

Universidade Federal de Juiz de Fora

Pós-Graduação em Química

Doutorado em Química

Charlane Cimini Corrêa

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTRUTURA
CRISTALINA DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO
ENVOLVENDO METAIS DE TRANSIÇÃO (Mn^{+2} , Co^{+2} ,
 Cu^{+2} e Zn^{+2}), LIGANTES NITROGENADOS
MULTIDENTADOS E POLICARBOXILATOS.**

Juiz de Fora

2011

Charlane Cimini Corrêa

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTRUTURA
CRISTALINA DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO
ENVOLVENDO METAIS DE TRANSIÇÃO (Mn^{+2} , Co^{+2} ,
 Cu^{+2} e Zn^{+2}), LIGANTES NITROGENADOS
MULTIDENTADOS E POLICARBOXILATOS.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Flávia Cavalieri Machado

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Renata Diniz

Juiz de Fora

2011

Dedico este trabalho a todos que me acompanharam nestes últimos anos, nesta fase tão importante da minha vida. Aos meus amigos, companheiros indispensáveis, aos meus familiares em especial minha mãe pelo apoio, credibilidade e exemplo de vida e ao meu noivo Jonathas pelo amor, compreensão e companheirismo e ainda à sua família que com muito carinho me acolheram desde o início como filha, fazendo-me sentir amada e acolhida, amo todos vocês!

AGRADECIMENTOS

É com muita satisfação que expresso aqui o mais profundo agradecimento a todos aqueles que tornaram a realização deste trabalho possível.

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus pelo dom da vida, pela oportunidade deste momento e por mais uma conquista.

Às professoras Flávia Cavalieri Machado e Renata Diniz pelo resultado de um esforço comum, por repartirem seus conhecimentos transformando meus ideais em realizações, obrigada pela amizade, respeito, carinho dispensados nesta árdua jornada. Vocês são exemplo de dedicação, doação, dignidade pessoal e principalmente de amor pelo que fazem.

Aos colaboradores do LabCri / UFMG em especial ao Professor Doutor Carlos Basílio Pinheiro por disponibilizar o difratômetro e acima de tudo por ter-me recebido carinhosamente, me ajudado a fazer medidas e por toda paciência dedicada nestes dias, assim como o professor Renato Bastos Guimarães LDRX (UFF / Niterói), sem os quais não seria possível realizar este trabalho.

A professora Maria Irene Yoshida (Departamento de Química da UFMG) pelas análises termogravimétricas.

A todos os professores do departamento de química da UFJF que contribuíram significativamente para minha formação acadêmica em especial: Renato, Maria Auxiliadora, Marcone, Alexandre Leitão, Mauro, Adilson, Ana Paula, Emanuel, Aluísio, Eugênio e também aos professores Hélio, Alexandre Cuim e Maurício que com suas importantes sugestões durante a qualificação enriqueceram muito este trabalho.

Ao professor Wagner Magno Teles (*in memoriam*) pelas discussões científicas, ensinamentos e grande paciência dedicada na minha iniciação científica.

Ao professor Luiz Fernando Cappa de Oliveira pela oportunidade, credibilidade, pelos grandes ensinamentos e lições. Obrigada por ser meu mestre na monitoria, meu

orientador na iniciação me presenteando com a oportunidade de conhecer e trabalhar com o professor Wagner, e principalmente por ser meu mentor durante todo o mestrado.

Aos companheiros de laboratório: Anderson, Felipe, Lippy, Livia, Vanda e Víctor Hugo, pela alegre convivência e sugestões, alguns destes foram essenciais no desenvolvimento deste trabalho. Lippy obrigada por me ouvir nos momentos de desabafo e pelas discussões científicas, Felipe nos tornamos amigos quase no final desta jornada, obrigada pela alegria contagiante, pelo sorriso irradiante que me contaminava todas as manhãs, Vanda, quieta no seu canto, mas sempre preparada com sábias palavras, sempre deu provas de sua experiência, amizade, prestatividade, não há quem não ache isso. Obrigada por me dar oportunidade de trabalhar com um ligante que você teve a idéia de sintetizar, o mérito é todo seu, e Livia, nas horas vagas, amigas, confidentes, mas na hora do trabalho, foi só ralação, esforçada, dedicada, este trabalho não seria possível se não fosse sua força de vontade, espero que assim como eu, você tenha aprendido muito ao longo destes anos. Saibam que foi muito bom ter conhecido e convivido com todos vocês! Os amigos são a melhor referência em crises e a melhor fonte de oportunidades na expansão. Ter bons contatos é essencial em momentos decisivos.

Aos colegas dos outros laboratórios que acompanharam essa longa trajetória dentre eles, Gustavo, Roberta, Arturene, Cristiane, Celso, Camila, Guto, Patrícia, João Vítor, Maria Clara, Márcia, Mariana, Weberton, Leonardo, Filipe, Harlem, Douglas, Humberto, Fernando e Rômulo, por todos os momentos divertidos que passamos juntos.

Ao Luciano Honorato Chagas, grande amigo, pela força, incentivo, companheirismo e por estar sempre disposto a ajudar e ser um amigo para todas as horas.

A Vanessa End de Oliveira pela nossa alegre e tranqüila convivência nos últimos tempos, pela nossa amizade e pelo carinho, por estar do meu lado nos momentos mais difíceis e importantes da minha vida, obrigada!

As amigas eternas Lígia Mendonça, Aline Tavares, Simone Oda, pela amizade sólida e verdadeira, sinto muita falta de vocês.

A minha amiga Giane e suas filhas, minhas sobrinhas, Narendra, Bruna e Brenda obrigada pelo carinho, receptividade em sua casa, pelas longas conversas e pela nossa eterna amizade.

A todos os funcionários do departamento de química em especial ao Serginho pelo carinho de sempre, a Alice por toda prestatividade e a secretária Simone que de forma carinhosa sempre mostrou grande disponibilidade para resolver todos os meus problemas burocráticos.

À minha querida família e em especial aos meus pais, agradeço pelo doce afago quando chorei no meio do caminho por achar que havia pedras demais e pelas sábias palavras que me incentivaram a continuar. Vocês acreditaram bem mais na minha força do que eu mesma poderia acreditar. Sonharam junto comigo a realização desta conquista. Não tenho palavras para expressar meus sinceros agradecimentos pelos maiores presentes que puderam me dar: a vida, o amor incondicional, a doação ilimitada, a riqueza do estudo e principalmente a dignidade dos grandes homens.

Ao meu irmão Miller, meu eterno companheiro, sua presença ao meu lado foi muito importante neste momento.

Ao meu noivo Jonathas, por sua extensa paciência, pelo seu amor, por sempre estar disposto a me ajudar em qualquer situação e principalmente pelo seu inestimável apoio que me conforta me deixando mais forte para superar meus desafios, enfim, por tudo o que você representa para mim.

Aos meus queridos sogros Paulo Alves e Helenice (Berê) pelo carinho, amor, alegria, acolhimento dispensado nestes últimos três anos.

À Universidade Federal de Juiz de Fora e a CAPES pelo auxílio financeiro.

*“De tudo o que se faz na vida, ficam três coisas:
A certeza de que sempre estamos iniciando;
A certeza de que é preciso continuar;
E a certeza de que podemos ser interrompidos antes de
terminar. Fazer da interrupção, um caminho novo
Fazer da queda, um passo de dança. Do medo, escada.
Do sonho, uma ponte. Da procura, um encontro.
E assim terá valido a pena existir.” (Fernando Sabino)*

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.” (Albert Einstein)

“Talvez eu não soubesse andar pelo caminho, se Deus não estivesse, como a aurora, rompendo-me a neblina e o cansaço.”(Pedro Casaldáliga)

“Não tentes ser bem sucedido, tenta antes ser um homem de valor.” (Albert Einstein)

“A imaginação é mais importante que o conhecimento.” (Albert Einstein)

RESUMO

Este trabalho de tese de doutorado consistiu na síntese e caracterização de arranjos supramoleculares com os metais Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} da primeira série de transição contendo ligantes nitrogenados 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP), sulfeto de di(4-piridila) (DPS) e dissulfeto de di(4-piridila) (DPSS) e policarboxilatos 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato (BT), *p*-sulfobenzoato (SF) e 1,3,5-benzenotricarboxilato (BTC). Foram obtidos vinte e seis compostos que foram caracterizados por técnicas analíticas e espectroscópicas, tais como, análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTA) e espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman). Dentre esses, vinte e dois compostos foram obtidos na forma de monocristais e tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal.

A análise térmica mostrou que todos os compostos apresentam-se hidratados, com moléculas de água de coordenação e/ou de cristalização. A espectroscopia vibracional foi importante para inferir sobre os modos de coordenação dos grupos carboxilatos através do cálculo do $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{assimCOO}} - \nu_{\text{simCOO}}$). Nos compostos contendo o ligante BT, o grupo carboxilato atuou sempre de modo monodentado. Para os compostos com o ligante SF foram observados os modos monodentado e quelato e para o ligante BTC os modos monodentado, quelato e em ponte *syn-syn* e *syn-anti*.

Foram descritas a síntese e caracterização dos compostos envolvendo o carboxilato BT e os ligantes nitrogenados BPP, DPS e DPSS que originaram onze complexos inéditos nomeados como: **MnBTBPP**, **CoBTBPP**, **CuBTBPP**, **ZnBTBPP**, **MnBTDPS**, **CoBTDPS**, **CuBTDPS**, **ZnBTDPS**, **MnBTDPS**, **CoBTDPS** e **ZnBTDPS**. O ligante BT está presente em todos estes compostos e, com exceção do **CoBTDPS**, apresentaram o ligante nitrogenado coordenado em ponte. Todos os compostos exceto o **ZnBTBPP** tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal. Em especial, **MnBTDPS** e **CoBTDPS** são isoestruturais e os compostos **ZnBTDPS** e **ZnBTDPS** apresentam estruturas semelhantes inclusive com a mesma topologia de rede.

Realizou-se o estudo da síntese e caracterização de nove compostos utilizando o carboxilato SF e os ligantes nitrogenados BPP, DPS e DPSS nomeados, **MnSFBPP**, **CoSFBPP**, **CuSFBPP**, **ZnSFBPP**, **CoSFDPS**, **CuSFDPS**, **ZnSFDPS**, **CoSFDPS** e **ZnSFDPS**. Todos os compostos com exceção do **CoSFDPS** tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal. Em todas as estruturas analisadas

os ligantes nitrogenados se coordenaram aos centros metálicos em ponte. No composto **MnSFBPP** o ligante SF não estava presente. Nos compostos **CoSFBPP** e **CoSFDPS** este ligante permaneceu na rede agindo como ânion estabilizando estas estruturas. Os arranjos bidimensional e tridimensional dos compostos foram observados pela presença de ligações de hidrogênio clássicas e não-clássicas, mostrando a importância das interações não covalentes na formação do arranjo supramolecular, bem como da estabilização das estruturas.

Por fim, através das sínteses envolvendo o carboxilato BTC com os ligantes nitrogenados BPP, DPS e DPSS, seis complexos foram descritos como **MnBTCBPP**, **CoBTCBPP**, **ZnBTCBPP**, **MnBTCDPS**, **ZnBTCDPS** e **ZnBTCDPSS**. Os complexos **CoBTCBPP**, **MnBTCDPS** e **ZnBTCDPS** não apresentaram o ligante nitrogenado na estrutura, sendo que em todos eles pôde-se observar a presença do ligante BTC. Os complexos **MnBTCBPP**, **CoBTCBPP**, **ZnBTCBPP** e **ZnBTCDPSS** foram obtidos na forma de monocristais e tiveram suas estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X de monocristal. Confirmaram-se então diversos modos de coordenação do ligante BTC nestes complexos tais como monodentado, quelato e em ponte *syn-syn* e *syn-anti*.

Palavras-chave: Metais de transição, forças intermoleculares, ligantes N-doadores derivados piridínicos, policarboxilatos e polímeros de coordenação.

ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of supramolecular arrays with Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} first row transition metal ions, polydentate nitrogen ligands 1,3-bis(4-pyridyl) propane (BPP); di(4-pyridyl)sulfide (DPS) and di(4-pyridyl)disulfide (DPSS) and polycarboxylates 1,2,4,5-benzenotetracarboxylate (BT), p-sulfobenzoate (SF) and 1,3,5-benzenetricarboxylate (BTC). Twenty six compounds were synthesized and characterized of elemental analysis (CHN), thermal analysis (TG/DTA) and vibrational spectroscopy (infrared and Raman). Among these, twenty two compounds were isolated as single crystals and had their structures determined by single crystal X-ray diffraction analysis.

Thermal analysis showed that all compounds are hydrated with coordination and/or lattice water molecules. Vibrational spectroscopy was very important to inform about the carboxylate groups coordination mode through $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{asymCOO}} - \nu_{\text{symCOO}}$) value. In compounds containing BT ligand, the carboxylate group always acted in monodentate mode. For compounds containing SF ligands, monodentate and bidentate-chelate modes were observed and for BTC ligand, monodentate, bidentate-chelate and *syn-syn* and *syn-anti* bridging modes were noted.

The synthesis and characterization of compounds involving the BT carboxylate ligand and BPP, DPS and DPSS nitrogen ligands gives rise to eleven complexes described as **MnBTBPP**, **CoBTBPP**, **CuBTBPP**, **ZnBTBPP**, **MnBTDPS**, **CoBTDPS**, **CuBTDPS**, **ZnBTDPS**, **MnBTDPS**, **CoBTDPS** and **ZnBTDPS**. BT ligand is present in all compounds and, except **CoBTDPS**, they showed the nitrogen ligand in bridging coordination mode. All compounds, except **ZnBTBPP**, had their structures determined by single crystal X-ray diffraction analysis. In particular, **MnBTDPS** and **CoBTDPS** are isostructural and **ZnBTDPS** and **ZnBTDPS** present similar structures with the same network topology.

Studies of the synthesis and characterization of nine compounds using SF carboxylate and BPP, DPS and DPSS nitrogen ligands were realized, appointed as **MnSFBPP**, **CoSFBPP**, **CuSFBPP**, **ZnSFBPP**, **CoSFDPS**, **CuSFDPS**, **ZnSFDPS**, **CoSFDPS** and **ZnSFDPS**. All compounds, except **CoSFDPS**, had their structures determined by single crystal X-ray diffraction analysis. In all structures the nitrogenated ligands coordinate to the metal centers in the bridging mode. For **MnSFBPP** the absence of ligand SF was noted. In **CoSFBPP** and **CoSFDPS**, this

ligand remained uncoordinated, acting as a counter anion stabilizing these structures. The two- and three-dimensional arrays of the compounds were observed by the presence of classic and non-classic hydrogen bondings showing the importance of non-covalent interactions in the supramolecular arrangement, as well as in the structure stabilization.

Finally, through the syntheses involving the BTC carboxylate with nitrogenated ligands BPP, DPS and DPSS, six complexes are described as **MnBTCBPP**, **CoBTCBPP**, **ZnBTCBPP**, **MnBTCDPS**, **ZnBTCDPS** and **ZnBTCDPSS**. **CoBTCBPP**, **MnBTCDPS** and **ZnBTCDPS** do not present nitrogen ligands in their structures and in all of them the presence of BTC ligand is observed. **MnBTCBPP**, **CoBTCBPP**, **ZnBTCBPP** and **ZnBTCDPSS** were obtained as single crystals and had their crystal structures determined by X-ray diffraction analysis. Great diversity of BTC ligand coordination modes as monodentate, chelate and *syn-syn*, *syn-anti* bridging modes were confirmed.

Keywords: Transition metals, intermolecular forces, pyridyl N-donor ligands, polycarboxylates and coordination polymers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Representação Esquemática da formação de um polímero de coordenação unidimensional (1D).....	1
Figura 2 Redes bidimensionais (a) por ligação metal-ligante e (b) por ligação de hidrogênio.....	2
Figura 3 Representação esquemática (a) metal divergente; (b) metal convergente; (c) ligante convergente e (d) ligante divergente.....	2
Figura 4 Representação esquemática da formação de espécies discretas e polímeros 1D quando utilizados metais divergentes e ligantes convergentes.....	3
Figura 5 Representação esquemática da formação de espécies discretas e polímeros 1D quando utilizados metais convergentes e ligantes divergentes.....	3
Figura 6 Representação esquemática da formação de espécies discretas quando utilizados metais e ligantes convergentes.....	4
Figura 7 Representação esquemática da formação de polímeros 1D, 2D e 3D quando utilizados metais e ligantes divergentes.....	4
Figura 8 Representação esquemática de algumas cadeias 1D, onde: a(linear), b (quadrada), c(escada), d(zig-zag), e(loops), f(sequência de loops e rods); redes 2D, onde: g(colméia de abelhas), h(grade quadrada), i(parede de tijolos longos e curtos) e rede 3D, onde : j(rede diamantóide hexagonal).....	6
Figura 9 Simplificação do polímero de coordenação (a) estrutura cristalina do composto, (b) simplificação da rede.....	7
Figura 10 Rede 2D na forma de colméia de abelhas.....	7
Figura 11 (a) Visão ao longo do eixo cristalográfico \bar{c} do polímero $\{[\text{Zn}_2(\text{dpa})_2(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 0.75(\text{H}_2\text{O})\}_n$ onde bpp = 1,3-bis(4-piridil)propano e H ₂ dpa = ácido difênico (b) representação esquemática da simplificação da rede $\{[\text{Zn}_2(\text{dpa})_2(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 0.75(\text{H}_2\text{O})\}_n$	8
Figura 12 Rede 2D na forma de paredes longos e curtos.....	9
Figura 13 Modos de coordenação e conformações dos grupos carboxilatos.....	10
Figura 14 Ligantes policarboxilatos selecionados para o desenvolvimento deste projeto.....	11

Figura 15 Modos de coordenação para o policarboxilato BT (a) monodentado; (b) quelato com formação de um anel de quatro membros; (c) bidentado em ponte e (d) quelato com formação de um anel de sete membros.....	12
Figura 16 Modos de coordenação observados na literatura para o ligante <i>p</i> -sulfobenzeno.....	13
Figura 17 Ligantes nitrogenados flexíveis: (a) ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) (b) ligante sulfeto de di(4-piridila) (DPS) e (c) ligante dissulfeto de di(4-piridila) (DPSS).....	14
Figura 18 Conformações do ligante BPP, onde: T = trans e G = gauche.....	14
Figura 19 Conformações enantioméricas possíveis para o ligante DPSS.....	15
Figura 20 Ilustração esquemática de estruturas de cadeias (a) Aquiral (b) e (c) Quiral.....	16
Figura 21 Esquema de síntese do ligante sulfeto de di(4-piridila)(DPS).....	18
Figura 22 Espectros vibracionais do ligante 4-DPS; onde em preto têm-se o espectro de absorção na região do IV e em vermelho o de espalhamento Raman..	25
Figura 23 Curvas termogravimétricas (TG) dos compostos MBTBPP	26
Figura 24 Curvas relativas à análise térmica diferencial (DTA) dos compostos MBTBPP	27
Figura 25 Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos MBTBPP ..	28
Figura 26 Espectros de espalhamento Raman dos compostos da série MBTBPP	29
Figura 27 Fragmento da estrutura cristalina do composto MnBTBPP . <i>Código de simetria: $ii(-x, -y, 1-z)$</i>	32
Figura 28 Grade retangular 2D formada pelos metais Mn ²⁺ e Mn ³⁺ e o ligante BT ao longo do plano \overline{ac}	34
Figura 29 Visão esquemática do composto MnBTBPP mostrando a rede 8,9,6-conectada.....	35
Figura 30 Caminhos fechados formados pelos ligantes BPP ao longo do eixo cristalográfico \overline{c} (os ligantes BT e as águas de hidratação foram omitidas).	36
Figura 31 Unidade assimétrica do composto CoBTBPP	37
Figura 32 Arranjo bidimensional do CoBTBPP ao longo do eixo cristalográfico \overline{a} elucidando a rede formada pelos metais (em vermelho), BT e BPP.....	38
Figura 33 Fragmento da estrutura cristalina do composto CuBTBPP	39

Figura 34 Arranjo bidimensional do CuBTBPP visto ao longo do eixo cristalográfico \bar{c} , elucidando os ligantes BPP dentro dos caminhos fechados romboédricos.	42
Figura 35 Interação entre as folhas paralelas através dos ligantes BPP ao longo do plano <i>bc</i> , onde em colorido temos as folhas 2D paralelas e em cinza os ligantes BPP...	43
Figura 36 Difração de raios X de policristal dos compostos MBTBPP	44
Figura 37 Proposta estrutural para o composto ZnBTBPP	45
Figura 38 Curvas termogravimétricas dos compostos MBTDPS	46
Figura 39 Curvas DTA dos compostos da série MBTDPS	47
Figura 40 Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos MBTDPS	48
Figura 41 Espectros de espalhamento Raman dos compostos da série MBTDPS	49
Figura 42 Fragmento da estrutura cristalina dos compostos MnBTDPDS e CoBTDPDS . <i>Códigos de simetria: i(-x, 1-y, 1-z), ii(-1-x, 3-y, -z) e iii(x, -1+y, z).</i>	52
Figura 43 Arranjo bidimensional dos compostos MnBTDPDS e CoBTDPDS elucidando os caminhos formados entre os metais e os ligantes BT e DPS... ..	54
Figura 44 Arranjo 3D mostrando as conexões entre as folhas através de ligações de hidrogênio.	56
Figura 45 Fragmento da estrutura cristalina do composto CuBTDPDS [<i>códigos de simetria: i(-0,5+x, 1,5-y, 0,5+z) e ii (0,5+x, 1,5-y, 0,5+z)</i>].	56
Figura 46 Visão ao longo do eixo \bar{c} do arranjo bidimensional do CuBTDPDS	58
Figura 47 Arranjo 3D via ligações de hidrogênio vista ao longo do eixo \bar{c}	60
Figura 48 Fragmento da estrutura cristalina de ZnBTDPDS . [<i>Códigos de simetria: i(-x, 1-y, 2-z); ii(-1-x, 1-y, 2-z) e iii(x, y, 1+z)</i>]	60
Figura 49 Anel de quatorze membros formado entre os zínco metálicos e os ligantes BT.....	61
Figura 50 Arranjo 2D do composto ZnBTDPDS ao longo de \bar{b}	62
Figura 51 Arranjo 3D do composto ZnBTDPDS ao longo de \bar{c} , através de fracas interações intermoleculares (C...O)..	63
Figura 52 Curvas TG dos compostos MBTDPSS	64
Figura 53 Curvas DTA dos compostos da série MBTDPSS	65
Figura 54 Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos MBTDPSS	66

