

Universidade Federal de Juiz de Fora  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Mestrado em Química

Formação de Redes Metal-Orgânicas  
Porosas a Partir da Combinação de Ácidos  
Carboxílicos e Metais da 1ª Série de  
Transição

Felipe Mageste Scaldini

Juiz de Fora

2013

# Formação de Redes Metal-Orgânicas Porosas a Partir da Combinação de Ácidos Carboxílicos e Metais da 1ª Série de Transição

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração Química Inorgânica, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Mestrando: Felipe Mageste Scaldini

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Flávia Cavalieri Machado

Juiz de Fora

2013

“Viver é enfrentar um problema atrás do outro.  
O modo como você o encara é que faz a diferença”

*Benjamin Franklin*

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
que sempre estiveram ao meu lado.*

*Ao meu querido avô Zezinho e minha querida tia Rita.*

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus, porque ele foi o mais chamado durante todos os momentos de dificuldade.

Agradeço a Professora Doutora Flávia Cavalieri Machado, pela orientação, pela confiança, pelo apoio e pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa. Agradeço também pelos bons momentos vividos fora e dentro do laboratório durante esses últimos anos, pelas gargalhadas, pelas conversas, pelos cafezinhos e por todos os momentos de descontração.

Agradeço também o Professor Doutor José Eugênio de Jesus Cardoso Graúdo, que foi o meu primeiro orientador, ainda durante a iniciação científica.

Agradeço aos amigos do laboratório 5b. Agradeço a Charlane, que mesmo durante grande parte do mestrado já não estava mais no laboratório, mas sempre estava presente pelo telefone e muito me ajudou. Devo grande parte do trabalho a você Charlane, pelas medidas de raios X, agradeço também pela amizade que criamos, pelas conversas, gargalhadas, conselhos, discussões científicas e todos os momentos de descontração. A amiga Elgte, que sempre me deu (bons) choques de realidade, por conseguir abrigo em BH pra mim quando precisei mesmo estando aqui JF e claro pelos muitos conselhos e conversas. Ao amigo Lippy, pelos conselhos, opiniões e pelas medidas de TG que foram muito importantes e pelos momentos de descontração no laboratório. Aos amigos Anderson e Naiara (palhacita) com quem sempre pude contar nas mais malucas e constrangedoras situações fora e dentro da faculdade e pelas palhaçadas que fizemos juntos. A amiga Lívia, pelos momentos de aperto que passamos juntos durante as disciplinas, pelos conselhos, pelas conversas muito divertidas e por me ajudar em situações críticas. Agradeço também o grande amigo e irmão Victor, que puxou muito minha orelha, que me fez ri de suas piadas nem tão engraçadas, pelas discussões científicas e por se mostrar um companheiro pra qualquer hora, dentro e fora da faculdade.

Ao Labcri (UFMG), pela infra-estrutura disponibilizada para as medidas de difração de raios X por monocristal.

À Professora Maria Irene Yoshida (UFMG) pelas análises térmicas.

Ao Professor Rochel Montero Lago (UFMG) pela medida BET.

Aos amigos da graduação que fizeram essa caminhada ao meu lado: Rita, Ângela, Willian, Rafael, Ionny, Verônica, Paola, Samira, Renatinha e Carla.

Aos amigos da química: Fábio, Celso, Bianca, Camila, Willian, Angelina, Lígia, Bob, Betinho, Harlem, Vanessa, Márcia, Weberton, Maria Clara, Gílson, Bruna, Antônio, Arthur, Diego, Lucas, Léo, Eduardo, Patrícia, Marculino, Tatiane, Joana, Taís Douglas e todos os que fizeram parte desta etapa.

Aos professores Emanuel, Rosana, Luiz Fernando, Renata, Mauro, Marcone, Hélio, Ana Paula, Geovani, Aloísio. Aos técnicos de laboratório Alice, Serginho, Gedair, Fernando, Mariangela e as secretárias Maria e Simone.

A minha família, em especial aos meus pais Helena e Luiz, pelo amor, carinho compreensão e por tudo que fizeram por mim. Serei grato por toda a minha vida. Amo vocês.

À Universidade Federal de Juiz de Fora e aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG.

## Resumo

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de oito compostos de coordenação,  $[\text{Zn}(\text{PYA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**1**),  $[\text{Mn}(\text{PYA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**2**),  $\{[\text{Co}(2,5\text{PDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**),  $[\text{Mn}(2,5\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**4**),  $[\text{Ni}(2,3\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**5**),  $\{[\text{Cu}(3,4\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMSO}\}_n$  (**6**),  $\{[\text{Co}(3,4\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})\}_n$  (**7**) e  $\{[\text{Cu}_2(3,4\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\}_n$  (**8**) contendo ligantes da família dos ácidos piridinodicarboxílicos, que são N-, O- doadores e podem proporcionar modos de coordenação interessantes frente aos íons metálicos da 1ª série de transição selecionados para o trabalho ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ). Os ligantes utilizados foram os ácidos 2,3 piridinodicarboxílico (2,3H<sub>2</sub>PDC), 2,5 piridinodicarboxílico (2,5H<sub>2</sub>PDC), 3,4 piridinodicarboxílico (3,4H<sub>2</sub>PDC), trans-3-(piridil)-acrílico (HPYA) e 3-(2-tienil)acrílico (HTA). Dos oito compostos descritos neste trabalho, apenas três são inéditos. Os compostos inéditos, (**6**), (**7**) e (**8**) foram caracterizados por análise elementar, análise térmica (TG e DTA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho, e difração de raios X por monocristal. Nesses três compostos, em acordo com os dados espectroscópicos, a difração de raios X por monocristal mostrou que os ligantes se apresentam na forma parcialmente desprotonada e além disso, observou-se a formação de redes poliméricas. Em todos os casos, os arranjos supramoleculares são formados por ligações de hidrogênio. Todos os compostos apresentam o metal central em geometria octaédrica, com exceção do composto (**8**) que mostra dois centros de Cu(II), sendo um em geometria octaédrica e outro como pirâmide de base quadrada. Foi feita também a descrição topológica das redes poliméricas formadas, com auxílio do programa TOPOS.

Dentre os compostos apresentados neste trabalho, apenas os compostos (**4**) e (**5**) não formam cadeias ou redes poliméricas. O teste de capacidade de adsorção de gás para o composto polimérico (**6**) foi feito através das isotermas de N<sub>2</sub>, utilizando o método BET.

Palavras-chave: Polímeros de Coordenação, Química Supramolecular, Adsorção de Gases.

## Abstract

This work describes the synthesis and characterization of eight coordination compounds,  $[\text{Zn}(\text{PYA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**1**),  $[\text{Mn}(\text{PYA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**2**),  $\{[\text{Co}(2,5\text{PDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**),  $[\text{Mn}(2,5\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**4**),  $[\text{Ni}(2,3\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**5**),  $\{[\text{Cu}(3,4\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMSO}\}_n$  (**6**),  $\{[\text{Co}(3,4\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})\}_n$  (**7**) and  $\{[\text{Cu}_2(3,4\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\}_n$  (**8**) containing N-,O-donor ligands from pyridinedicarboxylic acids family that can provide interesting coordination modes toward the first row transition metal ions ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ). 2,3 pyridinedicarboxylic (2,3H<sub>2</sub>PDC), 2,5 pyridinedicarboxylic (2,5H<sub>2</sub>PDC), 3,4 pyridinedicarboxylic (3,4H<sub>2</sub>PDC), trans-3-(pyridyl)-acrylic (HPYA) and 3-(2-thienyl)acrylic acid (HTA) were used as ligands. Among the eight compounds described in this work, only three are unpublished. The novel compounds, (**6**), (**7**) and (**8**) were characterized by elemental analysis, thermal analysis (TG and DTA), infrared vibrational spectroscopy, and single crystal X-ray diffraction analysis. In these three compounds, in accordance with the spectroscopic data, single crystal X-ray diffraction analysis showed that the ligands are present in partially deprotonated form and furthermore, the formation of polymeric networks was observed. In all cases, supramolecular arrangements are formed by hydrogen bonds. All compounds show the metal center in octahedral geometry, except compound (**8**) that has two Cu (II) centers; one in octahedral geometry and other in a square pyramidal geometry. A topological description was also made for the polymeric networks formed, supported by the software TOPOS.

Among all compounds presented in this work, only compounds (**4**) and (**5**) do not form polymeric chains or networks. The gas adsorption capacity test was realized for the polymeric compound (**6**), through N<sub>2</sub> isothermal, using BET method.

Key-words: Coordination Polymer, Supramolecular Chemistry, Gas Adsorption.

## Listas de Figuras

Figura 1: Representação dos tipos de agregados, hóspede-hospedeiro (a) e clatrato (b).....	2
Figura 2: Representação esquemática da formação de polímeros de coordenação, citada por Robin em 2006. (a) rede unidimensional (1D), (b) rede bidimensional (2D) e (c) rede tridimensional (3D).....	3
Figura 3: Estrutura de um polímero supramolecular (SP).....	4
Figura 4: Representação esquemática de uma rede polimérica simplificada mostrando os nós e espaçadores.....	5
Figura 5: Representação das topologias (a) (6,3) através da notação de Wells e (b) (4 <sup>1</sup> ·8 <sup>2</sup> ) através do símbolo de Schlafli.....	6
Figura 6: Pesquisas em relação às aplicações dos polímeros de coordenação.....	7
Figura 7: Representação dos processos de fisissorção(a) e quimissorção (b).....	8
Figura 8: Tipos de isotermas conhecidas.....	9
Figura 9: 1) Estrutura cristalina do composto [Cu <sub>3</sub> (TMA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> (TMA = benzeno-1,3,5-tricarboxilato; 2) Exemplos de estruturas de MOFs estudadas como adsorvedoras de hidrogênio: a) MOF-177, Zn <sub>4</sub> O(CEL) <sub>2</sub> (CEL = benzeno-1,3,5-tribenzoato), b) IRMOF-8, Zn <sub>4</sub> O(NDC) <sub>3</sub> (NDC = naftaleno-2,6-dicarboxilato), c) MIL-53, M(OH)(bdc) (M = Al <sup>3+</sup> ou Cr <sup>3+</sup> bdc = ácido 1,4-benzenodicarboxílico) e d) Zn <sub>2</sub> (BDC) <sub>2</sub> (dabco) (dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano).....	10
Figura 10: a) MOF-200, Zn <sub>4</sub> O(CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (BBC), BBC = 4,4',4''-(benzeno-1,3,5-triil-tris(benzeno-4,1-dill)) tribenzoato; b) arranjo 3D do composto [Zn <sub>2</sub> K <sub>3</sub> (BTB) <sub>2</sub> (HCOO)(DMF) <sub>3</sub> ](DMF) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , folhas 2D interpenetradas (BTB = 1,3,5-tribenzoato DMF = N,N'-dimetilformamida).....	11
Figura 11: Modos de coordenação do ânion carboxilato.....	12
Figura 12: modos de coordenação para o ácido 3,4-piridinodicarboxílico reportados na literatura.....	13

Figura 13: Fórmula estrutural para os ácidos (a) trans-3-(piridil)-acrílico(HPYA), (b) 2,5-piridinodicarboxílico(2,5H <sub>2</sub> PDC), (c) 3,4-piridinodicarboxílico(3,4H <sub>2</sub> PDC), (d) 2,3-piridinodicarboxílico(2,3H <sub>2</sub> PDC) ou quinolínico e (e) 3-(2-tienil)acrílico (HTA).....	14
Figura 14: Ilustração do ambiente de coordenação de alguns metais de transição e os metais mais comuns de cada um deles.....	16
Figura 15: Rampa de aquecimento para a síntese do complexo (2).....	20
Figura 16: Curva termogravimétrica (TGA e DTA) para o complexo (6).....	27
Figura 17: Curva termogravimétrica (TGA e DTA) para o complexo (7).....	28
Figura 18: Curva termogravimétrica (TGA e DTA) para o complexo (8).....	29
Figura 19: Espectros IV do ácido 3,4-piridinodicarboxílico (3,4H <sub>2</sub> PDC) e do complexo (3).....	31
Figura 20: Espectros IV dos ácidos trans-3-(piridil)-acrílico, 3,4-piridinodicarboxílico (3,4H <sub>2</sub> PDC) e do complexo (7).....	32
Figura 21: Espectros IV dos ácidos 3-(2-tienil)acrílico (HTA), 3,4-piridinodicarboxílico (3,4H <sub>2</sub> PDC) e do complexo (7).....	34
Figura 22: Representação ORTEP da unidade assimétrica do complexo (1).....	38
Figura 23: Visualização ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> da estrutura exibindo o polímero de coordenação unidimensional para o complexo (1).....	38
Figura 24: Visualização da estrutura supramolecular 3D e das ligações de hidrogênios no plano cristalográfico <i>bc</i> para o complexo (1).....	39
Figura 25: Representação da estrutura cristalino do complexo (2). Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.....	40
Figura 26: Representação do ambiente de coordenação dos dois sítios de Mn(II) cristalograficamente independentes para o complexo (2) .....	41
Figura 27: Visualização da estrutura do complexo (3) exibindo o polímero de coordenação bidimensional no plano cristalográfico <i>ac</i> . Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.....	42

Figura 28: Visualização esquemática mostrando a rede 4-conectada para o complexo (2).....	43
Figura 29: Representação ORTEP da unidade assimétrica do complexo (3).....	44
Figura 30: Visualização da estrutura do complexo (3) exibindo (a) polímero de coordenação bidimensional no plano cristalográfico <i>ab</i> e (b) cadeia 1D na forma de zig-zag que se estende ao longo do eixo <i>b</i> . Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.....	45
Figura 31: Visualização esquemática mostrando a rede 6-conectada para o complexo (3).....	46
Figura 32: Visualização da estrutura do complexo (3) exibindo (a) ligações de hidrogênio formadas no plano cristalográfico <i>ab</i> e (b) formação de estrutura supramolecular 3D.....	47
Figura 33: Representação da estrutura cristalino do complexo (4).....	48
Figura 34: Visualização da estrutura supramolecular 3D formada para o complexo (4).....	49
Figura 35: Interações de hidrogênio formadas no complexo (4).....	49
Figura 36: Representação da estrutura cristalino do complexo (5).....	50
Figura 37: Visualização da estrutura supramolecular 3D formada para o complexo (5).....	51
Figura 38: Representação da ligação de hidrogênio intramolecular formada no complexo (5).....	52
Figura 39: Representação da estrutura cristalino do complexo (6). Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.....	53
Figura 40: Visualização da estrutura do complexo (6) exibindo o polímero de coordenação bidimensional no plano cristalográfico <i>ab</i> . Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.....	54

Figura 41: Visualização esquemática mostrando a rede 4-conectada simplificada para o complexo (6).....	55
Figura 42: Visualização da estrutura do complexo (6) exibindo (a) ligações de hidrogênio formadas no plano cristalográfico <i>ac</i> e (b) formação de estrutura supramolecular 3D.....	56
Figura 43: Representação da estrutura cristalina para o complexo (7). Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.....	58
Figura 44: Visualização da estrutura do complexo (7) exibindo o polímero de coordenação bidimensional no plano cristalográfico <i>BC</i> . Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.....	59
Figura 45: Visualização esquemática mostrando a rede 4-conectada simplificada para o complexo (7).....	60
Figura 46: Visualização da estrutura do complexo (7) exibindo (a) ligações de hidrogênio formadas no plano cristalográfico <i>bc</i> e (b) formação de estrutura supramolecular 3D.....	61
Figura 47: Interações de hidrogênio formadas no complexo (7) entre ligantes <i>aqua</i> , grupo carboxilato e águas de cristalização.....	62
Figura 48: Estrutura cristalina para o complexo (8).....	64
Figura 49: Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> à 77 K para o complexo (6) , onde a linha e os pontos pretos representam a adsorção e a linha vermelha e os pontos vermelhos a dessorção.....	65
Figura 50: Representação esquemática da formação de canais para o polímero de Er(III), com a molécula de DMF (esquerda) e visão sem a molécula de DMF (direita).....	66
Figura 51: Estrutura bidimensional para o complexo (6) sem a presença de moléculas de DMSO. Os hidrogênios e as moléculas de DMSO foram omitidos para melhor visualização.....	67

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Classificação dos poros.....	7
Tabela 2: Estiramentos simétricos e assimétricos para o 3,4H <sub>2</sub> PDC, Na <sub>2</sub> PDC e os complexos (6), (7) e (8). (em cm <sup>-1</sup> ).....	30
Tabela 3: Frequências de vibração e tentativa de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em cm <sup>-1</sup> ).....	34
Tabela 4: Dados cristalográficos dos complexos (1), (2), (3) e (4).....	36
Tabela 5: Dados cristalográficos dos complexos (5), (6), (7) e (8).....	37
Tabela 6: seleção de parâmetros geométricos para o complexo $\{[Cu(Hpdc)_2(H_2O)_2] \cdot dms\}_n$ (6).....	57
Tabela 7: seleção de parâmetros geométricos para o complexo $\{[Co(Hpdc)_2(H_2O)_2] \cdot (H_2O) \cdot (dms)\}_n$ (7).....	63

## Lista de Esquemas

Esquema 1: Representação da síntese do complexo (1).....	18
Esquema 2: Representação da síntese do complexo (2).....	19
Esquema 3: Representação da síntese do complexo (3).....	20
Esquema 4: Representação da síntese do complexo (4).....	21
Esquema 5: Representação da síntese do complexo (5).....	21
Esquema 6: Representação da síntese do complexo (6).....	22
Esquema 7: Representação da síntese do complexo (7).....	23
Esquema 8: Representação da síntese do complexo (8).....	23

## Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

BET = Brunauer, Emmett e Teller

BDDT = Brunauer, Deming, Deming e Teller,

M = metal do bloco *d*

DMSO = dimetilsulfóxido, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO

DMF = dimetilformamida, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCOH

2,3H<sub>2</sub>PDC = ácido 2,3-piridinodicarboxílico

2,5H<sub>2</sub>PDC = ácido 2,3-piridinodicarboxílico

3,4H<sub>2</sub>PDC = ácido 2,3-piridinodicarboxílico

HPYA = ácido trans-3-(piridil)-acrílico

HTA = ácido 3-(2-tienil)acrílico

EtOH = etanol

NaOH = hidróxido de sódio

TMA = benzeno-1,3,5-tricarboxilato

CEL = benzeno-1,3,5-tribenzoato

NDC = naftaleno-2,6-dicarboxilato

bdc = ácido 1,4-benzenodicarboxílico

dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano)

BBC = 4,4',4''-(benzeno-1,3,5-triil-tris(benzeno-4,1-dill)) tribenzoato

BTB = 1,3,5-tribenzoato

CHN = análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

SP = polímeros supramoleculares

MOF = metal organic framework

TG = análise termogravimétrica

DTA = análise térmica diferencial

IV = infravermelho

$\nu$  = modo de estiramento

$\nu_{as}$  = estiramento assimétrico

$\nu_s$  = estiramento simétrico

P/Po = pressão relativa

$\delta$  = deformação

f = fraca

m = média

F = forte

R = coeficiente de correlação

wR = coeficiente de correlação ponderado

S = qualidade do ajuste

1D = unidimensional

2D = bidimensional

3D = tridimensional

## Sumário

<b>1- INTRODUÇÃO</b> .....	2
1.1-QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.....	2
1.2-PROPRIEDADES POROSAS DE POLÍMEROS.....	6
1.3-LIGANTES N-, O- DOADORES.....	11
1.4-METAIS.....	14
1.5- OBJETIVOS.....	16
<b>2-PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	18
2.1-SÍNTESE DOS COMPLEXOS.....	18
2.2-SÍNTESES COM O ÁCIDO TRANS-3-(3-PIRIDIL)ACRÍLICO (HPYA).....	18
2.2.1-Síntese do complexo $[Zn(PYA)_2(H_2O)_2]_n$ ( <b>1</b> ).....	18
2.2.2-Síntese do complexo $\{[Mn(PYA)_2(H_2O)_2]\}_n$ ( <b>2</b> ).....	19
2.3-SÍNTESES COM O ÁCIDO 2,5-PIRIDINODICARBOXÍLICO (2,5H <sub>2</sub> PDC).....	19
2.3.1-Síntese do complexo $\{[Co(2,5PDC)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ ( <b>3</b> ).....	19
2.3.2-Síntese do complexo $[Mn(2,5HPDC)_2(H_2O)_2]$ ( <b>4</b> ).....	21
2.4-SÍNTESE COM O ÁCIDO 2,3-PIRIDINODICARBOXÍLICO (2,3H <sub>2</sub> PDC).....	21
2.4.1-Síntese do complexo $[Ni(2,3HPDC)_2(H_2O)_2]$ ( <b>5</b> ).....	21
2.5-SÍNTESES COM O ÁCIDO 3,4-PIRIDINODICARBOXÍLICO (3,4H <sub>2</sub> PDC).....	22
2.5.1-Síntese do complexo $\{[Cu(3,4HPDC)_2(H_2O)_2] \cdot DMSO\}_n$ ( <b>6</b> ).....	22

2.5.2-Síntese do complexo $\{[\text{Co}(3,4\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})\}_n$ (7).....	22
2.5.3-Síntese do complexo $\{[\text{Cu}_2(3,4\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\}_n$ (8).....	23
2.6-MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	24
<b>3-RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>26</b>
3.1-ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	26
3.2-ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	29
3.3-DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR MONOCRISTAL.....	35
3.3.1-Composto $[\text{Zn}(\text{PYA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1).....	35
3.3.2- Composto $\{[\text{Mn}(\text{PYA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (2).....	39
3.3.3-Composto $\{[\text{Co}(2,5\text{PDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (3).....	45
3.3.4-Composto $[\text{Mn}(2,5\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (4).....	47
3.3.5-Composto $[\text{Ni}(2,3\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5).....	50
3.3.6-Composto $\{[\text{Cu}(3,4\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMSO}\}_n$ (6).....	52
3.3.7-Composto $\{[\text{Co}(3,4\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})\}_n$ (7).....	57
3.3.8-Composto $\{[\text{Cu}_2(3,4\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\}_n$ (8).....	63
3.4-CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (BET).....	64
<b>4-CONCLUSÕES.....</b>	<b>69</b>
<b>5-REFERÊNCIAS.....</b>	<b>72</b>
APÊNDICE.....	76



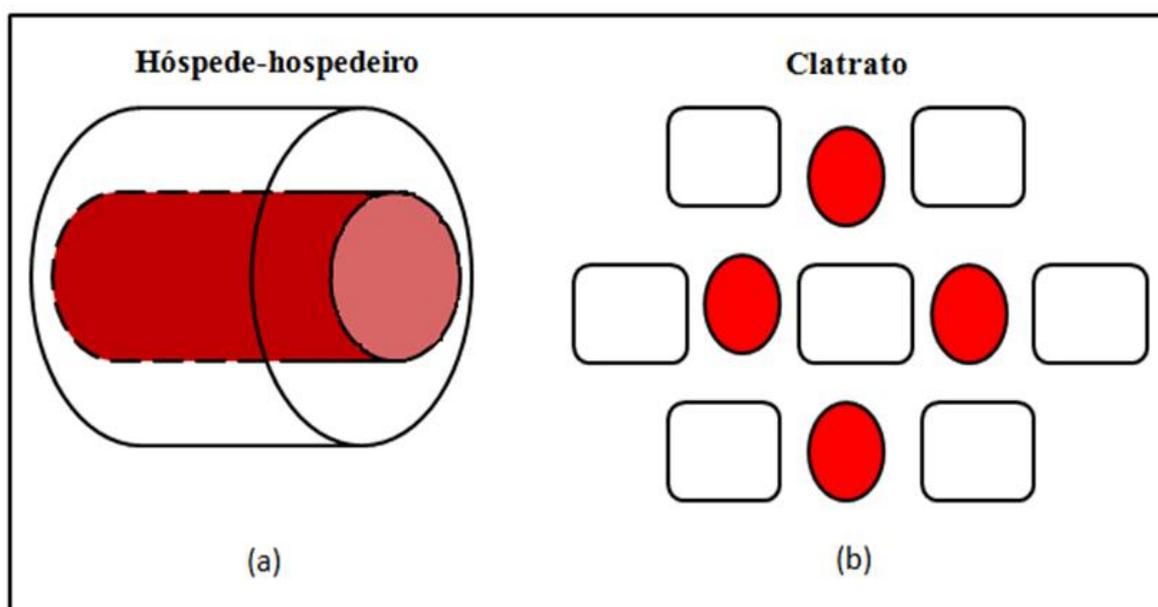
# Capítulo 1

## Introdução

## 1-Introdução

### 1.1-Química Supramolecular

A química supramolecular ainda é uma área relativamente nova, o que significa que é bastante difícil definir o que exatamente ela abrange. A química supramolecular foi definida em 1987 por Jean-Marie Lehn como “a química além da molécula”. É mais conhecida também como a química das ligações não covalentes. Supramoléculas, tem significado amplo: são agregados em que um número de componentes (de um ou mais tipo) se reúnem espontaneamente para formar uma entidade mais ampla, com propriedades derivadas de seus componentes. Estes agregados podem ser do tipo hóspede-hospedeiro, em que uma molécula se encapsula na cavidade de uma outra, ou do tipo clatrato, na qual a molécula convidada é aprisionada na rede cristalina do hospedeiro.<sup>1</sup>

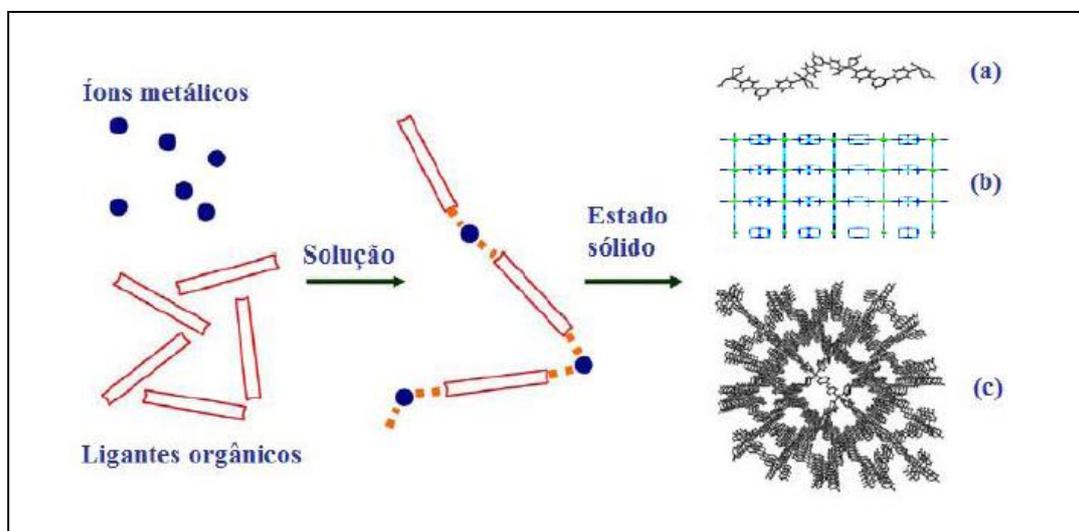


**Figura 1: Representação dos tipos de agregados, hóspede-hospedeiro (a) e clatrato (b).**

A química supramolecular tem se destacado pelo grande crescimento e pelo rápido avanço em se obter novas estruturas auto-organizadas. A auto-organização é resultado de uma grande especificidade das interações intermoleculares nos compostos supramoleculares. Dentre as interações não covalentes "fracas", que podem estar presentes em um determinado sistema, destacam-se as interações  $\pi$ - $\pi$ , van der Waals e

as ligações de hidrogênio ( $D-H \cdots A$ )<sup>2</sup>, onde D é o átomo doador e A é o átomo receptor. No entanto, a formação de estruturas supramoleculares de compostos originados pelas interações covalentes (metal-ligante), denominados de polímeros de coordenação tem-se destacado na literatura<sup>3</sup>.

Polímeros de coordenação são definidos como moléculas de alta massa molecular formados pela repetição de unidades monoméricas unidas por ligações covalentes. Podem ser compreendidos como produtos originados das reações de auto-organização entre unidades metálicas e ligantes polidentados atuando em ponte por meio de interação metal-ligante<sup>4</sup>, formando cadeias unidimensionais (1D) e redes bidimensionais(2D) ou tridimensionais(3D).



**Figura 2:** Representação esquemática da formação de polímeros de coordenação, citada por Robin em 2006. (a) rede unidimensional (1D), (b) rede bidimensional (2D) e (c) rede tridimensional (3D).

A Figura 2 mostra, de forma ilustrativa, como ocorre a formação dos polímeros de coordenação no estado sólido, onde os blocos construtores interagem através de interações covalentes originando pequenas unidades moleculares e que por sua vez, devido ao processo de auto-organização, formam redes poliméricas de coordenação que crescem infinitamente<sup>5</sup>.

Polímeros de coordenação ou redes poliméricas contêm dois componentes principais, os nós e os espaçadores. Em geral, os metais são considerados os nós e os ligantes fazem o papel de espaçadores. Uma característica importante dos nós são os números de coordenação e as geometrias adotadas<sup>6</sup>. Os números de coordenação (NC) mais comuns podem variar de 2 até 6, dando origem a diversas geometrias que vão

desde a linear até a octaédrica, incluindo suas respectivas distorções. Por sua vez, os ligantes podem ser rígidos ou flexíveis, originando diferentes topologias das redes poliméricas. Uma nova classe de polímeros começou a ser explorada recentemente. São os chamados polímeros supramoleculares (SP). Esses polímeros são formados através das interações não covalentes entre cadeias ou polímeros formados por interações covalentes<sup>7</sup> (Figura 3). Uma classe especial de polímeros de coordenação é denominada rede metalo-orgânica (MOF – *metal-organic framework*), que é formada por clusters poliatômicos unidos por fortes ligações covalentes<sup>6</sup>.

