

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Leonã da Silva Flores**

**Síntese, Caracterização e Estrutura Cristalina de Redes Metalorgânicas com  
Ligantes Mistos N- e O- doadores**

**Juiz de Fora**

**2015**

**Leonã da Silva Flores**

**Síntese, Caracterização e Estrutura Cristalina de Redes Metalorgânicas com  
Ligantes Mistos N- e O- doadores**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Professora Dr<sup>a</sup> Charlane Cimini Corrêa.

Co-orientadora: Professora Dr<sup>a</sup> Renata Diniz.

**Juiz de Fora**

**2015**

## AGRADECIMENTOS

Na simplicidade e profundidade do “muito obrigado”, eu agradeço:

Muito obrigado, Deus, pelo o dom da vida! Por ser minha a minha alegria, inspiração e o meu principal motivo de existir! Obrigado por ter me guiado com a Sua mão de poder até a conclusão deste trabalho! Obrigado por me ensinar que o maior exemplo de sucesso, envolve renúncia: Jesus!

Muito obrigado a vocês, meus pais, D.<sup>a</sup> Jussara e Sr. Carlos Alberto; meus exemplos terrenos. Muito obrigado por terem acreditado e investido na educação dos seus filhos mesmo sem terem recebido da mesma oportunidade. Muito obrigado ao meu irmão por ser o amigo que mais eu dou choque e quem mais me conhece e suporta...rs. Agradeço aos dois irmãos que ganhei em Juiz de Fora, Maycoln e Filipe, pela harmoniosa convivência. Vocês são testemunhos do meu esforço neste trabalho (o despertador que o diga). Ainda agradeço a vocês, família: tios, tias, “primãos” e “primãs” por todo o incentivo e força. Também agradeço à minha família da fé, Igreja Metodista em Vila Isabel, por sempre orarem por mim e acreditarem no meu sucesso.

Muito obrigado, aos muitos amigos (que sorte!), que são irmãos que escolhi ter e que escolheram a mim também. Não vou citar ninguém aqui porque todos já estão escritos no meu coração (evitando confusão). Muito obrigado, aos amigos que me acompanharam mais de perto em minha carreira: agradeço a Adriana, Adriane, Dirlene, Igor, Fausto, Maria, em especial a Rafa e Rosângela, a Sandra, Vítor e aos demais amigos que fiz desde a graduação. Agradeço também aos novos amigos que ganhei; aos que perdi e aos que ainda estão por vir.

Muito obrigado, aos professores: Tia Nilza, Tia Vânia, Nícia, Bia, Jorge, Delfino, por serem para mim, exemplos de que ser professor é uma profissão, não somente um dom, e um dever cuja recompensa se espera e se sente. Não se pondera em Reais (literalmente). Muito obrigado aos excelentes professores de Química da UFJF: Emanuel, Ana Paula, Dora, Renato, Mara, Renata, Cristiane, Ivoni, Gustavo, Guilherme e Rosana. Com os seus trabalhos, aprendi e me senti motivado a querer sempre aprender mais. Muito obrigado também ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa por ter sido quem me sugeriu trabalhar com a Prof. Dr.<sup>a</sup> Charlane logo no início do meu mestrado. Obrigado aos funcionários de todo o Departamento de Química da UFJF, especialmente aos técnicos de laboratório Bárbara, Serginho, Gedair, Fernando, Ilda; à

D.<sup>a</sup> Isabel, funcionária da limpeza; às secretárias Maria e Maristela: agradeço por tanto sorriso, harmonia e dedicação no serviço.

Muito obrigado, colegas e amigos do NUPEQ pelo apoio de sempre em meu trabalho. Obrigado ao pessoal do grupo de pesquisa do Prof. Adilson. Especialmente, agradeço a Ju por sempre, e tão prontamente, se dispor em me ajudar. Você e o Rafa são exemplos pra mim de doutores comprometidos com sua pesquisa e também com o seu serviço à outros pesquisadores. Agradeço aos demais pelo convívio: a Ju, orientanda do Prof. Richard; às meninas, orientandas das Prof.<sup>as</sup> Dr.<sup>as</sup> Ana Paula e Heveline. Muito obrigado aos caros colegas de trabalho de todos os laboratórios do Departamento de Química!

Muito obrigado à minha orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Charlane! Muito obrigado por ser um dos maiores exemplos que tenho de que “é possível chegar lá”, mas também de me mostrar o que é preciso ser feito para alcançar este lugar. Você é um exemplo de dedicação, competência, comprometimento, eficiência, organização, trabalho duro... enfim muito obrigado por confiar em mim e no meu trabalho! Muito obrigado também, Renata, por ter aceito ser minha co-orientadora. Suas sugestões sempre pertinentes e, como uma flecha, certeiras no que eu precisava entender. Foi excelente usufruir do sincronismo entre as duas! rs

Muito obrigado ao GPQMAP! Agradeço a Deus pela oportunidade de começarmos todos juntos: Charlane como Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>, eu como pós graduando e vocês demais membros do grupo como alunos de iniciação científica. Agradeço especialmente a Rosélia por ter me acompanhado mais de perto no trabalho e por ter me ajudado tanto. Muito obrigado a cada um: Stanley (até você Stanley!), menino comprometido e apaixonado pelo trabalho do grupo. Nota-se de longe! Obrigado ao Guilherme que contribuiu com a sua prontidão de sempre, no início do grupo. Obrigado Filipinho, Dayara, Vanessa, André, Marcos. Vocês não tem noção sobre o quanto eu pude aprender no trabalho com vocês. Espero que da mesma forma eu tenha ensinado algo a vocês, por meio do meu trabalho. Muito obrigado, Dr. Gustavo Senra, por ter me trazido o maior problema do mestrado: o **4-bpen**. Eu não estudaria, aprenderia, correria tanto atrás com algo fácil; o que certamente não aconteceu com este ligante...rs!

Muito obrigado ao GCPMOL pelas calorosas reuniões de grupo onde pude aprender tanto e em tão pouco tempo. Muito obrigado por cada sugestão levantada em minhas apresentações.

Muito obrigado a Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Flávia Cavalieri Machado por ceder, logo no início do mestrado, um espaço em seu laboratório e nas reuniões de grupo, para que eu pudesse

desenvolver minha pesquisa. Trabalhando lá, pude sintetizar dois compostos de coordenação (um deles inédito) e conviver com as pessoas maravilhosas que são a Naiara (com”i”), o Felipe, Rafa e o Lippy.

Muito obrigado aos excelentes profissionais que colaboraram para a realização deste trabalho: em especial, agradeço ao Prof. Dr. Carlos Basílio, pela paciência, dedicação e confiança em me atender no LabCri (UFMG), nas intensas e preciosas semanas de medidas de difração de raios X. Especialmente, agradeço também a doutoranda Iara Landre pelas análises térmicas realizadas na UNIFAL e pelo auxílio nas medidas de difração de raios X também no LabCri. Semelhantemente, agradeço ao Thiago (LabCri), pelo auxílio nestas medidas.

Muito obrigado, enfim, a nação brasileira, que por meio de seus impostos financiaram este trabalho. Espero, por meio dele, devolver a esta nação a consciência de que o conhecimento científico é patrimônio nacional intangível.

*O químico é um navegante,  
pois faz de um béquer um oceano  
do tamanho da sua curiosidade.  
Mas o químico também é um naufrago,  
sempre à deriva do conhecimento,  
que nunca se conhece ao certo!*

*(Leonã S. Flores)*

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o de sintetizar MOFs com ligantes mistos, N- e O-doadores, utilizando alguns cátions metálicos da primeira série de transição como conectores de rede. Foram obtidas as redes de coordenação *CoPDC2D* e *ZnPDC2D*, que são isoestruturas as quais se estendem bi-dimensionalmente. Essas formam laços com 16-circuitos (circuitos mais curtos que contemplam 16 átomos), e incluem apenas o ligante 2,5-piridinodicarboxilato *2,5-pdc* e os cátions ( $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) na coordenação. Algumas diferenças entre as sínteses aqui reportadas e aquelas publicadas são mostradas. Este trabalho também reporta brevemente o estudo topológico dessas redes bidimensionais. Todavia, foi obtida uma nova rede de coordenação *ZnPDC1D*, envolvendo a formação de laço (circuitos mais curtos de átomos), os quais se estendem unidimensionalmente, e envolvem os cátions  $\text{Zn}^{2+}$  e o ligante *2,5-pdc*. Além disso, foi reportada uma série de novos complexos *CuPDC0D*, *MnPDC0D*, *CuPDC0Dq* e *CuPDC0Dr*, aniônicos, envolvendo apenas o ligante *2,5-pdc* e os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Estes sistemas formam monômeros, *MnPDC0D* e *CuPDC0Dr*, ou dímeros oxo-metalatos, *CuPDC0D* e *CuPDC0Dq*, e contemplam cátions etilenodimina na rede cristalina, formando complexos metálicos (no caso do *CuPDC0Dq*). Finalmente, faz-se uma discussão sobre os ligantes nitrogenados 1,2-bis(2-piridil)etilenediamina *2-bpen* e 1,2-bis(4-piridil)etilenediamina *4-bpen*, que foram sintetizados, porém não foi observada a coordenação destes em nenhum dos sistemas aqui reportados. Tal fato foi atribuído à hidrólise dos ligantes nitrogenados (Bases de Schiff) e, portanto, foi proposto um mecanismo para essa hidrólise nos sistemas obtidos. A estrutura cristalina do ligante *2-bpen*, ainda não reportada na literatura, foi discutida.

Palavras-chave: Redes metalorgânicas, Ligantes mistos e Bases de Schiff.

## ABSTRACT

*The aim of this work was the synthesis of MOFs with mixed ligands N- and O- donors from some metal cations of first series transition, as connectors of the net. In this work has been obtained coordination networks **CoPDC2D** and **ZnPDC2D**, that are iso-structures, which extend two-dimensionally forming loops with 16-shortest circuits, including the ligand 2,5-pyridinedicarboxylate **2,5-pdc** and the  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  cations, respectively. Both structures were recently published, however there some differences between the syntheses and the yield. Moreover, this work reports briefly the topological study of these two-dimensional networks. Additionally, were obtained a new coordination network **ZnPDC1D**, including loops formation, which extend one-dimensionally containing the cation  $\text{Zn}^{2+}$  and **2,5-pdc** ligand. Here, were reported a series of new complexes **CuPDC0D**, **MnPDC0D**, **CuPDC0Dq** and **CuPDC0Dr**, anionic, including just the **2-5-pdc** ligand and some this having  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  ions. This systems are monomers **MnPDC0D** and **CuPDC0Dr** or oxometalates dimmers **CuPDC0D** and **CuPDC0Dq**, including etilenodiamine on the crystalline network and, in some cases, participating on coordination **CoPDC0Dq**. Finally, are discussed about the nitrogenous ligands 1,2-bis(2-pyridil)etilenediamine **2-bpen** and 1,2-bis(4-pyridil)etilenediamine **4-bpen**, that were synthesized and characterized but not was observed the coordination in any system here reported. This has been attributed to the hydrolysis of nitrogenous ligands and, therefore, was proposed a mechanism for hydrolysis of these systems. The crystal structure of ligand **2-bpen**, not yet reported in literature, was discussed.*

*Keywords: Metalorganic frameworks, Mixed Ligands and Schiff Bases*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Representação estrutural da zeólita Linde J, $(\text{NH}_4)_8(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]$ , mostrando os tetraedros $\text{AlO}_4^{5-}$ e $\text{SiO}_4^{4-}$ conectados alternadamente.....	14
<b>Figura 2</b> - Representação esquemática de um grânulo de carbono ativo .....	15
<b>Figura 3</b> - Representação estrutural de CPs do tipo Azul da Prússia e Clatrato de Hofmann .....	17
<b>Figura 4</b> - Relação geometria-topologia, a partir das observações de Wells e utilizadas ainda recentemente .....	18
<b>Figura 5</b> - Primeiro sistema reportado com o termo “rede metalorgânica”, por Omar Yaghi .....	20
<b>Figura 6</b> - Representação esquemática da síntese convencional de MOFs.....	21
<b>Figura 7</b> - Dados reportados na literatura, envolvendo o avanço no desenvolvimento de MOFs de elevada porosidade .....	23
<b>Figura 8</b> - Exemplos de polímeros de coordenação, contemplando também casos específicos de redes de coordenação.....	24
<b>Figura 9</b> - Representação estrutural da unidade de repetição de uma MOF 2-D, formando camadas .....	25
<b>Figura 10</b> - Rede bidimensional do tipo quadrada ( <i>sql</i> ) .....	27
<b>Figura 11</b> - Rede do tipo <i>sod</i> .....	28
<b>Figura 12</b> - Exemplos de <i>tilings</i> em <i>n</i> -dimensões.....	29
<b>Figura 13</b> - Representação esquemática do processo de automontagem na formação das MOFs .....	30
<b>Figura 16</b> – Ligantes multifuncionais utilizados no projeto .....	34
<b>Figura 17</b> – Modos de coordenação e conformações do ligante <i>4-bpen</i> .....	35
<b>Figura 18</b> - Bases de Schiff sintetizadas para o uso como ligantes espaçadores .....	36
<b>Figura 19</b> - Esquema para representação da síntese envolvendo mistura lenta de solventes, seguida da difusão lenta por antissolventes .....	39
<b>Figura 20</b> - Esquema da síntese envolvendo adição lenta dos componentes .....	39
<b>Figura 21</b> - Espectros IV gerados através dos ligantes nitrogenados <i>2-bpen</i> e <i>4-bpen</i> .....	44
<b>Figura 23</b> - Nomeação dos átomos para análise dos espectros de RMN do ligante <i>2-bpen</i> .....	46
<b>Figura 24</b> - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ para o ligante <i>2-bpen</i> (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) .....	46
<b>Figura 25</b> - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ para o ligante <i>2-bpen</i> (125 MHz, DMSO- $d_6$ ) .....	47
<b>Figura 26</b> - Espectro DEPT135 do ligante <i>2-bpen</i> .....	48
<b>Figura 27</b> - Mapa de contorno HSQC do ligante <i>2-bpen</i> .....	48

<b>Figura 28</b> - Nomeação dos átomos para análise dos espectros de RMN do ligante <i>4-bpen</i> .....	49
<b>Figura 29</b> - Espectro de RMN de <sup>1</sup> H para o ligante <i>4-bpen</i> (500 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	49
<b>Figura 30</b> - Espectro de RMN de <sup>13</sup> C para o ligante <i>4-bpen</i> (125 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ).....	50
<b>Figura 31</b> - Espectro DEPT135 do ligante <i>4-bpen</i> .....	51
<b>Figura 32</b> - Mapa de contorno HSQC do ligante <i>4-bpen</i> .....	51
<b>Figura 33</b> - Representação da estrutura molecular do ligante <i>2-bpen</i> .....	53
<b>Figura 34</b> - Representações estruturais evidenciando uma ineração intramolecular presente no empacotamento cristalino e a distância centróide-centróide observada .....	54
<b>Figura 35</b> - Representação estrutural para cálculo do NCM e MVDP .....	55
<b>Figura 36</b> – Espectros vibracionais na região do infravermelho.....	58
<b>Figura 37</b> – Curvas obtidas nas análises térmicas dos compostos <i>CoPDC2D</i> e <i>ZnPDC2D</i> .....	59
<b>Figura 38</b> - Análise qualitativa dos difratogramas simulados para as estruturas <i>CoPDC2D</i> e <i>CoC3D</i> e experimental para <i>CoPDC2D</i> .....	61
<b>Figura 39</b> - Representação das isoestruturas <i>CoPDC2D</i> e <i>ZnPDC2D</i> , evidenciando a coordenação e geometria do centro metálico .....	63
<b>Figura 40</b> - Representação da rede polimérica dos compostos <i>CoPDC2D</i> e <i>ZnPDC2D</i> se estendendo bidimensionalmente ao longo do plano <i>ac</i> .....	66
<b>Figura 41</b> - Arranjo supramolecular formado entre as redes 2-D através de ligações de hidrogênio ao longo do plano <i>bc</i> .....	67
<b>Figura 42</b> - Representações das estruturas de <i>CoPDC2D</i> enfatizando a distribuição dos Poliedros de Voronoi-Dirichlet referentes às moléculas de água .....	68
<b>Figura 43</b> - Representação de algumas ligações de hidrogênio formadas entre as folhas, gerando circuitos fechados supramoleculares .....	69
<b>Figura 44</b> - Representação das estruturas de <i>CoPDC2D</i> e <i>ZnPDC2D</i> em forma simplificada e enfatizando o 16-circuito mais curto .....	70
<b>Figura 45</b> - Representação simplificada das estruturas de <i>CoPDC2D</i> e <i>ZnPDC2D</i> com os centros metálicos disponíveis para novas ligações.....	71
<b>Figura 46</b> - Representação das possíveis topologias obtidas através do processo de pilarização de redes padrão bidimensionais do tipo <i>hcb</i> .....	72
<b>Figura 47</b> - Representação simplificada de geração do segundo harmônico .....	73
<b>Figura 48</b> – Espectros vibracionais obtidos no experimento de absorção na região do IV .....	75
<b>Figura 49</b> - Fragmento da estrutura cristalina do polímero <i>ZnPDC1D</i> , contemplando a unidade assimétrica, que são os átomos originais.....	77

<b>Figura 50</b> - Descrição geométrica dos centros metálicos e cadeia polimérica.....	80
<b>Figura 51</b> - Simplificações realizadas na cadeia 1D da estrutura cristalina do composto <i>ZnPDC1D</i> .....	81
<b>Figura 52</b> - Informação de que a estrutura consiste em cadeias lineares, sem sinal de policatenação.....	81
<b>Figura 53</b> - Poliedros de Voronoi-Dirichlet para a etilenodiamina protonada.....	82
<b>Figura 54</b> - Diferentes vistas da arquitetura supramolecular, formando padrões de ligações de hidrogênio .....	83
<b>Figura 55</b> – Espectros vibracionais de absorção na região do IV e por espalhamento Raman para <i>CuPDC0D</i> ..	85
<b>Figura 56</b> – Espectros vibracionais de absorção na região do IV e por espalhamento Raman para <i>MnPDC0D</i> ...	86
<b>Figura 57</b> – Curvas TG e DTA pra o composto <i>CuPDC0D</i> .....	88
<b>Figura 58</b> - Estrutura cristalina do composto <i>CuPDC0D</i> .....	89
<b>Figura 59</b> - Histograma obtido para a distância Cu1-O2, gerado pelo programa Mogul, mostrado o valor em questão para a Ligação Cu1-O2, de 2,707 Å .....	91
<b>Figura - 60</b> - Representação dos arranjos supramoleculares presentes em <i>CuPDC0D</i> .....	92
<b>Figura 61</b> - Representação de topologias de ligações de hidrogênio importantes no arranjo supramolecular .....	92
<b>Figura 62</b> - Cátion de etilenodiamino sendo conectado, por ligações de hidrogênio, à quatro complexos diméricos .....	93
<b>Figura 63</b> - Estrutura cristalina do composto <i>MnPDC0D</i> .....	94
<b>Figura 64</b> - Arranjo supramolecular do composto <i>MnPDC0D</i> .....	96
<b>Figura 65</b> - Representação enfatizando o cátion etilenodiamino conectado, por ligações de hidrogênio, a três complexos aniônicos <i>MnPDC0D</i> e a duas moléculas de água.....	97
<b>Figura 66</b> – Espectros vibracionais obtidos no experimento de absorção na região do IV .....	100
<b>Figura 67</b> – Representação do fragmento da estrutura cristalina do composto <i>CuPDC0Dq</i> .....	101
<b>Figura 68</b> – Representação das geometrias dos centros metálicos .....	102
<b>Figura 69</b> - Arranjo supramolecular envolvendo os complexos de cobre formados .....	104
<b>Figura 70</b> - Representação da estrutura cristalina de <i>CuPDC0Dr</i> .....	105
<b>Figura 71</b> - Cátion etilenodiamino sendo conectado, por ligações de hidrogênio, a cinco complexos e uma molécula de água .....	107
<b>Figura 72</b> – Arranjo supramolecular do complexo <i>CuPDC0Dr</i> , evidenciando algumas topologias de ligações de hidrogênio.....	108
<b>Figura 73</b> – Arranjo supramolecular simplificado.....	109
<b>Figura 74</b> - Mecanismo genérico para a formação de iminas .....	111
<b>Figura 75</b> - Mecanismo proposto para a hidrólise das bases de Schiff <i>2-bpen</i> e <i>4-bpen</i> .....	113

<b>Figura 76</b> - Complexo <i>STAI56</i> , arranjo e geometria .....	114
<b>Figura 77</b> - Difratoograma obtido para análise de <i>CoPDC2D</i> , com aumento de temperatura .....	115
<b>Figura 78</b> - Representação de vetores indicando os sítios de ligação disponíveis para novas ligações.....	117
<b>Figura 79</b> - Representação esquemática do processo de decoração.....	120

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos de refinamento para o ligante <b>2-bpen</b> .....	52
<b>Tabela 2</b> - Principais distâncias / Å e ângulos / ° de ligação e torção, selecionados para o <b>2-bpen</b> .....	53
<b>Tabela 3</b> - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para os compostos <b>CoPDC2D</b> e <b>ZnPDC2D</b> ....	62
<b>Tabela 4</b> - Principais distâncias / Å, ângulos / ° de ligação e ligações de hidrogênio Å/ ° selecionados para <b>CoPDC2D</b> .....	64
<b>Tabela 5</b> - Principais distâncias / Å, ângulos de ligação / ° e ligações de hidrogênio Å/ ° selecionados para <b>ZnPDC2D</b> .....	65
<b>Tabela 6</b> - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para o composto <b>ZnPDC1D</b> .....	76
<b>Tabela 7</b> - Principais distâncias / Å, ângulos de ligação / ° e ligações de hidrogênio selecionados para <b>ZnPDC1D</b> .....	78
<b>Tabela 8</b> - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para os compostos <b>CuPDC0D</b> e <b>MnPDC0D</b> ....	84
<b>Tabela 9</b> - Principais distâncias / Å, ângulos / ° de ligação e ligações de hidrogênio Å / ° selecionados para <b>CuPDC0D</b> .....	90
<b>Tabela 10</b> - Principais distâncias / Å, ângulos de ligação / ° e ligações de hidrogênio ° / Å selecionados para <b>MnPDC0D</b> .....	95
<b>Tabela 11</b> - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para os compostos <b>CuPDC0Dq</b> e <b>CuPDC0Dr</b>	98
<b>Tabela 12</b> - Principais distâncias / Å, ângulos de ligação / ° e ligações de hidrogênio ° / Å selecionados para <b>CuPDC0Dq</b> .....	103
<b>Tabela 13</b> - Principais distâncias / Å, ângulos de ligação / ° e ligações de hidrogênio Å / ° selecionados para <b>CuPDC0Dr</b> .....	106
<b>Tabela 14</b> - Volumes VDPs calculados para os cátions etilenodiamino.....	108

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**ACCs** – Carbonos ativos convencionais

**CPs** – Polímeros de coordenação

**MOFs** – Redes metalorgânicas

**IV** – Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

**DRXM** - Difração de raios X por monocristais

**DRXP** - Difração de raios X por policristais

**DMF** – Dimetilformamida

**1-D** – O que se estende Unidimensionalmente

**2-D** – O que se estende bidimensionalmente

**3-D** – O que se estende tridimensionalmente

**NCM** – Número de coordenação molecular

“NCM” - Analogia ao termo NCM para expressar a conectividade das espécies, por ligações de hidrogênio

**MVDP** – Poliedro de Voronoi- Dirichlet de uma molécula

**VDP** – Forma mais genérica de falar sobre os volumes dos Poliedros de Voronoi-Dirichlet

***H<sub>2</sub>(2,5-*pd*c)*** - Ácido 2,5-piridinodicarboxílico

***2,5-*pd*c*** - Ligante 2,5-piridinodicarboxilato

***en*** - Etilenodiamina

***SHG*** - Geração do Segundo Harmônico

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1 - OS MATERIAIS NATURAIS ZEOLÍTICOS .....	14
1.2 - OS CARBONOS ATIVOS CONVENCIONAIS (ACs) .....	15
1.3 - POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO (CPs) E AS REDES METALORGÂNICAS (MOFs) .....	16
1.4 - RECOMENDAÇÕES - <i>INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY</i> (IUPAC - 2013).....	23
1.5 - ESTUDO DE TOPOLOGIA E TAXONOMIA DE REDES .....	26
1.6 - O PROCESSO DE AUTO-ORGANIZAÇÃO .....	29
<b>2 DESENVOLVIMENTO.....</b>	<b>31</b>
2.1 - SÍNTESES DE MOFs ENVOLVENDO LIGANTES MISTOS .....	31
2.2 - MATERIAIS E REAGENTES .....	35
2.3 - METODOLOGIA.....	36
<b>2.3.1 Síntese dos ligantes nitrogenados.....</b>	<b>36</b>
<b>2.3.2 Sínteses dos compostos de coordenação .....</b>	<b>37</b>
a) <i>Síntese solvotérmica da rede metalorgânica CoPDC2D: <math>\{[Co(2,5-pdc)(H_2O)_2].H_2O\}_n</math> e o subproduto CoC3D: <math>\{[Co(HCO_2)_2(H_2O)_2]\}_n</math>.....</i>	<i>37</i>
b) <i>Síntese por mistura lenta de solventes, do composto ZnPDC2D: <math>\{[Zn(2,5-pdc)(H_2O)_2].H_2O\}_n</math> .....</i>	<i>37</i>
c) <i>Síntese solvotérmica do composto ZnPDC1D: <math>(H_2en)[Zn_3(2,5-pdc)_4].H_2O</math>.....</i>	<i>38</i>
d) <i>Síntese, por mistura lenta de solventes, dos complexos CuPDC0D: <math>(H_2en)_2[Cu_2(2,5-pdc)_2(\mu-2,5-pdc)_2].8H_2O</math> e MnPDC0D: <math>(H_2en)_2[Mn(2,5-pdc)_3].2H_2O</math>.....</i>	<i>38</i>
e) <i>Síntese dos compostos de coordenação CuPDC0Dq: <math>\{[Cu(en)_2].[Cu_3(2,5-pdc)_2(\mu-2,5-pdc)_2(en)_2(H_2O)_2].3H_2O\}_n</math> e CuPDC0Dr: <math>(H_2en)[Cu(2,5-pdc)_2].2H_2O</math> .....</i>	<i>39</i>
<b>2.3.3 Métodos de caracterização estrutural .....</b>	<b>40</b>
a) <i>Métodos espectroscópicos vibracionais.....</i>	<i>40</i>
b) <i>Análises térmicas (TG/DTA).....</i>	<i>41</i>
c) <i>Análise elementar (CHN).....</i>	<i>41</i>
d) <i>Difração de raios X por monocristal (DRXM).....</i>	<i>41</i>
e) <i>Difração de raios X por policristais (DRXP).....</i>	<i>42</i>
f) <i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....</i>	<i>42</i>
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>43</b>

3.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES NITROGENADOS 2-BPEN E 4-BPEN .....	43
<b>3.1.1 Análise química por espectroscopia vibracional .....</b>	<b>43</b>
<b>3.1.2 Análise estrutural por CHN, RMN e DRXM .....</b>	<b>45</b>
3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO .....	56
<b>3.2.1 Redes de coordenação poliméricas: CoPDC2D: {[Co(2,5-pdc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> e ZnPDC2D: {[Zn(2,5-pdc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> .....</b>	<b>56</b>
<i>a) Análises espectroscópicas vibracionais .....</i>	<i>56</i>
<i>b) Métodos analíticos (CHN, TG/DTA) e análises estruturais (DRXP e DRXM).....</i>	<i>58</i>
<b>CoPDC2D .....</b>	<b>62</b>
<i>c) Análise topológica.....</i>	<i>69</i>
<b>3.2.2 Rede de coordenação: ZnPDC1D: (H<sub>2</sub>en)[Zn<sub>3</sub>(2,5-pdc)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O .....</b>	<b>74</b>
<i>a) Análises espectroscópicas (IV) .....</i>	<i>74</i>
<i>b) Análise de estrutura cristalina (DRXM) .....</i>	<i>76</i>
<i>c) Análise topológica.....</i>	<i>79</i>
<b>3.2.3 Complexos CuPDC0D: (H<sub>2</sub>en)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>(2,5-pdc)<sub>2</sub>(μ-2,5-pdc)<sub>2</sub>].8H<sub>2</sub>O e MnPDC0D: (H<sub>2</sub>en)<sub>2</sub>[Mn(2,5-pdc)<sub>3</sub>].2H<sub>2</sub>O.....</b>	<b>83</b>
<i>b) Análise elementar (CHN).....</i>	<i>87</i>
<i>c) Análise térmica (TG/DTA).....</i>	<i>87</i>
<i>d) Descrição da estrutura cristalina do complexo CuPDC0D.....</i>	<i>88</i>
<i>e) Descrição da estrutura cristalina do complexo MnPDC0D .....</i>	<i>94</i>
<b>3.2.4 Complexos CuPDC0Dq: {[Cu(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].[Cu<sub>3</sub>(2,5-pdc)<sub>2</sub>(μ-2,5-pdc)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].3H<sub>2</sub>O e CuPDC0Dr: (H<sub>2</sub>en)[Cu(2,5-pdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O .....</b>	<b>97</b>
<i>a) Análise espectroscópica (IV).....</i>	<i>99</i>
<i>b) Descrição da estrutura cristalina do complexo CuPDC0Dq.....</i>	<i>100</i>
<i>c) Descrição da estrutura cristalina do complexo CuPDC0Dr.....</i>	<i>105</i>
<b>4 ANÁLISES DOS RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>110</b>
4.1 - OS LIGANTES IMINICOS NA SÍNTESE DE MOFS COM LIGANTES MISTOS .....	110
4.2 - APLICABILIDADE DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO OBTIDOS.....	115
4.3 - PERSPECTIVAS.....	118
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>121</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>123</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A química dos materiais porosos está em constante utilização e desenvolvimento. Isto porque propriedades relacionadas ao armazenamento (YANG et al., 2011), transporte (HORCAJADA et al., 2006), e separação (LLABRÉS I XAMENA et al., 2007) podem solucionar uma série de problemas, seja de origem energética, ambiental, envolvendo fenômenos ópticos ou mesmo biomédica (LI; FU & SU, 2012). Tais propriedades ocorrem devido ao fato de os materiais porosos compartilharem da notável característica de possuírem cavidades de tamanhos específicos, com vazios em potencial para a inclusão de outras moléculas; sendo constituídos, em alguns casos, de arranjos atômicos bem organizados (BRUCE; O'HARE & WALTON, 2011).

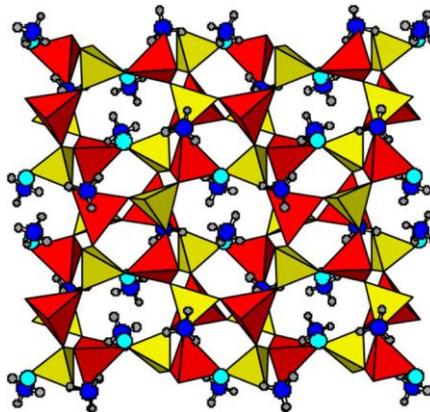
Até a década de 90 os materiais porosos eram classificados em orgânicos e inorgânicos. Dentre estes, os materiais naturais zeolíticos receberam muita atenção, a ponto de serem utilizados como referência na classificação recomendada pela IUPAC para dimensões de cavidades em materiais porosos. Sendo assim, os materiais que possuem poros com diâmetros livres menores que 2 nm são classificados como microporos, enquanto aqueles que possuem poros cujos diâmetros livres compreendem a faixa de 2 a 50 nm, são classificados como mesoporos. Por fim, a presença de poros com diâmetros livres superiores a 50 nm, categoriza um material macroporoso (BRUCE; O'HARE & WALTON, 2011). Em paralelo à compreensão na dimensão de poros, muitos estudos relacionados à composição química desses compostos foram realizados, trazendo informações de simetria e topologia (MCCUSKER; LIEBAU & ENGELHARDT, 2001).

Alguns trabalhos se referem a materiais com largura de poros entre 1 e 100 nm, utilizando o termo *nanocasting*, ou “nano jaulas”, dentro dos estudos dos materiais mesoporosos; principalmente devido a uma série de propriedades importantes (GOELTNER & WEISSENBARGER, 1998); visto que o conceito de materiais nanoporosos, inorgânicos e orgânico-inorgânicos, tem despertado bastante interesse técnico-científico (PIRES, 2014).

## 1.1 - OS MATERIAIS NATURAIS ZEOLÍTICOS

Dentre os diversos materiais inorgânicos porosos (fosfatos, polifosfatos, sílicas, etc.), materiais naturais zeolíticos, encontrados em sedimentos de rochas vulcânicas, têm sido utilizados pela humanidade em processos envolvendo agricultura e construção civil, desde o início da presente civilização. Além disso, foram os mais tradicionalmente empregados em processos adsortivos, até passarem a ser sintetizados em condições hidrotérmicas (mimetizando processos geotérmicos), sendo de grande alvo e utilização industrial (XU, 2007). As zeólitas são aluminosilicatos e se formam a partir da substituição dos íons  $\text{Si}^{4+}$  da unidade primária, tetraédrica da sílica  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , por íons  $\text{Al}^{3+}$ . Como o íon  $\text{Al}^{3+}$  possui uma valência menor que o íon  $\text{Si}^{4+}$ , o aluminosilicato resultante terá uma carga negativa, a qual será balanceada pelos chamados “cátions de compensação” (PIDKO; HENSEN & VAN SANTEN, 2012), os quais podem ser os íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ , de mobilidades variadas. Tal fato é fundamental para o emprego das zeólitas como material de troca iônica em técnicas cromatográficas ou catalíticas (ZHANG et al., 2008). O arranjo atômico altamente organizado forma cavidades com tamanhos e formas específicos. A Figura 1 representa a estrutura da zeólita Linde J (SOARES-SANTOS *et al.*, 2008; ISAEVA *et al.*, 2011), mostrando os tetraedros ocupados por átomos de silício e alumínio.

**Figura 1** - Representação estrutural da zeólita Linde J,  $(\text{NH}_4)_8(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]$ , mostrando os tetraedros  $\text{AlO}_4^{5-}$  e  $\text{SiO}_4^{4-}$  conectados alternadamente



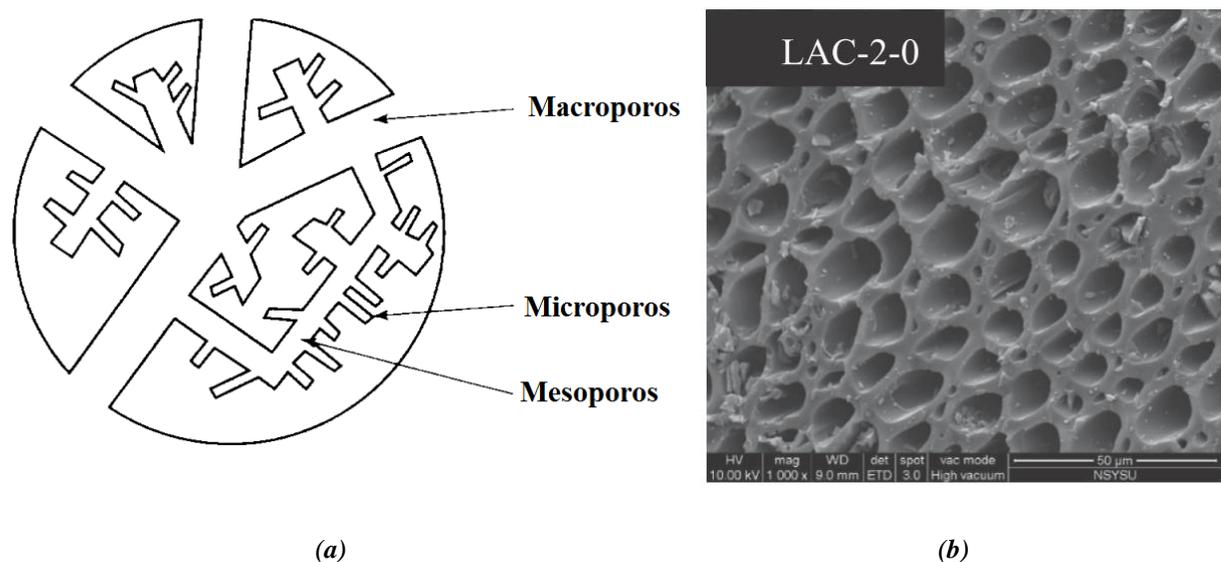
**Legenda:** Vista da Zeólita Linde J, na direção [010], mostrando os Si-tetraedros (em amarelo) e os Al-tetraedros (em vermelho).

**Fonte:** Adaptada de (LI & YU, 2014)

## 1.2 - OS CARBONOS ATIVOS CONVENCIONAIS (ACs)

Na classe dos materiais porosos orgânicos, pode-se dizer que os carbonos ativos convencionais (ACs) foram os mais comumente utilizados ao longo do tempo. Este tipo de material tem sido criado a partir da carbonização e ativação de micro-organismos, fungos, algas, escórias dentre outros (LU, AN-HUI & HAO, 2013). Estruturalmente, os ACs podem apresentar tamanhos uniformes de poro, porém não há uma organização atômica, como nas zeólitas, a ponto de se verificar a presença de redes ou padrões de repetição bem definidos. Dessa forma, todos os três tipos (micro, meso e macroporo), estão presentes em um único produto, como mostrado na Figura 2.

**Figura 2** - Representação esquemática de um grânulo de carbono ativo



**Legenda:** (a) Os três tipos de tamanhos de poros sendo representados num grânulo de carbono ativo e, (b) imagem de microscopia eletrônica (ESEM), mostrando a morfologia dos poros de um carbono ativo (LAC-2-0), derivado de carvão.

**Fonte:** Adaptada de (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998) e (HOU; LIU; HSI, 2015).

Contudo, as propriedades adsorptivas dos carbonos ativos dependem do processo de ativação, no qual a elevação controlada de temperatura pode favorecer o aumento da área superficial. Vale ressaltar que trabalhos recentes reportam a obtenção destes materiais sob a

forma de micro ou mesoporos, dependendo do tratamento termoquímico envolvido no processo (TSYNTSARSKI *et al.*, 2015). Além disso, devido à intensa busca pelo aumento da área superficial dos materiais porosos, existem trabalhos envolvendo zeólitas (LI, YANQIANG *et al.*, 2013) MOFs (LIU, BO *et al.*, 2008) e polímeros de coordenação (HU *et al.*, 2012), como materiais de partida para a síntese de novos carbonos ativos.

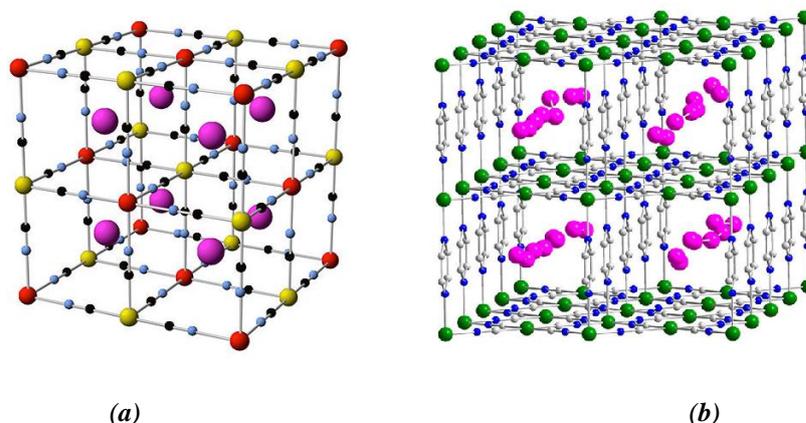
Assim, em função da grande variedade de locais de adsorção e sua superfície heterogênea, os carbonos ativos apresentam baixa seletividade na adsorção (MILLER; KOROS & VU, 2007), sendo uma grande desvantagem em relação aos zeólitas.

### 1.3 - POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO (CPs) E AS REDES METALORGÂNICAS (MOFs)

Os polímeros de coordenação contemplam uma importante e vasta classe de materiais porosos. Desde a criação do primeiro polímero de coordenação (o Azul da Prússia - uma classe de hexacianometalatos), por Diesbach no período entre 1704 e 1705 (P. BALL, 2001); apenas no ano de 1977 sua determinação estrutural foi realizada (BUSER *et al.*, 1977) e já num contexto onde a química supramolecular atingia vários avanços científicos (LEHN, 1988). Junto a isto, em um cenário anterior (entre as décadas de 50 e 60), a estrutura do clatrato de Hoffman,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  pôde ser determinada (POWELL, HM & RAYNER, 1949). Os clatratos de Hofmann são uma variedade de polímeros de coordenação de íons de metais de transição, ciano-ligados; os quais apresentam redes e são capazes de adsorver pequenas moléculas. A partir de então ocorreu um significativo desenvolvimento de novos compostos de coordenação; sendo que o Azul da Prússia e o Clatrato de Hofmann até hoje são estudados e empregados na inclusão de novos íons ou moléculas (Figura 3).

Nesse contexto, os trabalhos de Wells em meados da década de 50, foram os mais significativos (WELLS, 1977, 1979) na descrição de estruturas cristalinas de coordenação. Isto, porque tornou-se possível admitir os íons metálicos como sendo nós de uma rede, na qual moléculas multidentadas atuavam como ligantes espaçadores (fazendo a conexão entre os nós). Portanto, foi o primeiro a empregar efetivamente a topologia como ferramenta matemática, numa aproximação química, para descrever o ambiente de coordenação.

**Figura 3** - Representação estrutural de CPs do tipo Azul da Prússia e Clatrato de Hofmann



**Legenda:** (a) Representação genérica de uma estrutura do tipo Azul da Prússia, cúbica. Estão representados os metais de transição (amarelo/vermelho), carbono (preto), nitrogênio (azul) e sítios intersticiais disponíveis (rosa), e; (b) possível estrutura cristalina da amostra  $\text{Ni}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]@I_2$ , determinada por simulação GCMC (*Grand Canonical Monte Carlo*), apresentando os átomos em diferentes cores:  $\text{Ni}^{2+}$  (verde), C (Cinza), N (azul) e I (rosa).

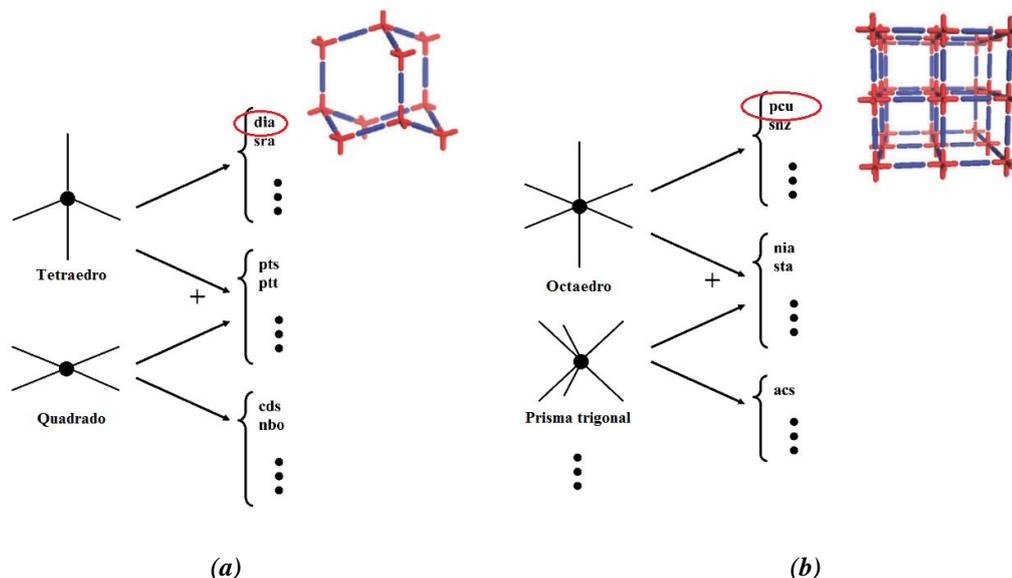
**Fonte:** Adaptada de (PINTADO; GOBERNA-FERRO; ESCUDERO-ADA, 2013) e (MASSASSO et al., 2014)

Talvez a informação mais importante reportada nos trabalhos de Wells, foi a de que a topologia da rede resultante está diretamente relacionada à geometria do centro metálico. Isto permitiu que se fizesse previsões sobre quais topologias de rede seriam possíveis de se obter, quando se utilizava um centro metálico de determinada geometria e ligantes bifuncionais lineares (PERRY; PERMAN & ZAWOROTKO, 2009).

Um exemplo prático de como a observação de Wells (feita há mais de 50 anos), em alguma extensão, ainda pode ser aplicada aos sistemas atuais, como pode ser visualizado na Figura 4. Por exemplo, pode-se observar que uma Figura de vértice (abordagem atual) de geometria tetraédrica, está propensa a formar uma rede do tipo diamantóide (dia). Em comparação, no modelo de Wells (a unidade diamantóide de repetição - colorida), partindo-se de um íon metálico cuja geometria é preferencialmente tetraédrica e, considerando-se um ligante bidentado (ou ditópico, ou bifuncional), linear, existe a possibilidade em se obter uma rede diamantóide.

Em contrapartida, ao se utilizar um centro metálico de geometria preferencial octaédrica; espera-se obter uma rede cúbica e assim, sucessivamente.

**Figura 4** - Relação geometria-topologia, a partir das observações de Wells e utilizadas ainda recentemente



**Legenda:** (a) Representação esquemática de nós tetraédricos (vermelho), conectados a ligantes bidentados, lineares (azul); formando redes do tipo diamantóide, e; (b) representação esquemática de nós octaédricos (vermelho), conectados a ligantes bidentados, lineares (azul); formando uma rede octaédrica.

**Fonte:** Adaptada de (PERRY; PERMAN; ZAWOROTKO, 2009) e (ALEXANDROV et al., 2011)

Entretanto, a aproximação de Wells se torna mais limitada, quando comparada a sistemas mais complexos hoje conhecidos, em que múltiplos componentes (diferentes íons metálicos ou diferentes ligantes, concomitantemente), ou mesmo quando ligantes não lineares e multifuncionais estão presentes.

O conhecimento topológico tem se expandido e, atualmente, utiliza-se o termo “figura de coordenação” para descrever todos os nós da rede. A figura de coordenação de um nó é um sólido composto por todos os nós incidentes sobre aquele nó. O’Keeffe (O’Keeffe *et al.*, 2005) demonstrou que um conjunto de figuras de coordenação pré-determinam a topologia da rede, extrapolando a observação de Wells numa abordagem envolvendo simetria, a qual pode ser mantida, independentemente de distorções na geometria dos centros metálicos (simetria intrínseca). Por isso, as redes mais simétricas tem sua formação mais favorecida e sua simetria intrínseca pode ser determinada por um simples critério numérico, conhecido como transitividade mínima  $pq$ , onde  $p$  e  $q$  são os números de nós não equivalentes e arestas, respectivamente (DELGADO-FRIEDRICH; KEEFFE & YAGHI, 2007; (O’KEEFFE,

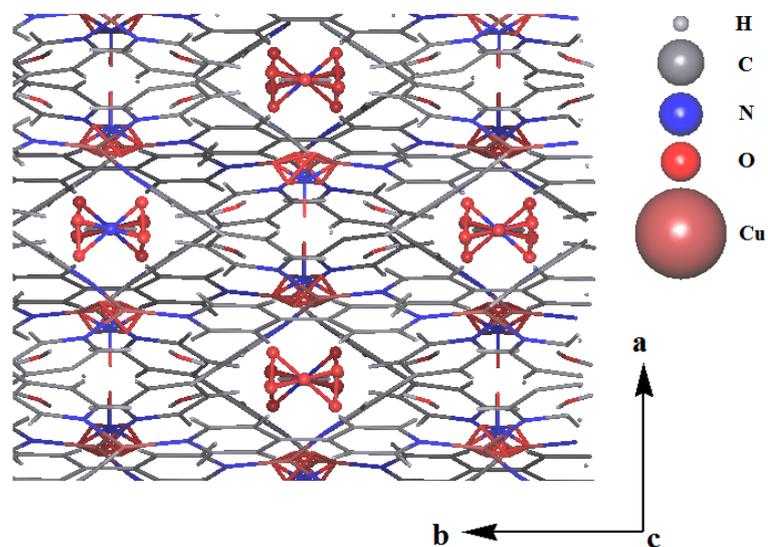
2010). O menor valor de  $pq$  traduz a menor transitividade e, conseqüentemente, a maior simetria da rede formada.

Como se pode perceber, os polímeros de coordenação se mostram bastante distintos, em relação aos materiais porosos convencionalmente utilizados, seja em função da variedade de composição química, arquitetura ou propriedades adsorptivas. Por isso, os trabalhos de Hoskins e Robson (HOSKINS & ROBSON, 1989), utilizaram das aproximações de Wells para o *design* de muitos outros polímeros de coordenação; possuindo essas interessantes propriedades relacionadas às suas estruturas e função.