Figura 55 Espectros de espalhamento Raman da série MBTDPSS	68
Figura 56 Visão da estrutura cristalina do composto MBTDPSS . [<i>Códigos de simetria: $i(-x, 1-y, -z)$, $ii(x, 1+y, -1+z)$</i>].....	70
Figura 57 Conexões dos ligantes BT e DPSS aos metais no composto MnBTDPSS	71
Figura 58 Arranjo bidimensional do composto MnBTDPSS	72
Figura 59 Visão esquemática TOPOS do arranjo bidimensional.....	73
Figura 60 Arranjo tridimensional do composto MnBTDPSS ao longo de eixo cristalográfico \vec{a}	73
Figura 61 Fragmento da estrutura cristalina do composto CoBTDPSS , [<i>Códigos de simetria: $i(-1-x, 2-y, 2-z)$, $ii(-x, 1-y, 2-z)$</i>].....	75
Figura 62 Arranjo ao longo do eixo cristalográfico \vec{a}	76
Figura 63 Arranjo tridimensional do composto CoBTDPSS	77
Figura 64 Visão da estrutura do composto ZnBTDPSS , [<i>Códigos de simetria: $i(x, 1+y, z)$, $ii(1-x, -y, 1-z)$ e $iii(-x, -y, 1-z)$</i>].....	78
Figura 65 Anel de quatorze membros formado entre ligantes BT e metais de zinco.....	79
Figura 66 Arranjo bidimensional do composto ZnBTDPSS	80
Figura 67 Visão ao longo de \vec{a} do arranjo tridimensional do composto ZnBTDPSS ..	81
Figura 68 Curvas termogravimétricas dos compostos MSFBPP	91
Figura 69 Curvas DTA para os compostos MSFBPP	91
Figura 70 Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos compostos MSFBPP	92
Figura 71 Espectros de espalhamento Raman dos compostos MSFBPP	94
Figura 72 Visão da cadeia zig-zag unidimensional do composto MnSFBBP	96
Figura 73 Unidade assimétrica do composto CoSFBBP	97
Figura 74 Visão da cadeia catiônica 1D na forma de “loops” formada entre os metais e os ligantes BPP	99
Figura 75 Ligações de hidrogênio formadas entre a parte catiônica e o ligante SF	100
Figura 76 Folha 2D hidrofílica formada entre ânions SF e moléculas de água de hidratação.....	100

Figura 77 Visão tridimensional, elucidando as folhas catiônicas da mesma folha, que não possuem nenhum tipo de interação entre as interações entre essas e as folhas aniônicas.....	101
Figura 78 Representação da esfera de coordenação do átomo central para CuSFBPP . Código de simetria: $i(1-x, 1-y, 2-z)$	102
Figura 79 Arranjo unidimensional do composto CuSFBPP	103
Figura 80 Representação da unidade assimétrica do composto ZnSFBPP	104
Figura 81 Arranjo bidimensional formado pelas cadeias aniônicas compostas pelo átomo Zn1.....	105
Figura 82 Visão ao longo do eixo \vec{c} da cadeia ondulada formada pelo metal Zn2 e o ligante BPP.....	106
Figura 83 Arranjo bidimensional formado pelas duas fitas onduladas dos dois metais de Zn ²⁺ , onde em cinza escuro temos as cadeias aniônicas formadas pelos átomos de Zn1 e em cinza claro as catiônicas formadas pelos Zn2.....	106
Figura 84 Empacotamento cristalino tridimensional formado através de ligações de hidrogênio conectando folhas bidimensionais paralelas.....	107
Figura 85 Curvas termogravimétricas dos compostos MSFDPS	108
Figura 86 Curvas DTA para os compostos da série MSFDPS	109
Figura 87 Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos MSFDPS	110
Figura 88 Espectros de espalhamento Raman observados para a série MSFDPS	112
Figura 89 Visão do fragmento da estrutura cristalina do composto CoSFDPS . <i>Códigos de simetria:</i> $i(-1-x, -y, 1-z)$, $ii(-1-x, 1-y, -z)$, $iii(-x, 1-y, 1-z)$ e $iv(-1-x, 1-y, -z)$	114
Figura 90 Visão das cadeias independentes do composto CoSFDPS formado através de ligações de hidrogênio entre as folhas catiônicas e o ligante SF.....	115
Figura 91 Visão das LH do composto CoSFDPS ao longo do plano bc	116
Figura 92 Representação da estrutura cristalina do composto CuSBDPS . <i>Código de simetria:</i> $i(x, 1+y, z)$	117
Figura 93 Arranjo bidimensional do composto CuSFDPS	118
Figura 94 Empacotamento 3D formado por ligações de hidrogênio.....	119
Figura 95 Arranjo tridimensional visto ao longo do eixo cristalográfico \vec{a} elucidando as folhas 2D paralelas.....	120

Figura 96 Estrutura Cristalina do composto ZnSFDPS	121
Figura 97 Visão ao longo do eixo cristalográfico \vec{a} da dupla fita formada por ligações de hidrogênio.....	122
Figura 98 Arranjo 3D visão ao longo de \vec{b}	123
Figura 99 Arranjo 3D visão ao longo do eixo \vec{c}	123
Figura 100 Curvas termogravimétricas observadas para os compostos MSFDPS	125
Figura 101 Curvas DTA observadas para os compostos MSFDPS	126
Figura 102 Espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos MSFDPS	126
Figura 103 Espectros de espalhamento Raman para dos compostos CoSFDPS e ZnSFDPS	128
Figura 104 Proposta estrutural do composto CoSFDPS	129
Figura 105 Proposta estrutural do composto ZnSFDPS	129
Figura 106 Curvas termogravimétricas dos compostos MBTCBPP	136
Figura 107 Curvas DTA para os compostos MBTCBPP	138
Figura 108 Espectros de absorção na região do IV para os compostos MBTCBPP ..	138
Figura 109 Espectros de espalhamento Raman dos compostos MBTCBPP	139
Figura 110 Representação da estrutura cristalina do composto MnBTCBPP . <i>Códigos de simetria: i(1-x, 1-y, -z), ii(-x, -y, -z), iii(x, -1+y, z), iv(1+x, y, z), v(x, 1+y, z)</i>	142
Figura 111 (a) Ligante BTC tri-coordenado entre três metais distintos e (b) Ligante BTC penta-coordenado entre cinco sítios metálicos formando três anéis quelatos.....	144
Figura 112 Rede bidimensional do composto MnBTCBPP	144
Figura 113 Visão ampliada das grades quadradas formadas entre os metais (esferas) e os ligantes BTC.....	145
Figura 114 Projeção ao longo do eixo cristalográfico \vec{b} do arranjo tridimensional do composto MnBTCBPP , as moléculas do ligante BPP foram omitidas, para melhor visualização.....	145
Figura 115 Representação do fragmento da estrutura cristalina do composto CoBTCBPP . Código de simetria: i(-x, y, -z).....	147
Figura 116 Cadeia unidimensional formada pelos sítios metálicos e os ligantes BTC ao longo do plano $\vec{a} \times \vec{b}$	148
Figura 117 Arranjo bidimensional do composto CoBTCBPP ao longo do eixo cristalográfico \vec{c}	149

Figura 118 Sobreposição entre as cadeias 1D, elucidando a proximidade entre os anéis benzênicos dos ligantes BTC.....	149
Figura 119 Ligações de hidrogênio responsáveis pelo arranjo 3D do composto CoBTCBPP.....	150
Figura 120 Representação da estrutura cristalina do composto ZnBTCBPP. <i>Códigos de simetria: i(-0,5+x, -0,5-y, z), ii(1,5-x, -0,5+y, -0,54+z)</i>	151
Figura 121 (a) Arranjo 3D do composto ZnBTCBPP ao longo do plano \overline{ab} . (b) Visão ao longo do eixo cristalográfico \vec{b} da estrutura cristalina do composto ZnBTCBPP evidenciando a sobreposição dos anéis piridínicos do BPP e o anel benzeno do ligante BTC.....	152
Figura 122 Representação esquemática TOPOS da rede 3D do composto ZnBTCBPP (a) Projecção da rede hexagonal cilíndrica ao longo de \vec{b} e (b) visão ao longo de \vec{c} ..	153
Figura 123 Curvas termogravimétricas dos compostos MBTCDPS.....	154
Figura 124 Curvas DTA para os compostos MBTCDPS.....	155
Figura 125 Espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos MnBTCDPSS.....	156
Figura 126 Espectros de espalhamento Raman para os compostos MBTCDPS.....	157
Figura 127 Proposta estrutural para o composto MnBTCDPSS.....	158
Figura 128 Proposta estrutural para o composto ZnBTCDPSS.....	158
Figura 129 Curva termogravimétrica do composto ZnBTCDPSS	159
Figura 130 Curva DTA do composto ZnBTCDPSS.....	160
Figura 131 Espectros espectroscópicos de absorção na região do IV (acima) e de espalhamento Raman (abaixo) para o composto ZnBTCDPSS.....	160
Figura 132 Representação da estrutura cristalina do composto ZnBTCDPSS.....	163
Figura 133 Arranjo 2D do composto ZnBTCDPSS.....	164

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Combinações entre metais e ligantes convergentes e divergentes.....	05
Tabela 2 Tentativa de atribuição das principais bandas observadas nos espectros vibracionais dos compostos MBTBPP (em cm^{-1}).....	30
Tabela 3 Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento dos compostos MBTBPP	31
Tabela 4 Principais distâncias e ângulos de ligação do composto MnBTBPP	33
Tabela 5 Ligações de hidrogênio presente no composto MnBTBPP	36
Tabela 6 Distâncias e ângulos de ligação do composto CoBTBPP	37
Tabela 7 Ligações de hidrogênio presentes no composto CoBTBPP	39
Tabela 8 Principais ângulos e distâncias de ligação do composto CuBTBPP	40
Tabela 9 Atribuições das principais bandas (em cm^{-1}) do composto MBTDPS	50
Tabela 10 Parâmetros cristalográficos dos compostos MBTDPS	51
Tabela 11 Distâncias e ângulos de ligação dos compostos MnBTDPSS e CoBTDPSS ...	53
Tabela 12 Ligações de hidrogênio presentes nos compostos MnBTDPSS e CoBTDPSS	55
Tabela 13 Principais distâncias e ângulos de ligação do composto CuBTDPSS	57
Tabela 14 Ligações de hidrogênio presentes no arranjo do composto CuBTDPSS	59
Tabela 15 Distâncias e ângulos de ligação do composto ZnBTDPSS	61
Tabela 16 Ligações de hidrogênio do composto ZnBTDPSS	62
Tabela 17 Principais modos e deformações (em cm^{-1}) dos espectros vibracionais de absorção na região do IV e de espalhamento Raman.	67
Tabela 18 Principais parâmetros cristalográficos e de refinamento dos compostos da série MBTDPS	69
Tabela 19 Distâncias e ângulos de ligação do composto MBTDPS	70
Tabela 20 Principais distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio presentes no composto MnBTDPSS	74
Tabela 21 Principais distâncias e ângulos de ligação do composto CoBTDPSS	75
Tabela 22 Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do composto CoBTDPSS	77
Tabela 23 Principais distâncias e ângulos de ligação do composto ZnBTDPSS	79
Tabela 24 Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio responsáveis pela extensão da rede polimérica do composto ZnBTDPSS	81

Tabela 25 Atribuições dos principais modos vibracionais dos compostos MSFBPP	93
Tabela 26 Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento das estruturas MSFBPP	95
Tabela 27 Principais distâncias e ângulos de ligação do composto CoSFBPP	98
Tabela 28 Principais ângulos e distâncias de ligação e torções do composto CuSFBPP	103
Tabela 29 Principais distâncias e ângulos de ligação e torções do composto ZnSFBPP	105
Tabela 30 Ligações de hidrogênio do composto ZnSFBPP	107
Tabela 31 Atribuições dos principais modos vibracionais de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman dos compostos MSFDPS	111
Tabela 32 Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento das estruturas dos compostos MSFDPS	113
Tabela 33 Principais distâncias e ângulos de ligação do composto CoSFDPS	114
Tabela 34 Ligações de hidrogênio presentes na estrutura do composto CoSFDPS	116
Tabela 35 Principais distâncias e ângulos de ligação do composto CuSFDPS	117
Tabela 36 Principais distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio presentes no composto CuSFDPS	120
Tabela 37 Distâncias e ângulos de ligação do composto ZnSFDPS	121
Tabela 38 Principais distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio presentes no composto ZnSFDPS	123
Tabela 39 Proposta de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em cm^{-1}) para os compostos MSFDPS	127
Tabela 40 Proposta de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em cm^{-1}) para os compostos MBTCBPP	140
Tabela 41 Principais parâmetros cristalográficos e de refinamento dos compostos da série MBTDPS	141
Tabela 42 Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina do composto MnBTCBPP	143
Tabela 43 Principais distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio presentes no composto MnBTCBPP	146
Tabela 44 Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina do composto CoBTCBPP	148

Tabela 45 Principais distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio presentes no composto CoBTCBPP	150
Tabela 46 Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina do composto ZnBTCBPP	152
Tabela 47 Atribuições dos principais modos vibracionais de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman dos compostos MSFDPS	157
Tabela 48 Atribuições das principais bandas (em cm^{-1}) do composto ZnBTCDPSS	161
Tabela 49 Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento do composto ZnBTCDPSS	162
Tabela 50 Distâncias e ângulos de ligação do composto ZnBTCDPSS	163
Tabela 51 Principais distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio presentes no composto ZnBTCDPSS	165

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

BT: 1, 2, 4, 5 - benzenotetracarboxilato

H₄BT: ácido 1, 2, 4, 5 – benzenotetracarboxílico

SF: *p*-sulfobenzoato

H₂SF: ácido *p*-sulfobenzóico

BTC: 1,3,5-benzenotricarboxilato

H₃BTC: ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico

BPP: 1,3-Bis (4-piridil) propano

DPS: Sulfeto de di(4-piridila)

DPSS: Dissulfeto de di(4-piridila)

TT: Conformação *trans-trans* adotada pelo ligante BPP

TG: Conformação *trans-gauche* adotada pelo ligante BPP

GG: Conformação *gauche-gauche* adotada pelo ligante BPP

GG': Conformação *gauche-gauche'* adotada pelo ligante BPP

1D: unidimensional

2D: bidimensional

3D: tridimensional

ν : frequência

I.V.: infravermelho

TG: análise termogravimétrica

UV: ultravioleta

DTA: Análise térmica diferencial

CHN: análise percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio

Py: Piridina

Ph: fenila

m: média

F: forte

o: ombro

f: fraca

mf: muito fraca

mF: muito forte

DMF: dimetilformamida; $d= 0,940-0,948 \text{ g/cm}^3$

CCDS: cromatografia em camada delgada e sílica

DHA: D- Átomo de oxigênio ligado covalentemente ao átomo de hidrogênio

A- Átomo de oxigênio receptor que participa da ligação de hidrogênio

MATERIAS E MÉTODOS

VI.I- Reagentes e Solventes

O ligante DPS foi sintetizado de acordo com procedimento similar a literatura (Teles et al. 1999). Os demais reagentes, bem como os solventes utilizados foram adquiridos de fontes comerciais de diversos fabricantes e fornecedores, sendo especificados como de alto grau de pureza (PA). A água utilizada nesse trabalho foi purificada por osmose reversa.

- **Purificador de água por Osmose Reversa.**

O purificador de água por osmose reversa utilizado foi um QUIMS, modelo Q-342-24, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

VI.II- Equipamentos e Métodos Utilizados:

Balança Analítica

A balança analítica utilizada na realização deste trabalho foi uma SHIMADZU, modelo AY220, com carga máxima de 220 g e precisão de 10^{-5} g, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Análise Elementar (CHN)

As medidas de teores percentuais de C, H e N foram realizadas no aparelho Perkin Elmer modelo 2400 pertencente à central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Análise Térmica (TG/DTA)

Todas as curvas termogravimétricas (TG) e as medidas de análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas no laboratório de Análise Térmica coordenado pela Professora Maria Irene Yoshida do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. As medidas foram realizadas através de um equipamento Shimadzu TG-60 com termo balança. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente em velocidade de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 750°C , utilizando um fluxo contínuo de $100\text{ mL}/\text{min}$ de atmosfera inerte de N_2 .

Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram realizados em um espectrômetro Bomem FTIR MB 102, na região compreendida do espectro eletromagnético de 4000-400 cm^{-1} , com um número médio de 64 varreduras e uma resolução espectral de 4 cm^{-1} , utilizando como suporte pastilhas de KBr. Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Espectroscopia Vibracional de Espalhamento Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Bruker RFS 100, com laser $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$ operando com uma linha de excitação de 1064 nm na região do infravermelho próximo (com potência variável para cada amostra), utilizando um detector CCD refrigerado por N_2 líquido. Uma boa razão sinal/ruído para as medidas foi obtida a partir da realização de 1024 varreduras acumuladas por um período de 20 minutos, utilizando uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Difração de raios X de Policristal

A difração de raios X de pó foi realizada para o composto **ZnBTBPP** utilizando um instrumento Rigaku GEIGERFLEX 2037 com um monocromador de grafite [0 0 0 2] e $2d = 6,708 \text{ \AA}$ e varredura de radiação [$\lambda = 1,541 \text{ \AA}$], detector cintilador de NaI e radiação $\text{CuK}\alpha$ e sacans de $0,1 \text{ min}^{-1}$, em colaboração com professor Nivaldo Lúcio Speziali do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

Difração de raios X de Monocristal

As medidas de difração de raios X de monocristal foram realizadas a temperatura ambiente (298 K), nos difratômetros Bruker Kappa CCD utilizando radiação $\text{K}\alpha\text{Mo}$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), no difratômetro GEMINI, OXFORD DIFFRACTION, fontes $\text{K}\alpha\text{Mo}$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) e $\text{K}\alpha\text{Cu}$ ($\lambda = 1,54185 \text{ \AA}$) e no difratômetro de quatro-círculos KM-4 com detector de área CCD, utilizando radiação $\text{K}\alpha\text{Mo}$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). A coleta de dados, redução e refinamento das células unitárias foram realizadas utilizando os programas COLLECT, EVALCCD, DIRAX, CRYSTALIS e KM-4CCD respectivamente. Essas medidas foram feitas no Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (LDRX-IF/UFF) em Niterói-RJ com a colaboração do Prof. Dr.