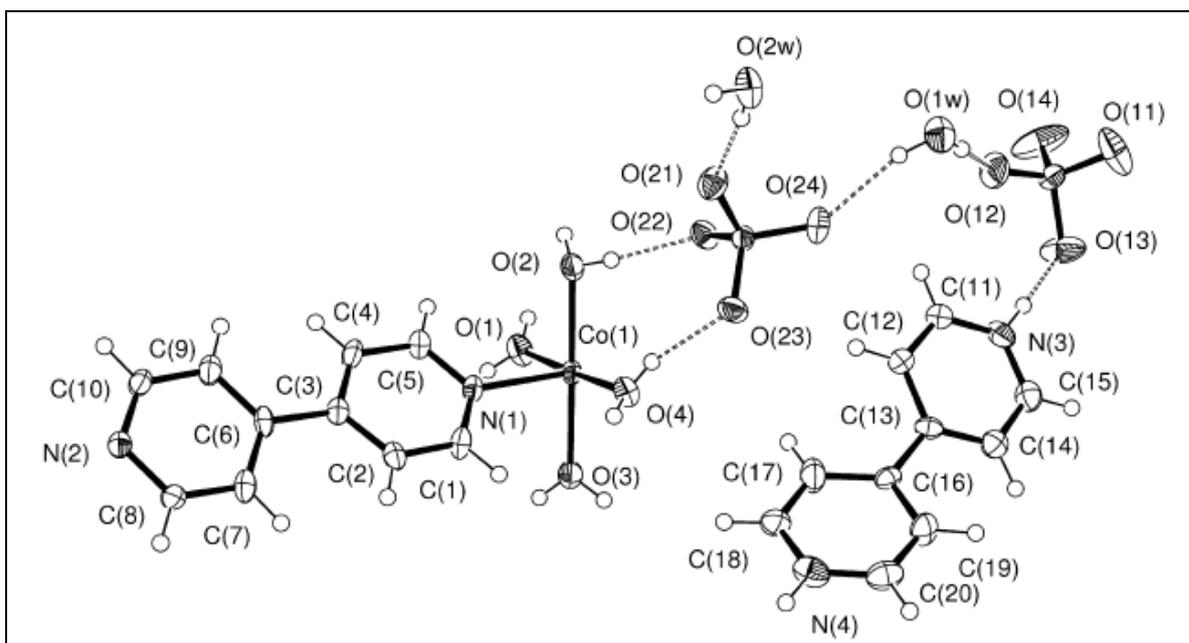
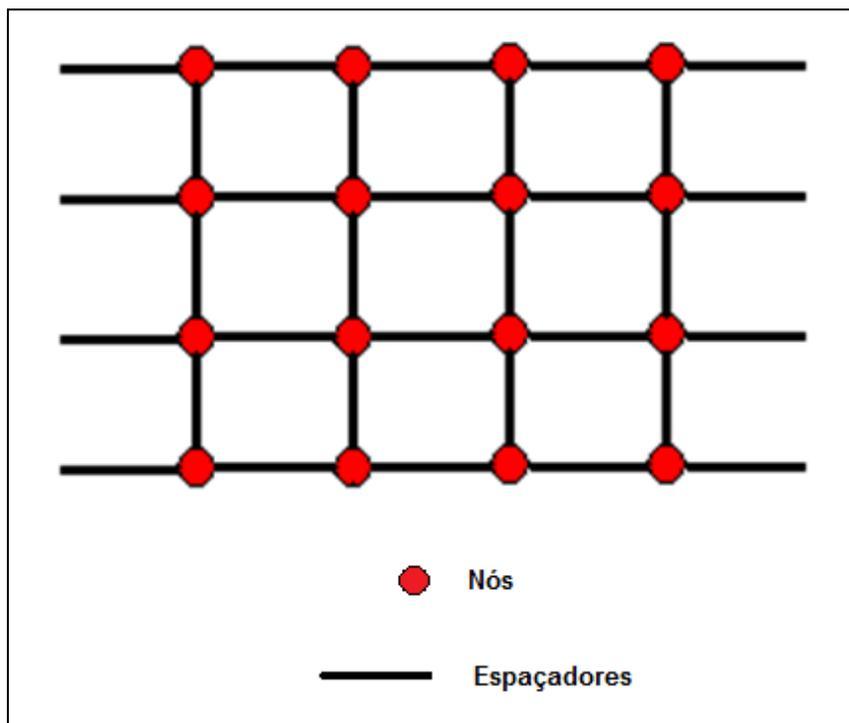


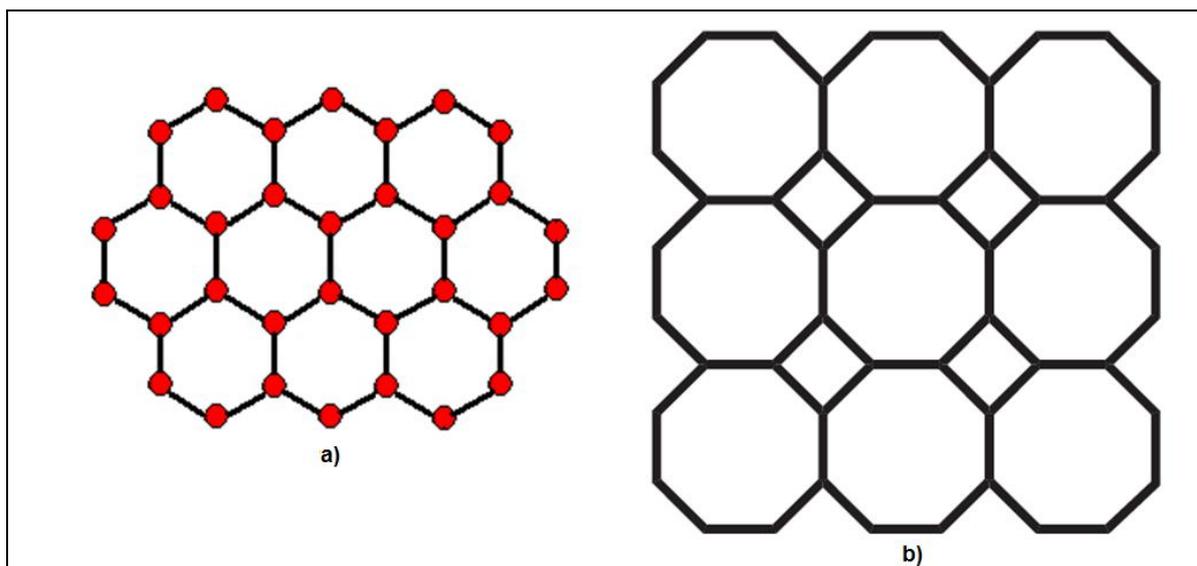
Figura 3: Estrutura de um polímero supramolecular (SP)<sup>8</sup>.

Redes poliméricas apresentam uma descrição topológica e não uma descrição geométrica. As redes são definidas como um conjunto de espaçadores interligados por nós (Figura 4). Cada espaçador liga dois nós e cada nó está ligado a três ou mais nós através dos espaçadores. A rede também apresenta um padrão de repetição com um número finito de nós e conectores. No caso do nó ser um metal, a conectividade do nó pode ser diferente da sua geometria local, ou seja, a conectividade não é igual ao número de coordenação.



**Figura 4: Representação esquemática de uma rede polimérica simplificada mostrando os nós e espaçadores.**

A topologia de uma rede pode ser definida através dos caminhos fechados ou circuitos gerados a partir de um nó e pares de conectores. De acordo com Wells, se todos os possíveis pares de conectores gerarem circuitos do mesmo tamanho a rede é chamada de rede uniforme. Se todos os nós têm a mesma conectividade a rede é chamada de rede uniforme platônica e pode ser descrita pela notação de Wells  $(n,p)$ , onde  $n$  é o número de nós do caminho fechado e  $p$  é o número de conexões que cada nó faz com a vizinhança. Redes com caminhos fechados de diferentes dimensões usam o símbolo de Schläfli, que listam os circuitos de diferentes tamanhos formados a partir de um nó. Nesse caso, a conectividade dos nós não é mostrada explicitamente. Quando vários circuitos de mesmo tamanho são formados, um sobrescrito é usado para indicar o número<sup>9</sup>. Exemplos das representações são apresentados na Figura 5.



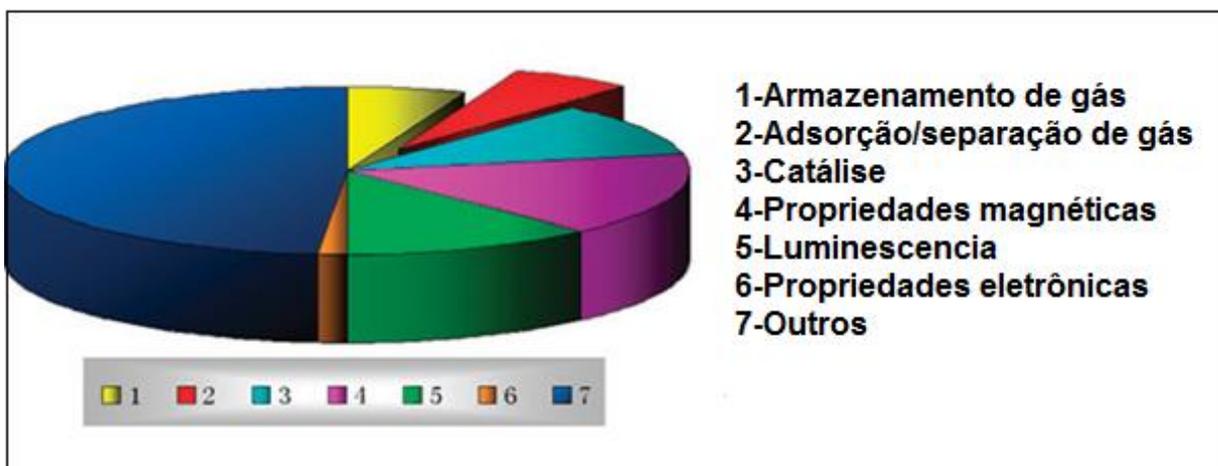
**Figura 5: Representação das topologias (a) (6,3) através da notação de Wells e (b)  $(4^1 \cdot 8^2)$  através do símbolo de Schläfli.**

O estudo de redes infinitas multidimensionais de complexos metálicos é de grande interesse na química inorgânica bem como na ciência de materiais devido às potenciais aplicações em catálise, medicina, magnetismo, óptica não-linear e adsorção molecular. A seleção de um ligante adequado contendo certos recursos, tais como flexibilidade, modos de coordenação versáteis e habilidade de formação de ligações de hidrogênio são cruciais na formação dos polímeros de coordenação. Desta forma, o uso freqüente de ligantes que apresentam flexibilidade conformacional está entre os parâmetros que podem direcionar a forma e a funcionalidade de um polímero de coordenação.

## 1.2-Propriedades porosas de polímeros

Os polímeros de coordenação podem ser aplicados nas mais diferentes áreas, desde a óptica, eletrônica, catálise, biomedicina, até os chamados materiais microporosos<sup>10</sup> como mostra a Figura 6.

As propriedades porosas têm chamado à atenção dos químicos, físicos e cientistas de materiais não só por causa das aplicações industriais, de separação, catálise heterogênea e armazenamento de gás, mas também por causa do interesse científico na formação de conjuntos moleculares, tais como clusters e arranjos 1D e nas propriedades físicas das moléculas confinadas nos poros<sup>11</sup>.



**Figura 6: Pesquisas em relação às aplicações dos polímeros de coordenação.**

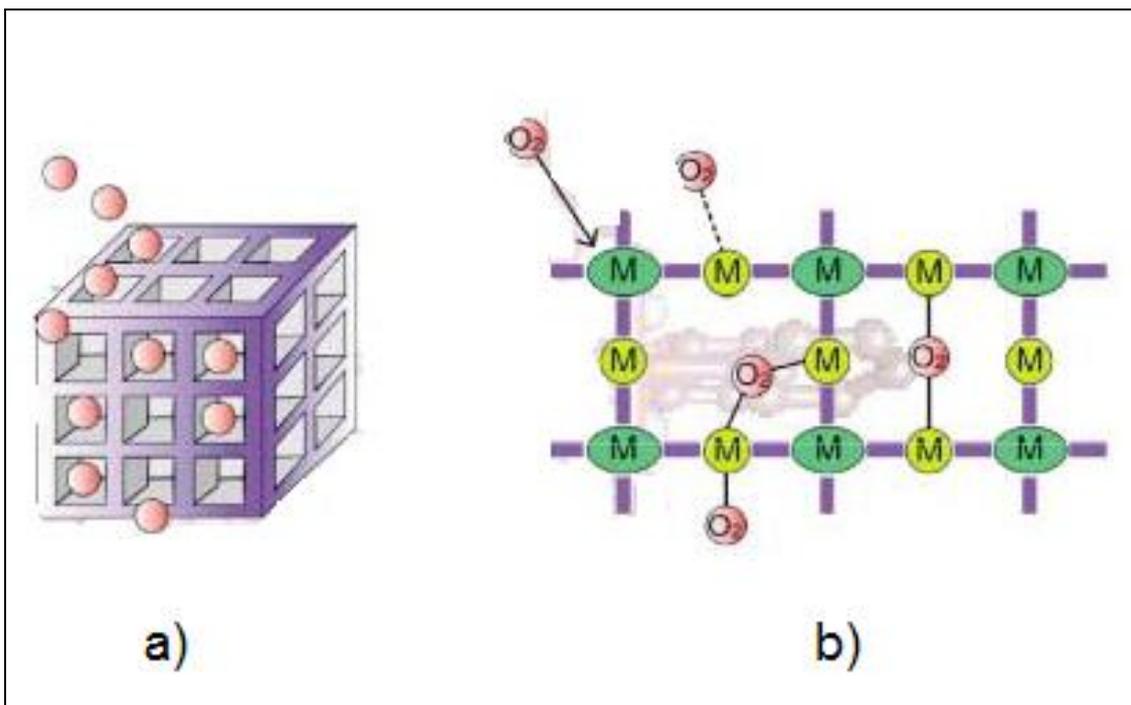
A adsorção de hóspedes pela molécula para a superfície sólida tem um papel fundamental na determinação das características porosas dos compostos hospedeiros. Esta adsorção não é governada apenas pela interação entre a molécula hóspede e a superfície, mas também pelo tamanho e forma dos poros. Os poros são classificados de acordo com o tamanho como apresentado na Tabela 1<sup>12</sup>:

**Tabela 1: Classificação dos poros**

Tipo de poro	Tamanho do poro (Å)
<b>Ultramicroporo</b>	<5
<b>Microporo</b>	5-20
<b>Mesoporo</b>	20-500
<b>Macroporo</b>	>500

Os gases se hospedam, principalmente, por quimissorção ou fisissorção (Figura 7). A fisissorção é a adsorção física, em que as forças de van der Waals e eletrostáticas, é que atuam, não havendo transferência nem compartilhamento de elétrons. Na quimissorção as forças de atração química de adsorção (ligações covalentes) agem entre a superfície e o material adsorvido. Assim, há uma combinação entre o substrato e o adsorvato onde elétrons são compartilhados e/ou transferidos e novas configurações eletrônicas podem se formar através deste processo.

O mecanismo de fisissorção possui várias vantagens em relação ao de quimissorção como, ser completamente reversível e possuir uma rápida resposta cinética de adsorção e dessorção.



**Figura 7: Representação dos processos de fisissorção(a) e quimissorção (b).**

A capacidade de adsorção de um polímero de coordenação é obtida através do método BET (Brunauer, Emmett e Teller)<sup>11</sup>. Essas medidas são feitas por isotermas de adsorção de nitrogênio medida em 77K. A análise BET assume que a adsorção ocorre por formação de multicamadas e que o número de camadas adsorvidas é infinito na pressão de saturação, isto é, a adsorção ocorre sobre uma superfície livre<sup>12</sup>. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido sendo, portanto dependente da natureza dessas espécies. Portanto, a formação de uma monocamada com  $N_2$ , utilizado por ser um gás inerte, é aplicado para a determinação da área específica, pois um maior número de moléculas de  $N_2$  é necessário numa área específica mais elevada, isto é, quanto mais elevada a área específica, maior será o número de moléculas de  $N_2$  para cobrir a monocamada.

Além disso, tem sido sugerido que a adsorção em MOFs ocorre através de um mecanismo de preenchimento de poros e não pela formação de camadas<sup>13</sup>.

Pelas observações das isotermas experimentais é possível tirar algumas conclusões sobre a textura porosa do material sendo, por isso, uma ferramenta importante no estudo de caracterização de materiais. Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de

fundamental importância. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou desorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. O formato da isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. Até hoje são conhecidos seis tipos de isotermas, representadas na Figura 8. Em 1940, Brunauer, Deming, Deming e Teller, propuseram uma classificação (classificação BDDT) das isotermas de adsorção constituída por apenas cinco tipos. Mais tarde, em 1985 foi adicionado à classificação original um sexto tipo, que vinha sendo observado com alguma frequência.

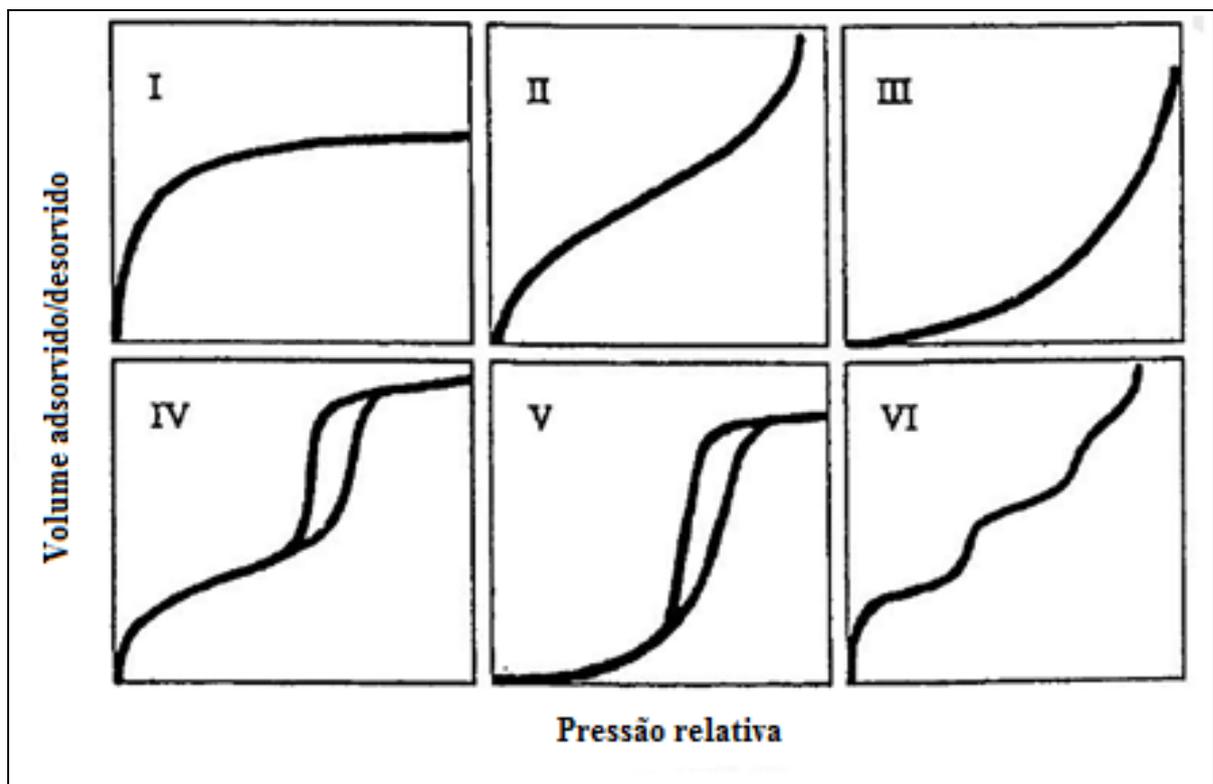


Figura 8: Tipos de isotermas conhecidas.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. A isoterma do tipo III é característica de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido, ou seja, não são de interesse para a análise de estruturas porosas. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns. Nas isotermas do tipo IV e V, são observados dois ramos distintos. O inferior mostra a

quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás desorvida no processo inverso. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos.

Uma dificuldade significativa na medida da capacidade de adsorção é a de que os materiais reais podem apresentar defeitos. Por exemplo, partes de um cristal podem entrar em colapso ou reter moléculas de solvente durante a síntese. Tais defeitos, naturalmente, diminuem a quantidade de N<sub>2</sub> a ser adsorvido pelo material. Para contornar essa dificuldade, antes de ser feita a medida BET, a amostra passa por um pré-tratamento de degaseificação para remover contaminantes (moléculas de solvente, água e CO<sub>2</sub>), através de um fluxo de gás inerte contínuo.

Podem-se observar, através das Figuras 9 e 10, redes porosas formadas através de ligantes carboxilatos com metais de transição.

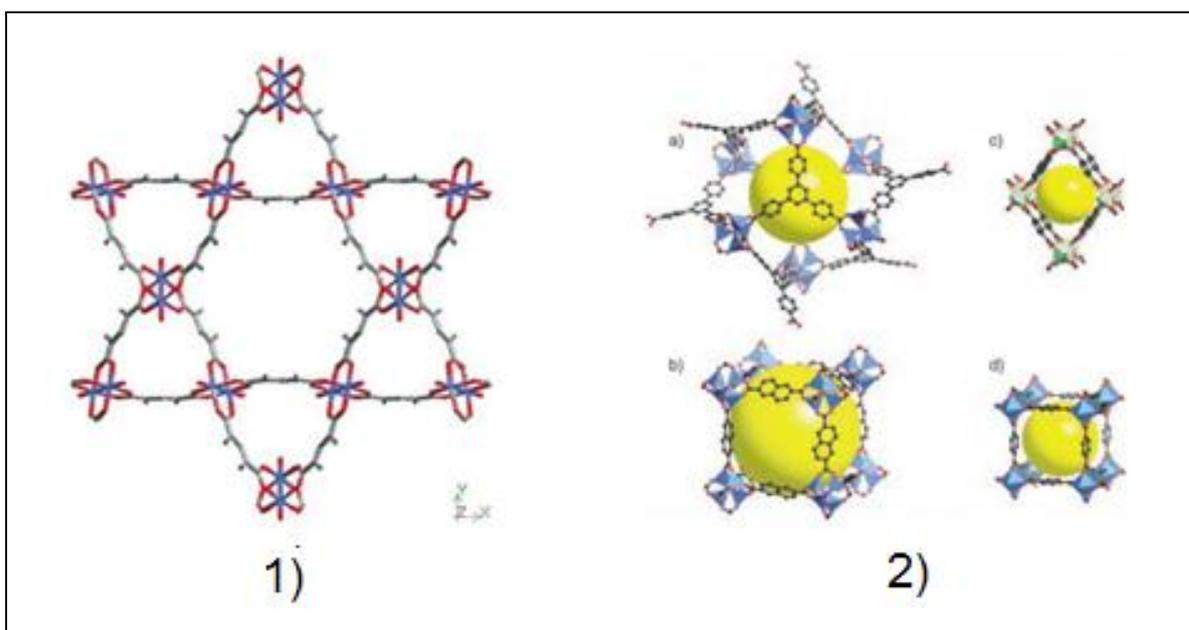


Figura 9: 1) Estrutura cristalina do composto  $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n^{13}$  (TMA = benzeno-1,3,5-tricarboxilato; 2) Exemplos de estruturas de MOFs estudadas como adsorvedoras de hidrogênio: a) MOF-177,  $Zn_4O(CEL)_2$  (CEL = benzeno-1,3,5-tribenzoato), b) IRMOF-8,  $Zn_4O(NDC)_3$  (NDC = naftaleno-2,6-dicarboxilato), c) MIL-53,  $M(OH)(bdc)$  ( $M = Al^{3+}$  ou  $Cr^{3+}$  bdc = ácido 1,4-benzenodicarboxílico) e d)  $Zn_2(BDC)_2(dabco)$  (dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano)<sup>14</sup>.

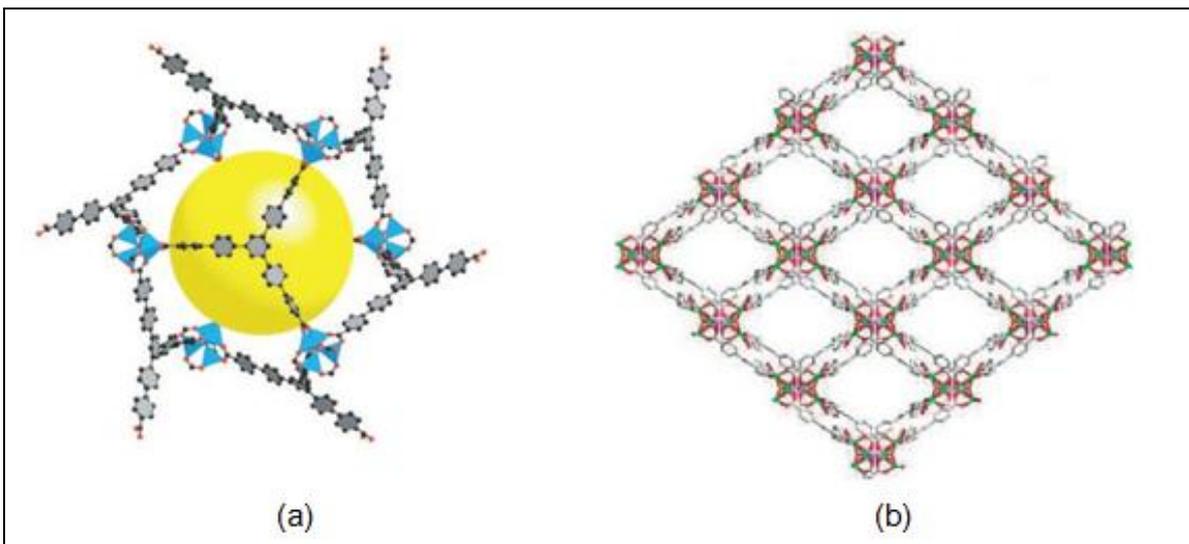


Figura 10: a) MOF-200,  $Zn_4O(CO_2)_6(BBC)$ ,  $BBC = 4,4',4''$ -(benzeno-1,3,5-triil-tris(benzeno-4,1-dill)) tribenzoato<sup>15</sup>; b) arranjo 3D do composto  $[Zn_2K_3(BTB)_2(HCOO)(DMF)_3](DMF)_3(H_2O)_2$ , folhas 2D interpenetradas (BTB = 1,3,5-tribenzoato DMF = N,N'-dimetilformamida)<sup>16</sup>.

### 1.3-Ligantes N-, O- doadores

Com as demonstrações apresentadas nos exemplos anteriores, pode-se notar que o ligante influencia muito no design, tamanho, arranjo e flexibilidade das redes porosas. Os ácidos carboxílicos, quando utilizados como ligantes, são bastante versáteis, pois podem adotar diferentes modos de coordenação frente a cátions metálicos tais como monodentados, bidentado-quelato e bidentado em ponte  $\eta^1:\eta^1:\mu_2$  nas conformações *syn-syn*, *syn-anti* e *anti-anti*, como pode ser visto na Figura 11<sup>17</sup>. Outro modo de coordenação é a ponte monoatômica, no qual dois sítios metálicos estão conectados por um único átomo de oxigênio do grupo carboxílico. Além disso, ácidos carboxílicos são doadores de prótons, mas na sua forma desprotonada, o carboxilato é potencialmente um aceitador de prótons. Isso adiciona um nível extra de flexibilidade para as reações realizadas em diferentes solventes e com metais de acidez diferentes.

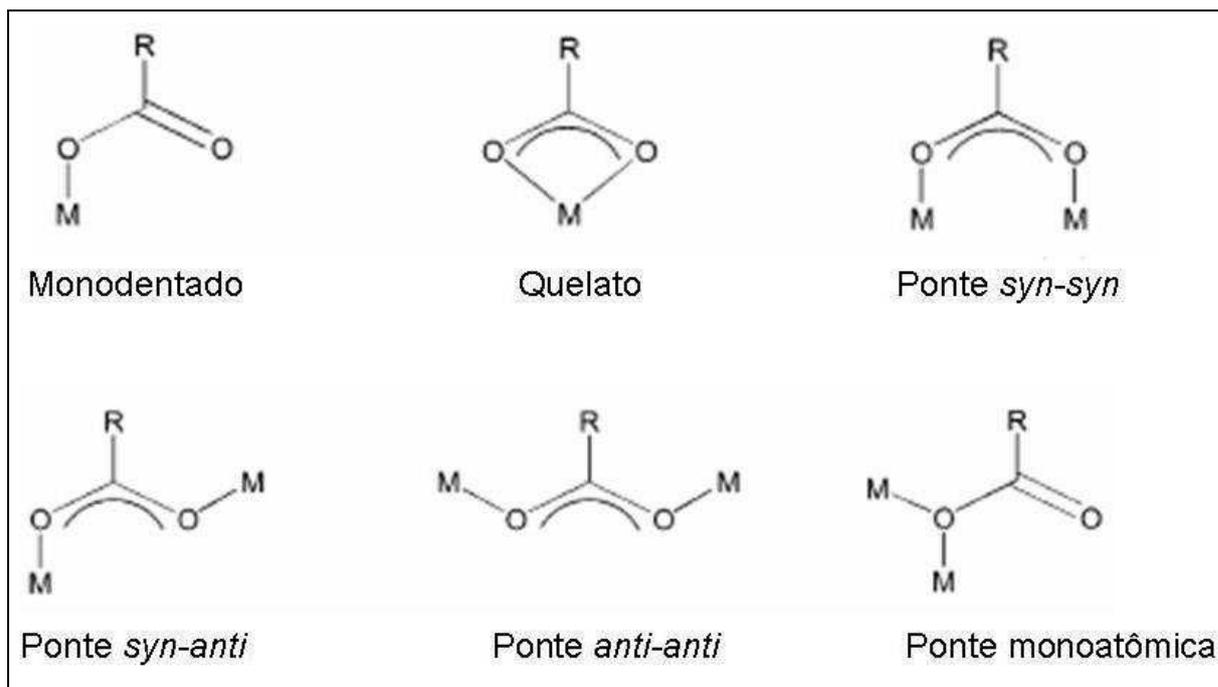


Figura 11: Modos de coordenação do ânion carboxilato.

Os espectros vibracionais, na região do infravermelho e Raman, de complexos envolvendo carboxilatos são passíveis de uma informação extra no que diz respeito ao modo de coordenação do grupo carboxilato. Comparando o valor da diferença,  $\Delta$ , entre os modos vibracionais de estiramento assimétrico ( $\nu_{as}$ ) e simétrico ( $\nu_s$ ) do grupo  $\text{COO}^-$  do espectro do complexo com o valor de  $\Delta$  para o espectro do ligante livre, ou seja, na sua forma iônica (sal de sódio, por exemplo), pode-se inferir de que modo o ligante está coordenado.

De acordo com a literatura<sup>18</sup>, valores de  $\Delta$  muito maiores do que o valor observado para o ligante livre sugere o modo de coordenação monodentado para os grupos carboxilatos, ao passo que, valores de  $\Delta$  muito menores indicam uma coordenação no modo bidentado quelato e se os valores de  $\Delta$  do complexo e do composto iônico forem relativamente próximos, pode-se inferir a existência no modo de coordenação em ponte entre dois centros metálicos.

Ligantes piridinocarboxílicos são uma classe de ligantes que representam espaçadores híbridos na construção de polímeros de coordenação e arranjos supramoleculares. A presença das funções piridino e carboxilato, portanto, dá a essa classe de ligantes, máxima capacidade para lidar com as características dos diferentes metais e de se adaptar a diferentes formas dos modos de coordenação para formação de

complexos metálicos, devido ao fato destes ácidos piridinodicarboxílicos apresentarem cinco sítios de coordenação<sup>19</sup>. O grupo doador N- do anel piridínico pode ser ajustado pela natureza e a posição do substituinte no anel heterocíclico, fazendo com que isto afete sua presença na esfera de coordenação dos compostos<sup>20</sup>, enquanto que o caráter de ligação do grupo carboxilato é também influenciado pelo estado eletrônico do anel piridínico. Em conjunto, as funções piridino e carboxilato têm um mecanismo simples e efetivo para atender várias exigências geométricas dos metais e as exigências topológicas das redes poliméricas. Como exemplo, a Figura 12 mostra a grande versatilidade dos modos de coordenação do ácido 3,4-piridinodicarboxílico.

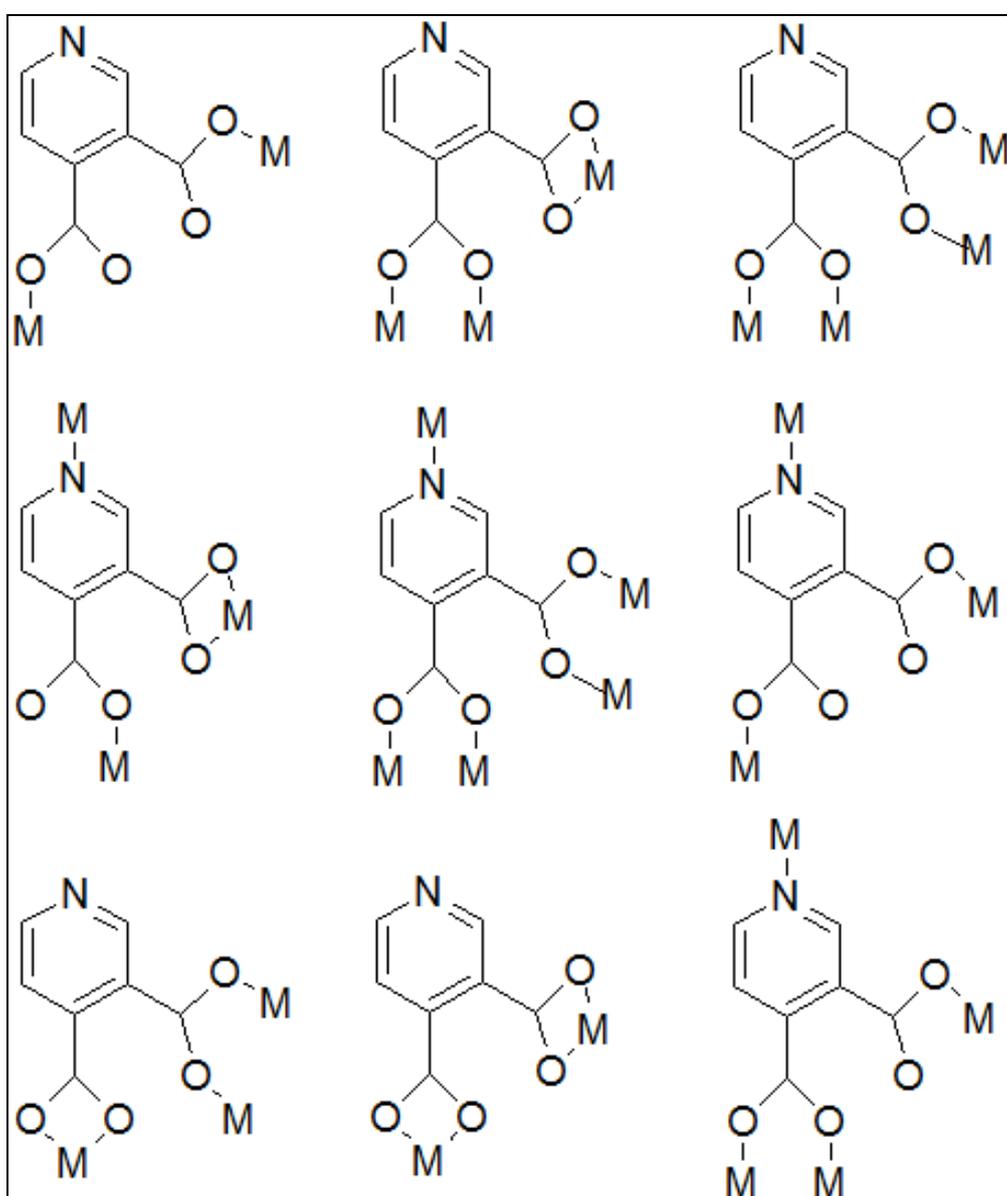


Figura 12: modos de coordenação para o ácido 3,4-piridinodicarboxílico reportados na literatura<sup>21</sup>.

