 3051	1604/ 1614	650/ 636	416
$[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2]$	3058/ 2039	1582/ 1522	645	429

Os espectros vibracionais do $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ e $[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2]$ são mostrados nas Figuras 16 e 17, respectivamente.

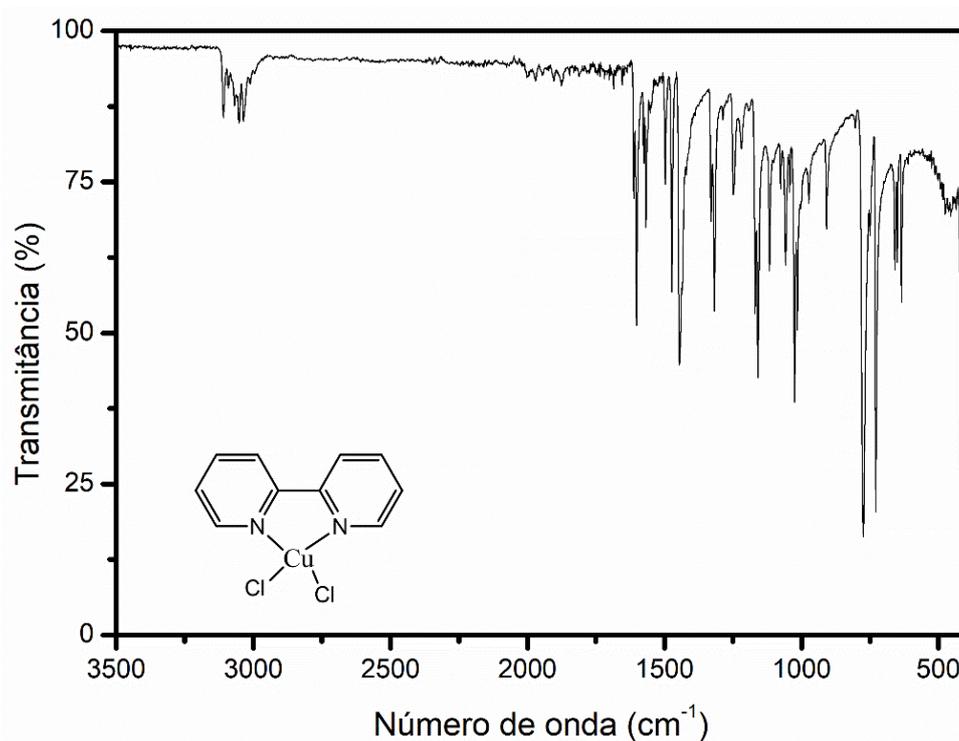


Figura 16. Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$.

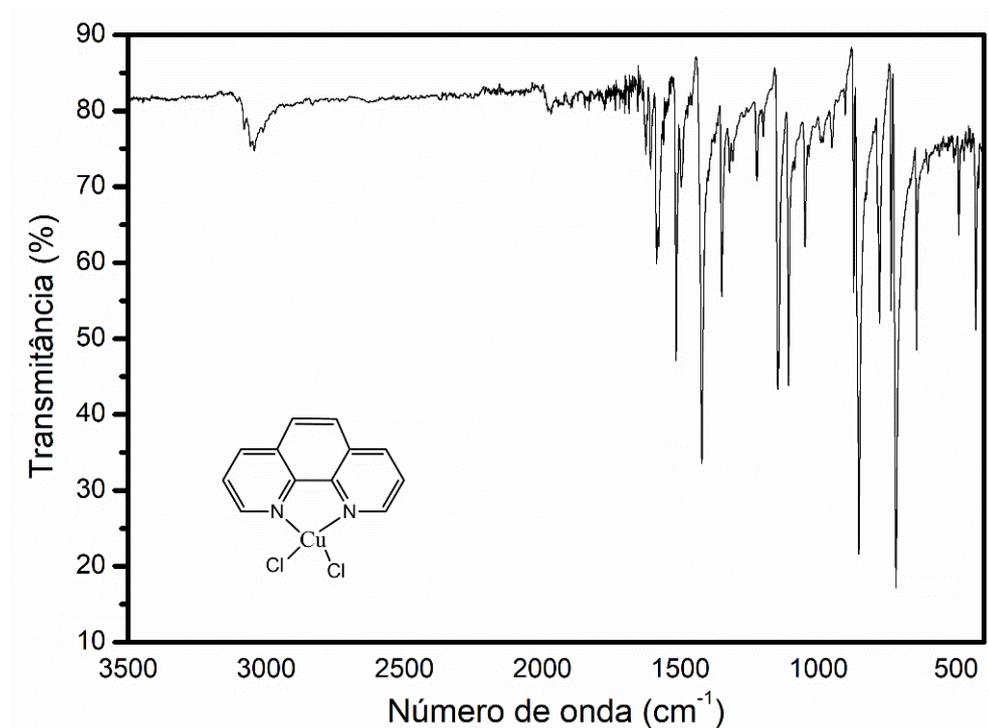


Figura 17. Espectro de absorção na região do infravermelho do [Cu(phen)Cl₂].

4.2.3 Caracterização do complexo (Hampy)₂[CuCl₄]

A análise de DRX dos monocristais de coloração alaranjada revelou que os mesmos são correspondentes ao ânion complexo tetraclorocuprato(II) possuindo como contra-íon duas moléculas de 2-aminopiridina protonadas conforme foi descrito por SKELTONC *et al.* (1995) (Figura 18). A estrutura da rede cristalina do complexo é apresentada na Figura 19.

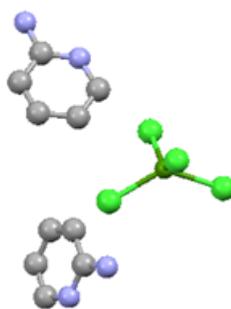


Figura 18. Estrutura do complexo $(Hampy)_2[CuCl_4]$.

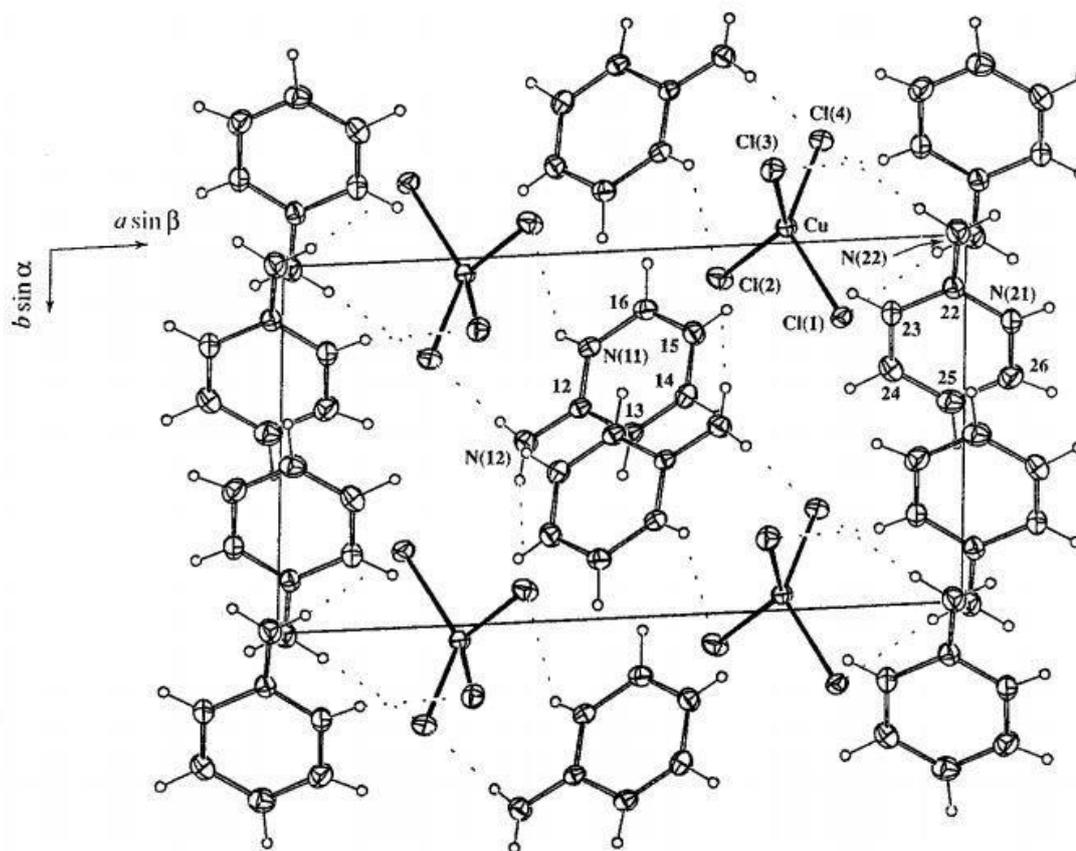


Figura 19. Estrutura da célula unitária do complexo $(Hampy)_2[CuCl_4]$. Fonte: SKELTONC et al., 1995.

A Figura 19 mostra a estrutura da célula unitária do complexo $(Hampy)_2[CuCl_4]$ no qual a longa distância das ligações Cu-Cl e a geometria

tetraédrica distorcida do complexo é justificada pela estabilização do ânion tetraclorocuprato através das interações de hidrogênio formadas entre os átomos de cloro e os hidrogênios do grupo NH₂. Os cátions se apoiam mutuamente como observado na Figura 19 e se estabilizam devido ao efeito de ressonância, como representado na Figura 20 (SKELTONC *et al.*, 1995). Sendo a estrutura I a maior contribuinte para a estabilização dos cátions, visto que o grupo -NH₂ ligado ao anel aromático, grupo doador de elétrons, permite a maior estabilização do anel aromático por deslocalizar a carga dentro do anel através da doação de mais um contribuinte de ressonância do mesmo.

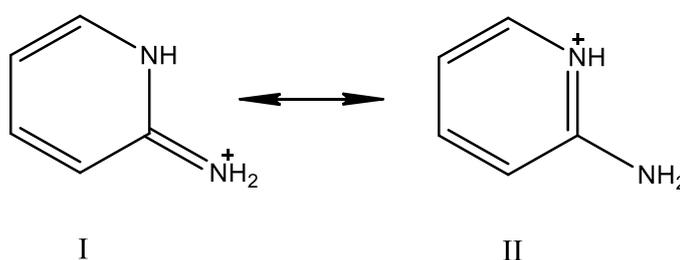


Figura 20. Estruturas de ressonância do cátion 2-aminopiridina.

A análise elementar do complexo é mostrada pela Tabela 5.

Tabela 5. Porcentagens elementares do composto (Hampy)₂[CuCl₄].

	%C	%H	%N	%Cu
	Exp. (Calc.)	Exp. (Calc.)	Exp. (Calc.)	Exp. (Calc.)
(Hampy) ₂ [CuCl ₄] MM= 300,48g mol ⁻¹	31,11 (30,30)	3,42 (3,60)	14,37 (14,20)	16,61 (16,02)

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cobre encontrados experimentalmente para (Hampy)₂[CuCl₄] são condizentes com a estrutura do monocristal obtido. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho também foi utilizada para caracterização do composto. O espectro vibracional do complexo (Hampy)₂[CuCl₄], mostrado na Figura 21, apresenta duas bandas

largas e intensas em 3298 cm^{-1} e 3363 cm^{-1} referentes ao estiramento $\nu\text{N-H}$ da amina primária e uma banda em 521 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu\text{Cu-Cl}$ que confirma a coordenação do metal com os átomos de cloro. Percebe-se uma banda intensa em 746 cm^{-1} correspondente ao estiramento da banda $\nu\text{N-H}$. Nota-se a presença das bandas $\nu\text{C-H}$ (3182 cm^{-1}), $\nu\text{C=C}$ (1659 cm^{-1}), $\nu\text{C=N}$ (1623 cm^{-1}) de sistemas aromáticos. A ausência da banda de estiramento $\nu\text{Cu-N}$ confirma que não ocorreu ligação entre o metal e o ligante 2-aminopiridina. Dessa forma, confirma-se que o ligante atua apenas como um contra-íon do complexo.