Renato G. Bastos, no Laboratório de Cristalografia (LABCRI) do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais sob a orientação do prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro e no “Institute of Low Temperature and Structure Research – Polish academy of Sciences” em colaboração com professor Jan Janczak. As estruturas foram resolvidas e refinadas usando o programa SHELX-97 no Departamento de química da Universidade Federal de Juiz de Fora sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Renata Diniz. Os programas ORTEP-3 e Mercury do Windows foram utilizados para construção das ilustrações das moléculas.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	01
1.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO.....	01
1.2 POLICARBOXILATOS.....	10
1.3 LIGANTES DOADORES PIRIDILAS.....	13
2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS CONTENDO O ÍON 1,2,4,5-BENZENOTETRACARBOXILATO.....	17
2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	17
2.2 PARTE EXPERIMENTAL.....	18
2.2.1 Síntese do ligante sulfeto de di(4-piridila) (DPS).....	18
2.2.2 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado BPP.....	19
2.2.3 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPS.....	21
2.2.4 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPSS.....	23
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
2.3.1 Caracterização do ligante sulfeto de di(4-piridila) (DPS).....	25
2.3.2 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado BPP.....	26
2.3.2.1 Análise térmica dos compostos MBTBPP.....	26
2.3.2.2 Análises vibracionais dos compostos MBTBPP.....	27
2.3.2.3 Estrutura Cristalina dos compostos MBTBPP.....	30
2.3.2.3.1 Estrutura Cristalina do MnBTBPP.....	32
2.3.2.3.2 Estrutura Cristalina do CoBTBPP.....	36
2.3.2.3.3 Estrutura Cristalina do CuBTBPP.....	39

2.3.2.4	Difração de raios X de policristal e proposta estrutural para o composto ZnBTBPP.....	43
2.3.3	Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPS.....	45
2.3.3.1	Análises termogravimétricas dos compostos MBTDPS.....	45
2.3.3.2	Análises vibracionais dos compostos MBTDPS.....	47
2.3.3.3	Estrutura Cristalina dos compostos MBTDPS.....	50
2.3.3.3.1	Estrutura Cristalina dos compostos MnBTDPSS e CoBTDPSS.....	52
2.3.3.3.2	Estrutura Cristalina do CuBTDPSS.....	56
2.3.3.3.3	Estrutura Cristalina do ZnBTDPSS.....	60
2.3.4	Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPSS.....	64
2.3.4.1	Análises termogravimétricas dos compostos MBTDPSS.....	64
2.3.4.2	Análises vibracionais dos compostos MBTDPSS.....	66
2.3.4.3	Estrutura Cristalina dos compostos MBTDPSS.....	68
2.3.3.3.1	Estrutura Cristalina do MnBTDPSS.....	70
2.3.3.3.2	Estrutura Cristalina do CoBTDPSS.....	74
2.3.3.3.3	Estrutura Cristalina do ZnBTDPSS.....	78
2.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	82
3	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS CONTENDO O ÍON 4-SULFOBENZOATO.....	84
3.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	84
3.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	85
3.2.1	Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado BPP.....	85

3.2.2 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPS.....	86
3.2.3 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPSS.....	88
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	90
3.3.1 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado BPP.....	90
3.3.1.1 Análise térmica dos compostos MSFBPP.....	90
3.3.1.2 Análises vibracionais dos compostos MSFBPP.....	92
3.3.1.3 Estrutura Cristalina dos compostos MSFBPP.....	95
3.3.1.3.1 Estrutura Cristalina do MnSFBBP.....	96
3.3.1.3.2 Estrutura Cristalina do CoSFBBP.....	97
3.3.1.3.3 Estrutura Cristalina do CuSFBBP.....	101
3.3.1.3.4 Estrutura Cristalina do ZnSFBBP.....	104
3.3.2 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPS.....	108
3.3.2.1 Análise térmica dos compostos MSFDPS.....	108
3.3.2.2 Análises vibracionais dos compostos MSFDPS.....	110
3.3.2.3 Estrutura Cristalina dos compostos MSFDPS.....	112
3.3.2.3.1 Estrutura Cristalina do CoSFDPSS.....	113
3.3.2.3.2 Estrutura Cristalina do CuSFDPSS.....	117
3.3.2.3.3 Estrutura Cristalina do ZnSFDPSS.....	121
3.3.3 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPSS.....	124
3.3.3.1 Análise térmica dos compostos MSFDPSS.....	124
3.3.3.2 Análises vibracionais dos compostos MSFDPSS.....	126
3.3.3.3 Proposta Estrutural para compostos MSFDPSS.....	129
3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	130

4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS CONTENDO O ÍON 1,3,5-BENZENOTRICARBOXILATO.....	132
4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	132
4.2 PARTE EXPERIMENTAL.....	133
4.2.1 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado BPP.....	134
4.2.2 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPS.....	135
4.2.3 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPSS.....	136
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	136
4.3.1 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado BPP.....	136
4.3.1.1 Análise térmica dos compostos MBTCBPP.....	136
4.3.1.2 Análises vibracionais dos compostos MBTCBPP.....	138
4.3.1.3 Estrutura Cristalina dos compostos MBTCBPP.....	141
4.3.1.3.1 Estrutura Cristalina do MnBTCBPP.....	142
4.3.1.3.2 Estrutura Cristalina do CoBTCBPP.....	146
4.3.1.3.3 Estrutura Cristalina do ZnBTCBPP.....	151
4.3.2 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPS.....	153
4.3.2.1 Análise térmica dos compostos MBTCDPS.....	154
4.3.2.2 Análises vibracionais dos compostos MBTCDPS.....	155
4.3.2.3 Proposta estrutural para os compostos MBTCDPS.....	157
4.3.3 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPSS.....	158
4.3.3.1 Análise térmica dos compostos MBTCDPSS.....	159
4.3.3.2 Análises vibracionais dos compostos MBTCDPSS.....	160
4.3.3.3 Estrutura Cristalina do composto ZnBTCDPSS.....	162

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	166
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	168
REFERÊNCIAS.....	172
APÊNDICE.....	185

1 INTRODUÇÃO

1.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

A química supramolecular tem atraído, nos últimos anos, grande interesse por parte de diferenciados grupos de pesquisa, uma vez que busca a construção e o entendimento de arranjos supramoleculares específicos bem como a relação entre estas estruturas e suas propriedades. Logo, podemos defini-la como a química das interações intermoleculares de natureza não covalente, explorando o papel que assumem, através das suas intensidades e complementaridades, na produção de arquiteturas moleculares cada vez mais complexas (Lehn 1996).

Neste contexto, podemos destacar a química dos polímeros de coordenação que podem ser compreendidos como sistemas que se repetem simultaneamente por meio de interações reversíveis entre unidades metálicas e ligantes polidentados atuando em ponte, podendo se organizar e/ou se auto-corrigir através da labilidade destes, por meio de interações metal-ligante (A. N. Khlobystov *et al.* 2001a; Robin and Fromm 2006), favorecendo a formação de materiais cristalinos.

A Figura 1 ilustra o processo de organização dos componentes para a formação de polímeros de coordenação no estado sólido onde os blocos construtores interagem através de interações covalentes originando pequenas unidades moleculares e que por sua vez, graças ao processo de auto-organização, na presença de interações mais fracas tais como van der Waals, empacotamento π e ligações de hidrogênio em solução, formam as redes poliméricas de coordenação que crescem infinitamente.

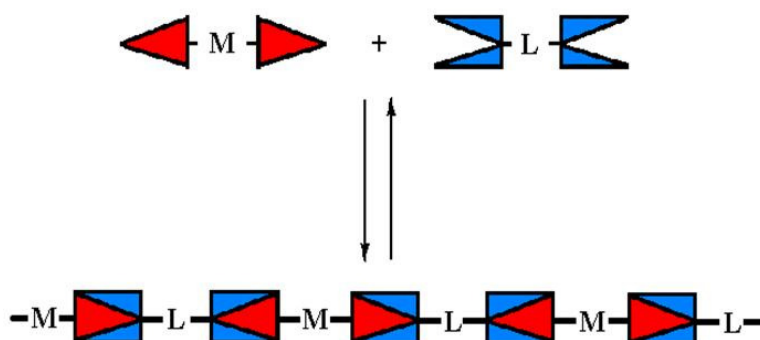


Figura 1 Representação esquemática da formação de um polímero de coordenação unidimensional (1D) (Andrei N. Khlobystov *et al.* 2001b).

Redes poliméricas multidimensionais podem ser formadas por interações metal-ligante, através de um ligante espaçador, também conhecido como ligante pilar, que conecta as cadeias 1D como visualizado na Figura 2a ou através de ligações de hidrogênio entre os ligantes orgânicos de cadeias diferentes (Figura 2b).

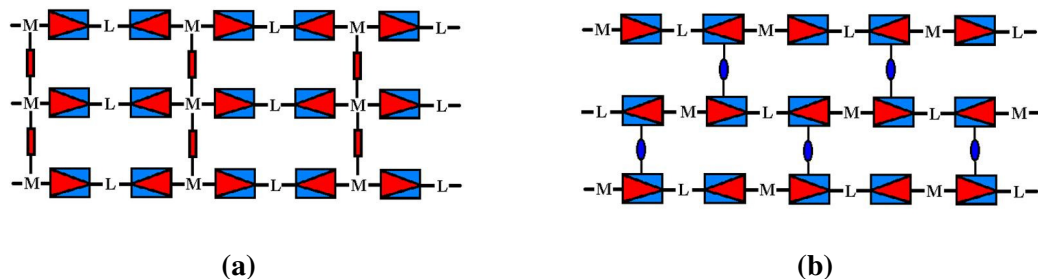


Figura 2 Redes bidimensionais (a) por ligação metal-ligante e (b) por ligação de hidrogênio (Andrei N. Khlobystov *et al.* 2001b).

Uma forma mais simples de entender o funcionamento do processo de auto-organização é através do contato entre espécies convergentes e divergentes. O metal livre (Figura 3a), que tem todas as suas posições de coordenação disponíveis, é considerado um metal divergente. Já o metal protegido (Figura 3b), que possui duas ou mais posições de coordenação bloqueadas através de um ligante quelato, é um metal convergente. Desta forma, os ligantes quelatos utilizados para bloquear tais sítios de coordenação dos metais convergentes são chamados de ligantes convergentes (Figura 3c), sendo os ligantes divergentes (Figura 3d) aqueles que atuam em ponte estendendo a cadeia polimérica.

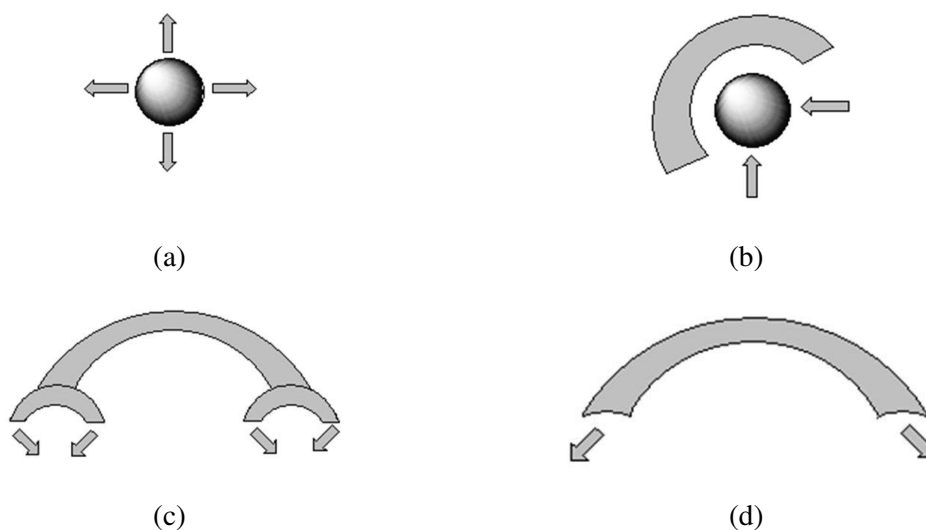


Figura 3 Representação esquemática (a) metal divergente; (b) metal convergente; (c) ligante convergente e (d) ligante divergente (Steed 2005).

A combinação de metais divergentes com ligantes convergentes pode originar espécies discretas 0D ou polímeros com dimensão limitada a 1D como representado na Figura 4 e de forma similar, ocorre quando utiliza-se metais convergentes e ligantes divergentes (Figura 5).

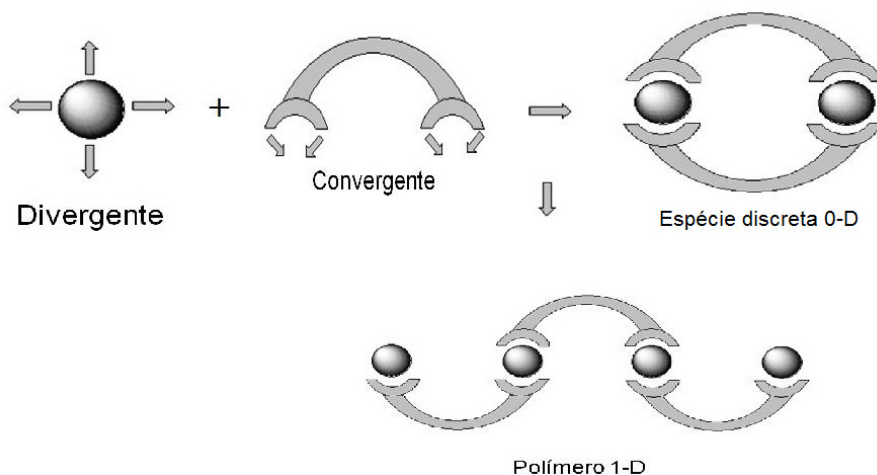


Figura 4 Representação esquemática da formação de espécies discretas e polímeros 1D quando utilizados metais divergentes e ligantes convergentes (Steed 2005).

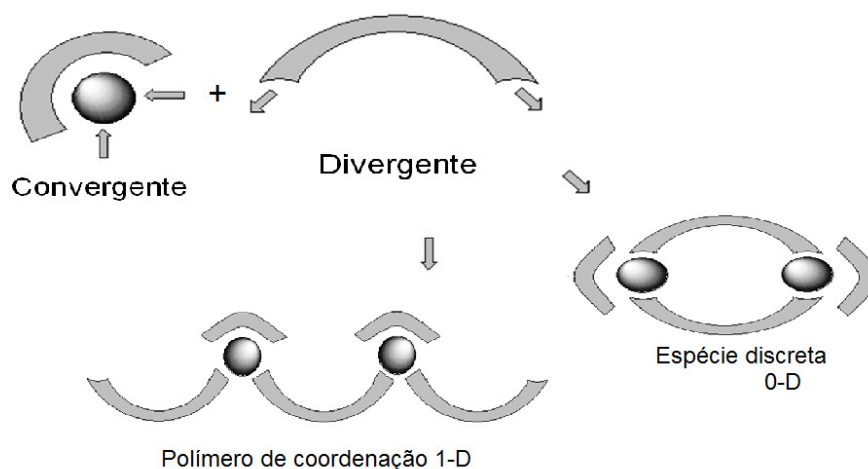


Figura 5 Representação esquemática da formação de espécies discretas e polímeros 1D quando utilizados metais convergentes e ligantes divergentes (Steed 2005).

Por outro lado, ao utilizar metais e ligantes convergentes formar-se-ão espécies discretas conhecidas como dímeros (Figura 6), porém, metais e ligantes divergentes poderão formar polímeros 1D, 2D ou 3D como representado na Figura 7.

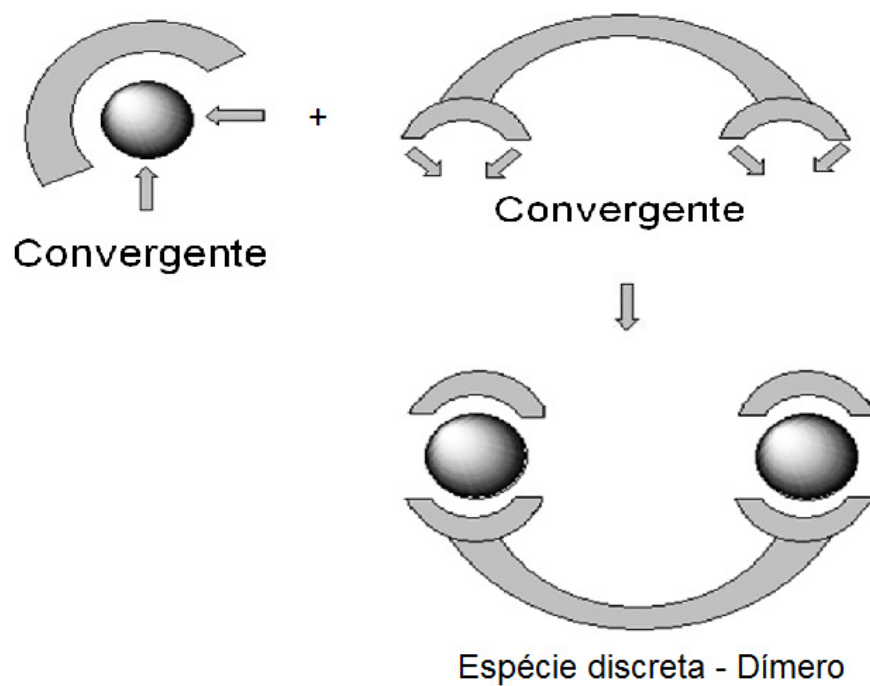


Figura 6 Representação esquemática da formação de espécies discretas quando utilizados metais e ligantes convergentes (Steed 2005).

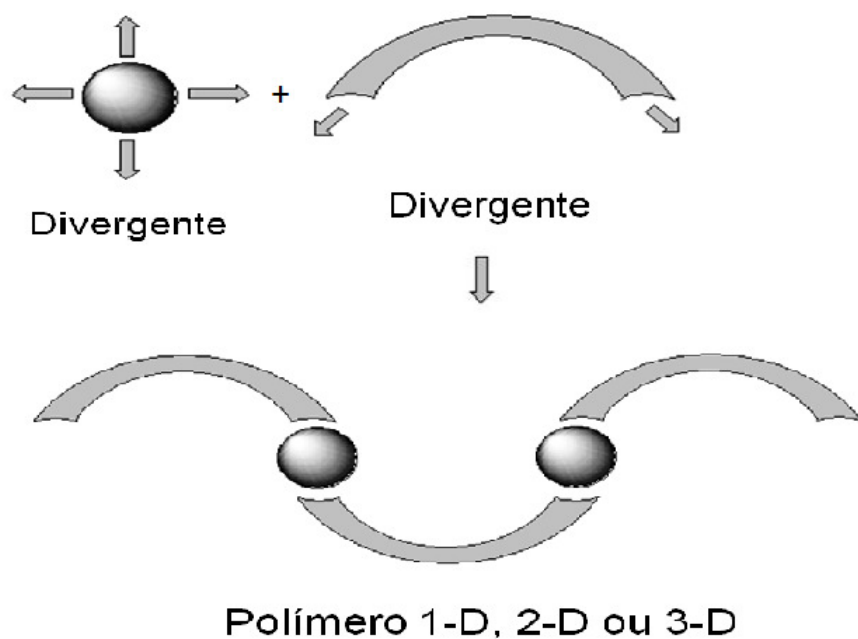


Figura 7 Representação esquemática da formação de polímeros 1D, 2D e 3D quando utilizados metais e ligantes divergentes (Steed 2005).

A Tabela 1 apresenta as possíveis combinações entre as espécies convergentes e divergentes mostrando os produtos certamente obtidos a partir destas combinações.

Tabela 1 Combinações entre metais e ligantes convergentes e divergentes.

LN \ METAIS	CONVERGENTES	DIVERGENTES
CONVERGENTES	ESPÉCIES DISCRETAS - DÍMERO	ESPÉCIES DISCRETAS 0D POLÍMERO 1D
DIVERGENTES	ESPÉCIES DISCRETAS 0D	POLÍMEROS 1D, 2D OU 3D

Desta forma, através da escolha dos metais, ligantes orgânicos, solventes, contra-íons e metodologia sintética, pode-se construir cadeias unidimensionais (1D), folhas bidimensionais (2D) e redes tridimensionais (3D) como alguns dos exemplos representados na Figura 8.

Para as redes bi e tridimensionais por ligação metal-ligante pode-se calcular a topologia estrutural através dos caminhos fechados formados. Para isso, quatro passos devem ser seguidos: (i) processo de simplificação; (ii) identificação e separação de padrões individuais; (iii) análise topológica dos padrões e (iv) análise topológica de toda a rede.

Inicialmente, o processo de simplificação consiste em remover todos os elementos que não apresentam importância topológica, deixando apenas os elementos essenciais: nós e conectores ou espaçadores (vértices e lados), como se pode observar para o composto $\{[Ag_2(pyrz)_3(CF_3SO_3)_2]\}_\infty$ pyr = pirazina, descrito por Khlobystov e colaboradores na Figura 9.

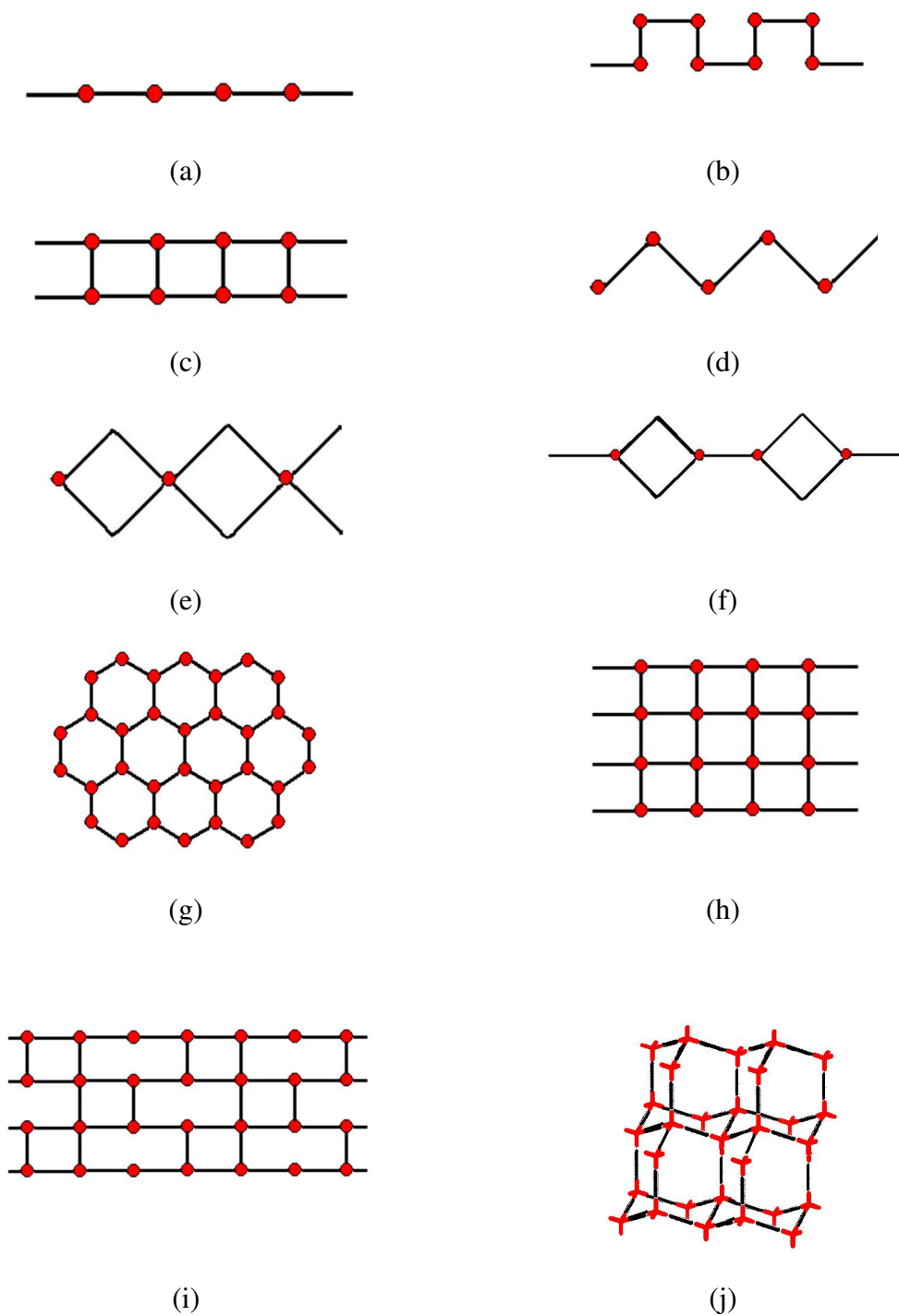


Figura 8 Representação esquemática de algumas cadeias 1D, onde: a(linear), b (quadrada), c(escada), d(*zig-zag*), e(*loops*), f(sequência de *loops* e *rods*); redes 2D, onde: g(colméia de abelhas), h(grade quadrada), i(parede de tijolos longos e curtos) e rede 3D, onde : j(rede diamantóide hexagonal) (S. R. N. Batten, S. M.; Turner, D. R. 2009).