Os carboxilatos e piridinodicarboxilatos, além dos diferentes modos de coordenação que assumem, apresentam características citadas anteriormente, como design, tamanho, arranjo e flexibilidade, e por apresentarem tais características, foram escolhidos como ligantes para a execução deste trabalho, e são apresentados alguns exemplos na Figura 13.

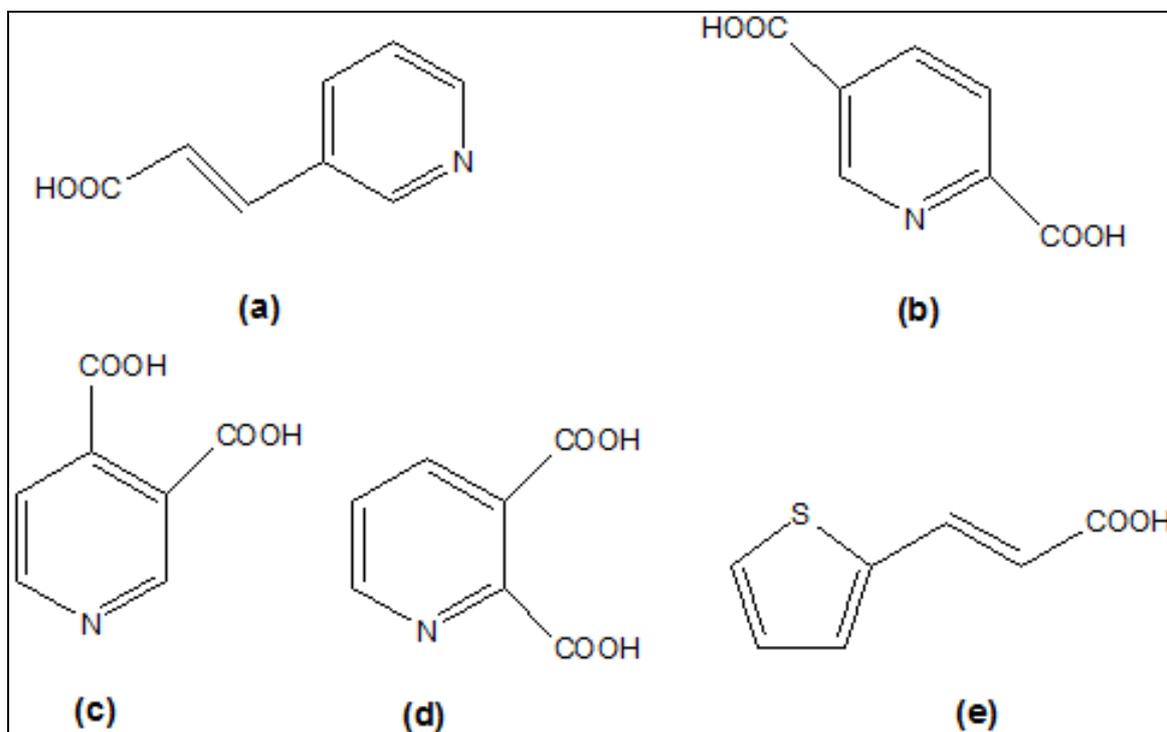


Figura 13: Fórmula estrutural para os ácidos (a) trans-3-(piridil)-acrílico(HPYA), (b) 2,5-piridinodicarboxílico(2,5H<sub>2</sub>PDC), (c) 3,4-piridinodicarboxílico(3,4H<sub>2</sub>PDC), (d) 2,3-piridinodicarboxílico(2,3H<sub>2</sub>PDC) ou quinolínico e (e) 3-(2-tienil)acrílico (HTA).

#### 1.4-Metais

Os metais de transição desempenham um amplo papel na vida cotidiana, desde a natureza biológica dos nossos corpos até estruturas de grande escala, tais como carros, prédios e pontes. Os metais de transição apresentam uma grande variedade de propriedades acessíveis, de naturezas geométricas e eletrônicas e, por sua química ser bem documentada, eles podem ser facilmente incorporados em polímeros de coordenação. Em termos físicos, a inserção de metais de transição em polímeros de coordenação tem duas abordagens. Eles podem ser utilizados como blocos construtores para direcionar certa topologia de rede e também podem ser escolhidos baseados nas

funcionalidades eletrônicas, tais como magnetismo e potencial redox. Ambas as abordagens podem ser direcionadas a um conjunto de materiais.

Os metais de transição comumente relatados em polímeros de coordenação são os que mostram ligações metal-ligante lábeis, tais como manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, paládio, prata, cádmio, mercúrio e ouro. Vários destes metais existem em mais de um estado de oxidação, ou seja,  $Mn^{+2/+3}$ ,  $Fe^{+2/+3}$ ,  $Co^{+2/+3}$  e  $Cu^{+1/+2}$ , de modo que existem várias opções. Contudo, embora haja um grande leque de possibilidades, o foco para polímeros de coordenação geralmente parece residir na primeira série dos metais de transição. Razões para isso possivelmente incluem custo e abundância.

As geometrias típicas de coordenação dos metais de transição em polímeros de coordenação incluem a linear, a angular, a trigonal, a quadrática plana, a tetraédrica, a bipirâmide trigonal, pirâmide de base quadrada e a octaédrica (e as distorções de cada uma destas)<sup>9</sup>. Algumas delas são mostradas na Figura 14.

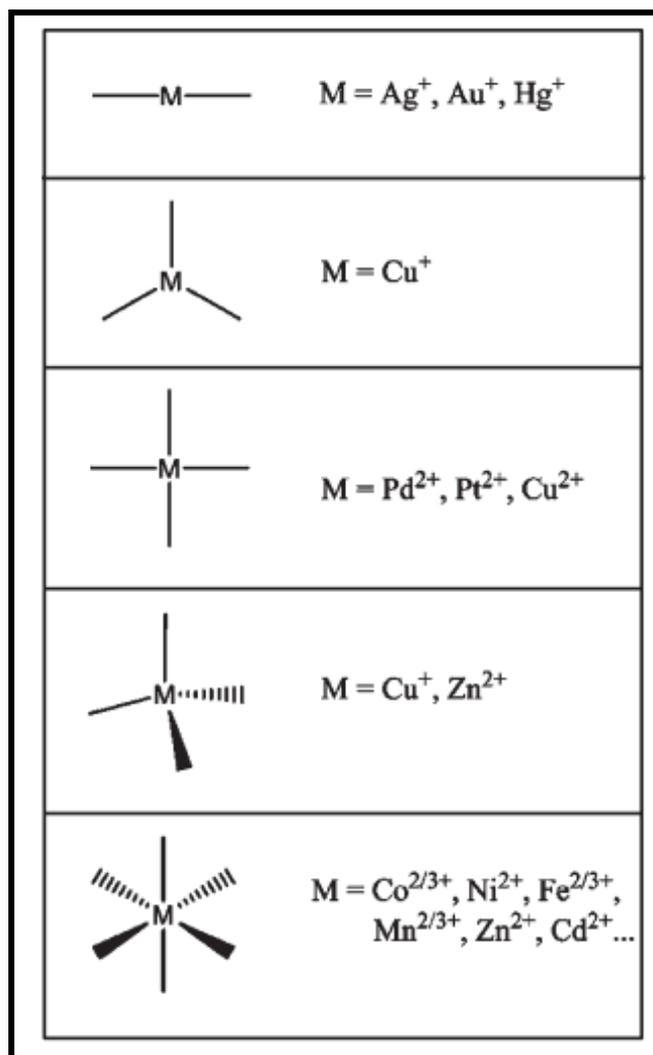


Figura 14: Ilustração do ambiente de coordenação de alguns metais de transição e os metais mais comuns de cada um deles.

### 1.5- Objetivos

Este trabalho tem como objetivo o estudo vibracional e cristalográfico de redes metalo-orgânicas (MOF's), através da síntese, pelos métodos de difusão e hidrotérmico / solvotérmico, envolvendo alguns metais da 1ª série de transição (Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>) coordenados a dois ligantes N-, O- doadores distintos, com a finalidade de se determinar as propriedades físicas e químicas dessas redes relacionando com geometrias, modos de coordenação dos ligantes e interações supramoleculares. Após estes estudos, realização de estudos da capacidade de adsorção dos MOF's obtidos, através da adsorção de gases.

# **Capítulo 2:**

## Parte Experimental

## 2-Parte experimental

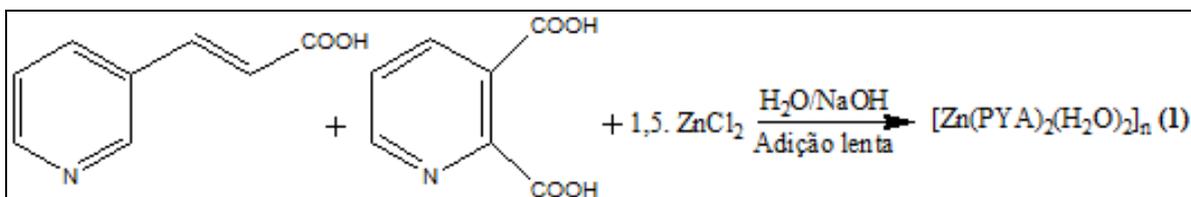
### 2.1-Síntese dos complexos

As sínteses foram realizadas pelos métodos de difusão e hidrotérmico / solvotérmico. O processo de difusão consiste no contato entre duas ou mais soluções onde os reagentes estão solubilizados. Tais soluções são compostas de solventes com polaridades distintas para que possa ocorrer a difusão e o contato entre os reagentes lentamente. Já o processo solvotérmico é realizado selando-se uma mistura dos reagentes e solventes em um recipiente de Teflon incluso em um reator de aço inox que é levado a uma estufa onde a temperatura, razão de aquecimento e razão de resfriamento, podem ser controladas. Quando o solvente utilizado é água, este processo recebe o nome de síntese hidrotérmica.

### 2.2-Sínteses com o ácido trans-3-(3-piridil) acrílico (HPYA)

#### 2.2.1-Síntese do complexo $[Zn(PYA)_2(H_2O)_2]_n$ (**1**).

O complexo (**1**) foi sintetizado de acordo com o esquema abaixo:



Esquema 1: Representação da síntese do complexo (**1**).

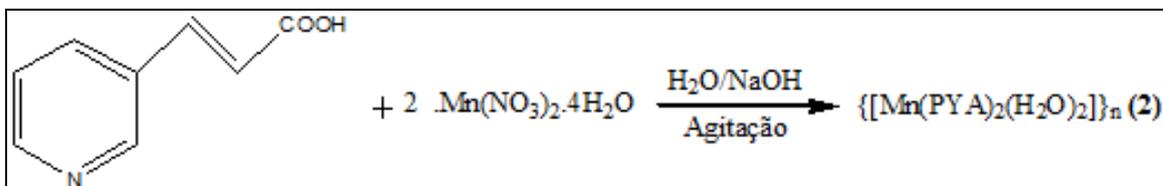
Inicialmente, foram preparadas suspensões do ácido trans-3-(3-piridil) acrílico (HPYA) (37 mg, 0,25 mmol) em 10 mL de água e do ácido 2,3-piridinodicarboxílico (2,3H<sub>2</sub>PDC) (42 mg, 0,25 mmol) também em 10 mL de água. Com o auxílio de um pHmetro, foi feito o ajuste de pH em 6,4 e 6,5 para os ligantes HPYA e 2,3H<sub>2</sub>PDC respectivamente, utilizando-se uma solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. As soluções de PYA<sup>-</sup> e 2,3HPDC<sup>-</sup> foram adicionadas a 5 mL de uma solução aquosa contendo ZnCl<sub>2</sub> (51 mg, 0,37 mmol). A solução resultante se apresentou incolor e foi deixada em repouso. Após duas semanas foram obtidos por filtração 14 mg de cristais incolores apropriados para a análise por difração de raios X por monocristal, com rendimento de 27,45%.

Análise elementar: Experimental: C, 48,29; H, 6,65; N, 6,98 %

Calculado para  $C_{16}H_{16}N_2O_6Zn$ : C, 48,32; H, 6,59; N, 7,04 %

### 2.2.2-Síntese do complexo $\{[Mn(PYA)_2(H_2O)_2]\}_n$ (2).

O complexo (2) foi sintetizado de acordo com o esquema abaixo:



Esquema 2: Representação da síntese do complexo (2).

Em um béquer foi adicionado 75mg (0,5 mmol) do ligante HPYA em 10 mL de água e através de uma solução de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup> foi feito o ajuste de pH em 7,1 com o auxílio de um pHmetro. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e sob agitação constante por uma hora, foi adicionada, gota a gota, uma solução aquosa (5 mL) contendo  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (63 mg, 0,25 mmol). Obteve-se uma solução amarela clara que foi deixada em repouso. Após um mês foram isolados por filtração 30 mg de cristais amarelos apropriados para a análise por difração de raios X por monocristal, com rendimento de 40,21%.

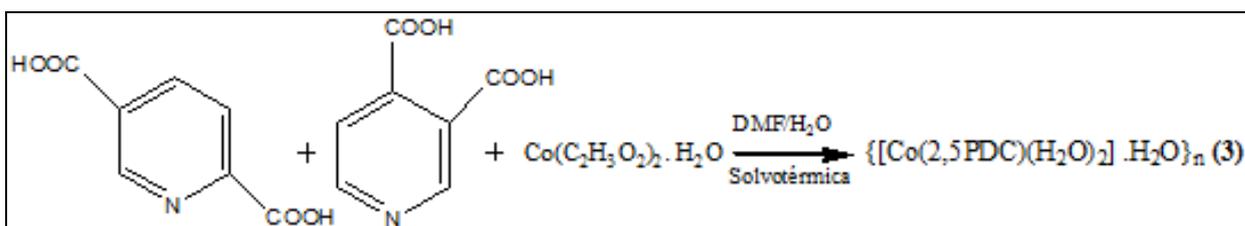
Análise elementar: Experimental: C, 49,55; H, 4,19; N, 7,25 %

Calculado para  $C_{16}H_{16}N_2O_6Mn$ : C, 49,58; H, 4,16; N, 7,23 %

### 2.3-Sínteses com o ácido 2,5-piridinodicarboxílico (2,5H<sub>2</sub>PDC)

#### 2.3.1-Síntese do complexo $\{[Co(2,5PDC)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ (3).

O complexo (3) foi sintetizado de acordo com o esquema abaixo:



### Esquema 3: Representação da síntese do complexo (3).

O complexo (3) foi sintetizado sob condições solvotérmicas, onde 170 mg (1 mmol) dos ácidos 2,5 e 3,4-piridinodicarboxílicos (2,5H<sub>2</sub>PDC e 3,4H<sub>2</sub>PDC) foram solubilizados em 7 mL de DMSO e adicionados a uma solução aquosa de Co(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (250 mg, 1mmol). Essa mistura foi selada no reator e levada à estufa seguindo a rampa de aquecimento representada na Figura 15. Após o resfriamento, a solução foi filtrada e obteve-se um sólido cristalino vermelho apropriado para a análise por difração de raios X por monocristal, com rendimento de 38,32%.

Análise elementar: Experimental: C, 30,23; H, 3,26; N, 5,04 %

Calculado para C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>7</sub>Co.: C, 30,22; H, 3,25; N, 5,07 %

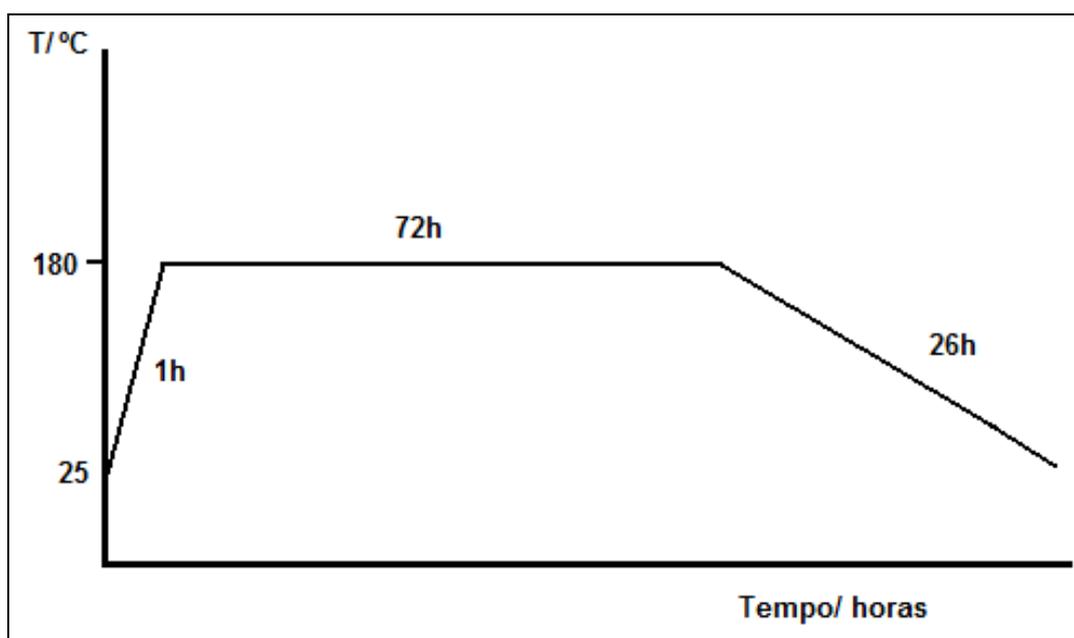
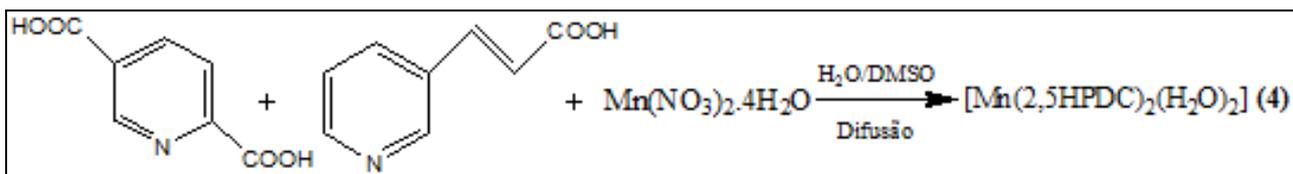


Figura 15: Rampa de aquecimento para a síntese do complexo (3).

#### 2.3.2-Síntese do complexo [Mn(2,5HPDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (4).

O complexo (4) foi sintetizado de acordo com o esquema abaixo:



Esquema 4: Representação da síntese do complexo (4).

Através do método de difusão, 200 mg (1 mmol) do ligante HPYA solubilizados em água e 172 mg (1 mmol) de ligante 2,5H<sub>2</sub>PDC solubilizados em DMSO foram adicionados a uma solução aquosa contendo 251 mg (1 mmol) de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, obtendo-se uma solução amarela clara. Após um mês foi isolado através de filtração um sólido cristalino amarelo apropriado para a análise por difração de raios X por monocristal, com rendimento de 38,37%.

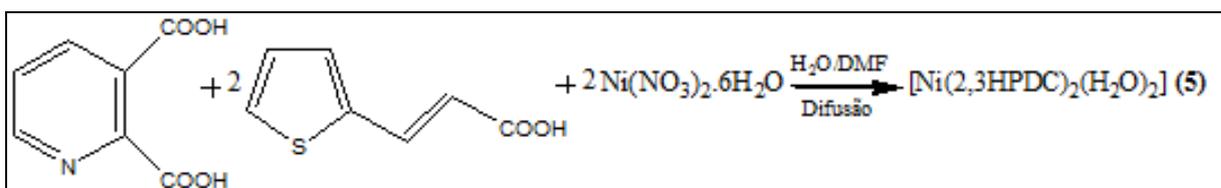
Análise elementar: Experimental: C, 39,54; H, 2,96; N, 6,57%

Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Mn: C, 39,73; H, 2,86; N, 6,62 %

#### 2.4-Síntese com o ácido 2,3-piridinodicarboxílico (2,3H<sub>2</sub>PDC)

##### 2.4.1-Síntese do complexo [Ni(2,3HPDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (5).

O complexo (5) foi sintetizado de acordo com o esquema abaixo:



Esquema 5: Representação da síntese do complexo (5).

O complexo (5) também foi sintetizado pelo método de difusão, onde 44 mg (0,25 mmol) do ácido 3-(2-tienil)acrílico (HTA) solubilizado em água e 84mg (0,5 mmol) de 2,3H<sub>2</sub>PDC solubilizado em DMF foram adicionados a um béquer com DMF contendo 145 mg (0,5 mmol) de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, obtendo-se uma solução azul. Após uma semana foi isolado através de filtração um sólido cristalino azul apropriado para a análise por difração de raios X por monocristal, com rendimento de 69,04%.

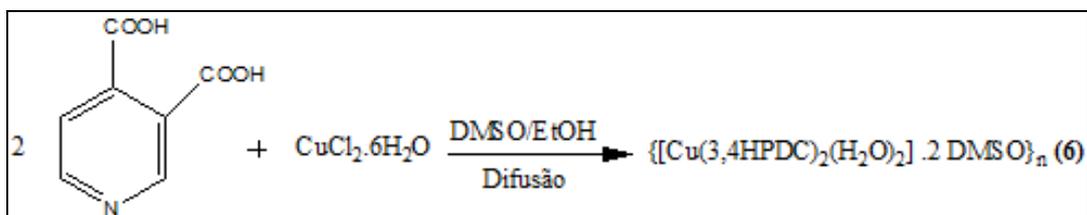
Análise elementar: Experimental: C, 39,20; H, 2,90; N, 6,70%

Calculado para  $C_{14}H_{12}N_2O_{10}Ni$ : C, 39,40; H, 2,80; N, 6,60%

## 2.5-Sínteses com o ácido 3,4-piridinodicarboxílico (3,4H<sub>2</sub>PDC)

### 2.5.1-Síntese do complexo $\{[Cu(3,4HPDC)_2(H_2O)_2] \cdot 2DMSO\}_n$ (6).

O complexo (6) foi sintetizado de acordo com o esquema abaixo:



Esquema 6: Representação da síntese do complexo (6).

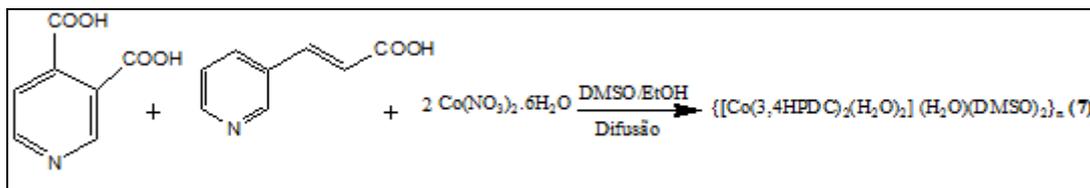
Através do método de difusão, 84 mg (0,5 mmol) do ligante 3,4H<sub>2</sub>PDC foram solubilizados em DMSO e adicionados a uma solução etanólica contendo 43 mg (0,25 mmol) de  $CuCl_2 \cdot 6H_2O$ . Obteve-se, inicialmente uma solução verde e após uma semana, observou-se uma mudança de coloração para azul. Após duas semanas em que ocorreu a mudança na coloração, foi isolado por filtração um sólido cristalino azul apropriado para a análise por difração de raios X por monocristal, com rendimento de 66,28%.

Análise elementar: Experimental: C, 36,82; H, 4,11; N, 4,66; S, 9,61 %

Calculado para  $C_{18}H_{22}N_2O_{12}S_2Cu$ : C, 36,89; H, 3,78; N, 4,78; S, 10,94 %

### 2.5.2-Síntese do complexo $\{[Co(3,4HPDC)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O \cdot 2DMSO\}_n$ (7).

O complexo (7) foi sintetizado de acordo com o esquema abaixo:



### Esquema 7: Representação da síntese do complexo (7).

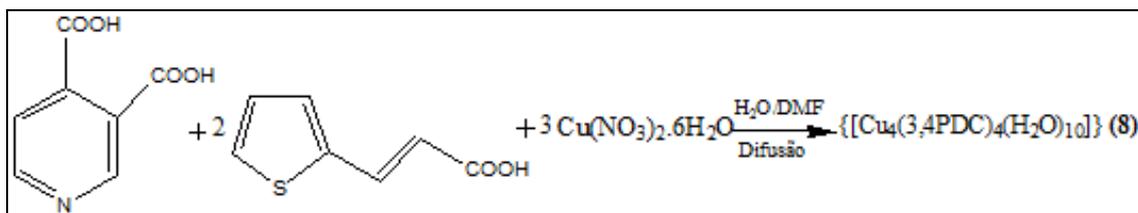
Através do método de difusão, 75 mg (0,5 mmol) do ligante HPYA e 84mg (0,5mmol) de ligante 3,4H<sub>2</sub>PDC foram solubilizados em DMSO e adicionados a uma solução etanólica contendo 178 mg (0,75 mmol) de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, obtendo-se uma solução rosa. Após um mês foi isolado através de filtração um sólido cristalino rosa apropriado para a análise por difração de raios X por monocristal, com rendimento de 19,74%.

Análise elementar: Experimental: C, 35,09; H, 4,65; N, 4,51; S, 9,23 %

Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>Co: C, 35,01; H, 4,24; N, 4,54; S, 10,39 %

### 2.5.3-Síntese do complexo {[Cu<sub>2</sub>(3,4PDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]}<sub>n</sub> (8).

O complexo (8) foi sintetizado de acordo com o esquema abaixo:



### Esquema 8: Representação da síntese do complexo (8).

Através do método de difusão, 42 mg (0,25 mmol) do ligante 3,4PDC e 77 mg (0,5mmol) de ligante HTA foram solubilizados em DMF e adicionados a uma solução aquosa contendo 181 mg (0,75 mmol) de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, obtendo-se uma solução azul. Após um mês foi isolado através de filtração um sólido cristalino azul apropriado para a análise por difração de raios X por monocristal, com rendimento de 23,81%. Para este complexo não foi realizada medida de análise elementar.

## 2.6– Materiais e equipamentos

Todos os reagentes foram obtidos comercialmente. As análises dos teores percentuais de C, H, N e S foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer modelo 2400 na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo e no Departamento de Química da UFMG. As medidas termogravimétricas (TG/DTA) foram realizadas através de um equipamento DTG60-Shimadzu com termobalança pertencente ao Departamento de Química da UFJF ou ao Departamento de Química da UFMG. As amostras foram aquecidas em uma taxa de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente até 750°C utilizando uma atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 100 mL/min. Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bomem FTIR MB – 102, pertencente ao Departamento de Química da UFJF, na região compreendida entre 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>, utilizando KBr como suporte. Os espectros foram obtidos com uma média de 64 varreduras e uma resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>.

As medidas de difração de raios X por monocristal foram realizadas no laboratório de cristalografia, LabCri, do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (DF-UFMG) com a colaboração da Dr<sup>a</sup>. Charlane Cimini Corrêa. O difratômetro é do modelo Oxford GEMINI A - Ultra com detector CCD, utilizando radiação K $\alpha$ Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), em temperatura ambiente (298 K). As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando o programa SHELXL-97<sup>22</sup>. Os complexos sintetizados foram desenhados pelos programas ORTEP-3<sup>23</sup> para o Windows e Mercury<sup>24</sup>.

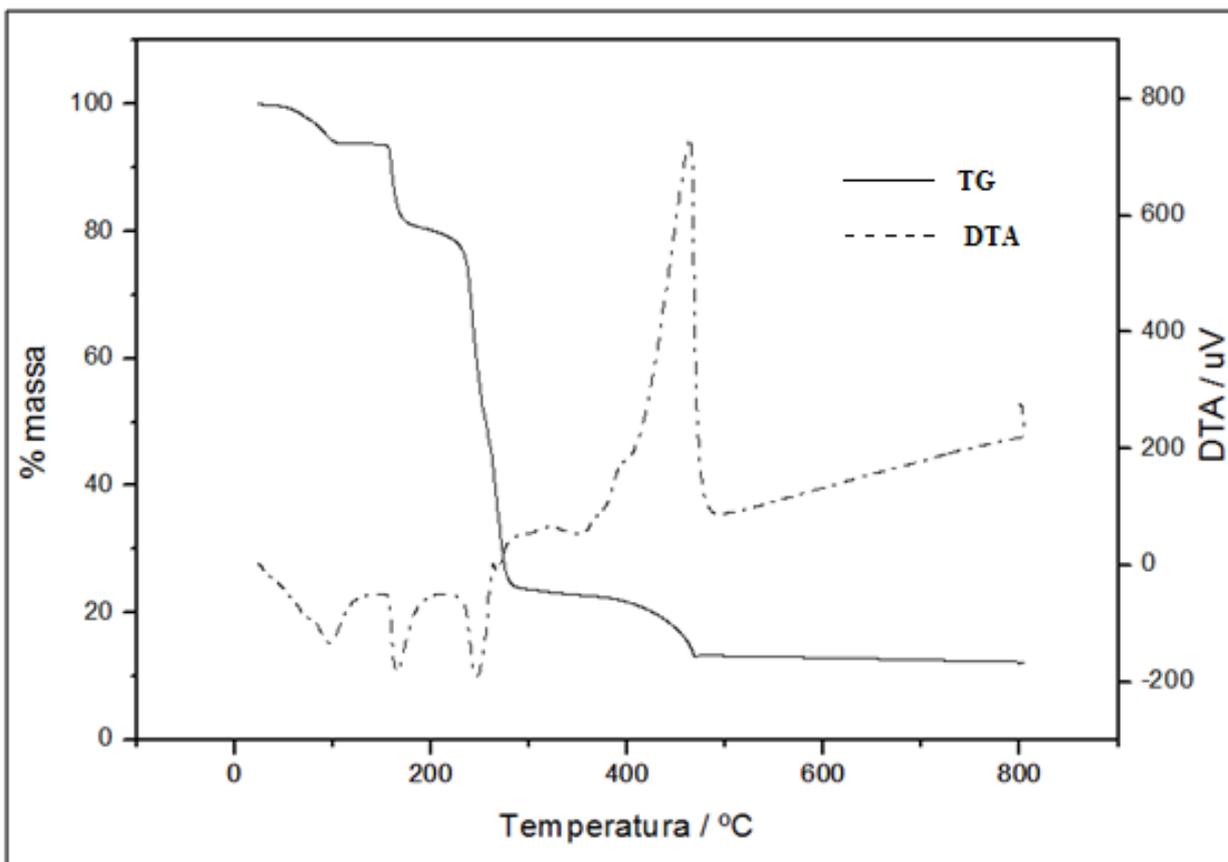
Medidas da capacidade de adsorção de gás foram realizadas no Departamento de Química da UFMG, utilizando-se um analisador de tamanhos de poros Autosorb-1 da marca Quantachrome, com a colaboração do professor Rochel Montero Lago (UFMG).

# Capítulo 3: Resultados e discussão

Neste trabalho são descritas a síntese, caracterização e estrutura cristalina de seis polímeros de coordenação e duas estruturas supramoleculares envolvendo ligantes N-, O- doadores e cinco íons metálicos da primeira série de transição ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{+2}$  e  $Zn^{+2}$ ). Desses oitos compostos de coordenação obtidos, apenas os complexos (6), (7) e (8) são inéditos. Assim, a caracterização geral através da análise térmica e espectroscopia vibracional de infravermelho serão apresentadas apenas para esses três compostos, ao passo que a descrição cristalográfica será realizada para todos os compostos obtidos.