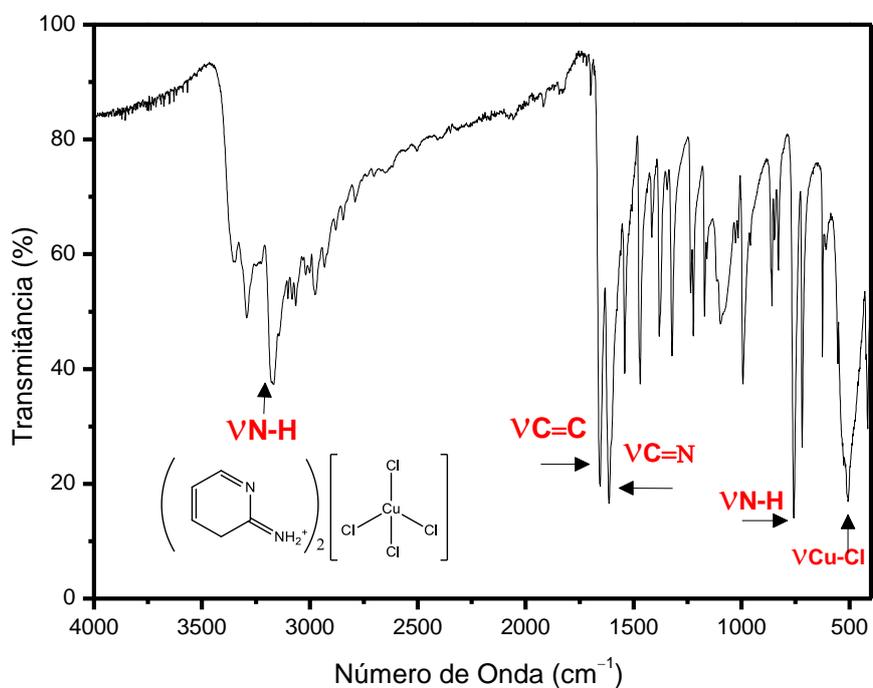


Figura 21. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $(\text{Hampy})_2[\text{CuCl}_4]$.

4.2.4 Caracterização do polímero de coordenação $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$

Os cristais obtidos foram encaminhados para difração de raios X por monocristal e foi constatado pelos parâmetros de rede que a estrutura obtida era inédita, visto que a mesma possui algumas diferenças importantes em relação ao polímero de coordenação previamente relatado na literatura por XIAO *et al* (2004), Figura 22.

A estrutura cristalina obtida neste trabalho diferencia-se do polímero retratado por XIAO *et al* (2004) pela ausência da molécula de água de hidratação na estrutura, pela diferença no número de coordenação do íon de cobre e pelo modo de coordenação do ligante isoftalato. No polímero já relatado na literatura o ligante isoftalato coordena-se aos átomos de cobre de modo monodentado atuando como ponte entre os centros metálicos, enquanto que na estrutura obtida neste trabalho cada átomo de cobre também está coordenado a dois ligantes isoftalatos que atuam como ponte, contudo, um ipa está coordenado de maneira bidentada pelos oxigênios do grupo carboxílico ao cobre e o outro de modo monodentado por um dos oxigênios do grupo carboxílico do ligante, como evidenciado na Figura 22.

O polímero obtido e o já previamente relatado apresentam cadeias unidimensionais orientadas em zigue-zague. Contudo, no polímero obtido o átomo de cobre encontra-se hexacoordenado, estando ligado de forma bidentada a dois átomos de nitrogênio pertencentes a 1,10-fenantrolina e a dois átomos de oxigênio de uma molécula de isoftalato e de forma monodentada a um oxigênio de outra molécula de isoftalato e uma molécula de água completa a coordenação octaédrica do cobre. Cada centro metálico do polímero admite uma geometria octaédrica tetragonalmente distorcida. Os ânions de isoftalato funcionam como uma ponte entre os átomos de cobre do polímero. Enquanto no polímero obtido por XIAO *et al* (2004), o centro metálico encontra-se pentacoordenado, sendo duas posições ocupadas pela phen, duas posições

preenchidas de forma monodentada por duas moléculas de isoftalato independentes e a esfera de coordenação pentacoordenada é completada por uma molécula de água.

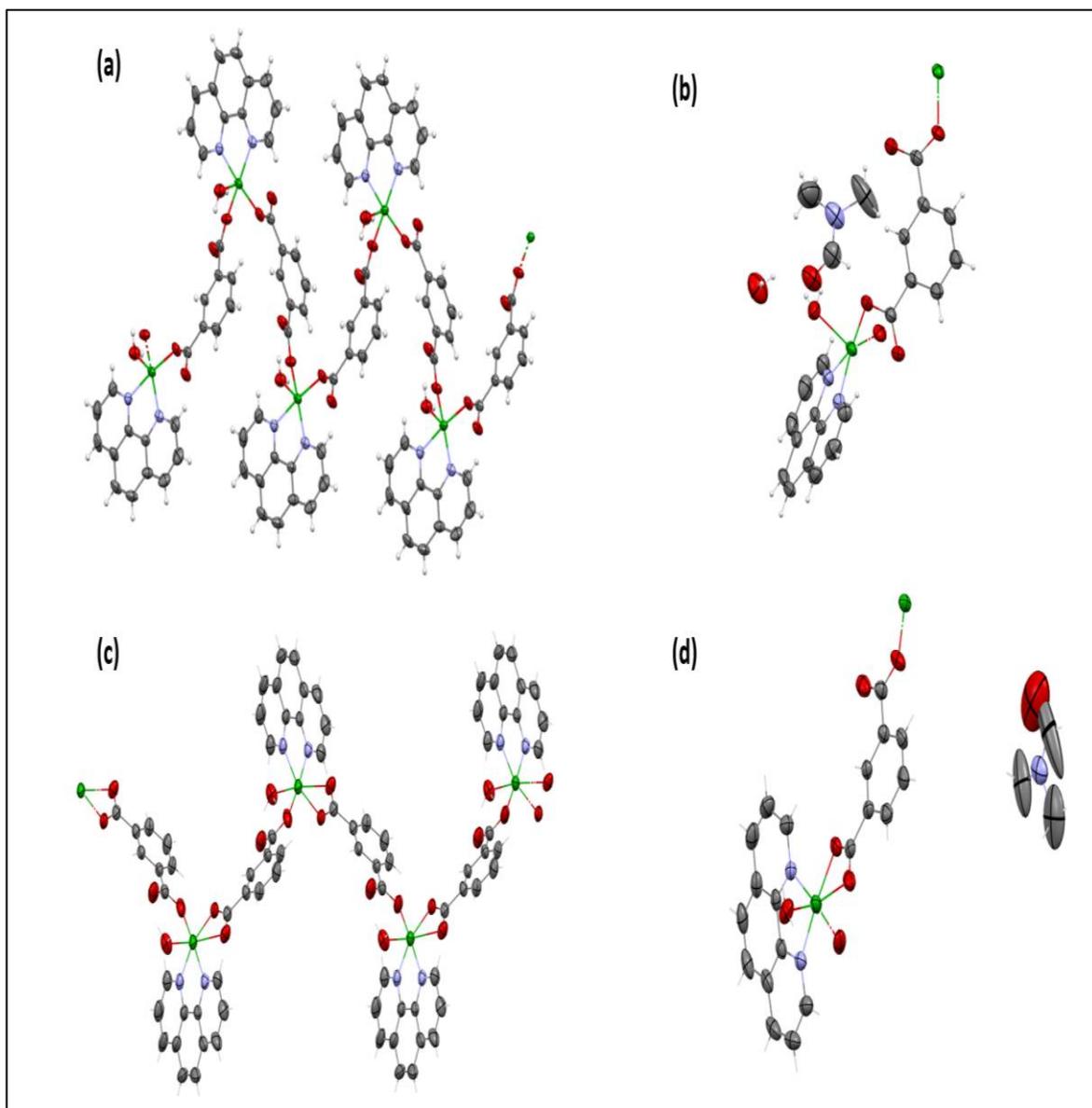


Figura 22. *Visão dos polímeros de coordenação relatado por XIAO et al (2004) (a) e obtido nesse trabalho (c) ao longo do eixo a e de suas respectivas unidades assimétricas (b) e (d). As moléculas de hidratação de ambos os polímeros foram omitidas em (a) e (c) para melhor visualização.*

Assim como a cadeia polimérica monohidratada relatada por XIAO *et al* (2004), a cadeia unidimensional do polímero sintetizado nesse trabalho é estabilizada em uma rede bidimensional através de ligações intermoleculares de hidrogênio que estabilizam a estrutura tridimensional juntamente com as interações π - π dos anéis heterocíclicos da 1,10-fenantrolina pertencentes as cadeias adjacentes. A estrutura tridimensional do complexo apresenta cavidades nas quais as moléculas de dimetilformamida encontram-se incorporadas, Figura 23.

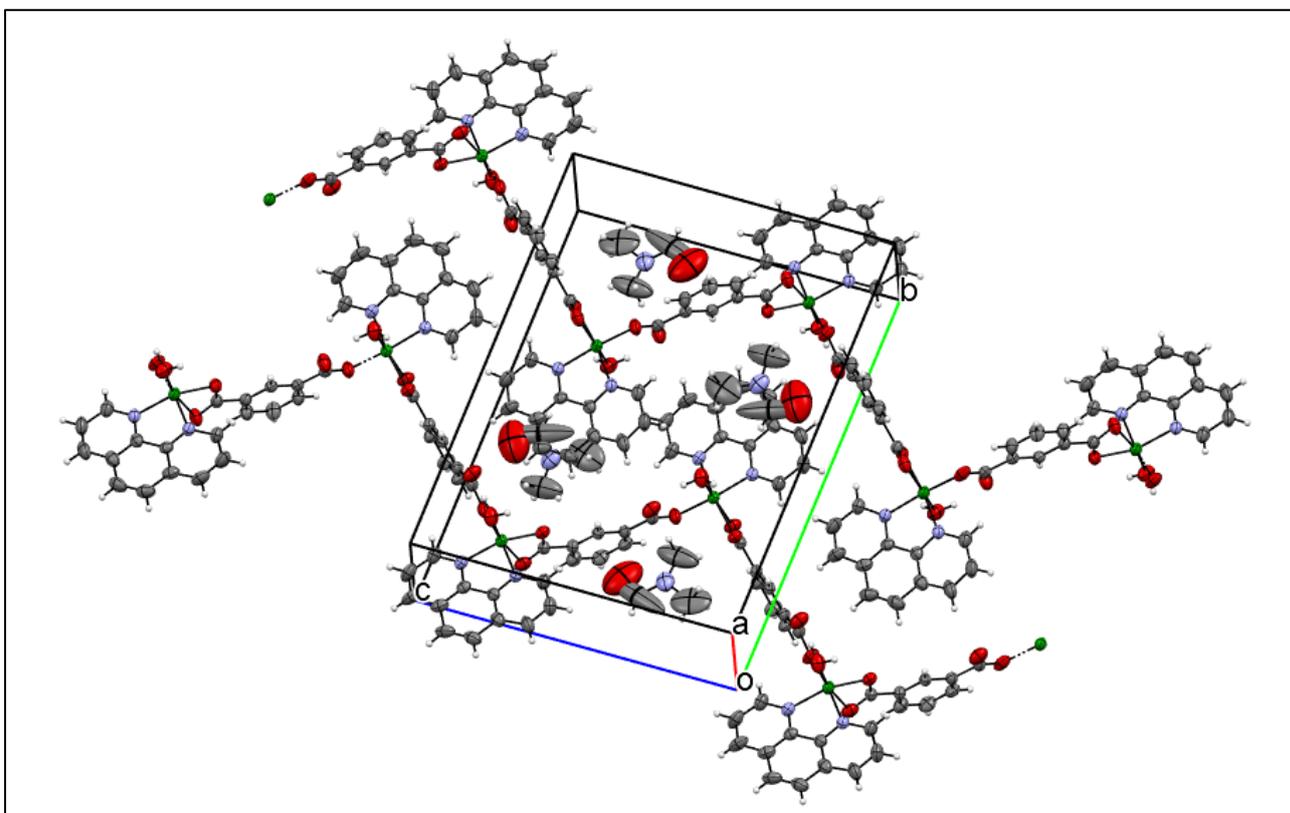


Figura 23. Representação das cadeias duplas que correm ao longo do eixo a no empacotamento do cristal obtido, $\{[Cu(ipa)(phen)(H_2O)] DMF\}_n$.