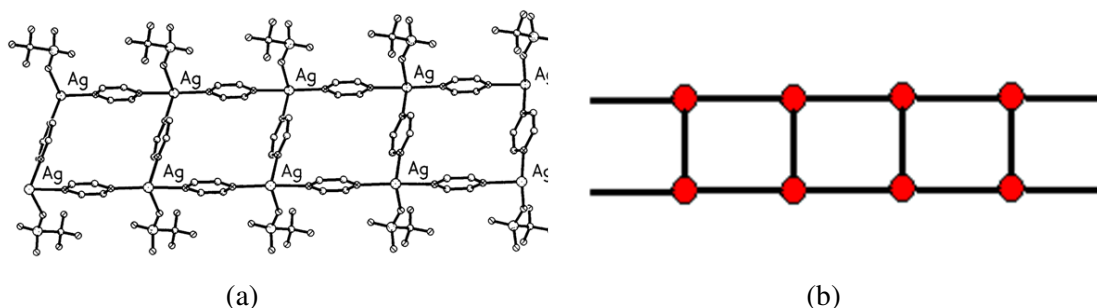


Figura 9 Simplificação do polímero de coordenação (a) estrutura cristalina do composto, (b) simplificação da rede (Andrei N. Khlobystov *et al.* 2001b).

Posteriormente se faz a identificação e separação dos padrões individuais e sua análise topológica, lembrando que nas redes 2D e 3D a notação destas é baseada na análise dos “circuitos” ou “caminhos fechados”. Logo, para as redes 2D uninodais simples, ou seja, com um único nó, segue a notação matemática (n,p) onde n é o número de nós no caminho fechado presente na rede polimérica e p representa o número de conexões que se estendem para as vizinhanças a partir de um determinado nó ou ponto associado aos centros metálicos (S. R. Batten and Robson 1998). Neste contexto, a rede polimérica 2D na Figura 10 exibe uma topologia estrutural do tipo $(6,3)$, sendo que o caminho fechado contém seis nós ($n = 6$) representados pelos centros metálicos em vermelho e cada nó encontra-se tri-conectado às vizinhanças ($p = 3$).

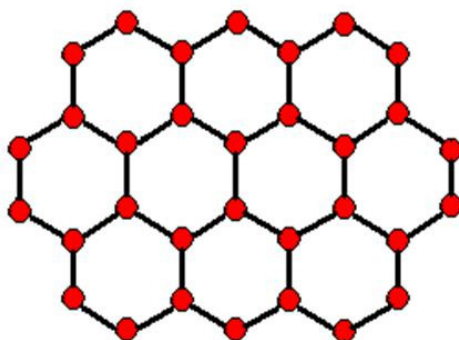


Figura 10 Rede 2D na forma de colméia de abelhas.

Para redes 2D ou 3D uninodais com diferentes caminhos fechados a notação topológica pode ser caracterizada pelo número de lados (q) compreendidos no circuito fechado. Cada dois lados de um nó definem um ângulo, assim, para um nó p -conectado, existem p ângulos se a rede for 2D ou $[p(p-1)/2]$ ângulos para redes 3D. Essa notação é dada pelos Símbolos de *Schläfli* (Blatov 2009) $(q_1^a q_2^b \dots)$ onde q é o número de lados

compreendidos no caminho fechado e a e b correspondem ao número de caminhos fechados de q lados gerados por ângulos a partir do mesmo nó.

A Figura 11 apresenta um exemplo desta topologia onde podemos observar dois diferentes caminhos fechados, um formado por quatro lados e o outro por oito lados ($q_1 = 4$ e $q_2 = 8$), sendo os nós coincidentes fazendo parte de ambos os caminhos fechados. Cada nó forma três ângulos ($p=3$) que geram dois caminhos de oito lados e um caminho de quatro lados, assim a notação topológica de *Schläfli* é 4.8^2 .

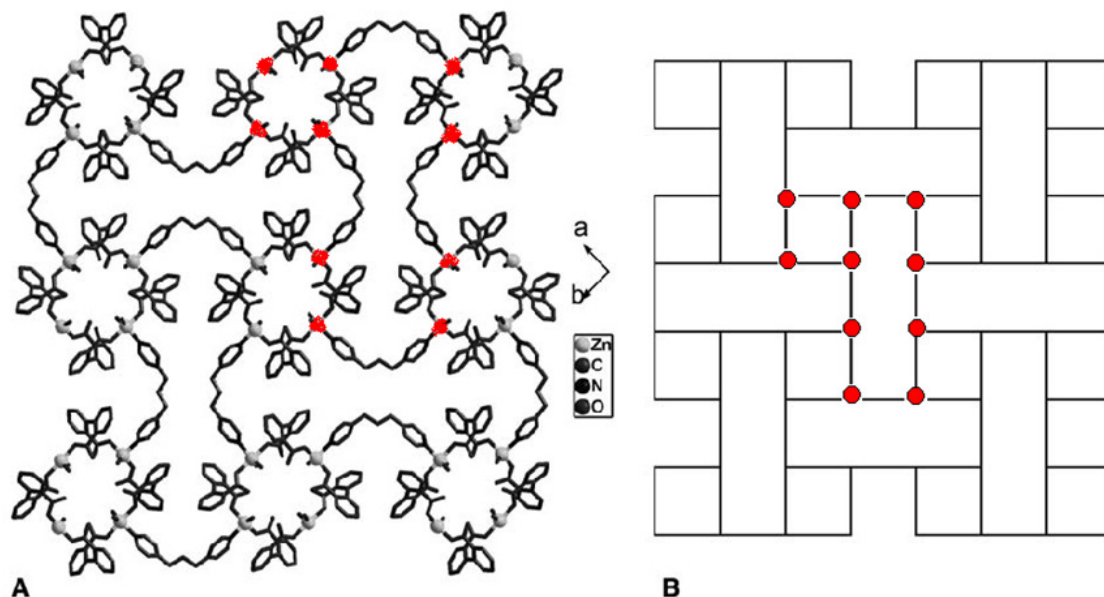


Figura 11 (a) Visão ao longo do eixo cristalográfico \bar{c} do polímero $\{[\text{Zn}_2(\text{dpa})_2(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0.75(\text{H}_2\text{O})\}_n$ onde $\text{bpp} = 1,3\text{-bis}(4\text{-piridil})\text{propano}$ e $\text{H}_2\text{dpa} = \text{ácido difênico}$ (b) representação esquemática da simplificação da rede $\{[\text{Zn}_2(\text{dpa})_2(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0.75(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (Yin *et al.* 2006).

Finalmente, para redes 2D ou 3D multinodais, ou seja, com diferentes tipos de nós, pode-se descrever a topologia da mesma forma que a anterior, usando o Símbolo de *Schläfli* ($q_1^a q_2^b \dots$) para cada nó. Uma forma simples de visualizar este caso pode ser feito através do exemplo da topologia para rede na forma de tijolos longos e curtos como pode ser visto na Figura 12.

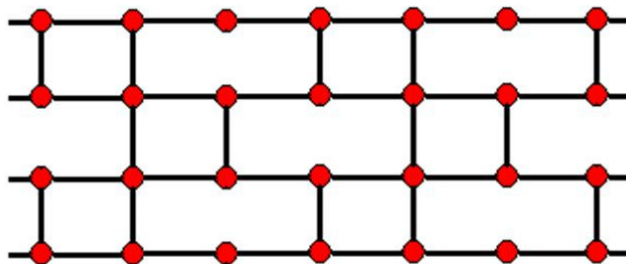


Figura 12 Rede 2D na forma de paredes longas e curtas.

Neste caso temos a presença de dois diferentes nós, um tri-conectado e o outro tetra-conectado e ainda dois diferentes caminhos fechados, um formado por seis lados e o outro por quatro. Logo, dois ângulos do nó tri-conectado originam dois caminhos de seis lados e um ângulo origina um caminho de quatro lados (4.6^2). Já o nó tetra-conectado forma dois ângulos que dão origem a dois caminhos de quatro lados e outros dois ângulos que formam dois caminhos de seis lados ($4^2.6^2$). Assim, a topologia final desta rede é $(4.6^2) (4^2.6^2)$, sendo que cada parêntese equivale a um nó. É importante ressaltar ainda que existe um pacote de programas chamado TOPOS (Blatov 2009) que calcula a topologia estrutural das redes, sendo muito importante e utilizado em redes complexas, principalmente daquelas que apresentam diferentes nós.

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 (Cheng et al. 2002a; Fujita et al. 1994; Y. Li et al. 2011b; B. Li et al. 2011a; C.-B. Liu et al. 2005; Y. Y. Liu et al. 2011; Sawaki et al. 1998; Z. Su et al. 2011; O. M. Yaghi and Li 1996; O. M. Yaghi et al. 1996; Omar M. Yaghi et al. 1998; M. Yuan et al. 2002; Michael J. Zaworotko 2001; M. J. Zaworotko 2009; X.-M. Zhang et al. 2002; Zhao et al. 2011). A seleção de um ligante adequado contendo certos recursos, tais como flexibilidade, modos de coordenação versáteis e habilidade de formação de ligações de hidrogênio (Hong *et al.* 1999; Moulton and Zaworotko 2001), são cruciais na formação dos polímeros de coordenação. Dessa forma, o uso frequente 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 POLICARBOXILATOS

Os policarboxilatos têm recebido muita atenção devido às possíveis interações entre centros metálicos adjacentes bem como suas funções de bioatividade e biocatálise. Além disso, ânions carboxilatos exibem diferentes modos de coordenação ao cátion metálico, tais como monodentado e quelato e ainda diferentes modos em ponte, como pode ser observado na Figura 13. Por isso, a literatura descreve intensamente a formação de polímeros de coordenação via carboxilatos (Fan *et al.* 2004a; A. v. d. Lee and Barboiu 2004; X.-H. Li and Yang 2004; W. Su *et al.* 2005; R.-X. Yuan *et al.* 2001; J. Zhang *et al.* 2006) e metais de transição e ainda ligantes nitrogenados como auxiliares (Chen *et al.* 2008; X.-H. Li and Yang 2004; Liao *et al.* 2004; W. Su *et al.* 2005; Suen *et al.* 2006).

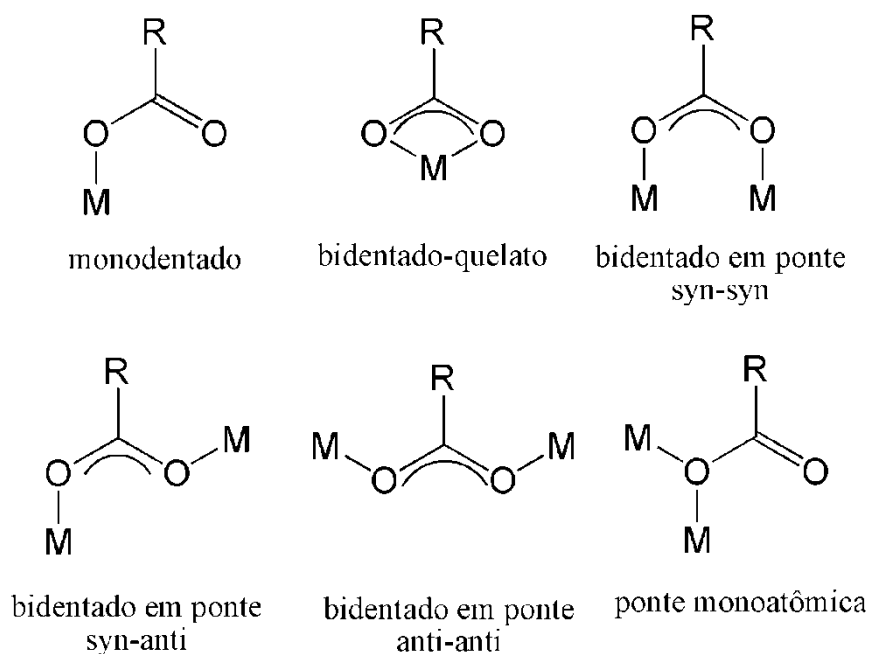


Figura 13 Modos de coordenação e conformações dos grupos carboxilatos (Marinho *et al.* 2004).

Neste contexto, ligantes policarboxilatos aromáticos, O-doadores multidentados, têm sido extensivamente empregados na preparação de compostos metalorgânicos com redes multidimensionais. A Figura 14 apresenta três destes ligantes policarboxilatos, os quais foram utilizados neste trabalho para a preparação dos polímeros de coordenação. O critério para escolha destes ligantes baseou-se no aumento do número de grupos carboxilatos, com a finalidade de buscar a relação entre este número e a

dimensionalidade das cadeias. É importante ressaltar que o ácido *p*-sulfobenzóico foi escolhido no lugar do ácido tereftálico devido ao grande número de artigos publicados com o ácido tereftálico, o ligante nitrogenado 1,3-bis(4-piridil)propano e os metais divalentes Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} (Chen et al. 2008; Liao et al. 2004; Suen et al. 2006; Wang et al. 2008).

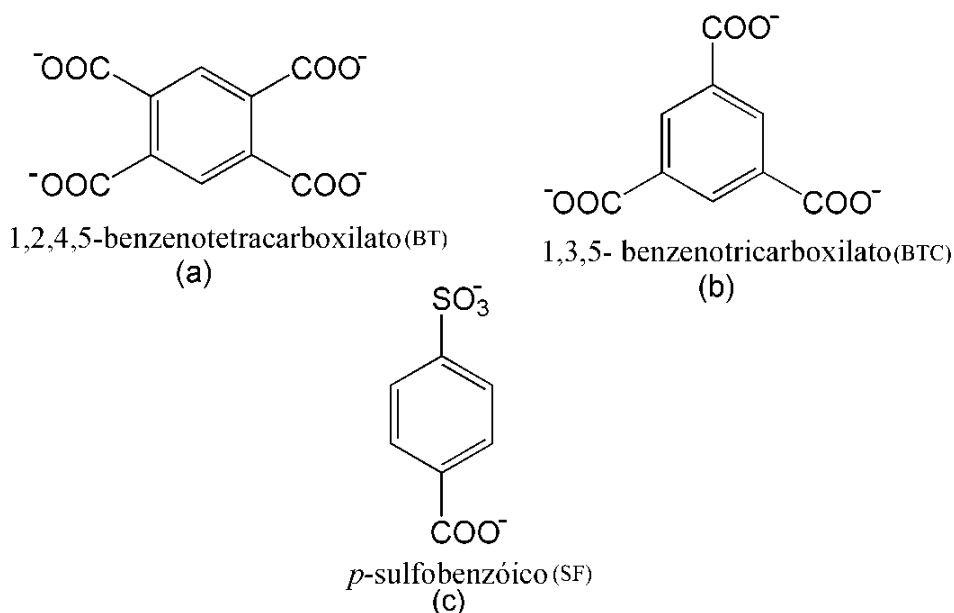


Figura 14 Ligantes policarboxilatos selecionados para o desenvolvimento deste projeto.

O ligante 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato (BT) (Figura 14a) é um bom candidato para a construção de novos compostos híbridos metalorgânicos devido à presença de oito átomos de oxigênio doadores para criar cadeias 1D (Cheng et al. 2002b; Murugavel et al. 2002), folhas 2D (Cheng et al. 2002b; Plater et al. 2001) e redes 3D (Cheng *et al.* 2001; Kumagai *et al.* 2002). Nesses compostos quatro modos de coordenação foram observados, tais como: (a) um grupo carboxilato do ligante é coordenado monodentado; (b) um grupo carboxilato do ligante forma um quelato; (c) dois grupos carboxilato do ligante em ponte entre dois metais diferentes e (d) dois grupos carboxilato vicinais formam um anel quelato de sete membros com o centro metálico, como mostrado na Figura 15, sendo o modo de coordenação mais comum o tipo monodentado (Figura 15a).

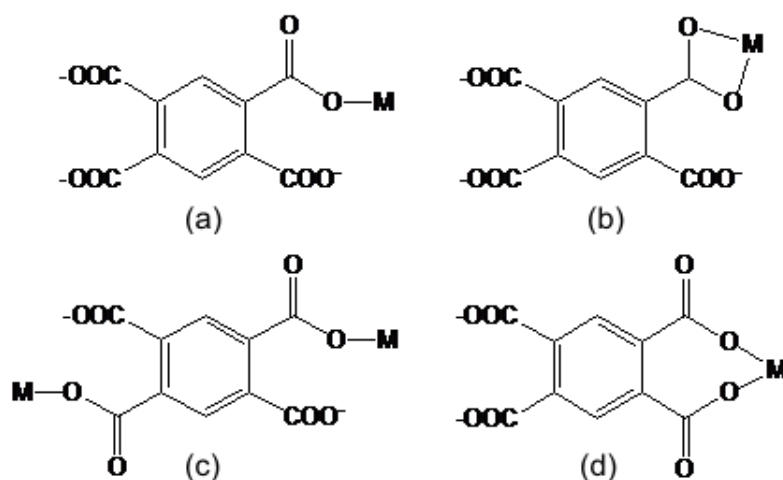


Figura 15 Modos de coordenação para o policarboxilato BT (a) monodentado; (b) quelato com formação de um anel de quatro membros; (c) bidentado em ponte e (d) quelato com formação de um anel de sete membros.

A forma ácida do ligante contém quatro prótons ionizáveis que pode ser desprotonada em vários graus, sendo os ânions mais comuns o $[\text{Ph}(\text{COO})_4]^{-4}$ e o $[\text{Ph}(\text{COO})_2(\text{COOH})_2]^{-2}$ (Cañadillas-Delgado et al. 2005; Cheng et al. 2003; Yangguang Li et al. 2003; Rochon and Massarweh 2000). Portanto, o ligante rígido BT pode ser combinado com vários ligantes nitrogenados rígidos e flexíveis, produzindo interessantes redes, sendo estes compostos muito explorados na literatura (Fabelo *et al.* 2008; Jia *et al.* 2007; X. Li *et al.* 2004; Majumder *et al.* 2006; L.-J. Zhang *et al.* 2003a).

O ligante 1,3,5-benzenotricarboxilato (BTC) também conhecido como trimesilato (Figura 14b), apresenta simetria D_{3h} e também pode ser utilizado para obter polímeros metalo-orgânicos (Holmes *et al.* 2004; Majumder *et al.* 2005), logo, tal simetria faz com que ele seja muito atraente para a obtenção de estruturas do tipo (6,3) (W. Zhang *et al.* 2003b; Zheng *et al.* 2004). Vários trabalhos têm sido publicados utilizando ligantes rígidos como a 4,4'-bipiridina e a 2,2'-bipiridina (John Plater *et al.* 1999; Kepert *et al.* 2000), longos e flexíveis como os ligantes bipiridil e bis(imidazol)(Hu *et al.* 2006; Y.-Y. Liu *et al.* 2007b).

O ligante sal ácido 4-Sulfobenzoato de monopotássio (KHSF) (Figura 14c) é um ligante rígido contendo um grupo sulfonato e um grupo carboxilato com a separação de 180° entre eles. Estudos estruturais do sal 4-sulfobenzoato (SF^{2-})

(Wagner and Merzweiler 2010) mostra que este ligante é um bom candidato para a construção de polímeros de coordenação, com interessantes estruturas (Wagner and Merzweiler 2008). Para tanto, alguns complexos de metais de transição com SF^{2-} têm sido investigados (Fan *et al.* 2004a; Fan *et al.* 2004b; C.-S. Liu *et al.* 2007a; R.-X. Yuan *et al.* 2001). Logo, a versatilidade do SF^{2-} decorre dos seus vários modos de coordenação através de grupos sulfonato e/ou carboxilato (J. K. Li *et al.* 2008). A Figura 16 mostra os modos de coordenação reportados na literatura para o ligante SF.