### 3.1-Análises térmicas

A análise térmica para o complexo (6), com a curva exibida na Figura 16, apresenta quatro perdas, sendo que a primeira perda em torno de 99 °C (obs. 6,12 %; calc. 6,14 %) é atribuída à saída de duas moléculas de água de coordenação. A segunda perda entre 162 e 193 °C (obs. 12,64 % ;calc. 12,97 %) é condizente com a liberação do DMSO presente na rede. Essas duas primeiras perdas se apresentam como um pico endotérmico na curva DTA. As duas outras perdas juntas (234-435 °C) podem ser atribuídas à decomposição do ligante, com o aparecimento de um pico fortemente exotérmico na curva DTA referente a decomposição do complexo. Em 750 °C, o resíduo de 12,58 % (calc. 13,57 %), é condizente com CuO.



**Figura 16: Curva termogravimétrica (TGA e DTA) para o complexo (6).**

As curvas TG/DTA para o complexo (7) são apresentadas na Figura 17. A curva TG apresenta uma primeira perda em torno de 93 °C, correspondente a 15,72 % é atribuída a saída da água de hidratação e do DMSO (calc. 15,55 %), ambos presentes na rede. Após a primeira perda observa-se que ocorre uma perda lenta e contínua em 147 °C até 426 °C. Observa-se também o aparecimento de um pico fortemente exotérmico, que corresponde a decomposição do complexo. Esta perda equivale a 71,99% e corresponde à saída de duas águas de coordenação e a decomposição do ligante orgânico (calc. 72,62%). O resíduo final de 9,12 % é condizente com o teor calculado de metal (9,54 %).

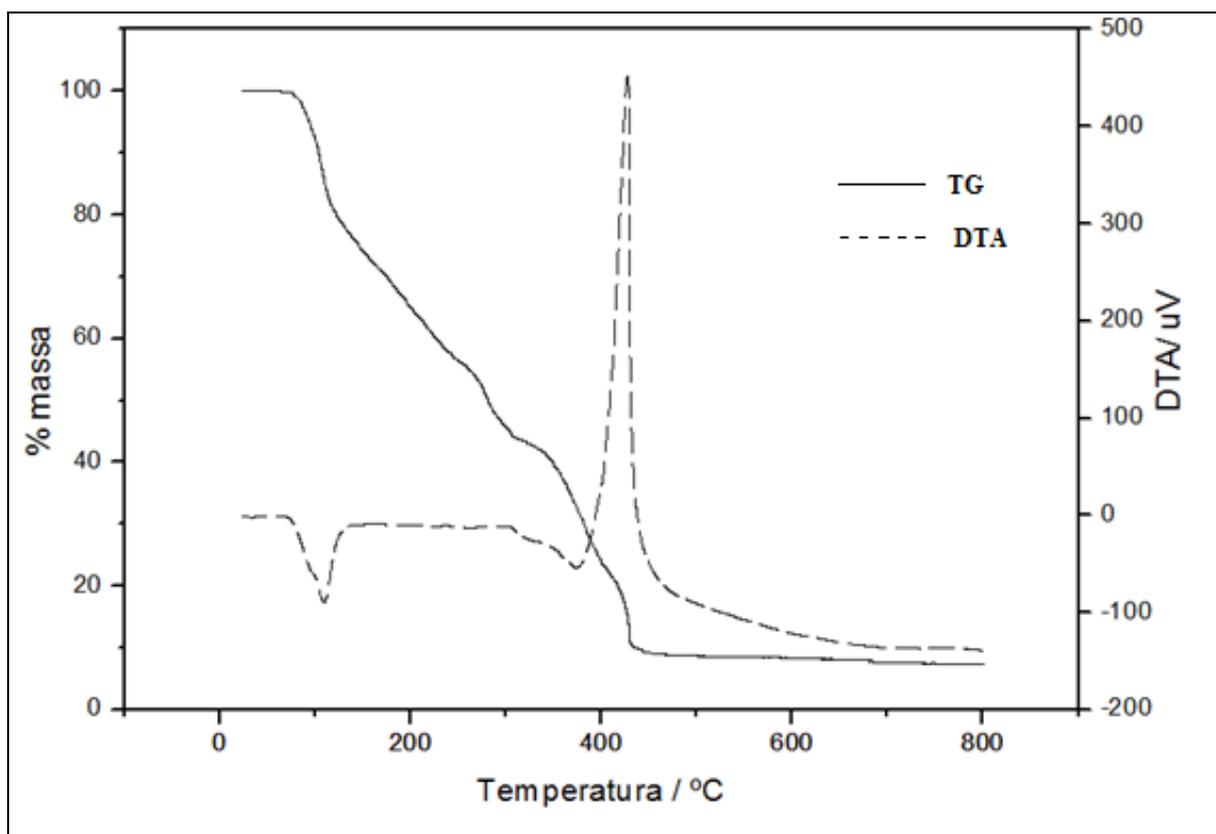


Figura 17: Curva termogravimétrica (TGA e DTA) para o complexo (7).

Para o complexo (8), as curvas TG/DTA são apresentadas na Figura 18. A curva apresenta uma primeira perda de massa na faixa de 140 a 193 °C atribuída à saída de quatro águas de coordenação (obs. 12,42 % ; calc. 13,11 %), representada na curva DTA por um forte pico endotérmico. Uma segunda perda ocorre na faixa de 211 a 277 °C, correspondendo a 40,26%, que é atribuída à saída de uma água de coordenação e a decomposição do ligante na forma de dois radicais  $C_5H_3NCOOH$  (calc. 47,71%). A terceira perda de 16,29% ocorre na faixa de 300 a 470 °C e, corresponde à saída de duas moléculas de  $CO_2$  (calc. 16,03%). O resíduo de 31,03 %, é condizente com 2 CuO (calc. 28,97%).

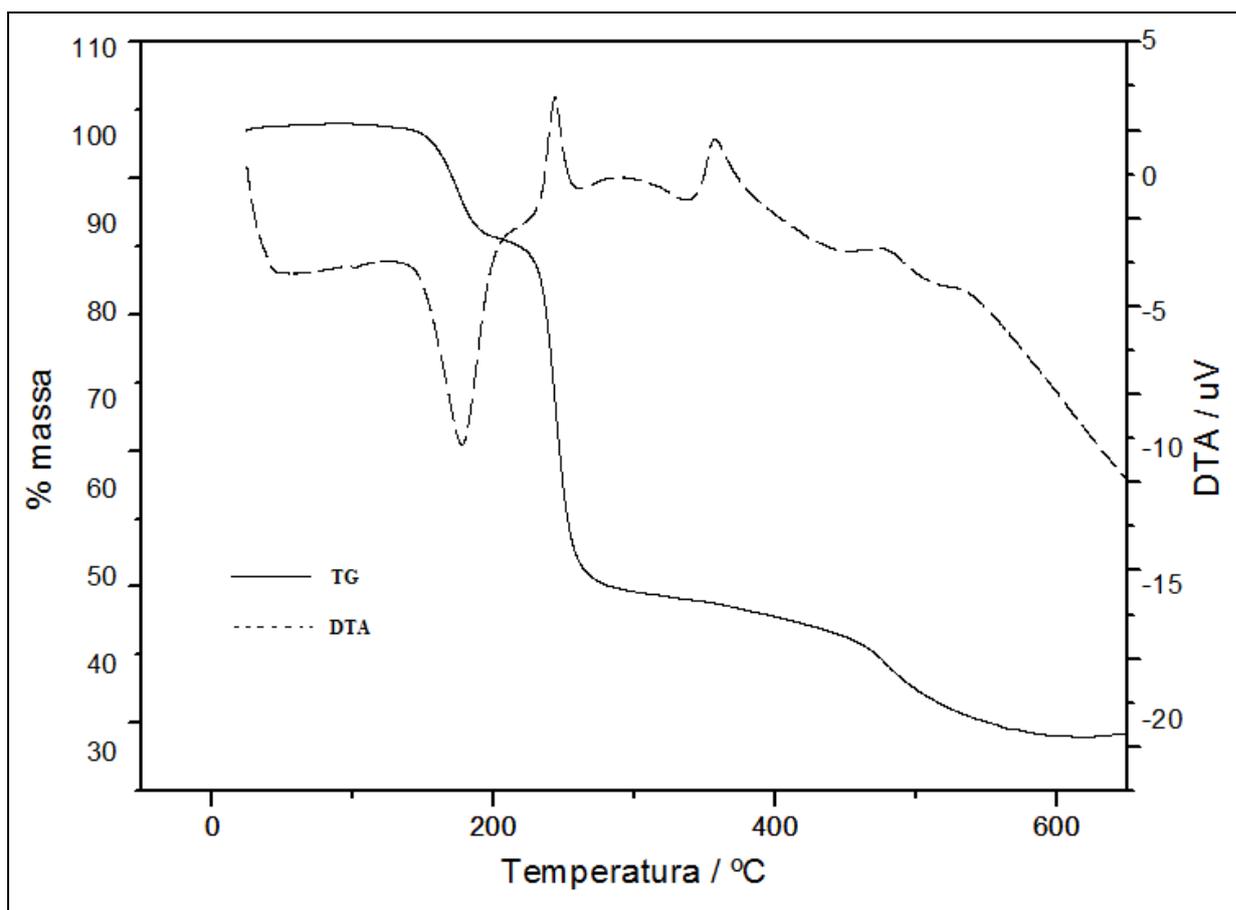


Figura 18: Curva termogravimétrica (TGA e DTA) para o complexo (8).

### 3.2-Espectros vibracionais na região do infravermelho.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos (6), (7), (8) juntamente com o espectro do ligante 3,4H<sub>2</sub>PDC livre são apresentados nas Figuras 19, 20 e 21, respectivamente, e os principais modos vibracionais com as respectivas atribuições de absorção na região do infravermelho estão listados na Tabela 3.

Para o complexo (6), a coordenação do ligante 3,4H<sub>2</sub>PDC através do grupo carboxilato e do nitrogênio do anel piridínico é evidenciada pelo deslocamento das bandas atribuídas às vibrações  $\nu_{CC/CN}$  e  $\nu_{CO}$  para maiores números de onda quando comparado com o ligante livre. Apesar da considerável superposição entre os modos relativos às vibrações  $\nu_{CO}$  e  $\nu_{CC/CN}$ , verifica-se no espectro infravermelho do complexo (6) uma absorção em 1555 cm<sup>-1</sup>, a qual pode ser atribuída a um estiramento  $\nu_{CC/CN}$  do

3,4H<sub>2</sub>PDC. Esta banda de média intensidade, originalmente em 1525 cm<sup>-1</sup> no espectro do 3,4H<sub>2</sub>PDC, encontra-se deslocada para maior número de onda, sugerindo fortemente a coordenação deste ligante pelo átomo de nitrogênio do anel. Além disso, uma banda em 1003 cm<sup>-1</sup>, referente à respiração do anel piridínico, aparece deslocada para menor número de onda do que no ligante livre, onde a banda aparece originalmente em 1043 cm<sup>-1</sup>, sendo mais uma evidência da coordenação do nitrogênio do anel piridínico ao metal.

O espectro do complexo **(6)** apresenta uma banda intensa em 1714 cm<sup>-1</sup> e outra em 1639 cm<sup>-1</sup>. Essas duas bandas mostram que o ligante 3,4H<sub>2</sub>PDC, que apresenta dois grupos carboxílicos, está parcialmente desprotonado, ou seja, um grupo está na forma de ácido e o outro está na forma de íon carboxilato (Tabela 2). Se os dois grupos ácidos estivessem desprotonados, a banda em 1714 cm<sup>-1</sup> não seria encontrada no espectro do complexo. Isso é uma evidência de que o complexo **(6)**, além de estar coordenado pelo nitrogênio, ele também se coordena pelo grupo carboxilato do ligante, devido ao aparecimento da banda, em 1639 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento assimétrico  $\nu_{\text{COO}^-}$ . A presença de uma banda em 3458 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao estiramento  $\nu_{\text{OH}}$ , pode ser atribuída à presença de moléculas de água na estrutura do complexo. A banda em 1078 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao  $\nu_{\text{SO}}$  de grupo sulfóxido e indica a presença de DMSO na estrutura do complexo.

**Tabela 2: Estiramentos simétricos e assimétricos para o 3,4H<sub>2</sub>PDC, Na<sub>2</sub>PDC e os complexos (6), (7) e (8). (em cm<sup>-1</sup>)**

Compostos	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$
3,4-H <sub>2</sub> PDC	1709	-	-	-
Na <sub>2</sub> PDC	-	1608	1385	223
<b>(6)</b>	1714	1639	1372	267
<b>(7)</b>	1718	1634	1402	232
<b>(8)</b>	-	1650,1619	1399, 1375	251 e 244

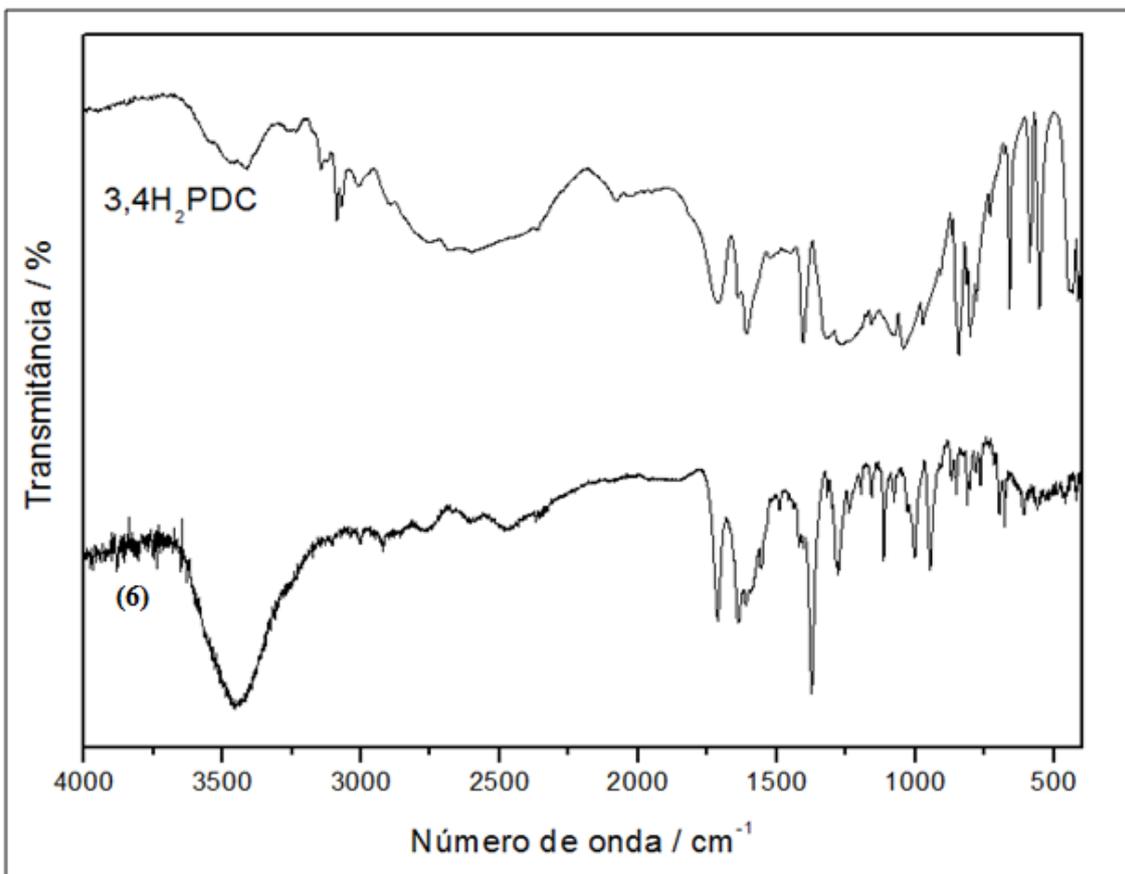


Figura 19: Espectros IV do ácido 3,4-piridinodicarboxílico (3,4H<sub>2</sub>PDC) e do complexo (6).

Assim como no complexo (6), o espectro IV do complexo (7) apresenta uma banda intensa em 1718 cm<sup>-1</sup> e também apresenta uma banda intensa em 1634 cm<sup>-1</sup>, sugerindo também que o ligante 3,4H<sub>2</sub>PDC está parcialmente desprotonado (Tabela 2). Assim, o ligante se coordena através de apenas um grupo carboxilato, com  $\nu_{\text{asCOO}}$  em 1634 cm<sup>-1</sup>. Era de se esperar que o ácido estivesse nesta forma parcialmente desprotonada, pois os dados de CHN mostram que a proporção estequiométrica para o complexo é de 2:1 (ligante: metal), e só assim o complexo apresenta-se na forma neutra, o mesmo acontece com o complexo (6). O complexo (7) também apresenta evidências de coordenação através do nitrogênio do anel piridínico, com estiramento  $\nu_{\text{CC/CN}}$  em 1551 cm<sup>-1</sup>, deslocado para maior número de onda em relação ao ligante livre, que se apresenta em 1525 cm<sup>-1</sup>. A banda referente à respiração do anel piridínico também aparece em 1028 cm<sup>-1</sup>, deslocada para menor número de onda em relação ao ligante livre. A banda intensa em 3472 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento  $\nu_{\text{OH}}$  e sugere a presença de moléculas de água e grupo carboxílico não coordenado na estrutura do complexo.

Em  $1070\text{ cm}^{-1}$  aparece a banda referente ao estiramento  $\nu_{\text{SO}}$  do grupo sulfóxido que indicam a presença de DMSO na estrutura do complexo. Na síntese do complexo (7), foi utilizado o ligante HPYA. Através dos dados de IV, pode se observar que este ligante não se coordenou ao metal, pois bandas características deste ligante, como o estiramento  $\nu_{\text{CH}}$  de olefinas que aparece em  $3053\text{ cm}^{-1}$ , não está presente no espectro do complexo. Além disso, se tivesse ocorrido a coordenação através do grupo carboxílico do HPYA, o estiramento  $\nu_{\text{CO}}$  seria deslocado para baixos números de onda, por volta de  $1550\text{ cm}^{-1}$ , devido à conjugação da ligação dupla com o grupo carboxílico.

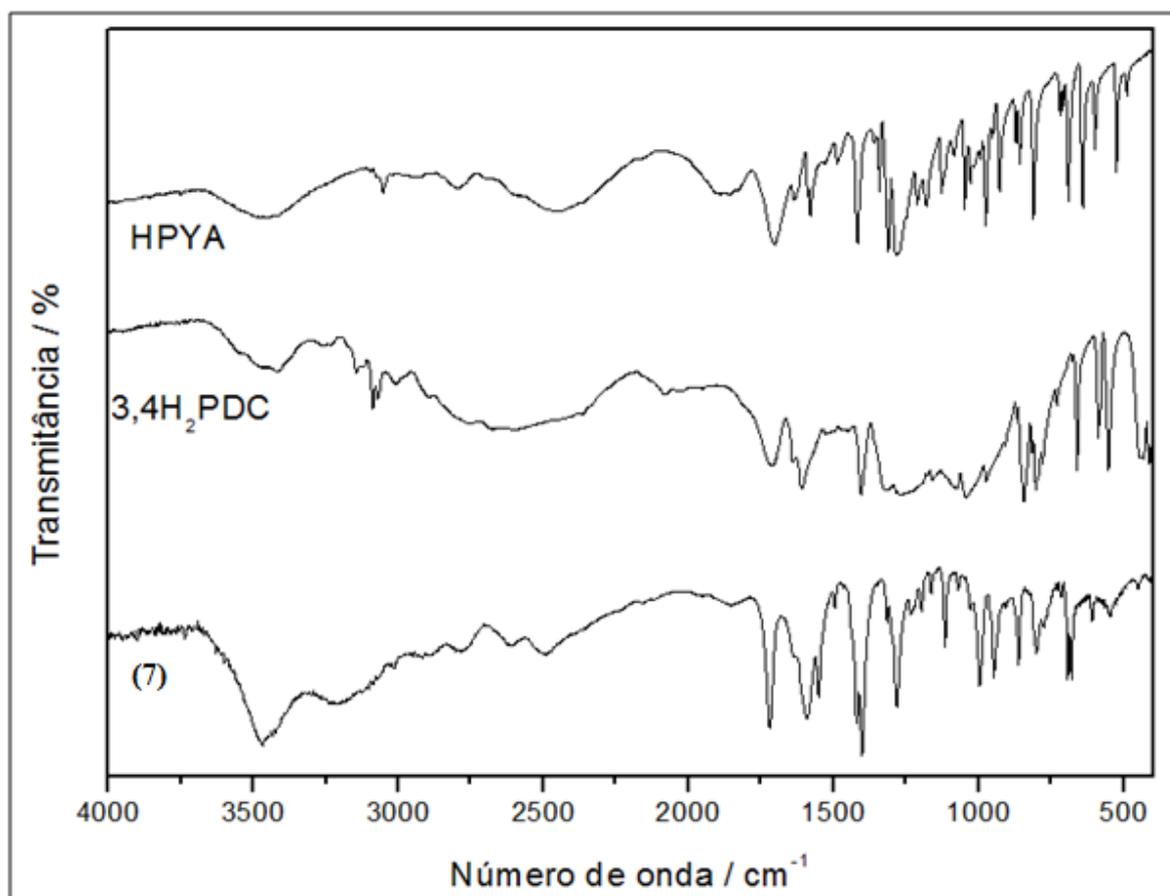


Figura 20: Espectros IV dos ácidos *trans*-3-(piridil)-acrílico, 3,4-piridinodicarboxílico (3,4H<sub>2</sub>PDC) e do complexo (7).

No espectro IV para o complexo (8), a ausência da banda em  $1709\text{ cm}^{-1}$  e a presença de bandas intensas em  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1619\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao  $\nu_{\text{asCOO}}$  dos grupos carboxilatos, sugerem que o ligante 3,4H<sub>2</sub>PDC está totalmente desprotonado (Tabela 2). O espectro de IV apresenta ainda duas bandas, em  $1399$  e  $1375\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas

ao  $\nu_{\text{sCOO}}$  simétrico do grupo carboxilato. Através do cálculo de  $\Delta\nu$ , encontram-se os valores de 251 e 244  $\text{cm}^{-1}$ . Quando comparado ao  $\Delta\nu$  do sal, que é igual a 223  $\text{cm}^{-1}$ , indica que a coordenação ocorre de modo monodentado. O complexo **(8)** também apresenta evidências de coordenação através do nitrogênio do anel piridínico, com estiramento  $\nu_{\text{CC/CN}}$  em 1556  $\text{cm}^{-1}$ , deslocado para maior número de onda em relação ao ligante livre, que se apresenta em 1525  $\text{cm}^{-1}$ . A banda referente à respiração do anel piridínico também aparece em 1017  $\text{cm}^{-1}$ , deslocada para menor número de onda em relação ao ligante livre. A banda intensa em 3450  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento  $\nu_{\text{OH}}$  e sugere a presença de moléculas de água e grupo carboxílico não coordenado na estrutura do complexo. Na síntese do complexo **(8)**, foi utilizado o ligante HTA. Através dos dados de IV, pode-se observar que este ligante não se coordenou ao metal, pois bandas características deste ligante, como o estiramento  $\nu_{\text{CS}}$  que aparece em torno de 676  $\text{cm}^{-1}$ , não está presente no espectro do complexo. Além disso, se tivesse ocorrido a coordenação através do grupo carboxílico do HTA, o estiramento  $\nu_{\text{CO}}$  seria deslocado para baixos números de onda, por volta de 1550  $\text{cm}^{-1}$ , devido à conjugação da ligação dupla com o grupo carboxílico.

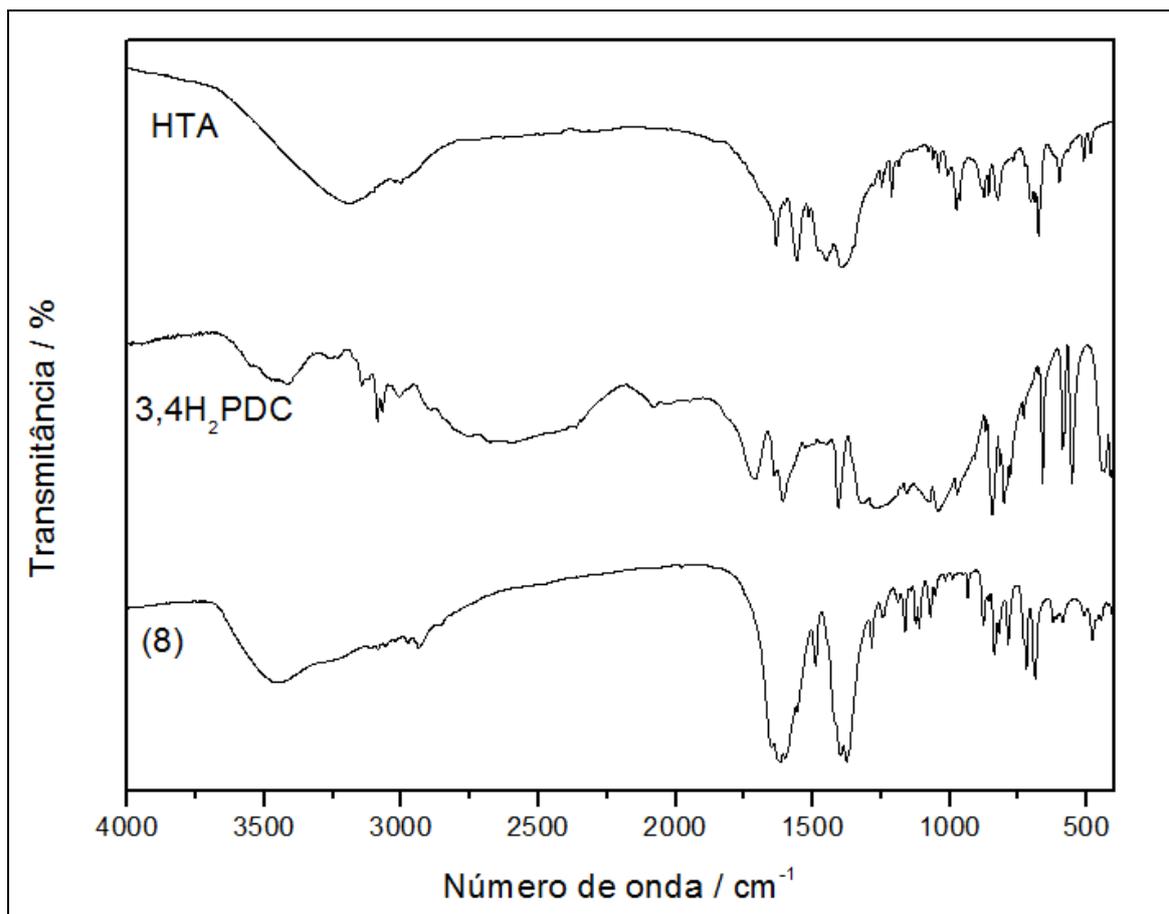


Figura 21: Espectros IV dos ácidos 3-(2-tienil)acrílico (HTA), 3,4-piridinodicarboxílico (3,4H<sub>2</sub>PDC) e do complexo (8).

Tabela 3: Frequências de vibração e tentativa de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em cm<sup>-1</sup>)

3,4H <sub>2</sub> PDC	(6)	(7)	(8)	Atribuições
1043f	1003f	1028f	1015f	Respiração do anel piridínico
	1078f	1070f		V <sub>SO</sub>
1157f	1157f	1161f	1163f	V <sub>CC</sub>
1269f	1279m	1280m	1285m	Deformação do anel
	1372m	1402m	1399m, 1375m	V <sub>sCOO</sub>
1525f	1555f	1551f	1557m	V <sub>CC/CN</sub>
	1639F	1634F	1650F, 1619F	V <sub>asCOO</sub>
1709F	1714F	1718F		V <sub>CO</sub>
3070F	3063F	3074F	2976m	V <sub>CH</sub> aromático
3416m	3458F	3472m	3448F	V <sub>OH</sub>

### 3.3-Difração de raios X por monocristal

A determinação estrutural, para os complexos obtidos, por difração de raios X por monocristal colaborou de forma categórica para as proposições anteriores baseadas nas demais técnicas. As Tabelas 4 e 5 exibem as informações relativas à coleta de dados e refinamento das estruturas. Lembrando que os compostos **(1)** à **(5)** já são relatados na literatura<sup>25-29</sup>.

#### 3.3.1-Composto $[Zn(PYA)_2(H_2O)_2]_n$ **(1)**<sup>25</sup>.

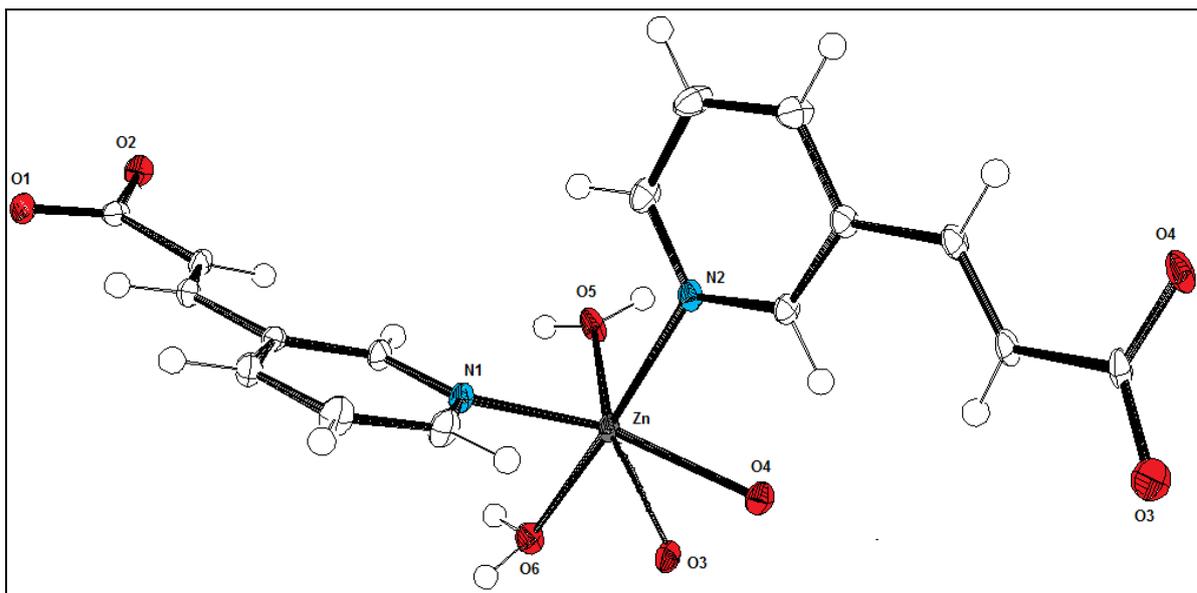
A unidade assimétrica para o complexo **(1)** é apresentada na Figura 22. A esfera de coordenação em torno do centro metálico de Zn(II) é constituída pela coordenação a dois nitrogênios piridínicos (N1 e N2), dois oxigênios (O3 e O4) do ligante HPYA e dois oxigênios de ligantes *aqua*, formando um arranjo com geometria octaédrica distorcida. Os oxigênios do grupo carboxilato do ligante HPYA estão coordenados de modo quelato. O plano equatorial é ocupado pelo nitrogênio (N2) do anel piridínico, pelos oxigênios (O3 e O4) do grupo carboxilato e pelo oxigênio (O6) do ligante *aqua* e as posições axiais ocupadas pelo nitrogênio do anel piridínico (N1) e pelo oxigênio (O5) do ligante *aqua*.