A Figura 24 compara o empacotamento cristalino de ambos os polímeros de coordenação ao longo do eixo a. É possível observar uma significativa diferença no empacotamento cristalino entre os polímeros. de coordenação

relatado por XIAO *et al* (2004) e o obtido nesse trabalho. O polímero obtido apresenta maior linearidade dos ligantes isoftalatos formando uma cadeia em zigue-zague e possui um empacotamento mais denso.

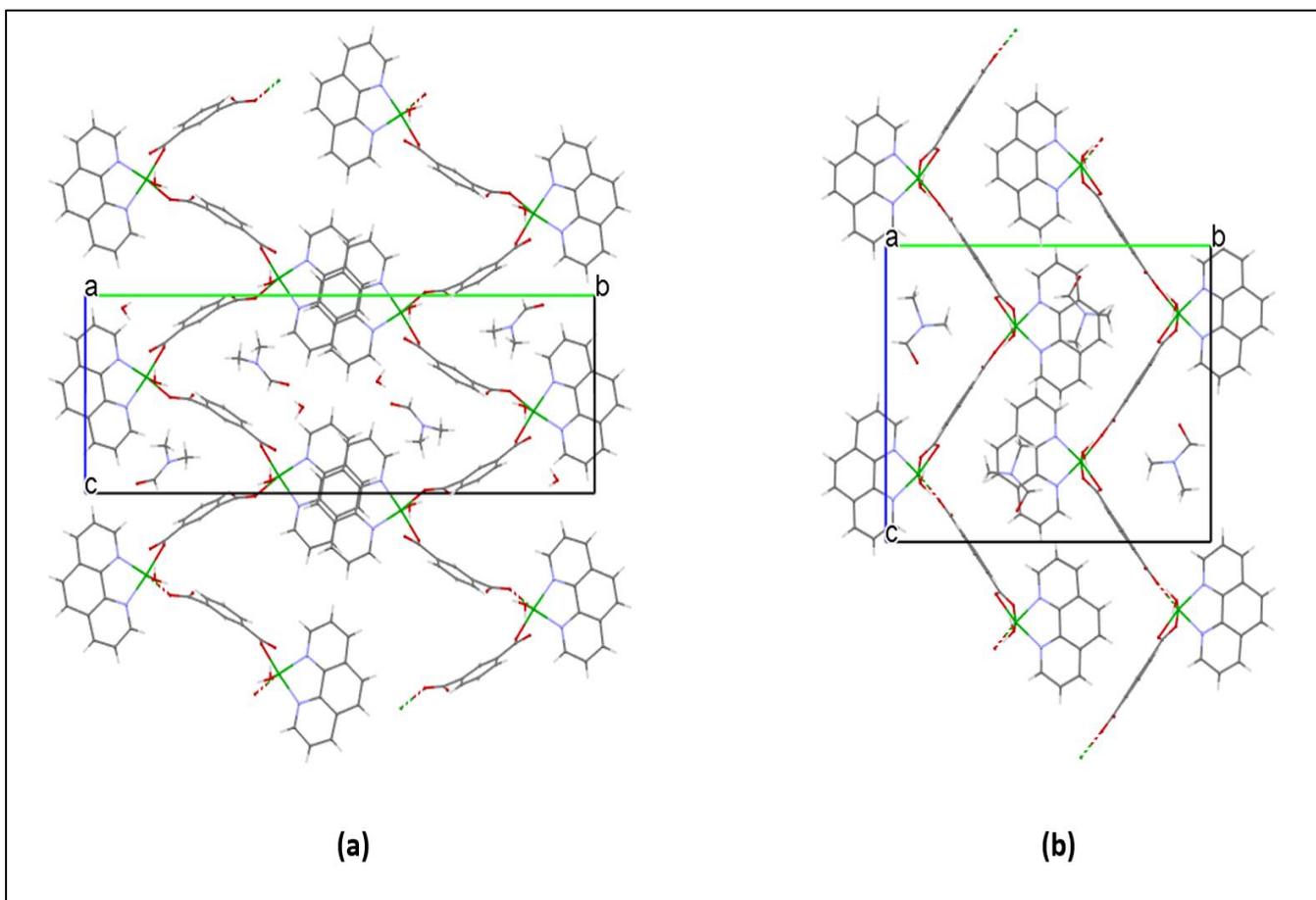


Figura 24. Empacotamento visto ao longo do eixo *a*, onde (a) , $\{[Cu(ipa)(phen)(H_2O)] H_2O \cdot DMF\}_n$, XIAO *et al* (2004), e (b) $\{[Cu(ipa)(phen)(H_2O)] H_2O \cdot DMF\}_n$, corresponde ao polímero obtido nesse trabalho.

Sobre a unidade assimétrica do polímero obtido (Figura 22-d), a molécula de água coordenada ao cobre apresenta distância interatômica menor que os outros ligantes, como descrito na Tabela 6. O comprimento de ligação, 2,564 Å, entre o Cu1 e o O4 é maior do que o comprimento de ligação entre o átomo metálico e o O3, correspondente ao segundo oxigênio do ligante isoftalato que encontra-se ligado ao cobre de forma bidentada. O átomo de oxigênio O4

corresponde ao átomo mais distante, 2,564 Å da esfera de coordenação do centro metálico. A Figura 25 ilustra a identificação de cada átomo.

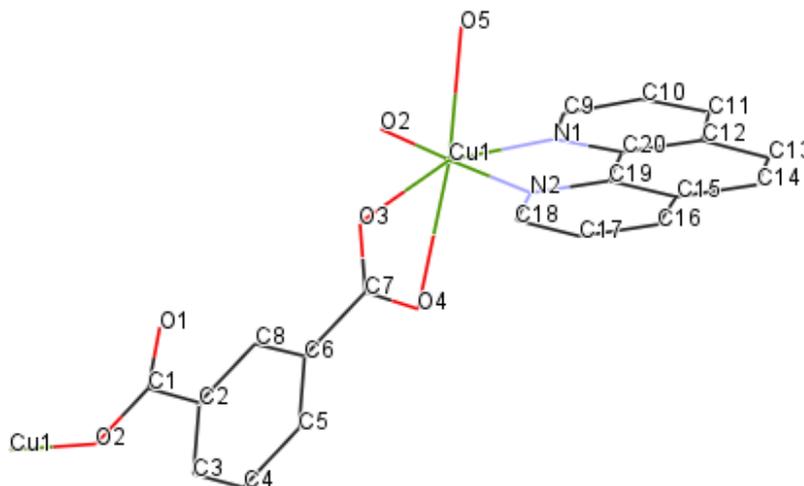


Figura 25. Identificação atômica do complexo $\{[Cu(ipa)(phen)(H_2O)] \cdot DMF\}_n$. As moléculas de DMF foram suprimidas para melhor visualização.

Tabela 6. Distâncias interatômicas entre os íons de cobre e os átomos doadores dos ligantes do polímero de coordenação $\{[Cu(ipa)(phen)(H_2O)] \cdot DMF\}_n$.

Ligação M-L	Comprimento de Ligação (Å)
Cu1-O2	1,929(2)
Cu1-O3	1,996(2)
Cu1-N2	2,009(3)
Cu1-N1	2,042(3)
Cu1-O5	1,938(2)
Cu1-O4	2,564(2)

Os ângulos interatômicos correspondentes a esfera de coordenação do íon cobre no complexo $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ são apresentados pela Tabela 7.

Tabela 7. Ângulos interatômicos referentes ao centro metálico do complexo

Ligação M-L	Ângulos de ligação (°)
O1-Cu1-O3	95,65(11)
O2-Cu1-N2	174,13(11)
O3-Cu1-N2	92,13(10)
O2-Cu1-N1	92,71(12)
O3-Cu1-N1	158,47(11)
N2-Cu1-N1	81,61(11)
O2-Cu1-O5	94,04(10)
O3-Cu1-O5	112,91(10)
N2-Cu1-O5	87,23(10)
N1-Cu1-O5	87,11(10)
O2-Cu1-O4	88,85(10)
O4-Cu1-N1	102,92(10)
O4-Cu1-N2	90,96(10)

Os dados cristalográficos que apresentam diferença dos valores obtidos por XIAO *et al* (2004) são relatados na Tabela 8.

Tabela 8. Dados cristalográficos do polímero {[Cu(ipa)(phen)(H₂O)]·DMF}_n.

Fórmula molecular	C ₂₃ H ₂₂ N ₃ O ₆ Cu ₁
Massa molecular/g mol⁻¹	499,98
Temperatura /K	298(2)
Sistema espacial	Monoclínico
Grupo espacial	P1
λ/Å	0,71073
Z	9
a (Å)	7,1054(4)
b (Å)	19,9939(9)
c (Å)	15,7434(6)
α/°	90
β/°	100,714(4)
γ/°	94,705(2)
V/Å³	2197,59(18)
ρ/g cm⁻³	1,508
μ/mm⁻¹	1,040
F(000)	1028
Reflexões independentes coletadas	5451
Reflexões observadas com I ≥ 2σ(I) [R_{int}]	3633[0,0534]
Qualidade de ajuste com F² (S)	1,036
R	0,0926
wR	0,1668

A análise elementar de C, H, N e Cu realizada para o polímero de coordenação {[Cu(ipa)(phen)(H₂O)]·DMF}_n confirma que o mesmo foi formado devido a correspondência entre os valores obtidos experimentalmente e teoricamente (Tabela 9).

Tabela 9. Dados da análise elementar do composto $\{[Cu(ipa)(phen)(H_2O)] \cdot DMF\}_n$

	%C Exp. (Calc.)	%H Exp. (Calc.)	%N Exp. (Calc.)	%Cu Exp. (Calc.)
$[Cu(ipa)(phen)(H_2O)] \cdot DMF$ MM= 499,98g mol ⁻¹	55,12 (55,25)	4,38 (4,44)	8,41 (8,40)	12,67 (12,71)

O espectro de absorção na região do infravermelho do polímero de coordenação $\{[Cu(ipa)(phen)(H_2O)] \cdot DMF\}_n$ é representado na Figura 26 e a Tabela 10 apresenta as principais bandas do espectro de infravermelho e suas possíveis atribuições.