No contexto de desenvolvimento de novos polímeros de coordenação, pode-se dizer que o termo *metal-organic frameworks* (redes metalorgânicas - MOFs), foi prenunciado pelo Prof. Dr. Omar Yaghi já em trabalhos utilizando terminologias como “cadeias poliméricas metal-pirazinas” (*polymeric metal-pyrazine chains*), (YAGHI; LI & GROU, 1995). O termo foi efetivamente utilizado por Yaghi para reportar a síntese da rede polimérica  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1,5}]\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1,25}$ : (YAGHI & LI, 1995).

Nesse trabalho, foi reportada a síntese hidrotérmica de uma rede polimérica contendo três cadeias inéditas, interpenetradas. Na estrutura, um fato interessante chamou atenção: as redes interpenetradas não preencheram todo o espaço disponível, como em muitos outros sólidos. Isto fez com que as cadeias interpenetradas formassem canais retangulares que foram ocupados por ânions nitrato, desordenados, e moléculas de água, como mostrado na Figura 5. A análise espectroscópica (IV) e microanálise elementar revelaram troca do íons nitrato, em solução, por íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{BF}_4^-$ . Além disso, a rede tridimensional se manteve estável em atmosfera inerte, em temperatura superior a 180 °C e até 70 °C, em água. Entretanto, pouca ênfase ainda foi dada a área superficial dos poros. Contudo, frequente e indiscriminadamente, este termo se misturava à denominação “polímero de coordenação”, além de um conjunto de outras terminologias como ZIFs (*zeolitic imidazolate frameworks*) e COFs (*covalent organic framework*), por exemplo. Entretanto, o número crescente de síntese de MOFs (ROSI et al., 2003), (CZAJA; TRUKHAN & MULLER, 2009), inicialmente de relativa trivialidade quando comparada a outros sistemas, e a rápida propagação e expansão no meio científico; fez com que naturalmente essa classe de materiais fosse tratada de maneira específica; tornando-se necessário o uso de termos técnicos e específicos que as categorizassem.

**Figura 5** - Primeiro sistema reportado com o termo “rede metalorgânica”, por Omar Yaghi

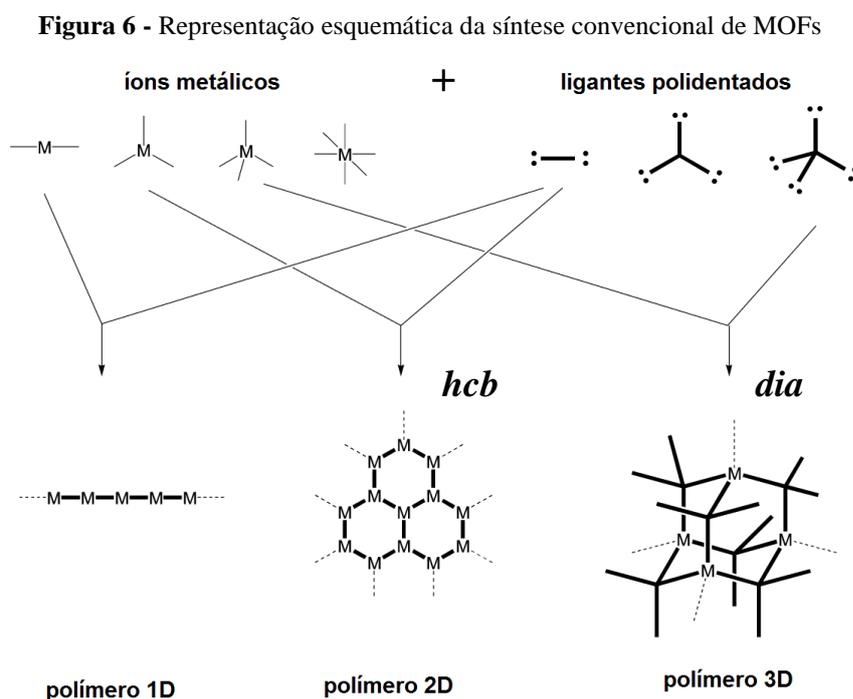


**Legenda:** O sistema se trata de uma rede polimérica 3D, interpenetrada; a qual possui cavidades retangulares sendo ocupadas por moléculas de água e íons nitrato desordenados.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Estruturalmente, as MOFs possuem elevada organização atômica, constituindo-se, geralmente, por metais de transição, por unidades secundárias de construção (SBUs- que são o conjunto de grupos polinucleares), ou ainda por *clusters* metálicos (grupamentos de átomos metálicos). Estes constituintes podem agir como conectores na estrutura, se ligando a uma diversidade de ligantes espaçadores. Este arranjo faz com que a estrutura possa se estender infinita e periodicamente. Em função do número de coordenação da espécie metálica usada como conector; algumas geometrias podem ser especificamente apresentadas; tais como: linear, angular, trigonal plana, quadrática plana, pirâmide de base quadrada, octaédrica, dentre outras. Paralelamente, as conformações e capacidade de coordenação dos ligantes orgânicos, podem influenciar na maneira com que os mesmos se coordenem aos nós conectores; favorecendo ou não a polimerização (JAMES, 2003); (KITAGAWA; KITAURA & NORO, 2004). Dentre a infinidade de ligantes orgânicos possíveis, os mesmos podem existir na forma iônica ou neutra. Entretanto, em raros casos, verificam-se compostos de coordenação poliméricos com ligantes catiônicos (JIE ZHANG, 2001).

Sendo assim, a síntese convencional de MOFs se baseia na utilização de cátions metálicos e ligantes orgânicos. Como mostrado na Figura 6, a síntese de MOFs considera as geometrias preferenciais dos centros metálicos, a utilização de ligantes orgânicos multivariados, cuja conformação também é desejável de ser conhecida, com intuito de se formar entidades de coordenação que se repitam infinitamente (arranjo polimérico). Essas estruturas poliméricas podem se estender em uma (1-D), duas (2-D) ou três (3-D) dimensões.



**Legenda:** Topologias de rede estão sendo representadas pelo conjunto de três letras; onde *hcb* = *honeycomb* e *dia* = *diamantoid*.

**Fonte:** Adaptada de (JAMES, 2003)

Uma das maiores características das MOFs é a sua porosidade. Com ela, outras propriedades tornam-se importantes, tais como: a elevada área superficial do poro; a sua flexibilidade (HORCAJADA et al., 2012) e ajustabilidade (DENG et al., 2012). Podem ainda ser classificadas como material de elevada robustez e materiais de terceira geração (KITAGAWA; KITAURA & NORO, 2004).

Entretanto, a porosidade pode ser considerada uma antítese aristotélica (*horror vacui*). Alguns trabalhos, por exemplo, reportam que a estrutura porosa de um material pode ser

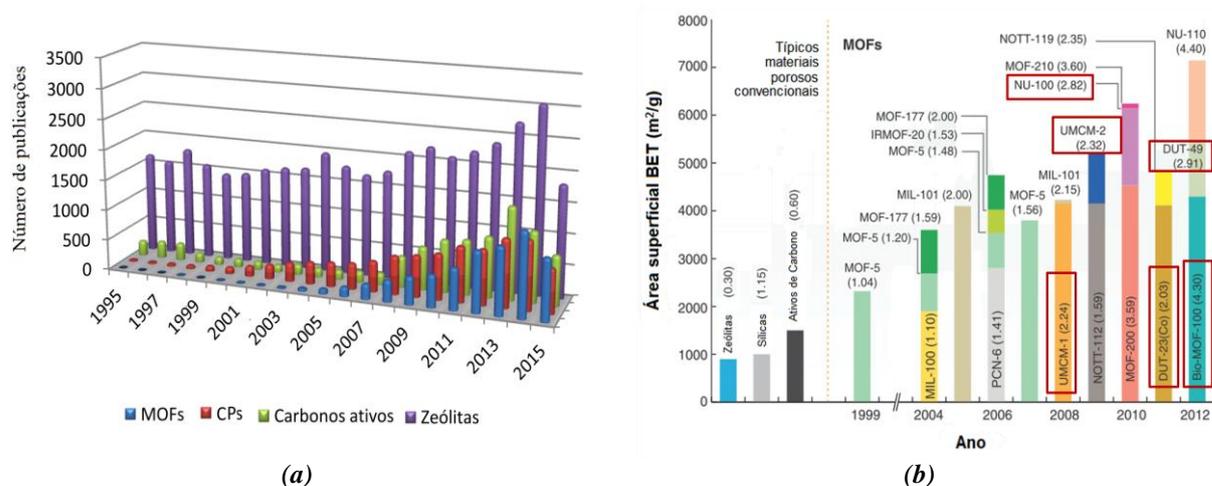
mantida íntegra, mesmo na ausência de moléculas hospedeiras no interior dos poros (KONDO et al., 1997).

Porém, no sentido de que “a natureza abomina o vazio”, alguns trabalhos apontam também que a catenação (tipo de interpenetração das redes), faz com que estes vazios sejam minimizados (SUN et al., 2013). Contudo, entre os materiais até aqui apresentados, os adsorventes mais comuns empregados como fisorventes: carbono ativo e zeólitas e os quimissorventes: hidrotalcita e óxidos de metais alcalinos; são limitados por sua baixa capacidade de adsorção ou mesmo por serem necessárias temperaturas extremamente elevadas para a dessorção (ALPAY & DING, 2000).

Realizou-se uma prospecção, por meio de pesquisa básica, consultando o site [www.webofknobelwegde.com](http://www.webofknobelwegde.com) com as seguintes palavras-chave como termos de busca no título: “active carbons” ou “active carbon”; em uma pesquisa: “zeolites” ou “zeolite” em outra pesquisa; “coordination polymers” ou “coordination polymer” em outra pesquisa e finalmente “metal-organic frameworks” ou “metal-organic framework” ou “metal organic frameworks” ou “metal organic framework”. Baseado nisso, obtiveram-se valores absolutos de publicações envolvendo os termos citados anteriormente no título, permitindo-se criar o gráfico mostrado na Figura 7a. Pode-se então verificar que o número de publicações envolvendo as MOFs e CPs não supera àquelas publicações envolvendo os carbonos ativos e zeólitas, que se mostram bem mais expressivas (principalmente as zeólitas). Isto indica o quão novo e promissor se revela o estudo envolvendo os CPs e MOFs; materiais estes que tem mostrado propriedades distintas em relação àqueles convencionais, principalmente no que tange à sua estrutura e função (CZAJA; TRUKHAN & MULLER, 2009; FARRUSSENG, 2011; ZHU; MENG & XIAO, 2013).

Além disso, a Figura 7b mostra uma relação entre áreas superficiais de poros; com seus respectivos volumes entre parênteses, até o ano de 2012. Perceb-se por meio deste gráfico que as redes metalorgânicas de fato possuem áreas de superfície de poro consideravelmente mais elevada do que àqueles materiais porosos convencionalmente utilizados. Dentre estas MOFs de maior área, algumas delas se destacam por possuírem ligantes mistos em sua constituição. No gráfico, estas MOFs constituídas por ligantes mistos estão destacadas em vermelho. Entretanto, poucos trabalhos a respeito de MOFs com ligantes mistos são publicados.

**Figura 7** - Dados reportados na literatura, envolvendo o avanço no desenvolvimento de MOFs de elevada porosidade



**Legenda:** **(a)** Número de publicações relacionadas aos materiais porosos aqui discutidos até o ano de 2015 e; **(b)** progresso na síntese de MOFs de alta porosidade, mostrando as respectivas áreas superficiais (obtidas pela técnica BET). Os valores entre parênteses representam o volume de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

**Fonte:** Próprio autor em consulta ao site *WebOfScience*<sup>TM</sup> e Adaptada de e (FURUKAWA et al., 2013)

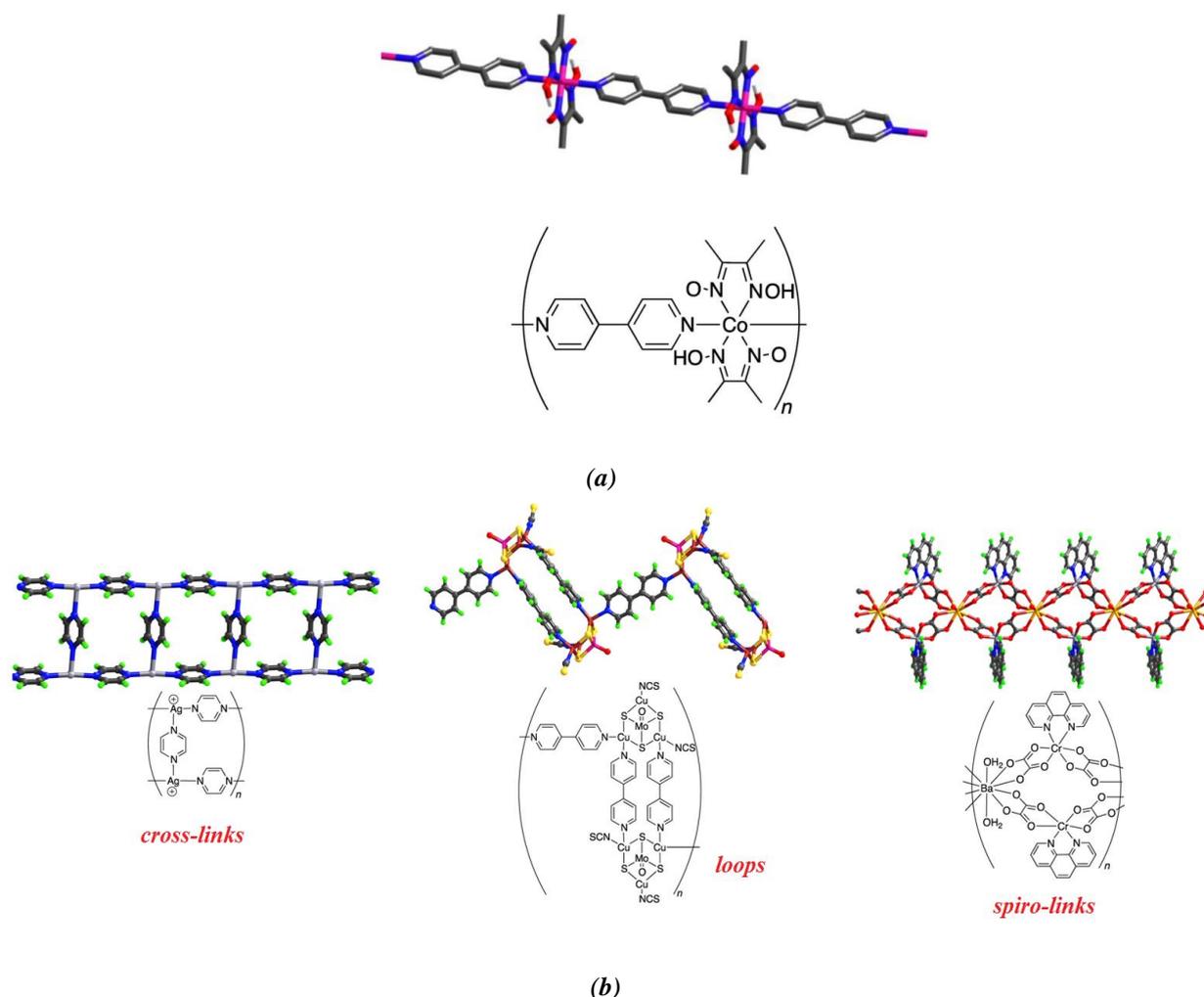
#### 1.4 - RECOMENDAÇÕES - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC - 2013)

Com o aumento do número de publicações envolvendo os polímeros de coordenação e MOFs, divergências terminológicas por grupos de pesquisa de todo o mundo também surgiram no meio científico e tecnológico. Com a finalidade de trazer uma sistemática que diferenciava a sutileza das propriedades de CPs e MOFs, mas mantendo uma terminologia próxima ao sentido de materiais orgânico-inorgânicos, a divisão de Química Inorgânica da IUPAC iniciou em 2009 o projeto “Polímeros de coordenação e redes metalorgânicas (MOFs): guia de terminologia e nomenclatura” (BATTEN et al., 2013).

Assim o guia de orientação da IUPAC aborda claramente os tópicos envolvendo denominações que tentem sanar as divergências denominativas recorrentemente presentes na literatura, além de trazer uma tentativa de nomenclatura e conceitos. As orientações sugeridas trazem o termo “polímero de coordenação” como o mais genérico; contemplando as redes de coordenação e as MOFs. Isto porque estas duas classes de compostos de coordenação,

automaticamente podem ter suas estruturas se estendendo 1-D, 2-D ou 3-D, por coordenação (BATTEN et al., 2012). Contudo, numa análise das recomendações publicadas, pode-se entender que nem todo polímero de coordenação será uma rede de coordenação (Figura 8a); visto que tais redes são entidades mais específicas que os CPs; as quais devem apresentar circuitos mais curtos de átomos; formando laços (*loops*), ligações cruzadas (*cross links*) ou ligações em espiral (*spiro-links*) (Figura 8b).

**Figura 8** - Exemplos de polímeros de coordenação, contemplando também casos específicos de redes de coordenação



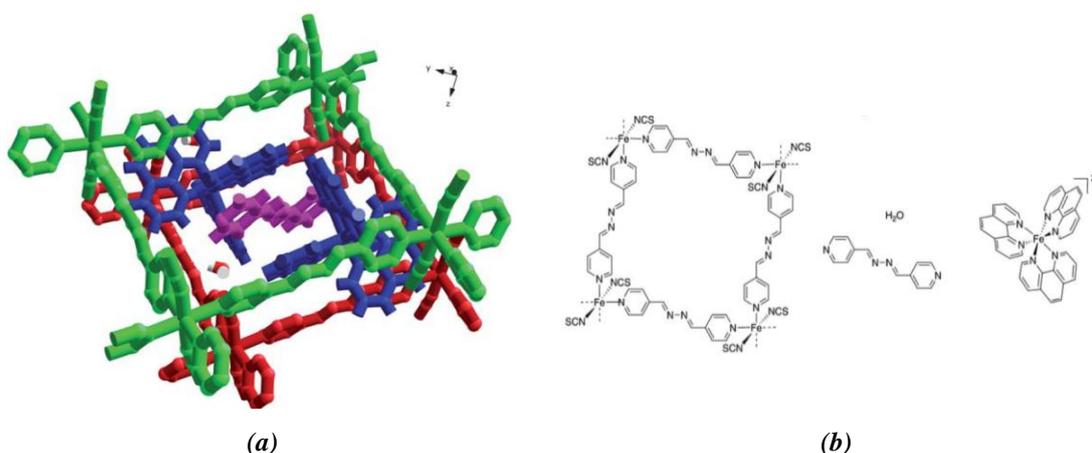
**Legenda:** (a) Exemplo de um CP que não forma redes de coordenação, e; (b) exemplos de redes de coordenação presentes em alguns CPs.

**Fonte:** Adaptada de (BATTEN et al., 2013)

Já em casos mais específicos, dada formação de uma rede de coordenação e se as mesmas possuírem vazios em potencial para a inclusão de novas moléculas, as mesmas podem ser classificadas como MOFs. O termo “vazio em potencial” pode ser interpretado como a presença de sítios disponíveis de ligação, seja nos nós (conectores) ou nas arestas (espaçadores) das redes formadas. Com base nisso, pode-se entender que as MOFs são subclasses de polímeros de coordenação, já que podem se estender infinitamente em várias direções. Entretanto, suas redes de coordenação devem ser funcionais, no sentido de permitirem o mínimo de interação com moléculas hospedeiras para que o seu “vazio” seja capaz de incluir novas espécies.

A Figura 9 representa um polímero de coordenação que se estende bidimensionalmente e que apresenta redes de coordenação (apresenta circuitos mais curtos de átomos). Como pode se observar, as redes de coordenação estão incluindo um complexo catiônico e um ligante orgânico, ou seja, este polímero pode ser classificado como uma MOF 2-D, a qual forma camadas.

**Figura 9** - Representação estrutural da unidade de repetição de uma MOF 2-D, formando camadas



**Legenda:** (a) Representação estrutural da unidade de repetição da MOF 2-D  $[\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{bphz})_2]_n[\text{Fe}(\text{phen})_3]_{2n}(\text{ClO}_4)_{2n} \cdot n(\text{bphz}) \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ , enfatizando as redes de coordenação 2-D presentes e sua relação com os cátions  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  e com o ligante bphz: 1,2-bis(4-iridilmethylene)hidrazina. Os ânions  $\text{ClO}_4^-$  e os átomos de hidrogênio foram omitidos, e; (b) principais componentes envolvidos no processo de auto-montagem da MOF -2D interpenetrada.

**Fonte:** Adaptada de (GHAZZALI et al., 2011)

O uso da topologia para descrever essas redes é derivada da Teoria Gráfica (DELGADO-FRIEDRICH; O'KEEFFE, 2005) e é fortemente recomendado o seu uso, claro e com detalhes, pela IUPAC (principalmente em relação aos arranjos periódicos tridimensionais). Tal fato se deve ao eficiente uso da topologia como ferramenta na compreensão das estruturas de CPs e MOFs, facilitando o estudo comparativo de diferentes estruturas; por exemplo: o fato de que duas MOFs que possuam a mesma topologia de rede não serem necessariamente isomorfos ou isoestruturais.

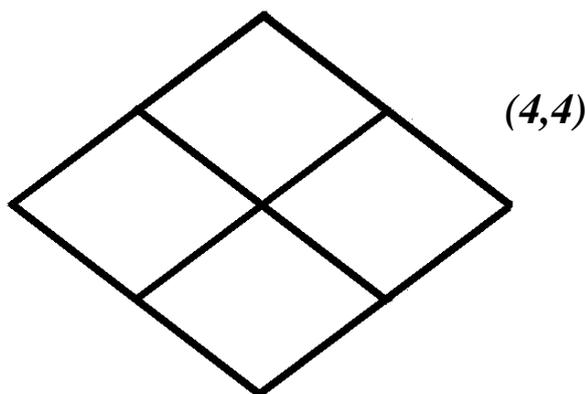
### 1.5 - ESTUDO DE TOPOLOGIA E TAXONOMIA DE REDES

De acordo com a Teoria Gráfica, pode-se entender um gráfico como sendo um conjunto de vértices (pontos), sobre os quais uma “topologia” é dada como conjunto de pares ordenados de vértices. Logo, cada par determina uma aresta do gráfico. A partir daí, é possível buscar uma interpretação química para isto: um gráfico pode ser entendido como um objeto matemático, abstrato; enquanto a topologia: o conjunto de todas as ligações envolvendo átomos (BLATOV & PROSERPIO, 2011). Mais precisamente, o conjunto de pontos que compõe o gráfico, pode ser admitido como sendo os vértices do mesmo. Assim, cada par ordenado de vértices determinará uma aresta do mesmo gráfico (BLATOV & PROSERPIO, 2010).

Em uma aproximação Química, uma rede pode ser definida como um gráfico bem específico, o qual é por definição, dito simples (sem tipos especiais de arestas) e conectado, cada par de vértice se conecta a uma aresta. Assim, se admitirmos que os nós sejam os íons envolvidos na coordenação e que o conjunto de ligações coordenadas representam arestas, topologicamente, tem-se uma rede de coordenação.(BLATOV; SEREZHKIN, 1997; KEEFFE, [s.d.]; MARCH; HOFF, 1985). Na taxonomia empregada pela Química reticular, cada rede é descrita por um código de três letras, com o propósito de simplificação e identificação (O'KEEFFE et al., 2008). Por exemplo: um cubo discreto pode ser representado pela tríade de letras ***cub***; uma rede quadrada ***sql*** e uma rede cúbica diamantóide ***dia***. Além disso, geometricamente, cada bloco de construção molecular pode ser visto como um nó ou como espaçador.

Os trabalhos de Wells (WELLS, 1977), utilizavam inicialmente descritores matemáticos para caracterizarem a geometria das redes: a notação  $(n,p)$ ; onde  $n$  se refere ao número de arestas das faces de um polígono em uma rede e  $p$  descreve o número de arestas que determinam um vértice. A Figura 10 traz um exemplo de aplicação da notação de Wells para um conjunto de pontos admitido como rede; onde existem quatro arestas em cada face do polígono ( $n=4$ ) e existem quatro arestas que determinam cada vértice. Assim uma rede  $(4,4)$  é dita 4-conectada, porque cada vértice se conecta a quatro outros vértices diretamente através de arestas, as quais estão envolvidas na formação de 4-anéis. Os trabalhos de Wells foram eficientes na descrição de redes simples, mas não é o único sistema que descreve uma rede.

**Figura 10** - Rede bidimensional do tipo quadrada (*sql*)



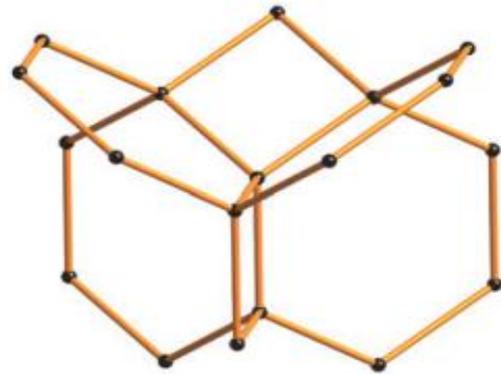
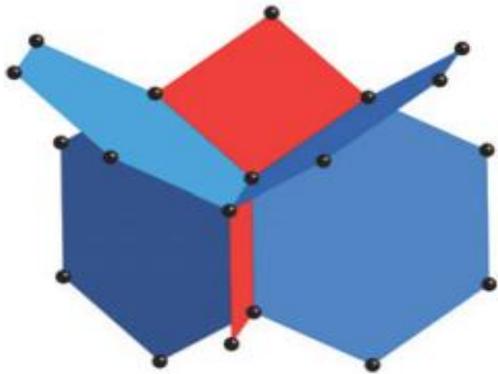
**Fonte:** Próprio autor, 2015

Nesse sentido, o símbolo de ponto é uma importante ferramenta; o qual envolve a determinação de ciclos mais curtos para cada ângulo. Vale ressaltar, que ciclos são, por definição, a soma de dois ciclos menores. Em síntese, o Símbolo de Ponto pode ser descrito pela relação  $A^a.B^b.C^c \therefore A < B < C$  e  $a + b + c \dots = \frac{n(n-1)}{2}$ . Isto implica que existem  $a$  ângulos com ciclos mais curtos que são A-ciclos;  $b$  ângulos com ciclos mais curtos que são B-ciclos e assim sucessivamente.

Paralelamente, o Símbolo de Vértice também é utilizado para descrever o tamanho das faces em um ciclo ordenado, ao redor de cada vértice. Assim, por exemplo, para vértices 3-coordenados com três ângulos, o símbolo de vértice ficará da forma:  $A_a.B_b.C_c$ . Isto significa que existem  $a$  anéis mais curtos que são A-anéis, no primeiro ângulo; existem  $b$  anéis mais

curtos que são B-anéis, no segundo ângulo e assim sucessivamente. A Figura 11 ilustra uma rede do tipo *sod*, a qual pode ser perfeitamente descrita pelos símbolos de ponto e de vértice até então discutidos.

**Figura 11** - Rede do tipo *sod*



**Símbolo de Ponto:**

---


$$4^2.6^4$$

Existem 2 ângulos com ciclos mais curtos que são 4-ciclos e 4 ângulos com ciclos mais curtos que são 6-ciclos

**Símbolo de vértice:**

---


$$4.4.6.6.6.6$$

Existe 1 anel mais curto, que é um 4-anel no primeiro ângulo, porém este 4-anel está em um ângulo oposto a outro 4-anel (4.4...); Existe 1 anel mais curto, que é um 6-anel no terceiro ângulo, porém este 6-anel está em um ângulo oposto a outro 6-anel (...6.6...) e assim, sucessivamente

---

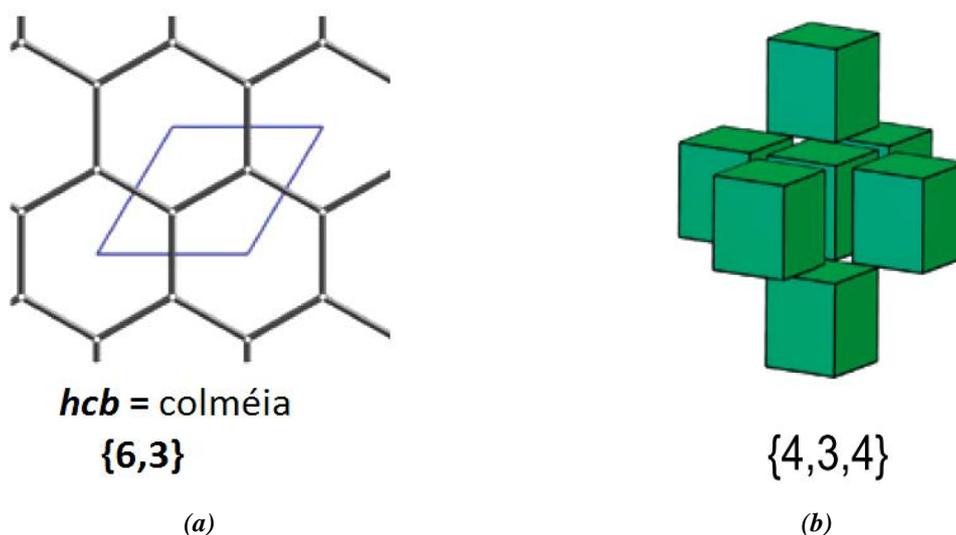
**Legenda:** Os anéis destacados são os ciclos mais curtos.

**Fonte:** Adaptada de (BLATOV; KEEFFE & PROSERPIO, 2010)

Em adição, os símbolos de *Schäfli* formam uma notação  $\{p,q,r,\dots\}$ , onde um símbolo com  $n$  elementos se refere a uma cobertura (*tiling*) de um espaço  $n$ -dimensional. Por exemplo, em duas dimensões (sistema 2-D), o símbolo de *Schäfli* utiliza a cobertura regular (*tiling*) expressa em função dos elementos  $\{p,q\}$ , onde  $p$  é o número de vértices e  $q$  é o número de arestas. Este conjunto se refere ao padrão no qual  $q\{p\}$ 's arestas encontram cada vértice.

Assim, como ilustrado na Figura 12a, existe um padrão onde  $3\{6\}$  arestas encontram cada vértice. Já no sistema 3-D (Figura 12b), a superfície desse polígono é coberta por telhas (*tilings*), o símbolo de *Schäfli*  $\{p, q, r\}$ , em que um elemento  $r\{p,q\}$  encontra cada aresta. Assim, o símbolo  $\{4,3,4\}$  é um padrão cúbico, compreendido por quatro cubos ao redor de cada aresta, correspondendo à rede cúbica *pcu*. Dessa forma, o Símbolo de *Schäfli*  $\{p, q, r\}$  se refere à cobertura (*tiling*) no espaço tridimensional. Vale ressaltar que a descrição de redes por coberturas (*tilings*) é uma importante ferramenta na visualização de figuras com canais abertos em sua estrutura.

**Figura 12** - Exemplos de *tilings* em *n*-dimensões



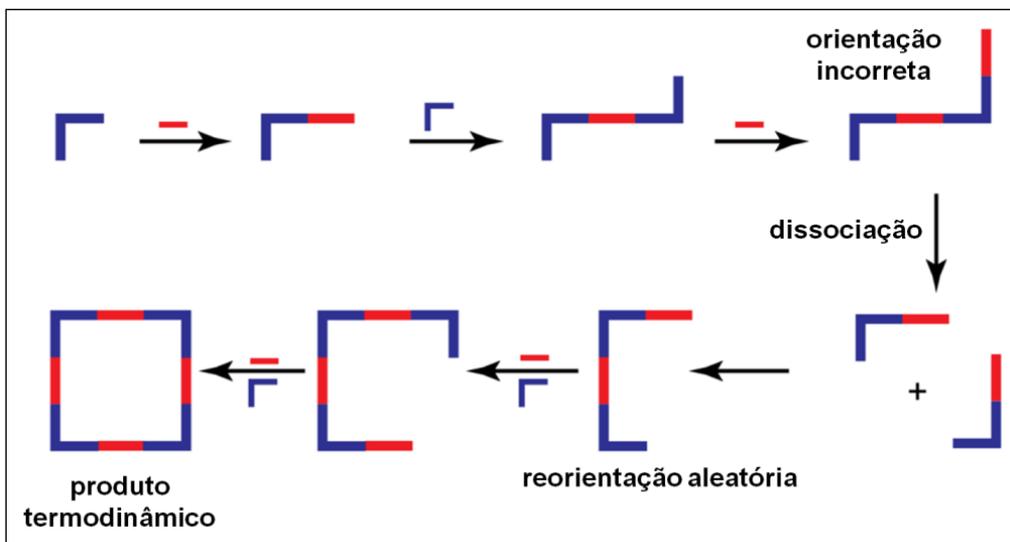
**Legenda:** **(a)** Cobertura regular (*tiling*) no espaço 2-D, e; **(b)** cobertura regular (*tiling*) no espaço 3-D.

**Fonte:** Adaptada de (DELGADO-FRIEDRICHES; O'KEEFFE & YAGHI, 2007)

## 1.6 - O PROCESSO DE AUTO-ORGANIZAÇÃO

Um dos grandes problemas, que pode ser a grande chave de compreensão na formação das redes metalorgânicas é o processo de automontagem. Neste processo, os elementos envolvidos na montagem de um sistema final, interagem no meio reacional por meio de diferentes direcionalidades, fazendo com que os intermediários da reação, automaticamente sofram sucessivas associações e dissociações em solução. Isto pode resultar na forma mais favorecida termodinamicamente, como representado na Figura 13 .

**Figura 13-** Representação esquemática do processo de automontagem na formação das MOFs



**Legenda:** A forma em azul representa um ligante orgânico qualquer; enquanto a forma em vermelho: o centro metálico.

**Fonte:** Adaptada de (COOK; ZHENG & STANG, 2013)

Nesse sentido, a síntese de MOFs tem se tornado parte de um estudo cada vez mais sistemático e interdisciplinar; o que atualmente se conhece por “Síntese Racional” ou “Design Racional” (CAI, 2013; STAVILA; TALIN & ALLENDORF, 2014; GUILLERM; WESELIŃSKI; *et al.*, 2014). Resumidamente, este processo pode ser interpretado como sendo a utilização sistemática de premissas pré e pós-sintéticas que confirmam propriedades às MOFs, a partir de seus aspectos estruturais e funcionais (ZHANG,; BOSCH & ZHOU, 2014).

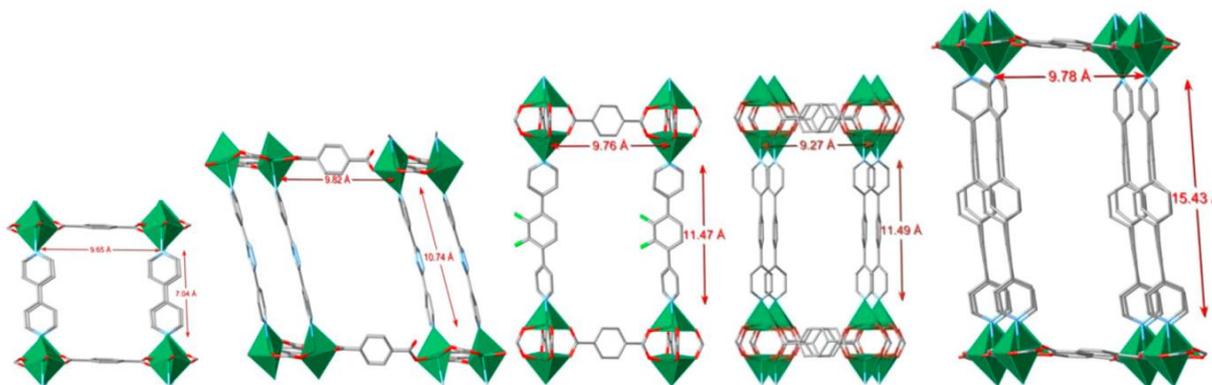
Dessa forma, estratégias pré-sintéticas visando a funcionalização de MOFs, buscam desde a formação de SBUs *in situ*, (FEI & COHEN, 2014) ou metaloligantes (DU et al., 2013); até a utilização de sistemas pré-montados como materiais de partida para a obtenção de MOFs de maior dimensionalidade. Por isso, faz-se necessário o de novo trabalhos para maior compreensão do processo de automontagem desses sistemas. Visando a grande importância dos sistemas supracitados, o objetivo do presente trabalho é a utilização de ligantes mistos (ácido-base), multifuncionais (N- e O- doadores), na coordenação com alguns cátions metálicos da primeira série de transição (  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cu^{+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ), para a construção de redes metalorgânicas.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 - SÍNTESES DE MOFs ENVOLVENDO LIGANTES MISTOS

A construção de redes metalorgânicas utilizando múltiplos componentes (mais de um tipo de íon metálico ou mais de um tipo de ligante) se mostra relativamente laboriosa. O benefício de conferir maior variedade de propriedades na rede final resultante é compensado pela dificuldade de obtenção desse sistema químico. Redes metalorgânicas com ligantes mistos, portanto, assumem a importância de poderem admitir propriedades conferidas pelos distintos ligantes que as constituem. Entretanto, este benefício é descompensado pela relativa dificuldade em se obter tais sistemas; o que demanda novas estratégias. O processo de automontagem desses sistemas pode ser descrito por dois mecanismos básicos: a competição dos dois ligantes pelos sítios metálicos ou a coordenação de ambos os ligantes ao mesmo sítio metálico; uma vez que se comportam como bases de Lewis (DU et al., 2013)..

**Figura 14** – Redes metalorgânicas contendo ligantes mistos



**Legenda:** Em verde destacam-se os grupos polinucleares (SBUs) contemplando os carboxilatos do ácido tereftálico e na posição vertical os espaçadores da rede, análogos do ligante bipyridina (*bipy*).

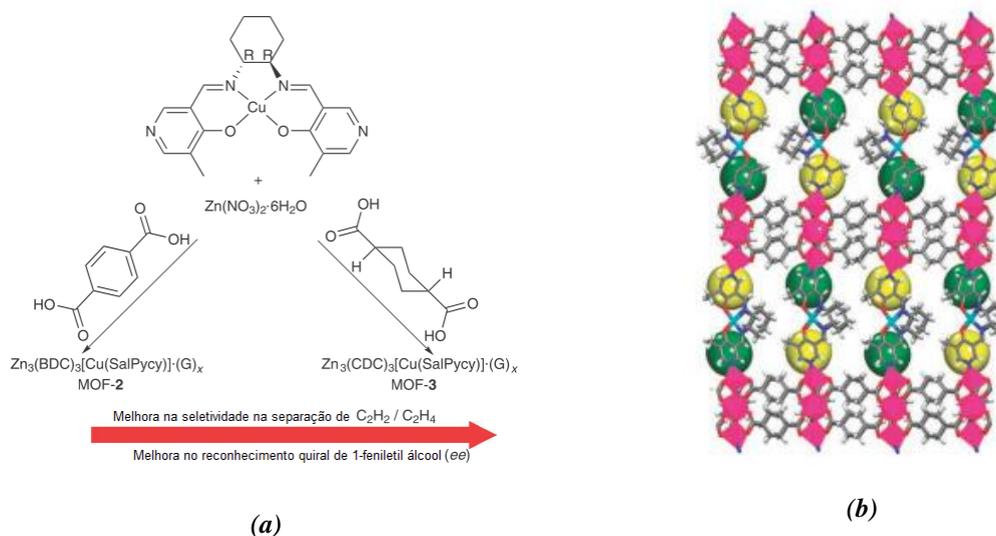
**Fonte:** Adaptada de (DU et al., 2013)

Desta forma, redes poliméricas de coordenação obtidas a partir do ácido tereftálico e ligantes análogos à bipyridina são exemplos de sistemas similares ao proposto neste projeto, onde redes poliméricas com componentes multivariados foram obtidas a partir de ligantes nitrogenados e dicarboxilatos (DU *et al.*, 2013), Figura 14. Entretanto, verifica-se que dados experimentais para os sistemas onde há presença de grupos funcionais similares (ácido-ácido ou base-base), ainda são escassos. Muitos trabalhos na literatura utilizam ligantes mistos para a construção de MOFs de diversas geometrias e topologias (LU & JACK Y., 2003; DU; JIANG & ZHAO, 2005; GAO *et al.*, 2006; HABIB; SANCHIZ & JANIAK, 2009), inclusive por meio do crescimento camada por camada, ou método Langmuir-Blodgett (MAKIURA *et al.*, 2010). Exemplo disso é a síntese da MOF-508 (JASUJA & WALTON, 2013), a qual utiliza-se de ligantes dicarboxilatos e nitrogenados.

Contudo, a síntese de MOFs com metaloligantes é interessante; uma vez que permite criar nas arestas da rede formada, sítios metálicos prontamente disponíveis para novas ligações ou interações. Na literatura, encontram-se trabalhos, envolvendo ligantes mistos (ligantes do tipo M-Salen e dicarboxilatos - Figura 15), em processos envolvendo separação. Contudo, observa-se neste caso que o uso de um metaloligante como ligante misto, permite a formação de uma MOF 3-D de alta seletividade (XIANG *et al.*, 2011). Isto é importante; já que permite uma versatilidade funcional na construção dessas grandes arquiteturas metalorgânicas. Além disso, o uso de metaloligantes propicia uma possibilidade de modular o interior dessas cavidades para uma finalidade específica.

Tomando-se como exemplo o ácido 2,5-piridinodicarboxílico, aqui chamado de ***H<sub>2</sub>(2,5-pdc)***; o mesmo pode ser classificado como ligante multifuncional (LIU & YUNLING *et al.*, 2005), este possui em sua estrutura orgânica mais de um grupo funcional potencialmente coordenante. Alguns trabalhos já foram publicados mostrando o potencial dos ligantes heterofuncionais, como o ***H<sub>2</sub>(2,5-pdc)***, na construção de redes porosas e estáveis (SOARES-SANTOS *et al.*, 2008; ISAEVA *et al.*, 2011).

**Figura 15** - Uso de componentes mistos (ligantes e centros metálicos), na síntese de MOF 3-D



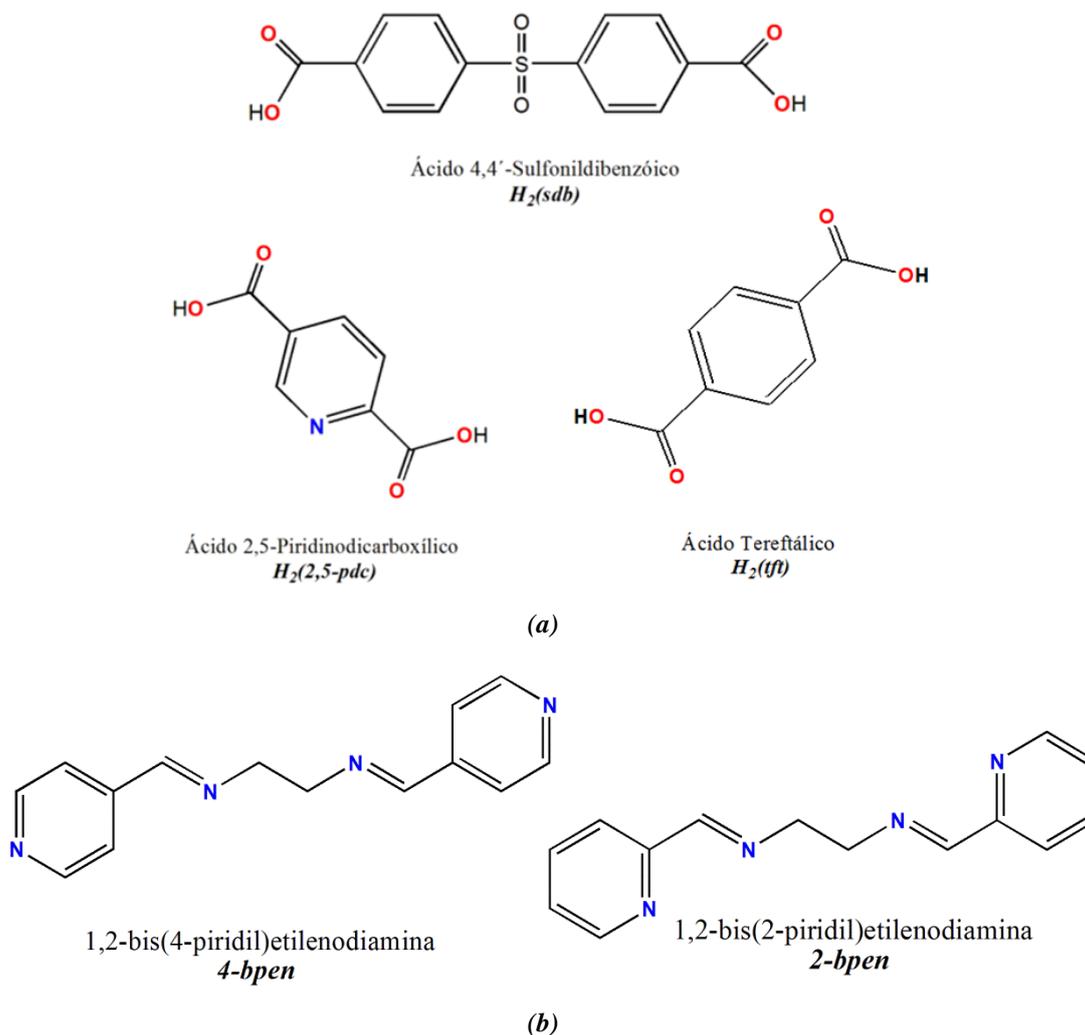
**Legenda:** (a) Reação de metaloligante com ácidos carboxílicos, gerando uma MOF 3-D, de alta seletividade, e; (b) MOF tridimensional, constituída por ligantes mistos. *Observações:* (*SalPyCy*) = ligante imínico; (*BDC*) = 1,4-benzenodicarboxilato; (*CDC*) = 1,4-ciclohexanodicarboxilato; (*G*) = moléculas de inclusão.

**Fonte:** Adaptada de (XIANG et al., 2011)

A Figura 16a ilustra os ácidos dicarboxílicos aromáticos empregados na realização deste trabalho, estes fornecem boa possibilidade de coordenação, por meio dos átomos destacados em azul e vermelho. Sendo assim, podem atuar como ligantes ou espaçadores na rede polimérica formada, principalmente através dos grupos carboxilas desprotonados. Reporta-se na literatura, a síntese de MOFs (XIAO et al., 2011); (AI et al., 2014), por meio da combinação desses ligantes com metais, como:  $Cd^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  e  $Fe^{2+}$ . Paralelamente, os ligantes nitrogenados descritos na Figura 16b têm participado da formação de sistemas interessantes, tornando-se promissor na utilização como espaçador de redes poliméricas.

Em relação à escolha dos metais, empregou-se os metais divalentes da primeira série dos metais de transição  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  e monovalente  $Cu^+$ ; os quais apresentam uma grande versatilidade em termos de diferentes geometrias preferenciais de coordenação, desde tetraédrica para  $Zn^{2+}$ , até octaédrica para os íons  $Co^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ ; além de várias outras possíveis geometrias envolvendo pentacoordenação como no caso dos compostos de  $Cu^{2+}$ .

**Figura 16** – Ligantes multifuncionais utilizados no projeto

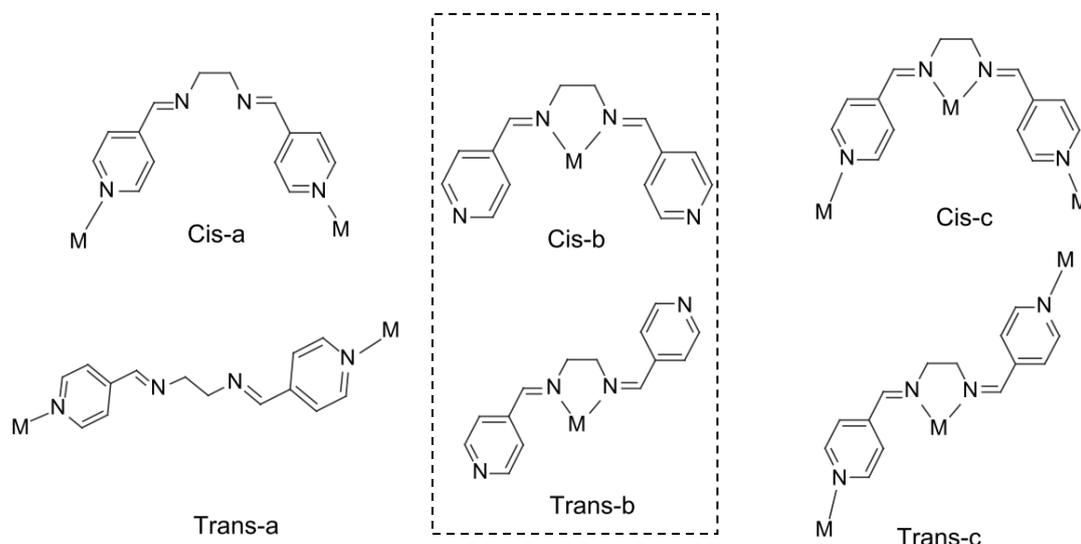


**Legenda:** (a) Ligantes dicarboxilatos, e; (b) ligantes nitrogenados (Bases de Schiff)

**Fonte:** Próprio autor, 2015

O ligante 1,2-bis(4-piridil)etilenodiamina, **4-bpen**, é um ligante divergente e tende a se ligar ao metal de modo bidentado, possibilitando a extensão de blocos construtores. Os vários modos de coordenação possíveis deste ligante (Figura 17) permitem o estudo da influência que os ligantes multidentados exercem sobre a construção de redes poliméricas (BATTEN et al., 2013). Na literatura destacam-se alguns polímeros de coordenação envolvendo este ligante (MAHMOUDI; MORSALI & ZELLER, 2008), onde o mesmo encontra-se coordenado na conformação *trans* ao mercúrio. Vale ressaltar que as formas *trans-c* e *cis-c*, configuram a característica de um metaloligante em potencial.