Tabela 4: Dados cristalográficos dos complexos (1), (2), (3) e (4)

Composto	(1)	(2)	(3)	(4)
Fórmula	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Zn	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Mn	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>7</sub> Co	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Mn
Peso Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	462,72	387,25	278,08	423,2
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Ortorrômico	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	C2/c
a (Å)	12,0510(9)	17,190(4)	7,3343(3)	8,607(3)
b (Å)	12,1079(9)	5,504(2)	9,3981(4)	12,288(5)
c (Å)	12,4511(10)	18,169(4)	13,827(6)	15,472(7)
α (°)	66,733(5)	90,00	90,00	90,00
β (°)	81,748(9)	105,98(2)	90,00	100,895(5)
γ (°)	85,531(10)	90,00	90,00	90,00
V (Å) <sup>3</sup>	786,20(4)	1652,60(8)	953,07(7)	1606,80(5)
Z	2	4	4	4
Tamanho Cristal (mm)	0,20 x 0,20 x 0,20	-	0,60 x 0,40 x 0,20	0,36 x 0,16 x 0,08
Dcalc (g cm <sup>-3</sup> )	1,680	1,556	1,938	1,749
Refl. Observ. [F <sub>o</sub> <sup>2</sup> >2σ(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )]	3766	3368	5527	4234
N° Parâmetros ref.	242	245	181	124
R [F <sub>o</sub> >2σ(F <sub>o</sub> )]	0,0249	0,037	0,019	0,0306
wR [F <sub>o</sub> <sup>2</sup> >2σ(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )]	0,0994	0,078	0,049	0,0757
S	0,913	-	1,207	1,011

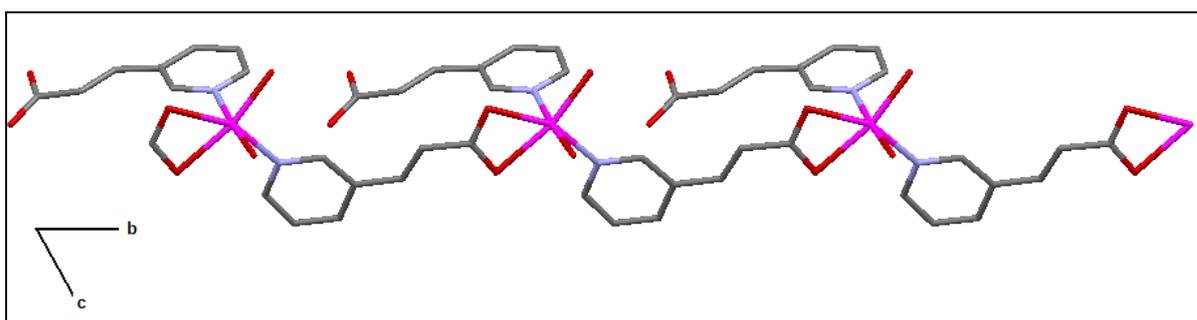
Tabela 5: Dados cristalográficos dos complexos (5), (6), (7) e (8)

Composto	(5)	(6)	(7)	(8)
Fórmula	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Ni	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub> S <sub>2</sub> Cu	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub> S <sub>2</sub> Co	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>26</sub> Cu <sub>4</sub>
Peso Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	426,99	586,04	617,46	1097,18
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c	P-1
a (Å)	9,228(5)	8,8311(7)	8,2952(7)	11,5301(12)
b (Å)	7,946(3)	11,0546(7)	12,5326(6)	13,4683(8)
c (Å)	10,400(6)	12,8617(7)	13,6203(7)	16,700(15)
α (°)	90,00	90,00	90,00	90,00
β (°)	95,02(5)	104,586(7)	105,379(7)	84,851(10)
γ (°)	90,00	90,00	90,00	90,00
V (Å) <sup>3</sup>	759,70(7)	1215,15(14)	1365,27(15)	2582,90(4)
Z	2	2	1	6
Tamanho Cristal (mm)	0,40 x 0,32 x 0,04	0,40 x 0,09 x 0,06	0,30 x 0,26 x 0,07	-
Dcalc (g cm <sup>-3</sup> )	1,870	1,607	1,502	-
Ref. Observ. [F <sub>o</sub> <sup>2</sup> >2σ(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )]	2069	2473	2788	4534
N° Parâmetros ref.	124	176	169	225
R [F <sub>o</sub> >2σ(F <sub>o</sub> )]	0,039	0,044	0,053	0,13
wR [F <sub>o</sub> <sup>2</sup> >2σ(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )]	0,053	0,0870	0,1494	0,53
S	2,050	1,048	1,040	1,441



**Figura 22: Representação ORTEP da unidade assimétrica do complexo (1).**

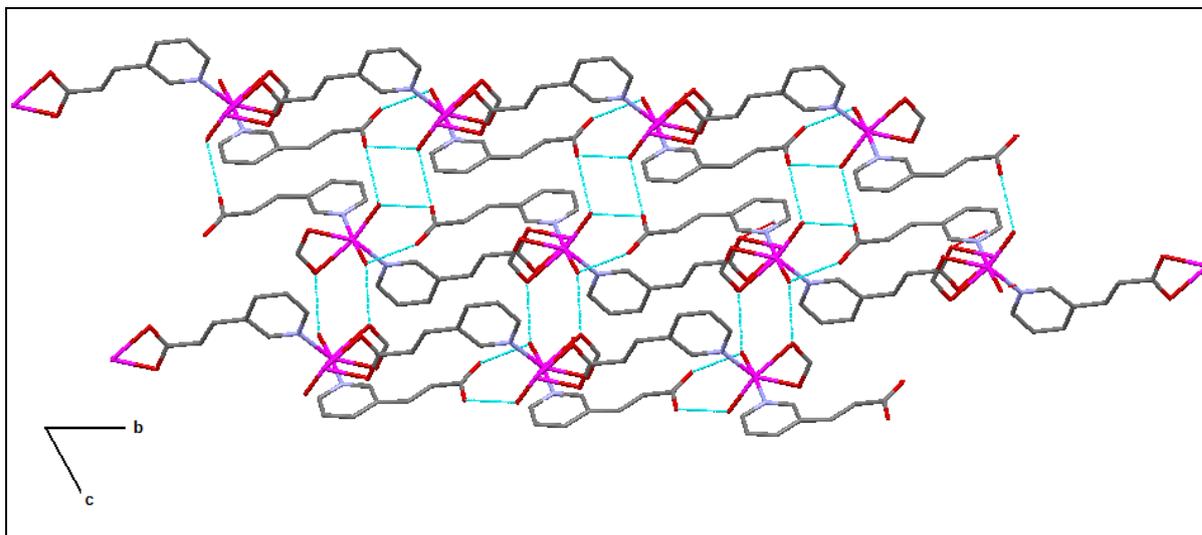
Podemos observar ainda que os dois ligantes HPYA atuam diferentemente na coordenação ao metal central. Um deles está ligado em ponte através do nitrogênio piridínico e do grupo carboxilato de modo quelato, fazendo assim com que o composto formado seja um polímero 1D que se estende ao longo do eixo cristalográfico *b*, mostrado na Figura 23. O outro ligante HPYA é terminal, onde apenas o nitrogênio piridínico (N1) está envolvido na coordenação. Durante a síntese, foi utilizado também, o ligante 2,3H<sub>2</sub>PDC e a difração de raios X mostrou que este ligante não se coordenou ao centro metálico.



**Figura 23: Visualização ao longo do eixo cristalográfico *a* da estrutura exibindo o polímero de coordenação unidimensional para o complexo (1).**

Através de ligações de hidrogênio do tipo O-H...O entre as moléculas do ligante *aqua* e os grupos carboxilatos, com distâncias de ligação O6...O2 de 2,661(2) e 2,602(5) Å, O5...O1(1) de 2,797 Å, ocorre a formação de um arranjo supramolecular

3D, representado na Figura 24. Essas ligações de hidrogênio são facilitadas pela presença do ligante HPYA terminal, que via carboxilato participa dessa formação.



**Figura 24: Visualização da estrutura supramolecular 3D e das ligações de hidrogênios no plano cristalográfico *bc* para o complexo (1).**

### 3.3.2- Composto $\{[\text{Mn}(\text{PYA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (2)<sup>27</sup>.

O complexo (2) tem sua estrutura cristalina apresentada na Figura 25. A estrutura revela a presença de dois sítios de Mn(II) cristalograficamente independentes. A esfera de coordenação em torno de cada átomo de Mn(II) contém dois nitrogênios do anel piridínico (N1 para Mn1 e N2 para Mn2) e quatro oxigênios, sendo dois oxigênios provenientes de um grupo carboxilato (O1 para Mn1 e O3 para Mn2) e dois oxigênios de ligantes *aqua* (O5 para Mn1 e O6 para Mn2), levando a um arranjo com geometria octaédrica. O plano equatorial é ocupado pelos oxigênios do grupo carboxilato e pelos oxigênios do ligante *aqua* e os nitrogênios do anel piridínico ocupam a posição axial, para ambos os átomos de Mn(II). O oxigênio do grupo carboxilato (O1 para Mn1 e O3 para Mn2) se coordena ao centro de Mn(II) de modo monodentado e com distância de ligação Mn-O de 2,163(2) Å para Mn1 e 2,167(2) Å para Mn2. As distâncias Mn-O para os oxigênios dos ligantes *aqua* são de 2,197(2) e 2,173(3) Å para Mn1 e Mn2, respectivamente e as distâncias Mn-N para os nitrogênios dos anéis piridínicos são de 2,309(2) e 2,338(2) Å para Mn1 e Mn2, respectivamente.

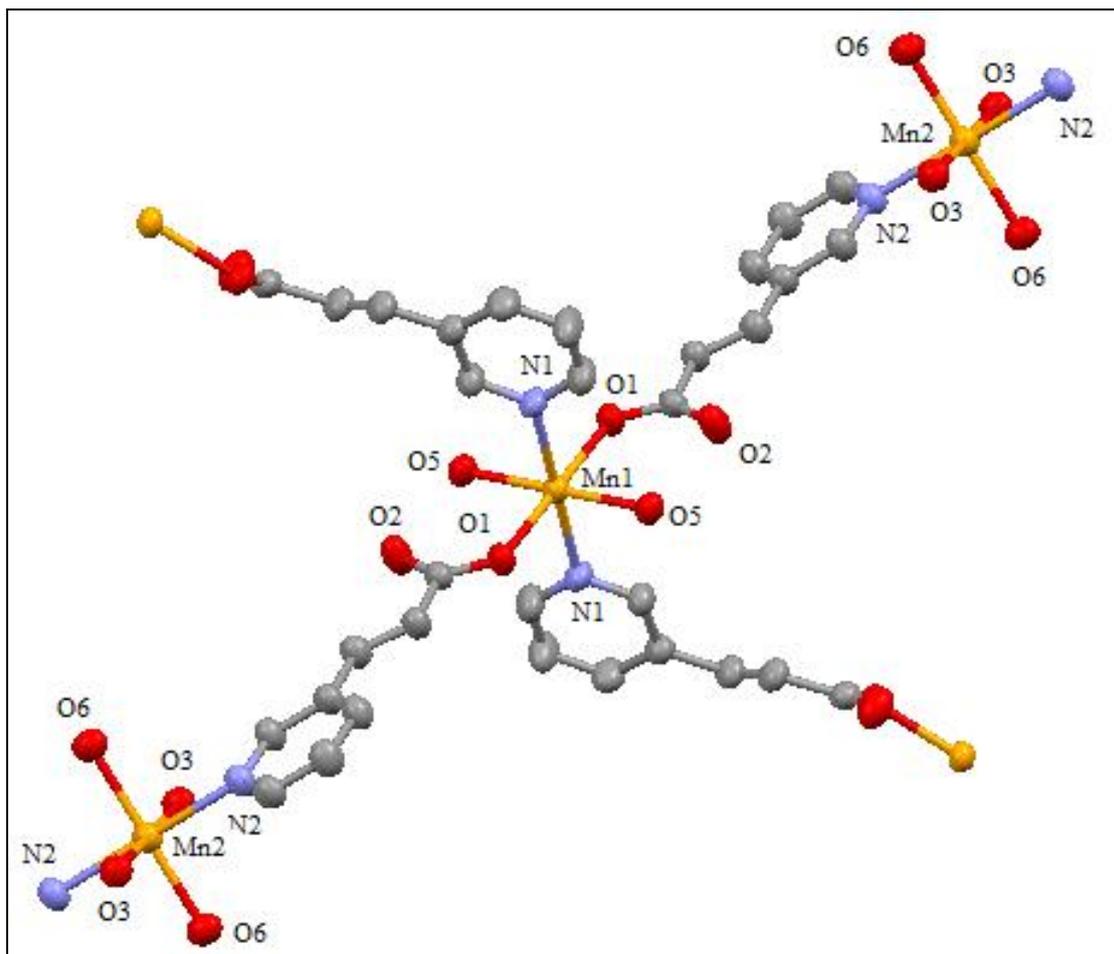
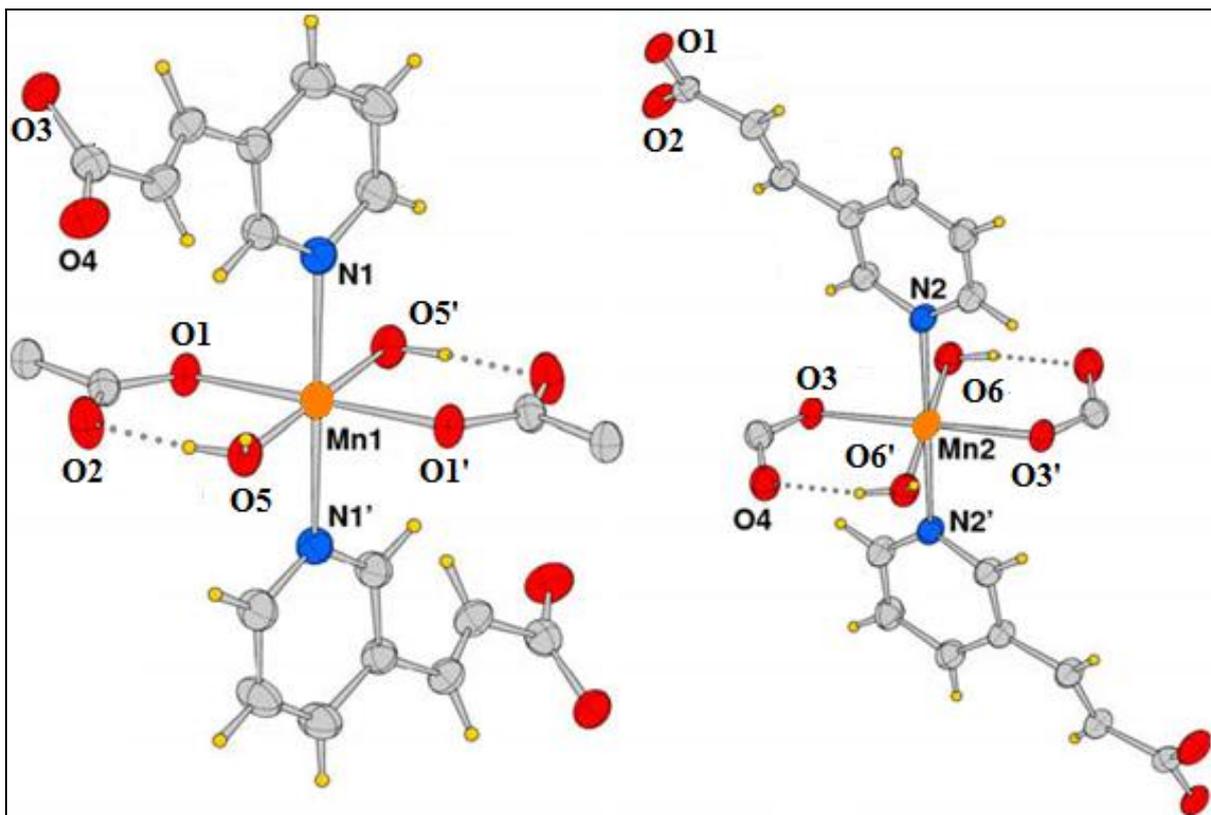


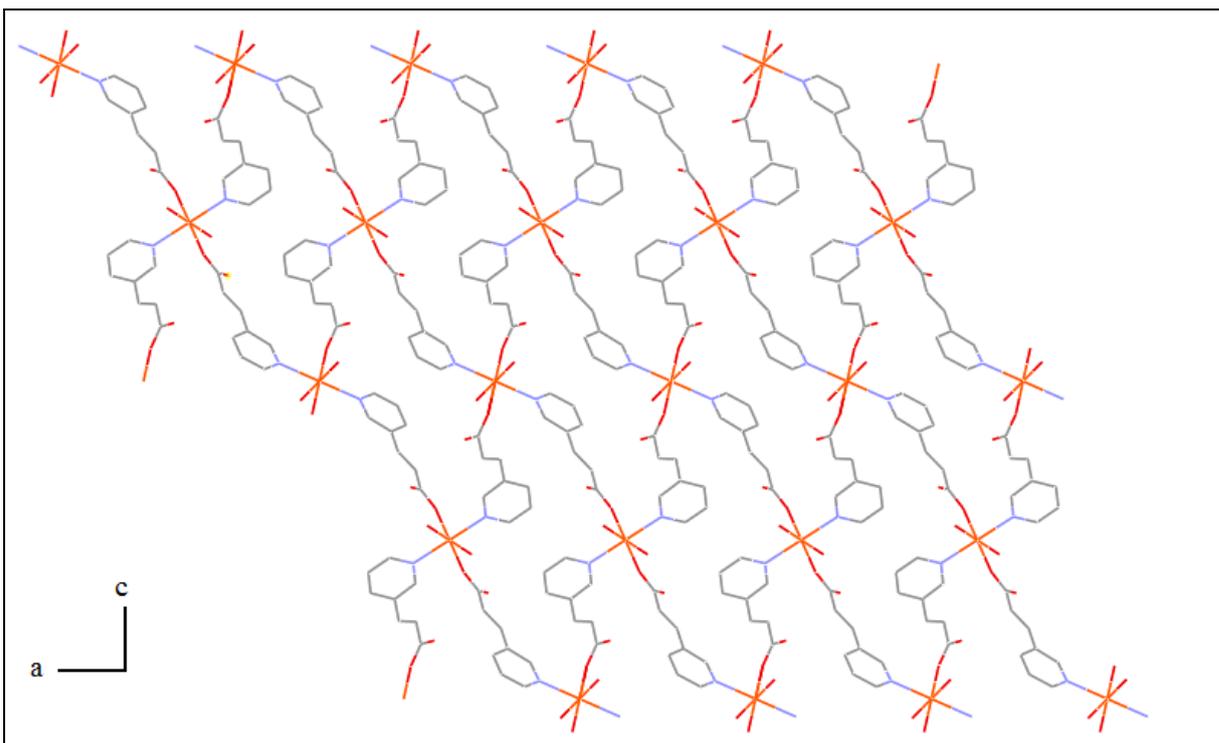
Figura 25: Representação da estrutura cristalino do complexo (2). Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.

As duas esferas de coordenação são semelhantes, porém diferem pela orientação assumida pelo anel piridínico em relação ao plano equatorial  $MnO_4$  e pela coordenação assimétrica do nitrogênio do anel piridínico ao  $Mn2$ , onde os ângulos  $Mn-N-C$  são  $117.41(19)$  e  $126,3(2)^\circ$ , como pode ser visto na Figura 26. Na Figura 26 pode-se observar ainda a formação de ligações de hidrogênio intramolecular do tipo  $O-H\cdots O$  entre o oxigênio do grupo carboxilato não coordenado e o hidrogênio do ligante *aqua*, com distâncias  $2,615(2)$  Å para  $O5\cdots O2$  e  $2,633(2)$  Å para  $O6\cdots O4$ .



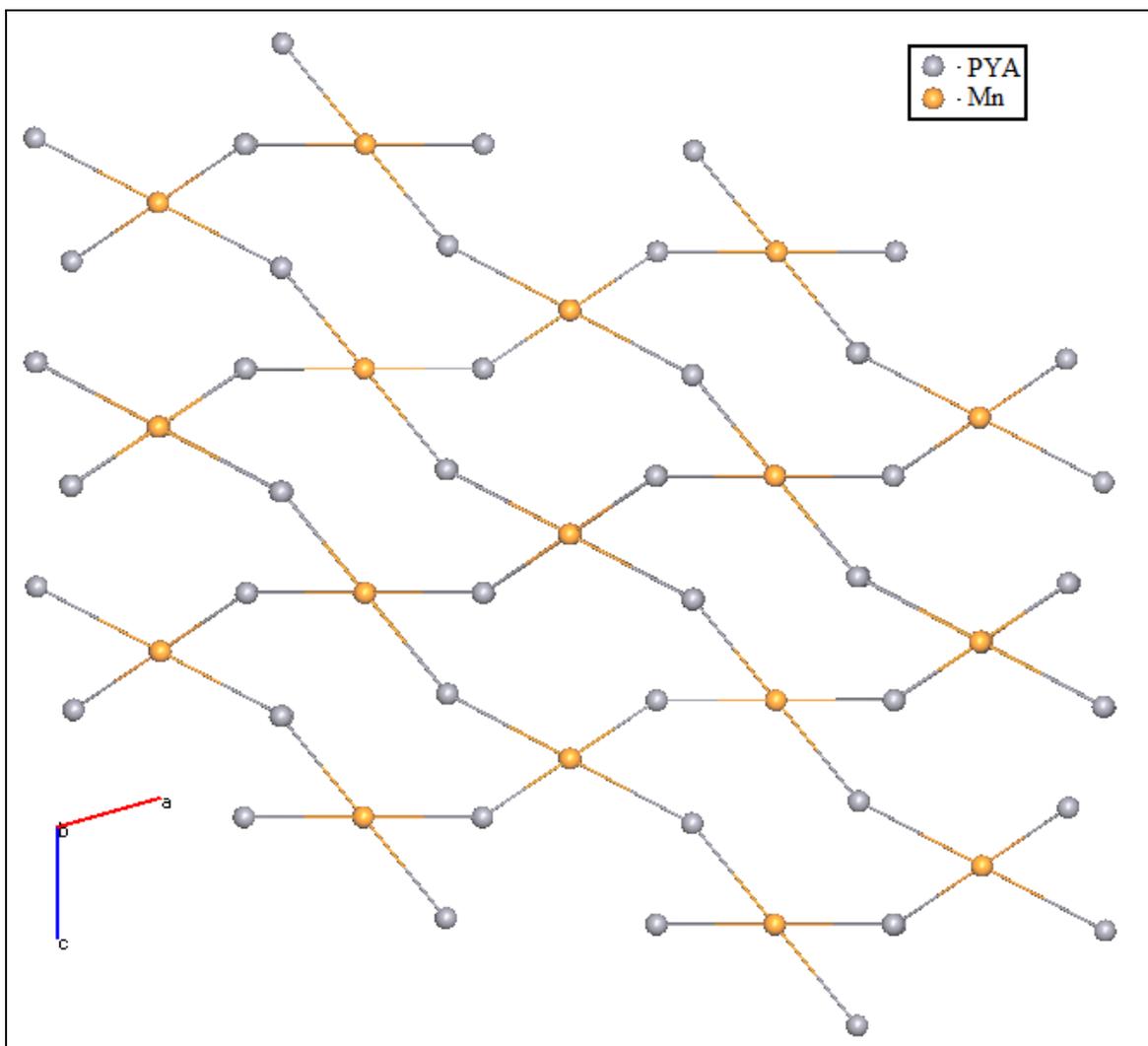
**Figura 26: Representação do ambiente de coordenação dos dois sítios de Mn(II) cristalograficamente independentes para o complexo (2).**

O ligante piridilacrilato atua em ponte, ligando os dois centros metálicos de Mn(II) cristalograficamente independentes. Com isso, ocorre a formação de uma cadeia 2D, Figura 27, que se estende através dos eixos cristalográficos *a* e *c*, com distâncias médias de ligação Mn-N de 2,309(2) Å para Mn1 e 2,338(2) Å para Mn2. As distâncias médias de ligação Mn-O para os oxigênios do grupo carboxilato são de 2,163(2) e 2,167(2) Å para Mn1 e Mn2, respectivamente, e as distâncias Mn-O do ligante *aqua* são de 2,197(2) e 2,173(3) Å para Mn1 e Mn2, respectivamente.



**Figura 27: Visualização da estrutura do complexo (2) exibindo o polímero de coordenação bidimensional no plano cristalográfico *ac*. Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.**

Utilizando o pacote do programa TOPOS<sup>30</sup>, mostrou-se que o polímero de coordenação formado é constituído por uma rede 2D uninodal (com o Mn(II) como nó), tetraconectada com topologia representada pela notação de Wells (4,4) como mostrado na Figura 28, gerada pelo TOPOS. A estrutura do polímero apresenta dois sítios de Mn(II) cristalograficamente independentes, porém, como nós os sítios de Mn(II) não se diferenciam, apresentando as mesmas conectividades em sua descrição topológica. O composto (2) apresenta cavidades que podem ser capazes de adsorver gases.



**Figura 28:** Visualização esquemática mostrando a rede 4-conectada para o complexo (2).

### 3.3.3-Composto $[\text{Co}(\text{2,5PDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)<sup>26</sup>.

O complexo (3) tem sua unidade assimétrica apresentada na Figura 29. A esfera de coordenação em torno do centro metálico de Co(II) é definida pela coordenação dos oxigênios dos ligantes *aqua* (O5 e O6), um oxigênio do grupo carboxilato (O1) e o nitrogênio (N) do anel piridínico. Este complexo apresenta ainda uma molécula de água de cristalização. O plano equatorial é ocupado pelo nitrogênio piridínico (N), por um oxigênio do ligante *aqua* (O5) e pelos dois oxigênios do grupo carboxilato do anel piridínico (O3 e O4). A posição axial é ocupada por um oxigênio do grupo carboxilato (O1) e por um oxigênio do ligante *aqua* (O6). O complexo (3) apresenta uma geometria octaédrica distorcida. Pode-se verificar ainda que o ligante 2,5H<sub>2</sub>PDC se apresenta na sua forma completamente desprotonada (2,5PDC), facilitando assim sua coordenação ao centro metálico e conseqüentemente, a

possibilidade de se ocorrer uma extensão da cadeia. Durante a síntese, foi utilizado também, o ligante 3,4H<sub>2</sub>PDC e a difração de raios X mostrou que este ligante também não se coordenou ao centro metálico, como no complexo (1).

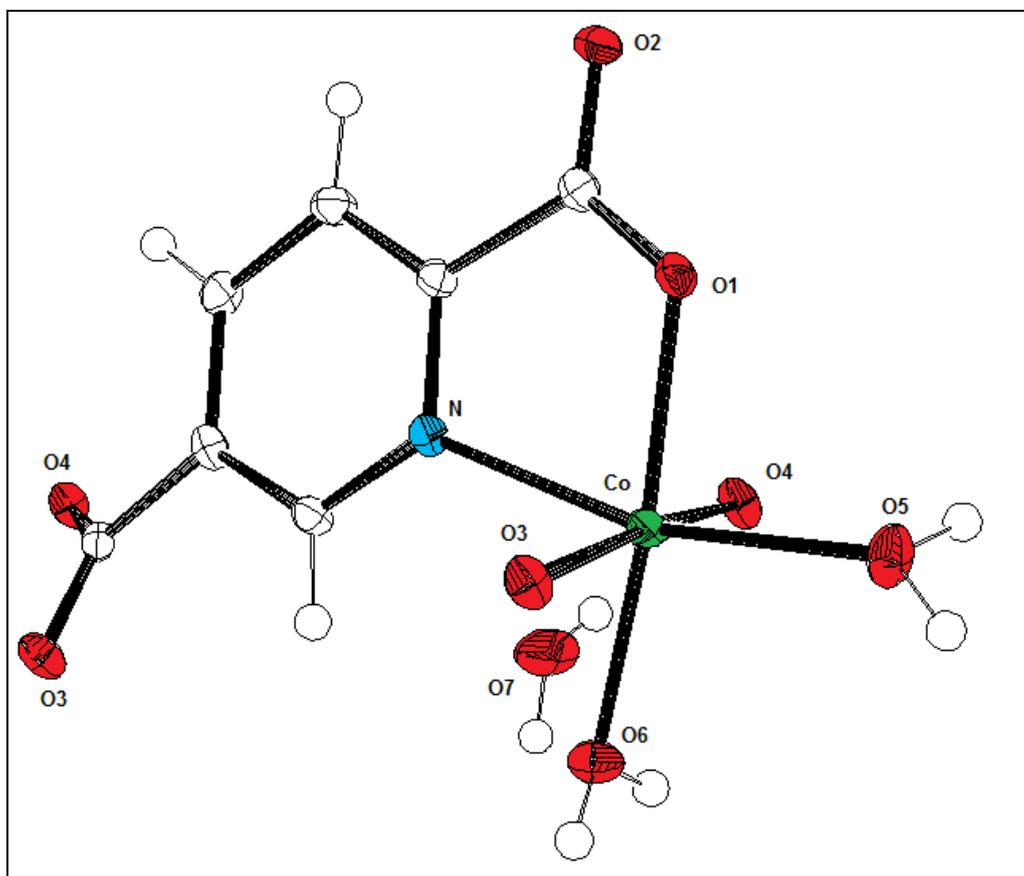
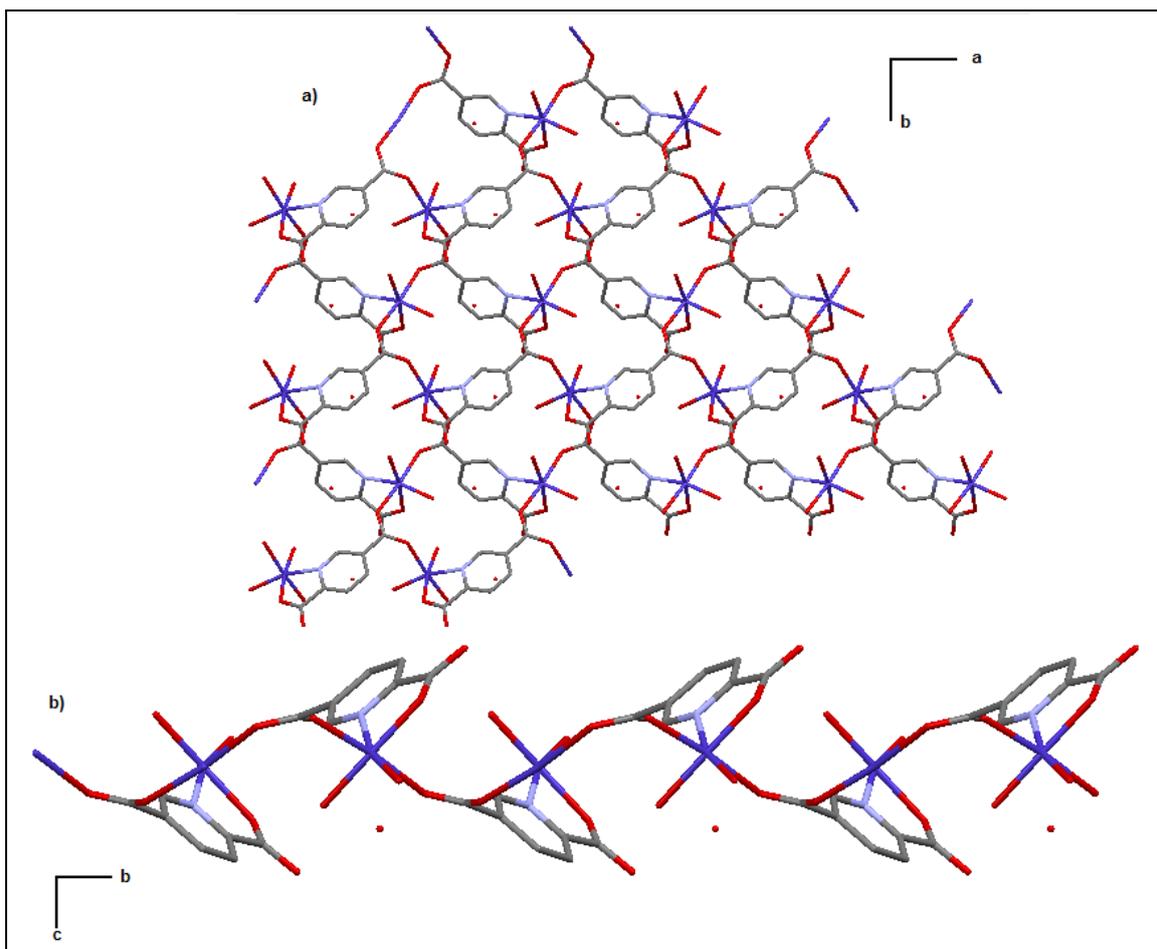


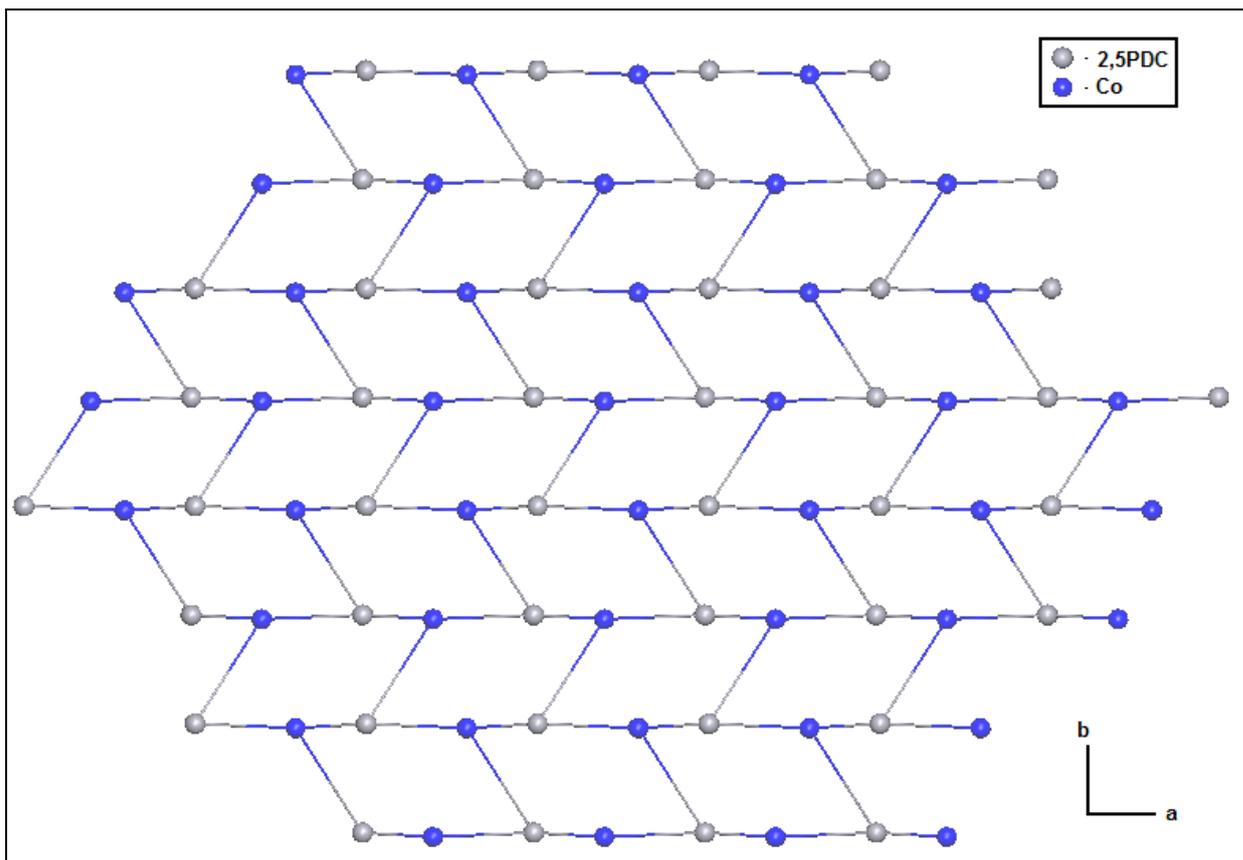
Figura 29: Representação ORTEP da unidade assimétrica do complexo (3).