Tabela 10. Principais bandas do complexo $\{[Cu(ipa)(phen)(H_2O)] \cdot DMF\}_n$.

	Número de Onda (cm ⁻¹)						
	$\nu C-H$	$\nu C=C;$ $\nu C=N$	$\nu C=O$	$\nu C-N$	$\nu Cu-N$	$\nu Cu-O$	$\nu O-H$
$[Cu(ipa)(phen)(H_2O)] \cdot DMF$	3078/ 3064	1604/ 1553	1674	1337	595/ 613	718	3302

A banda referente ao estiramento da ligação C-N em 1337 é característica do ligante phen do complexo (FARIA; MARTIN; ALVES, 2017; CUNHA, D. A. DA S. *et al.*, 2014). Observa-se no espectro de infravermelho uma banda larga de pouca intensidade em 3302 cm⁻¹ referente a ligação $\nu O-H$ da molécula de água que se encontra ligada ao centro metálico do complexo. Observa-se duas bandas de absorção do grupo C=O, sendo uma carbonila referente a molécula de dimetilformamida observada em 1674 cm⁻¹ através de uma banda fina com intensidade média, que encontra-se dentro da faixa (16830 cm⁻¹ a 1680 cm⁻¹) de absorção de amidas (SILVERSTEINS; FRANCIS; WEBSTER, 2006). Enquanto a banda de C=O correspondente ao grupo da carbonila do ligante ipa é observada em 1603 cm⁻¹, como mostra o espectro da Figura 25. A ligação do centro metálico aos ligantes é confirmada pelas bandas $\nu Cu-N$ e $\nu Cu-O$ em 595 cm⁻¹ e 718 cm⁻¹, respectivamente.

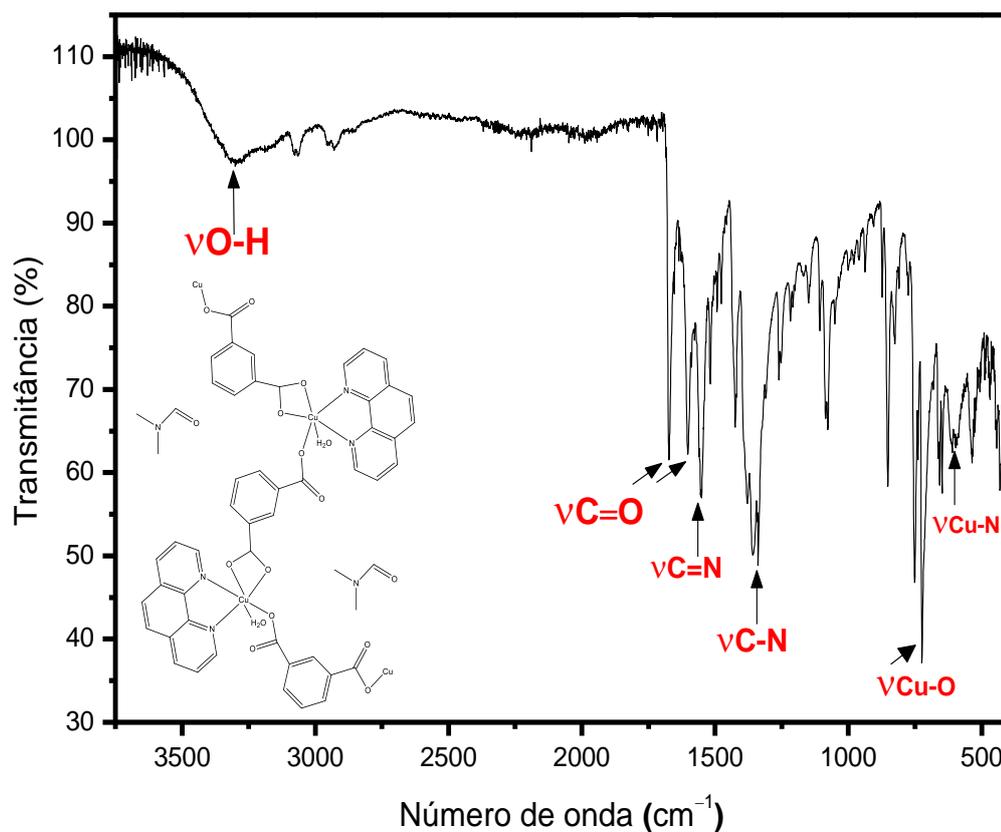


Figura 26. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\{[Cu(ipa)(phen)(H_2O)] \cdot DMF\}_n$.

Comparando-se o método de síntese utilizado por XIAO *et al* (2004) com o utilizado nesse trabalho, é possível constatar a importância do efeito da temperatura na síntese do composto. Dado que a formação dos cristais de $\{[Cu(ipa)(phen)(H_2O)] \cdot DMF\}_n$, sintetizados através de um aquecimento de aproximadamente 100° C, seguido por um descanso a temperatura ambiente, ocorreu em apenas sete dias. Enquanto para a obtenção do polímero $[Cu(ipa)(phen)(H_2O)]_n \cdot H_2O \cdot DMF$ relatado por XIAO *et al* (2004) que foi preparado em temperatura ambiente, foram necessários quatro meses para obtenção dos cristais.

4.2.5 Caracterização do cocrystal [Cu(Hipa)(phen)(H₂O)₂][ClO₄].[Cu(ipa)(phen)(H₂O)₂].2H₂O

Os cristais azuis foram encaminhados para difração de raios X por monocristal. O composto cristaliza-se no sistema triclinico, grupo espacial P-1, possuindo fórmula molecular: Cu₂C₄₀H₃₇N₄O₁₈Cl. Foi possível constatar que foi obtido dois complexos ternários inéditos cocrystalizados. Portanto, a unidade assimétrica, Figura 27, é constituída por dois motivos: [Cu(Hipa)(phen)(H₂O)₂]⁺ e [Cu(ipa)(phen)(H₂O)₂]. Em um dos complexos o ligante ipa encontra-se monoprotonado, sendo necessário um íon perclorato para contrabalancear a carga, e no outro complexo o ligante ipa encontra-se totalmente desprotonado, possuindo carga negativa 2 que é neutralizada pela carga do átomo de cobre(II).

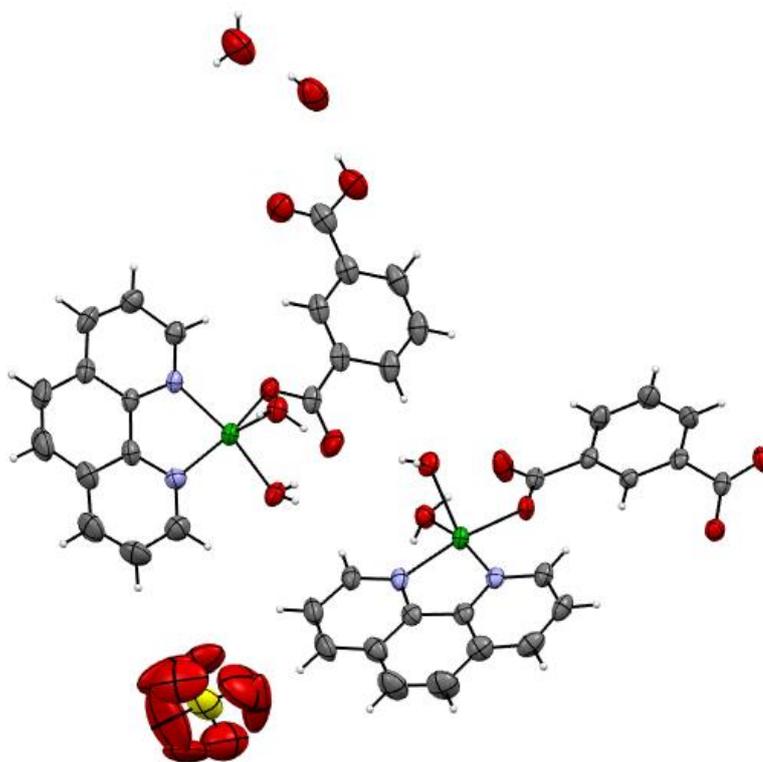


Figura 27. Estrutura cristalina determinada para o composto inédito [Cu(Hipa)(phen)(H₂O)₂][ClO₄].[Cu(ipa)(phen)(H₂O)₂].2H₂O obtido por meio de síntese hidrotermal.

A unidade assimétrica, Figura 27, é constituída por dois motivos que possuem átomos de cobre cristalograficamente independentes, apresentando diferentes valores de ângulos e de comprimentos de ligação entre os centros metálicos e os ligantes. Tal assimetria é justificada pelo ligante ipa encontrar-se totalmente desprotonado em um complexo e monoprotonado no outro e pelas ligações de hidrogênio realizadas pelas moléculas de água coordenadas aos centros metálicos.

Nota-se que os átomos de cobre pentacoordenados adotam a geometria de pirâmide de base quadrada levemente distorcida, na qual as quatro posições basais são ocupadas por três ligantes distintos. O ligante 1,10-fenantrolina ocupa duas das posições basais, por encontrar-se coordenado ao cobre de forma bidentada. Uma molécula de água e o ligante aniônico isoftalato, coordenado de forma monodentada, ocupam as outras duas posições basais. A segunda molécula de água ligada ao cobre ocupa a posição apical, apresentando um comprimento de ligação maior que os comprimentos das ligações basais, como pode ser observado nos dados representados pela Tabela 11. Têm-se ainda compondo a a unidade assimétrica, uma molécula de perclorato que atua como contra-íon de um dos complexos e duas moléculas de água de hidratação. A estrutura cristalina revelou ainda a presença da desordem rotacional dos átomos de oxigênio do contra-íon perclorato. O empacotamento do composto, Figura 28, revela a presença de dois complexos neutros, $[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$, e dois complexos carregados $[\text{Cu}(\text{Hipa})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, dois íons perclorato e quatro moléculas de água. Os dois compostos carregados encontram-se no centro da célula unitária, enquanto os dois complexos neutros encontram-se nas extremidades.

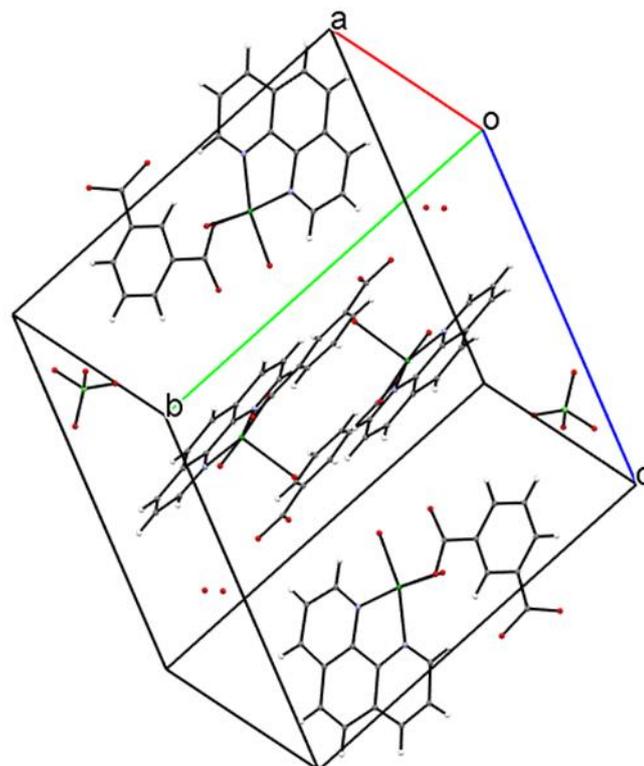


Figura 28. Empacotamento cristalino do complexo ternário de cobre com os ligantes ipa e phen.