**Figura 17** – Modos de coordenação e conformações do ligante **4-bpen**



**Legenda:** A região tracejada destaca os modos de coordenação onde o ligante não polimeriza.

**Fonte:** Adaptado de (MAHMOUDI; MORSALI; ZELLER, 2008)

## 2.2 - MATERIAIS E REAGENTES

Os ligantes carboxílicos e os solventes utilizados neste trabalho são de origem comercial (SIGMA-ALDRICH), bem como os sais dos metais da primeira série de transição empregados:  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . Estes foram utilizados, valendo-se de diversos contra-íons, tais como: acetatos, cloretos, percloratos, nitratos e tiocianatos. Já os ligantes nitrogenados 1,2-bis(2-piridil)etilenodiamina (**2-bpen**) e 1,2-bis(2-piridil)etilenodiamina (**4-bpen**), foram sintetizados; sendo a procedência dos seus reagentes de partida também de origem comercial (Sigma-Aldrich).

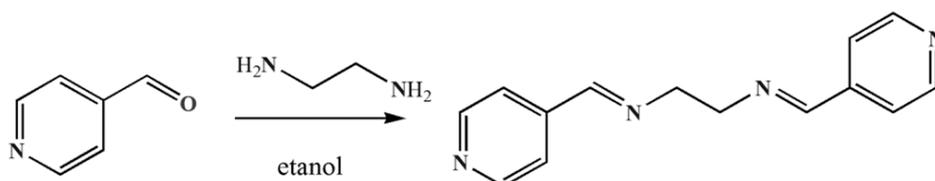
## 2.3 - METODOLOGIA

### 2.3.1 Síntese dos ligantes nitrogenados

O ligante 1,2-bis(4-piridil)etilenodiamina, **4-bpen**, e 1,2-bis(2-piridil)etilenodiamina, **2-bpen**, foram sintetizados previamente e isolados sob a forma de bases de Schiff aromáticas, via reação clássica de condensação aldóica de diaminas aromáticas (SUN, *et al.*, 2001), (BUSCH; BAILAR, 1956). Para isso, solubilizou-se os respectivos aldeídos: 4'-piridinocarboxialdeído e 2'-piridinocarboxialdeído em etanol absoluto, reagindo posteriormente com a etilenodiamina sob agitação constante, à temperatura ambiente por cerca de 24h. O pó branco obtido foi lavado com etanol, a frio, filtrado, armazenado e caracterizado.

O esquema de síntese está representado na Figura 18, na qual se verifica um maior rendimento obtido para a síntese do ligante **4-bpen**.

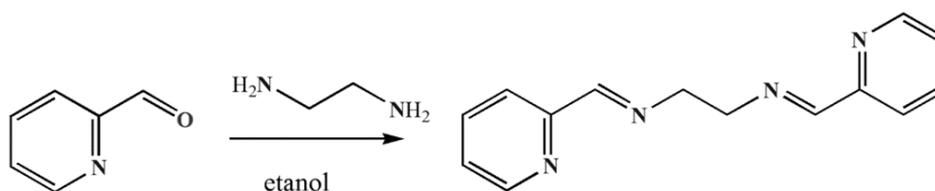
**Figura 18** - Bases de Schiff sintetizadas para o uso como ligantes espaçadores



1,2-bis(4-piridil)etilenodiamina **4-bpen**

**Rendimento: 71 %**

**Faixa de fusão: (136,2 - 136,8) °C**



1,2-bis(2-piridil)etilenodiamina **2-bpen**

**Rendimento: 42 %**

**Faixa de fusão: (64,1 - 64,9) °C**

### 2.3.2 Sínteses dos compostos de coordenação

Foram realizadas as sínteses hidro/solvotérmica, difusão e/ou mistura lenta e/ou rápida dos componentes a temperatura ambiente ou por uso de refluxo. Portanto, para cada uma destas metodologias sintéticas, obtiveram-se produtos com características diversificadas, quando variados alguns fatores externos como: ordem de adição dos componentes, temperatura, pressão, tipo e proporção de solventes, concentração dos reagentes ou ainda variando-se fatores internos inerentes ao sistema, como os tipos de ligantes empregados e contra-íons de metais.

a) *Síntese solvotérmica da rede metalorgânica **CoPDC2D**:  $\{[Co(2,5-pdc)(H_2O)_2].H_2O\}_n$ , e o subproduto **CoC3D**:  $\{[Co(HCO_2)_2(H_2O)_2]\}_n$*

Neste procedimento foi obtida uma mistura de cristais, sendo o subproduto obtido em quantidade desprezível. Foi realizada a síntese solvotérmica, *one pot*, adicionando-se 0,1 mmol de todos os componentes (proporção 1:1:1 de **H<sub>2</sub>(2,5-pdc)**, **4-bpen** e CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), numa mistura 1:1 (v/v) de água e etanol num recipiente de teflon que posteriormente foi colocado na autoclave. A temperatura inicial foi de 25 °C, numa taxa de aquecimento de 0,26 °C min<sup>-1</sup> até 150 °C. O meio reacional foi mantido a 150 °C por 24 h e finalmente resfriado a 25 °C com uma taxa de 0,02 °C min<sup>-1</sup>. Ao resfriar à temperatura ambiente, monocristais vermelhos foram obtidos (*rendimento*: 76%). Por meio das posteriores análises da estrutura cristalina, verificou-se que a amostra obtida tratava-se de uma mistura de cristais, os quais foram nomeados como **CoPDC2D** e **CoC3D**.

b) *Síntese por mistura lenta de solventes, do composto **ZnPDC2D**:  $\{[Zn(2,5-pdc)(H_2O)_2].H_2O\}_n$*

Realizou-se a adição lenta, camada por camada, de uma solução de 5,0 mL de DMF, contendo 0,3 mmol do ácido **H<sub>2</sub>(2,5-pdc)** sobre uma solução de 10,0 mL de DMF contendo cerca de 0,3 mmol da imina **4-bpen**. Por último, adicionou-se, lentamente; 5,0 mL de uma

solução contendo cerca de 0,3 mmol de acetato de zinco. A mistura foi filtrada e após cerca de um mês, monocristais incolores foram obtidos (*rendimento: 68%*).

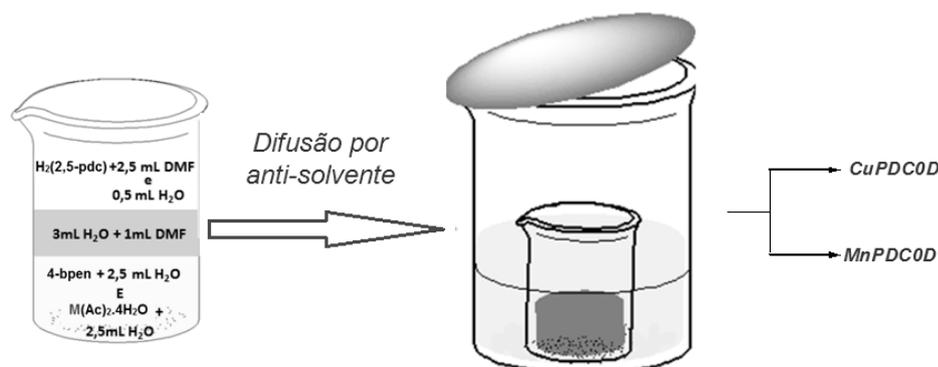
*c) Síntese solvotérmica do composto **ZnPDC1D**:  $(H_2en)[Zn_3(2,5-pdc)_4].H_2O$*

Foi realizada a síntese solvotérmica, *one pot*, adicionando-se 0,3 mmol de todos os componentes (proporção 1:1:1 de **2,5-H<sub>2</sub>pdc**, **4-bpen** e ZnCl<sub>2</sub>), numa mistura 1:1 (v/v) de água e etanol em recipiente de teflon, o qual foi posteriormente acoplado à autoclave para aquecimento. O experimento utilizou uma rampa de cinco segmentos: partindo-se da temperatura de 25 °C até 60 °C, numa taxa de aquecimento de 0,29 °C.min<sup>-1</sup>. Em seguida, a reação se manteve nesta temperatura por cerca e 1 h e então foi aquecida até cerca de 130 °C com uma taxa de aquecimento de 1,17 °C.min<sup>-1</sup>. Em seguida, a temperatura do meio reacional se manteve em aproximadamente 130 °C durante 24 h e, finalmente, a reação foi resfriada até 25 °C com uma taxa de 0,036 °C.min<sup>-1</sup>. A análise em microscópio revelou a mistura de fases cristalinas (cristais em formato de agulha e quadrados), os quais foram manualmente separados. Os cristais quadrados são os referentes ao **ZnPDC1D** (*rendimento: 35 %*).

*d) Síntese, por mistura lenta de solventes, dos complexos **CuPDC0D**:  $(H_2en)_2[Cu_2(2,5-pdc)_2(\mu-2,5-pdc)_2].8H_2O$  e **MnPDC0D**:  $(H_2en)_2[Mn(2,5-pdc)_3].2H_2O$*

Na obtenção de ambos os compostos de coordenação mononucleares, realizou-se a adição lenta, camada por camada (Figura 19), de uma solução de 0,2 mmol de **H<sub>2</sub>pdc** em 5,0 mL de DMF sobre uma solução contendo 0,1 mmol do ligante **4-bpen** e, finalmente, adicionou-se lentamente cerca de 0,1 mmol dos acetatos de Cu<sup>2+</sup> - **CuPDC0D** e Mn<sup>2+</sup> - **MnPDC0D**. Ao recipiente contendo o meio reacional, foi realizada tentativa de cristalização por meio de difusão lenta de antisolventes (BLAKE, 2009; BECK; DALVI & DAVE, 2010) e uma mistura de metanol e etanol 1:1(v/v). Após duas semanas foi observada a formação de monocristais, de coloração azul para os compostos de cobre (*rendimento: 65%*) e amarelo para os de manganês (*rendimento: 11%*).

**Figura 19** - Esquema para representação da síntese envolvendo mistura lenta de solventes, seguida da difusão lenta por anti-solventes

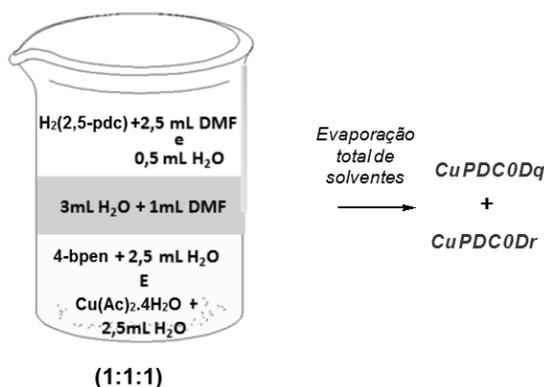


Fonte: Próprio autor, 2015

e) Síntese dos compostos de coordenação **CuPDC0Dq**:  $\{[Cu(en)_2].[Cu_3(2,5-pdc)_2(\mu-2,5-pdc)_2(en)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O\}_n$  e **CuPDC0Dr**:  $(H_2en)[Cu(2,5-pdc)_2] \cdot 2H_2O$

Ambos os compostos **CuPDC0Dq** e **CuPDC0Dr** são provenientes da mesma síntese (Figura 20), por mistura dos solventes DMF e água e evaporação total dos mesmos. Partiu-se da proporção 1:1:1 (**2,5-H<sub>2</sub>pdc** : **4-bpen** : Cu(Ac)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O), onde 0,0714 g do ligante nitrogenado **4-bpen** foi solubilizado em 10,0 mL de DMF, esta solução foi adicionada à uma outra solução previamente preparada, contendo 0,0503 g de **2,5-H<sub>2</sub>pdc**, solubilizados em 5 mL de DMF. Em seguida, adicionou-se lentamente uma solução contendo 0,0761 g de Cu(Ac)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O.

**Figura 20** - Esquema da síntese envolvendo adição lenta dos componentes



Fonte: Próprio autor, 2015

A solução resultante adquiriu uma coloração azul intensa. Contudo, esta solução foi deixada para evaporar completamente, demandando vários meses. Após a evaporação completa de solventes, foi observada a formação de cristais morfológicamente diferentes (quadrado - *CuPDC0Dq* e retangular - *CuPDC0Dr*). Os cristais foram separados manualmente e analisados por métodos espectroscópicos e por difração de raios X por monocristais (DRXM). (*Rendimento: CuPDC0Dq - 13% e CuPDC0Dr - 8%*).

### 2.3.3 Métodos de caracterização estrutural

Várias técnicas de cristalização foram utilizadas em conjunto com as estratégias de síntese dos compostos de coordenação, a fim de isolar os sistemas formados em solução sob a forma de monocristais. Quando obtidos, estes foram submetidos às análises espectroscópicas, fornecendo previamente indícios da formação do produto almejado e, posteriormente, foram submetidos à medida de difração de raios X, possibilitando a determinação da sua estrutura cristalina. Alternativamente, quando foram obtidos os produtos sob a forma de pó; os mesmos foram analisados pela difração de raios X por policristais para verificar a cristalinidade. Paralelamente, realizaram-se as análises que estão descritas a seguir.

#### *a) Métodos espectroscópicos vibracionais*

Todos os compostos obtidos foram caracterizados por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e por espalhamento Raman. Foram obtidos espectros na região do infravermelho por meio de um espectrômetro Bruker ALPHA (FT-IR) na região do espectro eletromagnético compreendida entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com um número médio de 128 varreduras e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  e foi utilizado como suporte para as amostras, pastilhas de KBr. Paralelamente foi utilizado o módulo Eco-ATR, na região de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , com número médio de 24 scans, e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ ; para caracterização dos ligantes. As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Bruker RFS 100, com laser  $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$ , operando com uma linha de excitação de 1064 nm na região do infravermelho próximo, utilizando um detector CCD refrigerado por  $\text{N}_2$  líquido, com razão sinal/ruído média de 256 varreduras e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

*b) Análises térmicas (TG/DTA)*

Na UFJF, as análises térmicas foram empregadas utilizando um calorímetro DSC-60 termogravimetria DTG-60 e o software modelo TA-60 WS da marca Shimadzu; operando na faixa de temperatura entre 25 a 900 °C. Empregou-se uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>), com fluxo a 50 mL.min<sup>-1</sup>. Para isto, utilizaram-se cadinhos platina. Exclusivamente para o composto **ZnPDC2D**, os experimentos foram realizados na Universidade Federal de Alfenas através do instrumento SDT Q600 V20.9 Build 20; com módulo DSC-TGA Standard. A faixa de temperatura utilizada foi a de 25 a 900 °C, sob atmosfera de N<sub>2</sub> a um fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup>; utilizando-se de um cadinho de alumina..

*c) Análise elementar (CHN)*

As medidas dos teores percentuais de carbono, hidrogênio e oxigênio (CHN), das amostras obtidas foram realizadas no aparelho Perkin Elmer modelo 2400 pertencente à central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

*d) Difração de raios X por monocristal (DRXM)*

Os dados cristalográficos dos compostos foram coletados utilizando um difratômetro Oxford Gemini A Ultra, como fonte de radiação um tubo de molibdênio ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) à temperatura ambiente e detector de área CCD pertencente ao Laboratório de Cristalografia (LabCri), localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. Para coleta dos dados, redução e refinamento das células unitárias, utilizou-se o programa CrysAlis RED, Oxford diffraction Ltda – Version 1.171.32.38 (CRYALIS PRO, 2010). As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando SHELX-97 (SHELDRICK, 1997) e SHELX-13 (SHELDRICK, 2013). Foi aplicada a correção de absorção multiscan (BLESSING, 1995). Foram atribuídos os parâmetros de deslocamento anisotrópico a todos os átomos não-hidrogenóides. Átomos de hidrogênio foram localizados a partir dos mapas da diferença de Fourier e os parâmetros de deslocamento isotrópico foram refinados em grupo ou

fixados. As estruturas foram desenhadas utilizando os programas ORTEP-3 para Windows (FARRUGIA, 1997), MERCURY (MACRAE et al., 2006) e Topos 4.0 (BLATOV, VLADISLAV A.; SHEVCHENKO & PROSERPIO, 2014).

*e) Difração de raios X por policristais (DRXP)*

Os dados de difração de raios X por policristais foram coletados utilizando um difratômetro D8 Advance DaVinci com geometria Bragg-Brentano  $\theta - \theta$ , tubo de cobre (1,54056 Å), filtro de Ni e detector linear LynxEye. O difratograma foi coletado no intervalo angular  $2\theta$  de 5 a 60 °, com passo de 0,01 ° e tempo de contagem 3,0 s por passo com uma fenda de divergência de 0,2 mm e fendas Soller primária e secundária de 2,5°. A tensão aplicada foi de 40 kV e a corrente de 40 mA. Os parâmetros estruturais foram obtidos a partir da indexação dos difratogramas, por meio do pacote de programa EXPO2013 (ALTOMARE et al., 2013)

*f) Ressonância Magnética Nuclear (RMN)*

O experimento utilizou um espectrômetro BRUKER AVANCE III HD 500 MHz no Departamento de Química, ICE, UFJF, para a obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT-135 e o mapa de contorno HSQC."

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES NITROGENADOS *2-bpen* e *4-bpen*

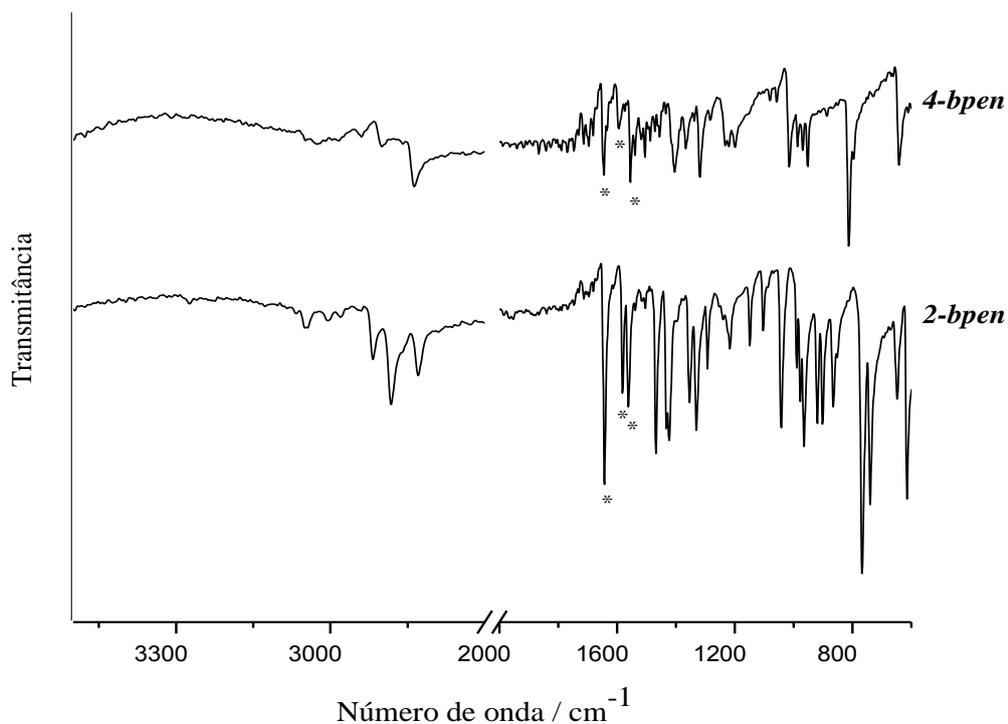
Os ligantes *2-bpen* e *4-bpen* foram isolados sob a forma sólida, por meio da reação de condensação aldólica para formação de iminas aromáticas. Contudo, foi observado maior rendimento na obtenção do ligante *4-bpen*. Na caracterização dos mesmos foi possível constatar informações de funcionalidade química, por meio das técnicas espectroscópicas, onde as bandas características dos principais modos vibracionais relacionados aos ligantes foram observadas.

As informações estruturais foram obtidas por meio de análise elementar (a qual forneceu resultados coerentes com a fórmula molecular referente aos ligantes) e também por meio da ressonância magnética nuclear em solução (fornecendo dados sobre a integridade estrutural dos ligantes em solução). Adicionalmente, a estrutura cristalina do ligante *2-bpen* pôde ser determinada por difração de raios X por monocristais (DRXM). Mesmo sendo reportadas sínteses envolvendo este ligante (OSHIMA *et al.*, 2001; EBRALIDZE *et al.*, 2009; BAI *et al.*, 2012), sua estrutura cristalina ainda não foi reportada.

##### 3.1.1 Análise química por espectroscopia vibracional

As análises das espectroscopias vibracionais (absorção na região do infravermelho e por espalhamento Raman) forneceram indícios suficientes para a formação majoritária dos ligantes nitrogenados. Observaram-se nos espectros de IV dos ligantes *2-bpen* e *4-bpen* (Figura 21), respectivamente, uma banda em 1645 e 1643  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento  $\nu(\text{CN})$  da cadeia alifática do ligante. Foram observadas também bandas de absorção em 1582 e 1594  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente para *2-bpen* e *4-bpen*, atribuídas ao modo de vibração (CN) do anel piridínico. Além disso, bandas em 1560 e 1555  $\text{cm}^{-1}$ , foram atribuídas ao modo vibracional do estiramento CC do anel piridínico, respectivamente para *2-bpen* e *4-bpen*.

**Figura 21** - Espectros IV gerados através dos ligantes nitrogenados *2-bpen* e *4-bpen*

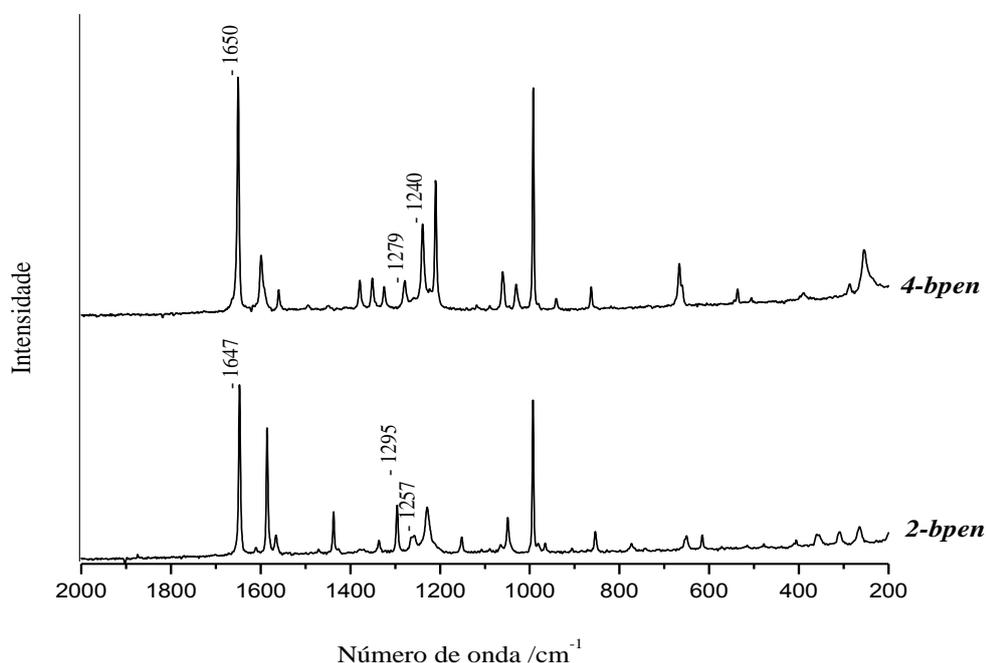


**Legenda:** As bandas destacadas com \* são aquelas mais importantes nas atribuições e discutidas no texto.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Nos espectros Raman, mostrados na Figura 22, bandas referentes ao estiramento CN da cadeia alifática que interconecta os anéis piridínicos nos ligantes também foram observadas em 1647 e 1650  $\text{cm}^{-1}$ , para *2* e *4-bpen* respectivamente. Observam-se também bandas em 1295 e 1257  $\text{cm}^{-1}$ , para o *2-bpen* e também em 1279 e 1240  $\text{cm}^{-1}$ , para o *4-bpen*, atribuídas, respectivamente, às deformações antissimétricas e simétricas de C-H, sobre a ligação CC (HOLLAS, 2005).

**Figura 22** - Espectros Raman para os ligantes **2-bpen** e **4-bpen**



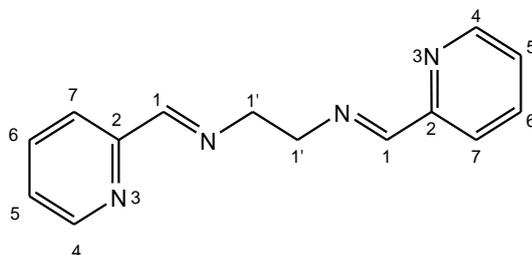
Fonte: Próprio autor, 2015

### 3.1.2 Análise estrutural por CHN, RMN e DRXM

A análise CHN para o ligante **2-bpen** apresentou as seguintes proporções (calculada para a fórmula molecular  $C_{14}H_{14}N_2$  / *experimental*): %C (70,6 / 70,1); %H (5,9 / 5,7) e %N (23,5 / 24,1). Já para o ligante **4-bpen**, de mesma fórmula molecular, obteve-se: %C (70,6 / 70,4); %H (5,9 / 5,9) e %N (23,5 / 23,5). Tal resultado concorda com as outras análises realizadas.

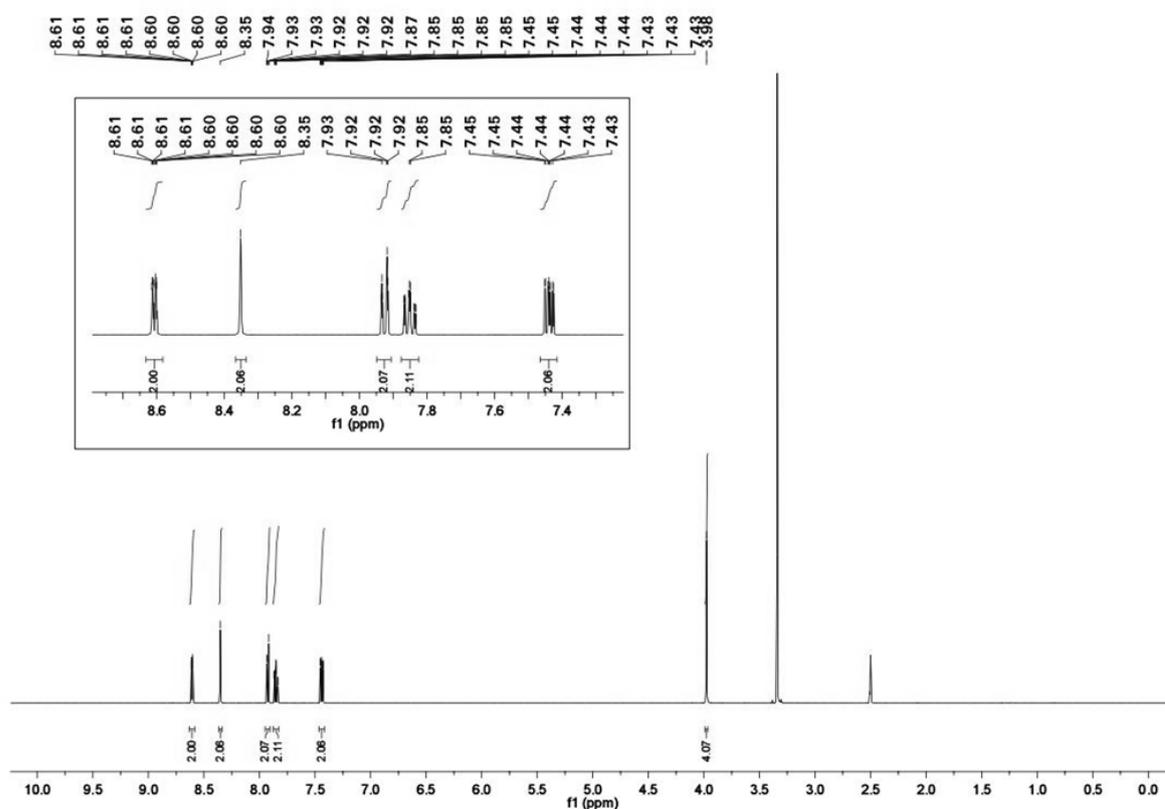
Para a análise de ressonância magnética nuclear, utilizou-se a nomenclatura dos átomos representadas na Figura 23, a fim de atribuir os principais deslocamentos químicos. Assim, no espectro de RMN de  $^1H$  do ligante **2-bpen** (Figura 24), observou-se a presença de um simpleto ( $\delta H$ ) em  $\delta$  3,98 ppm, correspondente aos átomos de hidrogênio dos grupos  $CH_2$ . Pode-se observar também quatro multipletos (2H cada) em  $\delta$  7,43-7,45; 7,85; 7,92-7,93 e 8,60-8,61 ppm correspondente aos átomos de hidrogênio do anel piridínico. Verifica-se ainda um simpleto (2H) em  $\delta$  8,35 ppm correspondentes aos átomos de hidrogênio imínicos.

**Figura 23** - Nomeação dos átomos para análise dos espectros de RMN do ligante *2-bpen*



Fonte: Próprio autor, 2015

**Figura 24** - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o ligante *2-bpen* (500 MHz, DMSO- $d_6$ )



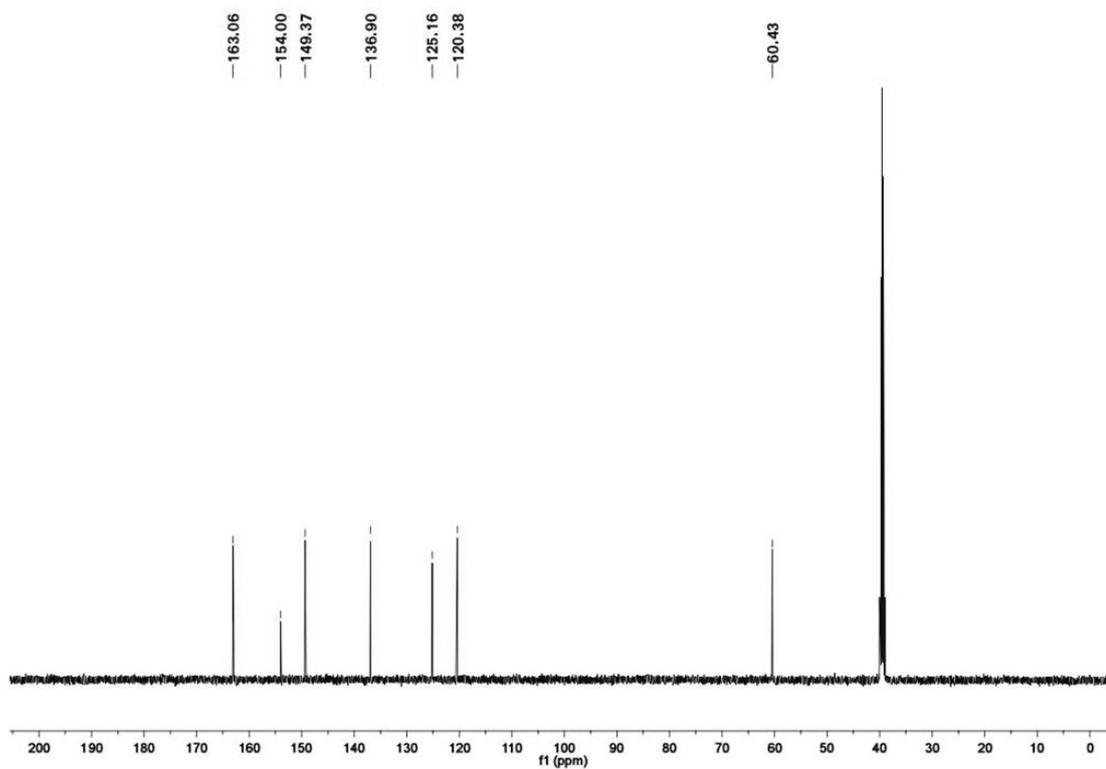
**Legenda:**  $\delta$  (ppm): 8.61 (m, 2H); 8.35 (s, 2H); 7.93 (m, 2H); 7.85 (m, 2H); 7.44 (m, 2H); 3.98 (s, 4H)

Fonte: Próprio autor, 2015

Adicionalmente, no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do ligante *2-bpen* (Figura 25), observou-se, o sinal em  $\delta$  60,43 ppm referente aos átomos de carbono metilênicos ( $\text{CH}_2$ ). Já os sinais em  $\delta$  120,4; 125,2; 136,9; 149,4 e 154 ppm correspondem aos átomos de carbono dos anéis piridínicos, sendo que através da análises do espectros DEPT 135 (Figura 26) pode-se inferir

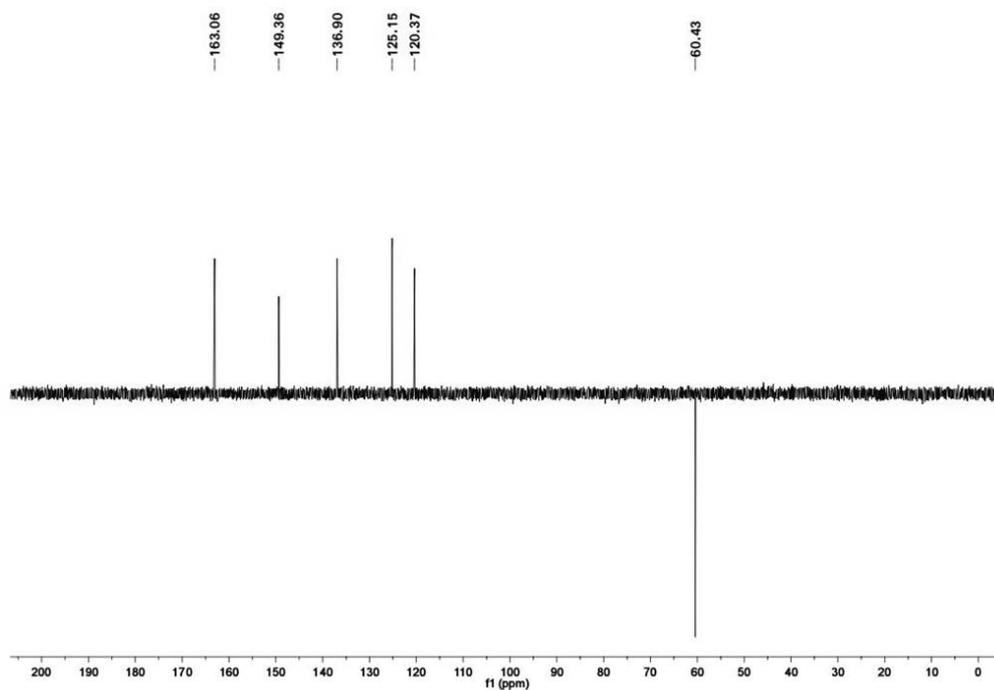
que o sinal em  $\delta$  154,0 ppm refere-se ao átomo de carbono não-hidrogenado (C-2). O sinal em  $\delta$  163,1 ppm refere-se ao átomo de carbono imínico, como pode-se observar através da análise do mapa de contornos HSQC (Figura 27).

**Figura 25** - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o ligante *2-bpen* (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

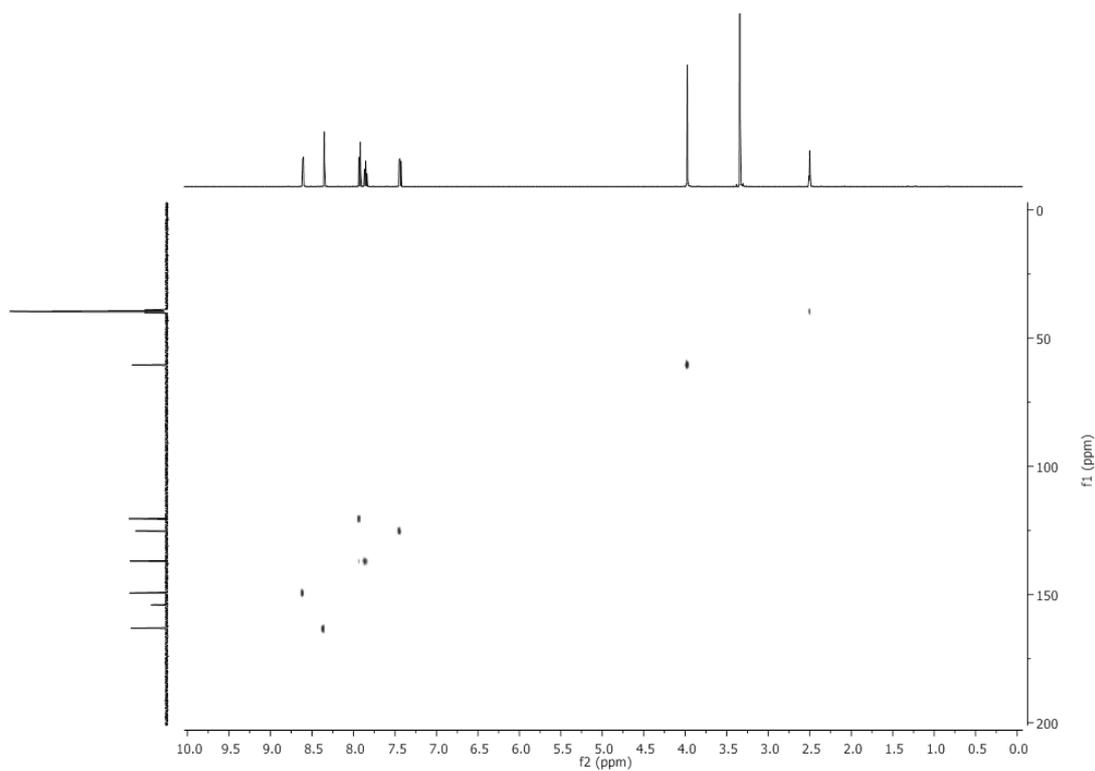


**Legenda:**  $\delta$  (ppm): 163,1; 154,0; 149,4; 136,9; 125,2; 120,4; 60,4.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

**Figura 26** - Espectro DEPT135 do ligante *2-bpen*

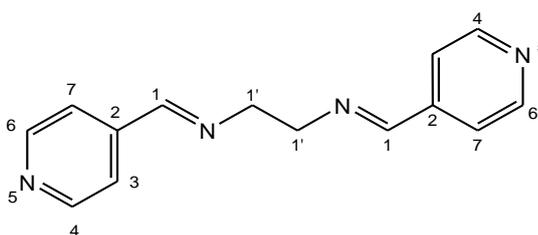
Fonte: Próprio autor, 2015

**Figura 27** - Mapa de contorno HSQC do ligante *2-bpen*

Fonte: Próprio autor, 2015

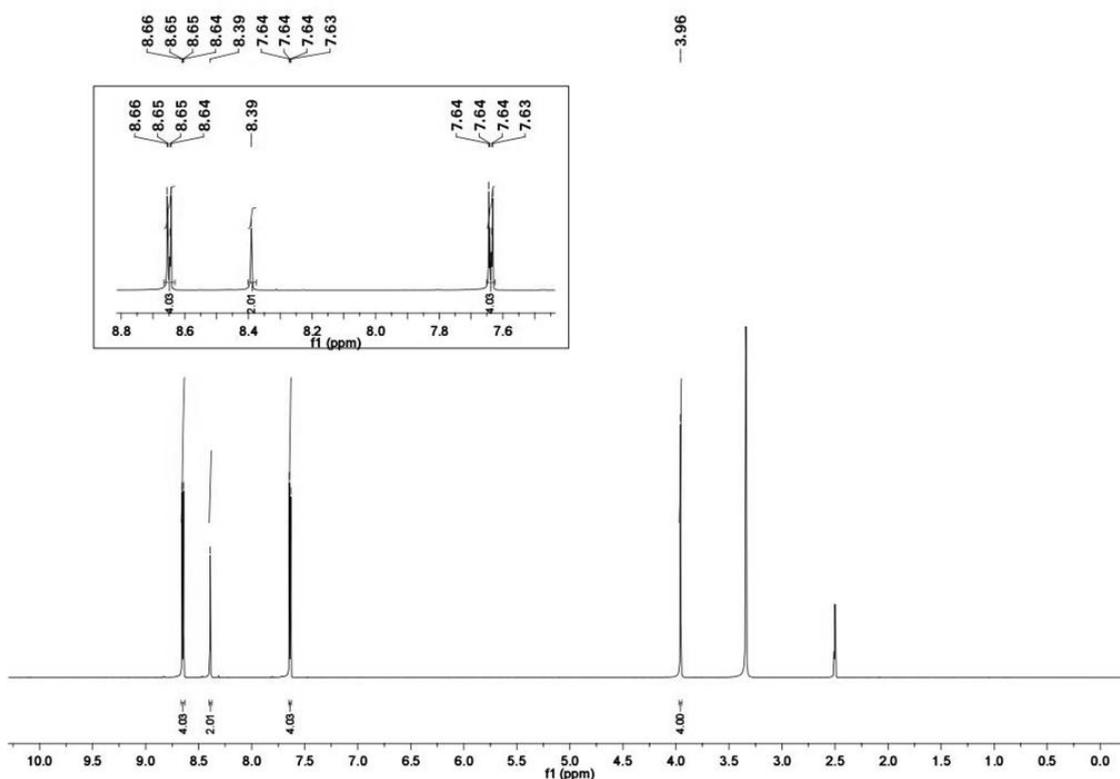
De modo similar, tomando-se como base a nomenclatura dos átomos da Figura 28 para análise, no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante **4-bpen** (Figura 29) foi observada a presença um simpleto (4H) em  $\delta$  3,96 ppm; correspondente aos átomos de hidrogênio dos grupos  $\text{CH}_2$ . Pode-se observar também dois multipletos (4H cada) em  $\delta$  7,63-7,64 e 8,64-8,66 ppm correspondentes aos átomos de hidrogênio do anel piridínico. Verifica-se ainda um simpleto (2H) em  $\delta$  8,39 ppm correspondente aos átomos de hidrogênio imínicos.

**Figura 28** - Nomeação dos átomos para análise dos espectros de RMN do ligante **4-bpen**



Fonte: Próprio autor, 2015

**Figura 29** - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o ligante **4-bpen** (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

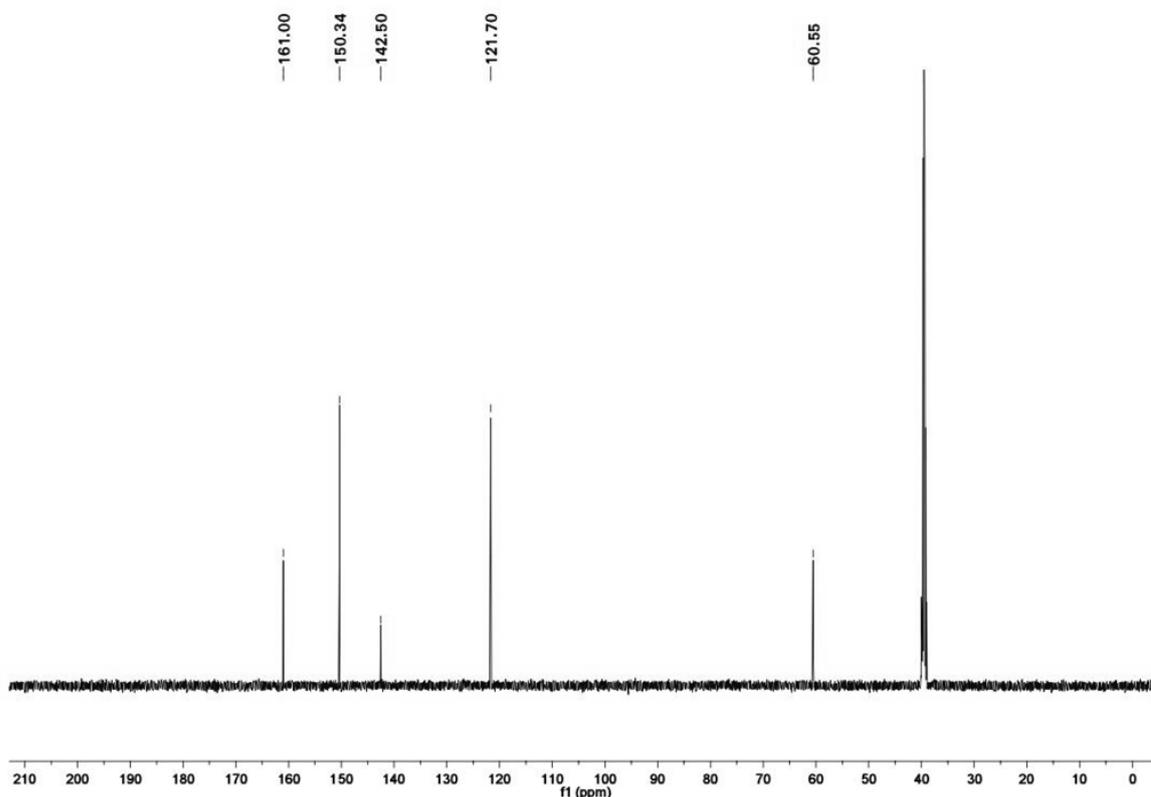


**Legenda:**  $\delta$  (ppm): 8.65 (m, 4H); 8.39 (s, 2H); 7.64 (m, 4H); 3.96 (s, 4H).

Fonte: Próprio autor, 2015

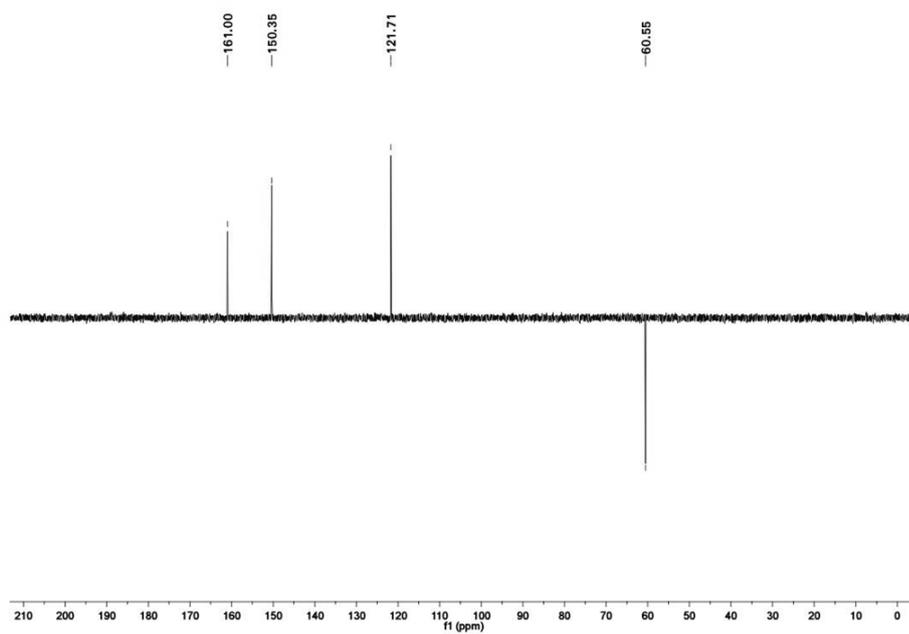
Adicionalmente, no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do ligante *4-bpen* (Figura 30), observou-se, o sinal em  $\delta$  60,55 ppm referente aos átomos de carbono metilênicos ( $\text{CH}_2$ ). Já os sinais em  $\delta$  121,7 e 150,34 ppm correspondem aos átomos de carbono dos anéis piridínicos, sendo que através da análise do espectro DEPT 135 (Figura 31) pode-se inferir que o sinal em  $\delta$  142,5 ppm refere-se ao átomo de carbono não hidrogenado (C-2). O sinal em  $\delta$  161,0 ppm refere-se ao átomo de carbono imínico, como pode-se observar através da análise do mapa de contorno HSQC (Figura 32).