Cada átomo de Co(II) está conectado a um outro Co(II) adjacente por três ligantes 2,5H<sub>2</sub>PC e cada ligante está ligado a três centros de Co(II), formando assim uma rede 2D que se estende através dos eixos cristalográficos *a* e *b*, como pode ser vista na Figura 30(a). Ao longo do eixo cristalográfico *b*, a cadeia se estende, através do oxigênio O4 do grupo carboxilato, formando uma interessante cadeia 1D na forma de zig-zag, que é apresentada na Figura 30(b). Neste complexo, a média das ligações Co-O é de 2,094 Å e a ligação Co-N é de 2,142(2) Å. Com a difração de raios X observou-se também que os oxigênios de cada grupo carboxilato do ligante estão coordenados de modos diferentes. Um grupo está coordenado de modo monodentado e o outro grupo assume o modo em ponte *syn-anti*.



**Figura 30: Visualização da estrutura do complexo (3) exibindo: (a) polímero de coordenação bidimensional no plano cristalográfico  $ab$ ; (b) cadeia 1D na forma de zig-zag que se estende ao longo do eixo  $b$ . Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.**

Utilizando o pacote do programa TOPOS<sup>30</sup>, mostrou-se que o polímero de coordenação formado é constituído por uma rede 2D uninodal (com o Co(II) como nó), hexaconectada com topologia representada pelo símbolo de Schlafli ( $3^6 \cdot 4^6 \cdot 5^3$ ) como mostrado na Figura 31, gerada pelo TOPOS. Foi observado ainda que o ligante 2,5PDC também pode ser considerado nó para se determinar a topologia, sendo que a topologia gerada é a mesma que foi encontrada com o cobalto como nó. O composto (3) apresenta cavidades que podem ser capazes de adsorver gases.



**Figura 31: Visualização esquemática mostrando a rede 6-conectada para o complexo (3).**

O composto **(3)** é estabilizado por ligações de hidrogênio do tipo O-H $\cdots$ O, envolvendo os ligantes *aqua*, a água de cristalização e o oxigênio (O2) do grupo carboxilato que não participa da coordenação ao sítio metálico, representado na Figura 32(a), com distância de 2,696(2) Å para O5 $\cdots$ O4, 2,621(2) Å para O5 $\cdots$ O7 e 2,685(2) Å para O6 $\cdots$ O2. Também através de ligações de hidrogênio do tipo O-H $\cdots$ O entre as folhas formadas, envolvendo a água de hidratação e os oxigênios dos grupos carboxilatos, ocorre a formação de uma estrutura supramolecular 3D, mostrada na Figura 32(b). As distâncias O6 $\cdots$ O1, O7 $\cdots$ O3 e O7 $\cdots$ O1 são de 2,690(2), 2,819(2) Å e 3,010(2) Å, respectivamente.

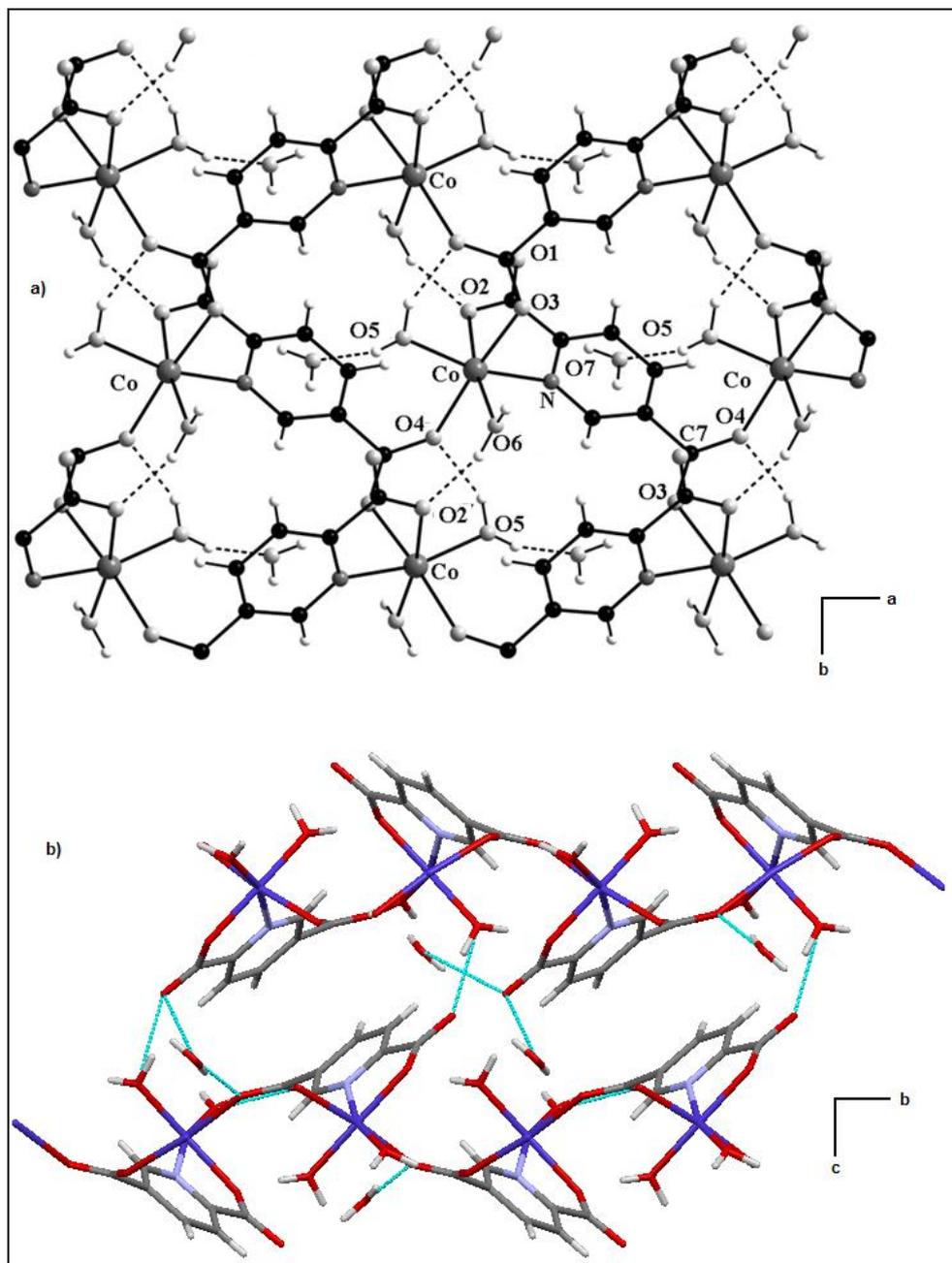


Figura 32: Visualização da estrutura do complexo (3) exibindo: (a) ligações de hidrogênio formadas no plano cristalográfico *ab* e (b) formação de estrutura supramolecular 3D.

### 3.3.4-Composto $[\text{Mn}(2,5\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (4)<sup>29</sup>.

A estrutura cristalina do complexo (4) é apresentada na Figura 33. O ambiente de coordenação em torno do centro metálico de Mn(II) é constituído pela coordenação de dois nitrogênios do anel piridínico (N1), dois oxigênios do grupo carboxilato (O1) e por dois oxigênios dos ligantes *aqua* (O5), em um arranjo *trans*, levando a um ambiente com geometria octaédrica distorcida. O oxigênio do grupo carboxilato se apresenta

coordenado de modo monodentado. As distâncias médias de ligação são de 2,281(17) Å para a ligação Mn-N1, 2,198(15) Å para a ligação Mn-O1 e 2,133(15) Å para a ligação Mn-O5.

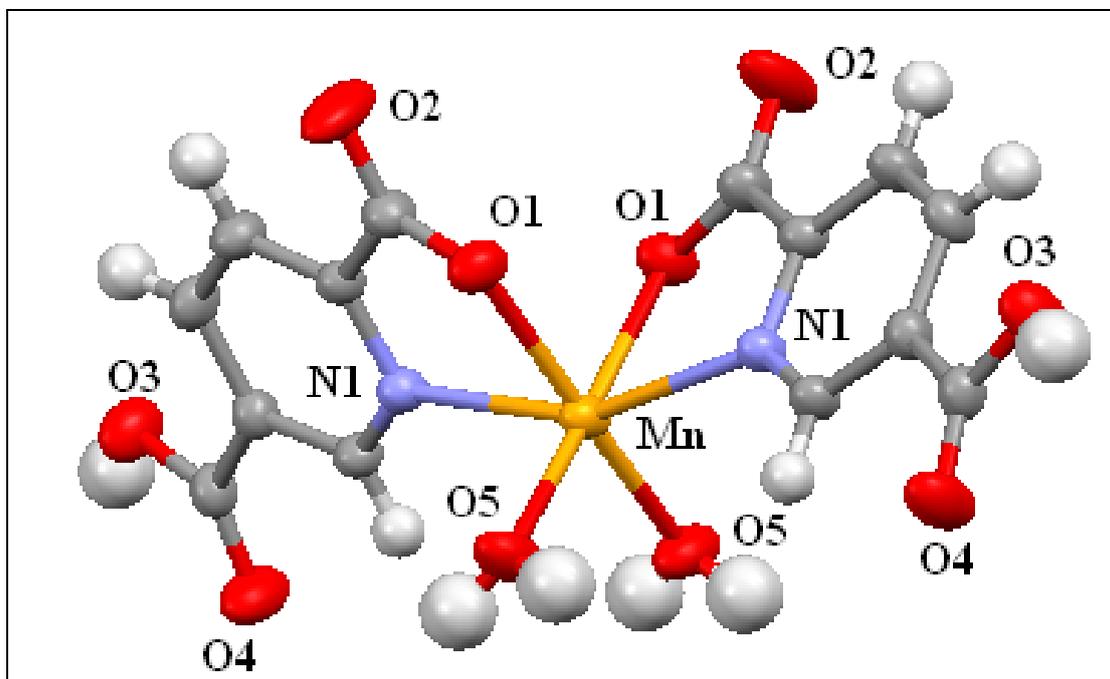


Figura 33: Representação da estrutura cristalina do complexo (4).

Através da formação de ligações de hidrogênio do tipo O-H...O, ocorre a formação de um arranjo supramolecular 3D, representado na Figura 34. As ligações de hidrogênio ocorrem entre dois oxigênios de dois grupos carboxílicos diferentes (O3...O1) com distância de 2,606(10) Å, oxigênio do grupo carboxilato não coordenado e oxigênio do ligante *aqua* (O5...O4) com distância de 2,781(11) Å e o oxigênio do grupo carboxilato coordenado com o oxigênio do ligante *aqua* (O5...O2) com distância de 2,629(10) Å, como mostrado na Figura 35.

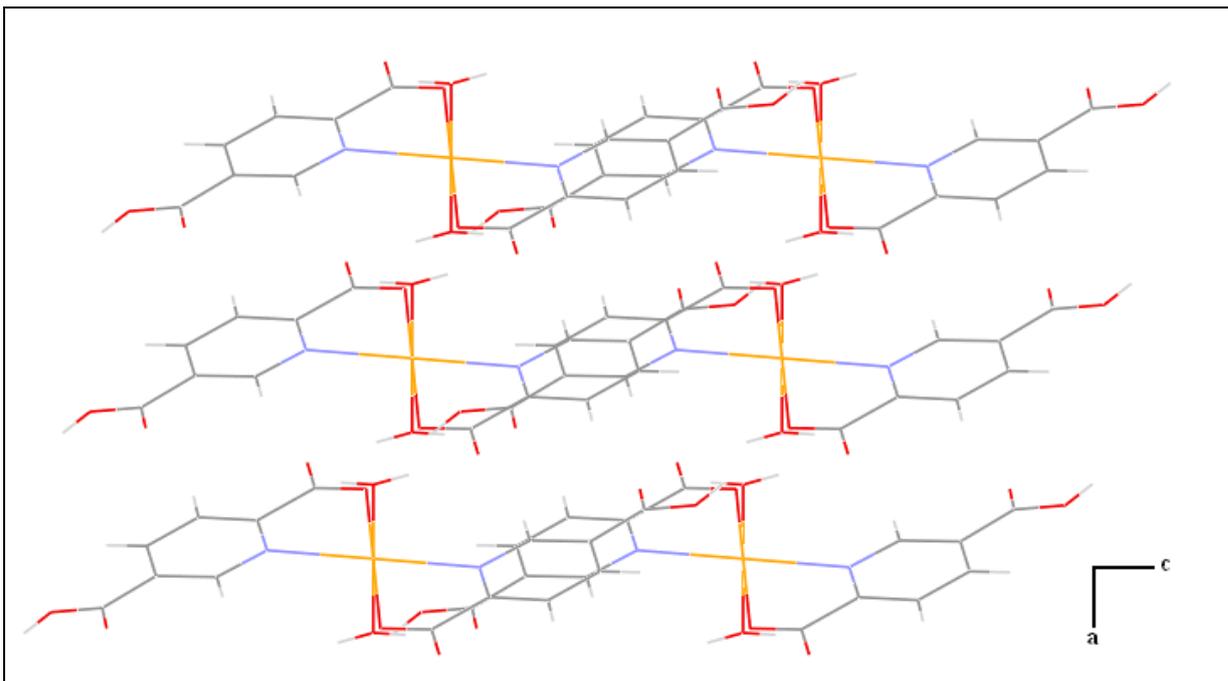


Figura 34: Visualização da estrutura supramolecular 3D formada para o complexo (4).

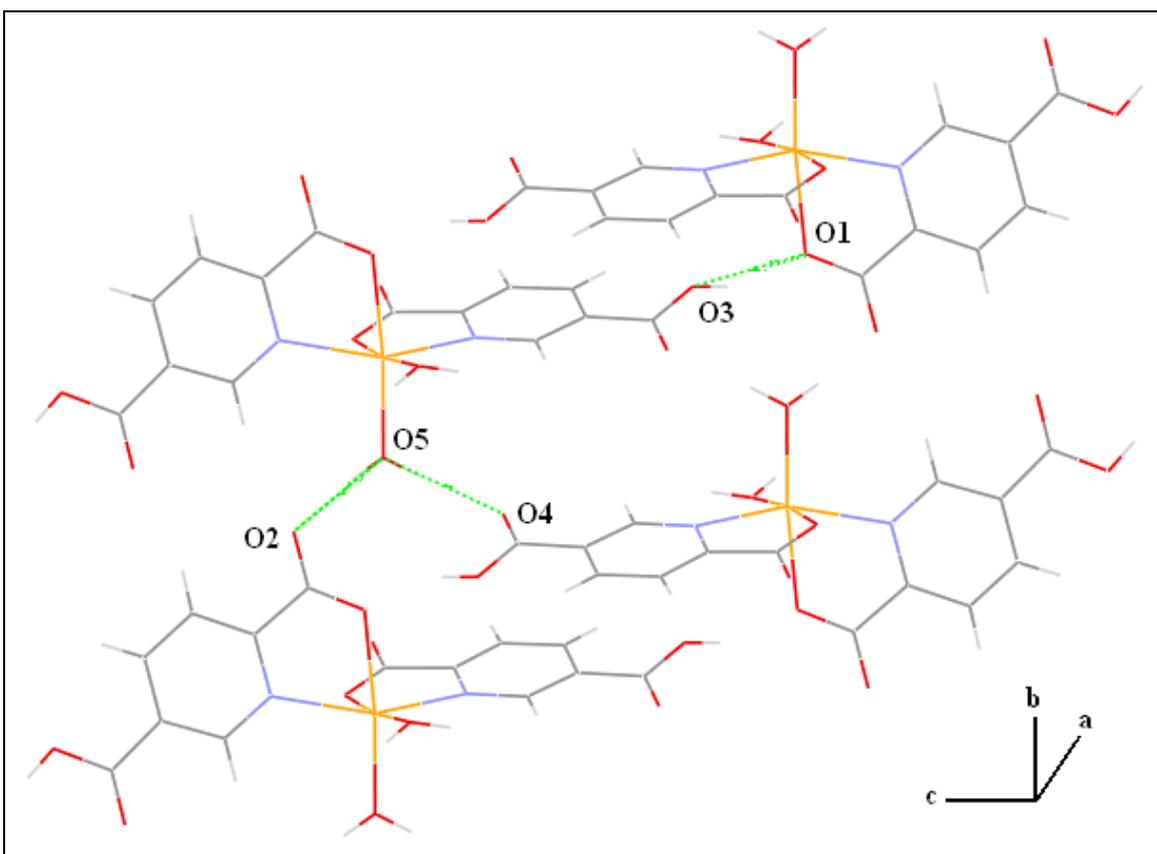


Figura 35: Interações de hidrogênio formadas no complexo (4).

### 3.3.5-Composto $[\text{Ni}(\text{2,3HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] (\mathbf{5})^{28}$ .

A estrutura cristalina do complexo (**5**) é apresentada na Figura 36. O ambiente de coordenação em torno do centro metálico de Ni(II) é constituído pela coordenação de dois nitrogênios do anel piridínico (N1), dois oxigênios do grupo carboxilato (O1) e por dois oxigênios do ligante *aqua* (O5), em um arranjo *trans*, levando a um ambiente com geometria octaédrica distorcida. O oxigênio do grupo carboxilato se apresenta coordenado de modo monodentado. Os oxigênios do ligante *aqua* ocupam as posições axiais. As distâncias médias de ligação são de 2,033(2) Å para a ligação Ni-N1, 2,024(2) Å para a ligação Ni-O1 e 2,119(2) Å para a ligação Ni-O5.

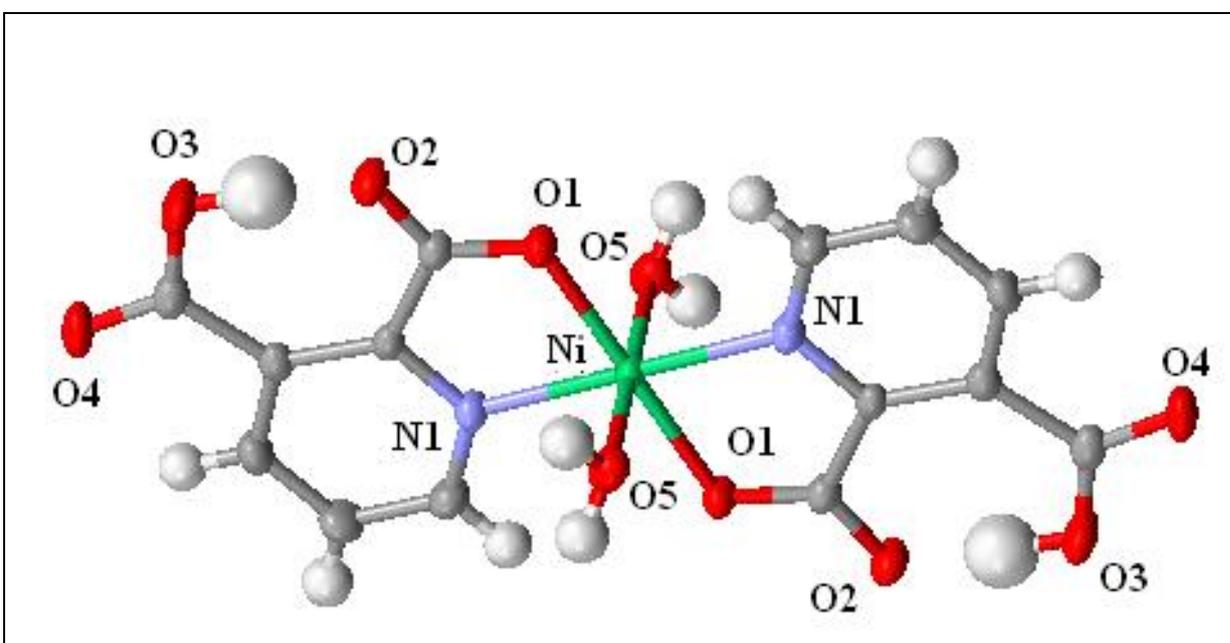
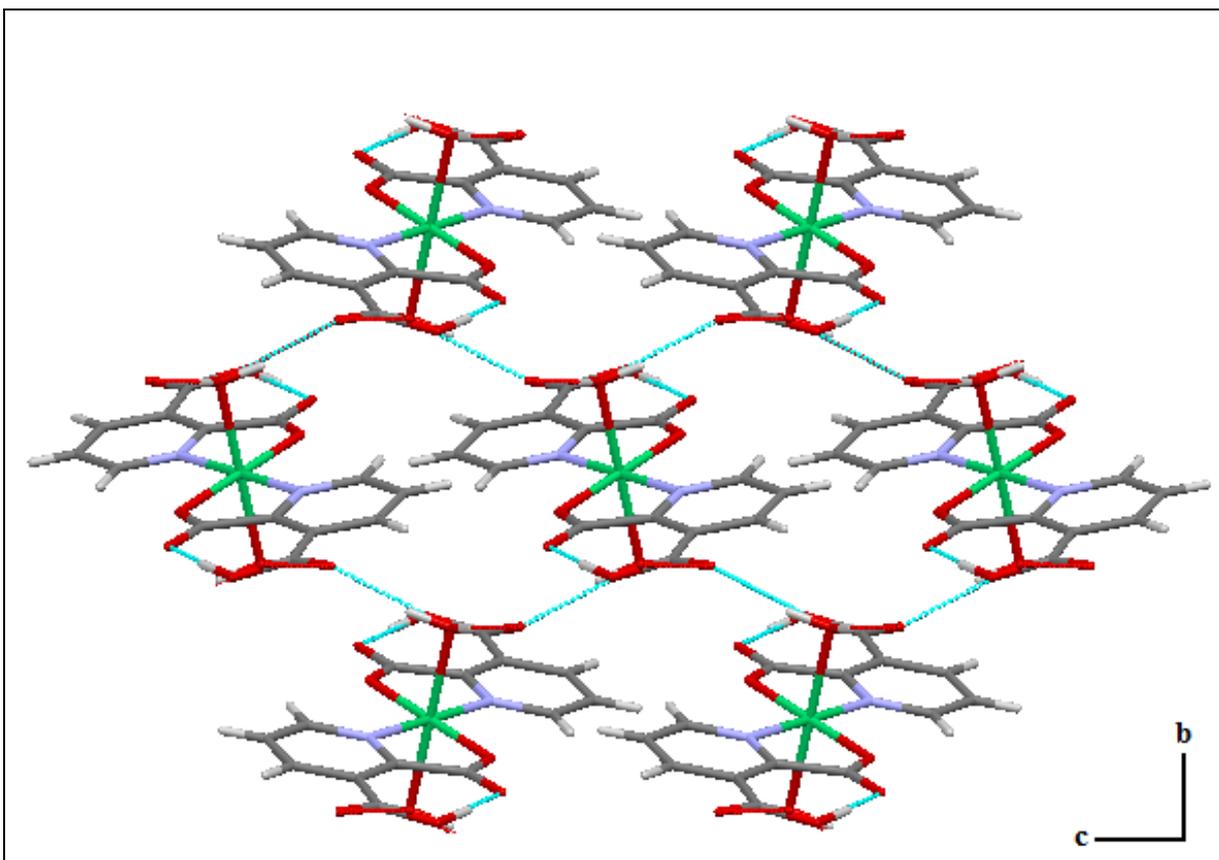


Figura 36: Representação da estrutura cristalino do complexo (**5**).

Ocorre a formação de ligações de hidrogênio do tipo O-H...O, que leva à formação de um arranjo supramolecular 3D, apresentado na Figura 37. As ligações de hidrogênio intermoleculares ocorrem entre o oxigênio do grupo carboxílico e o oxigênio do ligante *aqua* (O5...O4) com distância de 2,824(3) Å.



**Figura 37: Visualização da estrutura supramolecular 3D formada para o complexo (5).**

Uma ligação de hidrogênio intramolecular do tipo O-H...O, representada na Figura 38, que ocorre entre o oxigênio do grupo carboxilato e o oxigênio do grupo carboxílico (O3...O2) com distância 2,400(4) Å, estabiliza o arranjo supramolecular 3D formado,

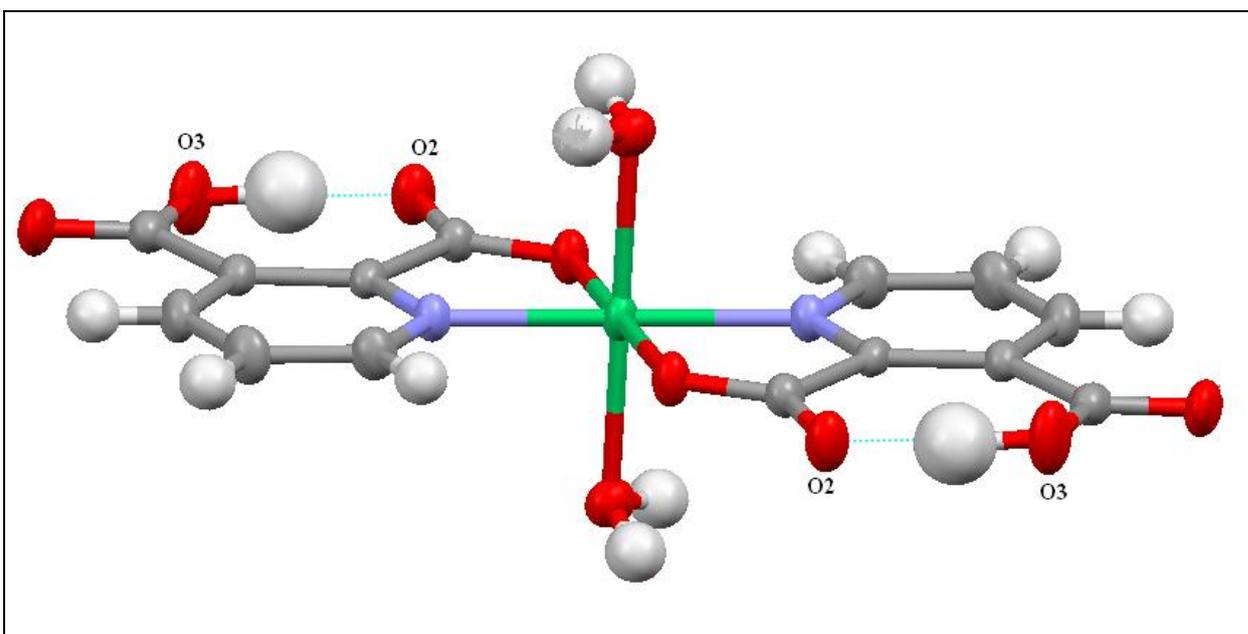
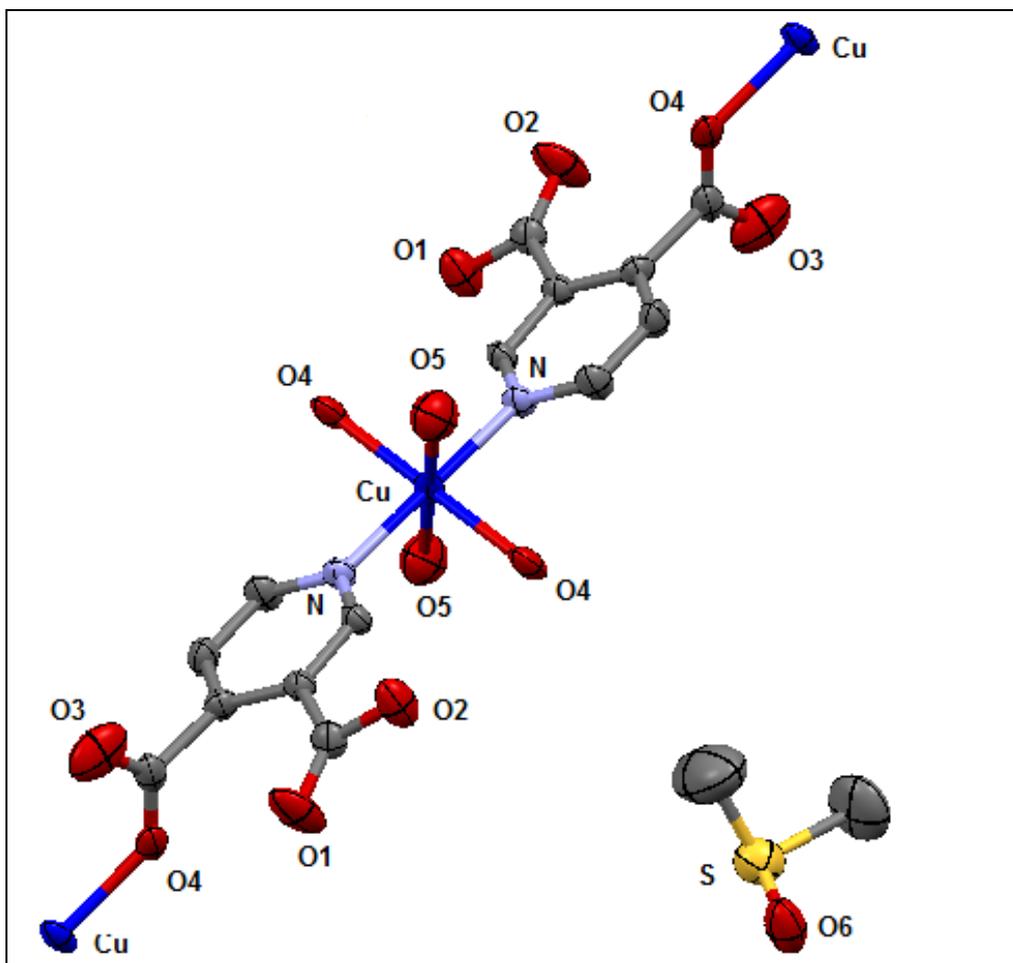


Figura 38: Representação da ligação de hidrogênio intramolecular formada no complexo (5).