A distância entre os dois centros metálicos dos dois complexos cocrystalizados é de 6,735Å. A Figura 29 ilustra a identificação de cada átomo que compõe o complexo.

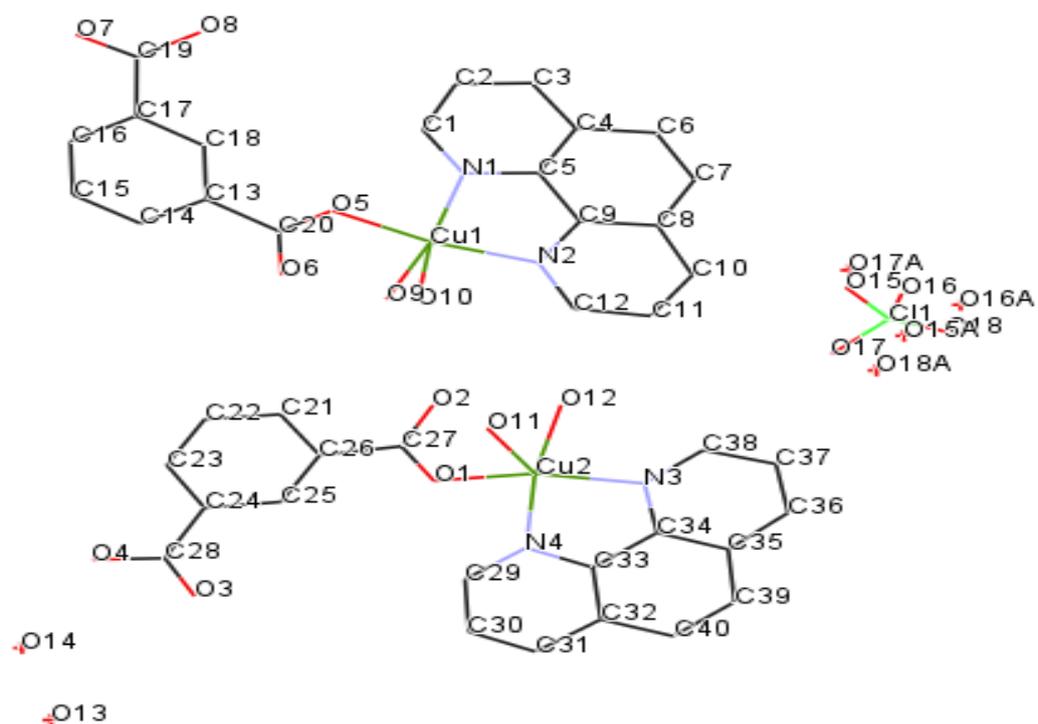


Figura 29. Identificação dos átomos do composto monomérico de cobre. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização.

Os comprimentos das ligações são relatados na Tabela 11. Os ângulos interatômicos entre os centros metálicos e os ligantes são mostrados na Tabela 12.

Tabela 11. Distâncias interatômicas entre os íons de cobre e os átomos dos ligantes do cocrystal [Cu(Hipa)(phen)(H₂O)₂]ClO₄·[Cu(ipa)(phen)(H₂O)₂]2H₂O.

Ligação M-L	Comprimento de Ligação (Å)
Cu1-N1	2,006(3)
Cu1-N2	1,996(3)
Cu1-O9	2,310(2)
Cu1-O10	1,961(2)
Cu1-O5	1,938(2)
Cu2-N3	2,022(3)
Cu2-N4	1,988(3)
Cu2-O1	1,987(2)
Cu2-O12	1,957(2)
Cu2-O11	2,226(2)

Tabela 12. Ângulos interatômicos referentes aos centros metálicos.

Ligação M-L	Ângulos de ligação (°)	Ligação M-L	Ângulos de ligação (°)
O1-Cu2-O11	92,66(10)	O9-Cu1-O10	86,94(9)
O1-Cu2-O12	95,20(10)	O9-Cu1-N1	106,52(10)
O1-Cu2-N3	164,71(11)	O9-Cu1-N2	92,45(10)
O1 -Cu2-N4	91,08(11)	O10-Cu1-N1	165,25(11)
O11-Cu2-O12	90,06(9)	O10-Cu1-N2	91,52(11)
O11-Cu2-N3	101,64(11)	N1-Cu1-N2	82,08(11)
O11-Cu2-N4	97,64(11)	O5-Cu1-N1	91,09(10)
O12-Cu2-N3	90,23(11)	O5-Cu1-N2	170,92(10)
O12-Cu2-N4	169,84(11)	O5-Cu1-O9	95,24(9)
N3-Cu2-N4	81,75(11)	O5-Cu1-O10	93,72(10)

Somando os ângulos das ligações [O10-Cu1-N2 (91,52°); N1-Cu1-N2 (82,08°); O5-Cu1-N1 (91,09°); O5-Cu1-O10 (93,72°)] do plano basal em torno do átomo de cobre Cu1 obtemos 358,41°, confirmando a existência de um ligeiro

desvio do plano basal. Seguindo o mesmo procedimento de adição para as ligações [O1-Cu2-O12 (95,20°); O1-Cu2-N4 (91,08°); O12-Cu2-N3 (91,23°); N3-Cu2-N4 (81,75°)] do plano basal em torno do átomo de cobre Cu2, obtemos como resultado 359,26°, demonstrando que o átomo Cu2 possui menor desvio no plano basal do que o Cu1.

Os dados cristalográficos e as condições de refinamento são retratados na Tabela 13.

Tabela 13. Dados cristalográficos do complexo [Cu(Hipa)(phen)(H₂O)₂]ClO₄·[Cu(ipa)(phen)(H₂O)₂]2H₂O.

Fórmula molecular	C ₄₀ H ₃₇ N ₄ O ₁₈ ClCu ₂
Massa molecular/g mol ⁻¹	1024,26
Dimensões do cristal/mm ³	0,99x0,11x0,04
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Temperatura /K	293(2)
λ/Å	0,71073
Z	2
a (Å)	7,4444(4)
b (Å)	16,3714(9)
c (Å)	17,5766(8)
α/°	95,401(2)
β/°	98,730(2)
γ/°	94,705(2)
V/Å ³	2097,81(19)
ρ/g cm ⁻³	1,622
μ/mm ⁻¹	1,162
F(000)	1048
Reflexões independentes coletadas	8680
Reflexões observadas coletadas com I ≥ 2σ(I) [R _{int}]	6342[0,065]
Qualidade de ajuste com F ² (S)	1,050
R	0,091
wR	0,1086

A Tabela 14 mostra as principais bandas do espectro de infravermelho atribuídas ao complexo $[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e a Figura 30 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho do complexo.

Tabela 14. Principais bandas atribuídas ao cocrystal $[\text{Cu}(\text{Hipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot [\text{Cu}(\text{ipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] 2\text{H}_2\text{O}$.

	Número de Onda (cm^{-1})							
	$\nu\text{C-H}$	$\nu\text{C=C};$ $\nu\text{C=N}$	$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{C-N}$	$\nu\text{Cu-N}$	$\nu\text{Cu-O}$	$\nu\text{O-H}$	νClO_4
$\text{Cu}_2\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_{18}\text{Cl}$	3103/ 3078	1632/ 1603	1655	1359	601	718	3334	1056

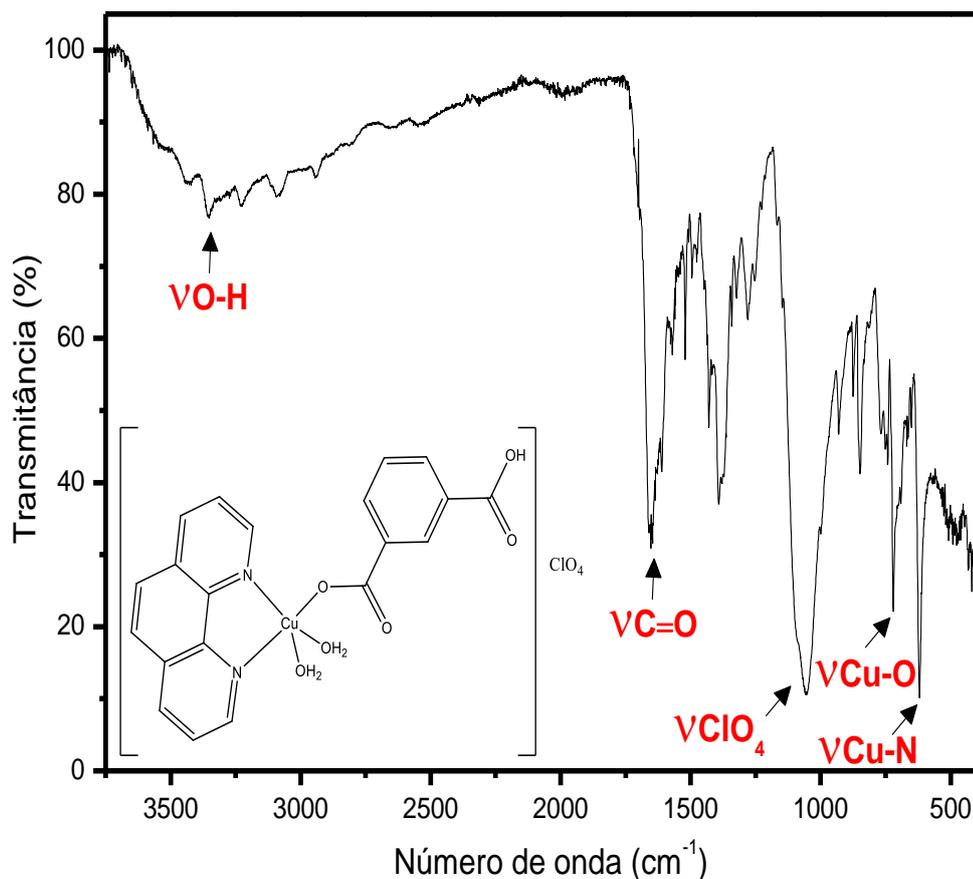


Figura 30. Espectro de absorção na região do infravermelho do cocristal $[Cu(Hipa)(phen)(H_2O)_2]ClO_4 \cdot [Cu(ipa)(phen)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$.

No espectro de infravermelho mostrado na Figura 30 observa-se uma banda larga de pouca intensidade referente a ligação $\nu O-H$ devido as duas moléculas de água ligadas ao centro metálico do complexo. Observa-se também a banda de $\nu C=C$ referente ao estiramento axial de alquenos observada em 1632 cm^{-1} bem próxima a banda $\nu C=N$. A banda da carbonila pode ser observada em 1655 cm^{-1} de forma média e intensa.

A banda mais larga com maior intensidade do espectro, observada em 1056 cm^{-1} , é característica do íon perclorato que é fracamente coordenante. No

presente complexo o íon perclorato atua como um contra-íon com simetria tetraédrica perfeita, não estando coordenado ao centro metálico, como mostra a banda larga, intensa e sem desdobramento presente no espectro vibracional. A ausência de desdobramento da banda exclui a possibilidade desse ânion estar coordenado ao metal e reafirma a simetria tetraédrica do mesmo (BORGES, 2008).