**Figura 30** - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o ligante *4-bpen* (125 MHz, DMSO- $d_6$ )

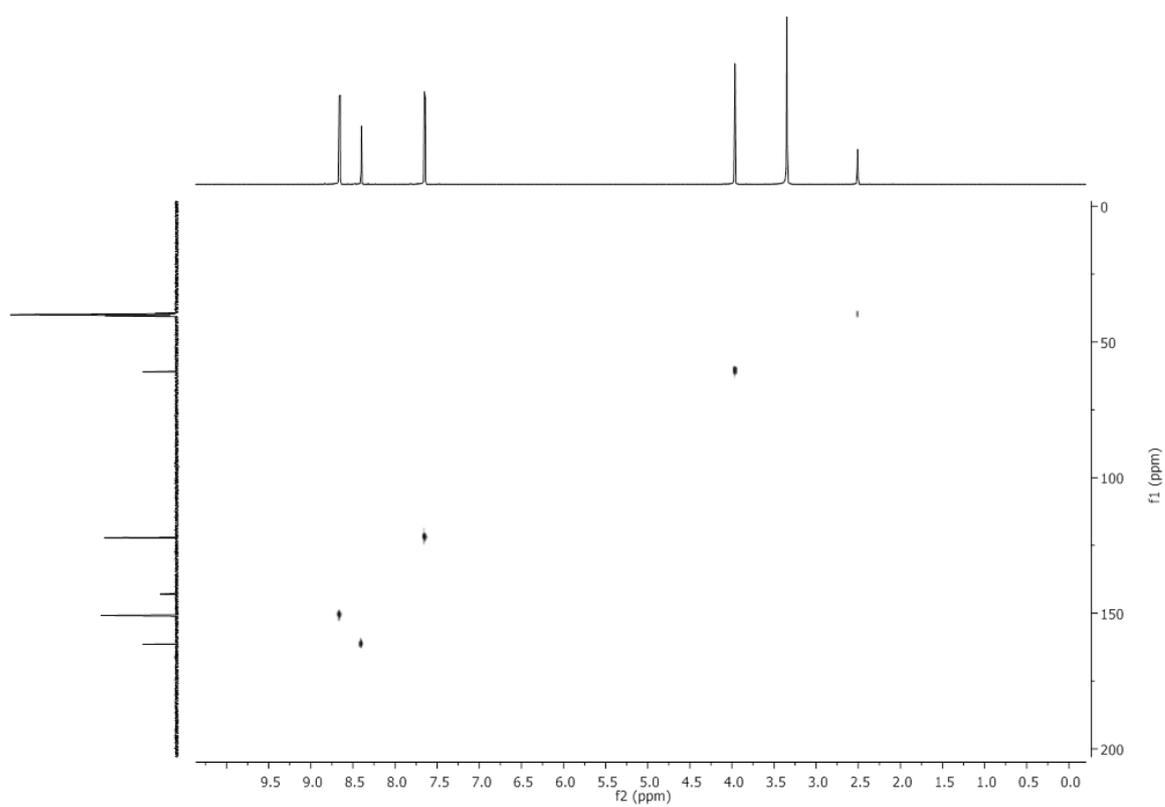


**Legenda:**  $\delta$  (ppm): 161,0; 150,3; 142,5; 121,7; 60,6.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

**Figura 31** - Espectro DEPT135 do ligante *4-bpen*

Fonte: Próprio autor, 2015

**Figura 32** - Mapa de contorno HSQC do ligante *4-bpen*

Fonte: Próprio autor, 2015

Os monocristais do ligante **2-bpen** foram analisados por DRXM. Os dados cristalográficos e os parâmetros estatísticos de refinamento se encontram na Tabela 1.

**Tabela 1** - Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos de refinamento para o ligante **2-bpen**

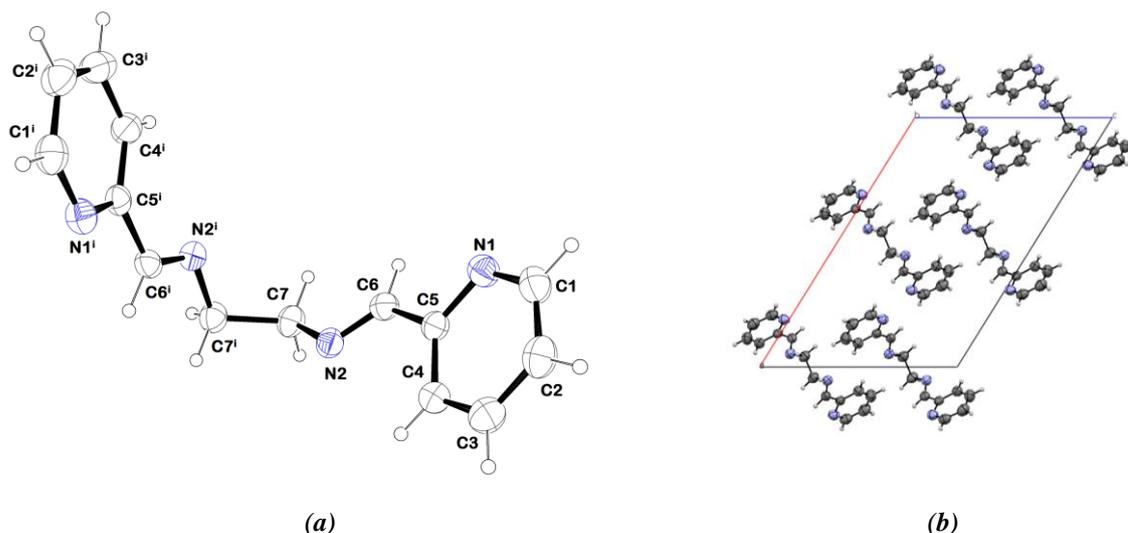
Fórmula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
Massa molar / g mol <sup>-1</sup>	238,29
T / K	293 (2)
Comprimento de onda / Å	0,71073 Mo Kα
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	I2/a
a / Å	13,1535(11)
b / Å	5,9433 (5)
c / Å	16,5356(13)
β / °	99,822(7)
V / Å <sup>3</sup>	1273,73(18)
Z	4
Reflexões medidas / únicas	5133 / 1316
<sup>b</sup> wR(F <sup>2</sup> )	0,1025
<sup>c</sup> (GOF) sobre F <sup>2</sup>	1,005
Δρ <sub>max</sub> (e.Å <sup>-3</sup> ) / Δρ <sub>min</sub> (e.Å <sup>-3</sup> )	0,125 / -0,121

**Legenda:**  ${}^a R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ ,  ${}^b R_w = \left[ \frac{w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$ ,  ${}^c S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{1/2}$   
 $onde : w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2]^{-1}$ ,  $a = 1 \times 10^{-1}$ ,  $P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$

**Fonte:** Próprio autor, 2015

De posse dos dados experimentais, os mesmos puderam ser resolvidos e tratados. Na Figura 33a pode-se observar a representação da estrutura molecular do ligante, evidenciando a unidade assimétrica. Além disso, a Figura 33b representa o empacotamento das moléculas, envolvendo a célula unitária ao longo do plano *ac*.

**Figura 33** - Representação da estrutura molecular do ligante **2-bpen**



**Legenda:** (a) Representação da estrutura do **2-bpen**, e; (b) Empacotamento cristalino das moléculas do ligante **2-bpen** ao longo do plano *ac*.

Observações: o código de simetria  $i = 2-x, y, 1/2 - z$  e a probabilidade dos elipsoides é de 30%.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

A Tabela 2 mostra as principais distâncias e ângulos de ligação observados na estrutura do ligante **2-bpen**. Calculou-se um plano para cada um dos anéis aromáticos da molécula e mediu-se o ângulo formado entre eles que é  $65,44^\circ$ , o que comprova que este ligante está na conformação *cis*

**Tabela 2** - Principais distâncias / Å e ângulos / ° de ligação e torção, selecionados para o **2-bpen**

Comprimentos de ligação / Å			
C7-C7 <sup>i</sup>	1,507 (3)	C7-N2	1,449 (2)
C6-N2	1,253 (2)	C1-N1	1,334 (2)
C5-N1	1,341 (2)		
Ângulos de ligação / °			
C7 <sup>i</sup> -C7- N2	111,81 (13)	C5-N1-C1	117,08 (15)
C7-N2-C6	118,03 (14)	C6-C5- N1	115,44 (14)
Ângulos de torção / °			
C7-N2-C6-C5	177,57(15)	N2-C7-C7 <sup>ii</sup> -N2 <sup>ii</sup>	73,2(2)

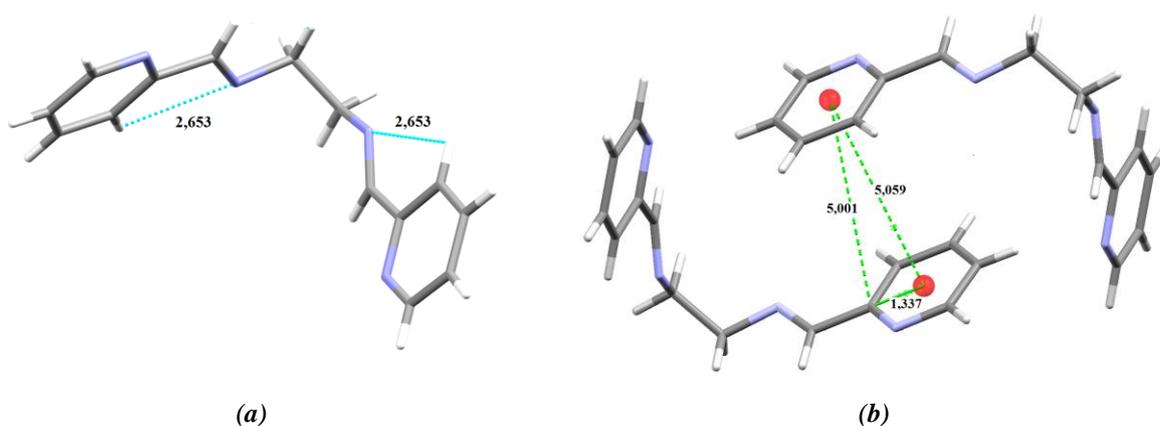
**Legenda:** Códigos de simetria:  $i = 2-x, y, 1/2 - z$ ,  $ii = -x, y, -1/2-z$

**Fonte:** Próprio autor, 2015

No ambiente químico, não foi observado nenhum tipo de ligação de hidrogênio clássica. O sistema cristalino é mantido por um conglomerado de interações não covalentes, incluindo as interações intramoleculares do tipo C-H...N (Figura 34a).

Além disso, como mostrado na Figura 34b, o empilhamento dos anéis piridínicos revela que a distância centróide-centróide 5,089 Å se mostra bem superior à média observada para a interação do tipo empilhamento  $\pi$ - $\pi$  (menor que 4,0 Å).

**Figura 34** - Representações estruturais evidenciando uma interação intramolecular presente no empacotamento cristalino e a distância centróide-centróide observada



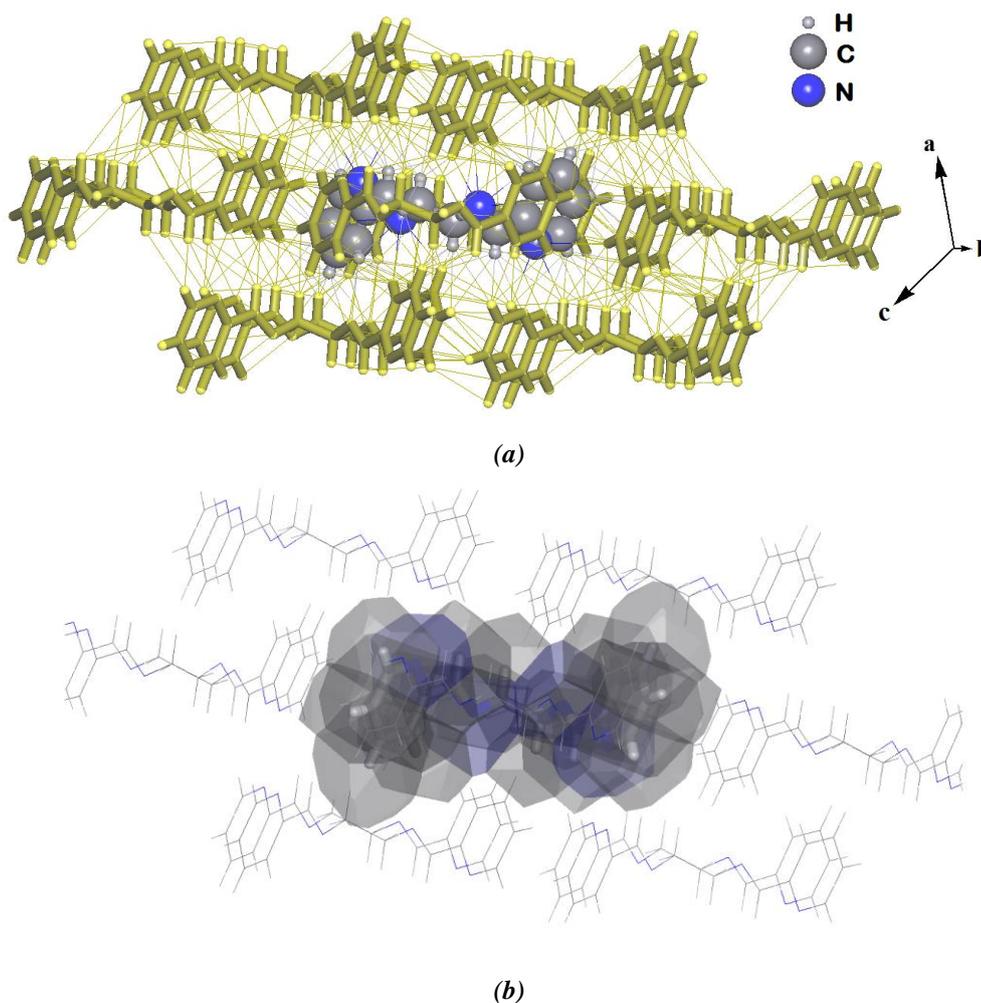
**Legenda:** (a) Interações intramoleculares C-H...N, e; (b) distância entre os centróides.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Os tamanhos relativos e absolutos dos átomos, seja elementares ou não, podem ser determinados por meio dos poliedros de *Voronoi-Dirichlet* (VDP). Assim um poliedro molecular de *Voronoi-Dirichlet* (MVDP), pode ser descrito como sendo a união de VDP dos átomos que compõe uma estrutura molecular (BLATOV, 2004). Os primeiros trabalhos empregando MVDPs na investigação de empacotamento molecular em cristais orgânicos foram realizados por Fischer e Koch, os quais utilizaram MVDPs para verificar o número de moléculas diretamente ligadas a uma determinada molécula. Numa análise de 103 cristais moleculares, foi observado que um NCM = 14 é preferido (FISCHER & KOCH, 1979). Esta observação (NCM) é conhecida como “Regra dos 14 vizinhos” (BLATOV & SEREZHKIN, 1997), e trabalhos mais recentes tem mostrado a validade dessa regra por meio da análise de aproximadamente 5000 compostos de coordenação de várias composições e também de estruturas cristalinas moleculares de substâncias simples (PERESYPKINA, 2000).

Numa análise estrutural do ligante *2-bpen*, considerando-se as interações de van der Waals que predominam no sistema, o NCM pode ser determinado, a partir do número total de átomos de moléculas vizinhas que estejam interagindo direta e não covalentemente com os átomos de uma molécula central do *2-bpen*. Como ilustrado na Figura 35a, foi determinado, a partir dos átomos de contato direto com a molécula central, que 448 átomos (referentes às moléculas vizinhas), estão interagindo com uma molécula central que contém 32 átomos. Assim:  $(448 \text{ átomos vizinhos} / 32 \text{ átomos de uma molécula vizinha}) = 14$  moléculas vizinhas. Logo, o NCM é 14, que vai de encontro ao resultado observado por Fischer e Koch. Paralelamente, o volume do MVDP de uma molécula do ligante *2-bpen*, pôde ser determinado (Figura 35b), encontrando-se o valor de  $318,44 \text{ \AA}^3$ .

**Figura 35** - Representação estrutural para cálculo do NCM e MVDP



**Legenda:** (a) Uma molécula (em destaque), do ligante *2-bpen* coordenado, por interações de van der Waals, à quatorze outras moléculas (NCM = 14), e; (b) MVDP calculado para uma molécula do ligante.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

### 3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

#### 3.2.1 Redes de coordenação poliméricas: *CoPDC2D*: $\{[\text{Co}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ e *ZnPDC2D*: $\{[\text{Zn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$

A síntese do composto *CoPDC2D* mostrou-se distinta em relação àquela já descrita na literatura (SAHA et al., 2013). Diferentemente desta, não se utilizou a proporção (1,5 : 1 : 0,5 - ligante carboxilato : metal : ligante nitrogenado) e também não se realizou a correção do pH com solução de NaOH. Entretanto, a solução adicionada a uma autoclave apresentou inicialmente um valor de pH similar ao descrito (entre 7 e 8). Além disso, a síntese reportada empregou uma temperatura de reação menor (120 °C) e por um período de tempo mais curto (24 h de reação). Contudo, vale ressaltar que a síntese aqui observada apresentou maior rendimento, aproximadamente 76%.

Adicionalmente, a síntese de *ZnPDC2D*, também se mostrou distinta àquela reportada na literatura (JIN et al., 2013). A diferença também se deu em função da proporção dos constituintes onde, diferente do trabalho aqui realizado, utilizou-se um excesso do ligante carboxílico na proporção de 1 : 0,5 (ligante : metal). Cabe ressaltar que na síntese reportada, não foi utilizado outro ligante nitrogenado (neste trabalho utilizou-se o ligante *4-bpen*) e o sal empregado foi o cloreto de zinco e não o acetato de zinco. No procedimento reportado, verifica-se um ajuste de pH para 5 e as condições reacionais empregadas (reação solvotérmica, a 150 °C por 4 dias) também foram distintas às condições empregadas neste trabalho (mistura lenta de solventes, à temperatura ambiente). A síntese realizada também mostrou maior rendimento, em relação à reportada. Entretanto, o longo tempo de cristalização foi verificado em ambos os procedimentos.

#### *a) Análises espectroscópicas vibracionais*

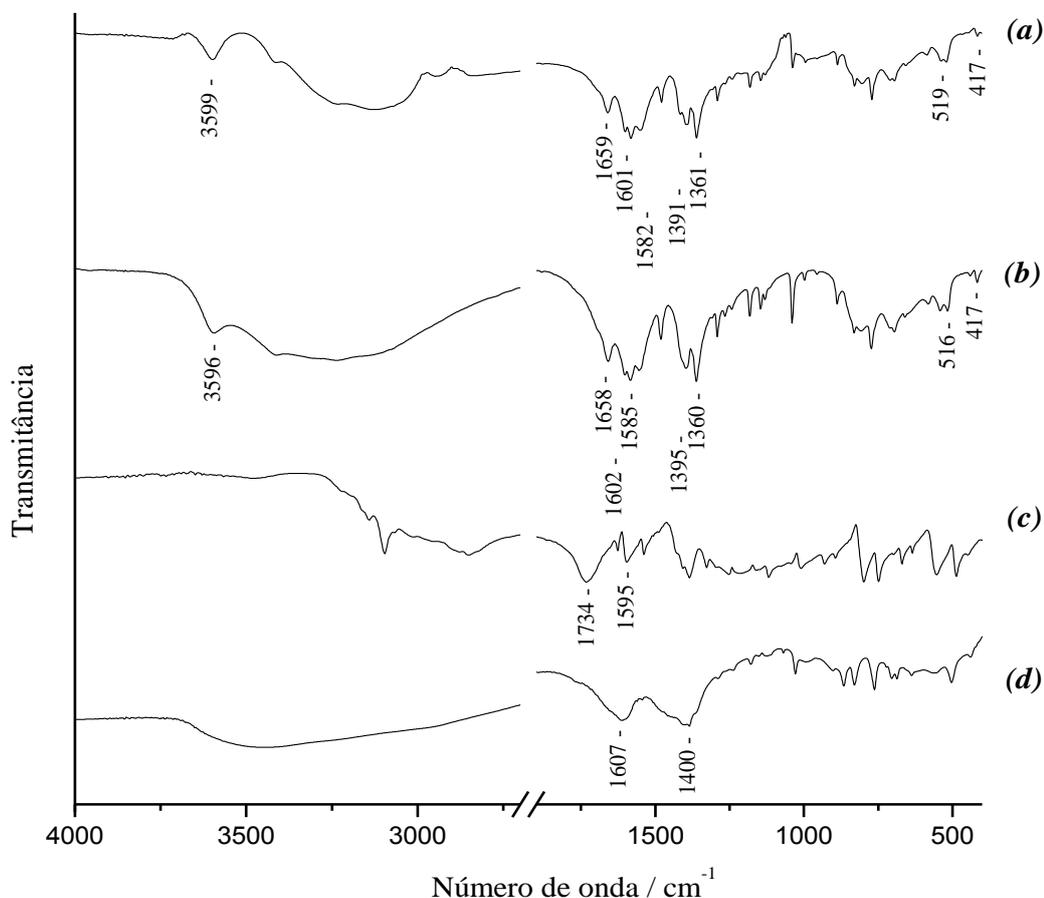
Buscou-se comparar os espectros obtidos nos experimentos Figura 36 (**a -d**), afim de analisar as principais bandas características que evidenciassem a coordenação. Assim, observa-se nos espectros (**a**) e (**b**), respectivamente, bandas em 3499 e 3496  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao

estiramento  $\nu(\text{OH})$  das moléculas de água. Bandas de absorção em 1584 e 1585  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas o modo de vibração  $\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$  no anel piridínico do ligante carboxílico, se apresentaram levemente deslocadas para menores números de onda, em relação à banda em 1595 atribuída ao mesmo modo vibracional, no espectro *(c)*. Além disso, em comparação ao espectro do ácido carboxílico livre *(c)*, os espectros de *(a)* e *(b)* revelam que a banda referente ao estiramento COOH em 1734  $\text{cm}^{-1}$  desaparece; o que concorda com o espectro da forma iônica do ligante carboxilato (espectro *d*). Assim, foram observadas em ambos os espectros *(a)* e *(b)* duas bandas referentes ao modo de vibração antissimétrico,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  e duas bandas para o simétrico,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ; do grupo carboxilato. Isto é importante pois indica que a coordenação do ligante ***H<sub>2</sub>(2,5-pdc)*** ao íon metálico envolve a desprotonação do grupo carboxílico. Assim, em *(a)* atribuiu-se às bandas em 1657 e 1362  $\text{cm}^{-1}$ ; os modos de estiramento  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ; cuja diferença em magnitude é o valor  $\Delta\nu = 295$ , sugerindo que há um grupo carboxilato do ligante se coordenando ao metal de forma monodentada (para o ligante livre e desprotonado o valor é  $\Delta\nu = 207$ ). Todavia, no mesmo espectro, bandas em 1601 e 1391  $\text{cm}^{-1}$ ; foram respectivamente atribuídas aos modos de estiramento  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ . A diferença em magnitude desses modos ( $\Delta\nu = 210$ ), permite inferir que também existem grupos carboxilatos no ligante se coordenando ao metal de forma bidentada (em ponte).

Contudo, o espectro de *(b)*, se apresentou muito similar ao de *(a)*, observando-se basicamente as mesmas informações quanto à coordenação do ligante: bandas em 1658 e 1360  $\text{cm}^{-1}$ ; foram atribuídas aos modos de estiramento  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ; cuja diferença em magnitude é de  $\Delta\nu = 298$ , sugerindo que há um grupo carboxilato do ligante se coordenando ao metal de forma monodentada. Adicionalmente, também foram observadas bandas em 1602 e 1395  $\text{cm}^{-1}$ ; respectivamente atribuídas aos modos de estiramento  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ . A diferença em magnitude desses modos é de  $\Delta\nu = 207$ ; permitindo inferir também que existem grupos carboxilatos no ligante se coordenando ao metal de forma bidentada (em ponte).

Além disso, observaram-se bandas de absorção em 519 e 516  $\text{cm}^{-1}$ , as quais foram atribuídas ao modo de vibração do estiramento M-O ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) e as bandas observadas em 417  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo os modos vibracionais M-N.

**Figura 36** – Espectros vibracionais na região do infravermelho



**Legenda:** Espectros de (a) *CoPDC2D*, (b) *ZnPDC2D*, (c) *H<sub>2</sub>(2,5-pdc)* e (d) *Na<sub>2</sub>(2,5-pdc)*.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

*b) Métodos analíticos (CHN, TG) e análises estruturais (DRXP e DRXM)*

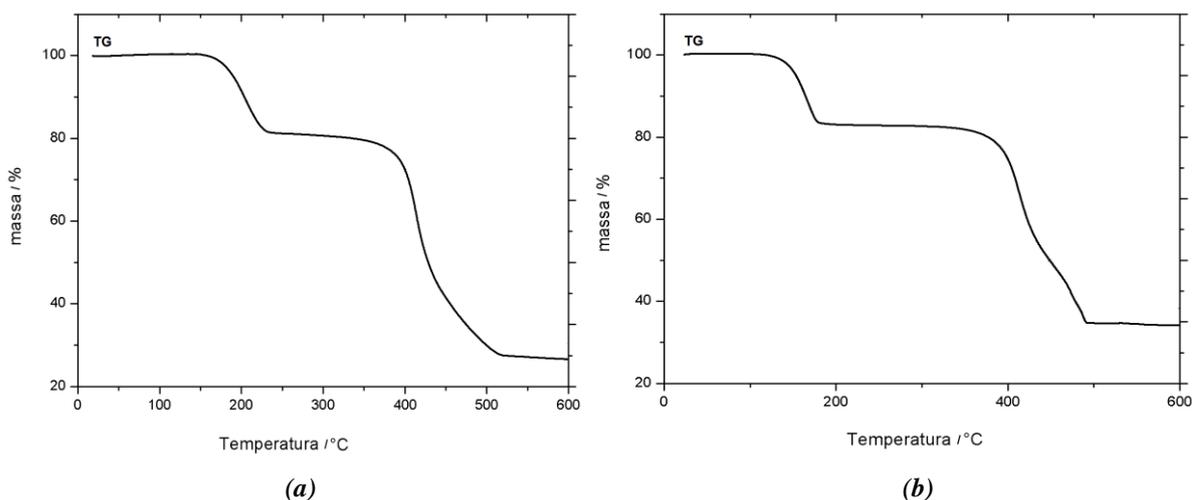
A análise elementar para o composto *CoPDC2D* revelou as seguintes proporções (calculada para a fórmula molecular  $C_7H_9CoNO_7$  / *experimental*): %C (30,0 / 31,9); %H (3,2 / 3,2) e %N (5,0 / 5,0). Tal resultado concorda com as outras análises de caracterização realizadas, onde a amostra com mistura de cristais apresenta predominantemente a forma cristalina *CoPDC2D*.

Por meio das análises térmicas, a curva TG para ambos os compostos (Figura 37<sup>a</sup> e 37<sup>b</sup>) revela praticamente o mesmo perfil de termodecomposição. Na Figura 37<sup>a</sup>, ocorre primeiramente a remoção de um teor equivalente (em relação à fórmula molecular calculada), a dois mols de água coordenadas aos centros metálicos, juntamente com a saída do

equivalente a um mol de água de hidratação. Isto corresponde a uma perda de massa calculada para **CoPDC2D**: 19,3 % e **ZnPDC2D**: 18,9%, em relação às fórmulas moleculares propostas (valor experimental de **CoPDC2D**: 19,2 % e para **ZnPDC2D**: 17,1%). Esta termodecomposição ocorre na faixa de temperatura compreendida entre 153 a 274 °C e 121 a 219 °C, respectivamente para **CoPDC2D** e **ZnPDC2D**.

Já entre 327 a 600 °C **CoPDC2D** e 350 a 496 °C **ZnPDC2D**, o teor em massa termodecomposta foi atribuído ao ligante ( $C_7H_3NO_3$ ); (perda de massa calculada de **CoPDC2D**: 53,9 % e **ZnPDC2D**: 53,1% - valor experimental de **CoPDC2D**: 54,4 % e para **ZnPDC2D**: 47,1%). Finalmente, acima dessas faixas de temperatura, sugere-se que há deposição de resíduos metálicos sob a forma de óxidos. A massa de resíduo calculada para o composto **CoPDC2D** para CoO foi de 26,8 %; sendo observada a formação de 26,4%. Já para o composto **ZnPDC2D**, foi calculada a massa de resíduo equivalente a ZnO, 28,6 %, sendo observada 35,8 %. A variação relativamente grande entre os valores calculados e experimental para a rede **ZnPDC2D** pode estar relacionada à deposição de material caarbonizado.

**Figura 37** – Curvas obtidas nas análises térmicas dos compostos **CoPDC2D** e **ZnPDC2D**



**Legenda:** (a) Curvas TG e DTA para **CoPDC2D**, e; (b) Curvas TG e DTA para **ZnPDC2D**.

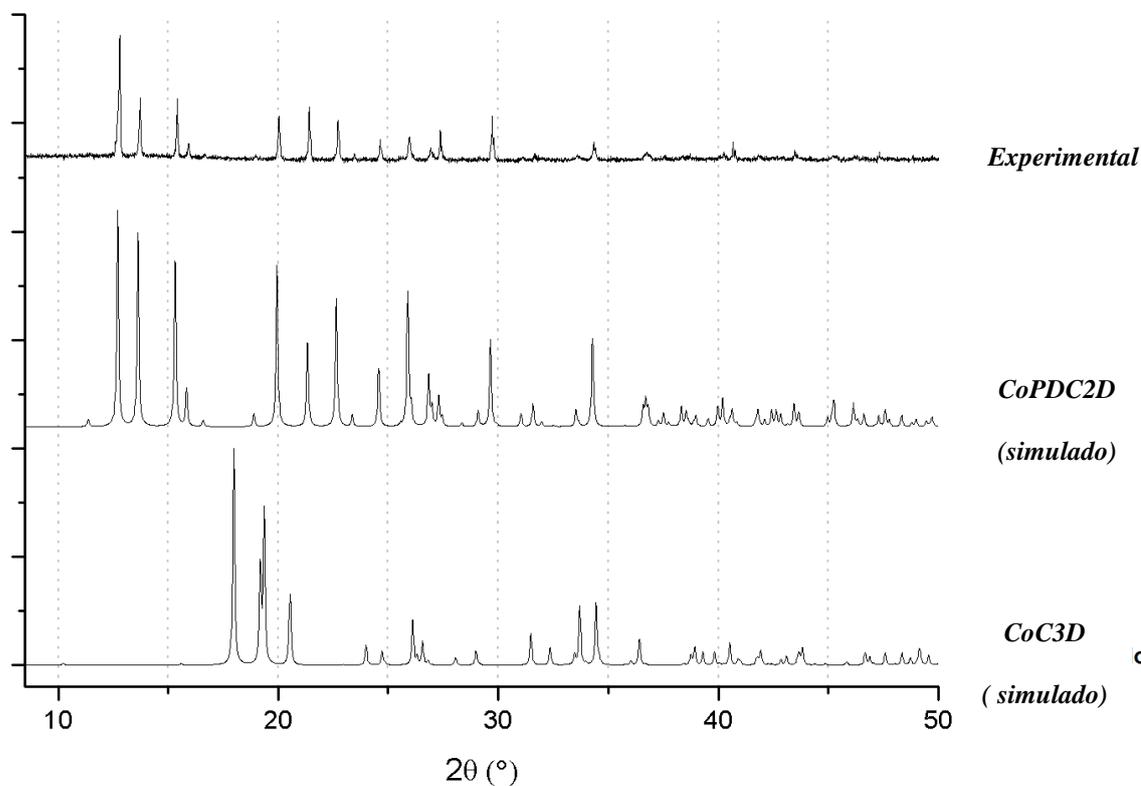
**Fonte:** Próprio autor, 2015

Nesses compostos, a técnica de difração de raios X foi empregada, com a finalidade de se determinar as posições atômicas e, assim, descrever todo o ambiente químico relacionado às propriedades estruturais dos compostos. Entretanto, vale aqui ressaltar que inicialmente os dados pré-experimentais de medida de DRXM, para o monocristal selecionado da amostra de **CoPDC2D**, forneceram parâmetros da célula unitária ( $a = 8,6726$ ;  $b = 7,1606$ ;  $c = 9,2686$  Å e  $\alpha = \gamma = 90,000$  e  $\beta = 97,443$  °), que segundo o banco de dados CSD (*Cambridge Crystallographic Data Centre*), são similares à do formiato de cobalto  $\{[\text{Co}(\text{HCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$  (**CoC3D**); já reportada na literatura (HUH & LEE, 2008).

Repetindo o experimento, um segundo monocristal foi selecionado e foram verificados novos parâmetros de rede cristalina (**CoPDC2D**). Com base em pesquisa no banco de dados CSD, por meio do webCSD, via plataforma *Dotlib*, foi observado que o composto **CoPDC2D** teve a sua estrutura recentemente publicada na literatura (SAHA et al., 2013). Verificou-se, então, que o ligante nitrogenado **4-bpen**, utilizado na síntese, não participou da coordenação ao centro metálico. Entretanto, o composto **CoPDC2D** foi considerado de grande interesse nas discussões e objetivos propostos no escopo desse trabalho; uma vez que houveram diferenças na síntese realizada, em comparação com àquela descrita na literatura.

Além disso, a topologia da rede obtida se mostra interessante, já que na abordagem dada pelos autores do trabalho já descrito, esse estudo não foi contemplado. Estudos de elucidação estrutural e de algumas propriedades envolvendo o composto **ZnPDC2D** já foram realizados e estão descritos na literatura (ZHANG et al., 2005; SILEO et al., 2008; JIN et al., 2013). Dada à importância de MOFs isoestruturais na síntese de novas redes metalorgânicas, o composto **ZnPDC2D** também foi enquadrado dentro dos objetivos propostos neste trabalho e, então, aqui será caracterizado. Com a concomitante formação dos compostos **CoPDC2D** e **CoC3D**, a análise qualitativa das misturas de fases cristalinas por meio da difração de raios X por policristais (DRXP) revelou um padrão de difração predominantemente característico da forma **CoPDC2D** (Figura 38). Este resultado concorda com as análises espectroscópicas, elementar e termogravimétrica, onde o composto **CoPDC2D** se mostra predominante na amostra e, por isso, apenas o composto **CoPDC2D** será representativamente indicado nas discussões sobre as caracterizações químicas.

**Figura 38** - Análise qualitativa dos difratogramas simulados para as estruturas *CoPDC2D* e *CoC3D* e experimental para *CoPDC2D*



**Fonte:** Próprio autor, 2015

Os dados coletados com as medidas de DRXM indicam que ambos os compostos são isoestruturais e devido a essa similaridade estrutural, as descrições da estrutura cristalina serão realizadas concomitantemente representando-se as espécies metálicas pela letra M, em alguns casos, para simplificação. A Tabela 3 fornece os dados cristalográficos bem como estatísticos de refinamento para os compostos *CoPDC2D* e *ZnPDC2D* medidos.

**Tabela 3** - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para os compostos *CoPDC2D* e *ZnPDC2D*

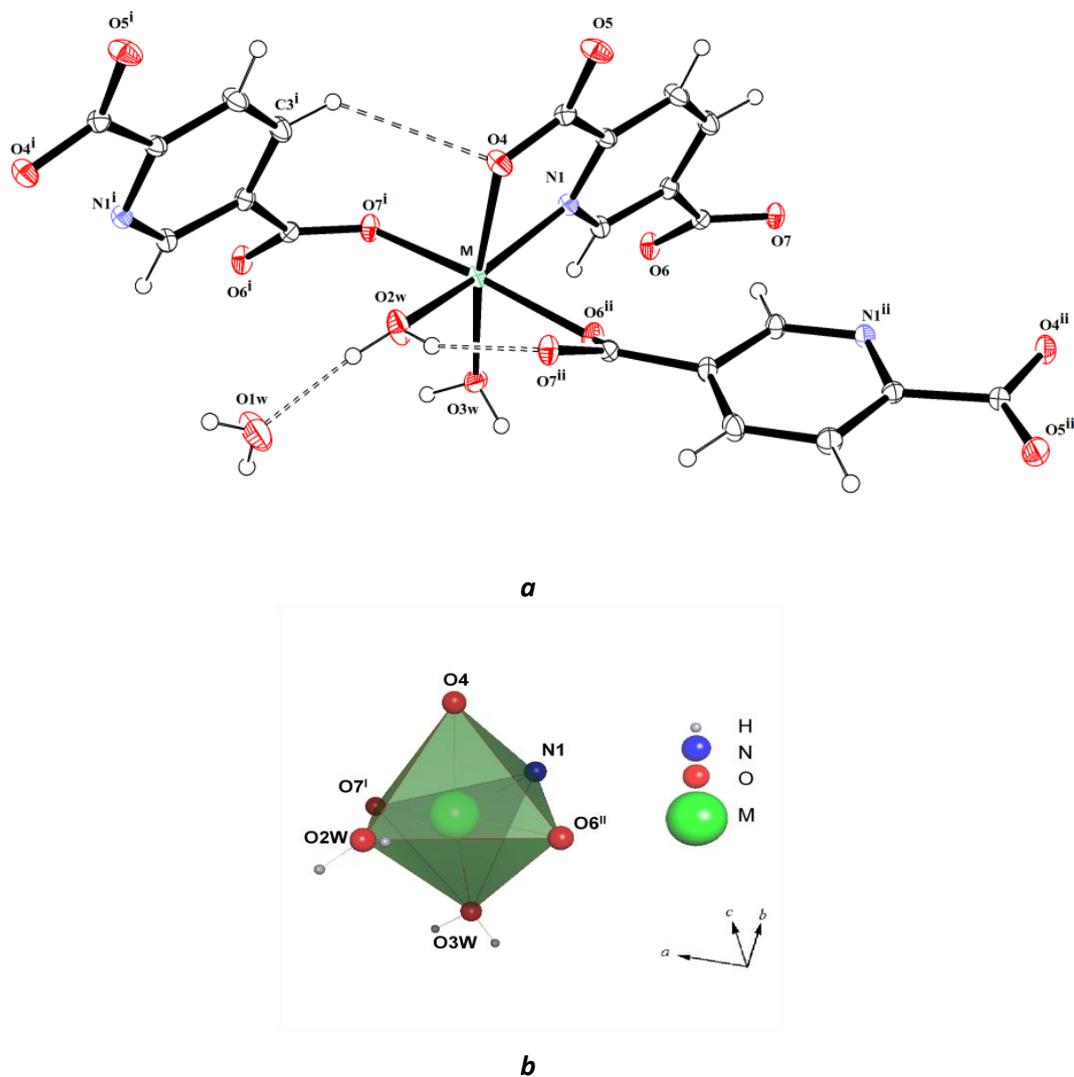
	<i>CoPDC2D</i>	<i>ZnPDC2D</i>
Fórmula empírica	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> CoNO <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> ZnNO <sub>7</sub>
Massa molar / g mol <sup>-1</sup>	280,12	284,52
T / K	298 (2)	298 (2)
Comprimento de onda / Å	0,71073 Mo K $\alpha$	0,71073 Mo K $\alpha$
Sistema cristalino	Ortorrômico	Ortorrômico
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>
a / Å	7,3462 (2)	7,3471 (3)
b / Å	9,3970 (3)	9,4311 (4)
c / Å	13,9416 (5)	13,8347 (7)
$\alpha = \beta = \gamma / ^\circ$	90	90
Volume / Å <sup>3</sup>	962,42 (5)	958,62
Z	4	4
Reflexões medidas / únicas	10728 / 2790	4832 / 2494
R <sub>int</sub> / R[F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0,0409 / 0,0373	0,0376 / 0,0433
wR(F <sup>2</sup> )	0,0589	0,0663
(GOF) sobre F <sup>2</sup>	1,078	1,022
$\Delta\rho_{\max}$ (e.Å <sup>-3</sup> ) / $\Delta\rho_{\min}$ (e.Å <sup>-3</sup> )	0,409 / -0,332	0,342 / -0,354

Fonte: Próprio autor, 2015

Com base na determinação da estrutura cristalina dos compostos por DRXM, pode-se verificar que todos os ligantes **2,5-pdc** se coordenam, pelos grupos carboxilatos, de maneira monodentada aos centros metálicos M = Co<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup>, envolvendo a ligação M-O.

Isto ocorre devido a ligações químicas dos átomos do metal e os átomos de oxigênio O7<sup>i</sup> e O6<sup>ii</sup> dos ligantes **2,5-pdc**, O2w da molécula de água coordenada e N1 do anel piridínico do ligante. A Figura 39a ilustra este ambiente de coordenação, mostrando alguns tipos de interações por ligações de hidrogênio que estão presentes no arranjo supramolecular. Já a Figura 39b, destaca a geometria do centro metálico, que é octaédrica; cujas bases estão levemente distorcidas.

**Figura 39** - Representação das isoestruturas *CoPDC2D* e *ZnPDC2D*, evidenciando a coordenação e geometria do centro metálico



**Legenda:** (a) Fragmento da estrutura cristalina dos compostos *CoPDC2D* e *ZnPDC2D*; Códigos de simetria: (i)  $x - 1, y, z$  e (ii)  $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2 + 1$ . Observações: o índice *w* indica que os átomos de oxigênio são provenientes da molécula de água, a probabilidade dos elipsoides é de 30%, e; (b) poliedro calculado, evidenciando a geometria do íon metálico. Código de cores: cinza escuro (C); preto (H) vermelho (O); azul (N) e verde (M:  $\text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ ).

**Fonte:** Próprio autor, 2015

A análise das distâncias e ângulos de ligação mostradas nas Tabelas 4 e 5, confirma, pela unidade assimétrica, as principais distâncias interatômicas, ângulos de ligação e ligações de hidrogênio presentes.

**Tabela 4** - Principais distâncias / Å, ângulos / ° de ligação e ligações de hidrogênio Å/ ° selecionados para *CoPDC2D*

Comprimentos de ligação / Å			
Co1– O2w	2,0486 (19)	Co1– O6 <sup>ii</sup>	2,1736 (19)
Co1– O3w	2,042 (2)	Co1– O4	2,0646 (19)
Co1– O7 <sup>i</sup>	2,1519 (19)	Co1– N1	2,146 (2)
Ângulos de ligação / °			
O7– Co1– O6 <sup>ii</sup>	173,87 (8)	O3– Co1– O6 <sup>ii</sup>	87,10 (8)
O7– Co1– O4	97,84 (8)	O3w– Co1– O4	171,24 (8)
O10 – Co1– O4	87,90 (8)	N1– Co1– O2	146,00 (6)
O2– Co1– O3w	98,96 (9)	N1– Co1– O3w	81,86 (6)
O2– Co1– O7	93,59 (8)	N1– Co1– O7	93,45 (8)
O2– Co1– O6 <sup>ii</sup>	88,73 (8)	N1– Co1– O6 <sup>ii</sup>	85,67 (8)
O2– Co1– O4	88,11 (8)	N1– Co1– O4	77,38 (8)
O3– Co1– O7	86,93 (8)		
D–R...A	<i>d</i> (H...A) / Å	<i>d</i> (D...A) / Å	<(DHA) / °
O2w–H2A...O7 <sup>i</sup>	1,931	2,701	152,947
O2w–H2B...O1w	1,843	2,615	163,944
C3 <sup>i</sup> –H3...O4	2,701	3,317	124,439

**Legenda:** *Códigos de simetria:* (i)  $x - 1, y, z$  e (ii)  $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2 + 1$ . *Observações:* **D** = doador **R** = receptor e **H** = átomo de hidrogênio compartilhado; o índice *w* indica que os átomos de oxigênio são provenientes da molécula de água.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Por meio dos dados contidos nas Tabelas 4 e 5, pode-se observar que o ambiente supramolecular contempla em maior extensão as ligações de hidrogênio envolvendo as moléculas de água. Contudo, apenas os átomos O2w das moléculas de água coordenadas se comportam como doadores. Além disso, verificam-se fracas interações do tipo C-H...O, onde os átomos receptores são os átomos de oxigênio dos ligantes carboxilatos.

**Tabela 5** -- Principais distâncias / Å, ângulos de ligação / ° e ligações de hidrogênio Å/ ° selecionados para *ZnPDC2D*

Comprimentos de ligação / Å			
Zn1– O2w	2,036 (3)	Zn1– O6 <sup>ii</sup>	2,268 (3)
Zn1– O3w	2,035 (3)	Zn1– O4	2,077 (3)
Zn1– O7 <sup>i</sup>	2,119 (3)	Zn1– N1	2,137 (3)
Ângulos de ligação / °			
O7– Zn1– O6 <sup>ii</sup>	173,35 (10)	O3– Zn1– O6 <sup>ii</sup>	84,86 (10)
O7– Zn1– O4	99,78 (11)	O3– Zn1– O4	168,87 (10)
O6 <sup>ii</sup> – Zn1– O4	86,66 (11)	N1– Zn1– O2	162,37 (12)
O2– Zn1– O3	99,94 (12)	N1– Zn1– O3	94,27 (11)
O2– Zn1– O7	95,49 (10)	N1– Zn1– O7	95,24 (11)
O2– Zn1– O6 <sup>ii</sup>	86,49 (10)	N1– Zn1– O6 <sup>ii</sup>	84,43 (11)
O2– Zn1– O4	86,71 (11)	N1– Zn1– O4	77,72 (11)
O3– Zn1– O7	88,55(11)		
D–R...A	<i>d</i> (H...R) / Å	<i>d</i> (D...R) / Å	<(DHR) / °
O2w–H2A...O7 <sup>ii</sup>	1,9400	2,7041 (1)	159,00
O2w–H2B...O1w	1,8300	2,6158 (1)	169,00
C3–H3...O4	2,692	3,318	125,34

**Legenda:** *Códigos de simetria:* (i)  $x - 1, y, z$  e (ii)  $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2 + 1$ .

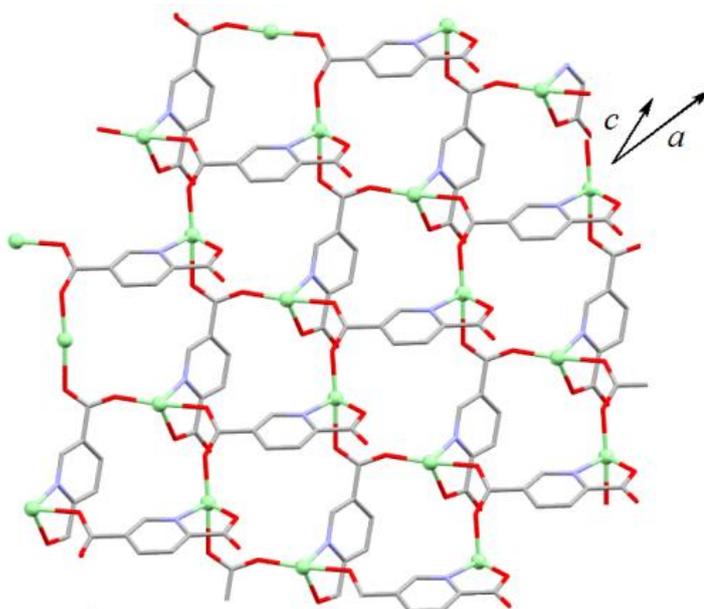
*Observações:* **D** = doador **R** = receptor e **H** = átomo de hidrogênio compartilhado; o índice *w* indica que os átomos de oxigênio são provenientes da molécula de água.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

As análises cristalográficas revelam que ambos os compostos *CoPDC2D* e *ZnPDC2D* são redes metalorgânicas, uma vez que há extensão da rede formando um arranjo polimérico de coordenação, 2-periódico (ou seja, as redes de coordenação formadas podem ser transladadas em duas direções independentes) e possuem conectores saturados por moléculas de água. Tal fato atribui potencialidade aos vazios observados; uma vez que se pode aproveitar da labilidade das moléculas de água de coordenação para insaturar os conectores da rede; favorecendo novas conexões ou interações com outros ligantes ou moléculas hospedeiras, como mostra a Figura 40.

Além disso, pode-se observar que o ligante *2,5-pdc* se coordena ao metal pelos grupos carboxilatos : de forma bidentada, em ponte e na conformação *syn-syn*.e de maneira monodentada; concordando com as análises espectroscópicas de IV., e ainda através do nitrogênio do anel piridínico formando um anel quelato de 5 membros.