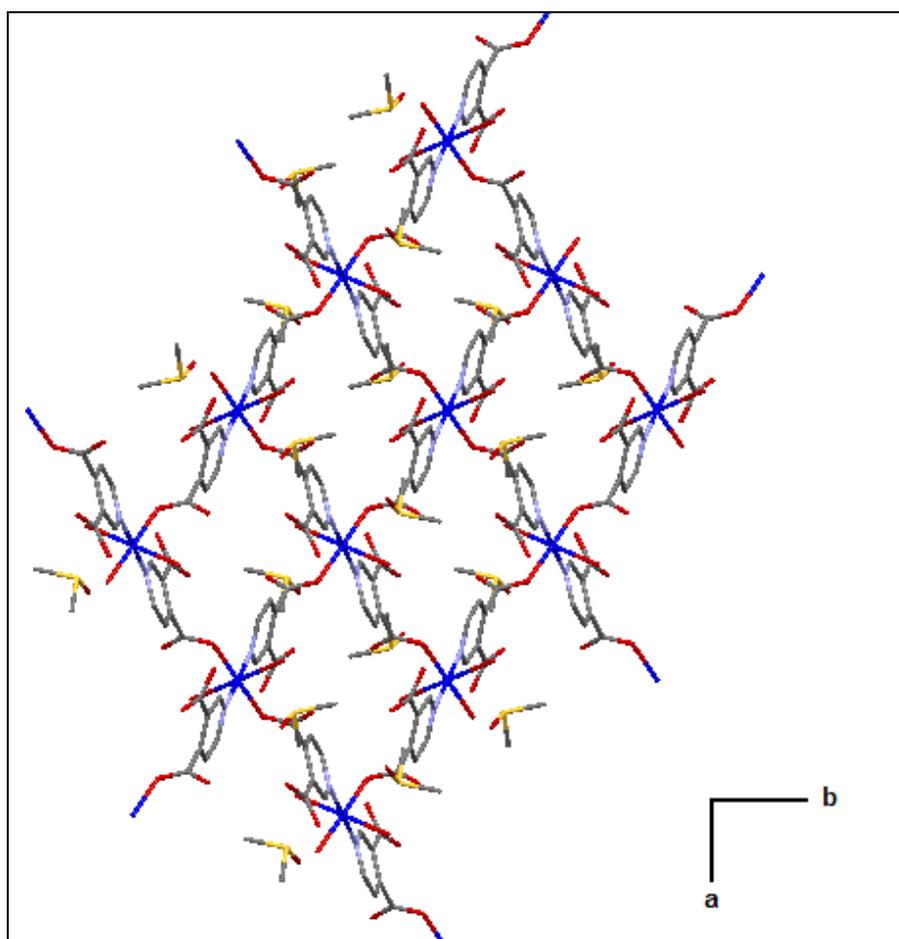
### 3.3.6-Composto $\{[\text{Cu}(\text{3,4HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMSO}\}_n$ (6).

Os complexos (6), (7) e (8) apresentam como ligante o 3,4H<sub>2</sub>PDC. A estrutura cristalina para o complexo (6) é apresentada na Figura 39. A esfera de coordenação em torno do Cu(II) é composta por dois nitrogênios (N) do anel piridínico, dois oxigênios (O4) do grupo carboxilato e por dois oxigênios (O5) do ligante *aqua*, em acordo com os dados espectroscópicos obtidos, apresentando uma geometria octaédrica. O grupo carboxilato se coordena através de apenas um oxigênio (O4), assumindo então um modo de coordenação monodentado. Além disso, a difração de raios X, em acordo com os dados espectroscópicos, mostra que o ligante 3,4H<sub>2</sub>PDC está na sua forma parcialmente desprotonada (3,4HPDC). O complexo (3) apresenta ainda uma molécula de DMSO presente na rede. O plano equatorial da molécula é ocupado pelos nitrogênios (N) do anel piridínico e pelos oxigênios (O4) do grupo carboxilato e as posições axiais são ocupadas pelos oxigênios (O5) do ligante *aqua*, apresentando distâncias de ligação Cu-N de 2,005(2) Å e distâncias de ligação Cu-O4 de 1,977(2) Å e Cu-O5 de 2,467(2) Å.



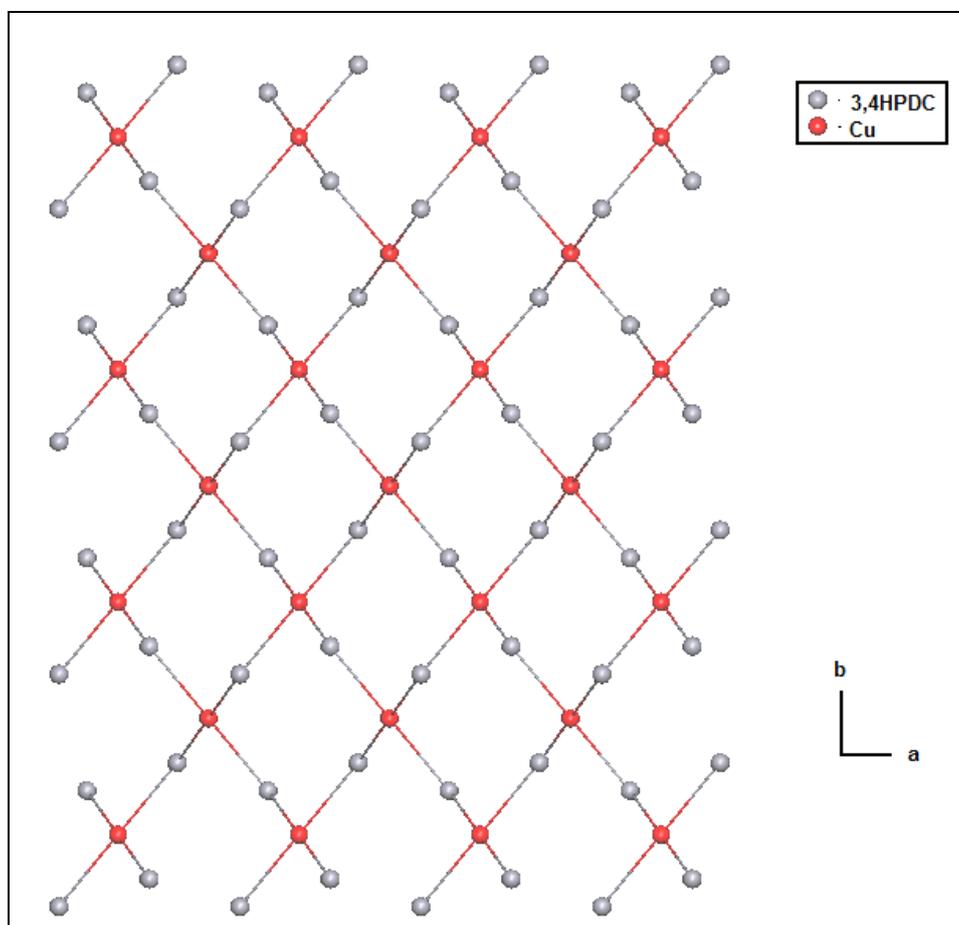
**Figura 39: Representação da estrutura cristalino do complexo (6). Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.**

Em acordo com os dados de CHN e com a estequiometria utilizada na síntese, o complexo **(6)** se apresenta na proporção estequiométrica 2:1 (3,4HPDC:Cu<sup>2+</sup>). O ligante 3,4HPDC atua em ponte entre os Cu(II) adjacentes, estendendo sua cadeia em duas direções, através da ligação do Cu(II) com o oxigênio (O4) do carboxilato e do nitrogênio (N) do anel piridínico, revelando a formação de um polímero 2D que se estende através do plano cristalográfico *ab*, o qual é apresentado na Figura 40. Pode-se observar a formação de cavidades na rede polimérica do complexo **(3)**. Fica claro ainda, que o grupo carboxilato na posição 3 do anel piridínico não está coordenado ao Cu(II) e não contribui para a expansão da rede polimérica. Isso se deve ao fato de ocorrer um impedimento estereoquímico próximo ao sítio de coordenação, devido à proximidade com o outro grupo carboxilato na posição quatro.



**Figura 40: Visualização da estrutura do complexo (6) exibindo o polímero de coordenação bidimensional no plano cristalográfico *ab*. Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização**

Utilizando o pacote do programa TOPOS<sup>30</sup>, foi determinada a natureza topológica deste polímero. Essa é uma rede 2D uninodal (tendo como nó o Cu(II)), tetraconectada com topologia representada pela notação de Wells (4,4), como mostrado na Figura 41, gerada pelo TOPOS. No complexo (6) a única possibilidade de nó é o Cu(II), pois chamando o ligante 3,4HPDC de nó, a topologia encontrada é muito complexa e diferente, ou seja, não há uma simplificação significativa da rede. Logo, para o complexo (6) não é possível ter o ligante ou o metal como nó para simplificação da rede, como acontece no complexo (3), apenas o metal é chamado de nó.



**Figura 41: Visualização esquemática mostrando a rede 4-conectada simplificada para o complexo (6).**

O polímero formado é estabilizado por ligações de hidrogênio do tipo O-H...O entre o ligante *aqua* e oxigênio do grupo carboxilato, mostrado na Figura 42(a). A molécula de DMSO também ajuda na estabilização da rede polimérica, participando de ligações de hidrogênio do tipo O-H...O com o ligante *aqua* e com o grupo carboxilato

que não participa da coordenação e apresenta distâncias  $O5\cdots O6$  de 2,906(4) Å,  $O5\cdots O3$  igual a 2,744(3) Å e distância  $O1\cdots O6$  de 2,591(3) Å. Ligações de hidrogênio do tipo  $O\cdots O$  e  $C-H\cdots O$  entre as folhas, através do DMSO, formam uma arranjo supramolecular 3D, como mostrado na Figura 42(b), com distância  $O\cdots O$  de 2,591(3) Å e  $C\cdots O$  de 3,512(6) Å. Pode-se observar que ocorre a formação de cavidades entre as folhas, que podem ser usadas para adsorção de gás, mas as moléculas de DMSO podem prejudicar a adsorção, pois ocupam bastante espaço dessas cavidades. A Tabela 6 apresenta os comprimentos e ângulos de ligação.

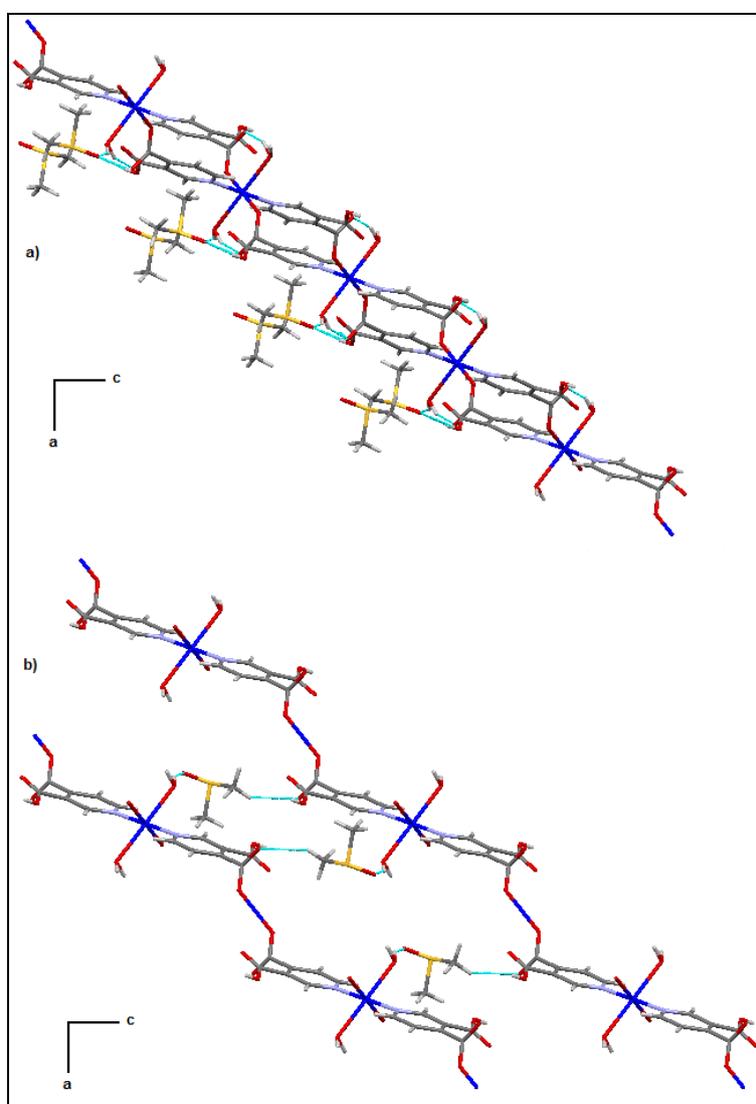


Figura 42: Visualização da estrutura do complexo (6) exibindo (a) ligações de hidrogênio formadas no plano cristalográfico *ac* e (b) formação de estrutura supramolecular 3D.

**Tabela 6: Seleção de parâmetros geométricos para o complexo  $\{[Cu(Hpdc)_2(H_2O)_2] \cdot dmsO\}_n$  (6)**

<i>Distância de ligação (Å)</i>					
Cu1-O4	1.977(2)	Cu1-N1 <sup>i</sup>	2.006(2)	Cu1-O5	2.471(4)
<i>Ângulos de ligação (°)</i>					
O4 <sup>ii</sup> -Cu1-O4	180.00(9)	C7-O4-Cu1	128.70(2)	C4-N1-Cu1 <sup>iii</sup>	120.9(2)
C3-N1-Cu1 <sup>iii</sup>	120.9(2)	O4 <sup>ii</sup> -Cu1-N1 <sup>i</sup>	89.77(10)	O4-Cu1-N1 <sup>i</sup>	90.23(10)
O4 <sup>ii</sup> -Cu1-N1 <sup>iv</sup>	90.23(10)	O4-Cu1-N1 <sup>iv</sup>	89.77(10)	N1 <sup>i</sup> -Cu1-N1 <sup>iv</sup>	180.00(10)
O4 <sup>ii</sup> -Cu1-O5 <sup>ii</sup>	85.26(15)	O4-Cu1-O5 <sup>ii</sup>	94.74(15)	N1 <sup>i</sup> -Cu1-O5 <sup>ii</sup>	88.36(15)
N1 <sup>iv</sup> -Cu1-O5 <sup>ii</sup>	91.64(15)	O4 <sup>ii</sup> -Cu1-O5	94.74(15)	O4-Cu1-O5	85.26(15)
N1-Cu1-O5	91.64(15)	N1 <sup>iv</sup> -Cu1-O5	88.36(15)	O5 <sup>ii</sup> -Cu1-O5	180.0
<i>Ligação de hidrogênio</i>					
<i>D...A (Å)</i>					
O1-H1...O6 <sup>v</sup>	2.590(3)	O1-H1...S1 <sup>v</sup>	3.5613	O5-H5B...O3 <sup>v</sup>	2.744
O5-H5A...O6	2.906(4)	C9-H9A...O3 <sup>iii</sup>	3.512(6)		
<i>D-H...A (°)</i>					
O1-H1...O6 <sup>v</sup>	166.60	O1-H1...S1 <sup>v</sup>	164.10	O5-H5B...O3 <sup>v</sup>	150.30
O5-H5A...O6	148.90	C9-H9A...O3 <sup>iii</sup>	106.74		

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

### 3.3.7-Composto $\{[Co(3,4HPDC)_2(H_2O)_2] \cdot (H_2O)(DMSO)\}_n$ (7).

A estrutura cristalina para o complexo (7) é mostrada na Figura 43. A esfera de coordenação em torno do Co(II) é composta pela coordenação de dois oxigênios do ligante *aqua* (O1), dois oxigênios do grupo carboxilato (O2) e dois nitrogênios (N) do anel piridínico, em acordo com os dados espectroscópicos obtidos, apresentando uma

geometria octaédrica. Como no complexo (6), o carboxilato se coordena através de apenas um oxigênio (O2), apresentando o modo de coordenação monodentado. Também como no complexo (6), o complexo (7) apresenta o ligante 3,4H<sub>2</sub>PDC na forma parcialmente desprotonada (3,4HPDC), sendo que o grupo carboxilato na posição 3 não participa da coordenação ao centro metálico. O complexo (7) possui ainda uma molécula de DMSO e uma molécula de água de hidratação na rede. O plano equatorial da molécula é ocupado pelos nitrogênios (N) do anel piridínico e pelos oxigênios (O1) do ligante *aqua* e as posições axiais são ocupadas pelos oxigênios (O2) do grupo carboxilato, apresentando distâncias de ligação Co-N de 2,166(2) Å, Co-O1 de 2,094(2) Å e Co-O2 de 2,107(2) Å. Durante a síntese do complexo (7), foi utilizado na reação o ligante HPYA. Através da difração de raios X e em acordo com os dados espectroscópicos, conclui-se que este ligante não se coordenou ao Co(II). Pode-se tentar explicar esse fato devido à competição entre os dois ácidos pelo metal, e por ter se coordenado, sugerindo que o ácido 3,4H<sub>2</sub>PDC é um ácido mais forte e com valores de pKa menores do que o ácido HPYA.

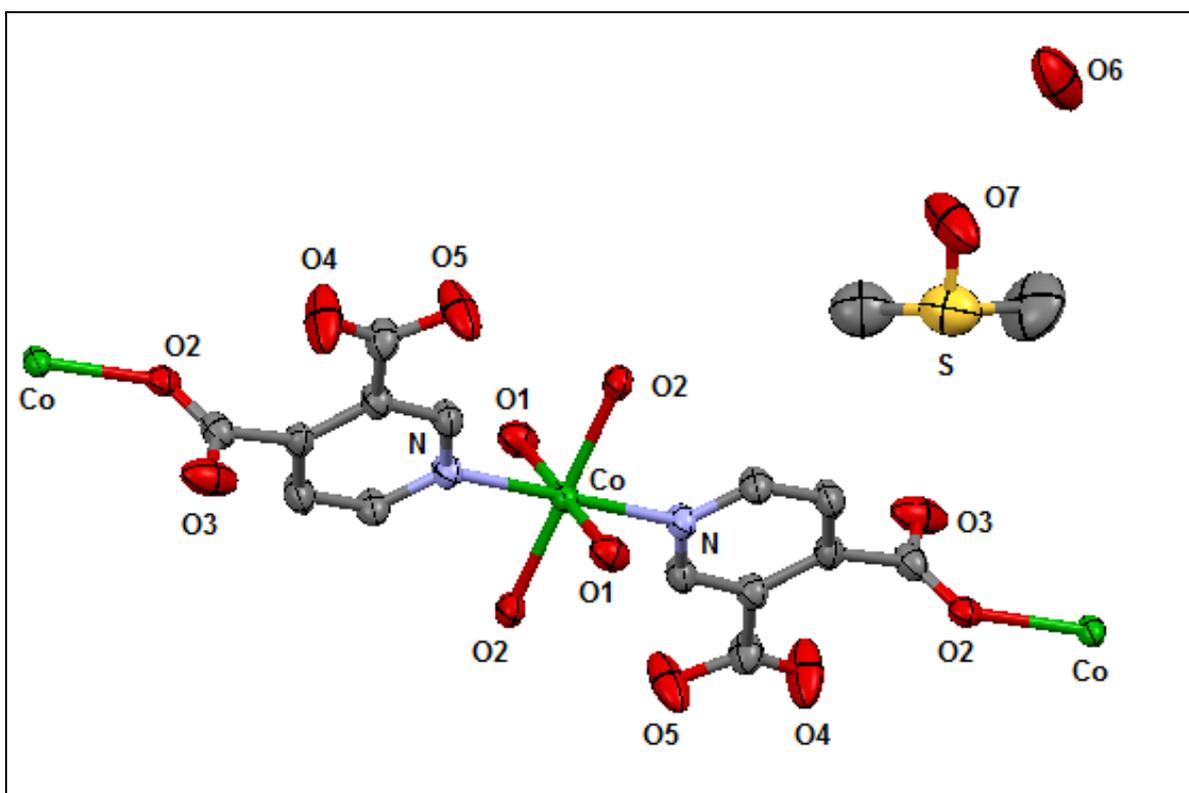
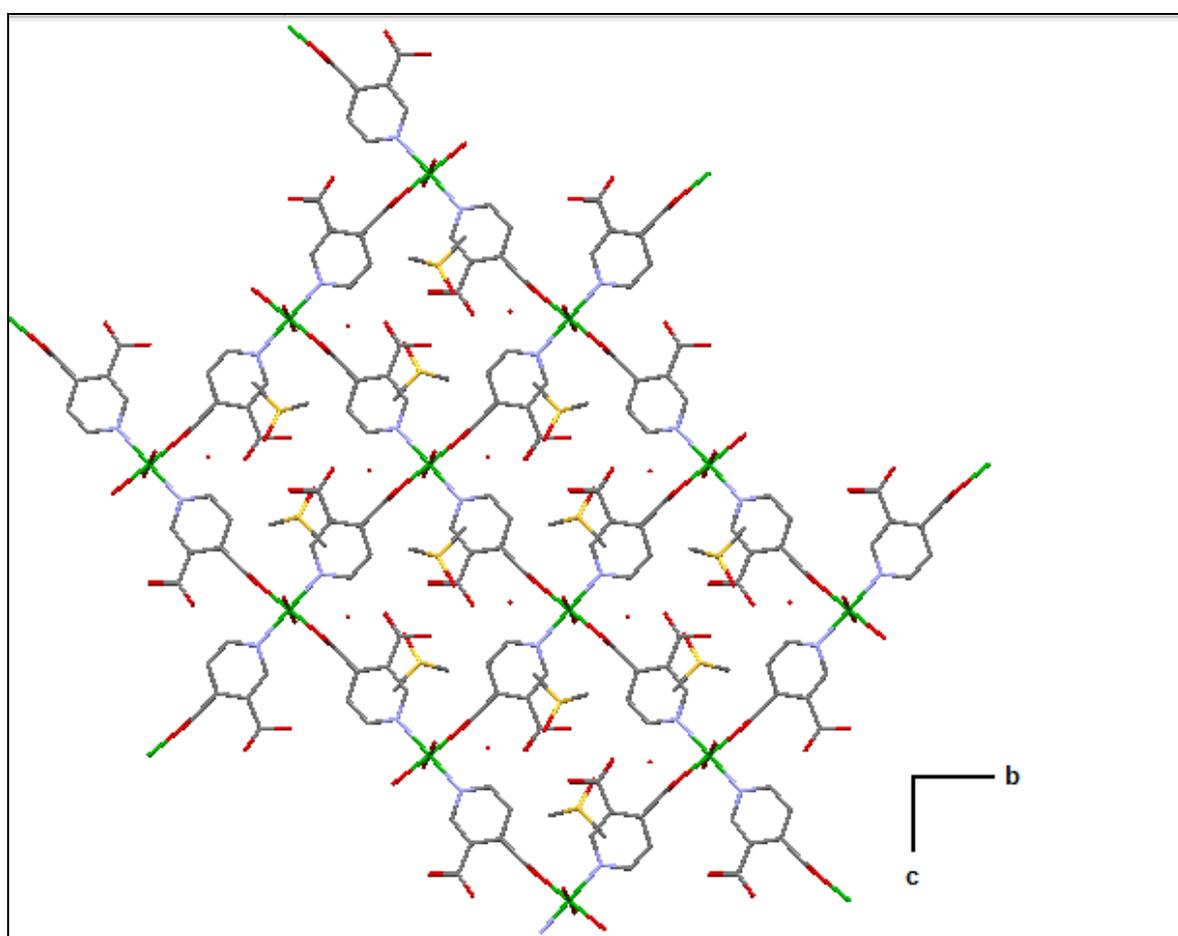


Figura 43: Representação da estrutura cristalina para o complexo (7). Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.

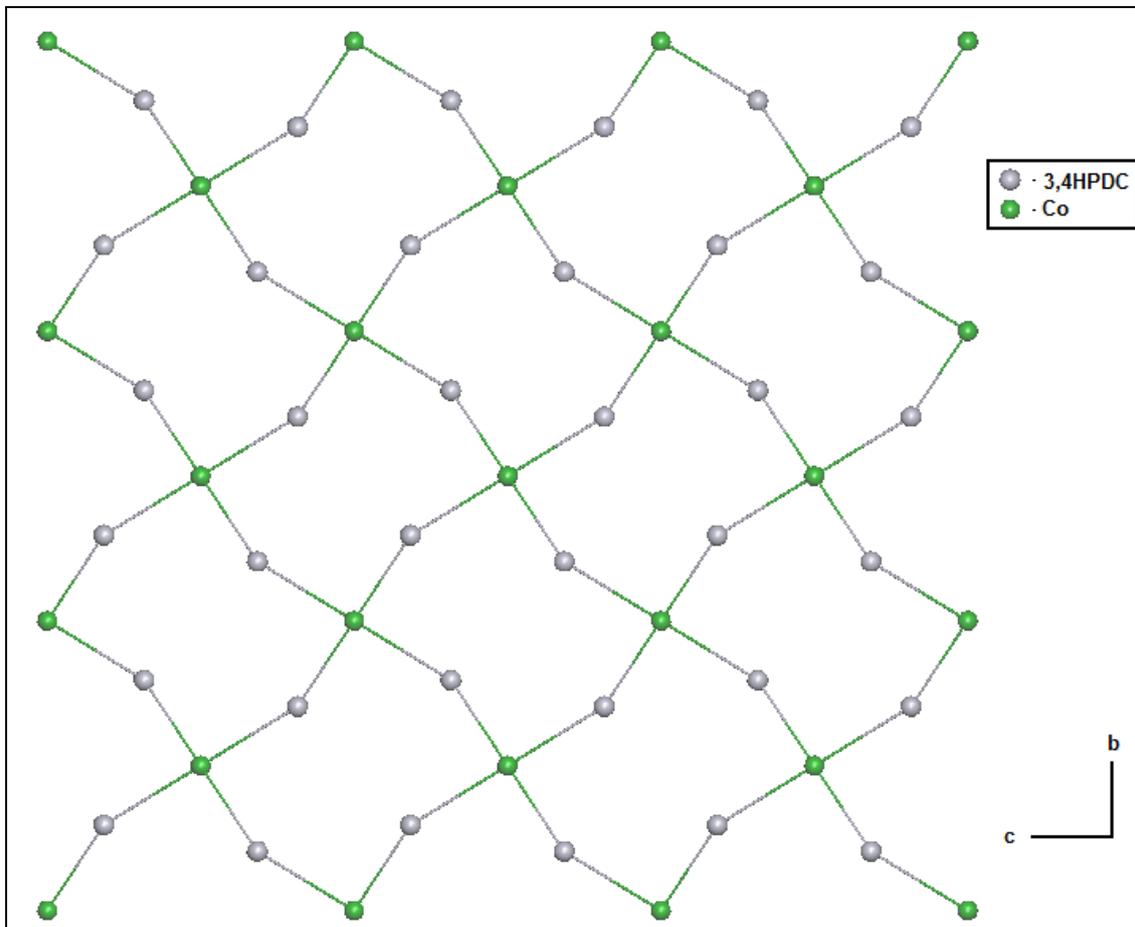
Como descrito na síntese do complexo (7), a proporção estequiométrica utilizada foi de 1:1:1,5 (HPYA: 3,4H<sub>2</sub>PDC: Co(II)), mas os dados de CHN e a difração de raios X mostraram que a proporção é de 2:1 (3,4HPDC: Co(II)) e novamente, não há a coordenação do ligante HPYA. O ligante 3,4HPDC atua em ponte entre os Co(II) adjacentes, estendendo sua cadeia em duas direções, através da ligação do Co(II) com o oxigênio (O2) do carboxilato e do nitrogênio (N) do anel piridínico, com a formação de uma rede 2D que se estende no plano cristalográfico *bc*. Tal rede é apresentada na Figura 44. Pode-se observar a formação de cavidades na rede polimérica do complexo (7). Fica claro ainda, que o grupo carboxilato na posição 3 não participa da coordenação ao Cu(II) e não contribui para a extensão da rede polimérica.



**Figura 44:** Visualização da estrutura do complexo (7) exibindo o polímero de coordenação bidimensional no plano cristalográfico *BC*. Os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização.

Utilizando o pacote do programa TOPOS<sup>30</sup>, foi determinada a natureza topológica deste polímero. Essa é uma rede 2D uninodal (tendo como nó o Co(II)),

tetraconectada com topologia representada pela notação de Wells (4,4), como mostrado na Figura 45, gerada pelo TOPOS.



**Figura 45:** Visualização esquemática mostrando a rede 4-conectada simplificada para o complexo (7).

O polímero (7) é estabilizado por ligações de hidrogênio dos tipos O-H...O e C-H...O, formadas entre o ligante *aqua* e a água de cristalização e o grupo carboxilato, entre o grupo carboxilato e a molécula de DMSO, entre o carbono do anel piridínico e o grupo carboxilato, como mostrado na Figura 46(a). Essas ligações apresentam distâncias de 2,814(4) Å para O6...O7, 2,728(4) Å para O1...O6 e 2,564(4) Å para O5...O7. A ligação C5-H...O5 é uma ligação de hidrogênio não-clássica de intensidade fraca, com distância C5...O5 de 3,384(3) Å. Ocorre a formação de um arranjo supramolecular 3D, representado na Figura 46(b) através das ligações O-H...O, onde há interação entre carboxilato, água de cristalização, molécula de DMSO e grupo carboxilato, com distância média O...O de 2,719(4) Å. Existem ainda ligações O-H...O entre grupo carboxilato, água de cristalização e ligante *aqua*, com distância média O...O de 2,753(4) Å, que leva a formação de um conjunto gráfico com padrão  $R_6^4(12)$ ,

apresentado na Figura 47. Como no complexo (3) pode-se observar a formação de cavidades na estrutura, que podem adsorver gases, porém estas cavidades estão ocupadas por moléculas de DMSO e água, o que pode interferir na adsorção. A Tabela 7 apresenta as distâncias e ângulos de ligação para o complexo (7).

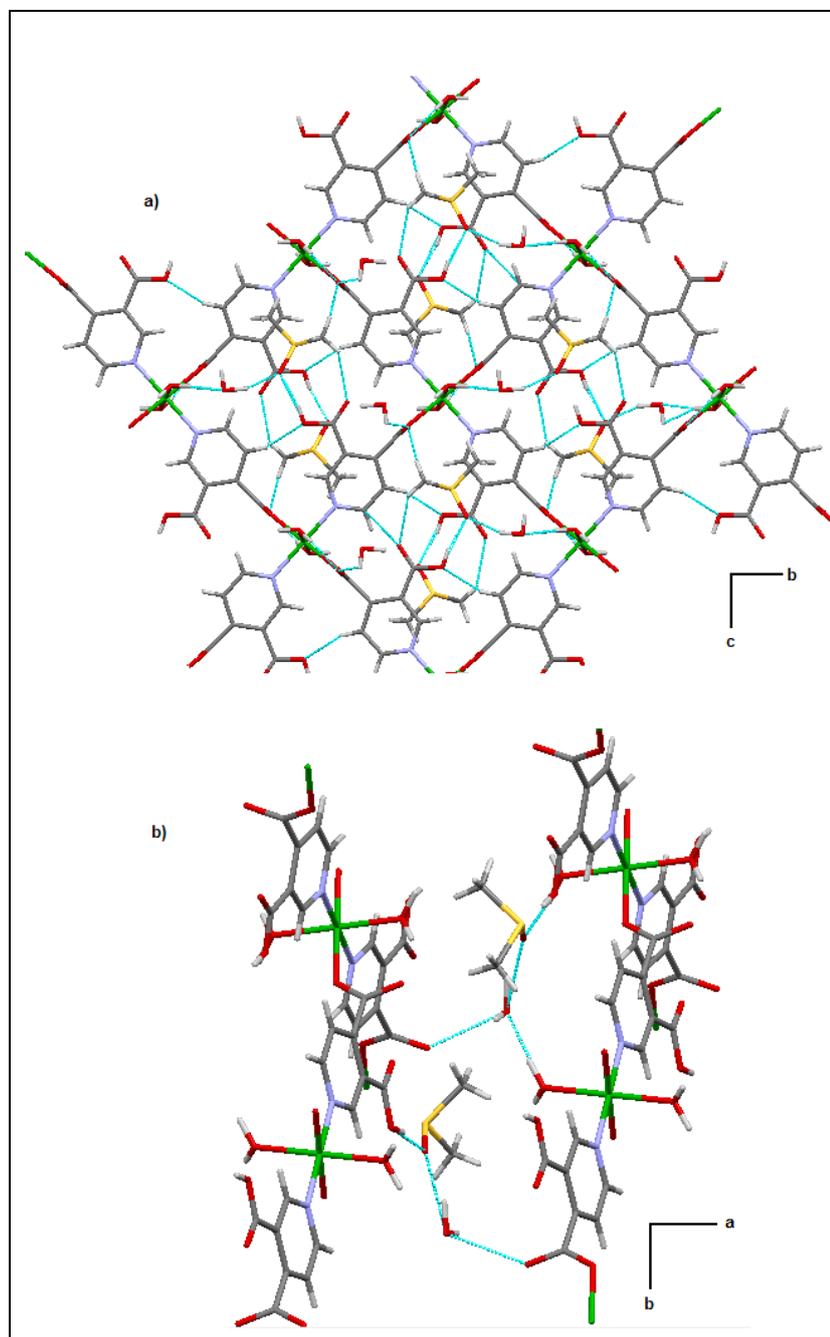


Figura 46: Visualização da estrutura do complexo (7) exibindo (a) ligações de hidrogênio formadas no plano cristalográfico *bc* e (b) formação de estrutura supramolecular 3D.