4.2.6 Caracterização do polímero de coordenação $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

O polímero de coordenação $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ foi sintetizado por duas rotas distintas. O primeiro procedimento consistiu em uma reação de complexação com aquecimento e agitação mecânica, proporcionando a formação do complexo de forma simples e rápida. Enquanto no segundo procedimento a síntese foi realizada por meio de processo hidrotermal. A síntese hidrotermal permite a produção controlando, por exemplo, o pH do sistema e a temperatura, sendo possível a seleção de propriedades específicas e desejadas do produto, obtendo-se assim um material homogêneo de elevada pureza e cristalinidade (DJURISIC *et al.*, 2007; BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; SHANDILYA; RAI; SINGH, 2016). Além do fato de que a reação hidrotermal apresenta uma taxa de reação superior a 10^3 vezes em relação às reações convencionais (HAYASHI; HAKUTA, 2010).

As vantagens da utilização do método de síntese de bancada utilizada no procedimento 1 em relação à síntese hidrotermal, procedimento 2, consiste na facilidade de execução, no menor tempo de reação, na vantagem de não exigir um reator hidrotermal que apresenta custo significativo e na possibilidade de visualização do crescimento dos cristais durante o processo de síntese. Além disso, a realização da síntese hidrotermal dispendeu quase dois dias (37 horas) de reação e um controle preciso no método de resfriamento do sistema por ser um dos passos mais importantes em tal síntese.

Os cristais azuis hexagonais obtidos em ambos procedimentos foram encaminhados para a análise de difração de raios X por monocristais e os parâmetros de rede coletados revelaram que ocorreu a formação de um polímero de coordenação unidimensional em zigue-zague, cuja estrutura foi previamente publicada na literatura por CHEN; LIU (2002), Figura 31.

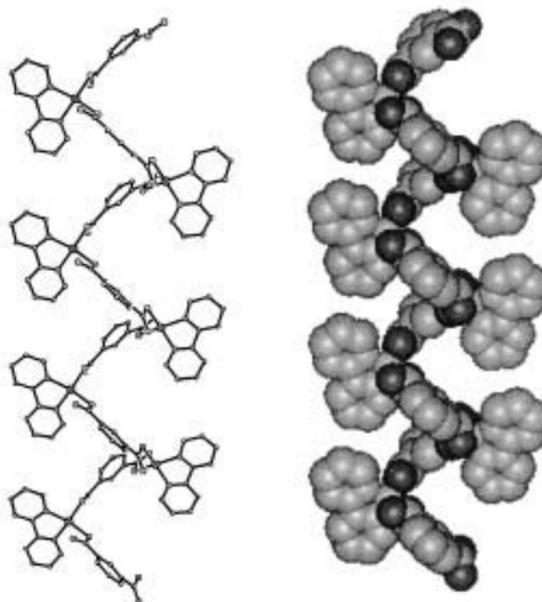


Figura 31. Cadeia Helicoidal do complexo $\{[Cu(ipa)(bpy)] \cdot 2H_2O\}_n$. Fonte: CHEN; LIU, 2002.

Cada íon cobre(II) no complexo $\{[Cu(ipa)(bpy)] \cdot 2H_2O\}_n$ apresenta uma geometria quadrática distorcida sendo que o centro metálico se encontra coordenado ao ligante bpy de modo bidentado e ao isoftalato de modo monodentado que por ter outro sítio carboxilato permite a polimerização unidimensional do sistema. O polímero de coordenação cristaliza-se no sistema cristalino monoclinico com grupo espacial $P2_1/c$ formando uma cadeia helicoidal quiral, decorada com ligantes bpy alternadamente nos dois lados (CHEN; LIU, 2002).

O empacotamento cristalino do polímero de coordenação é estabilizado por interações supramoleculares do tipo empilhamento π - π e ligação de hidrogênio (Figura 32).

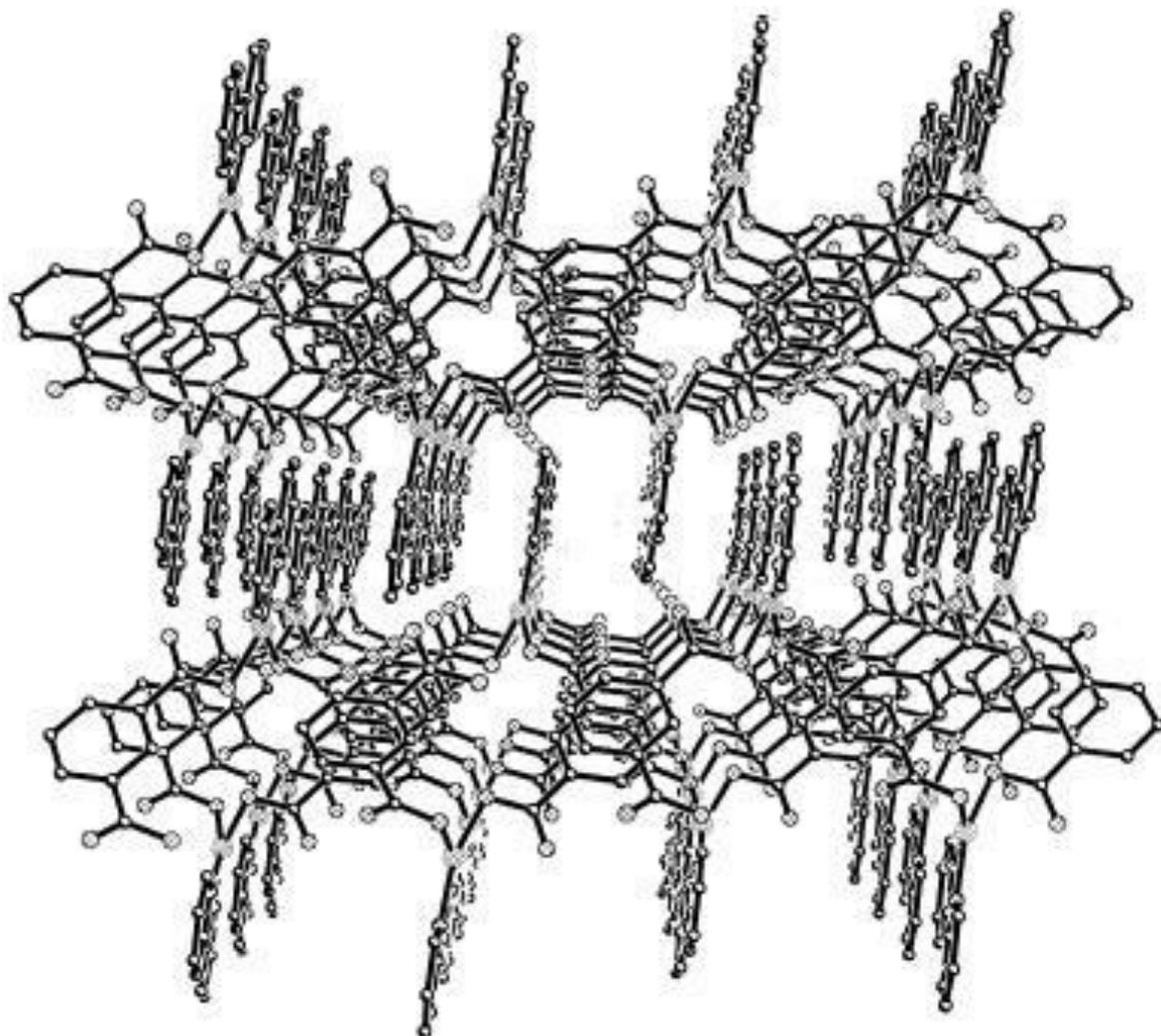


Figura 2. A rede tridimensional do composto $\{[Cu(ipa)(bpy)] \cdot 2H_2O\}_n$. Fonte: CHEN; LIU, 2002.

A análise elementar do composto $\{[Cu(ipa)(bpy)] \cdot 2H_2O\}_n$, mostrada na Tabela 15, mostrou que o mesmo apresenta teores de C, H, N e Cu compatíveis com a estrutura proposta.

Tabela 145. Porcentagens elementares do complexo $\{[Cu(ipa)(bpy)] \cdot 2H_2O\}_n$

	%C	%H	%N	%Cu
	Exp. (Calc.)	Exp. (Calc.)	Exp. (Calc.)	Exp. (Calc.)
$[Cu(ipa)(bpy)]_n \cdot 2H_2O$ MM= 419,87g mol ⁻¹	51,58 (51,49)	3,01 (3,84)	6,74 (6,67)	15,29 (15,13)

A análise de absorção na região do infravermelho dos cristais obtidos em ambos procedimentos realizados confirmaram que os produtos formados correspondem ao polímero de coordenação $\{[Cu(ipa)(bpy)] \cdot 2H_2O\}_n$. A Figura 33 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho do produto obtido em cada procedimento e a Tabela 16 apresenta as principais bandas atribuídas aos mesmos.

Tabela 16. Principais bandas atribuídas ao complexo $\{[Cu(ipa)(bpy)] \cdot 2H_2O\}_n$.

	Número de Onda (cm ⁻¹)					
	vC-H	vC=C; vC=N	vC=O	vC-N	vCu-N	vCu-O
$[Cu(ipa)(bpy)]_n \cdot 2H_2O$	3138/ 3044	1594	1609	1157	452/ 473	658/ 650

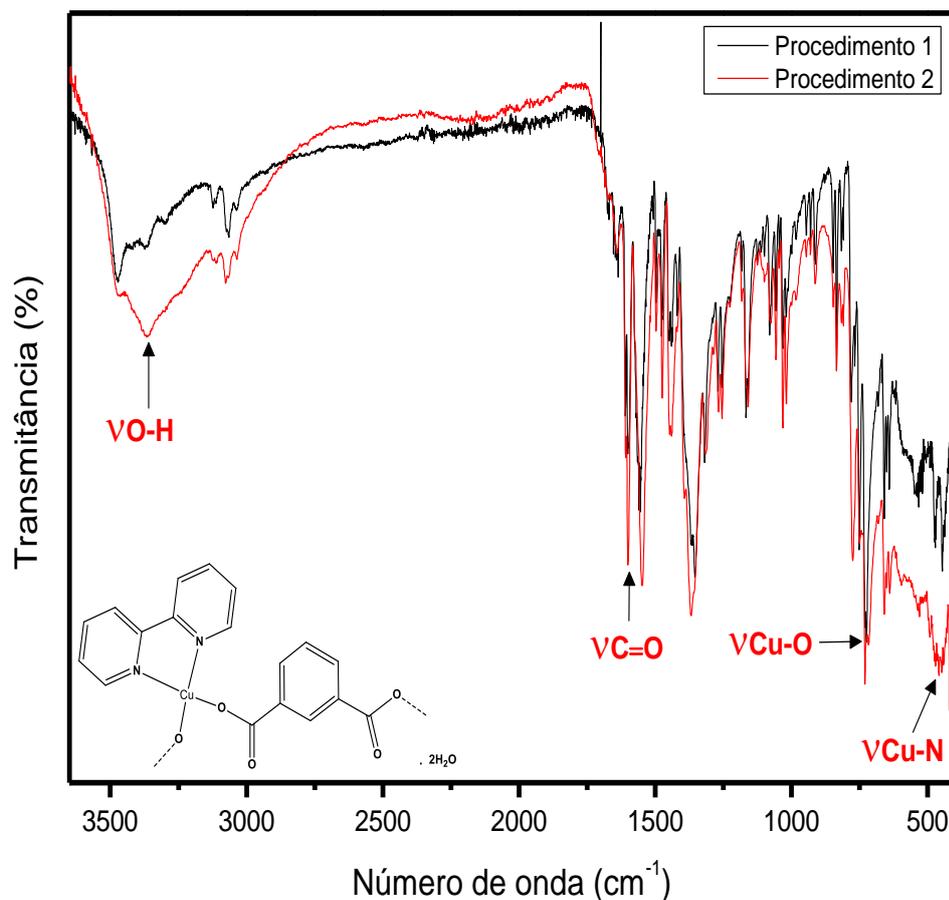


Figura 3. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\{[Cu(ipa)(bpy)] \cdot 2H_2O\}_n$

A análise do espectro permite afirmar que os dois procedimentos formaram o complexo $\{[Cu(ipa)(bpy)] \cdot 2H_2O\}_n$. A presença das bandas de média intensidade de ν_{Cu-N} e ν_{Cu-O} em $452/473 \text{ cm}^{-1}$ e $658/650 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, confirmaram a ligação do metal aos ligantes utilizados.