**Figura 40** - Representação da rede polimérica dos compostos *CoPDC2D* e *ZnPDC2D* se estendendo bidimensionalmente ao longo do plano *ac*



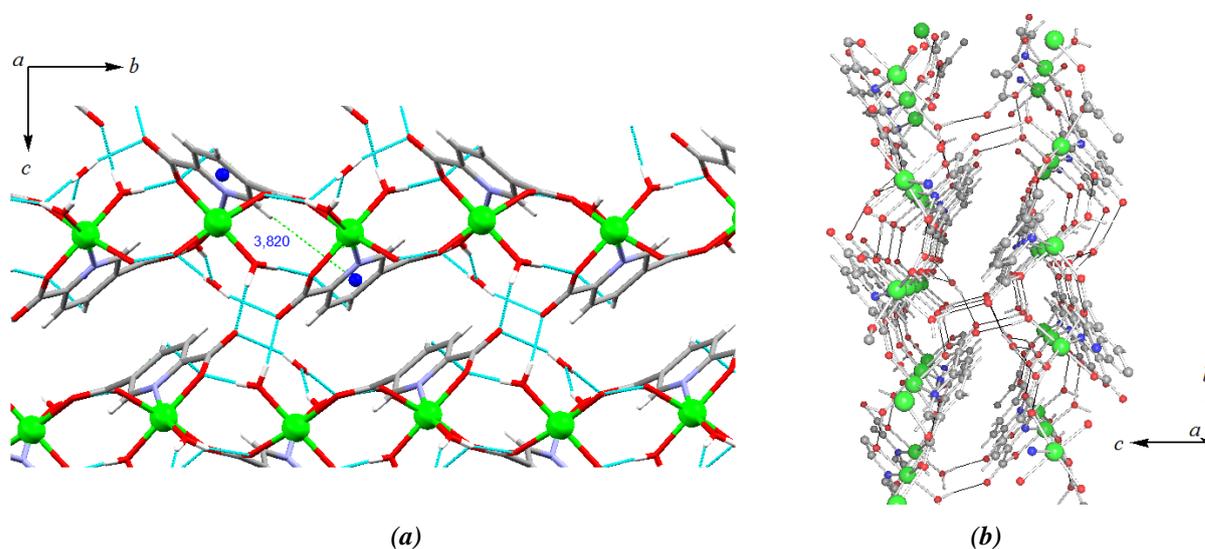
**Legenda:** Código de cores: cinza (C); vermelho (O); azul (N) e verde (M:  $\text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ ).

Observações: os átomos de hidrogênio e as moléculas de água de coordenação foram omitidos para melhor visualização.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Como mostrado na Figura 41a, a rede polimérica 2-D se estende em um arranjo supramolecular tridimensional (ao longo do plano cristalográfico *bc*), formando um empacotamento entre as várias folhas distintas. Estas são estabilizadas por meio de ligações de hidrogênio envolvendo moléculas de água livres na rede, moléculas de água de coordenação e ainda átomos de oxigênio livres de grupos carboxilato do ligante *2,5-pdc*<sup>-</sup>. Em adição, existem ainda interações do tipo  $\text{C-H}\cdots\pi$ . O empilhamento das folhas 2-D confere uma certa profundidade na direção do eixo cristalográfico *a* (Figura 41b).

**Figura 41** - Arranjo supramolecular formado entre as redes 2-D através de ligações de hidrogênio ao longo do plano *bc*.



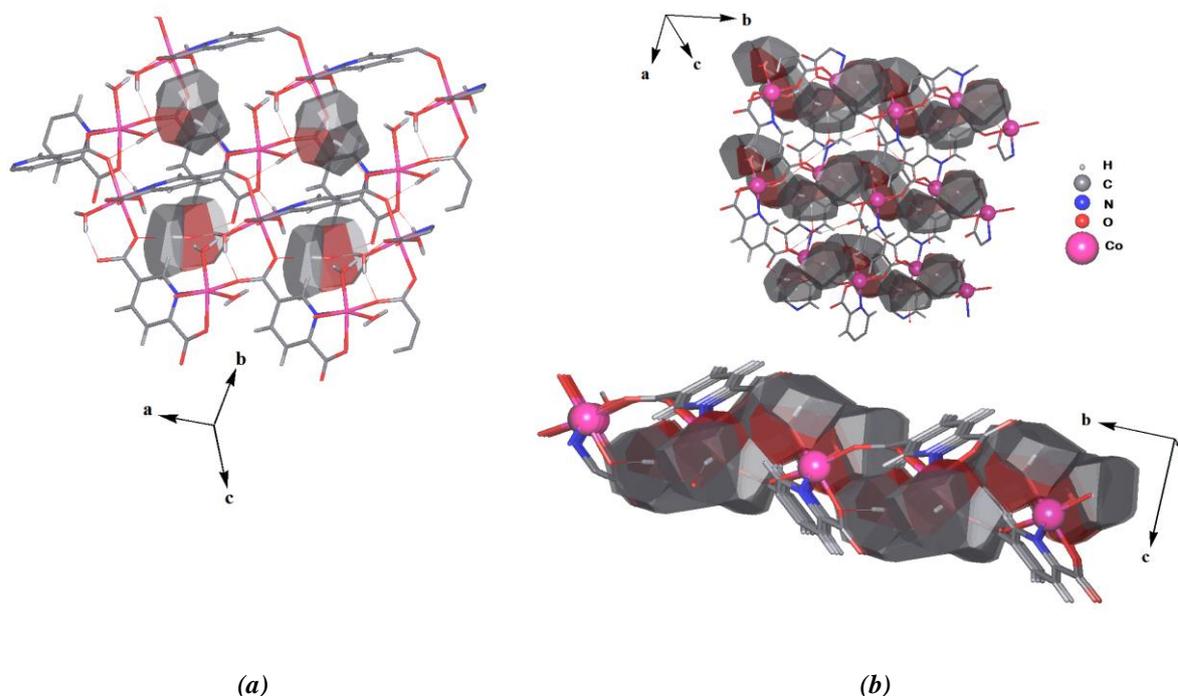
**Legenda:** (a) Ligações de hidrogênio entre as redes 2D e interações do tipo C-H... $\pi$ , e; (b) visão em profundidade das folhas conectadas por ligações de hidrogênio.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Como pode ser observado na Figura 40a, existem moléculas de água na rede cristalina, contribuindo para a arquitetura supramolecular através de ligações de hidrogênio. Adicionalmente existem moléculas de água coordenadas aos centros metálicos que fazem ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio do ligante carboxilato da mesma folha e de folhas adjacentes.

O volume MVDP referente às moléculas de água presentes na rede (Figura 42a) e envolvidas na coordenação (Figura 42b), mostrou-se bem similar: 26,92 e 26,70 Å<sup>3</sup>, respectivamente. Além disso, pode-se observar que as moléculas de água de coordenação, quando se estendem ao longo de uma direção, se orientam em forma de espiral.

**Figura 42** - Representações das estruturas de *CoPDC2D* enfatizando a distribuição dos Poliedros de Voronoi-Dirichlet referentes às moléculas de água



**Legenda:**(a) Poliedros de Voronoi–Dirichlet de moléculas de água, ocupando a rede cristalina, e; (b) vistas diferentes da orientação dos poliedro de Voronoi–Dirichlet das águas de coordenação fazendo um espiral;

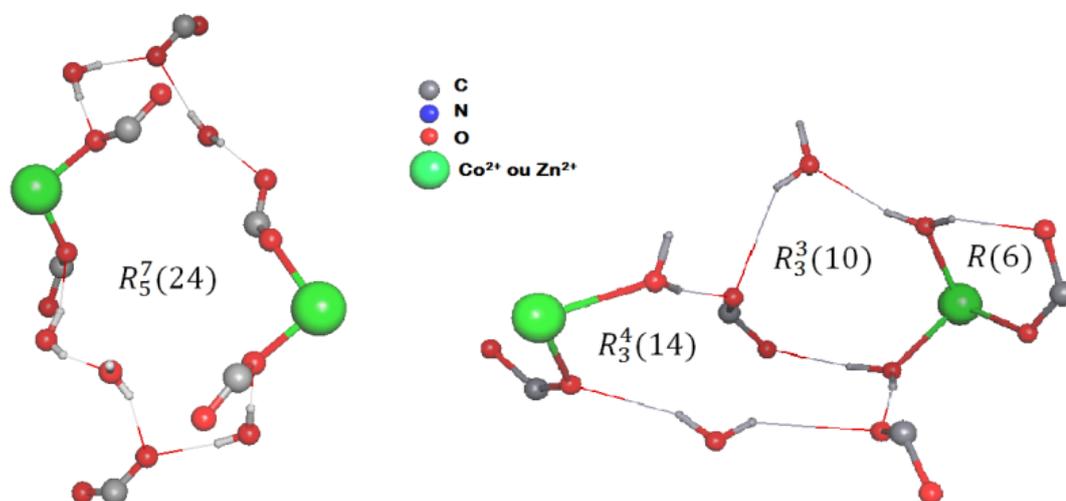
*Observação:* representação da estrutura cristalina do *CoPDC2D*

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Pode-se descrever supramolecularmente a estabilização do empacotamento cristalino da rede polimérica formada, identificando as principais ligações de hidrogênio, mostradas na Figura 43, onde anéis são formados exclusivamente através destas interações.

Assim, os padrões de repetição na estrutura de *CoPDC2D* e *ZnPDC2D* envolvendo átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos (O4 e O5), moléculas de água coordenadas (O3) e moléculas de água de hidratação (O1w), apresentam um grande número de átomos em anéis extensos, onde os principais podem ser descritos nas formas topológicas  $R_5^7(24)$ ,  $R_3^4(14)$ ,  $R_3^3(10)$  e  $R(6)$ , onde, para a primeira topologia, por exemplo,  $R$  representa a formação de um padrão de repetição por meio da formação de anéis, o número 5 subscrito representa o número de doadores de átomos de hidrogênio envolvidos, o número 7 sobrescrito representa o número de receptores de elétrons envolvidos e o número 24 entre parênteses o número de átomos neste anel (ETTER, 1990).

**Figura 43** - Representação de algumas ligações de hidrogênio formadas entre as folhas, gerando circuitos fechados supramoleculares



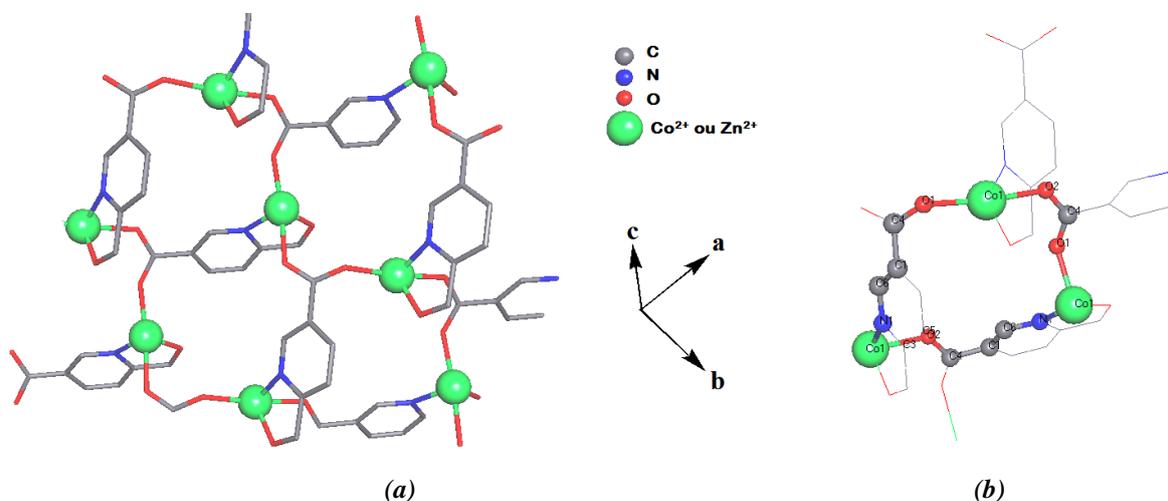
Fonte: Próprio autor, 2015

### c) Análise topológica

Na análise topológica, pode-se fazer a simplificação da matriz adjacente no programa ToposPro 4.0, removendo-se todos os átomos 1-conectados. No caso das isoestruturas *CoPDC2D* e *ZnPDC2D*, percebe-se que não há presença de espécies polinucleares nos nós da rede, como pode ser observado na Figura 44a. É importante fazer este tipo de verificação; uma vez que em presença de espécies polinucleares (*clusters* ou *SBU*s), recomenda-se utilizar a representação em modo *cluster*; o que trará benefícios para a taxonomia e análise topológica. Além disso, verifica-se a formação de um circuito mínimo (o mais curto - Figura 44b), cujo tamanho é discriminado por dezesseis átomos, os quais formam os menores ciclos.

Além disso, a simplificação das estruturas de *CoPDC2D* e *ZnPDC2D* pode ser feita também utilizando o modo *standard*. Este tipo de simplificação, neste caso, nomeou os centros metálicos como nós da rede, conectados entre si através dos ligantes. Dessa forma, o símbolo de ponto determinado é  $\sigma^3$ .

**Figura 44** - Representação das estruturas de *CoPDC2D* e *ZnPDC2D* em forma simplificada e enfatizando o 16-circuito mais curto



**Legenda:** (a) Simplificação da matriz adjacente, mostrando a rede sem átomos 1-conectados, e; (b) menor circuito contendo 16 átomos.

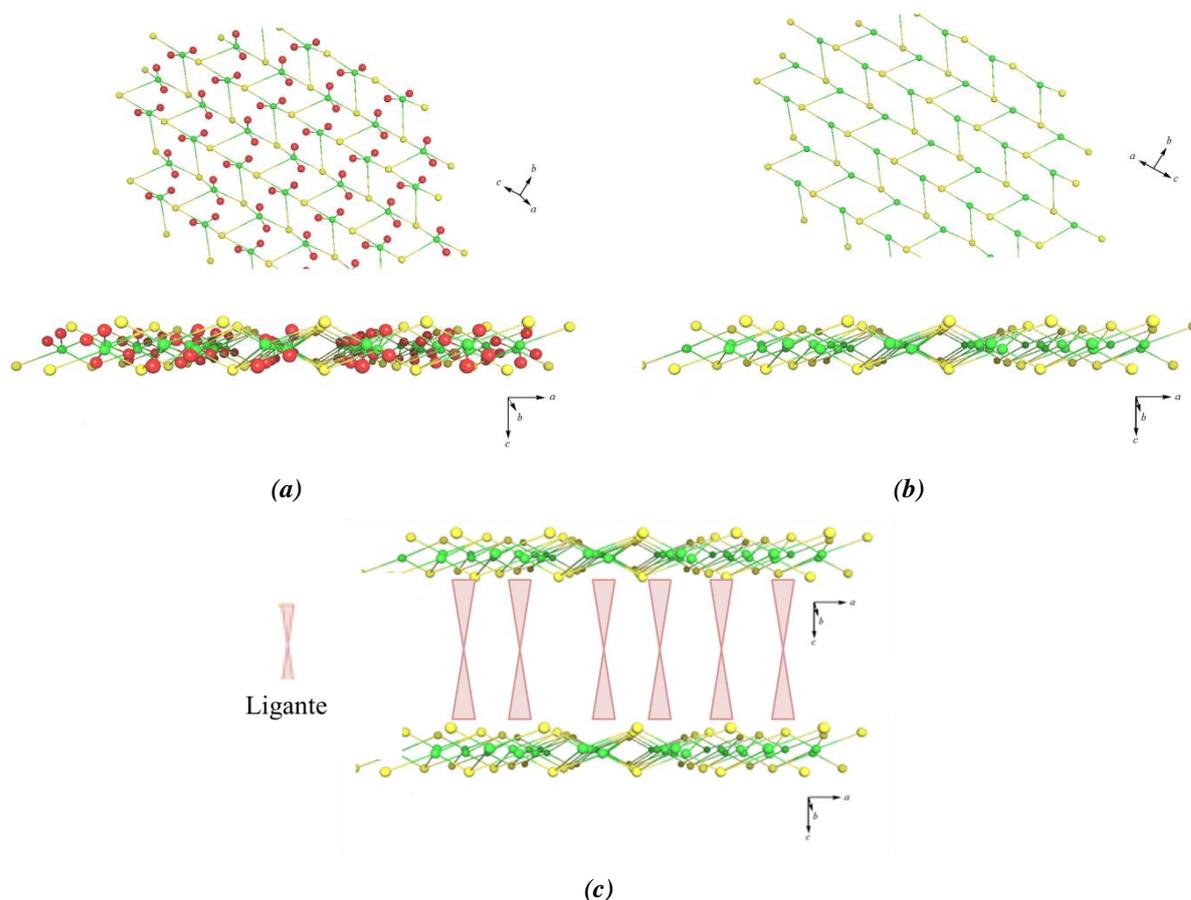
**Fonte:** Próprio autor, 2015

Analisando trabalhos recentemente publicados sobre topologias de rede envolvendo o ácido *2,5-pdc* (LLANO-TOMÉ et al., 2014) é possível inferir a topologia de rede triconectada do tipo parede de tijolos, porém distorcida. A Figura 45a e 45b mostram as representações topológicas das redes, respectivamente, se apresentando saturadas por moléculas de água e ocultando-se as mesmas. Este tipo de topologia pode ser descrito pela tríade de letras *hcb* (derivado de *honeycomb* - de mesma descrição topológica), a qual representa um tipo de topologia de redes bidimensionais do tipo padrão. Porém, observa-se que a mesma se encontra pronunciadamente distorcida, formando uma espécie de “degrau”.

Estudos apontam a utilização de sítios metálicos insaturados a partir de estruturas baseadas em grupos carboxilatos, utilizados como SBUs, onde os grupos carboxila desprotonados se apresentam como nucleófilos mais fortes do que grupos funcionais piridínicos (LU, 2003b). Esta habilidade dos grupos carboxilatos em atrair os elétrons, faz com que os centros metálicos sejam prontamente coordenados (coordenativamente saturados; mesmo as moléculas de água que são lábeis na coordenação). Isto faz com que essas estruturas dificilmente mantenham sítios de coordenação insaturados. Portanto é necessário se utilizar de estratégias que favoreçam a coordenação dos ligantes nitrogenados mostrados, com a finalidade de obtenção de redes de coordenação poliméricas com os ligantes mistos. Por

isso, tem-se a pilarização (Figura 45c) como uma importante estratégia, a qual pode ser empregada por meio de sua formação mesmo *in situ*.

**Figura 45** - Representação simplificada das estruturas de *CoPDC2D* e *ZnPDC2D* com os centros metálicos disponíveis para novas ligações



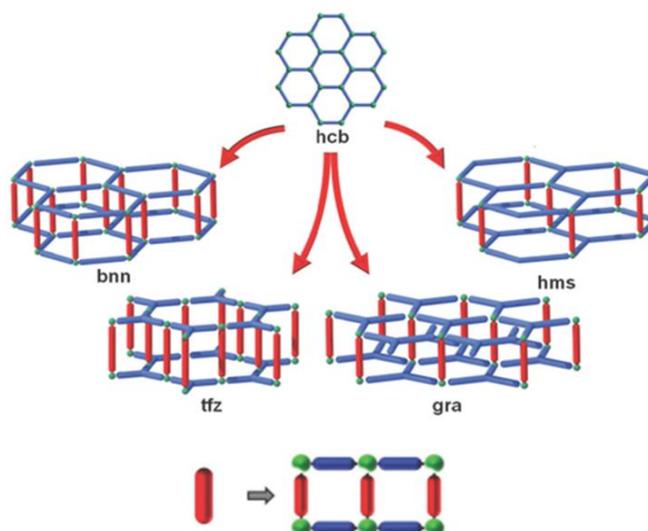
**Legenda:** (a) Simplificação da rede mostrando os centros metálicos saturados por moléculas de água; (b) simplificação da rede mostrando o ambiente criado com a insaturação dos sítios metálicos, e; (c) pilarização almejada. *Código de cores e simplificação:* amarelo (ligante 2,5-pdc), verde ( $M = \text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ ) e vermelho (moléculas de água).

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Recentes trabalhos tem reportado o uso de redes bidimensionais do tipo padrão, como camada de construção supermolecular (bloco de construção supermolecular), para a construção de MOFs de elevada dimensionalidade, através da pilarização (GUILLERM *et al.*, 2014).

Desta forma, redes bidimensionais do tipo *hcb*, podem ser pilarizadas (Figura 46) por meio da conexão de ligantes rígidos, nitrogenados, aos centros metálicos de folhas paralelamente distintas, promovendo aumento de dimensionalidade no sistema (GUILLERM et al., 2014b).

**Figura 46** - Representação das possíveis topologias obtidas através do processo de pilarização de redes padrão bidimensionais do tipo *hcb*



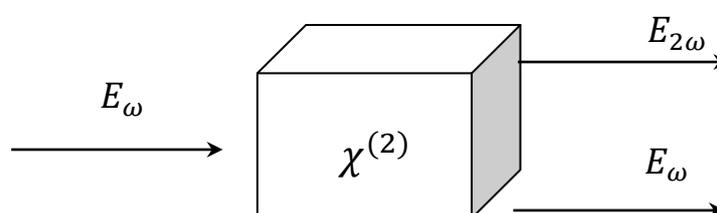
**Legenda:** Determinadas topologias são obtidas por meio da pilarização de uma rede padrão *hcb* (azul); onde as hastes (vermelho), representam ligantes ditópicos rígidos e as esferas (verde), representam os centros metálicos.

**Fonte:** Adaptada de (GUILLERM et al., 2014b)

Uma busca na literatura por estudos envolvendo os compostos *CoPDC2D* e *ZnPDC2D* (trata-se de redes metalorgânicas bidimensionais e não centrossimétricas), revelou a existência de interessantes propriedades e aplicações em ótica não linear (NLO), a qual já foi previamente estudada no trabalho publicado envolvendo o composto *CoPDC2D*. Sabe-se que materiais NLO que possuam susceptibilidade  $\chi^{(2)}$  de segunda ordem são constituídos por substâncias que exibem a capacidade única de dobrar a frequência de um intenso feixe de luz proveniente de um laser, fenômeno conhecido como Geração do Segundo Harmônico – SHG (LEBEAU et al., 1997; KUO; BRAVO-ABAD & SOLOMON, 2014); o que normalmente não acontece em um ambiente centrossimétrico.

Tais materiais são considerados elementos chave para o futuro da tecnologia fotônica na conversão de frequências e efeitos eletro-ópticos, sendo desejáveis as condições onde há transparência do material nos comprimentos de onda relevantes, capacidade de resistir à irradiação do laser e estabilidades química e mecânica (GILLIVRAY, 2010). Pode-se compreender o fenômeno de geração do segundo harmônico, basicamente, através da representação da Figura 47.

**Figura 47** - Representação simplificada de geração do segundo harmônico



**Fonte:** Adaptada de “PUC-Rio – Certificação Digital Nº 0116448/CA, 2014”.

Assim, um campo elétrico  $E_{\omega}$  na frequência fundamental  $\omega$ , incidindo sobre um material não linear e não centrossimétrico, possui uma susceptibilidade não linear de segunda ordem  $\chi^{(2)}$  e induzindo uma resposta de polarização não linear  $P^{(2)}$  na frequência  $2\omega$  do material. Logo, os dipolos polarizados irradiam em uma frequência  $2\omega$ , que produzirá um campo elétrico  $E_{2\omega}$ .

As MOFs não centrossimétricas se diferenciam de materiais NLO orgânicos e NLO inorgânicos; sobretudo por serem capazes de induzir arranjos não centrossimétricos de maior estabilidade, tornando-se hábeis em alinhar fortes dipolos no estado sólido, neutralizando o efeito de interações dipolo-dipolo centrossimétricas, por meio de suas fortes e direcionadas ligações coordenadas entre metal-ligante; o que justifica o crescente desenvolvimento da síntese racional de MOFs não centrossimétricas, valendo-se de suas características topológicas. Para a obtenção de MOFs transparentes, alguns estudos focam na utilização de cátions metálicos  $d^{10}$  (por exemplo: os íons  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ ), a fim de evitar perdas ópticas indesejáveis, devido às transições eletrônicas  $d-d$  na região do visível. Redes de diversas dimensionalidades de materiais NLO já foram obtidas (WANG et al., 2005) e (CHENG et al., 2012).

Na pesquisa publicada envolvendo o composto **CoPDC2D**, verificou-se uma fraca atividade NLO (intensidade SHG 0,675; em relação ao material de referência empregado: di-hidrogenofosfato). Tal resultado foi justificado devido à baixa polaridade do material. Entretanto, não se deve desprezar, como mencionado acima que o composto **CoPDC2D**:  $\{[\text{Co}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , é constituído pelo cátion  $\text{Co}^{2+}$ , que é  $d^7$ . Dessa forma, nas condições do experimento realizado (laser de comprimento de onda fundamental igual a 1064 nm), a energia incidente pode ter sido suficiente para promover transições eletrônicas, logo comprometendo a condição de transparência almejada para o tipo de material NLO-SHG. Vale ressaltar, que o composto **ZnPDC2D**:  $\{[\text{Zn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , de mesma estrutura que o composto **CoPDC2D**, é constituído pelo cátion metálico  $d^{10}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , possuindo transparência adequada à esse tipo de material.

Entretanto, medidas de SHG não foram realizadas nos trabalhos publicados sobre este polímero de coordenação. Isto possibilita que neste trabalho explore-se o estudo de propriedades SHG em MOFs com propriedades NLO. Ainda mais enriquecedor é o fato de que a metodologia de síntese para ambos os compostos foi de relativa simplicidade, o que corrobora para a síntese racional desse tipo de MOFs.

### 3.2.2 Rede de coordenação: **ZnPDC1D**: $(\text{H}_2\text{en})[\text{Zn}_3(2,5\text{-pdc})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

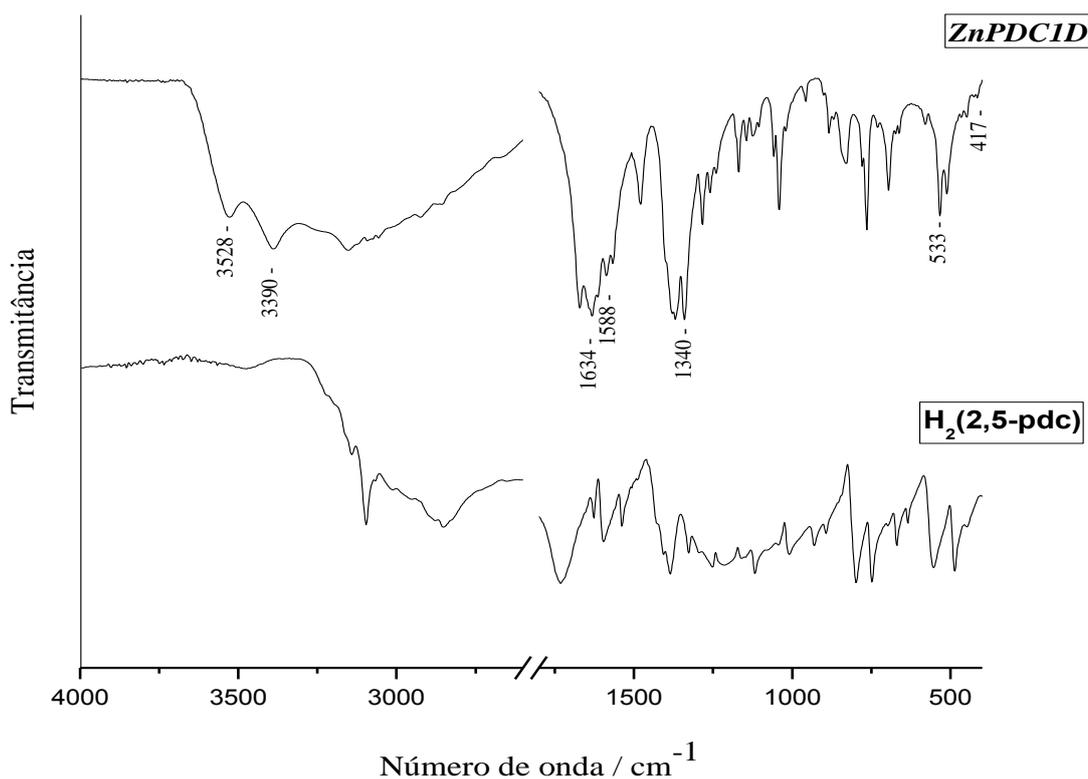
O composto **ZnPDC1D** foi isolado na forma de monocristais de coloração amarelo e hábito quadrado; em meio a uma mistura de outros cristais do tipo agulha. Para sua caracterização, foram separados manualmente da mistura obtida. Entretanto o rendimento para a síntese empregada foi relativamente baixo.

#### a) Análises espectroscópicas (IV)

As frequências mais significativas no espectro de IV do composto **ZnPDC1D** (Figura 48), revelam a presença de bandas em 3528 e 3390  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento  $\nu(\text{OH})$  das moléculas de água. Uma banda forte de absorção em 1634  $\text{cm}^{-1}$  sugere o modo de vibração  $\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$ . Comparando-se o espectro do ácido livre, **H<sub>2</sub>(2,5-pdc)** ao espectro do composto revela-se que a banda referente ao estiramento COOH em 1734  $\text{cm}^{-1}$  desaparece.

Já as bandas relacionadas aos modos de vibração antissimétrico,  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ , e simétrico,  $\nu_s(\text{COO}^-)$ , do grupo carboxilato em 1588 e 1340  $\text{cm}^{-1}$ ; respectivamente, podem indicar que a coordenação do ligante **2,5-pdc** ao íon metálico envolve a desprotonação do grupo carboxílico. A diferença  $\Delta\nu = [\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)]$  neste caso é de 248  $\text{cm}^{-1}$ , mostrando-se bem maior que ao do sal  $\text{Na}_2(2,5\text{-pdc}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  em que  $\Delta\nu = 207 \text{ cm}^{-1}$ . Logo, sugere-se por meio da análise dos espectros que existem grupos carboxilatos coordenados de modo monodentado aos centros metálicos. Além disso, observa-se uma banda de absorção em 533  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao modo de vibração do estiramento Zn-O. Além disso, observou-se uma fraca banda de absorção em 450  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo o modo vibracional Zn-N.

**Figura 48** – Espectros vibracionais obtidos no experimento de absorção na região do IV



**Fonte:** Próprio autor, 2015

b) Análise de estrutura cristalina (DRXM)

No experimento de DRXM, verificou-se a estrutura do polímero de coordenação **ZnPDC1D**, inédito. A Tabela 6 apresenta os dados estatísticos e parâmetros de refinamento estrutural.

**Tabela 6** - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para o composto **ZnPDC1D**

	<b>ZnPDC1D</b>
Fórmula empírica	$C_{30}H_{34}Zn_3N_6O_{22}$
Massa molar / $g\ mol^{-1}$	1026,74
Temperatura / K	293 (2)
Comprimento de onda / Å	0,71073 Mo $K\alpha$
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P-1</i>
a / Å	8,2500 (2)
b / Å	10,9869 (3)
c / Å	11,5083 (3)
$\alpha / ^\circ$	113,131 (3)
$\beta / ^\circ$	108,515 (3)
$\gamma / ^\circ$	94,301 (2)
Volume / Å <sup>3</sup>	885,44 (5)
Z	1
Reflexões medidas / únicas	39536/4641
$R_{int} / R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,0405 / 0,0275
wR(F <sup>2</sup> )	0,0689
(GOF) sobre F <sup>2</sup>	0,829
$\Delta\rho_{max} (e.\text{Å}^{-3}) / \Delta\rho_{min} (e.\text{Å}^{-3})$	0,486/-0,535

Fonte: Próprio autor, 2015

Por meio da Figura 49, observa-se que a estrutura cristalina de **ZnPDC1D** contempla apenas o ligante carboxilato, coordenado aos íons  $Zn^{2+}$  não sendo observado a presença do ligante **4-bpen** utilizado como reagente de partida. Entretanto, verifica-se também a presença de um cátion etilenodiamina duplamente protonado na rede cristalina. Verifica-se ainda que os dois centros metálicos independentes Zn1 e Zn2 apresentam números de coordenação



**Tabela 7** - Principais distâncias / Å, ângulos de ligação / ° e ligações de hidrogênio selecionados para *ZnPDCID*

<i>Comprimentos de ligação / Å</i>			
Zn1-O6w	2,0578 (12)	Zn2-N2 <sup>iii</sup>	2,0437 (11)
Zn1-O5w	1,9906(12)	Zn2-N2 <sup>ii</sup>	2,0437 (11)
Zn1-O1	2,0042 (11)	Zn2-O3 <sup>ii</sup>	2,1151 (10)
Zn1-O7	2,0604 (12)	Zn2-O3 <sup>iii</sup>	2,1151 (10)
Zn1-N3	2,1072 (12)	Zn2-O9	2,2374 (12)
Zn2-O9 <sup>i</sup>	2,2374 (12)		
<i>Ângulos de ligação / °</i>			
O1-Zn1- N3	159,76 (5)	N2 <sup>iii</sup> -Zn2-N2 <sup>ii</sup>	180,00 (8)
O6w-Zn1- O7	138,69 (5)	O3 <sup>iii</sup> -Zn2-O3 <sup>ii</sup>	180,00 (6)
O5w-Zn1- N3	97,77 (5)	O9-Zn2-O9 <sup>i</sup>	180,0
O5w-Zn1- O6w	108,46 (5)	O9-Zn2-N2 <sup>ii</sup>	88,54 (4)
O5w-Zn1- O7	112,81 (5)	O9-Zn2-N2 <sup>iii</sup>	91,46 (4)
O5w-Zn1- O1	100,51 (5)	O9-Zn2-O3 <sup>ii</sup>	93,69 (4)
N3-Zn1- O7	79,01 (5)	O9-Zn2-O3 <sup>iii</sup>	86,31 (4)
N3-Zn1-O6w	93,95 (5)	O9 <sup>i</sup> -Zn2-N2 <sup>ii</sup>	91,46 (4)
O1-Zn1-O7	85,92 (5)	O9 <sup>i</sup> -Zn2-N2 <sup>iii</sup>	88,54 (4)
O1-Zn1-O6w	88,47 (5)	O9 <sup>i</sup> -Zn2-O3 <sup>ii</sup>	86,31 (4)
O9 <sup>i</sup> -Zn2-O3 <sup>iii</sup>	93,69 (4)	O3 <sup>iii</sup> -Zn2-N2 <sup>ii</sup>	79,43 (4)
O3 <sup>iii</sup> -Zn2-N2 <sup>iii</sup>	100,57 (4)	O3 <sup>ii</sup> -Zn2-N2 <sup>iii</sup>	79,43 (4)
<b>D-H...A</b>	<b>d(H...A) / Å</b>	<b>d(D...A) / Å</b>	<b>&lt;(DHA) / °</b>
N4-H4A...O8	2,14 (3)	2,881 (2)	142 (3)
N4-H4A...O11 <sup>i</sup>	2,41 (3)	2,848 (2)	111 (3)
N4-H4B...O10 <sup>ii</sup>	1,87 (3)	2,747 (2)	158 (3)
N4-H4C...O4 <sup>iii</sup>	2,01 (3)	2,850 (2)	152 (2)
O5-H5A...O2 <sup>iv</sup>	1,81 (3)	2,630 (2)	160 (3)
O5-H5B...O4 <sup>v</sup>	2,09 (3)	2,7711 (17)	150 (4)
O6-H6A...O7 <sup>vi</sup>	1,97 (3)	2,8167 (19)	171 (4)
O6-H6B...O3 <sup>vii</sup>	1,89 (3)	2,7084 (17)	176 (2)
O11-H11A...O7	2,06 (3)	2,898 (2)	156 (3)
O11-H11B...O9 <sup>ii</sup>	2,03 (3)	2,900 (2)	165 (3)

**Legenda:** *Códigos de simetria:* (i)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (ii)  $-1+x, -1+y, -1+z$ ; (iii)  $x, y, z+1$ ; (iv)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (v)  $x+1, -y+1, -z+2$ .

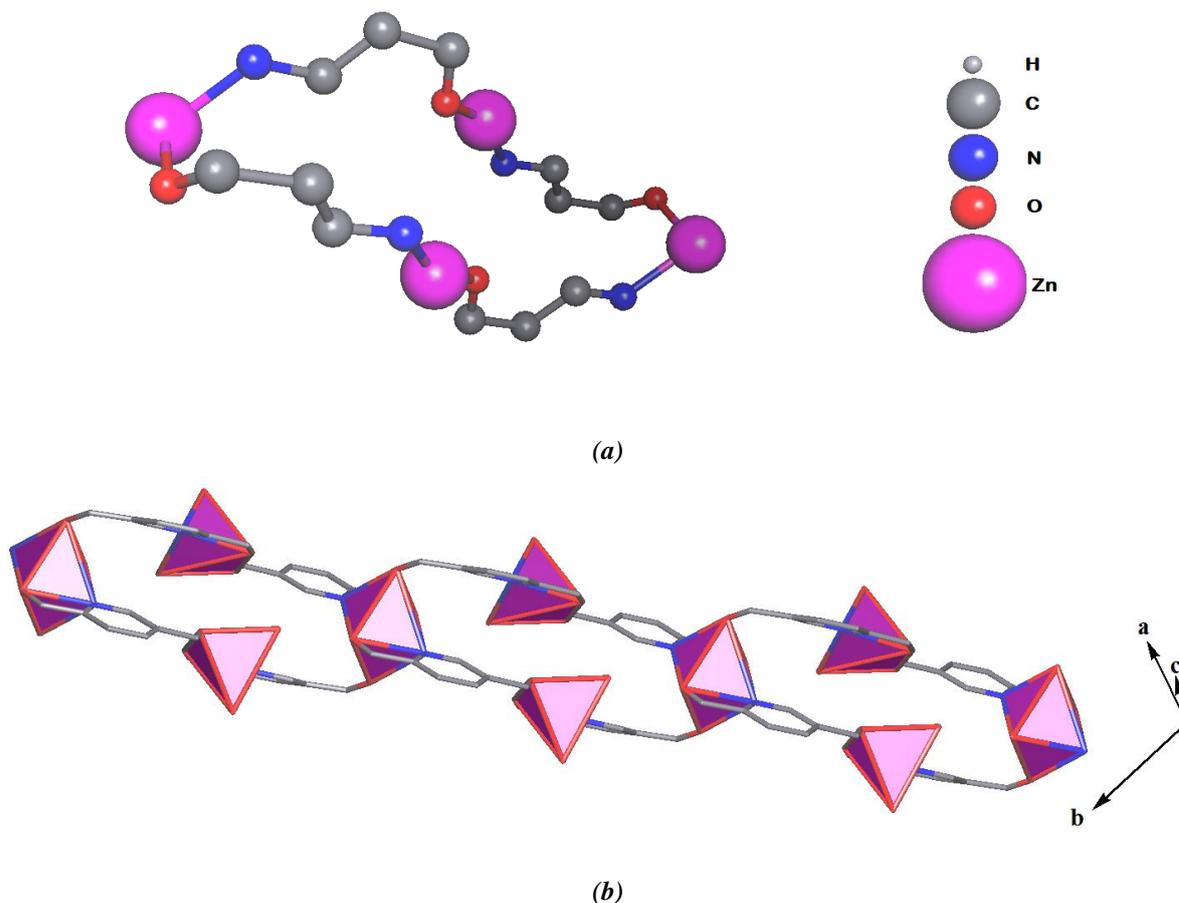
**Fonte:** Próprio autor, 2015

Portanto, empregando-se a fórmula  $\tau = \frac{\beta - \alpha}{60}$ , onde:  $\beta$  é o maior ângulo da base da pirâmide e  $\alpha$  o segundo maior ângulo em magnitude (MICERA & GARRIBBA, 2011); um valor mais próximo de zero indicará que o modelo está mais próximo da geometria piramidal de base quadrada perfeita, enquanto um valor mais próximo de um indica geometria bipirâmide trigonal. Logo, em relação a Zn1, tem-se que:  $\tau = \frac{159,76 - 138,69}{60} = 0,35$ . Portanto, o modelo geométrico mais se aproxima de uma pirâmide de base quadrada, distorcida. Observando-se a Figura 49b, verifica-se que a base dessa pirâmide se apresenta de fato distorcida. Isso pode ser explicado porque os maiores ângulos levados em consideração no cálculo do  $\tau$  são ângulos relacionados à base da pirâmide. (DELGADO-FRIEDRICHS et al., 2005).

### *c) Análise topológica*

Na estrutura, pode-se observar a formação de cadeias poliméricas, com presença de loops 1-periódicos, os quais configuram 24-ciclos mais curtos. Os centros metálicos são nós conectores desta rede de coordenação. A Figura 50a representa os átomos envolvidos nos ciclos e como os mesmos se estendem ao longo da cadeia (Figura 50b - os átomos 0- e 1-conectados foram omitidos).

**Figura 50** - Descrição geométrica dos centros metálicos e cadeia polimérica



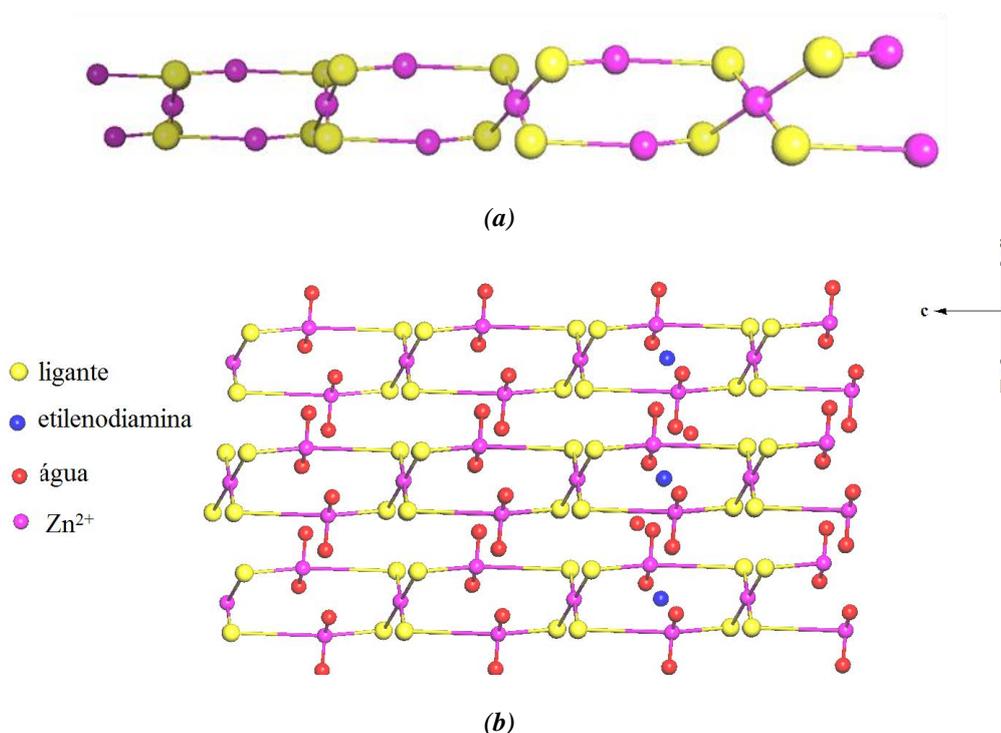
**Legenda:** (a) Representação de um *24-circuito* mais curto encontrado na cadeia 1-periódica, e; (b) a formação dos *loops*, se estendendo ao longo da cadeia polimérica.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Similarmente às redes de coordenação formadas nos compostos *CoPDC2D* e *ZnPDC2D*, no composto *ZnPDC1D* não se observa a formação de grupos polinucleares. Logo, pode-se fazer a simplificação da rede de coordenação diretamente a partir do modo *standard* no programa Topos. é possível realizar a simplificação, removendo-se os átomos 0- e 1-conectados, Figura 51a. Na simplificação, os átomos 2-conectados foram mantidos; uma vez que os mesmos frequentemente desempenham um papel importante na formação de catenações. Na Figura 51b, pode-se observar a simplificação realizada, mantendo-se as espécies 0- e 1- coordenadas. Isto foi feito propositalmente, a fim de se mostrar que existem centros metálicos saturados por moléculas de água, podendo-se valer da labilidade das mesmas para gerar insaturações nesses centros metálicos.

Contudo, neste caso, uma análise dos dados de verificação fornecidos no programa não indicam a ocorrência de policatenação, como mostrado na Figura 52

**Figura 51** - Simplificações realizadas na cadeia 1D da estrutura cristalina do composto *ZnPDC1D*



**Legenda:** (a) Simplificação ocultando todos os átomos o- e 1-conectados, evidenciando a formação de *loops 1-Periódicos*, e; (b) simplificação mostrando as moléculas de água coordenadas ao centro metálico (esferas vermelhas).

**Fonte:** Próprio autor, 2015

**Figura 52** - Informação de que a estrutura consiste em cadeias lineares, sem sinal de policatenação

```
-----  
Structural group No 1  
-----  
Structure consists of chains [ 1 1 1 ] with Zn3Sc4
```

**Legenda:** o código "Sc" é referente ao ligante 2,5-pdc

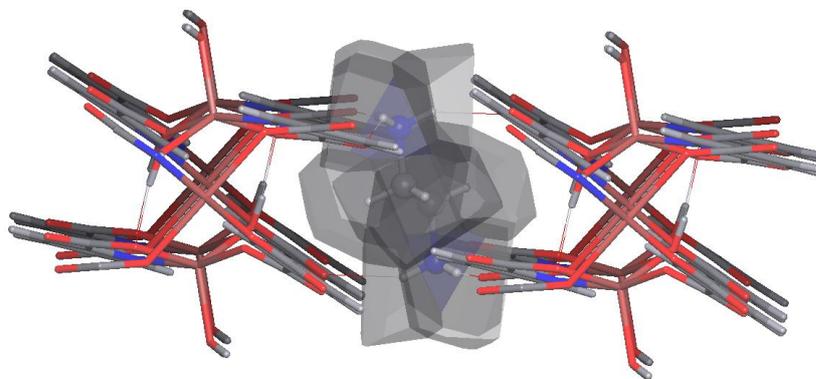
**Fonte:** Dado gerado pelo programa ToposPro 4.0.

Como discutido anteriormente, o volume VDP e número de coordenação molecular (NCM) são parâmetros geométricos que contribuem para descrever o empacotamento cristalino, baseado em muitos estudos de cristais orgânicos. Vários periódicos tem reportado

este estudo utilizando o pacote de programas ToposPro 4.0. No manual deste programa, encontra-se uma estratégia simples por manipulação no software, onde se pode observar quais são os átomos que estão interagindo por forças de van der Waals diretamente com uma espécie central e assim, determina-se o NCM de um cristal orgânico. Então, foi realizada uma estratégia similar, porém selecionando no programa as ligações de hidrogênio ao invés das interações de van der Waals para verificar, em uma primeira aproximação, quais eram os átomos de quais espécies que estariam interagindo diretamente com os cátions etilenodiamino presentes na rede cristalina, bem como verificar o volume VDP dos mesmos. Então, apropriando-se do parâmetro NCM para cristais orgânicos, utilizou-se do termo entre aspas “NCM” para descrever quantas espécies se conectam, por ligações de hidrogênio aos íons etilenodiamino que foram observadas nas estruturas na rede cristalina

Assim, o volume VDP para o cátion etilenodiamino na rede cristalina foi determinado como sendo  $107,84 \text{ \AA}^3$  e observa-se que cada íon etilenodiamino se liga diretamente, por ligações de hidrogênio, à duas cadeias poliméricas as quais se estendem linearmente, como mostrado na Figura 53

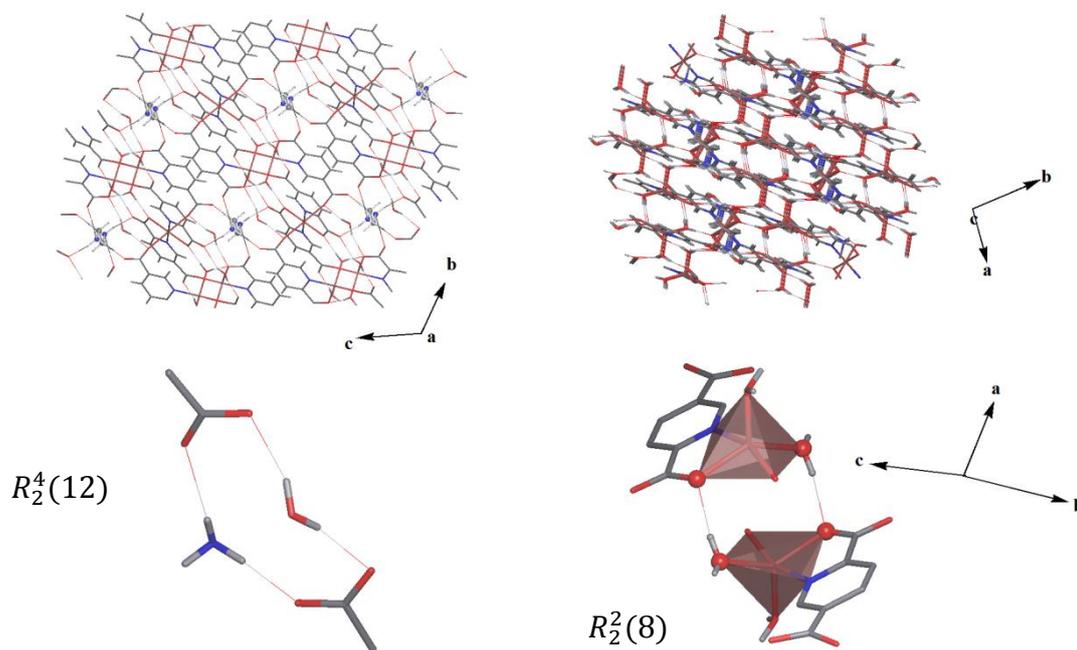
**Figura 53** - Poliedros de Voronoi-Dirichlet para a etilenodiamina protonada



**Fonte:** Próprio autor, 2015

Contudo, observa-se a formação de grandes arquiteturas supramoleculares, envolvendo as ligações de hidrogênio das moléculas de água da rede, os ligantes *2,5-pdc* e os íons etilenodiamina presentes na rede. Verifica-se a formação de dímeros O-H...O e N-H...O (Tabela 7) os quais formam anéis que se repetem ao longo da estrutura, como mostrado na Figura 54.