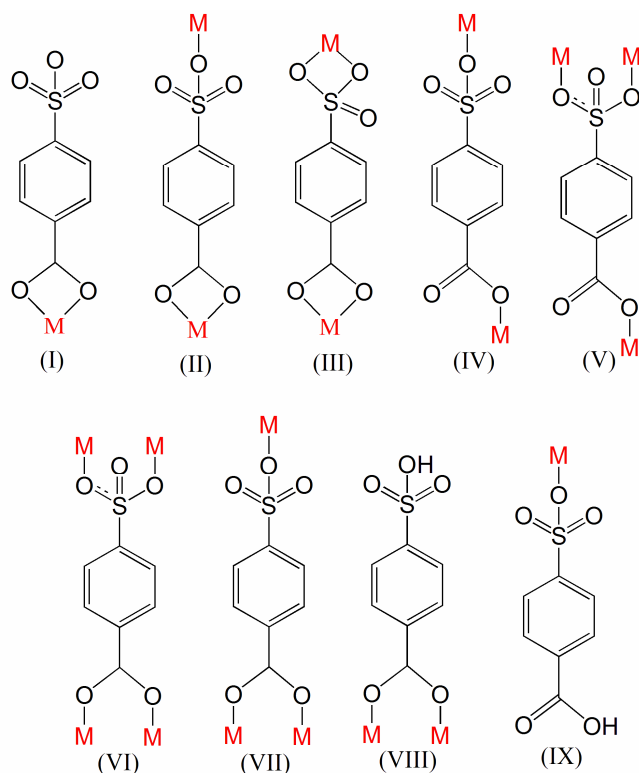


Figura 16 Modos de coordenação observados na literatura para o ligante *p*-sulfobenzoato.

1.3 LIGANTES NITROGENADOS

Os ligantes multidentados derivados piridínicos selecionados para a construção dos polímeros de coordenação desse trabalho são apresentados na Figura 17. Estes foram escolhidos de acordo com o tamanho do espaçador entre os anéis piridínicos.

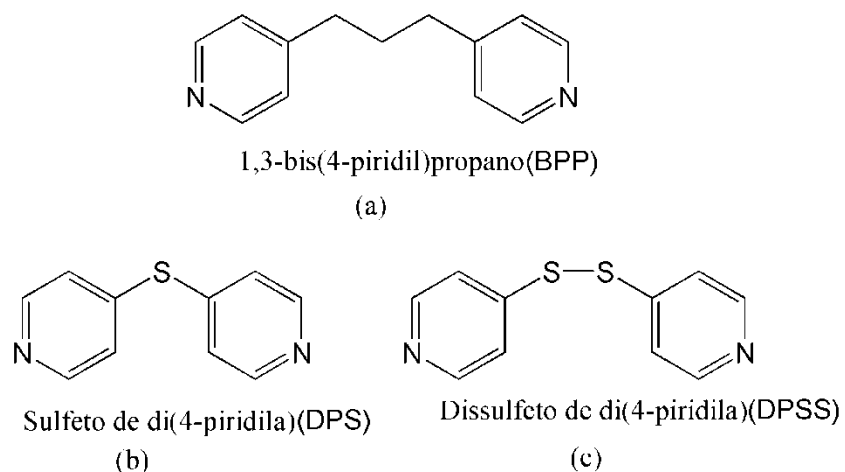


Figura 17 Ligantes nitrogenados flexíveis: (a) 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) (b) sulfeto de di(4-piridila) (DPS) e (c) dissulfeto de di(4-piridila) (DPSS).

O ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) (Figura 17a) é um ligante bifuncional flexível (T.-W. Lee *et al.* 2004) devido à sua cadeia alifática [(-CH₂-)] entre os dois anéis piridínicos. Esse ligante pode assumir diferentes conformações (TT, TG, GG e GG' onde G = Gauche e T = Trans) como pode ser visto na Figura 18, que apresentam diferentes distâncias N···N (Carlucci *et al.* 1997; Carlucci *et al.* 2002; Corrêa *et al.* 2007b; Corrêa *et al.* 2007a; Gao *et al.* 2006; John Plater *et al.* 2001; J. Y. Lee *et al.* 2005; X.-J. Li *et al.* 2005; Luan *et al.* 2005; Plater *et al.* 2000; C.-Y. Su *et al.* 2000; Suen *et al.* 2006) e consequentemente diferentes topologias nas estruturas poliméricas podem ser alcançadas (Carlucci *et al.* 1997).

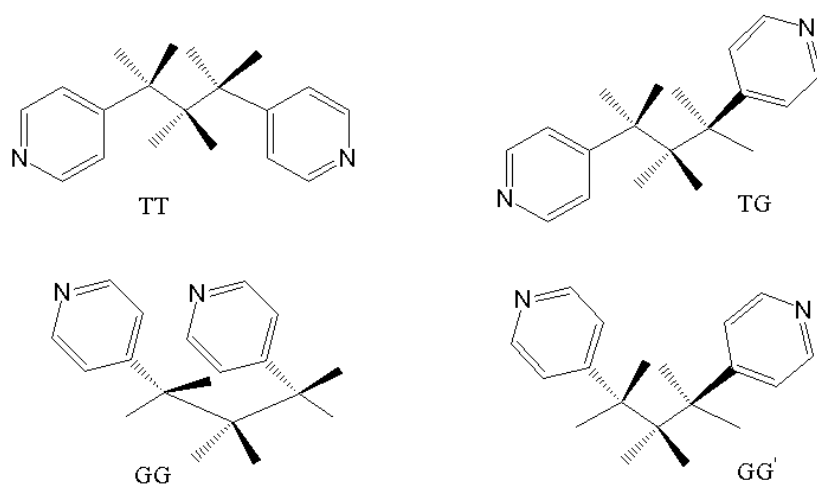


Figura 18 Conformações do ligante BPP, onde: T = trans e G = gauche (Carlucci *et al.* 1997).

O Sulfeto de di(4-piridila) (DPS) (Figura 17b) é um ligante espaçador angular com inclinação em torno do átomo de enxofre (C-S-C, $\sim 100^\circ$), o que lhe possibilita também certa flexibilidade em contraste aos ligantes lineares rígidos análogos do mais simples 4,4'-bipiridina (Jung *et al.* 1998; Noro *et al.* 2002), porém menor quando comparado com o BPP. Atua comumente em ponte conectando sítios metálicos por meio dos dois átomos de nitrogênio. No entanto, o DPS também pode se coordenar ao metal de modo monodentado formando um complexo e não um polímero de coordenação (Muthu *et al.* 2005). Este ligante se mostra bastante interessante uma vez que tanto o átomo de enxofre quanto o de nitrogênio tem capacidade de coordenação bem como a capacidade de realizar ligação de hidrogênio, o que pode levar a um aumento da dimensionalidade do sistema (Ryo Horikoshi and Mochida 2006).

Por outro lado, o dissulfeto de di(4-piridila) (4-DPSS) apresenta quiralidade axial, a qual gera duas conformações enantioméricas possíveis de diferentes helicidades (M e P) (Carballo *et al.* 2009; Higashi *et al.* 1978; Moss 1996; Tabellion *et al.* 2001), como pode ser visualizado na Figura 19. Ele atua quase sempre em ponte formando polímeros de coordenação ou mais raramente formando macrociclos discretos.

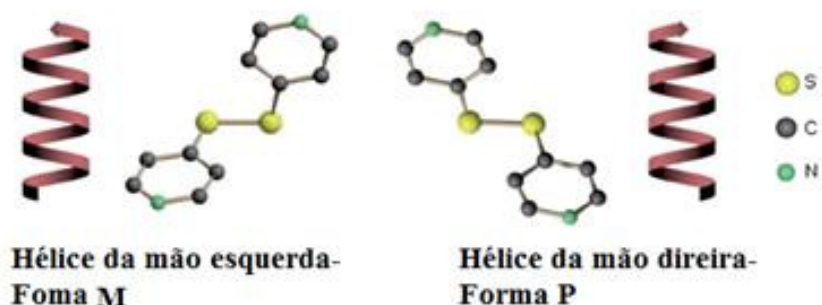


Figura 19 Conformações enantioméricas possíveis para o ligante DPSS (Ryo Horikoshi and Mochida 2006).

Com um ângulo diedro (C-S-S-C) de aproximadamente 90° o ligante DPSS pode originar cadeias aquirais (P-(M)-M(M)-P-(M)-) contendo ambas as formas enantioméricas e cadeias quirais (P-(M)-P(M)-P-(M)- ou M-(M)-M(M)-M-(M)-) contendo apenas uma das formas P ou M. Essas cadeias para serem quirais ou aquirais devem apresentar os ligantes DPSS nas conformações mostradas na Figura 20 como descrito na literatura (R. Horikoshi and Mikuriya 2005).

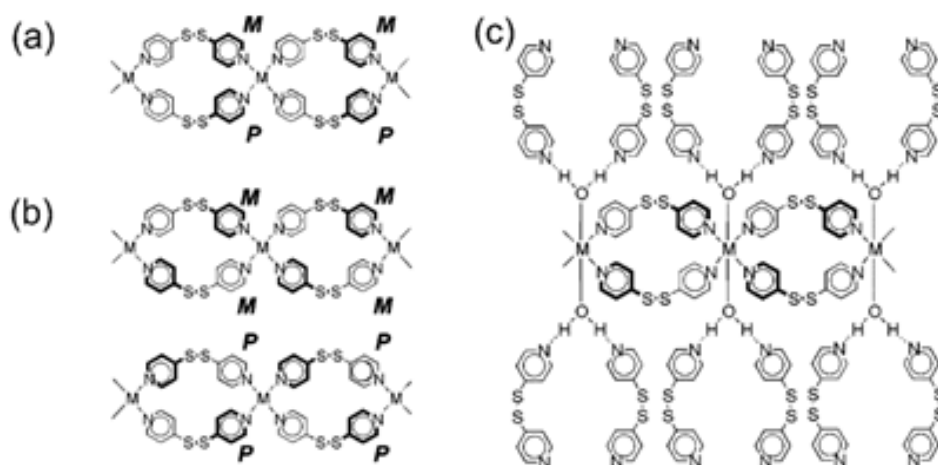


Figura 20 Ilustração esquemática de estruturas de cadeias (a) Aquiral (b) e (c) Quiral (R. Horikoshi and Mikuriya 2005).

Finalmente, este trabalho prevê a construção de arranjos supramoleculares, bem como polímeros de coordenação, através da síntese envolvendo ligantes nitrogenados flexíveis, metais da primeira série dos metais de transição e policarboxilatos através da simples metodologia da difusão. Com isso, busca-se a otimização das sínteses na construção de redes multidimensionais.

2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS CONTENDO O ÍON 1,2,4,5-BENZENOTETRACARBOXILATO

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A presente seção envolve estudos de síntese e caracterização de onze complexos inéditos, denominados: **MnBTBPP**, **CoBTBPP**, **CuBTBPP**, **ZnBTBPP**, **MnBTDPS**, **CoBTDPS**, **CuBTDPS**, **ZnBTDPS**, **MnBTDPS**, **CoBTDPS** e **ZnBTDPS**, onde BT representa o ligante carboxilato nomeado 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato e BPP, DPS e DPSS são os ligantes nitrogenados, cujos nomes são 1,3-bis(4-piridil)propano, sulfeto de di(4-piridila) e dissulfeto de di(4-piridila), respectivamente. Utilizando os metais divalentes Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , combinados com o ligante O-doador BT, foram sintetizados quatro polímeros de coordenação contendo o ligante espaçador BPP, quatro contendo o 4-DPS e três com o ligante DPSS.

Inicialmente, a parte experimental apresentada na seção **2.2.1**, relaciona-se à síntese do ligante nitrogenado sulfeto de di(4-piridila) (4-DPS), Em seguida a seção **2.2.2** descreve a síntese dos complexos de coordenação envolvendo os ligantes BT e BPP, e os cloretos metálicos. Posteriormente, em **2.2.3** descreve-se a síntese dos polímeros de coordenação contendo o ligante DPS e finalmente, a seção **2.2.4** expõe a síntese utilizando o ligante DPSS.

Uma variedade de técnicas analíticas e espectroscópicas foi empregada na caracterização desses complexos, tais como análise elementar (CHN), análise térmica (TG e DTA) e espectroscopia vibracional (IV e Raman). Quase todos os compostos destas séries tiveram suas estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X de monocristal, com exceção do composto **ZnBTBPP** no qual não foi possível a obtenção de monocristais apropriados para a medida, e portanto, foi realizada medida de difração de raios X de policristal. Na seção **2.3** apresenta-se uma ampla discussão dos resultados obtidos e finalmente, a seção **2.4** encerra-se o presente capítulo apresentando uma conclusão geral sobre o trabalho envolvendo o ligante BT e os respectivos ligantes nitrogenados.

2.2 PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1 Síntese do ligante Sulfeto de di(4-piridila) (DPS)

O ligante sulfeto de di(4-piridila) (4-DPS) foi sintetizado utilizando um procedimento de síntese similar ao ligante sulfeto de di(2-piridila) (Teles et al, 1999). A metodologia sintética utilizada para sua obtenção pode ser visualizada pelo esquema abaixo.



Figura 21 Esquema de síntese do ligante sulfeto de di(4-piridila) (DPS).

Em um balão contendo 2,5g (22 mmol) de 4-mercaptopiridina em 7 mL de dimetilformamida (DMF) acrescentou-se, em excesso, 4 g de carbonato de potássio e a mistura resultante foi deixada sob agitação à temperatura ambiente por 30 minutos. Durante este intervalo de tempo, observou-se uma mudança de coloração da 4-mercaptopiridina indicando provavelmente a desprotonação do grupo SH. Seguidamente acrescentou-se 4,3 g (22 mmol) de 4-bromopiridina em 8 mL de DMF. A solução resultante foi deixada sob refluxo por 12 horas sob agitação constante. O consumo incompleto do reagente de partida 4-bromopiridina foi evidenciado por CCDS (cromatografia em camada delgada de sílica) utilizando os eluentes: hexano/acetato de etila (7:3) e revelador de ultravioleta (UV), após 14 horas de reação. Adicionou-se à mistura reacional um excesso do reagente 4-mercaptopiridina (55 mg), mantendo a reação sob refluxo por algumas horas. Após 24 horas de reação, o solvente foi removido a vácuo e 3,93g do ligante 4-DPS foi obtido, após sucessivas extrações em mistura de diclorometano/água, como um sólido amarelo cristalino.

Rendimento: 94 %

Ponto de fusão: 68-69 °C

IV (KBr, cm⁻¹): 3044f (νCH_{arom}); 1568F, 1547m, 1536m, 1478F, 1407F (νCC/CN); 819F, 806F (νCS); 713m, 702m (δCH).

RMN de ¹H (300,00 MHz, CDCl₃): δ: 8,53 (4H, H1; H5); 7,22 (4H, H2;H4); **RMN de ¹³C (75,43 MHz, CDCl₃):** δ: 150,48 (C1;C5), 144,23 (C3), 125,00 (C2;C4).

2.2.2 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado BPP

Uma solução aquosa de $C_{10}H_6O_8$ (H_4BT ; 0,26 mmol) foi neutralizada pela adição de Na_2CO_3 (0,52 mmol) e colocada sob agitação por 20 min. A essa mistura adicionou-se uma solução aquosa de $C_{13}H_{14}N_2$ (BPP; 0,26 mmol). Logo em seguida, uma solução aquosa do cloreto metálico hidratado apropriado (0,26 mmol em 10 mL de água) foi adicionada. Todos os compostos foram analisados pelas técnicas de espectroscopia vibracional (Raman e IV), análise térmica (TG e DTA), análise elementar. Para os compostos **MnBTBPP**, **CoBTBPP** e **CuBTBPP** foram feitas medidas de difração de raios X de monocristal, sendo estes monocristais obtidos a temperatura ambiente.

2.2.2.1 Síntese do **MnBTBPP**

Após uma semana foram obtidos monocristais amarelos.

Rendimento: 38 %.

Análise Elementar: Experimental: C,53,40; H,5,55; N,7,52 %,

Calculado: C,54,65; H,5,02; N,7,81 % para $Mn_4C_{98}O_{30}H_{108}N_{12}$

IV (cm^{-1}): 3526(m), 3392(m), 3027(m), 2925(m), 2864(m), 1953(f), 1650(m), 1608(mF), 1557(m), 1425(F), 1359(m), 1222(F), 1073(m), 1011(F), 812(F).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3065(F), 2906(m), 1614(F), 1558(m), 1546(f), 1504(f), 1432(F), 1386(f), 1333(f), 1298(f), 1219(m), 1205(m), 1185(m), 1072(m), 1018(mF), 814(m).

2.2.2.2 Síntese do **CoBTBPP**

Após uma semana foram obtidos monocristais de coloração rosa.

Rendimento: 42 %.

Análise Elementar: Experimental: C,47,44; H,5,51; N,5,66 %,

Calculado: C,47,56; H,5,07; N,6,17 % para $Co_2C_{36}O_{16}H_{46}N_4$

IV (cm^{-1}): 3408(m), 2927(f), 1615(m), 1570(F), 1558(o), 1475(f), 1427(m), 1377(mF), 1326(f), 1070(f), 1022(f), 816(f).

Raman (1064 nm, cm⁻¹): 3064(mF), 2927(F), 1617(F), 1559(f), 1507(f), 1443(F), 1344(f), 1225(m), 1191(m), 1023(F), 824(m).

2.2.2.3 Síntese do *CuBTBPP*

Houve a formação de um precipitado azul que foi filtrado e a solução armazenada. Depois de uma semana, foi coletada uma pequena quantidade de monocristais azuis.

Rendimento: 12 %.

Análise Elementar: Experimental: C,46,95; H,4,81; N,5,51 %,

Calculado: C,48,05; H,4,89; N,6,23 % para Cu₂C₃₆O₁₅H₄₄N₄

IV (cm⁻¹): 3416(m), 2925(f), 1619(mF), 1583(o), 1505(f), 1486(f), 1430(m), 1360(F), 1228(f), 1135(f), 1071(f), 1027(f), 820(m).

Raman (1064 nm, cm⁻¹): 3088(mF), 2936(F), 1615(mF), 1555(f), 1511(mf), 1428(F), 1345(o), 1217(m), 1184(m), 1024(F), 835(F).

2.2.2.4 Síntese do *ZnBTBPP*

Houve a formação de um precipitado branco que foi filtrado e a solução armazenada. Não houve a formação de monocristais adequados para difração de raios X de monocristal, porém, outras técnicas de caracterização foram utilizadas tais como: espectroscopia vibracional (Raman e IV), análise térmica (TG e DTA), análise elementar e difração de raios X de policristal.

Rendimento: 62 %.

Análise Elementar: Experimental: C,37,72; H,3,82; N,3,06 %,

Calculado: C,38,31; H,3,31; N,3,19 % para Zn₃C₂₈O₁₈H₂₉N₂

IV (cm⁻¹): 3427(m), 2925(f), 1633(mF), 1623(mF), 1573(m), 1505(o), 1492(m), 1414(m), 1361(mF), 1332(m), 1286(f), 1227(f), 1134(f), 1071(f), 1035(f), 822(f),

Raman (1064 nm, cm⁻¹): 3086(F), 2926(o), 1636(o), 1622(mF), 1561(mF), 1424(mF), 1364(F), 1219(o), 1188(m), 1074(m), 1032(m), 824(m).

2.2.3 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPS

Uma solução etanólica de $C_{10}H_6O_8$ (H_4BT ; 0,26 mmol) foi neutralizada pela adição de Na_2CO_3 (0,52 mmol) e colocada sob agitação por 20 min. A essa mistura adicionou-se uma solução etanólica de $C_{10}H_8N_2S$ (DPS; 0,26 mmol). Logo, uma solução aquosa do cloreto metálico hidratado apropriado (0,26 mmol em 10 mL de água) foi adicionada por difusão. Todos os compostos foram analisados pelas técnicas de espectroscopia vibracional (Raman e IV), análise térmica (TG e DTA), análise elementar e difração de raios X de monocristal. Os monocristais foram cristalizados a temperatura ambiente.

2.2.3.1 Síntese do *MnBTDPS*

Houve a formação de um precipitado amarelado misturado com alguns monocristais e a solução foi filtrada e armazenada. Após quinze dias foram obtidos monocristais amarelos.

Rendimento: 42 %.

Análise Elementar: Experimental: C,35,31; H, 4,82; N,5,54 %,

Calculado: C,35,16; H,4,92; N,5,47 % para $Mn_2C_{30}O_{24}H_{50}N_4S_2$

IV (cm^{-1}): 3417(F), 1615(F), 1590(F), 1582(F), 1546(F), 1482(F), 1416(F), 1368(F), 1317(m), 1249(m), 1222(m), 1182(f), 1106(m), 1067(m), 1008(m), 829(F), 724(F),

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3070(F), 1610(o), 1592(F), 1550(m), 1487(f), 1429(m), 1382(mf), 1324(f), 1230(m), 1173(F), 1115(F), 1068(m), 1015(mF), 821(f), 727(f), 669(f).

2.2.3.2 Síntese do *CoBTDPS*

Houve a formação de um precipitado rosa que foi filtrado e a solução armazenada. Após vinte e cinco dias foram obtidos monocristais de coloração rosa.

Rendimento: 35 %.

Análise Elementar: Experimental: C,35,32; H,4,72; N,5,53 %,

Calculado: C,35,51; H,4,77; N,5,52 % para $Co_2C_{30}O_{24}H_{50}N_4S_2$

IV (cm⁻¹): 3385(F), 1601(o), 1590(F), 1559(F), 1485(F), 1420(F), 1378(F), 1328(F), 1224(m), 1176(mf), 1135(m), 1106(m), 1018(m), 817(F), 725(F).

Raman (1064 nm, cm⁻¹): 3070(F), 1602(F), 1589(F), 1547(f), 1492(f), 1432(m), 1373(f), 1323(F), 1232(m), 1187(f), 1121(F), 1068(m), 1015(F), 829(f), 721(f), 663(f).

2.2.3.3 Síntese do *Cu*BTDPs

Houve a formação de um precipitado azul que foi filtrado e a solução armazenada. Após alguns dias foi obtido monocristais azuis com baixo rendimento. Essa síntese foi reproduzida algumas vezes até a obtenção de uma quantidade suficiente para a realização das análises supracitadas.