4.2.7 Caracterização do complexo $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bpy})_2]$.

Os cristais agulha de coloração castanha, obtidos durante a síntese hidrotermal do polímero de coordenação $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ por processo hidrotermal, foram encaminhados para análise de difração de raios X por monocristal e os parâmetros de rede mostraram tratar-se do complexo bis(N,N'-2,2'-bipiridina)tetra- μ -cloro-tetracobre(I), $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bpy})_2]$, mostrado na Figura 34. O complexo $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bpy})_2]$ consiste em um aglomerado tetranuclear de cobre(I) que foi previamente elucidado por CUI *et al.* (2001). Em 2003, MORENO *et al.* também realizou a síntese do complexo diversificando a rota proposta por CUI *et al.* (2001). Na estrutura do *cluster* é possível observar dois tipos muito diferentes de centros de cobre(I), um sendo tetracoordenado e o outro sendo bicoordenado. Na estrutura, dois átomos de cobre estão coordenados a bpy de forma bidentada e a dois íons cloretos adotando uma geometria tetraédrica levemente distorcida. Enquanto que os dois íons cobre(I) bicoordenados estão diretamente ligados a dois átomos de cloro em uma geometria quase linear. Os quatro átomos de cloro do composto formam uma ponte entre os quatro átomos de cobre(I) da estrutura. Como é de se esperar, o cobre(I), d^{10} , por não ter estabilização extra do campo cristalino preferencialmente adota geometrias lineares ou tetraédricas.

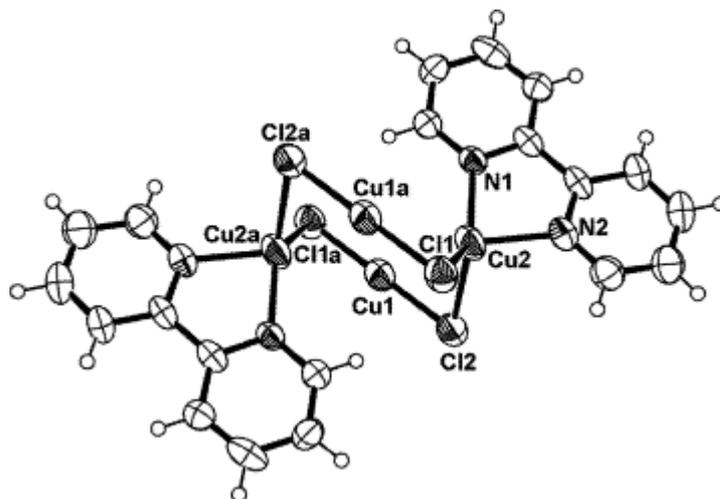


Figura 34. Detalhe da estrutura cristalina de $[Cu_4(\mu_2-Cl)_4(bpy)_2]$. Fonte: MORENO *et al.*, 2003.

A Figura 35 mostra o empacotamento cristalino do complexo $[Cu_4(\mu_2-Cl)_4(bpy)_2]$.

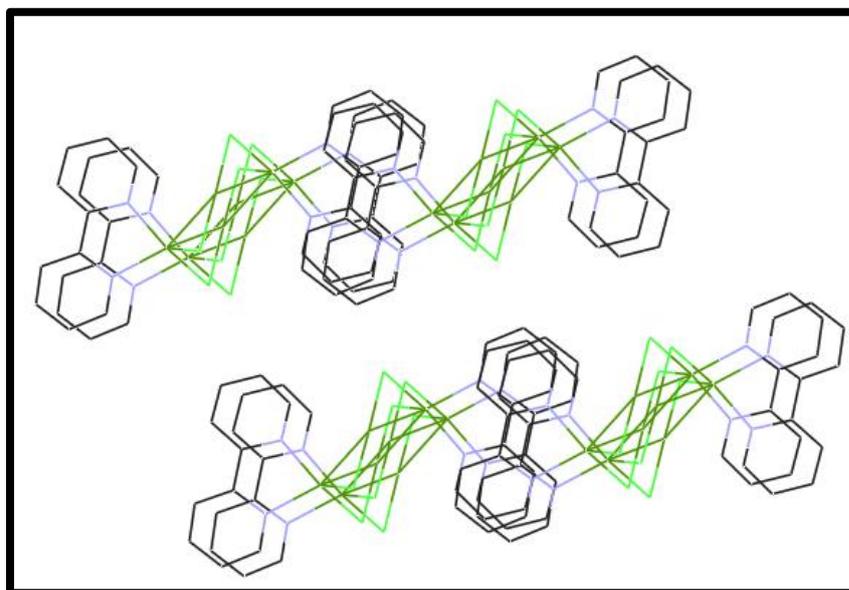


Figura 35. Empacotamento cristalino do cluster $[Cu_4(\mu_2-Cl)_4(bpy)_2]$. Figura feita com o programa Mercury 3.8.

CUI *et al.*(2001) relataram que a utilização de H_3BO_3 é extremamente necessária para propiciar o crescimento dos cristais, afirmando que na ausência

deste composto os cristais não são formados. Enquanto MORENO *et al.*(2003) utilizaram H₃PO₄ durante a síntese para a obtenção dos cristais. No presente trabalho não houve acidificação do meio reacional. Entretanto, sem acidificação o rendimento não foi satisfatório. Conclui-se, a partir dos resultados obtidos, que há necessidade de acidificação do meio para que a síntese do composto [Cu₄(μ₂-Cl)₄(bpy)₂] seja eficiente. Observou-se ainda que o tempo reacional utilizado por CUI *et al.*(2001) e MORENO *et al.*(2003) não se fez necessário, visto que o complexo [Cu₄(μ₂-Cl)₄(bpy)₂] foi obtido nesse trabalho com pouco mais que a metade do tempo de síntese utilizado pelos mesmos. Sendo o cristal formado nesse trabalho após 37 horas de reação, enquanto os trabalhos da literatura relatam um tempo de 72 horas de síntese para a obtenção do complexo.

A Tabela 17 apresenta os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cobre do composto, demonstrando que o resultado obtido é condizente ao esperado, confirmando a formação do composto.

Tabela 1157. Porcentagens elementares do complexo [Cu₄(μ₂-Cl)₄(bpy)₂].

	%C	%H	%N	%Cu
	Exp.	Exp.	Exp.	Exp.
	(Calc.)	(Calc.)	(Calc.)	(Calc.)
[Cu ₄ (μ ₂ -Cl) ₄ (bpy) ₂] MM= 708,33g mol ⁻¹	33,87 (33,91)	2,05 (2,28)	8,00 (7,91)	36,28 (35,88)

O espectro de absorção na região do infravermelho do complexo [Cu₄(μ₂-Cl)₄(bpy)₂] é mostrado na Figura 36. A Tabela 18 mostra as principais bandas do espectro vibracional e suas prováveis atribuições.

Tabela 18. Principais bandas atribuídas ao complexo [Cu₄(μ₂-Cl)₄(bpy)₂].

	Número de Onda (cm⁻¹)				
	vCu-Cl	vC-H	vC=C; vC=N	vC-N	vCu-N
[Cu ₄ (μ ₂ -Cl) ₄ (bpy) ₂]	413	2969	1435	1151	622

O $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bpy})_2]$ apresenta uma banda intensa em 413 cm^{-1} demonstrando a coordenação do centro metálico cobre(I) a átomos de cloro, como pode ser confirmado pela estrutura obtida na análise de difração de raios X por monocristal. A presença da banda de estiramento do metal ligado aos átomos de nitrogênio ($\nu\text{Cu-N}$) em 622 cm^{-1} confirma a ligação do cobre a um dos ligantes utilizados, a 2,2'-bipiridina.

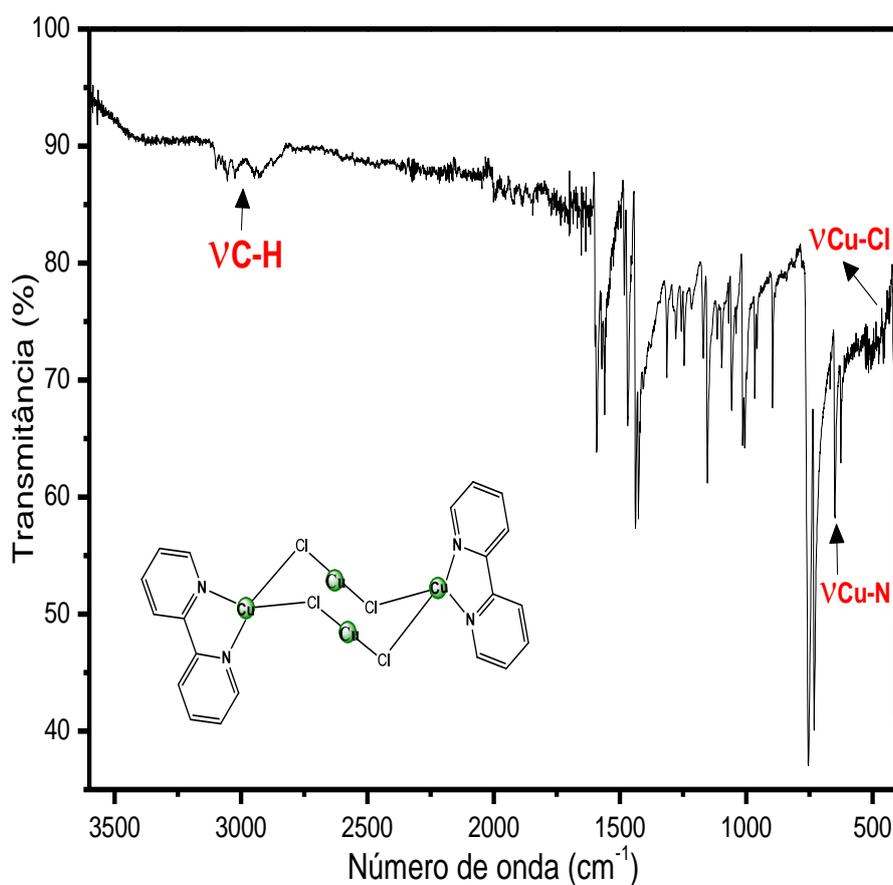


Figura 36. Espectro de absorção na região do infravermelho para o cluster tetranuclear de cobre(I) $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bpy})_2]$.