**Figura 54** - Diferentes vistas da arquitetura supramolecular, formando padrões de ligações de hidrogênio



Fonte: Próprio autor, 2015

### 3.2.3 Complexos *CuPDC0D*: $(H_2en)_2[Cu_2(2,5-pdc)_2(\mu-2,5-pdc)_2] \cdot 8H_2O$ e *MnPDC0D*: $(H_2en)_2[Mn(2,5-pdc)_3] \cdot 2H_2O$

Os compostos *CuPDC0D* e *MnPDC0D* foram isolados na forma de monocristais em cerca de duas semanas. Entretanto, em função do baixo rendimento na obtenção deste último (alguns monocristais quadrados), apenas algumas análises químicas puderam ser realizadas. Os monocristais foram separados e coletados manualmente, com auxílio de microscópio para serem realizadas as análises espectroscópicas (IV), térmicas (TG/DTA) e estruturais (DRXM).

A Tabela 8 apresenta os dados cristalográficos para os complexos *CuPDC0D* e *MnPDC0D*. Pode-se observar que os mesmos são centrossimétricos (grupo espacial *P-1*). As análises cristalográficas revelam a natureza aniônica de ambos os complexos:  $[Cu_2(2,5-pdc)_2(\mu-2,5-pdc)_2]^{4-}$  e  $[Mn(2,5-pdc)_3]^{4-}$ , os quais interagem eletrostaticamente com o cátion etilenodiamino:  $[H_2(en)]^{2+}$ .

**Tabela 8** - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para os compostos *CuPDC0D* e *MnPDC0D*

	<i>CuPDC0D</i>	<i>MnPDC0D</i>
Fórmula empírica	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>24</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> MnN <sub>5</sub> O <sub>5</sub>
Massa molar / g.mol <sup>-1</sup>	1055,86	465,35
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P-1
a / Å	8,0035 (3)	8,7993 (2)
b / Å	9,6922 (4)	13,6645 (6)
c / Å	15,0611 (7)	13,9014 (5)
α / °	99,223 (4)	119,224 (4)
β / °	102,289 (4)	91,646 (3)
γ / °	105,452 (4)	90,371 (3)
Volume / Å <sup>3</sup>	1070,68 (8)	1457,72 (10)
Z	1	2
Reflexões medidas / únicas	10799/4362	16570/5935
R <sub>int</sub> / R[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]	0,0301 / 0,0470	0,0336 / 0,039
wR(F <sup>2</sup> )	0,0925	0,096
(GOF) sobre F <sup>2</sup>	1,033	1,032
Δρ <sub>max</sub> (e.Å <sup>-3</sup> ) / Δρ <sub>min</sub> (e.Å <sup>-3</sup> )	0,680/-0,548	0,500/-0,321

**Fonte:** Próprio autor, 2015

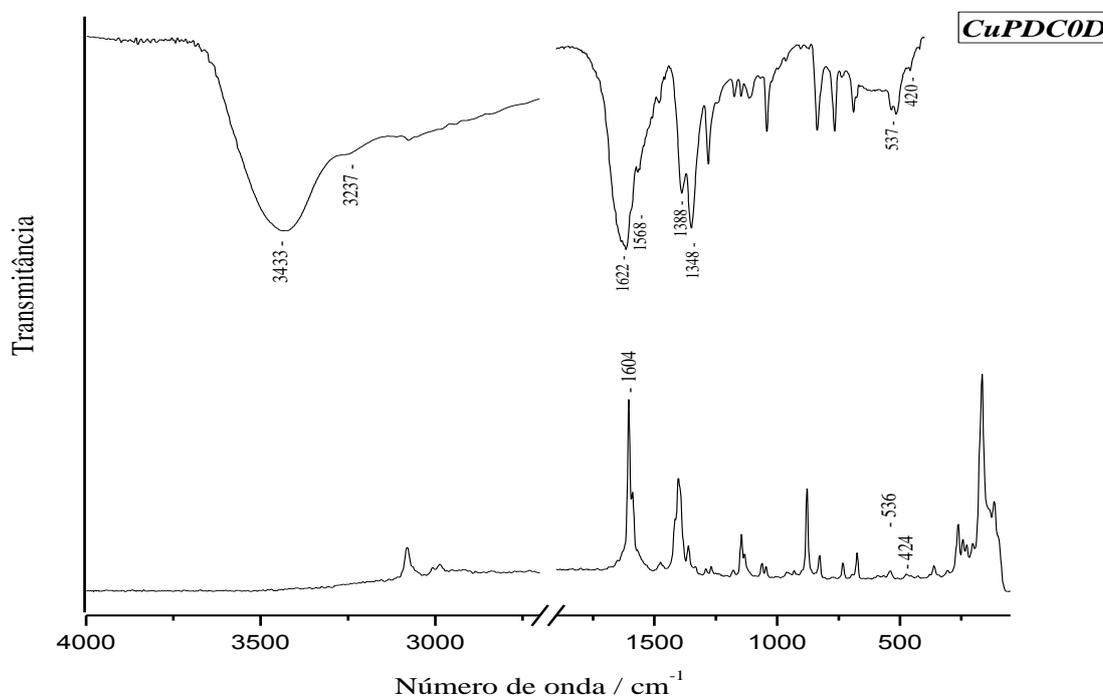
*a) Análise por espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e por espalhamento Raman*

Analisando-se os espectros de IV e Raman obtidos para os compostos *CuPDC0D* e (Figura 55), observa-se uma banda em 3434 cm<sup>-1</sup>; atribuída ao estiramento ν(OH) das moléculas de água. Adicionalmente, foi observada a presença de uma banda de absorção fraca e larga 3237 cm<sup>-1</sup>, a qual foi atribuída ao estiramento N-H dos cátions etilenodiamino. A banda característica do ligante, referente ao modo vibracional ν(CC) + ν(CN), foi observada no espectro Raman em 1604 cm<sup>-1</sup>. Em relação ao espectro do ácido *H<sub>2</sub>(2,5-pdc)*, observa-

senos espectros a ausência de uma banda em  $1734\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento COOH, sugere que os grupos carboxílicos do ligante estejam desprotonados.

Assim, uma banda forte em  $1622\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  antissimétrico do grupo carboxilato. Outra banda em  $1348\text{ cm}^{-1}$ , foi atribuída ao modo  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  simétrico. Em comparação ao espectro da forma iônica do ligante livre  $\text{Na}_2(2,5\text{-pdc})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; cuja diferença  $\Delta\nu = 207$ ; o valor  $\Delta\nu = 274$  obtido no espectro do complexo indica a forma monodentada de coordenação do grupo carboxilato. Contudo, foram observadas outras duas bandas em  $1568$  e  $1388\text{ cm}^{-1}$  no espectro; as quais foram atribuídas ao estiramento  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , respectivamente. A diferença  $\Delta\nu = 220$  neste caso infere o modo de coordenação do carboxilato de forma bidentada, em ponte e na conformação *anti-anti.*, do grupo carboxilato. Além disso, observaram-se bandas de absorção em  $537\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo de vibração do estiramento Cu-O e uma banda muito fraca em  $420\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo o modo vibracionai Cu-N.

**Figura 55** – Espectros vibracionais de absorção na região do IV e por espalhamento Raman para *CuPDC0D*

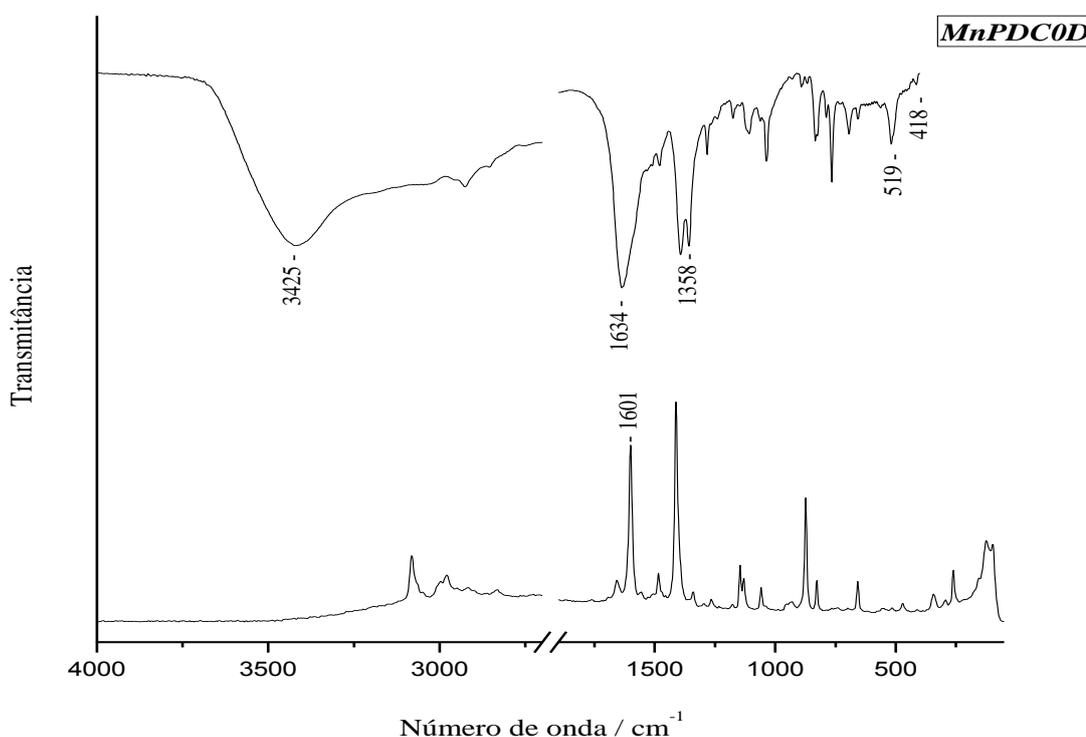


**Fonte:** Próprio autor, 2015

Através dos espectros de IV e Raman obtidos para o complexo *MnPDC0D* e (Figura 56), atribuiu-se o modo vibracional referente ao estiramento  $\nu(\text{OH})$  das moléculas de água, à banda em  $3425\text{ cm}^{-1}$ . Já a banda característica do ligante, referente ao modo vibracional  $\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$ , foi observada no espectro Raman em  $1601\text{ cm}^{-1}$ . Em relação ao espectro do ácido *H<sub>2</sub>(2,5-pdc)*, os espectros obtidos também demonstram que a ausência de uma banda em  $1734\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento COOH, sugere que os grupos carboxílicos do ligante estejam desprotonados. Além disso, uma banda forte em  $1634\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  antissimétrico do grupo carboxilato. Outra banda em  $1358\text{ cm}^{-1}$ , foi atribuída ao modo  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  simétrico. Em comparação ao espectro da forma iônica do ligante livre  $\text{Na}_2(2,5\text{-pdc})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; cuja diferença  $\Delta\nu = 207$ ; o valor  $\Delta\nu = 276$  obtido no espectro do complexo indica a forma monodentada de coordenação do grupo carboxilato.

Foram também observadas bandas de absorção em  $519\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo de vibração do estiramento Cu-O e uma banda muito fraca em  $418\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo o modo vibracional Cu-N.

**Figura 56**– Espectros vibracionais de absorção na região do IV e por espalhamento Raman para *MnPDC0D*



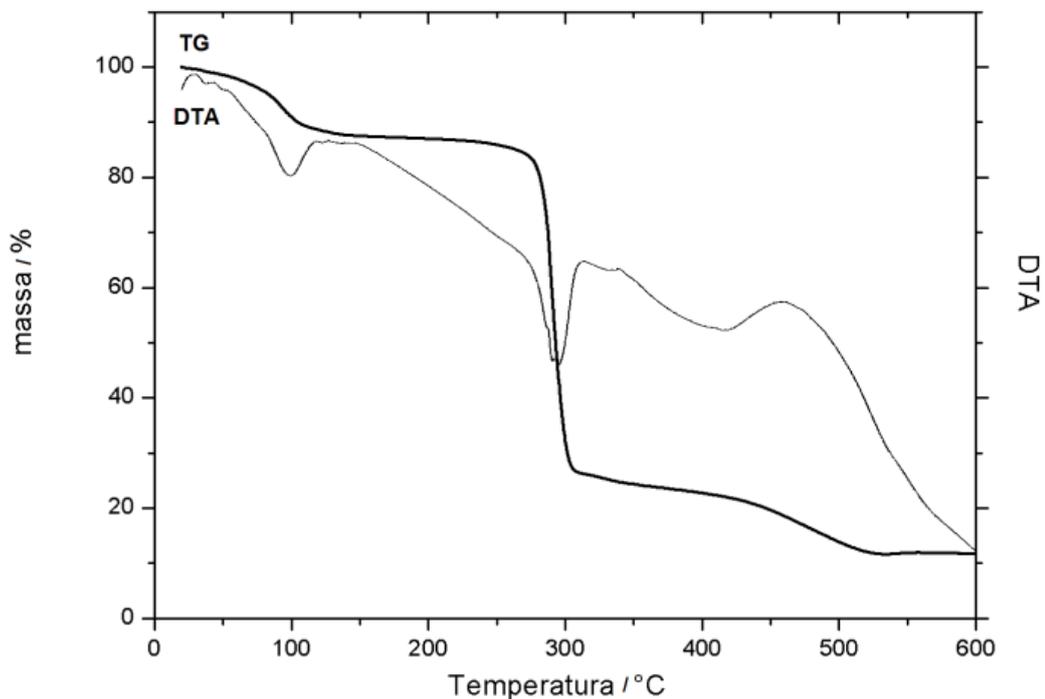
*b) Análise elementar (CHN)*

A análise elementar para o composto **CuPDC0D** revelou as seguintes proporções (calculada para a fórmula molecular  $C_{32}H_{48}Cu_2N_8O_{24}$  / *experimental*): %C (36,4 / 36,6); %H (4,5/ 3,9) e %N (10,6 / 10,4), apresentando assim, boa correspondência entre o resultado obtido e a fórmula mínima proposta. Já a análise elementar para o composto **MnPDC0D** forneceu as seguintes proporções (calculada para a fórmula molecular  $C_{20}H_{20}MnN_5O_5$  / *experimental*): %C (51,6 / 34,9); %H (4,3/ 4,5) e %N (11,9 / 15,0). Esta diferença entre os valores calculados e observados foi atribuída ao excesso do ácido de partida, bem como do ligante **4-bpen** no meio reacional; uma vez que os cristais do complexo foram coletados um a um, manualmente, em uma mistura de produtos.

*c) Análise térmica (TG/DTA)*

A curva TG\DTA para o complexo **CuPDC0D** (Figura 57) apresenta basicamente um primeiro evento endotérmico na faixa de temperatura entre 73 – 113 °C, referente a um percentual relativo à remoção de oito mols de moléculas de água de hidratação (calculado: 13,6 % / *experimental*: 12,5%). Em seguida, há outro evento endotérmico na faixa de 283 - 299 °C, correspondente a um percentual de 64,2 %; o qual foi atribuído à perda de massa referente à termodecomposição de parte do ligante **2,5-pdc** juntamente a dois cátions etilenodiamino (o que corresponde a 63,6 %). Finalmente,, percebe-se na curva DTA um evento exotérmico, lento, entre 456 - 507 °C. Tal fato foi atribuído à termodecomposição do  $CuCO_3$ , se decompondo em  $CO_2$  e envolvendo a remoção do equivalente a dois mols (calculado: 8,3% e *experimental*: 8,2%). Assim, o produto remanescente à temperatura acima dos 507 °C, foi o óxido de cobre CuO (calculado 14,9% e *experimental*: 151 %).-

**Figura 57** – Curvas TG e DTA pra o composto *CuPDC0D*



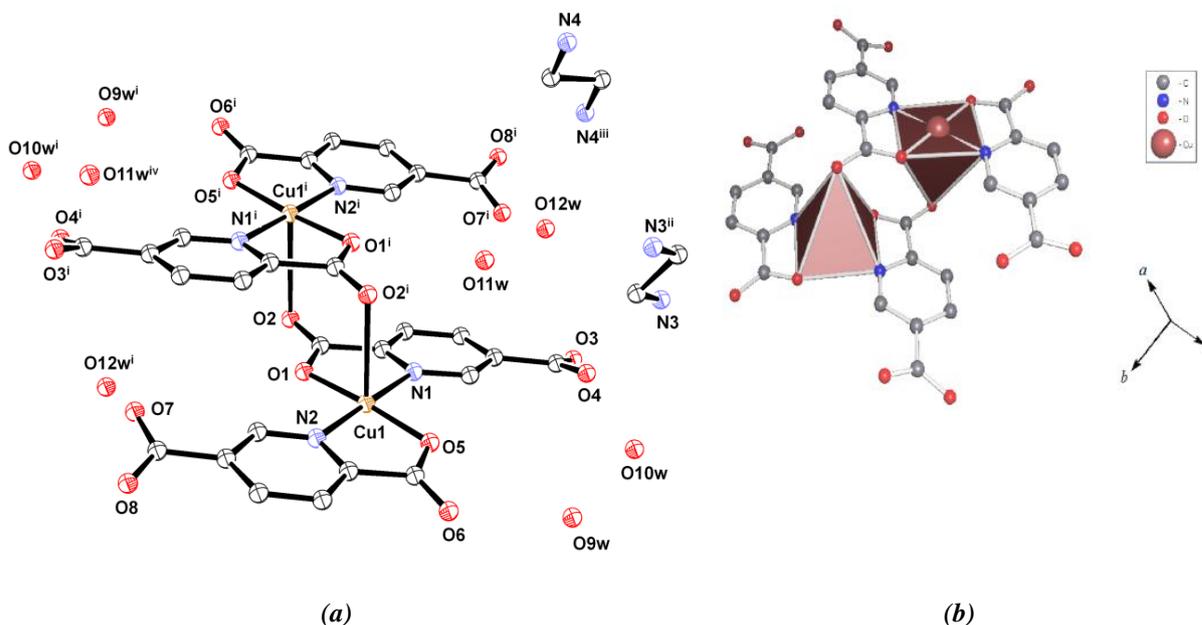
**Fonte:** Próprio autor, 2015

*d) Descrição da estrutura cristalina do complexo **CuPDC0D***

A Figura 58 mostra a estrutura cristalina do composto *CuPDC0D* trazendo informações sobre o ambiente de coordenação envolvendo os átomos Cu1 e Cu1<sup>i</sup>, formando uma unidade dimérica discreta.

Observa-se que o ligante *2,5-pdc* está completamente desprotonadas e que dois grupos carboxilato coordenam-se em ponte aos dois íons Cu<sup>2+</sup>, enquanto os outros ligantes carboxilatos *2,5-pdc* se coordenam ao cátion metálico formando anéis quelatos (através dos átomos de nitrogênio e oxigênio dos ligantes). O balanço de cargas é realizado pela presença de duas moléculas de etilenodiamina duplamente protonadas, formando um arranjo supramolecular em que oito moléculas de água estão presentes na esfera de hidratação da rede cristalina.

Figura 58 - Estrutura cristalina do composto *CuPDC0D*



**Legenda.** (a) Códigos de simetria: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ ; (iii)  $-x + 1, -y, -z + 1$  e (iv)  $-x + 1, -y, -z, e$ ; (b) poliedro calculado no programa Topos 4.0, mostrando a geometria do metal.

Observações: os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Verifica-se que os átomos O1, O5 e O2<sup>i</sup> dos ligantes **2,5-pdc**, coordenam-se ao cátion Cu1, conferindo o modo de coordenação monodentado deste grupo funcional, concordando assim com o observado nas análises espectroscópicas. Entretanto, os átomos O1 e O2 se coordenam a cátions metálicos distintos, fazendo com que o grupo carboxilato constituído por estes átomos esteja coordenado em ponte entre os centros metálicos. Num estudo sobre a possível nomenclatura para o composto formado (CHEMISTRY, 2005), propõe-se a seguinte nomenclatura para o ânion complexo: di- $\mu$ -(2,5-piridinodicarboxilato)-bis(2,5-piridinodicarboxilato)- $1\kappa^2N2\kappa^2N', 1\kappa^2O2\kappa^2O'$ -dicobre(II).

O átomo Cu1 se liga aos átomos O1 e N1 de um ligante carboxilato e N2 e O5 de outro ligante carboxilato, formando dois anéis quelatos de cinco membros. Adicionalmente, o centro metálico Cu1 também se liga a um átomo de oxigênio (O2<sup>i</sup>) de outro ligante carboxilato, resultando na geometria [4+1] coordenada, onde se forma uma pirâmide de base quadrada, de longo comprimento axial, como mostrado na Figura 57b.

Para confirmar que o modelo se enquadra nos parâmetros desta geometria piramidal, calculou-se o índice de trigonalidade  $\tau$ , utilizando-se dos valores da Tabela 10, tem-se que:  $\tau = 0.01$ , o que confirma que o modelo proposto está mais próximo de uma geometria pirâmide

de base quadrada minimamente distorcida. As distâncias e ângulos de ligação, bem como as ligações de hidrogênio mais relevantes, são mostrados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Principais distâncias / Å ângulos / ° de ligação e ligações de hidrogênio Å / ° selecionados para *CuPDC0D*

Comprimentos de ligação / Å			
Cu1-O1	1,941 (1)	Cu1-N1	1,963 (2)
Cu1-O2 <sup>i</sup>	2,707(2)	Cu1-N2	1,926 (2)
Cu1-O5	1,926 (1)		
Ângulos de ligação / °			
O1- Cu1-O5	174,84 (7)	N1- Cu1-O5	95,72 (8)
O1- Cu1-O2 <sup>i</sup>	86,66 (6)	N1- Cu1-N2	178,86 (9)
O2 <sup>i</sup> - Cu1-O5	98,49 (6)	N2- Cu1-O1	96,52 (8)
N1- Cu1-O1	83,77 (8)	N2- Cu1-O2	89,80 (7)
N1- Cu1-O2 <sup>i</sup>	91,32 (7)	N2- Cu1-O5	83,90 (8)
D-H...R	d(H...R) / Å	d(D...R) / Å	<(DHR) / °
O9 <sup>w</sup> -9A...O6	1,886	2,834 (3)	167,5
O10 <sup>w</sup> -H10A...O9 <sup>w</sup>	2,105	2,825 (4)	159,2
O10 <sup>w</sup> -H10B...O4	2,009	2,767 (2)	160,5
O11 <sup>w</sup> -11A...O1 <sup>i</sup>	2,844	3,387 (3)	137,2
O11 <sup>w</sup> -11A...O2 <sup>i</sup>	2,111	2,799 (3)	170,5
N4 <sup>iii</sup> -H4A...O12 <sup>w</sup>	1,949	2,824 (4)	167,1
N4 <sup>iv</sup> -4C...O10 <sup>w</sup> <sup>ii</sup>	2,007	2,797 (3)	147,2
N3-H3A...O4	1,933	2,808 (3)	167,3

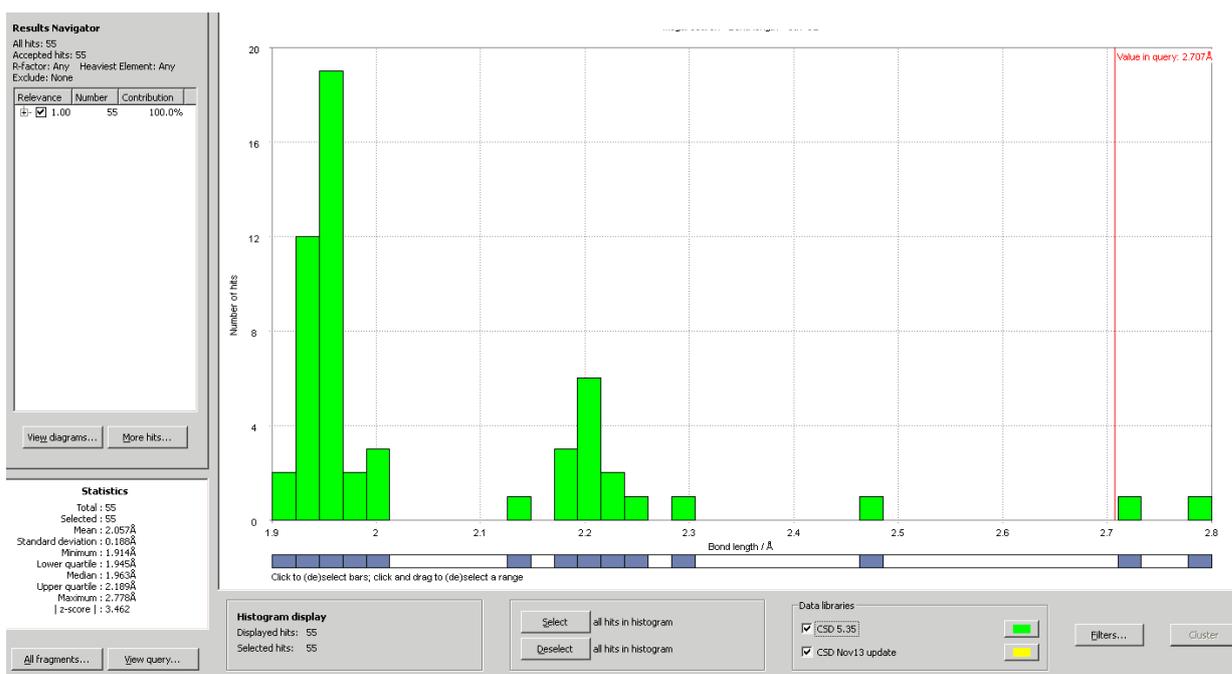
**Legenda:** *Códigos de simetria:* (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ ; (iii)  $-x + 1, -y, -z + 1$  e (iv)  $-x + 1, -y, -z$ . *Observações:* **D** = doador **R** = receptor e **H** = átomo de hidrogênio compartilhado; o índice *w* indica que os átomos de oxigênio são provenientes da molécula de água.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Com base nos dados mostrados na Tabela 10, verifica-se que as distâncias de ligação Cu1-N e Cu1-O estão relativamente próximas, indicando um plano quadrado levemente distorcido, na base da pirâmide. Entretanto, a distância Cu1- O2<sup>i</sup>, mostrou-se demasiadamente longa. Numa análise mais detalhada, a ferramenta Mogul (BRUNO et al., 2004) foi utilizada

com a finalidade de verificar a estatística envolvendo publicações de compostos similares ao composto formado, como mostrado na Figura 59.

**Figura 59** - Histograma obtido para a distância Cu1-O2, gerado pelo programa Mogul, mostrado o valor em questão para a Ligação Cu1-O2, de 2,707 Å



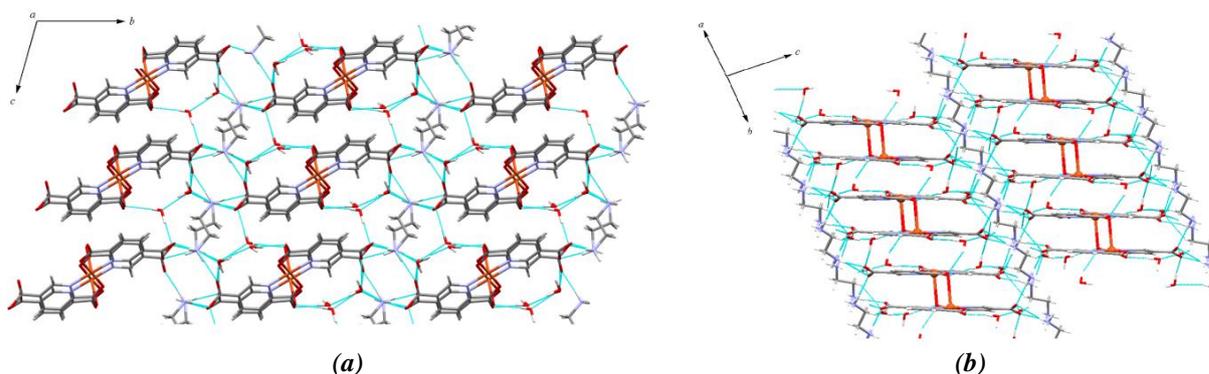
**Legenda:** Códigos de cores: verde (banco de dados CSD 5.35), amarelo (banco de dados CSD atualizado em novembro de 2013) e linha vermelha (distância encontrada no composto *CuPDCOD*).

**Fonte:** Gerado no programa Mogul, versão *webCSD*, 2015

Observa-se no histograma que poucas estruturas são similares àquela que foi determinada e que, dentre as 55 identificadas pelo banco de dados, a distância observada, de 2,707 Å, é atípica (só existem duas outras estruturas com distância similar ou maior). Isto pode colocar em questão se de fato as ligações Cu1-O2<sup>i</sup> e Cu1<sup>i</sup>-O2 correspondem à ligações covalentes. Desta forma, torna-se necessário técnicas auxiliares, como por exemplo medidas de Ressonância Paramagnética Nuclear.

A Figura 60a representa a extensão 2-D do arranjo supramolecular ao longo do plano cristalográfico *bc*, mostrando claramente a localização dos íons etilenodiamino entre os complexos aniônicos diméricos de Cu<sup>2+</sup>. A rede 2-D se estende ao longo do eixo cristalográfico *a* gerando um arranjo supramolecular tridimensional, como mostrado na Figura 60b.

**Figura - 60** - Representação dos arranjos supramoleculares presentes em *CuPDCOD*

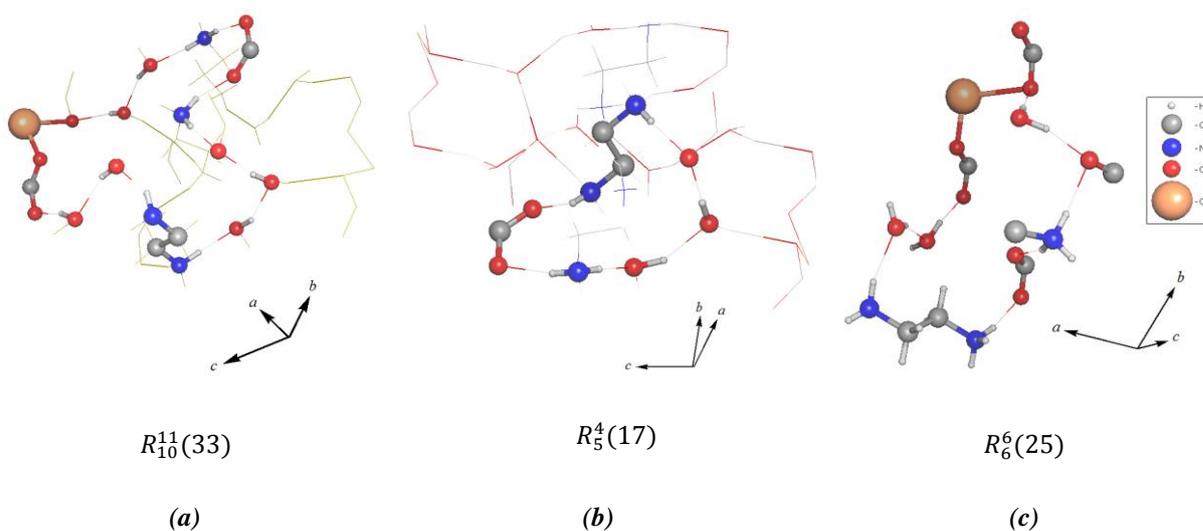


**Legenda:** (a) Arranjo supramolecular bidimensional, evidenciando as ligações de hidrogênio, e; (b) arranjo supramolecular tridimensional, evidenciando o empacotamento dos dímeros. Código de cores: cinza (C); vermelho (O); azul (N) e laranja (Cu).

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Percebe-se que essa rede supramolecular é estabilizada por ligações de hidrogênio envolvendo as moléculas de água da rede cristalina, os grupos carboxilato dos ligantes e os íons etilenodiamino, formando anéis fechados no ambiente supramolecular, dentre os quais os seguintes símbolos (*graph set*) podem ser descritos:  $R_{10}^{11}(33)$ ,  $R_4^5(17)$ , e  $R_6^6(25)$ , respectivamente para (a), (b) e (c), na Figura 61.

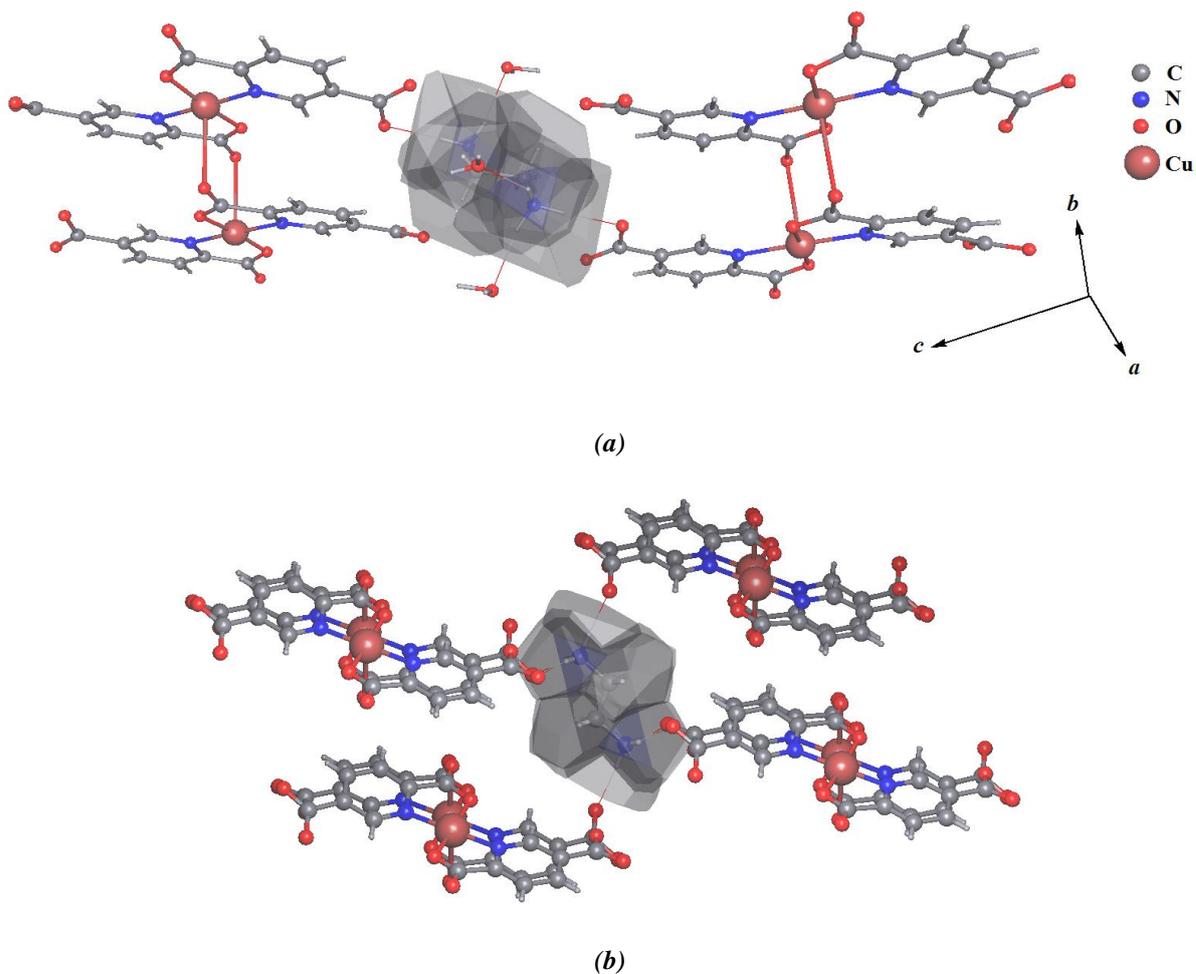
**Figura 61** - Representação de topologias de ligações de hidrogênio importantes no arranjo supramolecular



**Fonte:** Próprio autor, 2015

Tal como feito para os íons etilenodiamino presentes na rede cristalina do polímero *ZnPDC1D* o volume VDP ocupado pelo cátion etilenodiamino foi determinado; bem como a conectividade, por ligações de hidrogênio de cada íon etilenodiamino. A esta conectividade, analogamente, de-se o nome entre aspas “NCM”; já que não se trata de cristal orgânico. Assim, observou-se um volume de  $110,82 \text{ \AA}^3$  para aqueles íons que estão se ligando à quatro moléculas de água e a duas unidades diméricas discretas do complexo (Figura 62<sup>a</sup>). Por isso, seu “NCM” possui valor 6 (4 + 2). Já o outro íon etilenodiamino presente possui volume aproximadamente igual a de  $113,13 \text{ \AA}^3$  ; estando ligado diretamente a outros quatro complexos. Logo, seu “NCM” é 4.(Figura 62<sup>b</sup>)

**Figura 62** - Cátion de etilenodiamino conectado, por ligações de hidrogênio, aos complexos ao redor

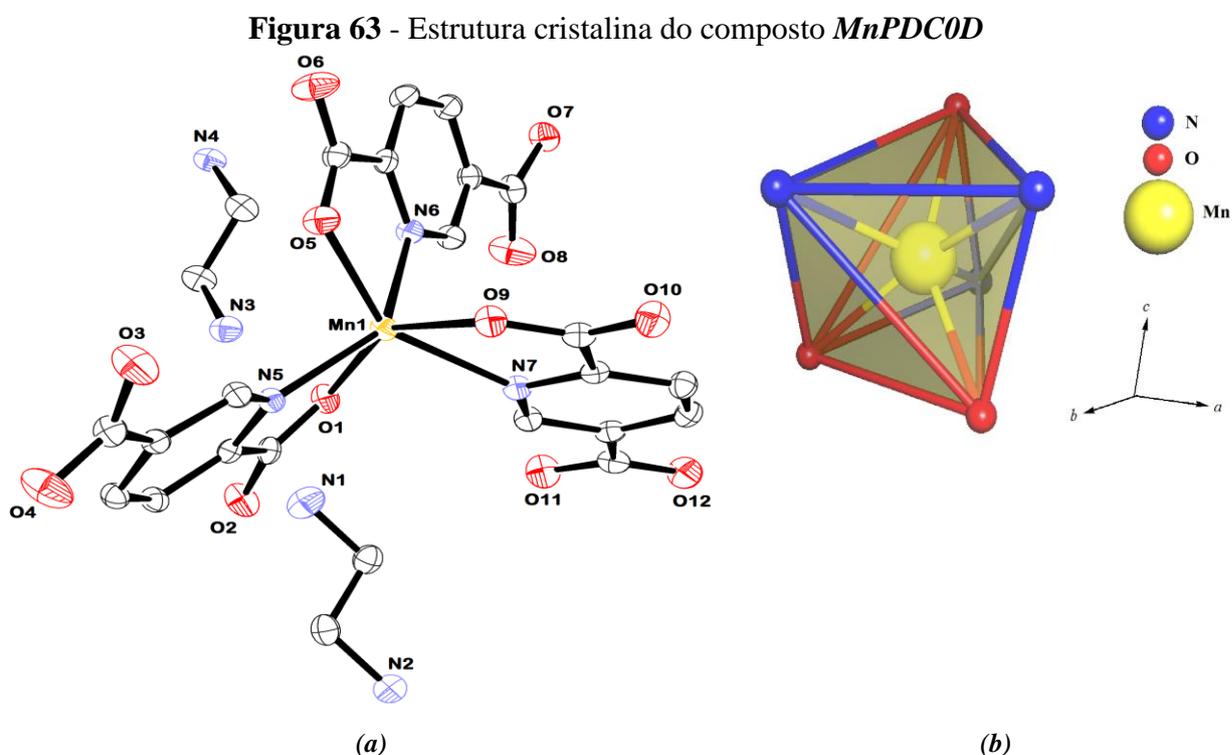


Fonte: Próprio autor, 2015

e) Descrição da estrutura cristalina do complexo *MnPDC0D*

Os íons  $Mn^{2+}$  estão coordenados a três ligantes *2,5-pdc*, pelos grupos carboxilatos (totalmente desprotonados) e formando três anéis quelatos constituídos pelos átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos (N5, N6 e N7), além dos átomos de oxigênio dos grupos carboxilato (O1, O5 e O9), como mostrado na Figura 63a. Portanto, observa-se que o cátion metálico  $Mn^{2+}$  está hexacoordenado aos ligantes em uma geometria prismática de base triangular, cujas faces estão distorcidas. (Figura 63b)

Pode-se observar pelos comprimentos e ângulos de ligação, mostrados na Tabela 10, que existem duas faces opostas do prisma de base triangular (duas delas apresentam os átomos de Nitrogênio na diagonal da face e em uma dessas faces, os átomos de nitrogênio se apresentam na mesma aresta - o mesmo se observa para os átomos de oxigênio ds grupos carboxilatos do ligante; os quais também ocupam as faces do prisma). Uma das bases triangulares do prisma é constituída por dois átomos de nitrogênio e um de oxigênio; enquanto a outra base é constituída por dois átomos de oxigênio e um átomo de nitrogênio.



**Legenda.** (a) Unidade assimétrica do composto *MnPDC0D*, e; (b) geometria prismática distorcida do metal.

Observações: as moléculas de água e os átomos de hidrogênio foram omitidos.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Na Figura 63, existem íons etilenodiamino na rede cristalina. Estes apresentam os átomos de nitrogênio N1, N2, N3 e N4 protonados,  $[H_2(en)]^{2+}$ , contrabalanceando a carga do complexo aniônico de Mn(II).

**Tabela 10** - Principais distâncias / Å, ângulos de ligação / ° e ligações de hidrogênio ° / Å selecionados para *MnPDC0D*

<i>Comprimentos de ligação / Å</i>			
Mn1-O1	2,186 (15)	Mn1-N5	2,209 (17)
Mn1-O5	2,191(17)	Mn1-N6	2,251 (18)
Mn1-O9	2,188 (15)	Mn1-N7	2,295 (19)
<i>Ângulos de ligação / °</i>			
O9-Mn1-O1	146,18 (7)	O9-Mn1-N6	108,81 (6)
O5-Mn1-O1	127,21 (7)	O9-Mn1-N7	72,00 (6)
O9-Mn1-O5	85,10 (6)	O5-Mn1-N7	146,00 (6)
O5-Mn1-N5	88,36 (6)	O1-Mn1-N7	81,86 (6)
O9-Mn1-N5	99,60 (6)	N6-Mn1-N5	144,50 (7)
O1-Mn1-N5	74,69 (6)	N7-Mn1-N6	89,97 (7)
O1-Mn1-N6	91,88 (6)	N5-Mn1-N7	119,44 (7)
O5-Mn1-N6	73,69 (6)		
<b>D-H...R</b>	<b><i>d</i>(H...R) / Å</b>	<b><i>d</i>(D...R) / Å</b>	<b>&lt;(DHR) / °</b>
N1-H1A...O2	1,888	2,777 (1)	176,07
N1-H1C...O15w	2,083	2,945 (1)	162,90
N3-H3C...O15w	2,241	3,109 (1)	164,87
O14w-H14A...O4	1,943	2,769 (1)	174,67
O15w-H15A...O8	2,073	2,858 (1)	162,42
O15w-H15B...O11	1,950	2,843 (1)	161,72

**Legenda:** Códigos para as ligações de hidrogênio: **D** = doador **R** = receptor e **H** = átomo de hidrogênio compartilhado; o índice *w* indica que os átomos de oxigênio são provenientes da molécula de água.

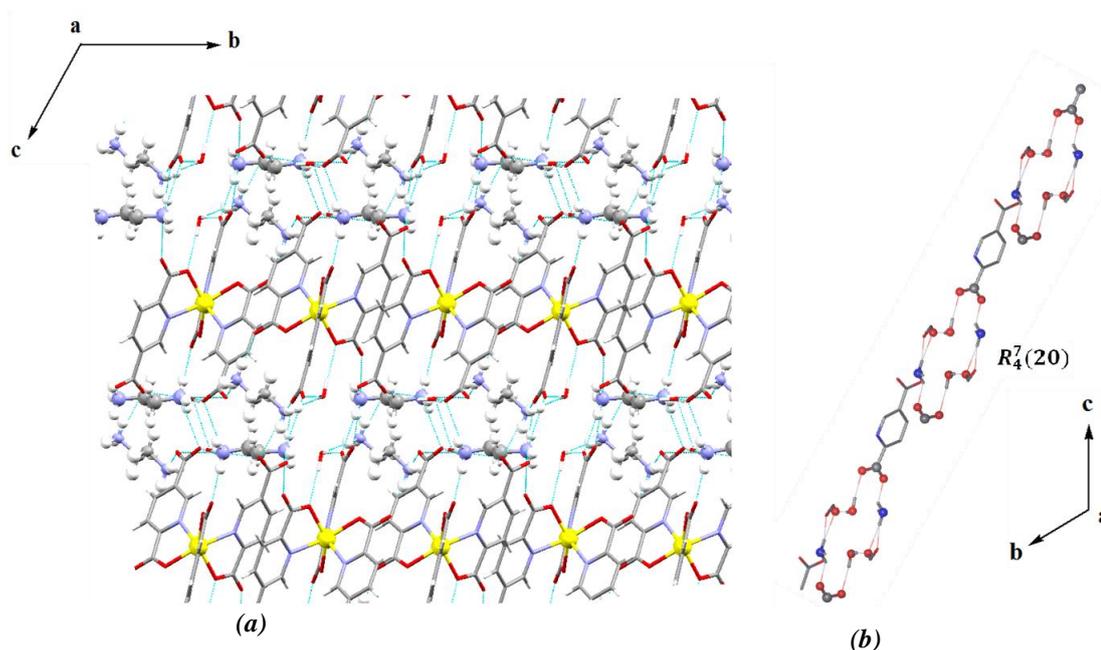
**Fonte:** Próprio autor, 2015

No arranjo supramolecular (Figura 64a), cada molécula do ácido *H<sub>2</sub>(2,5-pdc)* transfere prótons aos átomos de nitrogênio dos cátions etilenodiamino. Isto faz com que as mesmas contrabalanceiem as cargas dos complexos aniônicos formados, estabilizando a rede supramolecular. Existem fracas interações do tipo empacotamento  $\pi$  entre os elétrons deslocalizados nos anéis piridínicos dos ligantes *2,5-pdc* (3,905 Å). Além disso, uma série de

ligações de hidrogênio envolvendo os átomos de oxigênio do grupo carboxilato, de hidrogênio das aminas protonadas e de oxigênio e de hidrogênio de moléculas de água na rede, estabilizam a rede supramolecular formada.

A Figura 64b mostra que grandes anéis são formados, ao longo do plano *bc*, envolvendo os átomos das espécies mencionadas anteriormente.