Rendimento: 4 %.

Análise Elementar: Experimental: C,35,85; H,3,58; N,4,61 %,

Calculado: C,34,73; H,3,50; N,4,05 % para Cu₂C₂₀O₁₅H₂₄N₂S'

IV (cm⁻¹): 3424(F), 1615(F), 1591(F), 1553(F), 1491(F), 1419(F), 1371(F), 1330(F), 1223(f), 1189(f), 1110(f), 1065(f), 1028(f), 818(m), 730(m),

Raman (1064 nm, cm⁻¹): 3080(F), 3070(F), 1614(o), 1597(o), 1557(f), 1482(f), 1422(m), 1360(f), 1325(mF), 1228(m), 1186(m), 1116(F), 1067(m), 1027(F), 830(F), 732(f), 662(m).

2.2.3.4 Síntese do *Zn*BTDPs

Houve a formação de um precipitado de coloração bege que foi filtrado e a solução foi colocada em repouso. Após alguns dias foram obtidos monocristais incolores.

Rendimento: 38 %.

Análise Elementar: Experimental: C,41,65; H,3,17; N,5,91 %,

Calculado: C,41,63; H,3,49; N,6,47 % para Zn₂C₃₀O₁₄H₃₀N₄S₂

IV (cm⁻¹): 3434(F), 3095(F), 1618(F), 1597(o), 1555(m), 1492(f), 1431(m), 1384(F), 1328(F), 1234(F), 1174(F), 1116(F), 1070(m), 1034(F), 822(m), 733(F),

Raman (1064 nm, cm⁻¹): 3066(F), 3091(F), 1634(o), 1598(F), 1547(f), 1496(f), 1411(m), 1356(mf), 1339(f), 1237(m), 1181(f), 1126(F), 1069(F), 1030(mF), 828(f), 740(m), 664(m).

2.2.4 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPSS

Uma solução aquosa de C₁₀H₆O₈ (H₄BT; 0,26 mmol) foi neutralizada pela adição de Na₂CO₃ (0,52 mmol) sólido e colocada sob agitação por 20 min. A essa mistura adicionou-se uma solução de água/etanol do C₁₀H₈N₂S₂ (DPSS; 0,26 mmol). Logo em seguida, uma solução aquosa do cloreto metálico hidratado apropriado (0,52 mmol em 10 mL de água) foi adicionada por difusão. Todos os compostos foram analisados pelas técnicas de espectroscopia vibracional (Raman e IV), análise térmica (TG e DTA), análise elementar e difração de raios X de monocristal. A cristalização ocorreu a temperatura ambiente.

2.2.4.1 Síntese do *MnBTDPS*

A solução permaneceu límpida e após quinze dias houve a formação de monocristais bege.

Rendimento: 52 %.

Análise Elementar: Experimental: C,41,14; H,3,65; N,7,08%,

Calculado: C,40,61; H,3,75; N,7,10 % para Mn₂C₄₀O₁₇H₄₄N₆S₆

IV (cm⁻¹): 3353(F), 3058(F), 2451(f), 1584(mF), 1546(F), 1484(m), 1411(m), 1374(F), 1321(f), 1220(f), 1141(F), 1097(f), 1062(f), 1011(f), 808(m), 709(m),

Raman (1064 nm, cm⁻¹): 3057(m), 2451(mf), 1614(o), 1584(F), 1548(m), 1485(mf), 1434(m), 1375(mf), 1324(f), 1226(m), 1096(F), 1014(mF), 821(m).

2.2.4.2 Síntese do *CoBTDPS*

Houve a formação de um precipitado rosa que foi filtrado e a solução foi colocada em repouso. Após vinte e cinco dias foram obtidos monocristais rosa.

Rendimento: 43 %.

Análise Elementar: Experimental: C,31,14; H,3,14; N,0,91 %,

Calculado: C,31,89; H,3,21; N,0,00 % para $\text{CoNa}_2\text{C}_{20}\text{O}_{24}\text{H}_{24}$

IV (cm^{-1}): 3505(F), 3368(F), 3119(o), 2926(f), 2854(f), 1905(f), 1815(f), 1694(m), 1618(m), 1584(mF), 1499(F), 1356(F), 1292(m), 1236(f), 1152(F), 1108(m), 960(f), 874(f), 750(F), 710(F),

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3099(m), 1739(m), 1671(f), 1600(F), 1525(m), 1394(F), 1157(m), 946(mf), 869(f), 801(f), 787(f), 698(f).

2.2.4.3 Síntese do **ZnBTD PSS**

Houve a formação de um precipitado branco que foi filtrado e a solução armazenada. Após alguns dias foram obtidos monocristais incolores.

Rendimento: 37 %.

Análise Elementar: Experimental: C,36,54; H,3,71; N,7,94 %,

Calculado: C,39,53; H,3,10; N,6,15 % para $\text{Zn}_2\text{C}_{30}\text{O}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_4$

IV (cm^{-1}): 3416(F), 3094(f), 3050(f), 2477(f), 1600(o), 1591(mF), 1572(o), 1545(o), 1482(m), 1421(m), 1369(F), 1318(m), 1285(m), 1218(m), 1139(m), 1061(m), 1024(m), 868(f), 817(m), 716(m),

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3068(F), 1639(o), 1598(mF), 1545(f), 1495(f), 1421(m), 1363(f), 1326(f), 1240(m), 1183(f), 1105(F), 1068(F), 1035(mF), 829(m), 727(m), 657(m).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Caracterização do ligante Sulfeto de di(4-piridila)(DPS)

O ligante sulfeto de di(4-piridila), 4-DPS, foi sintetizado conforme descrito na seção 2.2.1, através de uma reação de substituição nucleofílica entre a 4-mercapto-piridina e a 4-bromopiridina. Foi utilizada a espectroscopia vibracional na região do infravermelho e de espalhamento Raman para certificação da extração do referido ligante.

No espectro vibracional na região do infravermelho (IV) se destacam um conjunto de bandas de absorção (1567 , 1547 , 1536 , 1478 e 1407 cm^{-1}) as quais podem ser atribuídas aos estiramentos $\nu_{\text{CC/CN}}$ do anel aromático. O espectro de espalhamento Raman (Figura 22) está em acordo com o espectro vibracional na região do infravermelho, exibindo bandas similares em 1567 cm^{-1} , referentes ao $\nu_{\text{CC/CN}}$, em 1225 cm^{-1} , atribuídas ao modo de deformação do anel piridil, bandas em 1107 , 991 e 3054 cm^{-1} , atribuídas aos modos de respiração do anel piridil e ao ν_{CH} de aromático, respectivamente.

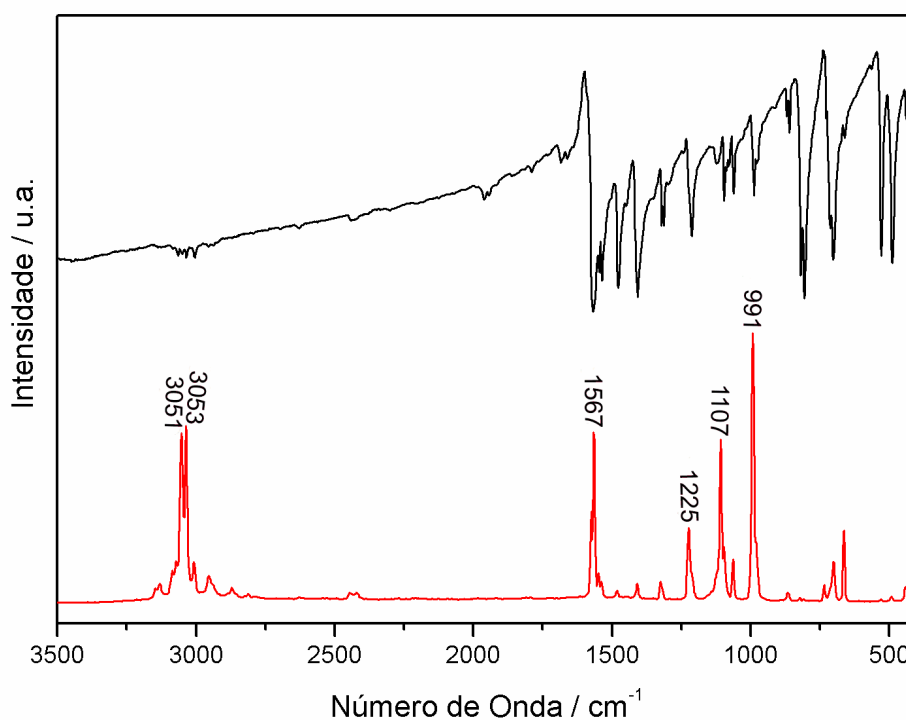


Figura 22 Espectros vibracionais do ligante 4-DPS; onde em preto têm-se o espectro de absorção na região do IV e em vermelho o de espalhamento Raman.

2.3.2 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado BPP

Os dados analíticos para complexos metálicos nomeados **MBTBPP**, onde M = Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , sugerem a razão estequiométrica de (2:1:3)/(Mn^{2+} :BT:BPP), (2:1:2)/(Co^{2+} ou Cu^{2+} :BT:BPP) e (3:1,5:1)/(Zn^{2+} :BT:BPP).

2.3.2.1 Análise térmica dos compostos **MBTBPP**

Os resultados de análise térmica (TG e DTA) dos complexos **MBTBPP** são apresentados nas Figuras 23 e 24. Comparando-se as curvas TG pode-se observar que todos os compostos apresentam uma primeira perda de massa na faixa de temperatura entre 25 a 190°C que pode ser atribuída a saída de moléculas de água coordenadas e de hidratação. Para o composto **MnBTBPP** essa perda corresponde a 10 moles de H_2O (Obs.: 8,60 %; Calc.: 8,34 %), para o **CoBTBPP** a 8 moles de H_2O (Obs.: 16,95 %; Calc.: 15,84 %), para o de **CuBTBPP** e **ZnBTBPP** a 6 moles de H_2O (Obs.: 11,62 %; Calc.: 12,00 %) e (Obs.: 13,34 %; Calc.: 12,32 %), respectivamente.

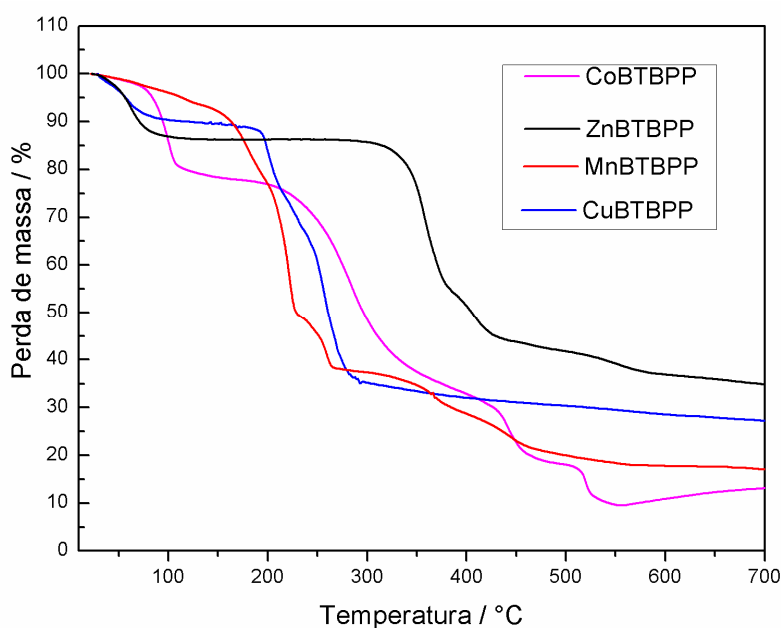


Figura 23 Curvas termogravimétricas (TG) dos compostos **MBTBPP**.

Parte desta desidratação pode ser identificada nas curvas DTA (Figura 24) através dos eventos endotérmicos em 119, 103, 63 e 68°C para os compostos **MnBTBPP**, **CoBTBPP**, **CuBTBPP** e **ZnBTBPP**, respectivamente.

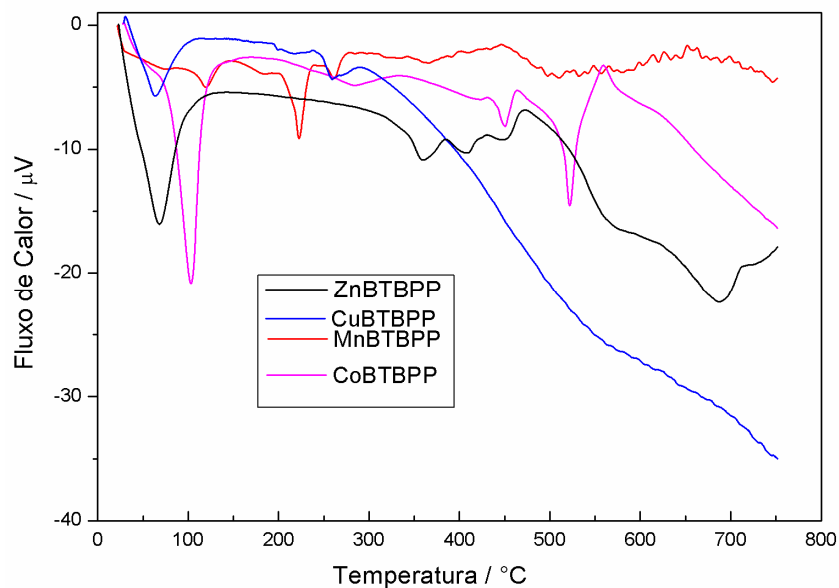


Figura 24 Curvas relativas à análise térmica diferencial (DTA) dos compostos **MBTBPP**.

Posteriormente, inicia-se a termodecomposição dos compostos. No composto **MnBTBPP** isso pode ser observado a partir de 160°C com a saída de fragmentos relativos aos ligantes orgânicos. Em 750°C o resíduo final de 17,07 % provavelmente contém óxido de manganês (calc.: 13,15 %) somado a material carbonizado. De modo bem similar, a decomposição do composto **CoBTBPP** inicia-se a 120°C e finalmente em 750°C, o resíduo de 13,53 % pode ser atribuído a 2 moles de cobalto metálico (calc.:12,98 %).

Diferentemente, para os compostos de cobre e zinco a decomposição térmica destes ocorre a altas temperaturas, iniciando-se a 190°C para **CuBTBPP** e 359°C para **ZnBTBPP**. A tentativa de atribuição do resíduo final de ambos os compostos sugere a presença de material carbonizado somado ao resíduo metálico que para o composto **CuBTBPP** condiz com CuO (obs.:25,76 %; calc.:26,01) e para **ZnBTBPP** com 3 moles de zinco metálico (obs.:34,67 %; calc.:35,92 %).

2.3.2.2 Análises Vibracionais dos compostos **MBTBPP**

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman dos compostos **MBTBPP** são apresentados nas Figuras 25 e 26

sendo os principais modos vibracionais e suas respectivas atribuições descritos na Tabela 2.

Os espectros IV destes compostos apresentam bandas entre 3500-3400 cm^{-1} que são atribuídas ao νOH devido à presença de moléculas de água na estrutura, em perfeito acordo com os resultados de análise térmica. Bandas de absorção entre 1700-1400 cm^{-1} podem ser relacionadas tanto ao ligante BPP quanto ao ligante BT. Desta forma, os principais modos que podem inferir a respeito da coordenação de ambos os ligantes ao sítio metálico aparecem na mesma região espectral dificultando as atribuições, contudo, fez-se uma tentativa de atribuição desses principais modos vibracionais.

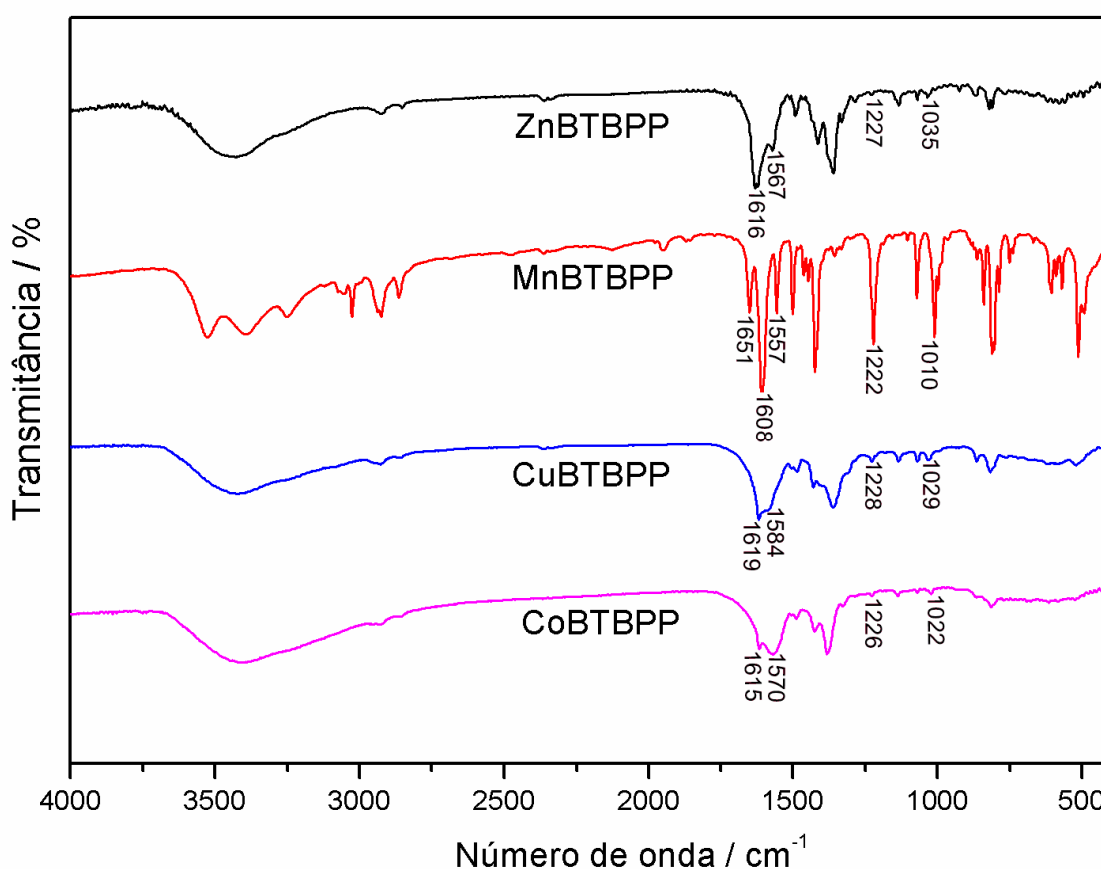


Figura 25 Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos **MBTBPP**.

Inicialmente, a presença do ligante BPP pode ser evidenciada nos quatro compostos através da banda de intensidade média em aproximadamente 1570 cm^{-1} que pode ser atribuída ao modo do estiramento CC e CN do anel piridínico do referido ligante, bem como através de uma forte banda em 1010 cm^{-1} relativa à deformação deste anel. No espectro infravermelho do ligante BPP livre, o modo de estiramento CC/CN

aparece em 1557cm^{-1} , observa-se então um deslocamento desta banda nos compostos **MBTBPP** para maiores números de onda, indicando que esses modos são afetados em virtude da coordenação ao centro metálico.

O deslocamento desta banda pode ser explicado em termos da formação da ligação metal-ligante, na qual os elétrons envolvidos são oriundos de orbitais anti-ligantes do ligante nitrogenado, causando uma diminuição na população de elétrons desses orbitais acarretando um aumento na ordem na força da ligação CN e consequentemente, uma diminuição do comprimento dessa ligação (Corrêa et al, 2007b). Curiosamente, apenas no espectro do composto **MnBTBPP**, pode-se observar essa banda em 1557cm^{-1} , sugerindo a presença de átomos de nitrogênio do ligante BPP não-coordenados na estrutura.

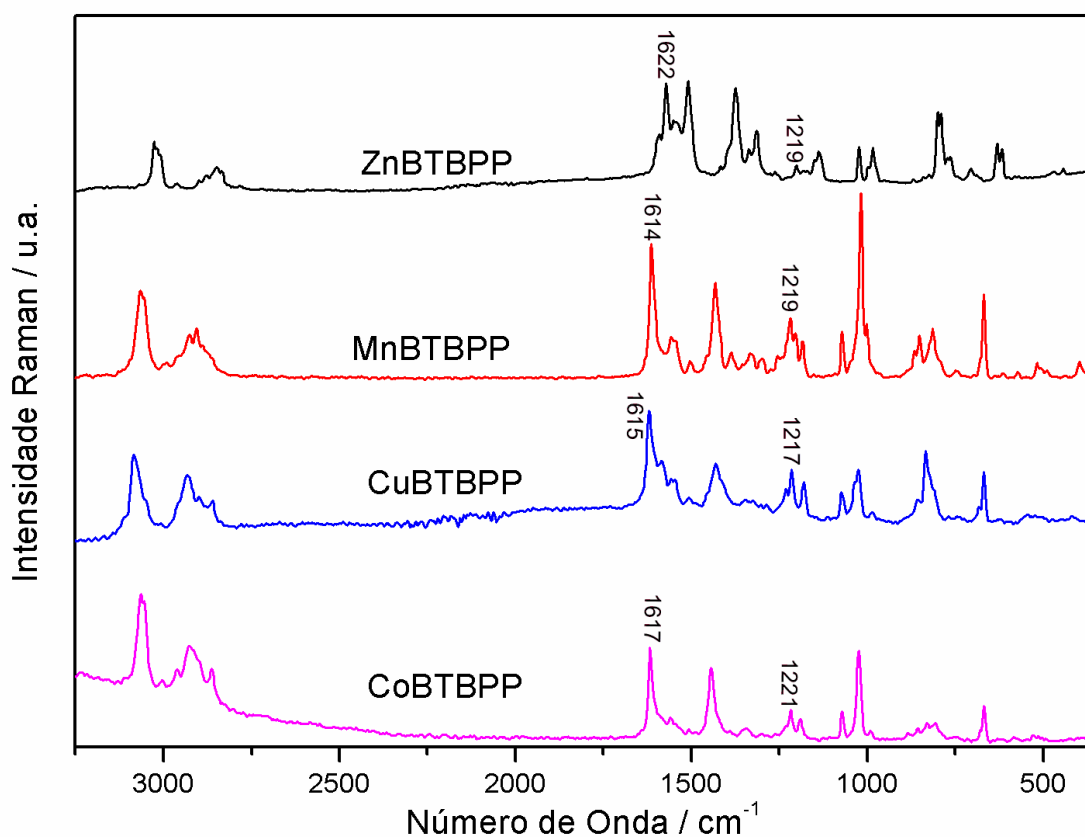


Figura 26 Espectros de espalhamento Raman dos compostos da série **MBTBPP**.