5. Conclusões

Neste trabalho, diferentes rotas sintéticas envolvendo Cobre(II), o ligante cloreto de isoftaloíla e 1,10-fenantrolina levaram a formação de diferentes produtos: um polímero de coordenação inédito $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ e um cocristal de complexos ternários monoméricos $[\text{Cu}(\text{Hipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4\cdot[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que foram estruturalmente e físico-quimicamente caracterizados por difração de raios X por monocristal, análise elementar e espectroscopia vibracional.

Também foram obtidos nesse trabalho compostos não-inéditos que incluíram um complexo de cobre(II), um polímero de coordenação de cobre(II) e um cluster tetranuclear de cobre(I): $(\text{Hampy})_2[\text{CuCl}_4]$, e $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ e $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bpy})_2]$ por meio de rotas sintéticas diferentes das que estão reportadas na literatura. As caracterizações dos compostos não-inéditos também foram realizadas por meio de análise elementar de C, H e N, espectrometria de absorção atômica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e por difração de raios X por monocristais.

A rota alternativa traçada para a síntese do complexo $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ mostrou-se eficiente, possibilitando a formação do composto de forma mais rápida e vantajosa do que a síntese hidrotermal como reportado na literatura.

A grande versatilidade dos compostos de cobre foi bem evidenciada neste trabalho, como pôde ser observado pela diversidade de estruturas cristalinas que foram obtidas e determinadas. Os compostos de cobre apresentaram diferentes números de oxidação e de coordenação em cada composto. No complexo $(2\text{-NH}_2\text{PyH})_2[\text{CuCl}_4]$, o cobre(II) apresentou geometria tetraédrica altamente achatada, enquanto que no polímero de coordenação com 2,2'-bipiridina $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{bpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ o cobre(II) apresentou uma geometria quadrática distorcida. Nos monômeros cocristalizados

$[\text{Cu}(\text{Hipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot [\text{Cu}(\text{ipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ os átomos de cobre de ambos complexos apresentaram geometria pirâmide de base quadrada levemente distorcida e no polímero de coordenação com 1,10-fenantrolina, $\{[\text{Cu}(\text{ipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF}\}_n$, o centro metálico adotou geometria octaédrica distorcida. Curiosamente, no cluster tetranuclear de cobre(I), $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bpy})_2]$, foi possível observar dois tipos muito diferentes de centros de cobre(I), um sendo tetracoordenado e o outro sendo bicoordenado, adotando, respectivamente, geometria tetraédrica levemente distorcida e geometria quase linear.

As sínteses realizadas neste trabalho serão refeitas, a fim de se obter maiores quantidades de compostos de coordenação para estudar uma potencial aplicação para os mesmo. Como por exemplo, a utilização do *cluster* $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{bpy})_2]$ para células solares. Também serão realizadas outras análises de caracterização dos compostos obtidos para a publicação de um artigo e do desenvolvimento de um possível doutorado.

6. Referências Bibliográficas

ATKINS, P.W.; SHRIVER, D. F.; OVERTON, T.L.; ROURK, E. J. P.; WELLER. M. T.; ARMSTRONG, F. A. "Inorganic Chemistry". Fourth Edition, Artmed. P.204-205, 628- 630. 2006.

BOULSOURANI, Z. *et al.* Synthesis, structure elucidation and biological evaluation of triple bridged dinuclear copper(II) complexes as anticancer and antioxidant/anti-inflammatory agents. *Materials Science and Engineering C*, v. 76, p. 1026–1040, 2017.

BORGES, A. S. *Síntese, Caracterização e Estudo do comportamento térmico dos sais de perclorato dde lantanídeos(III) com a N-metil-ε-caprolactama*. 2008.105f. Pós Graduação em Química – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008.

BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. "Hydrothermal technology for nanotechnology," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 53, no. 2, pp. 117–166, 2007.

CHEN, X. M.; LIU, G. F. Double-stranded helices and molecular zippers assembled from single-stranded coordination polymers directed by supramolecular interactions. *Chemistry - A European Journal*, v. 8, n. 20, p. 4811–4817, 2002.

CUI, Y., CHEN, J., CHEN, G., REN, J., YU, W., & QIAN, Y. (2001). Bis(2,2-bipyridine-N,N')tetra-μ-chloro-tetracopper(I). *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 57(4), 349–351.

CUNHA, D. A. DA S. *et al.* Aplicações de espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR) para caracterização de complexos. *Eneplex*, p. 12, 2014.

DA CUNHA, T. T. *et al.* Síntese, caracterização e estudo das propriedades

magnéticas de um polímero de coordenação contendo cobalto(II) e cobre(II). *Química Nova*, v. 35, n. 9, p. 1776–1781, 2012.

DA SILVA, E. T.; CASELLATO, A.; DE MACHADO, S. P. Estudo teórico de complexos binucleares de manganês(II) com o ligante 2-hidroxibenzilglicina, possíveis miméticos para a catecol oxidase. *Química Nova*, v. 39, n. 4, p. 437–441, 2016.

DE CARVALHO, A. B. *et al.* Novel copper(II) coordination polymer containing the drugs nalidixic acid and 8-hydroxyquinoline: Evaluation of the structural, magnetic, electronic, and antitumor properties. *Polyhedron*, v. 156, p. 312–319, 2018.

DE MEDEIROS, C. C. V. *Estudo da reação de complexos de cobre(I) com agentes complexantes multidentados do tipo escorpiânatos*. 2013. 110f. Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

DEPNER, R. F. R. *et al.* O cobre como superfície de contato antimicrobiana e sua potencial aplicação na medicina veterinária. *Veterinária e Zootecnia*, v. 22, n. 4, p. 532–543, 2015.

DEY, S. K.; MUKHERJEE, A. Catechol oxidase and phenoxazinone synthase: Biomimetic functional models and mechanistic studies. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 310, p. 80–115, 2016.

DIJURISIC, A. B.; XI, Y. Y.; HSU, Y. F.; CHAN, W. K. “Hydrothermal synthesis of nanostructures.” *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 1, no. 2, pp. 121–8, 2007.

DO PIM, W. D. *et al.* A pH-triggered bistable copper(ii) metallacycle as a reversible emulsion switch for biphasic processes. *Chemical Communications*, v. 49, n. 92, p. 10778, 2013.

DO PIM, W. D. *Complexos Dinucleares de Cu(II) Multifuncionais: Síntese, Estruturas Cristalinas, Propriedades Magnéticas e Catalíticas*. 2013. 128f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

FARIA, P. C. DE; MARTIN, A. A.; ALVES, N. P. Caracterização no Infravermelho (IV) e Eletrônica de superfície (MEV) de membranas assimétricas à base de Poli (acrilonitrila-co-acetato de vinila). *Revista Materia*, v. 22, n. 1, 2017.

HAYASHI, H.; HAKUTA, Y. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water. *Materials* 2010. ISSN 1996-1994. 2010.

JIA, L. *et al.* Synthesis, characterization, and antitumor activity of three ternary dinuclear copper (II) complexes with a reduced Schiff base ligand and diimine coligands in vitro and in vivo. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 159, p. 107–119, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2016.02.033>>.

JOHNSON, G. R. A.; NAZHAT, N. B.; SAADALLA-NAZHAT, R. R. Reaction of the Aquacopper(I) Ion with Hydrogen Peroxide. *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, 1988, 84(2), 501-510.

JOURNAL OF TOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL HERALTH, Part B, 10:157–222, 2007.

KOVALA-DEMERTZI D.; HADJIKAKOU, S. K.; DEMERTZIS, M. A.; DELIGIANNAKIS, Y. Metal ion-drug interactions. Preparation and properties of manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes of diclofenac with potentially interesting anti-inflammatory activity: Behavior in the oxidation of 3,5-di-tert-butyl-o-catechol. *Journal os Inorganic Biochemistry*, vol. 69, p. 223-229, 1998.

LIPPARD, S. J.; BERG, J. M. *Principles os Bioinorganic Chemistry*. Editora: University Science Books, 1994.

MASARWA, A; *et al.* Oxidation of organic substrates in aerated aqueous solutions by the Fenton reagent. *Coordination Chemistry Reviews* 249. 2005, p. 1937-1943, 2005.

MORENO, Y. *et al.* Structure and bonding in the hydrothermally synthesized copper(I) complex $\text{Cu}_4(\mu_2\text{-Cl})_4(\text{BIPY})_2$. *Inorganica Chimica Acta*, v. 350, p. 651–655, 2003.

OSÓRIO, R. E. M. DE. B. *Novos ligantes e complexos binucleares de cobre(II) promíscuos: modelos miméticos para enzimas catecol oxidase e hidrolase/nucleases sintéticas.* 2007. 135f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

PROCOBRE. 2018. Disponível em <https://www.procobre.org/pt/o=cobre/disponibilidade-longo-prazo/>. Acessado em 07 de novembro de 2018.

PROTASIEWYCK, G. M. COMPLEXOS MACROCÍCLICOS IMINOOXÍMICOS DE COBRE (II), FERRO (II) E VANÁDIO (II / III / IV). n. li, 2005.

RODRIGUES, M. O. *et al.* Estudos espectroscópicos e estruturais dos polímeros de coordenação 2D, $\infty[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$ E $\infty[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]$. *Química Nova*, v. 32, n. 2, p. 286–291, 2009.

SHANDILYA, M.; RAI, R.; SINGH, J. “Review: Hydrothermal technology for smart materials,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 115, no. 6, pp. 354–376, 2016.

SILVA, L. A. T. *Polímeros de Coordenação Heterobimetálicos: Estudo experimental e atividade catalítica.* 2019. 57f. Monografia – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

SILVA, M.G. L. *et al.* Copper(II) Complexes of Phenantroline and Histidine Containg Ligants: Synthesis, Characterization and Evacuation of their DNA

Cleage and Cytotoxic Activity. *Inorganic Chemistry*. 2016, 55, 11801- 11814.

SILVERSTEINS, R. M.; FRANCIS, X.; WEBSTER, D. J. K. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7 ed. *Editora LTC*, 2006.

SIMÕES, T. R. G. Nanomagnetos Moleculares Contendo Fenilenobis (oxamato), Bpiridina e Bis(2-piridilcarbonil)-amida. 2010. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SKELTONC, W. *et al.* Crystal Structure and Electronic Spectrum of the Distorted Tetrahedral CuCl₂- Ion in Bis (2-aminopyridinium) Tetrachlorocuprato. July 1994, p. 771–781, 1995.

THATIPAMULA, K. C.; BHARGAVI, G. RAJASEKHARAN, M. V. Daqua-bridged dinuclear Cu(II) isonicotinate adducts using 2,2'-bipiridine and ',0-fenanthroline. *Polyhedron*, v. 97, p. 182-187, 2015.

WATANABE, R. H. *Aplicações de complexos de metais de transição coordenados a típicos aditivos orgânicos de banhos eletrólitos em eletrodeposição binária de metais*. 2008. 144f. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

XIAO, H., LI, X., HU, M. Catena-Poly[[[aqua(1,10-phenantroline)-copper(II)]-μ-isophthalato]N,N-dimethyl-formamide solvate monohydrate]. *Acta Crystallographica Section* (2004). E60, m468-m470.

ZANOTTO, C. *et al.* Structural Characterization of Magnetite and its Influence on the Formation of Composites with Polyaniline. v. 11, n. 7, 2019.