**Figura 64** - Arranjo supramolecular do composto *MnPDC0D*

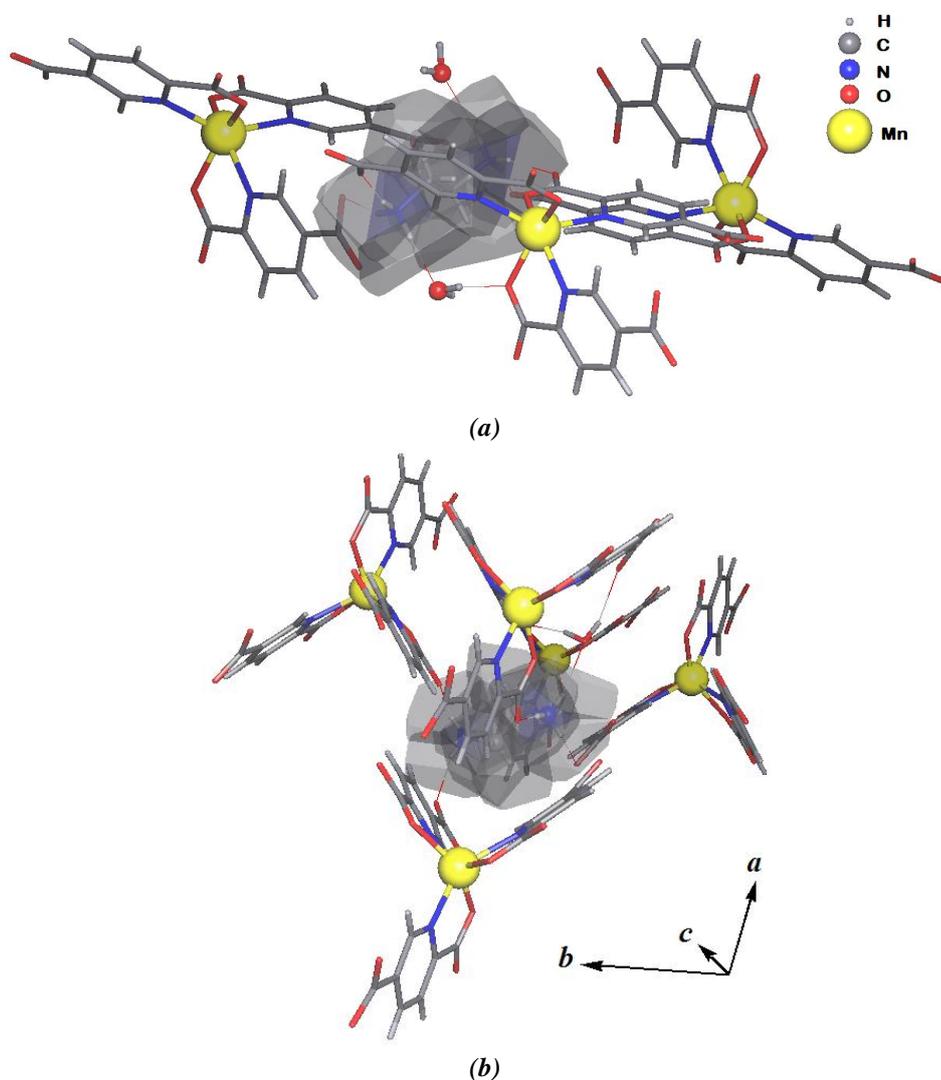


**Legenda:** (a) Arranjo supramolecular, evidenciando as ligações de hidrogênio (azul claro), envolvendo carboxilaos dos ligantes, o cátion etilenodiamono e moléculas de água e; (b) anéis formados por ligações de hidrogênio.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Adicionalmente, verificou-se o volume VDP ocupado por um dos cátions etilenodiamino na rede, cujo valor é  $108,37 \text{ \AA}^3$  (Figura 65<sup>a</sup>). O “NCM” observado foi o de 5 (3 + 2). Já o outro cátion presente na rede (Figura 65<sup>b</sup>) apresentou um valor de VDP igual a  $108,32 \text{ \AA}^3$  e se apresenta diretamente conectado, por ligações de hidrogênio, a outras cinco unidades discretas do complexo e mais uma molécula de água na rede cristalina. Portanto, possui um “NCM” cujo valor é 6 (5 + 1), distinto para este cátion etilenodiamino: (3+2); sendo coordenado por duas moléculas de água e por três ânions complexos, por ligação de hidrogênio (Figura 65).

**Figura 65** - Representação enfatizando o cátion etilenidiamino conectado, por ligações de hidrogênio, a três complexos aniônicos *MnPDC0D* e a duas moléculas de água



Fonte: Próprio autor, 2015

### 3.2.4 Complexos *CuPDC0Dq*: $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})], [\text{Cu}_3(2,5\text{-pdc})_2(\mu\text{-}2,5\text{-pdc})_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e *CuPDC0Dr*: $(\text{H}_2\text{en})[\text{Cu}(2,5\text{-pdc})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Os monocristais dos compostos *CuPDC0Dq* e *CuPDC0Dr* possuem coloração azul, entretanto, apresentam visível distinção morfológica. Ambos os compostos cristalizaram após haver a total evaporação lenta do solvente empregado na síntese. Portanto, os monocristais foram obtidos após meses de tentativa de cristalização. Além disso, foi observado um baixo rendimento na obtenção dos compostos, bem como a cristalização num ambiente de

impurezas. Ainda assim, os monocristais foram separados e coletados manualmente, com auxílio de microscópio para minimamente serem realizadas as análises espectroscópicas (IV) e estruturais (DRXM).

A Tabela 11 apresenta os dados cristalográficos para ambos os compostos *CuPDC0Dq* e *CuPDC0Dr*; onde é possível observar que o primeiro cristaliza-se em um sistema não centrossimétrico; diferentemente do segundo.

**Tabela 11** - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para os compostos *CuPDC0Dq* e *CuPDC0Dr*

<i>Compostos</i>	<i>CuPDC0Dq</i>	<i>CuPDC0Dr</i>
Fórmula empírica	C <sub>36</sub> H <sub>48</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>22</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
Massa molar / g mol <sup>-1</sup>	1255,02	509,93
T / K	298 (2)	298 (2)
Comprimento de onda / Å	0,71073 Mo Kα	0,71073 Mo Kα
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P-1</i>
a / Å	16,5070 (10)	6,987 (3)
b / Å	12,9928 (9)	10,875 (4)
c / Å	22,690 (2)	13,655 (6)
α = / °	90	92,51 (3)
β = / °	104,900 (7)	102,91 (4)
γ = / °	90	91,22 (4)
V / Å <sup>3</sup>	4702 (6)	1009,8 (8)
Z	4	2
Reflexões medidas / únicas	28098 / 9457	28763 / 4130
R <sub>int</sub>	0,0401	0,0522
<sup>a</sup> R[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]	0,0689	0,0433
<sup>b</sup> wR(F <sup>2</sup> )	0,1224	0,0802
<sup>c</sup> (GOF) sobre F <sup>2</sup>	1,028	1,036
Δρ <sub>max</sub> (e.Å <sup>-3</sup> ) / Δρ <sub>min</sub> (e.Å <sup>-3</sup> )	0,664 / -0,545	0,325 / -0,340

Fonte: Próprio autor, 2015

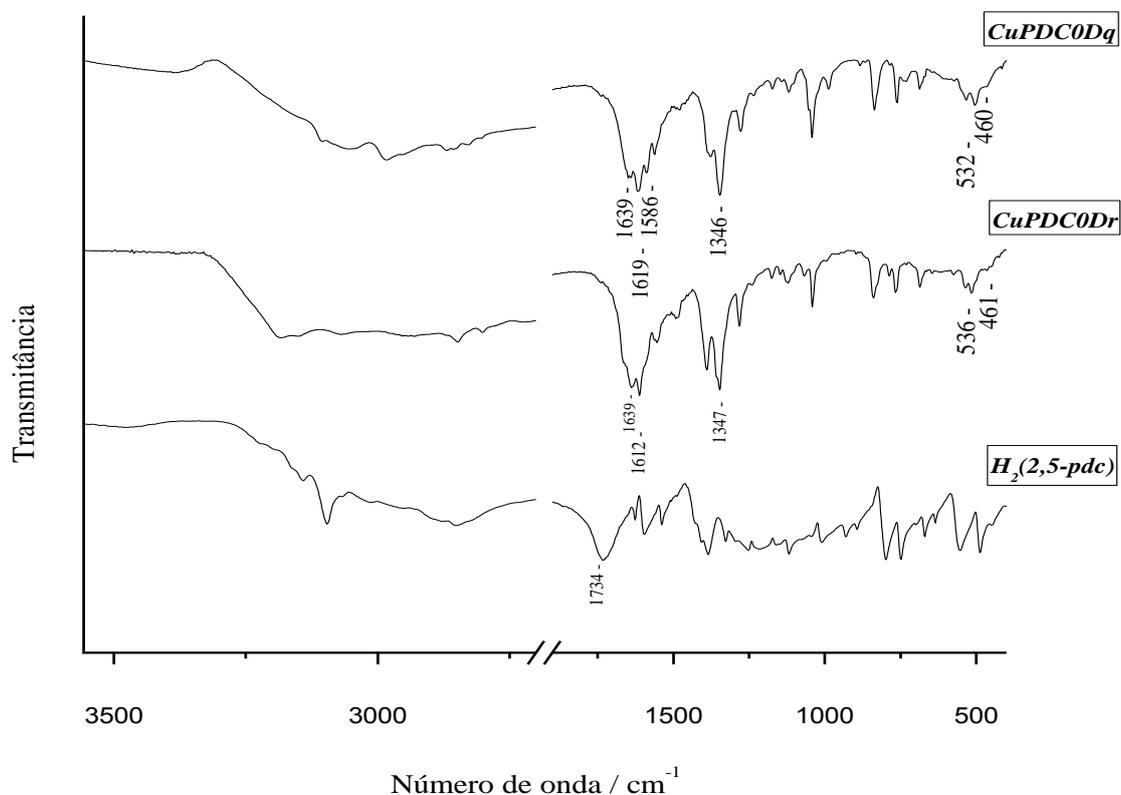
a) *Análise espectroscópica (IV)*

As frequências mais significativas nos espectros de IV dos compostos **CuPDC0Dq** e **CuPDC0Dr** (Figura 66), revelam bandas fortes de absorção em  $1639\text{ cm}^{-1}$ , sugerem o modo de vibração  $\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$  para ambos os complexos. Em comparação ao espectro do ácido livre, **H<sub>2</sub>(2,5-pdc)**, percebe-se que a banda referente ao estiramento COOH em  $1734\text{ cm}^{-1}$  desaparece. Tal fato indica que a coordenação do ligante **2,5-pdc** ao íon metálico envolve a desprotonação do grupo carboxílico. As bandas referentes aos modos de vibração antissimétrico  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , e simétrico,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  do grupo carboxilato foram importantes para sugerir os modos de coordenação do ligante ao centro metálico. No espectro do complexo **CuPDC0Dq**, duas bandas foram atribuídas ao modo de estiramento  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ : uma em  $1619$  e outra em  $1586\text{ cm}^{-1}$ . Esta última não foi observada no espectro do complexo **CuPDC0Dr**. A banda em  $1346\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao modo vibracional  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ . Assim, obtiveram-se dois valores de  $\Delta\nu = [\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$  para **CuPDC0Dq**:  $\Delta\nu = 273$  e  $240\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente sugerindo a forma de coordenação monodentada e bidentada (em ponte).

Já para o complexo **CuPDC0Dr**, a banda em  $1612\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ; e a banda em  $1347\text{ cm}^{-1}$ , ao  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ . Dessa forma, a diferença em magnitude desses valores é de  $\Delta\nu = 265$ ; sugerindo que o grupo carboxilato do ligante esteja coordenado de maneira monodentada ao centro metálico.

Além disso, observaram-se bandas de absorção em  $532$  e  $536\text{ cm}^{-1}$ , as quais foram atribuídas ao modo de vibração do estiramento Cu-O e as bandas de intensidade fraca, formaram pequenos ombros em  $460$  e  $461\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo os modos vibracionais Cu-N.

**Figura 66** – Espectros vibracionais obtidos no experimento de absorção na região do IV

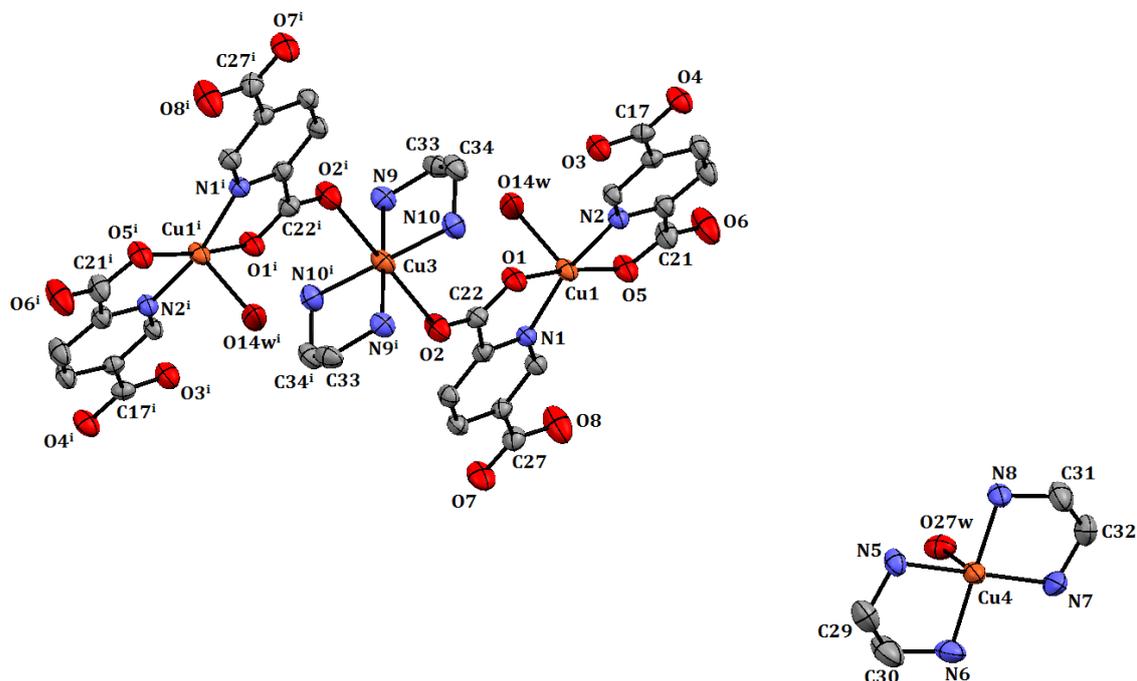


**Fonte:** Próprio autor, 2015

*b) Descrição da estrutura cristalina do complexo CuPDC0Dq*

A Figura 67, apresenta a estrutura cristalina de **CuPDC0Dq**, indicando que apenas o ligante carboxilato participa da coordenação aos íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Neste sistema, observa-se também a formação de um complexo catiônico envolvendo cátions etilenodiamino e íons  $\text{Cu}^{2+}$  na rede. A unidade assimétrica de **CuPDC0Dq** possui três íons  $\text{Cu}^{2+}$ , cristalograficamente independentes, onde cada um deles admite uma geometria de coordenação distinta.

Figura 67 – Representação do fragmento da estrutura cristalina do composto *CuPDC0Dq*



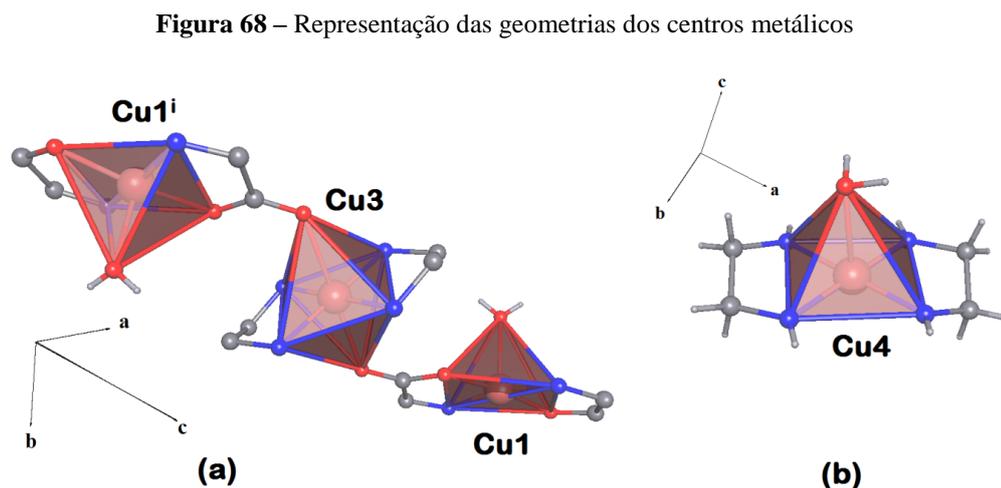
**Legenda:** *Código de simetria:*  $i = 2-x, -y, 1-z$ . *Observações:* a probabilidade dos elipsóides é de 30 % e os átomos de hidrogênio e moléculas de água foram omitidos, para melhor visualização.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Existem dois ligantes *2,5-pdc* coordenados ao íon Cu3 de forma monodentada, por meio da ligação Cu3-O2 e Cu3-O2<sup>i</sup>, nas posições axiais de uma geometria octaédrica. Diferentemente do composto *ZnPDC1D*, as posições equatoriais no octaedro estão sendo queladas pelo ligante etilenodiamina, impedindo com que a estrutura se polimerize pela coordenação monodentada à grupos carboxilato. Além disso, verifica-se outra diferença em relação ao composto *ZnPDC1D*, os íons Cu1 coordenam-se a dois ligantes *2,5-pdc*, formando anéis quelatos na base de sua geometria pirâmide de base quadrada, envolvendo os átomos N2-Cu1-O5 e N1-Cu1-O1. Portanto nesta geometria, verifica-se apenas uma molécula de água coordenada ao íon Cu1, ocupando a posição axial. Assim, por meio de análise das distâncias e ângulos de ligação mostradas na Tabela 12, pode-se calcular o índice de trigonalidade  $\tau$ , cujo valor obtido foi de 0,10.

Portanto, o modelo geométrico está mais próximo de uma pirâmide de base quadrada, minimamente distorcida. Adicionalmente, o complexo catiônico  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  também apresenta geometria do tipo pirâmide de base quadrada, onde o valor de  $\tau$  pôde ser

determinado, sendo igual a 0,01; ou seja, a geometria envolve a formação de uma pirâmide de base quadrada quase perfeita. A Figura 68 representa os poliedros calculados para as geometrias dos centros metálicos do complexo trinuclear e a geometria do íon  $\text{Cu}^{2+}$  no complexo  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  envolvendo a coordenação da etilenodiamina ao centro metálico.



**Legenda:** (a) Para o complexo aniônico, trinuclear, e; (b) do cátion complexo mononuclear na rede cristalina.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Existe uma rede supramolecular tridimensional montada a partir das ligações de hidrogênio presentes. Neste ambiente, os complexos  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  se dispõem nos meandros dos complexos  $[\text{Cu}_3(2,5\text{-pdc})_2(\mu\text{-}2,5\text{-pdc})_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  vizinhos (Figura 69a). O volume de VDP do complexo  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , presente na rede supramolecular foi determinado como sendo  $214,90 \text{ \AA}^3$  (Figura 69b).

Além disso, observa-se que cada complexo  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  está conectado, por ligações de hidrogênio a quatro dos ânions complexos  $[\text{Cu}_3(2,5\text{-pdc})_2(\mu\text{-}2,5\text{-pdc})_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  (Figura 68c). Não ligação de hidrogênio envolvendo as moléculas de água e o cátion complexo

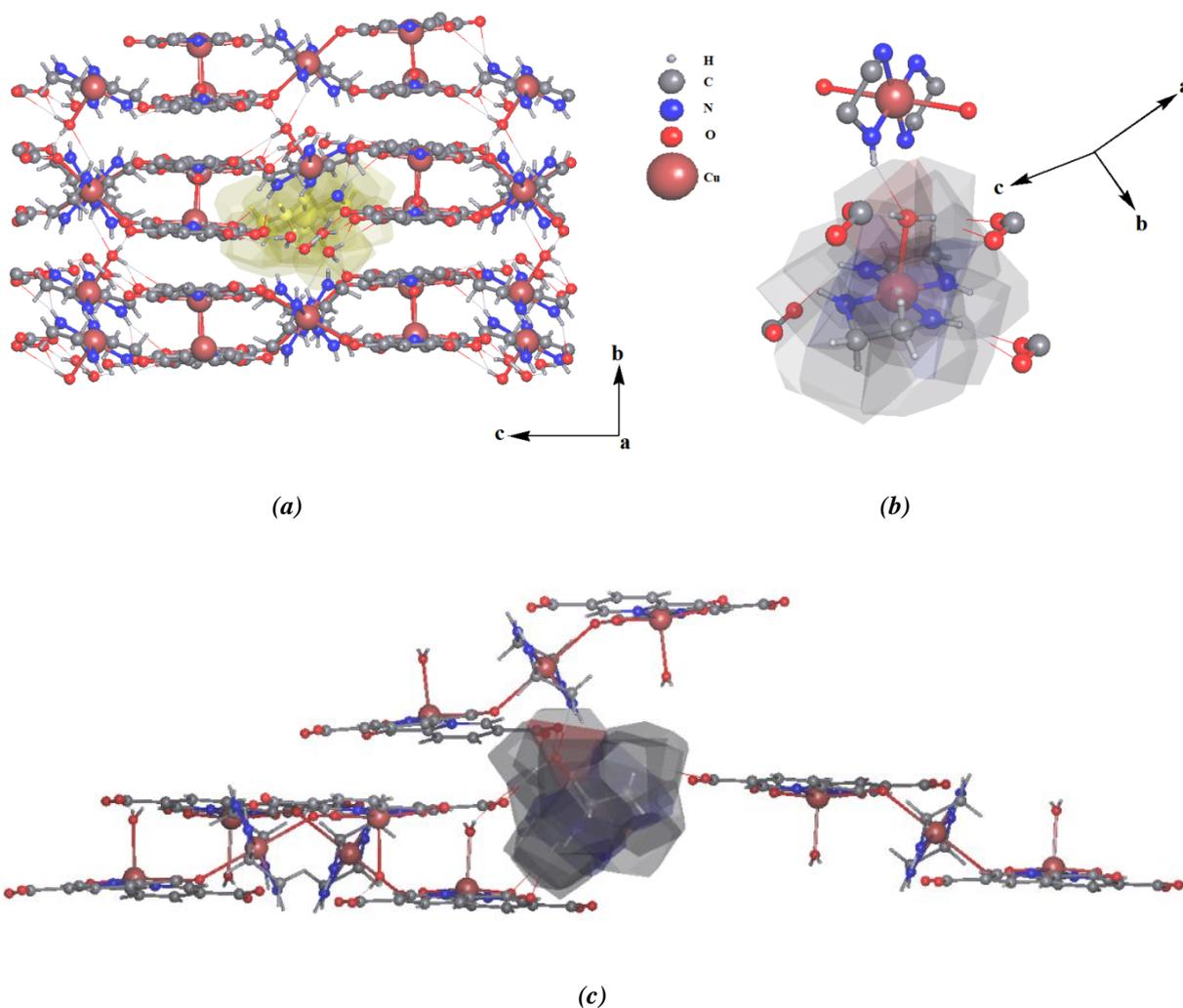
**Tabela 12** - Principais distâncias / Å, ângulos de ligação / ° e ligações de hidrogênio ° / Å selecionados para *CuPDC0Dq*

Comprimentos de ligação / Å			
Cu3-N9 <sup>i</sup>	2,018 (3)	Cu1-N1	1,991 (3)
Cu3-N9	2,018 (3)	Cu1-N2	1,979 (3)
Cu3-N10 <sup>i</sup>	2,011 (3)	Cu4-N5	1,994 (3)
Cu3-N10	2,012 (3)	Cu4-N6	2,009 (3)
Cu1-O14w	2,242 (3)	Cu4-N7	2,007 (3)
Cu1-O1	1,948 (3)	Cu4-N8	2,006 (3)
Cu1-O5	1,946 (3)		
Ângulos de ligação / °			
N9-Cu3-N9 <sup>i</sup>	180,0	O1-Cu1-O5	171,99 (13)
N10-Cu3-N10 <sup>i</sup>	180,0	N1- Cu1-N2	166,14 (13)
N10 <sup>i</sup> -Cu3-N9 <sup>i</sup>	84,66 (13)	O14w- Cu1-O1	92,90 (12)
N10-Cu3-N9	84,66 (13)	O14w-Cu1-O5	95,10 (12)
N5-Cu4-N7	178,07 (15)	O14w-Cu1-N1	95,20 (11)
N6-Cu4-N8	178,89 (15)	O14w-Cu1-N2	98,65 (12)
N5-Cu4-N8	95,16 (13)	O1-Cu1-N1	83,36 (11)
N5-Cu4-N6	85,58 (14)	N1-Cu1-O5	95,45 (11)
N6-Cu4-N7	94,89 (15)	O5-Cu1-N2	83,03 (11)
N7-Cu4-N8	84,35 (13)	N2-Cu1-O1	96,22 (11)
D-H...R	<i>d</i> (H...R) / Å	<i>d</i> (D...R) / Å	<(DHR) / °
O14-H14A...O18 <sup>iv</sup>	2.0900	2.725(4)	159.00
O25-H25B...N6v	1.8300	2.725(4)	169.00
O27-H27B...O8 <sup>vi</sup>	1.8900	2.811(5)	162.00

**Legenda:** *Códigos de simetria:* (i)  $-x+1, -y+1, -z$  (ii)  $x-1, y, z$ ; (iii)  $-x, -y+1, -z$ ; (iv)  $x+1, y, z$ ; (v)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (vi)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (vii)  $x-3/2, -y-1/2, z-3/2$ ; o índice w indica que os átomos de oxigênio são provenientes da molécula de água.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

**Figura 69** Arranjo supramolecular envolvendo os complexos de cobre formados



**Legenda:** (a) Arranjo supramolecular 3D destacando, em amarelo, o complexo  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ; (b) volume de VDP calculado para o complexo catiônico  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  e (c) Conectividade do complexo  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , por ligações de hidrogênio, mostrando que o mesmo interage diretamente com quatro complexos aniônicos  $[\text{Cu}_3(2,5\text{-pdc})_2(\mu\text{-}2,5\text{-pdc})_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  vizinhos.

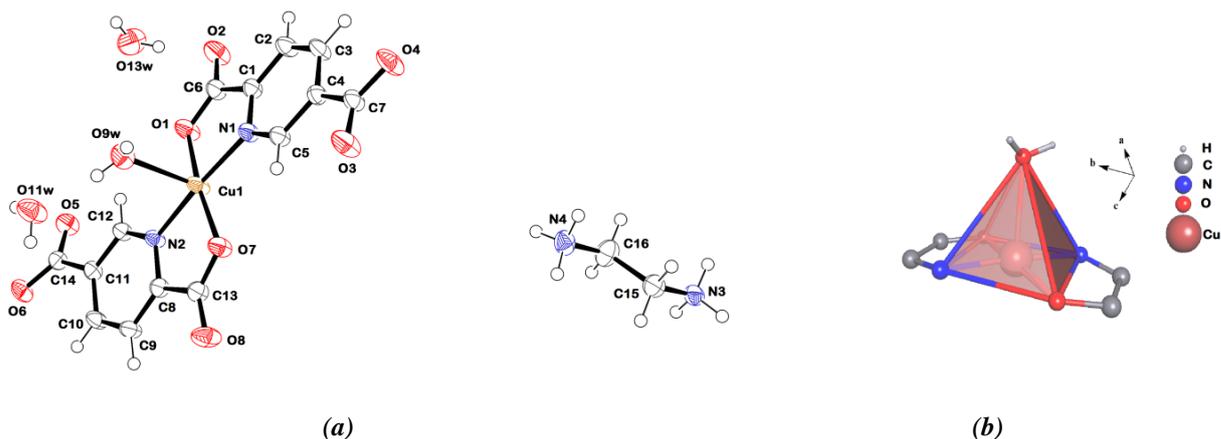
**Fonte:** Próprio autor, 2015

c) Descrição da estrutura cristalina do complexo **CuPDC0Dr**

O complexo **CuPDC0Dr** é um complexo aniônico constituído pela coordenação pelos grupos carboxilatos do ligante ao centro metálico (novamente não se verifica a participação do ligante nitrogenado **4-bpen** na coordenação), cuja carga é balanceada pela presença de cátions etilenodiamino na rede cristalina. A estrutura cristalina do sistema é descrita na Figura 70.

A unidade assimétrica de **CuPDC0Dq** (Figura 68a) possui apenas um íon de  $\text{Cu}^{2+}$ , cuja geometria é do tipo pirâmide de base quadrada. Existem dois ligantes carboxilatos **2,5-pdc** coordenados ao íon Cu1 de forma monodentada, formando anéis quelato na base do poliedro (Figura 68b), envolvendo os átomos N2-Cu1-O7 e N1-Cu1-O1. Portanto nesta geometria, verifica-se apenas uma molécula de água coordenada ao íon Cu1, ocupando a posição axial. Através da análise das distâncias e ângulos de ligação mostradas na Tabela 13, pode-se calcular o índice de trigonalidade  $\tau = 0,02$ . Logo, o modelo geométrico está mais próximo de uma pirâmide de base quadrada, minimamente distorcida.

Figura 70 - Representação da estrutura cristalina de **CuPDC0Dr**



**Legenda:** (a) Unidade assimétrica do composto **CuPDC0Dr** e; (b) geometria do centro metálico Cu1.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

A conectividade, por ligações de hidrogênio, envolvendo os cátions etilenodiamino foi determinada, verificando-se que o mesmo interage diretamente com cinco complexos aniônicos distintos e com uma molécula de água, como mostrado na Figura 71 .

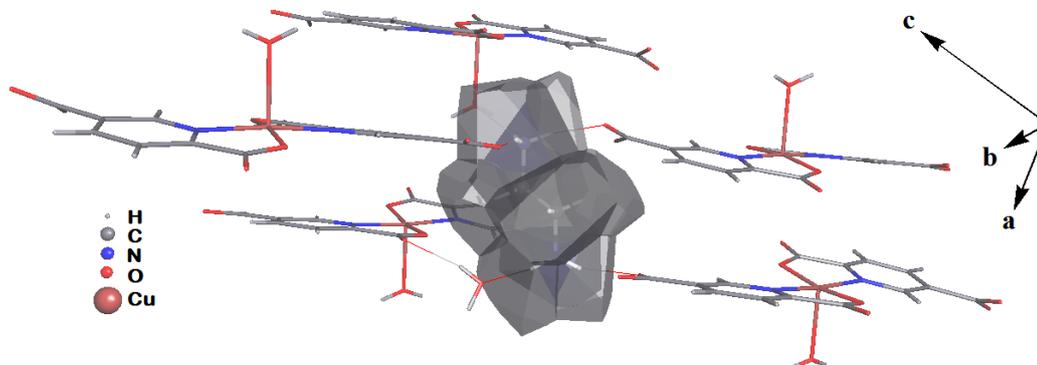
**Tabela 13** - Principais distâncias / Å, ângulos de ligação / ° e ligações de hidrogênio Å / ° selecionados para *CuPDC0Dr*

Comprimentos de ligação / Å			
Cu1-O1	2,186 (15)	Cu1-O14w	2,209 (17)
Cu1-O7	2,191(17)	Cu1-O1	2,251 (18)
Cu1-O9w	2,188 (15)		
Ângulos de ligação / °			
O1-Cu1-O7	146,18 (7)	O19w-Cu1-O5	108,81 (6)
N1-Cu1-N2	127,21 (7)	O1- Cu1-N1	72,00 (6)
O9w -Cu1 - O5	85,10 (6)	N1- Cu1-O7	146,00 (6)
O9w - Cu1 - O1	88,36 (6)	O7-Cu1-N2	81,86 (6)
O9w - Cu1 - N1	99,60 (6)	N2-Cu1-O1	144,50 (7)
D-H...R	<i>d</i> (H...R) / Å	<i>d</i> (D...R) / Å	<(DHR) / °
N3-H3A...O4 <sup>i</sup>	1,83 (3)	2,709 (2)	167 (3)
N3-H3B...O6 <sup>i</sup>	1,78 (3)	2,675 (3)	167 (3)
N3-H3C...O9	1,91 (2)	2,790 (3)	167 (2)
N4-H4A...O3 <sup>i</sup>	1,93 (3)	2,771 (3)	159 (3)
N4-H4B...O13	1,93 (3)	2,807 (3)	164 (3)
O9-H9A...O11 <sup>i</sup>	1,93 (3)	2,695 (3)	170 (3)
O9-H9B...O8	1,90 (3)	2,727 (3)	175 (3)
O11-H11A...O5	1,98 (4)	2,825 (3)	178 (3)

**Legenda:** *Código de simetria:* -x+1, -y+1, -z+1; o índice w indica que os átomos de oxigênio são provenientes da molécula de água.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

**Figura 71** - Cátion etilenodiamino sendo conectado, por ligações de hidrogênio, a cinco complexos e uma molécula de água



Fonte: Próprio autor, 2015

O volume VDP determinado para o íon etilenodiamino na rede cristalina de *CuPDC0Dr* foi o de  $105,25 \text{ \AA}^3$ . Este valor é relativamente próximo ao determinado para os demais íons etilenodiamino nos outros compostos aqui descritos; o que concorda com a hipótese em que se considera a constância dos volumes VDP atômicos, sugerindo-se que o volume MVDP de uma dada molécula pode ser mantido em várias estruturas cristalinas (BLATOV, 2004). Entretanto tal hipótese ainda é verificada parcialmente e, nesse trabalho, o volume MVDP do composto *CuPDC0D* foi o que mais se destacou.

Este tipo de comparação é importante uma vez que moléculas podem aumentar os seus volumes se estiverem altamente rodeadas, por exemplo: por uma espécie com mais de dez prótons (BABURIN & BLATOV, 2004).

A Tabela 14 expressa os volumes VDP determinados para os íons etilenodiamino de cada complexo; bem como as suas respectivas conectividades, por ligações de hidrogênio, a outras espécies (envolvendo moléculas de água ou outras unidades discretas dos complexos metálicos).

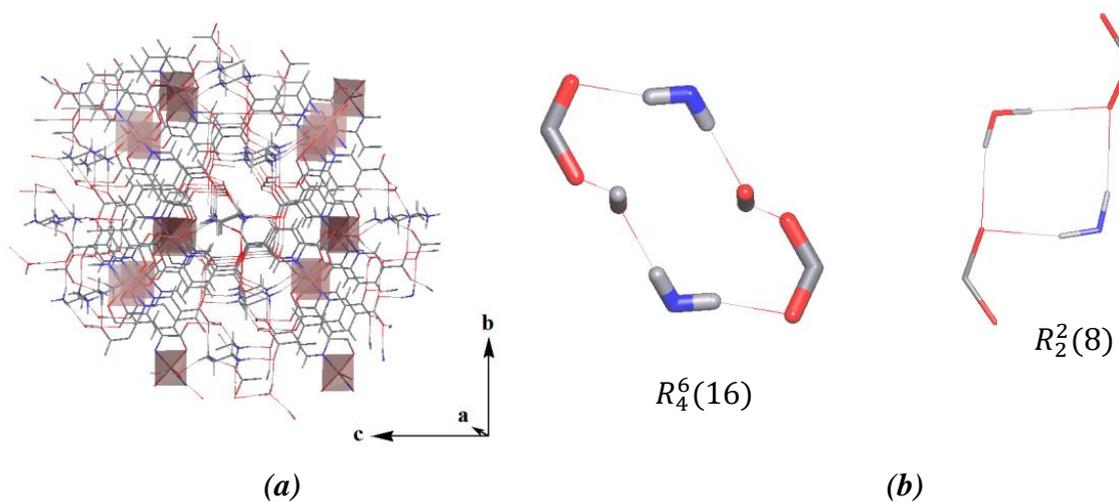
**Tabela 14** - Volumes VDPs calculados para os cátions etilenodiamino

Volume de VDP “NCM”	Volumes dos VDPs / Å <sup>3</sup>				
	<i>CuPDC0D</i>		<i>MnPDC0D</i>		<i>CuPDC0Dr</i>
	110,82	113,13	108,37	108,32	105,25
	6 (4+2)	4	5 (3+2)	6 (5+1)	6 (5+1)

Fonte: Próprio autor, 2015

Ainda em relação ao arranjo supramolecular formado, a Figura 72a representa o arranjo tridimensional formado entre as ligações de hidrogênio envolvendo os íons etilenodiamino protonados, o complexo mononuclear e as moléculas de água da rede cristalina. Observa-se a formação de dímeros envolvendo os grupos carboxilatos, formando alguns circuitos de átomos que se repetem (Figura 72b).

**Figura 72** – Arranjo supramolecular do complexo *CuPDC0Dr*, evidenciando algumas topologias de ligações de hidrogênio

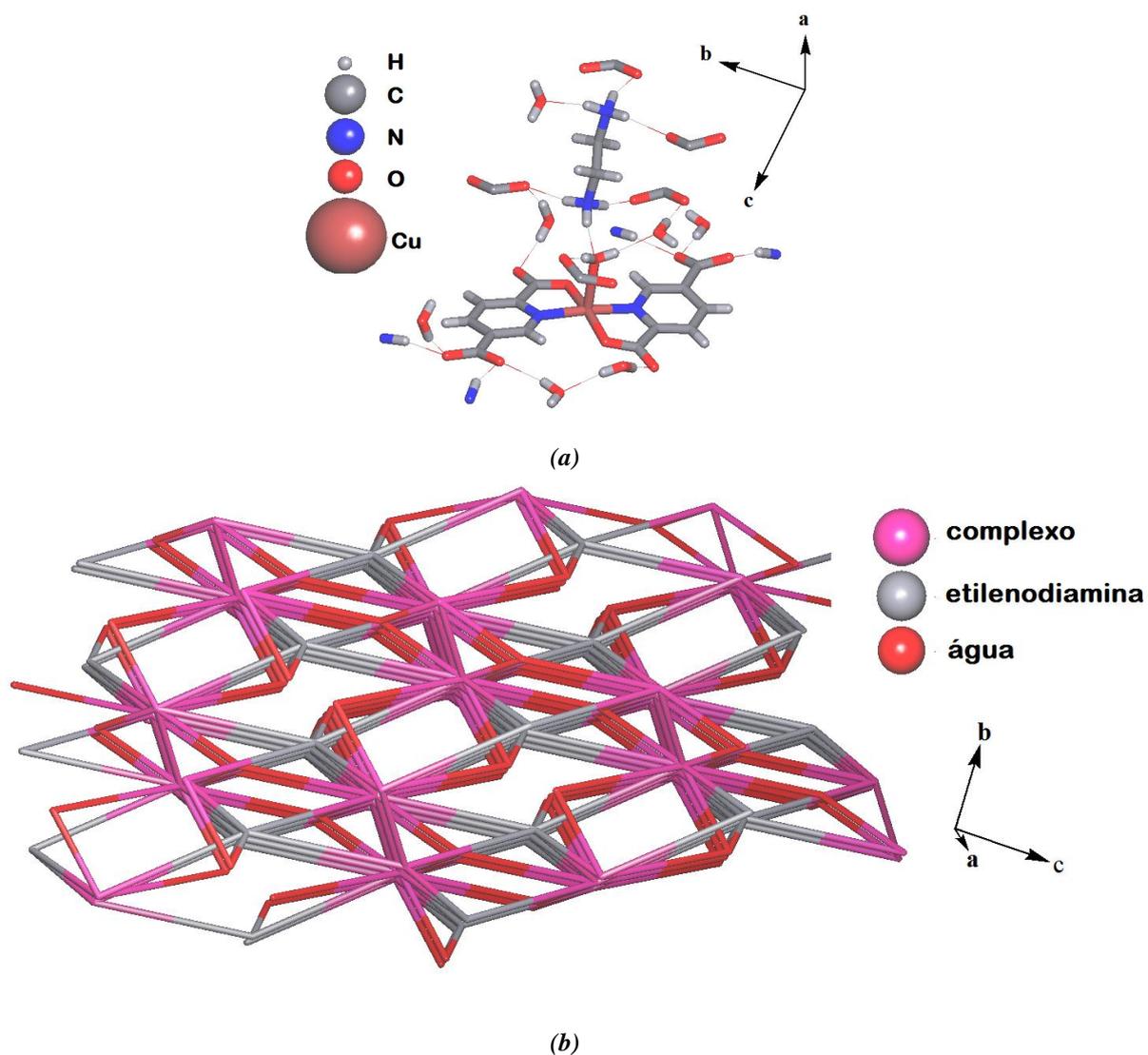


**Legenda:** (a) Arranjo supramolecular 3D do complexo *CuPDC0Dr*, destacando as geometrias dos centros metálicos, e; (b) alguns anéis formados por ligações de hidrogênio que envolvem os ligantes, os cátions etilenodiamino e moléculas de água da rede cristalina.

Fonte: Próprio autor, 2015

A simplificação da estrutura cristalina em modo *standard*, no programa Topospro 4.0 pode ser utilizada na análise dos contatos. Figura 73a, pode-se observar que a interação do complexo com os íons etilenodiamino formam um arranjo tridimensional interpenetrado (Figuras 73b).

**Figura 73** – Arranjo supramolecular simplificado



**Legenda:** (a) Espécies envolvidas na coordenação supramolecular, por ligações de hidrogênio, com os cátions etilenodiamino e (b) simplificação da rede supramolecular, mostrando que a interpenetração da mesma gera um sistema tridimensional..

**Fonte:** Próprio autor, 2015

## 4 ANÁLISES DOS RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 4.1 - OS LIGANTES IMINICOS NA SÍNTESE DE MOFS COM LIGANTES MISTOS

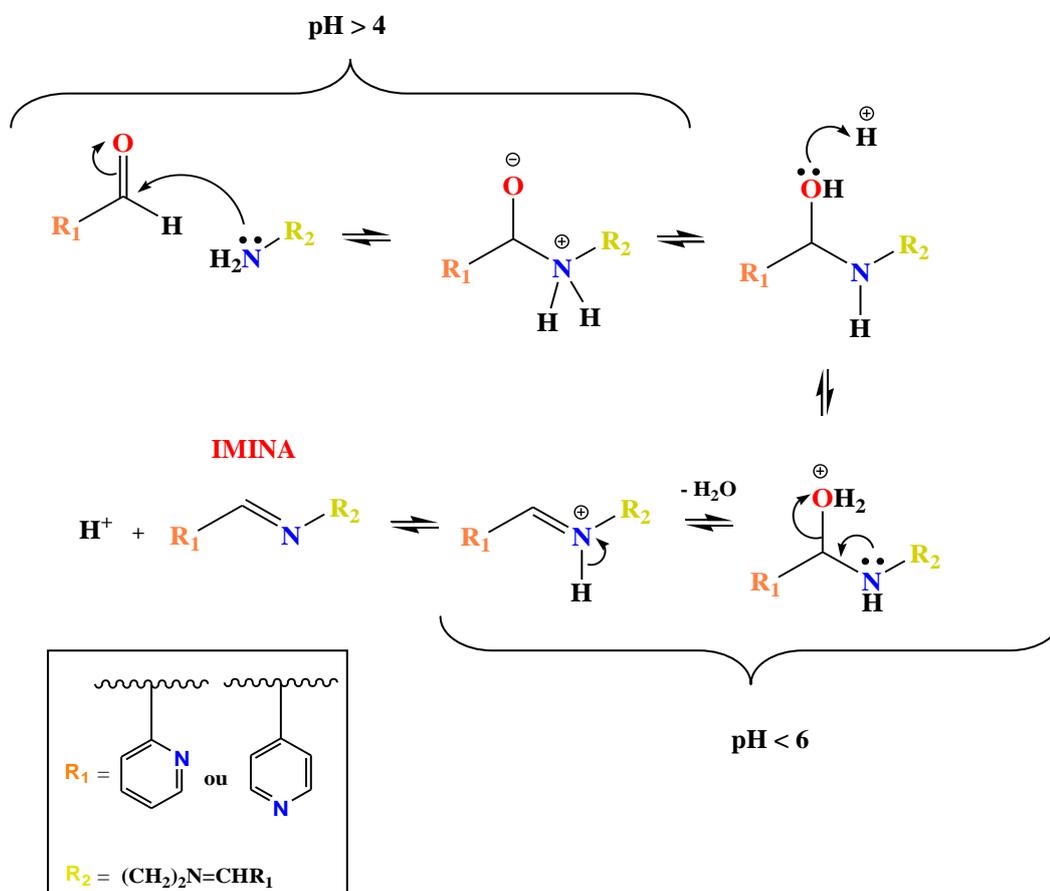
No presente trabalho foi possível obter sistemas de grande interesse na síntese racional de MOFs. Isto, porque os sistemas obtidos apresentam potencialidades como materiais de partida para o aumento da dimensionalidade de polímeros de coordenação. Contudo, foi possível verificar que os ligantes imínicos não participam da coordenação em nenhum dos sistemas aqui apresentados. Por se tratar da síntese de MOFs com ligantes mistos de grande complexidade, buscaram-se inicialmente o uso de técnicas de síntese e cristalização, as quais pudessem minimizar a competição química de tais ligantes em solução. Por isso, foram feitas sínteses por adição lenta, ou alterando a ordem de adição dos ligantes aos íons metálicos; a fim de prolongar ao máximo o contato entre os mesmos e favorecer a coordenação de ambos. Isto é válido; uma vez que os ligantes carboxilatos são nucleófilos mais fortes do que os ligantes nitrogenados (LU, 2003b).

De fato, foram observados nos sistemas obtidos; os produtos de hidrólise do ligante imínico (cátion etilenodiamino). A síntese das bases de Schiff aqui empregadas foram relativamente simples; demandando pouco tempo, quantidades mínimas de solventes e facilidade de cristalização (no caso do ligante *2-bpen*).

Entretanto, é importante ressaltar que as bases de Schiff são provenientes da catálise ácida para a formação de iminas e são produtos mais instáveis, quando comparadas ao composto carbonílico e a amina de partida (CLAYDEN et al., 2001). Portanto, pode-se compreender o mecanismo envolvido no equilíbrio de formação de iminas (Figura 74); o qual está diretamente relacionado ao pH do meio.

Isto, porque as reações de formação de iminas são mais rápidas em uma faixa de pH compreendida entre 4 e 6; uma vez que em  $\text{pH} < 4$ , pode haver a protonação da amina, fazendo com que a mesma reduza sua nucleofilicidade e a reação se processe muito lentamente. Já em  $\text{pH} > 6$ , a concentração do próton é demasiadamente baixa e insuficiente para promover a protonação e saída do grupo abandonador ( $-\text{OH}_2$ ), na etapa de desidratação.

Figura 74 - Mecanismo genérico para a formação de iminas



Fonte: Adaptado de (CLAYDEN et al., 2001)

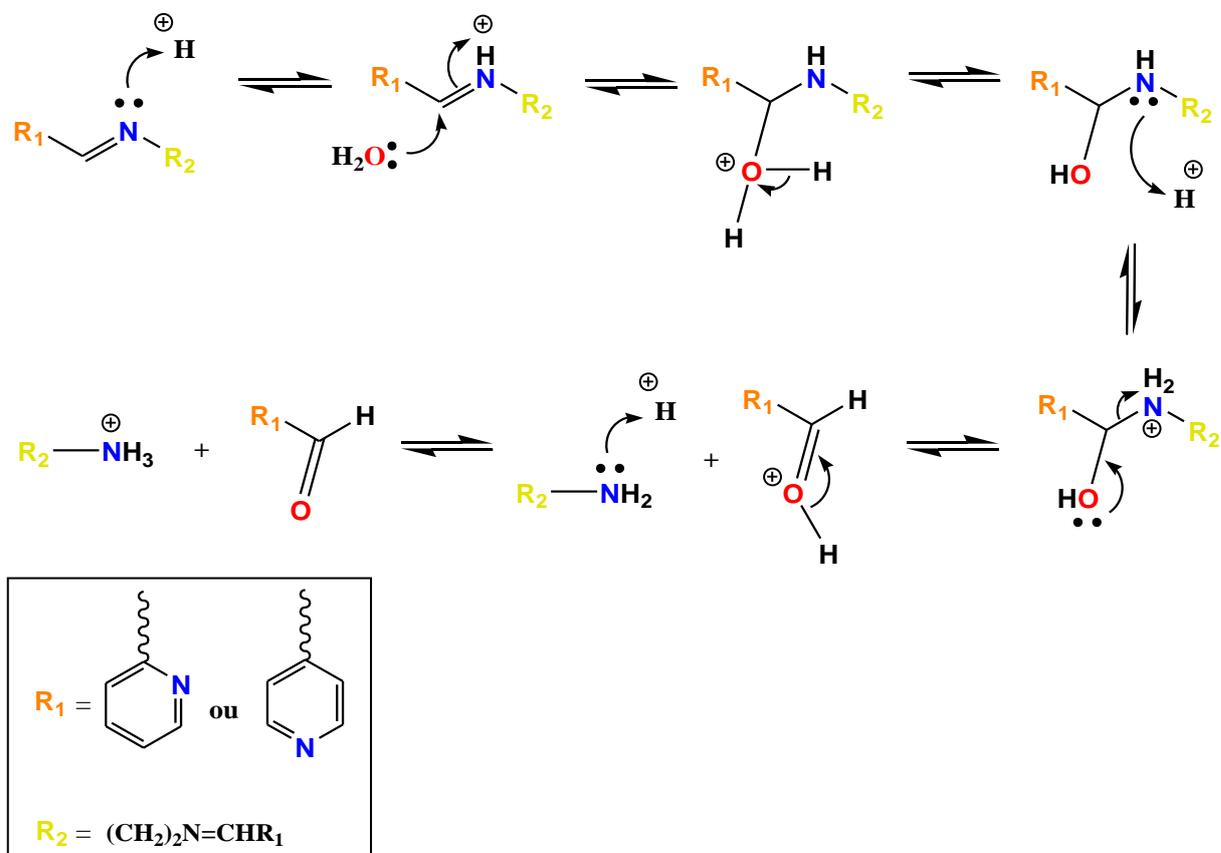
Foi constatada a formação das iminas; por meio das caracterizações químicas no estado sólido e também em solução envolvendo a técnica de RMN. Entretanto, observou-se nos compostos *CuPDC0D*, *MnPDC0D*, *ZnPDC1D*, *CuPDC0Dq* e *CuPDC0Dr* a presença de cátions etilenodiamino. Isto é um forte indício de que os ligantes nitrogenados se formam em solução, mas sofrem hidrólise durante o processo de síntese. O principal fator atribuído a isto é o baixo pH do meio, justificado pela própria protonação da etilenodiamina, ou seja, o meio está rico em prótons. Além disso, a utilização de água como solvente faz com que a sua labilidade esteja envolvida no ataque eletrofílico ainda na segunda etapa da hidrólise. Por isso, a utilização de outro solvente menos lábil e estericamente mais impedido, poderia dificultar a hidrólise.