Adicionalmente, o modo de coordenação do ligante BT ao sítio metálico pode ser inferido através dos modos de estiramento simétrico e assimétrico do grupo COO^- . Nesta classe de compostos, a diferença entre $\nu_{\text{assim}}(\text{COO})$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ ($\Delta\nu$) em comparação com o valor correspondente nas espécies iônicas é empregado para determinar o modo de coordenação característico dos grupos carboxilatos (Deacon and

Phillips 1980). No espectro Raman do tetracarboxilato de sódio (BT) os valores para $\nu_{\text{assim}}(\text{COO})$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ são respectivamente 1605 e 1440 cm^{-1} , logo, $\Delta\nu$ é igual a 165 cm^{-1} . Para os quatro complexos o valor de $\Delta\nu$ é maior do que o respectivo sal de sódio, **MnBTBPP** ($\Delta\nu=395 \text{ cm}^{-1}$); **CoBTBPP** ($\Delta\nu=396 \text{ cm}^{-1}$); **CuBTBPP** (398 cm^{-1}) e **ZnBTBPP** (403 cm^{-1}), indicando que em todos os complexos os grupos carboxilatos do ligante BT estão coordenados ao centro metálico de modo monodentado.

Tabela 2 Tentativa de atribuição das principais bandas observadas nos espectros vibracionais dos compostos **MBTBPP** (em cm^{-1}).

Atribuições (cm^{-1})	MnBTBPP		CoBTBPP		CuBTBPP		ZnBTBPP	
	IV	R	IV	R	IV	R	IV	R
$\nu(\text{C=O}) +$ $\delta(\text{CH})$	1651m	-	-	-	-	-	1633F	1636m
$\nu_{\text{assi}}(\text{COO})$	1608F	1614F	1615F	1617F	1619F	1615F	1616F	1622F
$\nu(\text{CC}) +$ $\nu(\text{CN})$	1557m	1558f	1570F	1558m	1584o	1580m	1567F	1561F
$\nu(\text{CC}) +$ $\delta(\text{CH})$	1501m 1464f	1504o -	1506o 1484m	1506o 1486f	1504o 1490m	1509o -	1505o 1492m	- 1463o
$\nu(\text{C-O})$	1425m 1359mf	1432m 1387f	1427m 1383F	1443F 1390f	1430o 1382F	1428m -	1421m 1384F	1424F 1387m
$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$	1222F	1219f	1226o	1221m	1228m	1217m	1227f	1219o
$\nu(\text{CC})$	1073m	1072f	1070f	1073m	1070f	1071f	1071f	1074m
$\delta_{\text{anel Py}}$	1010F	1018F	1022f	1025F	1029f	1024m	1035f	1032m
$\delta(\text{COO})$	812m	814m	816f	830m	818m	824o	821m	824m

2.3.2.3 Estrutura Cristalina dos compostos **MBTBPP**

A natureza polimérica dos compostos **MnBTBPP**, **CoBTBPP** e **CuBTBPP** foi revelada pela análise das estruturas cristalinas por difração de raios X de monocristal. A Tabela 3 exhibe os dados cristalográficos bem como os principais parâmetros de refinamento dos compostos dessa série.

Tabela 3 Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento dos compostos **MBTBPP**.

Composto	MnBTBPP	CoBTBPP	CuBTBPP
Fórmula Molecular	{[Mn ₂ (BPP) ₃ (BT)(H ₂ O) ₃].4H ₂ O} _n	{[Co ₂ (BPP) ₂ (BT)(H ₂ O) ₆].2H ₂ O} _n	{[Cu ₂ (BPP) ₂ (BT)(H ₂ O)].6H ₂ O} _n
Massa Molar / g mol ⁻¹	2157,76	908,63	899,83
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo de espaço	<i>P</i> $\bar{1}$	Cc	P2 ₁ /n
<i>a</i> / Å	11,3475 (5)	10,0260 (7)	18,003 (4)
<i>b</i> / Å	11,786 (1)	19,547 (3)	12,610(3)
<i>c</i> / Å	21,203 (2)	24,061 (4)	19,356 (4)
α / °	96,259 (8)	90,000 (19)	90,00
β / °	90,978 (6)	98,920 (11)	104,370(3)
γ / °	108,258 (5)	90,000 (8)	90,00
<i>V</i> / Å ³	2672,9(3)	4658,2 (8)	4256,7 (15)
<i>Z</i>	2	4	4
Dimensão do cristal / mm ⁻¹	0,36x0,33x0,15	0,29x0,23x0,07	0,38x0,33x0,10
<i>d</i> _{calc} / g cm ⁻³	1,338	1,296	1,404
μ (Mo K α) / cm ⁻¹	0,542	0,778	1,068
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{máx}	0,8300 / 0,9306	0,8404 / 0,9509	0,6781 / 0,8902
Reflexões medidas/únicas	40060 / 12041	22559 / 9263	52951 / 10430
Reflexões Observadas	9025	7137	3470
Nº de parâmetros refinados	672	514	525
^a <i>R</i> [<i>F</i> ₀ ² > 2 σ (<i>F</i> ₀ ²)]	0,0499	0,0671	0,0671
^b <i>W</i> _r	0,1453	0,1642	0,2258
^c <i>S</i>	1,094	1,045	0,892

Z = número de moléculas presentes na célula unitária; *I*_o= intensidade observada; σ = erro da medida de intensidade.

$${}^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, {}^b R_w = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}, {}^c S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{1/2}$$

$$\text{onde : } w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2]^{-1}, a = 1 \times 10^{-1}, P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$$

2.3.2.3.1 Estrutura Cristalina do MnBTBPP

A análise de difração de raios X de monocristal revela que o composto **MnBTBPP** apresenta três átomos de manganês cristalograficamente independentes (Figura 27). Os três sítios metálicos adotam geometria octaédrica distorcida o que é comprovado pelas distâncias de ligação Mn-O e Mn-N as quais podem ser observadas na Tabela 4. Adicionalmente, o oxigênio O12 de uma das moléculas de águas de hidratação está localizado em dois sítios diferentes O12a e O12b sendo a distribuição ocupacional de ambos aproximadamente iguais a 0,60 e 0,40 respectivamente.

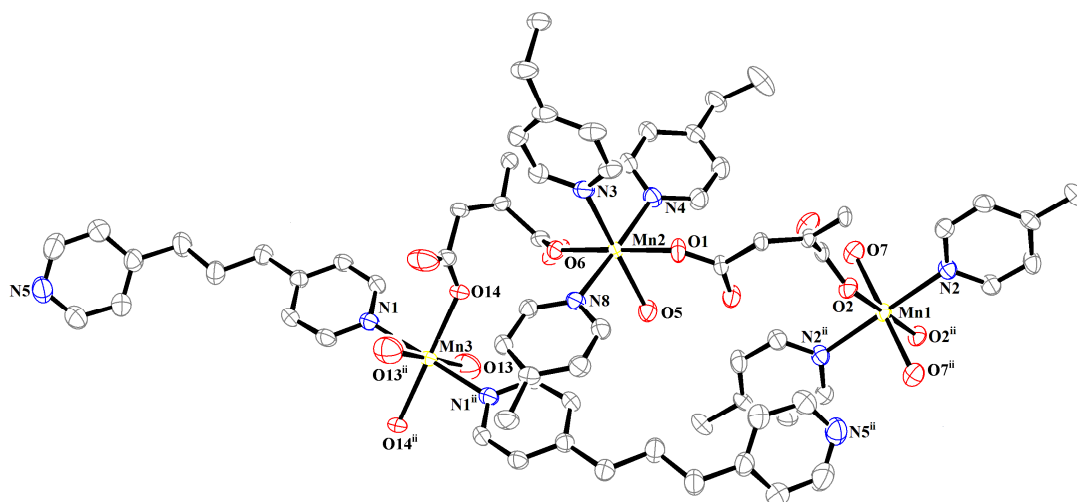


Figura 27 Fragmento da estrutura cristalina do composto **MnBTBPP**. Código de simetria: $ii (-x, -y, 1 -z)$.

O átomo de Mn1 está coordenado a dois átomos de oxigênio O2 e O2ii de grupos carboxilatos, dois átomos de oxigênio O7 e O7ii de moléculas de água e dois átomos de nitrogênio N2 e N2ii do ligante BPP na conformação *TT*. O átomo de Mn2 está coordenado a três átomos de nitrogênio piridínicos do ligante BPP (N3, N4 e N6) sendo que o N3 e N6 são de um ligante BPP que assume conformação *TG* e N4 de um BPP na conformação *TT*, a dois átomos de oxigênio O1 e O6 de diferentes grupos carboxilato e a um átomo de oxigênio (O5) de uma molécula água. Finalmente, o átomo de Mn3 está coordenado a dois átomos de nitrogênio piridínicos (N1 e N1ii) do BPP na conformação *TT* no modo monodentado, a dois oxigênios O14 e O14ii de grupos carboxilatos equivalentes e a dois átomos de oxigênio (O13 e O13ii) de moléculas de água. Os núcleos MnN_2O_4 (Mn1 e Mn3) e MnN_3O_3 (Mn2) adotam arranjo *trans* e *mer*, respectivamente.

Tabela 4 Principais distâncias e ângulos de ligação do composto **MnBTBPP**.

<i>Distâncias de ligação /Å</i>					
Mn1-O2	2,1936(16)	Mn2-O6	2,1526(16)	Mn2-N4	2,322(2)
Mn1-O7	2,2435(18)	Mn2-O1	2,1592(17)	Mn3-O14	2,1576(17)
Mn1-N2	2,284(2)	Mn2-O5	2,1973(18)	Mn3-O13	2,2130(2)
Mn2-N3	2,305(2)	Mn2-N6	2,290(2)	Mn3-N1	2,289(2)
<i>Ângulos de ligação /°</i>					
O2 ⁱ -Mn1-O2	180,0	O5-Mn2-N6	88,80(7)	O14 ⁱⁱ -Mn3-O13	88,80(9)
O2 ⁱ -Mn1-O7	89,31(6)	O6-Mn2-N3	92,45(7)	O14 ⁱⁱ -Mn3-N1	91,70(7)
O2-Mn1-O7	90,69(7)	O1-Mn2-N3	88,99(7)	O14-Mn3-N1	88,30(7)
O2-Mn1-O7 ⁱ	89,31(6)	O5-Mn2-N3	171,62(8)	O13-Mn3-N1	92,18(9)
O7-Mn1-O7	180,0	N6-Mn2-N3	85,51(7)	O13 ⁱⁱ -Mn3-N1	87,82(9)
O2 ⁱ -Mn1-N2	91,46(7)	O6-Mn2-N4	89,99(7)	N1 ⁱⁱ -Mn3-N1	180,000(1)
O2-Mn1-N2	88,54(7)	O1-Mn2-N4	89,39(7)	O14-Mn3-O13	91,20(9)
O7-Mn1-N2	90,00(7)	O5-Mn2-N4	93,70(8)	O6-Mn2-O1	178,45(7)
O2 ⁱ -Mn1-N2 ⁱ	88,54(7)	N6-Mn2-N4	177,50(8)	O1-Mn2-O5	84,95(7)
O2-Mn1-N2 ⁱ	91,46(7)	N3-Mn2-N4	92,02(8)	O6-Mn2-N6	89,71(7)
N2-Mn1-N2 ⁱ	180,0	O14 ⁱⁱ -Mn3-O14	180,00(1)	O1-Mn2-N6	90,97(7)
O5-Mn2-N6	88,80(7)	O6-Mn2-N3	92,45(7)	O6-Mn2-O5	93,68(7)
O13-Mn3-N1 ⁱⁱ	87,82(9)	O13-Mn3-O13 ⁱⁱ	180,0		

Códigos de simetria: i(-x, -y, -z); ii(-1-x, -1-y, 2-z).

Os ligantes BT agem em ponte conectando quatro centros metálicos através dos grupos carboxilatos coordenados de modo monodentado. Por consequência, existem muitos caminhos fechados ao longo da estrutura que podem ser descritos de duas maneiras. A mais simples considera a formação de uma superfície bidimensional (plano \overline{ac}) na forma de uma grade retangular (Figura 28) gerada por ânions BT e sítios de Mn2 e Mn3.

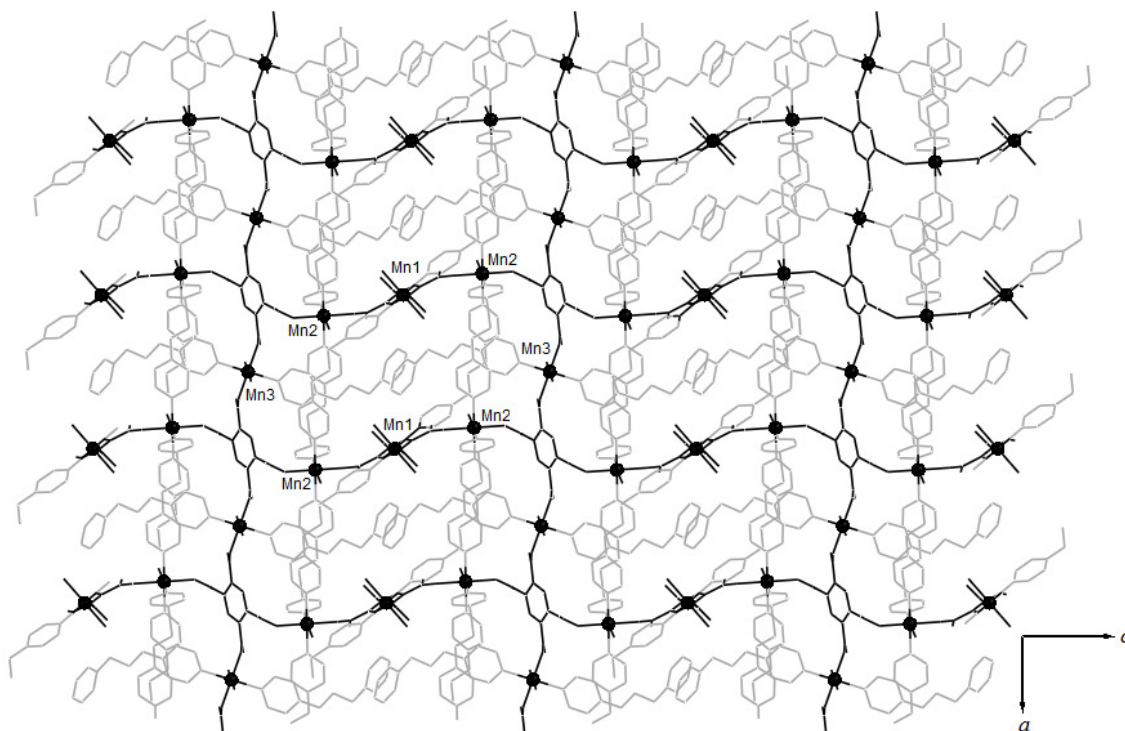


Figura 28 Grade retangular 2D formada pelos metais Mn2 e Mn3 e o ligante BT ao longo do plano \overline{ac} .

Considerando os íons BT dos vértices dos retângulos como nós que criam estes caminhos fechados e como cada nó está tetra-conectado aos seus vizinhos, a topologia da grade pode ser descrita como (4^4) . Os íons BT que não são nós da grade retangular, localizados no lado maior de cada retângulo, estão coordenados aos sítios de Mn1 (Figura 28) ao longo do eixo cristalográfico \overline{b} , conectando duas grades retangulares paralelas, gerando uma estrutura tridimensional. Nesta descrição, o ligante BPP não contribui para a topologia final do polímero de coordenação 3D.

Por outro lado, uma descrição mais completa, porém, mais complicada, pode ser feita usando o pacote de programas TOPOS (Blatov 2009) em que os centros metálicos são considerados como nós. Os centros de Mn1 são nós 8-conectados que estão ligados entre si através do ligante BT e a sítios de Mn2 através dos ligantes BT e BPP na conformação *TT*, $d(N2 \cdots N4) = 9,836(3) \text{ \AA}$. Os sítios de Mn2 são nós 9-conectados ligados entre si via BPP na conformação *TG*, $d(N3 \cdots N6) = 8,268(3) \text{ \AA}$ e através de ânions BT e também aos centros de Mn1 e Mn3 através de ligantes carboxilatos. Finalmente, os átomos de Mn3 são nós 6-conectados que estão ligados entre si e apenas a sítios metálicos de Mn2 a partir de dois ânions BT e ligante BPP na conformação *TT*, $d(N1 \cdots N5) = 9,959(3) \text{ \AA}$, coordenado ao sítio Mn3 apenas pelo nitrogênio N1 de modo

monodentado, e N5 permanecendo livre como indicado pelas análises de espectroscopia vibracional. A Figura 29 mostra uma representação esquemática TOPOS do arranjo 2D, assim, os nós podem ser observados de forma mais clara.

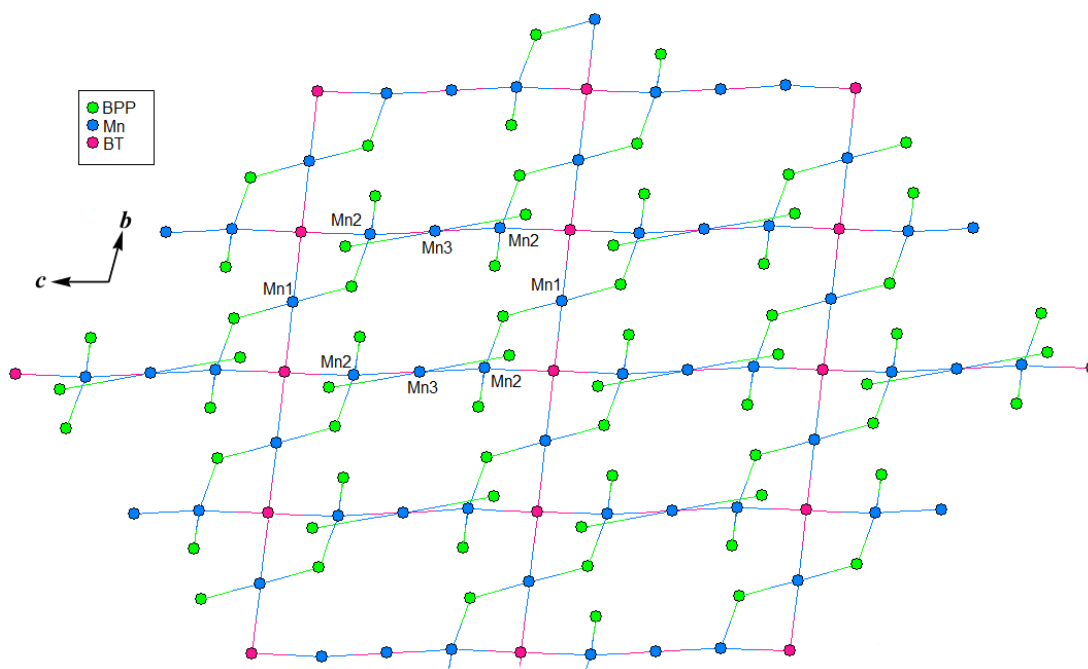


Figura 29 Visão esquemática do composto **MnBTBPP** mostrando a rede 8,9,6-conectada.

Observando a estrutura estendida, muitos caminhos fechados são formados por essas conexões, podendo ser identificadas ao longo do polímero tridimensional. As folhas 2D são conectadas a outras paralelas através dos ligantes BT coordenados ao Mn1, dando origem a uma rede 3D. Contudo, é muito complicado descrever cada caminho fechado ao longo desta rede e encontrar a topologia do sistema. Para isso, o pacote de programas TOPOS foi utilizado e indicou que este polímero de coordenação é constituído por uma rede inédita, trinodal, 8,9,6-conectada podendo ser descrita pelo símbolo de Schläfli como $(3^8 4^6 5^8 6^5 7) (3^{10} 4^{13} 5^{11} 6^2)_2 (3^8 4^6 5)$ para os sítios Mn1, Mn2 e Mn3 respectivamente.

A Figura 30 mostra a título de ilustração, um dos caminhos fechados formados por ligantes BPP e os sítios metálicos Mn1 e Mn2 ao longo do eixo cristalográfico \bar{c} .