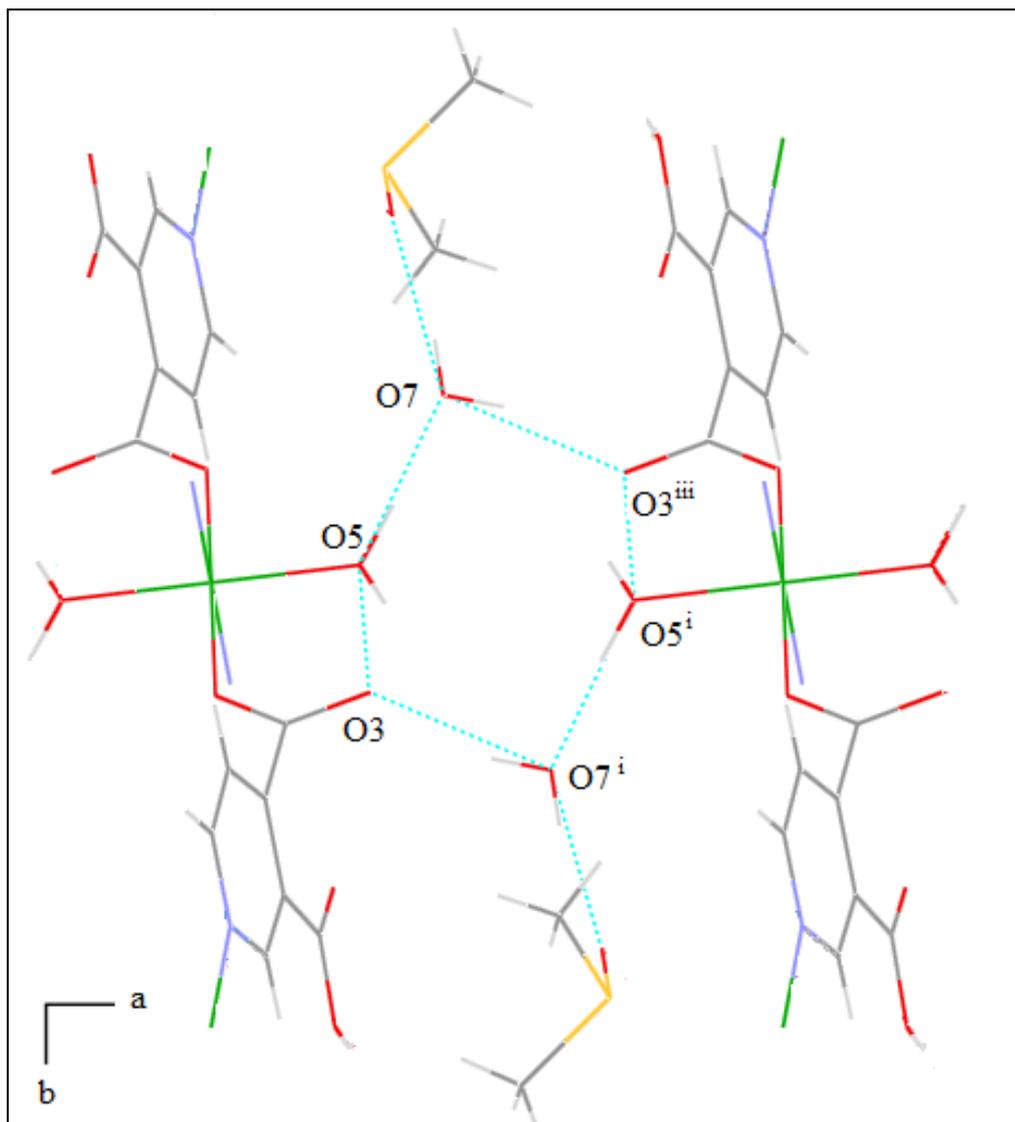


Figura 47: Interações de hidrogênio formadas no complexo (7) entre ligantes *aqua*, grupo carboxilato e águas de cristalização

**Tabela 7: Seleção de parâmetros geométricos para o complexo  $\{[Co(Hpdc)_2(H_2O)_2]\cdot(H_2O)\cdot(dmsO)}_n$  (7)**

<i>Distâncias de ligação (Å)</i>					
Co1-O5	2.094(2)	Co1-O4	2.108(2)	Co1-N1 <sup>i</sup>	2.166(2)
<i>Ângulos de ligação (°)</i>					
O5 <sup>ii</sup> -Co1-O4	93.22(9)	O5-Co1-O4	86.78(9)	O5 <sup>ii</sup> -Co1-O4 <sup>ii</sup>	86.78(9)
O5-Co1-O4 <sup>ii</sup>	93.22(9)	O4-Co1-O4 <sup>ii</sup>	180.00	O5 <sup>ii</sup> -Co1-N1 <sup>iii</sup>	87.74(10)
O5-Co1-N1 <sup>iii</sup>	92.26(10)	O4-Co1-N1 <sup>iii</sup>	89.06(9)	O4 <sup>ii</sup> -Co1-N1 <sup>iii</sup>	90.94(9)
O5 <sup>ii</sup> -Co1-N1 <sup>i</sup>	92.26(10)	O5-Co1-N1 <sup>i</sup>	87.74(10)	O4-Co1-N1 <sup>i</sup>	90.94(9)
O4 <sup>ii</sup> -Co1-N1 <sup>i</sup>	89.06(9)	N1 <sup>iii</sup> -Co1-N1 <sup>i</sup>	180.0000(10)		
<i>Ligação de hidrogênio</i>					
<i>D...A (Å)</i>					
O5-H5B...O3 <sup>ii</sup>	2.681(3)	O1-H1...O6 <sup>ii</sup>	2.564(4)	O1-H1...S1 <sup>ii</sup>	3.608(3)
O5-H5A...O7	2.727(4)	O7-H7A...O6	2.815(4)	O7-H7A...O3	2.786(4)
<i>D-H...A (°)</i>					
O5-H5B...O3 <sup>ii</sup>	150.3	O1-H1...O6 <sup>ii</sup>	167.4	O1-H1...S1 <sup>ii</sup>	163.0
O5-H5A...O7	174.6	O7-H7A...O6	149.2	O7-H7A...O3	162.0

*Códigos de simetria: i(-x, 2.5+y, 2.5-z), ii(2-x, 1/2+y, 2.5-z), iii(2-x,-y,2-z) iv(x,-1/2-y, -1/2+z).*

### 3.3.8-Composto $\{[Cu_2(3,4PDC)_2(H_2O)_5]\}_n$ (8).

A análise de difração de raios X por monocristal para o complexo (8) revelou que o composto é inédito porém, a medida apresentou um erro de aproximadamente 15% e durante o refinamento houve dificuldade de se encontrar todos os átomos. Por esse motivo a medida deverá ser refeita e dessa forma a estrutura será discutida brevemente.

A estrutura cristalina para o complexo **(8)** é mostrada na Figura 48. O complexo **(8)** apresenta quatro átomos de Cu(II) cristalograficamente independentes, sendo todos pentacoordenados com geometria pirâmide de base quadrada. Para se confirmar a geometria exata dos metais foram calculadas os índices de trigonalidade ( $\tau = (\beta - \alpha)/60$ ), onde  $\beta$  é o maior ângulo basal e  $\alpha$  é o segundo em magnitude.  $\tau = 0$  e  $\tau = 1$  representam as geometrias pirâmides de base quadrada perfeita e bipirâmide trigonal, respectivamente<sup>31</sup>. Encontrou-se um valor de  $\tau = 0,06$  para todos os Cu(II). A esfera de coordenação em torno do Cu1 e Cu2 é constituída por dois nitrogênios do anel piridínico (N1 e N2 para Cu1 e N3 e N4 para Cu2), dois oxigênios dos ligantes *aqua* (O3 e O4 para Cu1 e O5 e O6 para Cu2) e um oxigênio do grupo carboxilato (O1 para Cu1 e O7 para Cu2). O grupo carboxilato se coordena de modo monodentado para Cu1 e Cu2. Para os Cu3 e Cu4, a esfera de coordenação é constituída por três oxigênios de ligante *aqua* (O12, O13, O14 para Cu3 e O19, O20, O21 para Cu4) e dois oxigênios dos grupos carboxilato (O9 e O10 para Cu3 e O15 e O17 para Cu4), onde eles aparecem coordenados de modo monodentado. A difração de raios X por monocristal se mostra em acordo com os dados espectroscópicos obtidos.

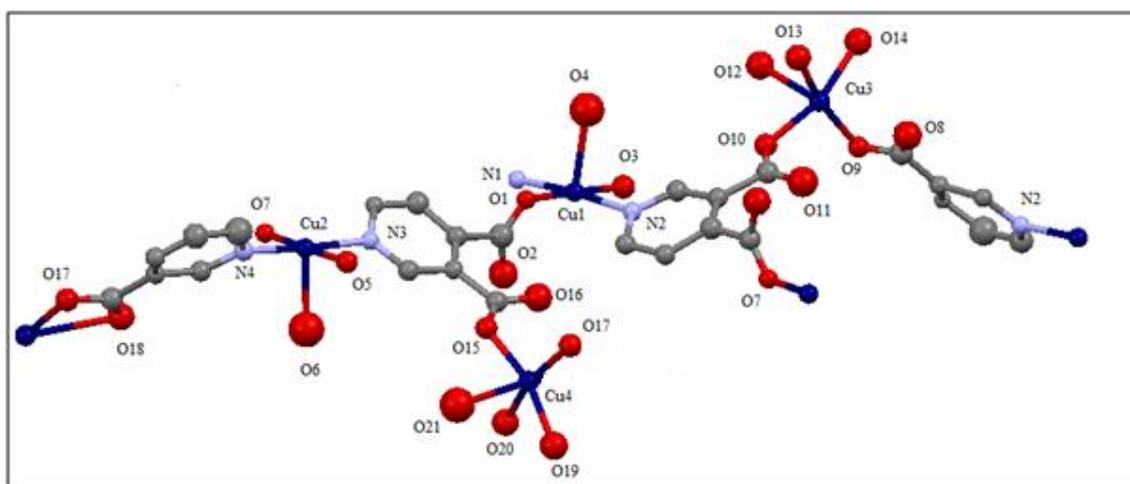


Figura 48: Estrutura cristalina para o complexo **(8)**.

#### 3.4-Capacidade de adsorção (BET):

O teste da capacidade de adsorção foi feito apenas para o complexo **(6)**,  $\{[\text{Cu}(3,4\text{HPDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMSO}\}_n$ , através da isoterma de  $\text{N}_2$  a 77 K. A amostra sofreu um processo de degaseificação, com a passagem de gás hélio a 200 °C antes da análise para a retirada de interferentes como moléculas de solvente, água e  $\text{CO}_2$  que podem

estar presentes nas cavidades. A amostra, após o processo de desgaseificação, apresentou perda de cristalinidade, com mudança de coloração do azul para o cinza. A análise dos resultados das isotermas forneceu os valores de área superficial específica, volume do poro e tamanho do poro.

A isoterma para o complexo (6) é mostrada na Figura 49. A curva inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Observando esta isoterma, não é possível definir à qual tipo ela pertence e conseqüentemente, não se pode afirmar sobre a porosidade do complexo.

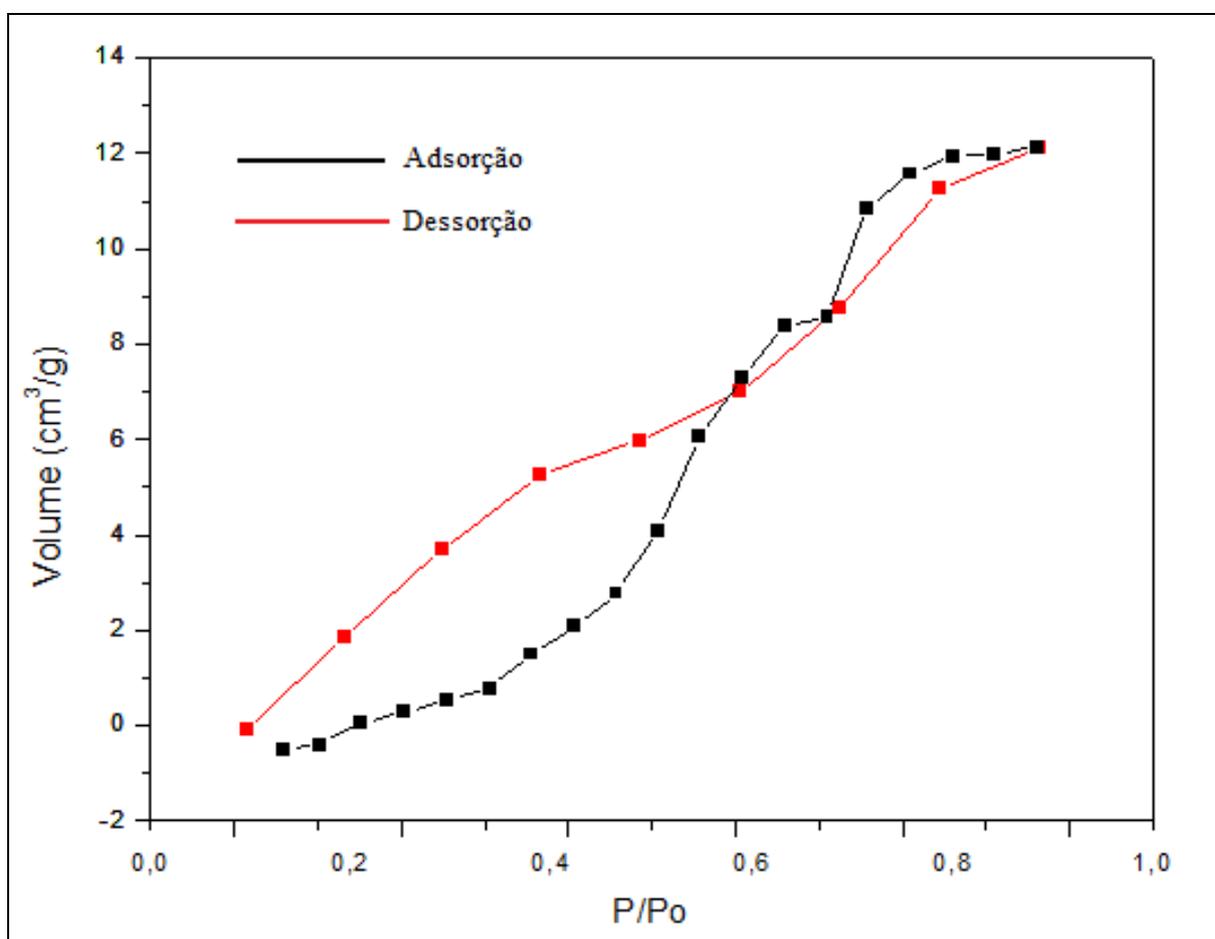
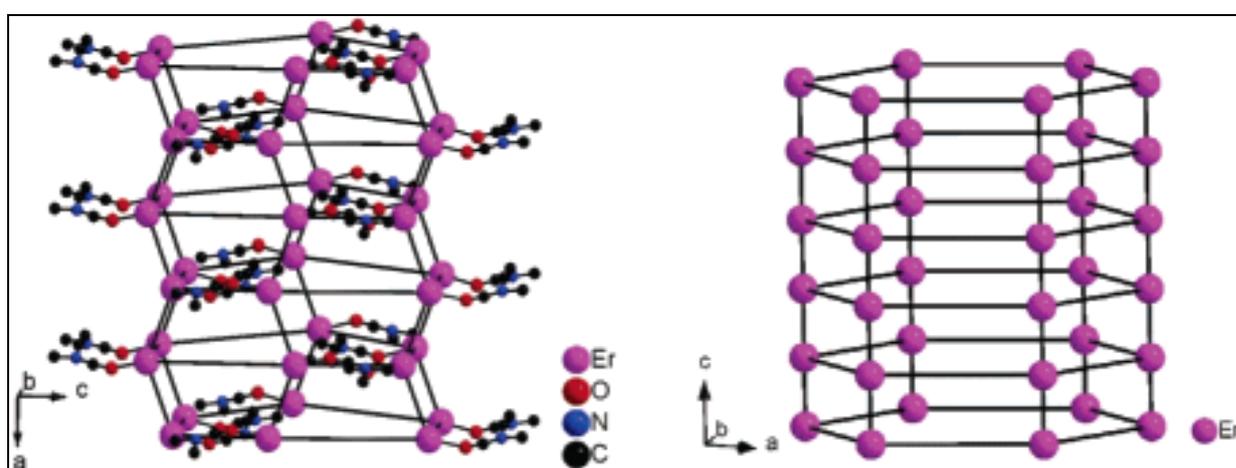


Figura 49: isotermas de adsorção de  $N_2$  à 77 K para o complexo (6), onde a linha e os pontos pretos representam a adsorção e a linha vermelha e os pontos vermelhos a dessorção.

Foi encontrada, através do método BET, uma área superficial específica de  $8,96 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$ , um volume do poro igual a  $1,87 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$  e o tamanho do poro de  $2,28 \cdot 10 \text{ \AA}$ . De acordo com a classificação da estrutura porosa em relação ao tamanho

do poro, o complexo (6) se caracteriza como um mesoporo. Pode-se observar ainda que a área superficial específica e o volume do poro são pequenos, o que leva a concluir que esta molécula provavelmente tenha baixa adsorção. Isso pode ser mais bem visto ao se comparar com um composto de coordenação contendo um ligante da família dos ácidos piridinodicarboxílicos. Em um polímero 3D microporoso, contendo o ácido 3,5-piridinodicarboxílico coordenado a um centro metálico de Er(III)<sup>32</sup>, apresentado na Figura 50, a área superficial específica é de 427 m<sup>2</sup>/g e para o complexo (6) é da ordem de 10<sup>-2</sup> m<sup>2</sup>/g, ou seja, o complexo (6) apresenta uma área muito menor do que o polímero em questão.



**Figura 50: Representação esquemática da formação de canais para o polímero de Er(III), com a molécula de DMF (esquerda) e visão sem a molécula de DMF (direita).**

A pequena capacidade de adsorção encontrada para o complexo (6) também se deve ao fato de que durante o processo de degaseificação, que foi realizado a 200 °C, a molécula de DMSO presente na rede e que é responsável pela formação do arranjo 3D supramolecular, provavelmente tenha sido removida, já que a análise termogravimétrica mostrou que o DMSO é liberado em temperatura na região de 162 °C. Isso pode ter levado a estrutura a um colapso e a medida da capacidade de adsorção feita pode ter sido em uma estrutura bidimensional, apresentada na Figura 51.

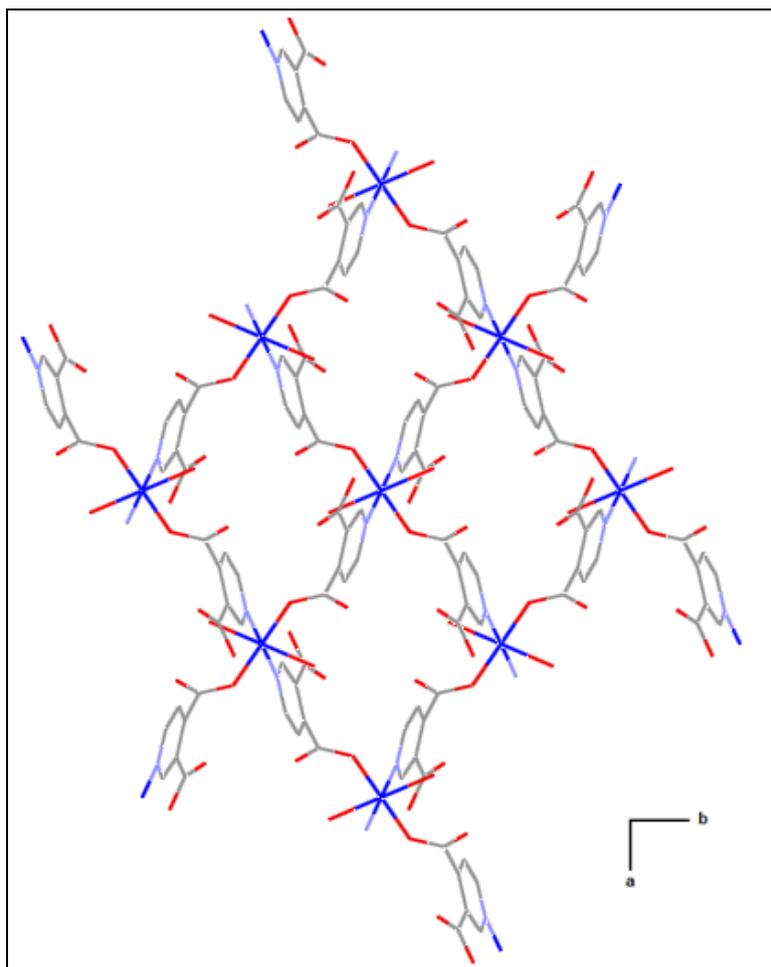


Figura 51: Estrutura bidimensional para o complexo (6) sem a presença de moléculas de DMSO. Os hidrogênios e as moléculas de DMSO foram omitidos para melhor visualização.

# **Capítulo 4:**

## **Conclusões**

#### 4-Conclusões

Neste trabalho foi descrita a síntese de oito compostos de coordenação, sendo três inéditos, envolvendo os ligantes HPYA, 2,3H<sub>2</sub>PDC, 2,5H<sub>2</sub>PDC e 3,4H<sub>2</sub>PDC e os metais de transição Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. Os referidos compostos foram caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios X por monocristal, análise elementar, análise termogravimétrica e espectroscopia vibracional (infravermelho). Os espectros vibracionais dos compostos são similares e estão em pleno acordo com as informações obtidas com os dados da difração de raios X por monocristal.

Verificou-se que na tentativa de se obter um complexo com dois ácidos diferentes, estes competem pelo sítio metálico sendo que apenas um se coordena, ou seja, o ácido mais forte. Através do controle do pH e das condições da síntese também não ocorreu a coordenação de dois ácidos diferentes.

Devido à versatilidade dos modos coordenação do grupo carboxilato, em cada complexo foram observados diferentes modos tais quais: quelato e monodentado para o complexo (1), monodentado para os complexos (2), (4), (5), (6), (7) e (8), monodentado e ponte *syn-anti* para o complexo (3). Os complexos (2), (3), (6), (7) e (8) formaram redes poliméricas 2D, apresentando cavidades que podem ser estudadas para a adsorção de gases. As redes formadas são estabilizadas por ligações de hidrogênio que dão origem aos arranjos supramoleculares 3D.

A adsorção de gases é uma das áreas de maior crescimento atual na química<sup>33</sup>. A medida da capacidade de adsorção para o composto (6), se comparado a outros polímeros com os ligantes da família dos piridinocarboxílico não apresentou uma grande capacidade de adsorção. Porém vale ressaltar que durante o processo de degaseificação a molécula pode ter entrado em colapso, sendo assim o resultado da medida BET pouco proveitoso. Através da observação das estruturas das redes poliméricas formada, os ligantes piridinocarboxílicos são promissores na formação de estruturas porosas com capacidade de adsorção de gases.

Assim, este trabalho abrange uma área que apresenta um grande interesse e que tem se tornado uma área promissora dentro da química inorgânica, que é a química supramolecular, que se baseia nos estudo das interações presentes nas estruturas e nas

suas características, como geometrias, modos de coordenação e topologias estruturais além de tratar da capacidade de adsorção de polímeros contendo ligantes N-, O-doadores.

# Capítulo 5:

## Referências

## Referências

- 1 - Atwood, J. L., Steed, J. W., *Supramolecular Chemistry*, Wiley, England, 2000.
- 2 - Lehn, J-M. *Supramolecular chemistry, concepts and perspectives*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1995.
- 3 - Morsali A., Masoom, M.Y., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 13-14, 1882; Teotoni, E.E.S., Fett G.M., Brito, H.F., Trindade A.C., Felinto M.C.F.C., *Inorg. Chem. Comm.*, 2007, 10, 867; Ghosh A.K., Goshal D., Lu T-H., Mostafa G., Chaudhuri N.R., *Crystal Growth Design*, 2004, 4, 851
- 4 - Khlobystov A.N., Blake A.J., Champness N-R., Lemenovskii D.A., Majouga A.G., Zyk N.V., Schröder M., *Coord. Chem. Rev.*, 2001, 222, 155.
- 5 - Wang, C-C.; Dai, S-C.; Lin, H-W.; Lee, G-H.; Sheu, H-S.; Lin, Y-H.; Tsai, H-L.; *Inorg. Chim. Acta*, 2007, 360, 4058-4067.
- 6 - Morsali A., Masoom, M.Y., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 13-14, 1882; Teotoni, E.E.S., Fett G.M., Brito, H.F., Trindade A.C., Felinto M.C.F.C., *Inorg. Chem. Comm.*, 2007, 10, 867; Ghosh A.K., Goshal D., Lu T-H., Mostafa G., Chaudhuri N.R., *Crystal Growth Design*, 2004, 4, 851
- 7- Atwood, J. L., Steed, J. W., *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Taylor e Francis, United States of America, 2004
- 8 - Prior, T. J., Yotnoi, B., Rujiwatra, A., *Polyhedron*, 2011, 30, 259.
- 9 - Batten, S. R., Neville, S. M., Turner, D. R., *Coordination Polymer*, RSC Publishing, United Kingdom, 2009.
- 10 - a) Khlobystov A.N., Blake A.J., Champness N-R., Lemenovskii D.A., Majouga A.G., Zyk N.V., Schröder M., *Coord. Chem. Rev.*, 2001, 222, 155; b) Erxleben, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, 246, 203; c) Manna S.C., Zangrado E., Ribas J., Chaudhuri N.R., *Inorg. Chim. Acta*, 2005, 358, 4497; d) Ghosh A.K., Goshal D., Lu T-H., Mostafa G., Chaudhuri N.R., *Crystal Growth Design*, 2004, 4, 851; e) Zhang J., Chen Y-B., Chen S-M., Li Z-J., Cheng J-K., Yao Y-G., *Inorg. Chem. Com.*, 2006, 45, 3161. f) B. Chen, C. Liang, J. Yang, D. S. Contreras, Y. L. Clancy, E. B. Lobkovsky, O. M. Yaghi and S.

- Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, 45, 1390; g) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, 44, 4670; h) A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 17998; i) J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S.T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1450; j) L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1248, k) Givaja, G., Amo-Ochoa, P., Gómez-García, C. J., Zamora, F., *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 115-147; l) Givaja, G., Amo-Ochoa, P., Gómez-García, C. J., Zamora, F., *Nature Nanotech.* 5, 2010, 110-115.
- 11 - Kitagawa S., Kitaura R., Noro S-i., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2334 –2375
- 12 - IUPAC *Manual of Symbols and Terminology*, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry [*Pure Appl. Chem.* 1972, 31,578].
- 13 - a) N. S. Oxtoby, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, 99, 4905; b) N. S. Oxtoby, N. R. Champness, C. Wilson, *CrystEngComm*, 2005, 7, 284.
- 14 - S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, 1999, 283, 1148.
- 15 - H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science*, 2010, 329, 424.
- 16 - R. Zou, A. I. Abdel-Fattah, H. Xu, A. K. Burrell, T. E. Larson, T. M. McCleskey, Q. Wei, M.T. Janicke, D. D. Hickmott, T. V. Timofeeva, Y. Zhao, *Crystal Growth & Design*, 2010, 10, 1301.
- 17 - M. V. Marinho *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 1539-1544
- 18 - Z. Vargová, V. Zeleňák, I. Čisárová, K. Györyová, *Thermochim. Acta*, 423 (2004) 149-157.
- 19 - a) Robin, A. Y., Fromm, K. M., *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 2127; b) Soares-Santos, P. C. R.; Cunha-Silva, L.; Paz, F. A. A.; Ferreira, R. A. S.; Rocha, J.; Trindade, T.; Carlos, L. D.; Nogueira, H. I. S. *Crystal Growth & Design* 2008, 8, 2505-2516; c) Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan, R. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 2004, 43, 1466-96; d) Yaghi, O. M. O’Keeffe, M. O’Cwig, N. W. Chae, H. K. Eddaoudi, M. Kim, *J. Nature* 2003, 423, 705-14; e) Mori, W.; Takamizawa, S.; Kato, C. N.; Ohmura, T.; Sato, T. *Microporous and Mesoporous Materials* 2004, 73, 31-46.
- 20 - Qiu, Y.; Liu, H.; Ling, Y.; Deng, H.; Zeng, R.; Zhou, G.; Zeller, M. *Inorganic Chemistry Communications* 2007, 10, 1399-1403
- 21 - Yan, S. H., Zheng, X. J., Li, L. C., Yuan, D. Q., Jin, L. P., *Dalton Transactions*, 2011, 40, 1758.

- 22 - Sheldrick, G. M., SHELXL-97 - A Program for Crystal Structure Refinement, 97-2; University of Goettingen: Germany, 1997.
- 23 - Farrugia, L. J., *J. Applied Cryst.*, 1997, 30, 565.
- 24 - Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M., van de Streek, J., *J. Appl. Cryst.*, 2006, 39, 453.
- 25 - Li, X., Cao, R., Sun, Y., Wang, Y., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 321.
- 26 - Jung, E. J., Lee, U. K., Koo, B. K., *Inorg. Chimica Acta*, 2008, 361, 2962
- 27 - Dalai, S., Rana, A., Bera, M., Chowdhuri, D. S., Zangrado, E., *Inorg. Chimica Acta*, 2010, 363, 1843.
- 28 - Goher, M. A. S., Youssef, A. A., Zhou, Z., Mak, T. C., *Polyhedron*, 1993, 12, 1871.
- 29 - Zhang, C., Zhang, Y., Yang, Y., *J. Coord. Chem.*, 2006, 59, 389.
- 30 - <<http://www.topos.ssu.samara.ru/>>; Blatov, V.A., acessada em 20/05/2012.
- 31 - A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1984, 1349
- 32 - Jia, J., Lin, X., Blake, A. J., Champness, N. R., Hubberstey, P., Shao, L., Walker, G., Wilson, C., Schro, M., *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 8838.
- 33 - a) D. N. Dybstev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 32; b) J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 5666; c) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 72; d) A. M. Silvestre-Albero, A. Wahby, J. Silvestre-Albero, F. Rodriguez-Reinoso, W. Betz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 7125; e) A. J. Lan, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 7165; f) M. Xue, Y. Liu, R. M. Schaffino, S. C. Xiang, X. J. Zhao, G. S. Zhu, S. L. Qiu, B. L. Chen, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 4649; g) X. B. Yu, Y. H. Guo, Z. X. Yang, Z. P. Guo, H. K. Liu, S. X. Dou, *Scr. Mater.* 2009, 61, 469.

# Apêndice:

## Comunicações científicas apresentadas em congresso

- Scaldini, F. M., Corrêa, C. C., Machado, F. C., *Synthesis and Crystal structure of a novel 2-d coordination polymer  $\{[Cu(HPDC)_2(H_2O)_2].DMSO\}_n$* , Pôster apresentado no XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Florianópolis, Brasil, 2012.
- Amorim, L. S., Scaldini, F. M., Corrêa, C. C., Machado, F. C., Pinheiro, C. B., *Estrutura cristalina de ácidos carboxílicos utilizados como ligantes versáteis na química de coordenação*, Pôster na 35<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2012.

## Artigo científico submetido

- Scaldini, F. M., Corrêa, C. C., Yoshida, M. I., Krambrock, K., Machado, F. C., *Two-dimensional coordination polymers of copper and cobalt with 3,4-pyridinedicarboxylic acid: synthesis, characterization, crystal structure and magnetic properties*, submetido ao Journal of Solid State Chemistry.