O baixo pH pode ainda estar envolvido com a própria ionização do ácido **2,5- *H<sub>2</sub>pd***, onde:  $pK_{a1} = 2,35; 2,17$  e  $2,35$  e  $pK_{a2} = 4,96; 4,58;$  e  $4,63$  (NORKUS et al., 2005), em adição ao caráter ácido dos íons metálicos em solução (ácidos de Lewis).

Neste contexto, a síntese de compostos de coordenação empregando bases de Schiff deve criteriosamente levar em consideração as condições reacionais, a fim de minimizar a possibilidade de hidrólise das mesmas. A Figura 75 representa o mecanismo proposto neste trabalho para justificar a hidrólise das iminas aromáticas em meio ácido. Por meio do mecanismo, pode-se perceber que a concentração de íons  $H^+$  é um fator determinante para ocorrer a protonação e saída dos grupos amino, os quais ainda são protonados novamente.

Uma vez verificado qualitativamente (por meio de papel universal) um valor de pH aproximadamente igual a 6, após a mistura de todos os componentes, a abundância de prótons na solução poderá estar relacionada, além da ionização dos ácidos dipróticos, ao processo de transferência de próton. Para tanto, observa-se em todos os sistemas contendo cátions etilenodiamino na rede, interações intermoleculares do tipo  $O-H\cdots O$  e  $N-H\cdots O$ , envolvendo os ligantes **2,5-*pd*** e o íon etilenodiamino. Além disso, existem moléculas de água conectadas a vários componentes na estrutura supramolecular formada. Portanto, a transferência de prótons no processo de automontagem, pode estar relacionada à proveniência dos íons  $H^+$ , os quais irão participar da hidrólise das iminas também. Estudos teóricos tem empregado o método DFT para elucidar o processo de transferência de próton até mesmo envolvendo tautomerismo (FU, 2007).

Figura 75 : Mecanismo proposto para a hidrólise das bases de Schiff *2-bpen* e *4-bpen*



Fonte: Próprio autor, 2015.

Paralelamente, no nosso grupo de pesquisa, foram realizadas algumas sínteses envolvendo apenas os ligantes nitrogenados, adicionados a íons metálicos, a fim de favorecer a coordenação do mesmo e então depois, tentar a coordenação do ligante carboxilato. Para isso, foi realizada uma síntese partindo do ligante *4-bpen* e o cloreto de cobre (II), em solução aquosa e DMF, sendo obtidos monocristais azuis. Após realizar o pré-experimento de DRXM da amostra obtida, constatou-se que o sistema se tratava de um complexo envolvendo os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e o ligante etilenodiamina (HARVEY & LOCK, 1986); onde:  $a = 6,768$ ;  $b = 5,752$ ;  $c = 8,216 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 89,87$ ;  $\beta = 93,78$ ;  $\gamma = 90,00^\circ$ . Isto é um forte indício de que a hidrólise ocorre mesmo na ausência do ácido dicarboxílico.

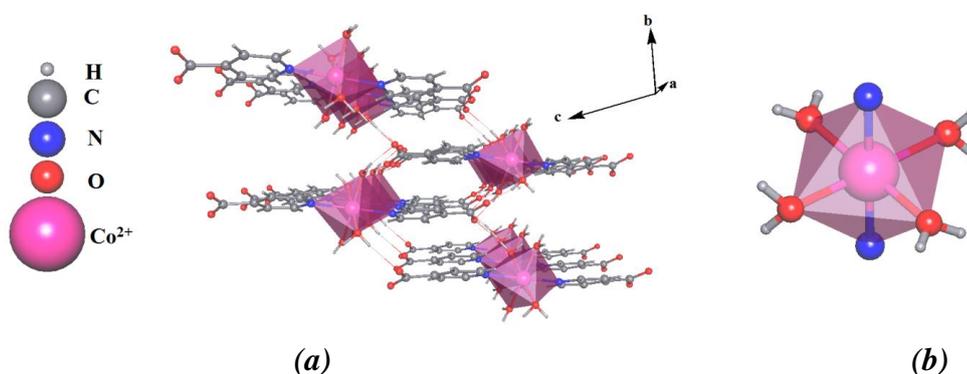
Portanto, a síntese de MOFs com ligantes mistos deve sim se beneficiar de propriedades físico-químicas de dois tipos de ligantes distintos; o que poderá gerar uma rede metalorgânica de maior diversidade funcional. Entretanto, vale ressaltar que as limitações do uso de cada um desses constituintes também serão compartilhadas e deverão receber tanta

atenção, quanto àquilo que se deseja obter. Como alternativa para a coordenação simultânea dos ligantes nitrogenados e carboxilatos, propõe-se então a redução dos ligantes imínicos. Isto pode fazer com que o poder de coordenação aumente e poderá contornar as limitações em relação à instabilidade das bases de Schiff neste tipo de síntese. Com isso, sistemas de diferentes flexibilidades são esperados (SUN *et al.*, 2001).

Paralelamente, foi observado em um trabalho no nosso grupo de pesquisa, a formação de um produto através da combinação entre o sal  $\text{CoSCN}$  e o ligante **4-bpen**; o qual, quando caracterizado, mostrou que havia ácido nicotínico. Este está coordenado ao centro metálico formando um complexo em que os grupos carboxilato do nicotinato estão totalmente desprotonados, envolvidos em ligações de hidrogênio gerando um arranjo supramolecular tridimensional (Figura 76).

Contudo, partindo-se da pureza do ligante **4-bpen** utilizado, verificou-se a formação do ácido isonicotínico no sistema. Tal fato pode estar relacionado ao fato do **4-bpen** sofrer decomposição no meio reacional e voltar aos seus reagentes de partida, neste caso, a etilenodiamina e o 4-piridilcarboxialdeído, provenientes da hidrólise do ligante imínico, Porém, além do ligante se hidrolisar e deixar os reagentes de partida no meio reacional, o aldeído ainda sofreu oxidação formando seu ácido carboxílico correspondente, o ácido isonicotínico. Para essa síntese os solventes empregados foram apenas água e DMF e o acetato de cobalto, em atmosfera oxidante.

**Figura 76:** Complexo *STA156*, arranjo e geometria



**Legenda:** (a) Arranjo supramolecular 3D do complexo *STA156*, e; (b) geometria octaédrica do centro metálico; mostrando a coordenação à quatro moléculas de água na posição equatorial e os ligantes em posição axial.

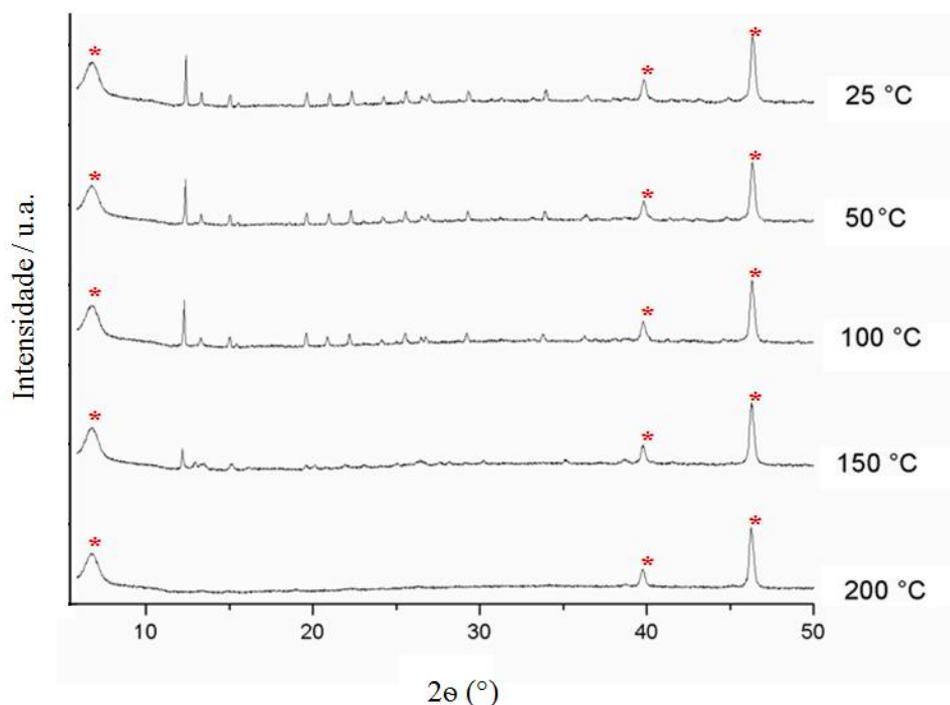
**Fonte:** Próprio autor, 2015

#### 4.2 - APLICABILIDADE DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO OBTIDOS

Neste trabalho foi possível obter sistemas químicos de relevante interesse científico, isto porque os compostos de coordenação aqui obtidos permitem expandir a ideia de “*síntese* → *caracterização*”, para “*síntese* → *caracterização* → *aplicação*”, como por exemplo, no aumento da dimensionalidade das redes metalorgânicas. Adicionalmente, as redes metalorgânicas *CoPDC2D* e *ZnPDC2D*, são bidimensionais, isoestruturais e não centrossimétricas e puderam ter sua topologia minimamente estudada, sendo caracterizadas como um tipo de rede padrão. Em relação à pilarização, ainda se torna necessário realizar estudos sobre a estabilidade estrutural desses compostos.

Em uma análise primária, foi possível realizar o experimento de difração de raios X de policristais da amostra *CoPDC2D*, utilizando um forno acoplado ao aparelho. No experimento, obtiveram-se difratogramas os quais revelaram a perda de cristalinidade do composto com o aumento da temperatura, como pode ser observado na Figura 77.

**Figura 77** - Difratograma obtido para análise de *CoPDC2D*, com aumento de temperatura



**Legenda:** Observações: os (\*) representam os picos característicos do porta-amostra.

**Fonte:** Próprio autor, 2015

Como pode se observar no difratograma da Figura 75, o perfil de cristalinidade se perde já em 200 °C; o que contrasta um pouco com o que foi publicado no trabalho original (SAHA et al., 2013), onde a fase amorfa surge acima dos 250 °C. Inclusive, no artigo de publicação, propôs-se que a perda de cristalinidade tenha ocorrido em função de uma quebra na ligação metal-oxigênio (do carboxilato), resultando na formação do produto amorfo. Por isso, na finalidade de se realizar a pilarização das camadas supermoleculares, torna-se importante então, o controle de variáveis, como temperatura, a fim de se evitar a transformação de fase.

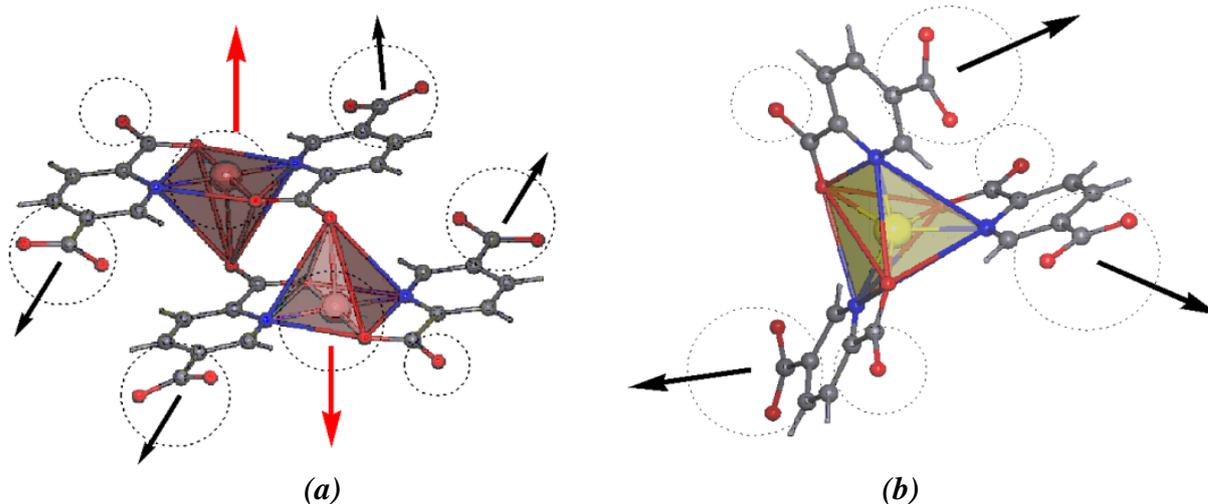
Uma busca na literatura por estudos envolvendo os compostos **CoPDC2D** e **ZnPDC2D**, traz indícios da existência de interessantes propriedades e aplicações em ótica não linear (NLO), a qual já foi previamente estudada no trabalho publicado envolvendo o composto **CoPDC2D**. Na pesquisa publicada envolvendo o composto **CoPDC2D**, verificou-se uma fraca atividade NLO. Tal resultado foi justificado devido à baixa polaridade do material. Entretanto, não se deve desprezar que o composto **CoPDC2D**:  $\{[\text{Co}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , é constituído pelo cátion  $\text{Co}^{2+}$ , que é  $d^7$ . Dessa forma, nas condições do experimento realizado (laser de comprimento de onda fundamental igual a 1064 nm), a energia incidente pode ter sido suficiente para promover transições eletrônicas, logo comprometendo a condição de transparência almejada para o tipo de material NLO-SHG. Vale ressaltar, que o composto **ZnPDC2D**:  $\{[\text{Zn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , de mesma estrutura que o composto **CoPDC2D**, é constituído pelo cátion metálico  $d^{10}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , possuindo transparência adequada àquele tipo de material. Entretanto, medidas de SHG não foram realizadas nos trabalhos publicados sobre este polímero de coordenação. Isto possibilita que neste trabalho se explore o estudo de propriedades SHG em MOFs com propriedades NLO. Ainda mais enriquecedor é o fato de que a metodologia de síntese para ambos os compostos foi de relativa simplicidade, o que corrobora para a síntese racional desse tipo de MOFs.

Por sua vez a rede metalorgânica **ZnPDC1D** se configura como sendo uma MOF que se estende unidimensionalmente, possuindo centros metálicos de geometria não muito comum ( $\text{Zn}^{2+}$  pentacoordenado). Nesta rede polimérica, observam-se sítios de ligação disponíveis nos ligantes carboxilatos e também nos centros metálicos. De forma semelhante a esta rede polimérica, os compostos de coordenação **CuPDC0D**, **MnPDC0D**, **CuPDC0Dq** e **CuPDC0Dr** também apresentam os ligantes dicarboxilatos totalmente desprotonados e existem centros metálicos insaturados, nos casos onde foram verificadas as geometrias pentacoordenadas. Esta série de complexos com o ligante **2,5-pdc** é inédita e semelhante a outra série de complexos

recentemente estudados no processo de transferência de prótons (ÇOLAK et al., 2011); o que permite um estudo comparativo do ponto de vista químico.

Em síntese, todos os compostos de coordenação inéditos que foram obtidos são potenciais em aplicações, seja na área biológica ou mesmo na engenharia de cristais, visando modificações pós-sintéticas. Trabalhos recentes reportam transformações 0D→2D (SCHOEDEL et al., 2011), 1D→2D, 2D→3D, 1D→3D ou mesmo 3D→3D', envolvendo sistemas similares (MENDES; ALMEIDA PAZ, 2015). Um exemplo de orientação e disposição dos sítios de interação está mostrado na Figura 78, onde os vetores relacionados aos potenciais sítios de ligação, seja com outro ligante ou com outro centro metálico estão evidenciados nos compostos *CuPDC0D* e *MnPDC0D*.

**Figura 78** - Representação de vetores indicando os sítios de ligação disponíveis para novas ligações



**Legenda** - (a) Sítios disponíveis para novas ligações: nos ligantes (setas em preto) e nos centros metálicos (setas em vermelho); referentes ao complexo *CuPDC0D*, e; (b) sítios disponíveis para novas ligações: nos ligantes (setas em preto); referentes complexo *MnPDC0D*. Observa-se, então, que os centros metálicos  $Mn^{2+}$  se apresentam totalmente saturados por ligantes carboxilatos. *Observações*: cinza escuro (C); cinza claro (H); vermelho (O); azul (N); vermelho ( $Cu^{2+}$ ) e amarelo ( $Mn^{2+}$ ).

**Fonte:** Próprio autor, 2015

### 4.3 - PERSPECTIVAS

Com o desenvolvimento deste trabalho, pode-se chegar a uma maior compreensão dos sistemas químicos envolvidos na síntese de MOFs. A partir das discussões levantadas aqui, pode-se propor a redução dos ligantes imínicos, isto pode fazer com que o poder de coordenação do ligante nitrogenado aumente e se evite a hidrólise do mesmo. Entretanto, as formas reduzidas variam, em relação às bases de Schiff de partida, em relação flexibilidade na coordenação. Tal fato se deve à possibilidade de rotação na ligação C-N, frente à maior rigidez da ligação C=N nas iminas.

Além disso, uma busca na literatura por estudos envolvendo os compostos *CoPDC2D* e *ZnPDC2D* (trata-se de redes metalorgânicas bidimensionais e não centrossimétricas), revelou a existência de interessantes propriedades e aplicações em ótica não linear (NLO), a qual já foi previamente estudada no trabalho publicado envolvendo o composto *CoPDC2D*, onde foi verificado uma fraca atividade NLO, que pode ser justificado devido à baixa polaridade deste material. As MOFs não centrossimétricas se diferenciam de materiais NLO orgânicos e NLO inorgânicos; sobretudo por serem capazes de induzirem arranjos não centrossimétricos de maior estabilidade, tornando-se hábeis em alinhar fortes dipolos no estado sólido, neutralizando o efeito de interações dipolo-dipolo centrossimétricas, por meio de suas fortes e direcionadas ligações coordenadas metal-ligante; o que justifica o crescente desenvolvimento da síntese racional de MOFs não centrossimétricas, valendo-se de suas características topológicas.

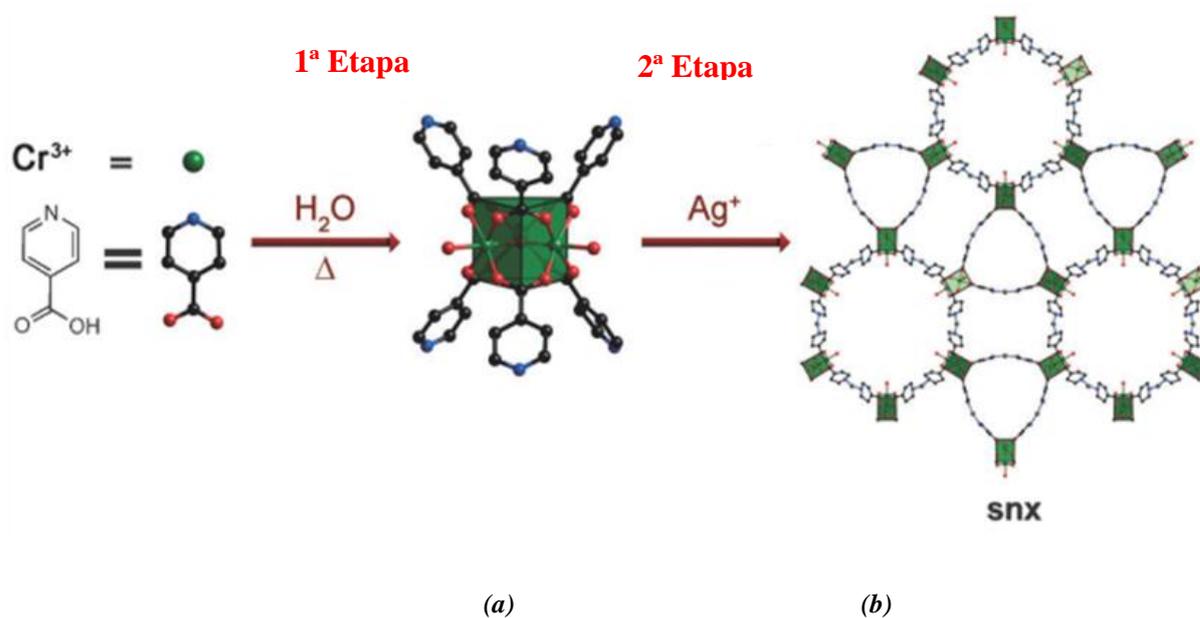
Para a obtenção de MOFs transparentes, alguns estudos focam na utilização de cátions metálicos  $d^{10}$  (por exemplo: os íons  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ ), a fim de evitar perdas ópticas indesejáveis, devido às transições eletrônicas  $d-d$  na região do visível. Vale ressaltar, que o composto *ZnPDC2D* é constituído pelo cátion metálico  $d^{10}$ ,  $Zn^{2+}$ , possuindo transparência adequada à esse tipo de sistema, sendo importante mencionar que medidas de SHG não foram realizadas nos trabalhos publicados sobre este polímero de coordenação. Isto nos possibilita explorar o estudo destas propriedades de NLO nas MOFs, principalmente no composto *ZnPDC2D*. Ainda mais enriquecedor é o fato de que a metodologia de síntese para ambos os compostos foi de relativa simplicidade, o que corrobora para a síntese racional desse tipo de MOFs. Portanto, tem-se como perspectiva, a realização de testes envolvendo a atividade em ótica não linear, no composto *ZnPDC2D*, em comparação ao dado já verificado para *CoPDC2D*.

Além disso, as redes de coordenação *CoPDC2D* e *ZnPDC2D* também poderão ser testadas como camadas de construção supermolecular; visto que possuem topologia adequada para isto, sendo considerada como uma rede do tipo padrão. Para isso, as redes serão utilizadas como blocos construtores onde poderá ser utilizado um ligante nitrogenado, de preferência rígido, que funcionará como pilar, em busca do aumento da dimensionalidade destas redes, valendo-se do quão importante são as redes 3D em termos de aplicações. Cálculos teóricos poderão ser realizados para testar a estabilidade destas redes, em relação a impregnação de moléculas, bem como da possibilidade de pilarização.

A série de complexos obtidos poderá ser utilizada em testes envolvendo atividades biológicas; uma vez que resultados promissores já foram obtidos com uma série de complexos similares. Paralelamente, no âmbito da construção de MOFs 3D; tais complexos poderão ser utilizados como blocos de construção moleculares, já que possuem em seus ligantes carboxilatos, regiões não coordenadas (grupos carboxilatos), de orientação adequada para novas ligações, neste caso com íons lantanídeo, por exemplo.

Sabe-se que os cátions metálicos monovalentes  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^+$  podem apresentar diversas geometrias no ambiente de coordenação, tais como: linear, trigonal plana, tetraédrica, dentre outras. Logo, estas espécies se tornam atrativos conectores e são considerados de grande potencial na construção de redes poliméricas; inclusive envolvendo a síntese heterobimetálica por meio de bloco de construção moleculares (SCHOEDEL et al., 2011). A Figura 79 exemplifica este processo, conhecido por “decoreção”; o qual a partir de sítios insaturação nos ligantes de um complexo mononuclear (bases de Lewis), pode-se chegar à uma rede de coordenação 2D adicionando íons  $\text{Ag}^+$  (Ácidos de Lewis macios). Dessa forma os íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^+$  mantêm um grande espaço nas formas bi ou tricoordenadas, sendo prontamente acessíveis a outras moléculas de bases de Lewis macias.

**Figura 79** -Representação esquemática do processo de decoração



**Legenda:** Neste processo ocorre aumento da dimensionalidade do sistema

**Fonte:** Adaptada de (SCHOEDEL et al., 2011)

Analogamente, pode-se presumir que os sítios de insaturação representados pelos grupos carboxilatos dos ligantes na maioria dos sistemas cristalinos obtidos neste trabalho pode contribuir para o processo de decoração, com o incremento de um novo centro metálico, a fim de aumentar a dimensionalidade das entidades de coordenação.

Para isto, pode-se ainda aproveitar-se da relativa labilidade das moléculas de água que estejam saturando os centros metálicos como por exemplo nos compostos *ZnPDC1D*, *CuPDC0D* e o cocrystal *CuPDC0Dq* e *CuPDC0Dr*. Portanto, novos estudos e sínteses utilizando estes sistemas devem ser realizados.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram reportadas a síntese e caracterização de dois ligantes nitrogenados (iminas aromáticas ou bases de Schiff aromáticas denominados: **2-bpen** e **4-bpen**). Vale ressaltar, que a estrutura cristalina do ligante **2-bpen** é inédita. Com a finalidade inicial de se obter redes metalorgânicas com ligantes mistos N- e O- doadores, a química das bases de Schiff foi discutida no escopo deste trabalho; visto que em sistemas como estes onde há presença de componentes múltiplos num ambiente de coordenação, um controle mais rigoroso de condições como o pH do meio por exemplo, se faz necessário.

Além do ligante **2-bpen**, também foram aqui reportados pela primeira vez, a síntese e descrição estrutural de cinco novos compostos de coordenação, sendo eles: a rede de coordenação 1-periódica **ZnPDC1D** e os complexos: **CuPDC0D**, **MnPDC0D**, **CuPDC0Dq** e **CuPDC0Dr**, envolvendo os íons metálicos da primeira série de transição  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ . Paralelamente, reporta-se o estudo, até então, inédito de duas redes poliméricas de coordenação, bidimensionais e isoestruturais denominadas **CoPDC2D** e **ZnPDC2D**; recentemente publicadas na literatura e que envolvem, respectivamente, os íons  $Co^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  na coordenação. Assim, dentre as várias possibilidades de metodologias sintéticas empregadas neste trabalho, utilizando o ligante carboxilato **2,5-pdc**, as que mais se destacaram foram as sínteses envolvendo a mistura lenta de solventes, acompanhada da difusão lenta por anti-solvente e a síntese solvotérmica. Por meio dessas sínteses, foi possível a obtenção de monocristais susceptíveis à medidas de difração de raios X por monocristais. Cada técnica de caracterização aqui empregada contribuiu de modo a complementar as informações coletadas. Dentre as técnicas espectroscópicas, de análise térmica e elementar; a difração de raios X por monocristais se mostrou indispensável na determinação das estruturas cristalinas. Além disso, por meio desta, pode-se estudar o ambiente de coordenação, envolvendo os NCM; ligações de hidrogênio e topologias de rede. Para isso, o pacote de programas ToposPro 4.0, se mostrou uma importante ferramenta para a descrição topológica das redes poliméricas, permitindo simplificações e uma maior compreensão das mesmas.

No presente trabalho, observou-se que o ligante **2,5-pdc** apresentou um elevado poder de coordenação, principalmente devido à formação de anéis quelato O-M-N, envolvendo o átomo de oxigênio do grupo carboxilato (O), o íon metálico (M) e o átomo de nitrogênio do anel piridínico (N), do mesmo ligante.

Foi possível observar em todos os sistemas obtidos, exceto nas redes de coordenação *CoPDC2D* e *ZnPDC2D*, os produtos de hidrólise provenientes do ligante imínico. Contudo o mecanismo para tal hidrólise foi proposto, admitindo que o principal fator responsável pela ocorrência da mesma tenha sido o pH ácido da solução final somado à presença de água como solvente. O descontrole do valor do pH nas sínteses, às vezes inevitável, pode ter sido o fator principal a ser considerado resultando na hidrólise.

É importante destacar que as redes de coordenação *CoPDC2D* e *ZnPDC2D*, apresentam os seus centros metálicos saturados pelo solvente (água). Em contrapartida, a rede de coordenação *ZnPDC1D*, apresenta um átomo de zinco em um ambiente de coordenação atípico, geometria bipirâmide de base trigonal, estando, portanto, este centro metálico coordenativamente insaturado. Por isso, a rede *ZnPDC1D* apresenta maior potencialidade de se caracterizar como MOF, do que as redes isoestruturais *CoPDC2D* e *ZnPDC2D*. Entretanto, estes compostos de coordenação devem ser submetidos a experimentos envolvendo a tentativa de inclusão de novas moléculas (como por exemplo: experimentos de adsorção), para verificar se podem ser incluídos na categoria de MOFs. A síntese das MOFs tem se tornado, por si só, um estudo complexo além das suas várias aplicações. Isto porque o processo de auto-organização na formação desses sistemas ainda não é em suma compreendido e, por isso, se constitui como a grande chave na formação de MOFs com características desejadas. Além disso, o uso de diferentes ligantes, num ambiente onde já se faz necessário o controle de condições de reação, em alguma extensão (no caso dos ligantes imínicos); dificulta ainda mais qualquer tipo de predição na formação dos novos sistemas. Por isso, os resultados e discussões apresentados neste trabalho podem servir de avaliação, orientação ou compreensão no processo de formação de novos sistemas, de mesma ou maior complexidade que estes (envolvendo componentes múltiplos, dois íons metálicos; dois tipos de ligantes orgânicos).

Assim este trabalho se mostra importante no estudo dos sistemas envolvidos no processo de automontagem de MOFs. Além disso, aqui foi discutida a importância, dos sistemas obtidos, em novos processos de auto-organização; discutindo acerca de potenciais sítios de ligação nos sistemas (ligantes carboxilatos dos complexos e sítios de insaturação nos centros metálicos). Isto pode ser utilizado na investigação daqueles sistemas em que se deseja aumentar a dimensionalidade. Complementarmente, os volumes dos poliedros de Voronoi-Dirichlet, foram determinados, como aproximação na determinação dos volumes de algumas espécies, de modo a compreender o ambiente de interação supramolecular.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AI, L. et al. Iron terephthalate metal-organic framework: Revealing the effective activation of hydrogen peroxide for the degradation of organic dye under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148-149, p. 191–200, 2014.

ALEXANDROV, E. V. et al. Underlying nets in three-periodic coordination polymers: topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database. **CrystEngComm**, 2011.

ALPAY, E.; DING, Y. Equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on hydrotalcite adsorbent. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 17, p. 3461–3474, 2000.

ALTOMARE, A. et al. EXPO2013: A kit of tools for phasing crystal structures from powder data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 4, p. 1231–1235, 2013.

BABURIN, I. A.; BLATOV, V. A. Sizes of molecules in organic crystals: The Voronoi-Dirichlet approach. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 60, n. 4, p. 447–452, 2004.

BAI, S.-Q. et al. Chelating Schiff base assisted azide-bridged Mn(II), Ni(II) and Cu(II) magnetic coordination polymers. **Dalton Transactions**, v. 41, p. 13379, 2012.

BATTEN, S. R. et al. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, v. 14, n. 9, p. 3001–3004, 2012.

BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers. **Pure Appl. Chem.**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.

BECK, C.; DALVI, S. V.; DAVE, R. N. Controlled liquid antisolvent precipitation using a rapid mixing device. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 21, p. 5669–5675, 2010.

BLAKE, A. Crystal growth and evaluation. In: **Crystal Structure Analysis**. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 2009.

BLATOV, V. A. Voronoi–dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications. **Crystallography Reviews**, 2004.

BLATOV, V. A.; KEEFFE, M. O.; PROSERPIO, D. M. Delaney-symbols in nets, polyhedra and tilings: recommended terminology. **CrystEngComm**, v. 12, n. 1, p. 44–48, 2010.

BLATOV, V. A.; PROSERPIO, D. M. Periodic-Graph Approaches in Crystal Structure Prediction. In: **Modern Methods of Crystal Structure Prediction**. [s.l: s.n.]. p. 1–28, 2010.

BLATOV, V. A.; SEREZHKIN, V. N. Order and Topology in Systems with Many Particles. **Acta Crystallographica Section A**, v. 53, n. 2, p. 144–160, mar. 1997.

BLATOV, V. A.; SHEVCHENKO, A. P.; PROSERPIO, D. M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. **Crystal Growth & Design**, v. 14, p. 3576–3586, 2014.

BLESSING, R. H. An empirical correction for absorption anisotropy. **Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography**, v. 51 ( Pt 1), p. 33–38, 1995.

BRUCE, D. W.; O'HARE, D.; WALTON, R. I. Porous materials. **Materials Science**, v. 15, p. pp.1973, 2011.

BRUNO, I. J. et al. Retrieval of crystallographically-derived molecular geometry information. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 44, p. 2133–2144, 2004.

BUSCH, D. H.; BAILAR, J. C. The Iron(II)-Methine Chromophore. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 6, p. 1137–1142, 1956.

BUSER, H. J. et al. The crystal structure of Prussian Blue:  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 11, p. 2704–2710, 1977.

CAI, Y. **Toward the Rational Design of Multifunctional Nanomaterials: Synthesis and Characterization of Functionalized Metal-Organic Frameworks**, Tese; (Doutorado em Filosofia)-Faculdade de Química e Engenharia Biomolecular, Georgia, 2013.

CHEMISTRY, INTERNACIONAL. UNION. OF PURE. AND APPLIED. Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005, **Royal Society of Chemistry 2005**.

CHENG, L. et al. A multifunctional three-dimensional uninodal eight-connected metal-organic framework based on pentanuclear cadmium subunits: New topology, fluorescent and NLO properties. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 15, p. 202–207, 2012.

CLAYDEN, J. et al. **Organic Chemistry**;: s.n.]. v. 40, 2001.

ÇOLAK, A. T. et al. Hydrogen bonding networks and proton transfer compounds of cobalt(II) and copper(II) with pyridine-2,5-dicarboxylate. **Polyhedron**, v. 30, p. 1012–1022, 2011.

COOK, T. R.; ZHENG, Y. R.; STANG, P. J. Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials; **Chemical Reviews**, 2013.

CZAJA, A. U.; TRUKHAN, N.; MULLER, U. Industrial applications of metal-organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, v. 38, n. 5, p. 1284–1293, 2009.

DELGADO-FRIEDRICH, O. et al. What do we know about three-periodic nets? **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 2533–2554, 2005.

DELGADO-FRIEDRICH, O.; O'KEEFFE, M. Crystal nets as graphs: Terminology and definitions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 2480–2485, 2005.

DELGADO-FRIEDRICH, O.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Taxonomy of periodic nets and the design of materials. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 9, n. 9, p. 1035–1043, 2007.

DENG, H. et al. Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 336, n. 2012, p. 1018–1023, 2012.

DU, M. et al. Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 7-8, p. 1282–1305, 2013.

DU, M.; JIANG, X.-J.; ZHAO, X.-J. Direction of unusual mixed-ligand metal-organic frameworks: a new type of 3-D polythreading involving 1-D and 2-D structural motifs and a

2-fold interpenetrating porous network. **Chemical communications (Cambridge, England)**, p. 5521–5523, 2005.

EBRALIDZE, I. I. et al. Structural variability in manganese(II) complexes of N,N'-bis(2-pyridinylmethylene) ethane (and propane) diamine ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, n. 13, p. 4713–4720, 2009.

ETTER, M. C. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. **Accounts of Chemical Research**, v. 23, n. 3, p. 120–126, 1990.

FARRUGIA, L. J. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI), **Journal of Applied Crystallography**, 1997. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?gl0507>>

FARRUSSENG, D. **Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage**, França, Wiley-VCW, 2011.

FEI, H.; COHEN, S. M. A robust, catalytic metal-organic framework with open 2,2'-bipyridine sites. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 50, n. 37, p. 4810–2, 2014.

FISCHER, W.; KOCH, E. Geometrical packing analysis of molecular compounds \*. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 150, n. 1-4, p. 245–260, 1979.

FU, H.; FU, A. Theoretical study on the reaction mechanism of proton transfer in alaninamide. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 818, p. 163–170, 2007.

FURUKAWA, H. et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, **Science**. v. 341, 2013.

GAO, H. et al. Synthesis and Characterization of Metal – Organic Frameworks Based on Acid Ligands, **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 15, p. 5980–5988, 2006.

GHAZZALI, M. et al. Multi-component self-assembly of molecule based materials by coordination networks and weak intermolecular synthons. **CrystEngComm**, v. 13, n. 19, p. 5813–5817, 2011.

GOELTNER, C. G.; WEISSENBERGER, M. C. Mesoporous organic polymers obtained by two-step nanocasting. **Acta Polym.**, v. 49, p. 704–709, 1998.

GUILLERM, V. et al. Discovery and introduction of a (3,18)-connected net as an ideal blueprint for the design of metal–organic frameworks. **Nature Chemistry**, v. 6, n. June, 2014a.

GUILLERM, V. et al. A supermolecular building approach for the design and construction of metal-organic frameworks. **Chemical Society reviews**, v. 43, p. 6141–6172, 2014b.

HABIB, H. A.; SANCHIZ, J.; JANIAC, C. Magnetic and luminescence properties of Cu(II), Cu(II)<sub>4</sub>O<sub>4</sub> core, and Cd(II) mixed-ligand metal-organic frameworks constructed from 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane and benzene-1,3,5-tricarboxylate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, n. 7, p. 2452–2460, 2009.

HARVEY, D. A.; LOCK, C. J. L. Dichloro(ethylenediamine)copper(II). **Acta Crystallographica Section C**, v. 42, n. 7, p. 799–801, jul. 1986.

HOLLAS, J. M. Modern Spectroscopy, 4th Edition. **Journal of Chemical Education**, v. 82, p. 43, 2005.

HORCAJADA, P. et al. Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, p. 5974–5978, 2006.

HORCAJADA, P. et al. Metal Organic Frameworks in Biomedicine. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 1232–1268, 2012.

HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, n. 15, p. 5962–5964, 1989.

HOU, C.-H.; LIU, N.-L.; HSI, H.-C. Highly porous activated carbons from resource-recovered *Leucaena leucocephala* wood as capacitive deionization electrodes. **Chemosphere**, v. 141, p. 71–79, 29 jun. 2015.

HU, M. et al. Direct carbonization of Al-based porous coordination polymer for synthesis of nanoporous carbon. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 6, p. 2864–2867, 2012.

HUH, H. S.; LEE, S. W. Unexpected formation of the cobalt-formate coordination polymer  $[\text{Co}_3(\text{HCO}_2)_6] \cdot \text{dmf}$  from  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  and 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid in  $\text{dmf-EtOH-H}_2\text{O}$ . **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 29, p. 2383–2389, 2008.

ISAEVA, V. I. et al. New metal organic framework structures based on 2,5-pyridinedicarboxylate ligands and  $\text{Zn}^{2+}$  ions. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 85, p. 462–465, 2011.

JAMES, S. L. Metal-organic frameworks. **Chemical Society reviews**, v. 32, n. February, p. 276–288, 2003.

JASUJA, H.; WALTON, K. S. Effect of catenation and basicity of pillared ligands on the water stability of MOFs. **Dalton Trans.**, v. 42, n. 43, p. 15421–15426, 2013.

JIN, J. et al. Syntheses, structures and photoelectric properties of a series of  $\text{Cd}(\text{II})/\text{Zn}(\text{II})$  coordination polymers and coordination supramolecules. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 197, p. 92–102, 2013.

KEEFFE, M. O. Crystal Nets as Graphs. [s.d.].

KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, S. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 43, p. 2334–2375, 2004.

KONDO, M. et al. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules:  $[\text{M}_2(4, 4\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (M Co, Ni, Zn). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 36, n. 16, p. 1725–1727, 1997.

KUO, P. S.; BRAVO-ABAD, J.; SOLOMON, G. S. Second-harmonic generation using 4-quasi-phases-matching in a GaAs whispering-gallery-mode microcavity. **Nature communications**, v. 5, p. 3109, 2014.

LEBEAU, B. et al. Design, Characterization, and Processing of Hybrid Organic–Inorganic Coatings with Very High Second-Order Optical Nonlinearities. **Chemistry of Materials**, v. 9, p. 1012–1020, 1997.

LEHN, J.-M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supramolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 27, n. 1, p. 89–112, 1988.

LI, Y. et al. Ultrahigh gas storage both at low and high pressures in KOH-activated carbonized porous aromatic frameworks. **Scientific reports**, v. 3, p. 2420, 2013.

LI, Y.; FU, Z.-Y.; SU, B.-L. Hierarchically Structured Porous Materials for Energy Conversion and Storage. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 22, p. 4634–4667, 2012.

LI, Y.; YU, J. New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 14, p. 7268–7316, 2014.

LIU, B. et al. Metal-organic framework as a template for porous carbon synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 16, p. 5390–5391, 2008.

LIU, Y. et al. 4-Connected metal-organic assemblies mediated via heterochelation and bridging of single metal ions: Kagome lattice and the M6L 12 octahedron. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 7266–7267, 2005.

LLABRÉS I XAMENA, F. X. et al. MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF. **Journal of Catalysis**, v. 250, n. 2, p. 294–298, 2007.

LLANO-TOMÉ, F. et al. Cu<sup>II</sup>–PDC-bpe frameworks (PDC = 2,5-pyridinedicarboxylate, bpe = 1,2-di(4-pyridyl)ethylene): mapping of herringbone-type structures. **CrystEngComm**, v. 16, n. 37, p. 8726, 2014.

LU, A.-H.; HAO, G.-P. Porous materials for carbon dioxide capture. **Annual Reports Section “A” (Inorganic Chemistry)**, v. 109, n. 0, p. 484–503, 2013.

LU, J. Y. Crystal engineering of Cu-containing metal-organic coordination polymers under hydrothermal conditions; **Coordination Chemistry Reviews**, 2003a.

LU, J. Y. Crystal engineering of Cu-containing metal-organic coordination polymers under hydrothermal conditions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 246, p. 327–347, 2003b.

MACRAE, C. F. et al. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures, **Journal of Applied Crystallography**, 2006.

MAHMOUDI, G.; MORSALI, A.; ZELLER, M. Mercury(II) bromide/iodide coordination polymers by self-assembly of a long flexible Schiff base ligand. **Solid State Sciences**, v. 10, p. 283–290, 2008.

MAKIURA, R. et al. Surface nano-architecture of a metal-organic framework, **Nature materials**, 2010.

MARCH, R.; HOFF, V. Applications of Graph Theory in Chemistry. p. 334–343, 1985.

MASSASSO, G. et al. Iodine Capture by Hofmann-Type Clathrate NiII(pz)[NiII(CN)4]. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 9, p. 4269–4271, 2014.

MCCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts(IUPAC Recommendations 2001), **Pure and Applied Chemistry**, 2001.

MENDES, R. F.; ALMEIDA PAZ, F. A. Transforming Metal-Organic Frameworks Into Functional Materials. **Inorg. Chem. Front.**, p. -, 2015.

MICERA, G.; GARRIBBA, E. The Effect of Trigonal Bipyramidal Distortion of Pentacoordinate VIVO<sub>2</sub><sup>+</sup> Species on their Structural, Electronic and Spectroscopic Parameters. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2011, n. 25, p. 3768–3780, 2011.

MILLER, S. J.; KOROS, W. J.; VU, D. Q. From Zeolites to Porous MOF Materials - The 40th Anniversary of International Zeolite Conference, **Proceedings of the 15th International Zeolite Conference**. [s.l: s.n.]. v. 170

NORKUS, E. et al. Interaction of pyridine-2,5-dicarboxylic acid with heavy metal ions in aqueous solutions. **Heteroatom Chemistry**, v. 16, n. 4, p. 285–291, 2005.

O'KEEFFE, M. et al. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, p. 1782–1789, 2008.

O'KEEFFE, M. Aspects of crystal structure prediction: some successes and some difficulties. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 12, n. 30, p. 8580–8583, 2010.

OCKWIG, N. W. et al. Reticular chemistry: Occurrence and taxonomy of nets and grammar for the design of frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 38, n. 3, p. 176–182, 2005.

OSHIMA, S. et al. Ion-pair extraction behavior of divalent transition metal cations as charged complexes with N,N'-bis(2-pyridylmethylidene)-1,2-diiminoethane and its analogues. **Analytica Chimica Acta**, v. 441, p. 157–164, 2001.

PERESYPKINA, E. Molecular coordination numbers in crystal structures of organic compounds. **Acta Crystallographica Section B**, v. 56, n. 3, p. 501–511, jun. 2000.

PERRY, J. J.; PERMAN, J. A.; ZAWOROTKO, M. J. Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks. **Chemical Society reviews**, v. 38, p. 1400–1417, 2009.

PIDKO, E. A.; HENSEN, E. J. M.; VAN SANTEN, R. A. Self-organization of extraframework cations in zeolites. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 468, n. 2143, p. 2070–2086, 25 maio 2012.

PINTADO, S.; GOBERNA-FERRO, S.; ESCUDERO-ADA, E. C. Fast and Persistent Electrocatalytic Water Oxidation by Co – Fe Prussian Blue Coordination Polymers. **Journal of American Chemical Society**, v. 135, p. 13270–13273, 2013.

POWELL, HM AND RAYNER, J. Clathrate compound formed by benzene with an ammonia-nickel cyanide complex. **Nature**, v. 163, p. 566–567, 1949.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **The role of carbon materials in heterogeneous catalysis** Carbon, 1998.

ROSI, N. L. et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. **Science (New York, N.Y.)**, v. 300, p. 1127–1129, 2003.

SAHA, R. et al. Transformation of a mother crystal to a daughter crystal through amorphous phase: De-assembly of coordination helices upon heating and re-assembly through aquation. **Crystal Growth and Design**, v. 13, p. 2135–2142, 2013.

SCHOEDEL, A. et al. Network Diversity through Decoration of Trigonal-Prismatic Nodes: Two-Step Crystal Engineering of Cationic Metal–Organic Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 48, p. 11421–11424, 2011.

SHELDRICK, G. SHELX-97: Programs for crystal structure analysis. **Göttingen, Germany**, 1997.

SILEO, E. E. et al. Structure and thermal reactivity of Zn(II) salts of isocinchomeric acid (2,5-pyridinedicarboxylic acid). **Structural Chemistry**, v. 19, p. 651–657, 2008.

SOARES-SANTOS, P. C. R. et al. Photoluminescent 3D lanthanide-organic frameworks with 2,5- pyridinedicarboxylic and 1,4-phenylenediacetic acids. **Crystal Growth and Design**, v. 8, p. 2505–2516, 2008.

STAVILA, V.; TALIN, A A; ALLENDORF, M. D. MOF-based electronic and opto-electronic devices. **Chemical Society reviews**, p. 5994–6010, 2014.

SUN, D. et al. Syntheses, Topological Structures, and Photoluminescences of Six New Zn(II) Coordination Polymers Based on Mixed Tripodal Imidazole Ligand and Varied Polycarboxylates. **Crystal Growth & Design**, v. 13, n. 3, p. 1277–1289, 2013.

SUN, W.-Y. et al. Construction and Characterization of Organic-Inorganic Hybridized Molecules with Infinite 2D Grid Network and 1D Zigzag Chain Structures. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2001, n. 7, p. 1855–1861, 2001.

TSYNTSARSKI, B. et al. Activated carbons from waste biomass and low rank coals as catalyst supports for hydrogen production by methanol decomposition. **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 139–147, set. 2015.

WANG, Y. T. et al. A solvothermally in situ generated mixed-ligand approach for NLO-active metal-organic framework materials. **Inorganic Chemistry**, v. 44, p. 4148–4150, 2005.

WEBOFSCIENCE™; Disponível em: < <http://apps.webofknowledge.com/> >. Acesso em: 02/09/2015.

WELLS, A. F. (ALEXANDER F. **Three-dimensional nets and polyhedra / A.F. Wells**. New York: Wiley, 1977.

WELLS, F. A. Further Studies of Three-dimensional Nets. **ACA Monograph No. 8, American Crystallographic Association**, 1979.

XIANG, S.-C. et al. Rationally tuned micropores within enantiopure metal-organic frameworks for highly selective separation of acetylene and ethylene. **Nature communications**, v. 2, p. 204, 2011.

XIAO, D. et al. A 3D interpenetrated rutile coordination framework formed by dinuclear cadmium clusters and 4,4'-sulfonyldibenzoate. **Solid State Sciences**, v. 13, p. 1573–1578, 2011.

YAGHI, O. M.; LI, G.; GROU, T. L. Preparation of Single Crystals of Coordination Solids in Silica Gels: Synthesis and Structure of  $\text{CuII}(1,4\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH}_2)_4$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 117, n. 2, p. 256–260, 1995.

YAGHI, O. M.; LI, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, p. 10401–10402, 1995.

YANG, J. et al. Methyl modified MOF-5: a water stable hydrogen storage material. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 47, n. 18, p. 5244–5246, 2011.

ZHANG, M.; BOSCH, M.; ZHOU, H. Rational design of metal – organic frameworks with anticipated porosities and functionalities †. p. 4069–4083, 2014.

ZHANG, X. et al. Synthesis, structural characterization and magnetic property of metal 2,5-pyridine dicarboxylate complex. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 8, p. 22–26, 2005.

ZHANG, X. et al. Study of H-@b-zeolite supported Rh catalyst by inverse gas chromatography. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, n. 3, p. 579–586, 2008.

ZHU, J.; MENG, X.; XIAO, F. Mesoporous zeolites as efficient catalysts for oil refining and natural gas conversion, **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, 2013.