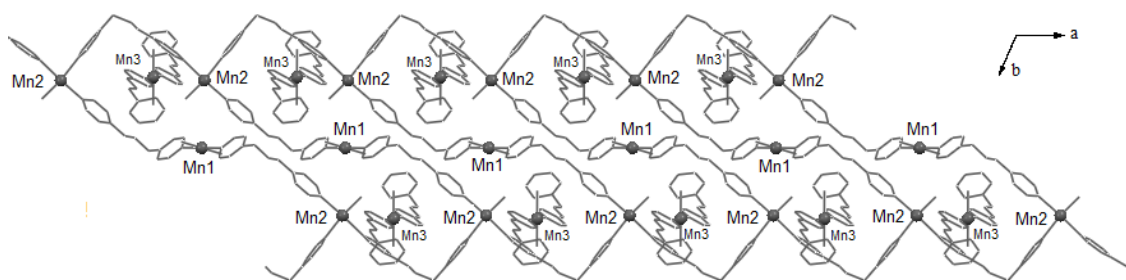


Figura 30 Caminhos fechados formados pelos ligantes BPP ao longo do eixo cristalográfico \bar{c} (os ligantes BT e as águas de hidratação foram omitidas).

Tabela 5 Ligações de hidrogênio presente no composto **MnBTBPP**.

D...A / Å					
O5...O9	2,762(3)	O5...O3	2,674(2)	O7...N5 ⁱⁱ	2,882(4)
O7...O4 ⁱ	2,688(2)	O9...O8	2,797(4)	O9...O11	3,027(8)
O10...O13	2,762(4)	O10...O8	2,915(4)	O11...O13	2,973(6)
O11...O9	3,026(8)	O13...O10	2,762(4)		
D-H...A / °					
O5-H5A...O9	168,00	O5-H5B...O3	150,00	O7-H7A...N5 ⁱⁱ	168,00
O7-H7B...O4 ⁱ	149,00	O9-H9A...O8	148,00	O9-H9B...O11	114,00
O10-H10B...O13	180,00	O10-H10A...O8	118,00	O11-H11A...O13	151,00
O11-H11B...O9	117,00	O13-H13A...O10	156,00		

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

2.3.2.3.2 Estrutura Cristalina do composto **CoBTBPP**

A unidade assimétrica do composto **CoBTBPP** (Figura 31) mostra a esfera de coordenação de dois íons de Co^{+2} cristalograficamente independentes. Ambos os metais estão coordenados a três átomos de oxigênio de moléculas de água (O9, O15 e O16) e (O10, O11 e O12), um átomo de oxigênio do carboxilato BT (O1) e (O2) e dois átomos de nitrogênio do ligante BPP (N1 e N4) e (N1 e N2), respectivamente para Co1 e Co2.

Esses dois metais estão envolvidos em geometria octaédrica distorcida nos quais os núcleos CoN_2O_4 apresentam arranjo *cis*. As distâncias Co-O e Co-N são apresentadas na Tabela 6.

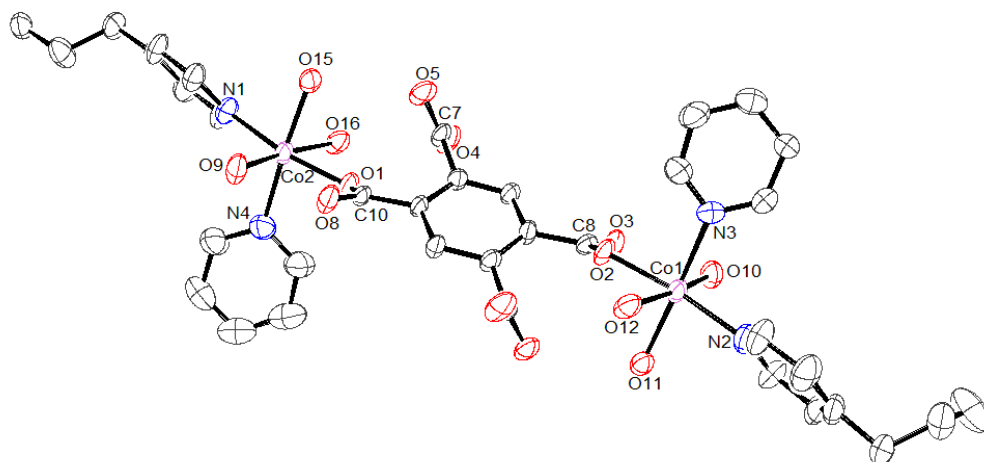


Figura 31 Unidade assimétrica do composto **CoBTBPP**.

Tabela 6 Distâncias e ângulos de ligação do composto **CoBTBPP**.

<i>Distância de ligação /Å</i>					
Co1-O2	2,0970(4)	Co1-N2	2,1230(5)	Co1-O10	2,1330(5)
Co1-O12	2,1340(4)	Co1-O11	2,1450(5)	Co1-N3	2,1560(6)
Co2-O1	2,0900(4)	Co2-N1	2,1140(5)	Co2-O9	2,1330(5)
Co2-O16	2,1360(4)	Co2-O15	2,151(5)	Co2-N4	2,1520(7)
<i>Ângulos de ligação /°</i>					
O2-Co1-N2	172,2(2)	O2-Co1-O10	90,45(17)	N2-Co1-O10	96,10(2)
O2-Co1-O12	81,00(17)	N2-Co1-O12	92,20(2)	O10-Co1-O12	170,8(2)
O2-Co1-O11	86,05(17)	N2-Co1-O11	89,80(2)	O10-Co1-O11	88,51(18)
O12-Co1-O11	87,63(17)	O2-Co1-N3	90,70(2)	N2-Co1-N3	93,80(2)
O10-Co1-N3	88,10(2)	O12-Co1-N3	95,30(2)	O11-Co1-N3	175,30(2)
O1-Co2-N1	171,8(2)	O1-Co2-O9	89,87(17)	N1-Co2-O9	94,80(19)
O1-Co2-O16	82,20(17)	N1-Co2-O16	93,09(19)	O9-Co2-O16	172,06(19)
O1-Co2-O15	84,83(18)	N1-Co2-O15	88,40(2)	O9-Co2-O15	90,00(2)
O16-Co2-O15	89,41(18)	O1-Co2-N4	89,80(2)	N1-Co2-N4	97,10(2)
O9-Co2-N4	87,60(2)	O16-Co2-N4	92,20(2)	O15-Co2-N4	174,10(2)

Os ligantes BPP estão coordenados de modo bidentado em ponte sendo que um adota conformação TT $d(\text{N1}\cdots\text{N3}) = 9,683(8)$ Å e o outro TG $d(\text{N2}\cdots\text{N4}) = 9,078(8)$

Å. Os ligantes BT estão coordenados de modo bis-monodentado em ponte entre os dois sítios metálicos Co1 e Co2.

As unidades assimétricas estendem-se ao longo do plano \overline{bc} resultando em um arranjo bidimensional contendo caminhos fechados de dimensão 10 x 31 Å compostos por seis íons de Co^{+2} , duas moléculas do ligante BT e quatro moléculas do ligante BPP como mostrado na Figura 32.

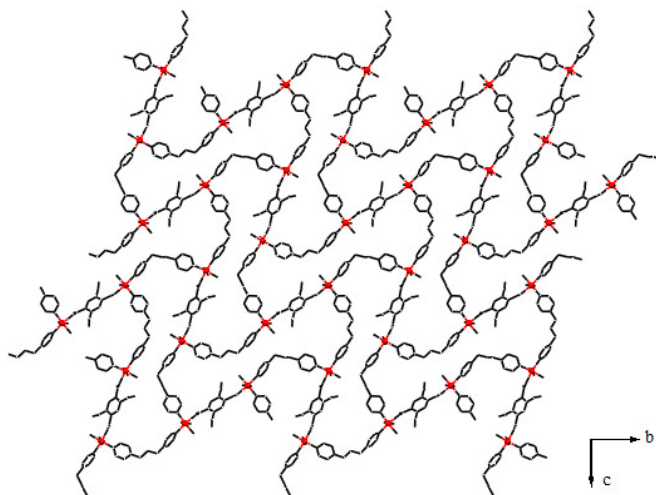


Figura 32 Arranjo bidimensional do **CoBTBPP** ao longo do eixo cristalográfico \overline{a} elucidando a rede formada pelos metais (em vermelho), BT e BPP.

De acordo com cálculos feitos pelo PLATON, o volume destes caminhos fechados corresponde a 11,4 % do volume total da célula unitária e são preenchidos por moléculas de água de hidratação. Logo, a topologia dessa rede pode ser descrita como uninodal, 3-conectada cujo símbolo de Schläfli é 6^3 .

Adicionalmente, essa folha bidimensional interage com folhas paralelas através de ligações de hidrogênio médias ($\text{O9}\cdots\text{O3}^i = 2,772(8)$ Å e $\text{O10}\cdots\text{O8}^{ii} = 2,775(6)$ Å) que podem ser vistas na Tabela 7, dando origem a um arranjo tridimensional, cuja distância $\text{Co}\cdots\text{Co}$ entre os metais de duas folhas paralelas é 10,984(2) Å.

Tabela 7 Ligações de hidrogênio presentes no composto **CoBTBPP**.

D...A / Å					
O9...O3 ⁱ	2,772(8)	O9...O8	2,772(6)	O10...O3	2,735(6)
O10...O8 ⁱⁱ	2,755(6)	O11...O4 ⁱⁱⁱ	2,723(6)	O11...O7	2,855(6)
O12...O5 ⁱⁱⁱ	2,701(6)	O12...O6	3,123(7)	O13...O5 ^{iv}	2,793(9)
O15...O5	2,913(6)	O15...O6 ^v	2,702(6)	O16...O7 ^v	2,728(6)
C14...O4 ⁱ	3,450(9)				

D-H...A / °					
O9-H9A...O3 ⁱ	2,772(8)	O9-H9B...O8	2,772(6)	O10-H10A...O3	2,735(6)
O10-H10B...O8 ⁱⁱ	2,755(6)	O11-H11A...O4 ⁱⁱⁱ	2,723(6)	O11-H11B...O7	2,855(6)
O12-H12A...O5 ⁱⁱⁱ	2,701(6)	O12-H12B...O6	3,123(7)	O13-H13B...O5 ^{iv}	2,793(9)
O15-H15A...O5	2,913(6)	O15-H15B...O6 ^v	2,702(6)	O16-H16A...O7 ^v	2,728(6)
C14-H14...O4 ⁱ	3,450(9)				

Códigos de simetria: *i*(-1/2+x, 1/2+y, z); *ii*(1/2+x, -1/2+y, z), *iii*(-1/2+x, -1/2+y, z), *iv*(-1/2+x, 1,5-y, -1/2+z), *v*(1/2+x, 1/2+y, z).

2.3.2.3.3 Estrutura Cristalina do composto **CuBTBPP**

A Figura 33 mostra a estrutura cristalina do composto **CuBTBPP** elucidando a coordenação dos dois átomos de Cu⁺² cristalograficamente independentes.

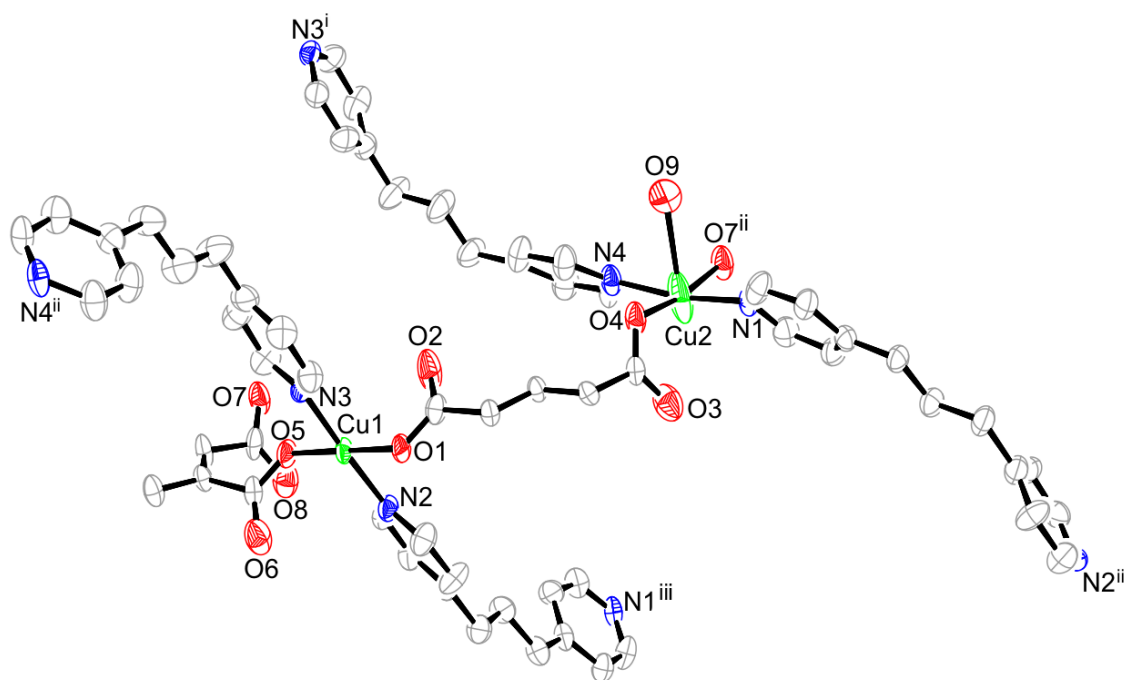


Figura 33 Fragmento da estrutura cristalina do composto **CuBTBPP**. Códigos de simetria:

i(2,5-x, 1/2+y, 2,5-z); *ii*(2-x, -4-y, 2-z), *iii*(1,5-x, 1/2+y, 1,5-z).

O metal Cu1 está coordenado a dois átomos de oxigênio (O1 e O5) do grupo carboxilato e a dois átomos de nitrogênio (N2 e N3) de anéis piridínicos do ligante BPP, adotando geometria quadrática plana distorcida em um arranjo *trans*.

Diferentemente do sítio de Cu1, o centro de Cu2 está penta-coordenado através de dois átomos de oxigênio (O4 e O7ⁱ) de grupos carboxilatos, a dois átomos de nitrogênio (N4 e N1) do ligante BPP e a um átomo de oxigênio (O9) proveniente de uma molécula de água. Para confirmar a geometria exata do metal Cu2, foi calculado o índice de trigonalidade ($\tau = (\beta - \alpha)/60$), onde β é o maior ângulo basal e α é o segundo em magnitude; $\tau = 0$ e 1 representam as geometrias pirâmide de base quadrada perfeita e bipirâmide trigonal, respectivamente (Addison et al, 1984). Para esse sítio o valor de $\tau = 0,02$ confirmando que a melhor descrição da geometria é pirâmide de base quadrada levemente distorcida. Neste caso, o plano basal é formado pelos átomos O4, O7ⁱ, N4 e N1ⁱⁱ e a posição apical é ocupada pelo átomo O9. Os ângulos e as distâncias de ligação tanto para o Cu1 quanto para o Cu2 estão listados na Tabela 8. Pode-se observar que para ambos os metais, as distâncias Cu-O são mais curtas que Cu-N, exceto para Cu2a-O9 2,3010(6) Å, evidenciando o efeito Jahn Teller.

Tabela 8 Principais ângulos e distâncias de ligação do composto **CuBTBPP**.

<i>Distâncias de ligação /Å</i>					
Cu1-O5	1,9460(4)	Cu1-O1	1,9520(4)	Cu1-N2	2,0120(5)
Cu1-N3 ⁱ	2,0160(5)	Cu2A-O4	1,9720(6)	Cu2A-O7 ⁱⁱ	1,9840(6)
Cu2A-N1 ⁱⁱⁱ	1,9930(6)	Cu2A-N4	1,9940(7)	Cu2A-O9	2,3010(6)
Cu2B-O7 ⁱⁱ	1,840(3)	Cu2B-N4	1,930(2)	Cu2B-N1 ⁱⁱⁱ	2,0700(3)
Cu2B-O4	2,130(5)				
<i>Ângulos de ligação /°</i>					
O5-Cu1-O1	178,08(19)	O5-Cu1-N2(2)	93,40(2)	O1-Cu1-N2	87,60(19)
O5-Cu1-N3 ⁱ	87,70(2)	O1-Cu1-N3 ⁱ	91,30(2)	N2-Cu1-N3 ⁱ	177,6(2)
O4-Cu2A-O7 ⁱⁱ	169,60(3)	O4-Cu2A-N1 ⁱⁱⁱ	91,10(3)	O7 ⁱⁱ -Cu2A-N1 ⁱⁱⁱ	86,80(2)
O4-Cu2A-N4	89,30(2)	O7 ⁱⁱ -Cu2A-N4	90,80(3)	N1 ⁱⁱⁱ -Cu2A-N4	168,50(3)
O4-Cu2-O9	93,40(3)	O7 ⁱⁱ -Cu2A-O9	97,00(3)	N1 ⁱⁱⁱ -Cu2A-O9	98,80(3)
N4-Cu2A-O9	92,7(3)	O7 ⁱⁱ -Cu2B-N4	97,30(12)	O7 ⁱⁱ -Cu2A-N1 ⁱⁱⁱ	88,40(10)
N4-Cu2B-N1 ⁱⁱⁱ	165,00(6)	O7 ⁱⁱ -Cu2A-O4	164,00(6)	N4-Cu2A-O4	86,45(15)
N1 ⁱⁱⁱ -Cu2B-O4	84,50(19)				

Códigos de simetria: i(2,5-x,1/2+y, 2,5-z); ii(2-x,-4-y,2-z), iii(1,5-x,1/2+y,1,5-z).

O centro metálico de Cu₂ está localizado em dois sítios diferentes Cu_{2a} e Cu_{2b} sendo a distribuição ocupacional de ambos aproximadamente equivalentes a 0,17 e 0,83 respectivamente.

Os ligantes BT estão tetra-coordenados conectando os sítios de Cu₁ e Cu₂ através dos grupos carboxilatos ligados de modo monodentado gerando uma grade romboédrica bidimensional no plano \overline{ab} . Considerando os ligantes BT como nós tetraconectados, essa grade apresenta topologia 4⁴ (Figura 34 em preto). Podemos observar um caminho fechado formado por quatro ligantes BT e quatro metais Cu⁺² cuja dimensão é de 5 x 11 Å.

Exemplos de cadeias romboédricas similares contendo o ligante BT já foram observados em compostos descritos na literatura. O primeiro composto é descrito como Cu₂(BTEC)(Meim)₄ (BTEC=1,2,4,5-benzenotetracarboxilato e Meim=N-metilimidazol) (Cheng et al, 2002a), têm-se ainda os compostos (H₄hpz)[Co₃(BTEC)₂(H₂O)₁₂] onde (H₄hpz = cátion homopiperazônio)(Cheng et al, 2002b) e [Co₂(bta)(H₂O)₈]_n,4nH₂O] (bta=1,2,4,5-benzenotetracarboxilato)(Fabelo et al, 2008). No caso do composto [Co₂(bta)(H₂O)₈]_n,4nH₂O], este não possui ligante nitrogenado e consequentemente as moléculas de água preenchem os caminhos fechados presentes na grade romboédrica.

De modo similar ao ligante BT, o ligante BPP está conectado de modo bidentado entre os sítios de cobre. Esses ligantes estão preenchendo os caminhos fechados formadas pelo arranjo 2D formado entre os íons de cobre e os ligante BT, como mostra a Figura 34. Todos esses ligantes adotam conformação *TT* cujas distâncias N...N são: d(N1...N2) = 9,99(1) Å e d(N3...N4) = 9,58(1) Å.

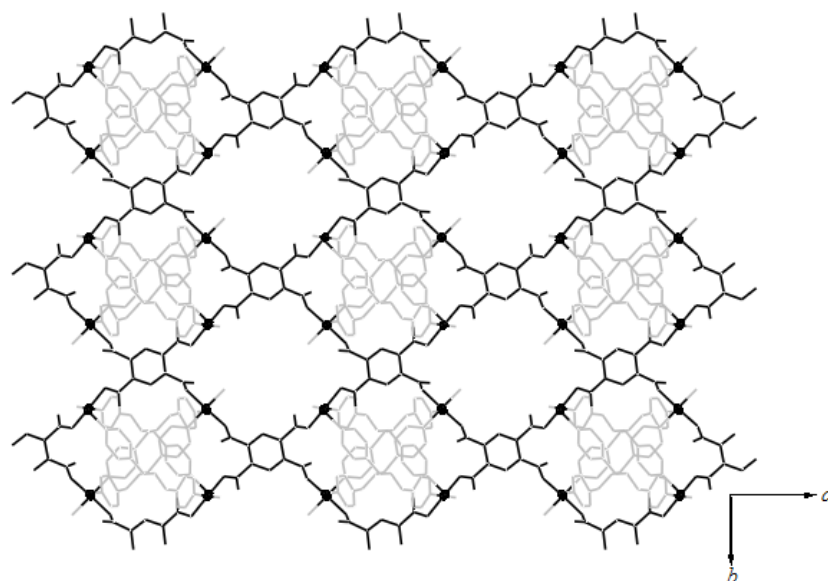


Figura 34 Arranjo bidimensional do **CuBTBPP** visto ao longo do eixo cristalográfico \vec{c} , elucidando os ligantes BPP dentro dos caminhos fechados romboédricos.

Adicionalmente, os ligantes BPP conectam centros metálicos de camadas 2D paralelas entre si. Na verdade, os ligantes BPP ligam o sítio Cu1 de uma folha 2D ao Cu2 da folha 2D adjacente, gerando uma estrutura tridimensional, como mostrado na Figura 35 através da representação esquemática feita utilizando o programa TOPOS. Neste caso, o programa considera os sítios metálicos como nós dos caminhos fechados, portanto a rede foi classificada como uninodal, 8-conectada, cuja descrição dos símbolos de Schläfli é $(3^6 4^8 5^{12} 6^2)$.

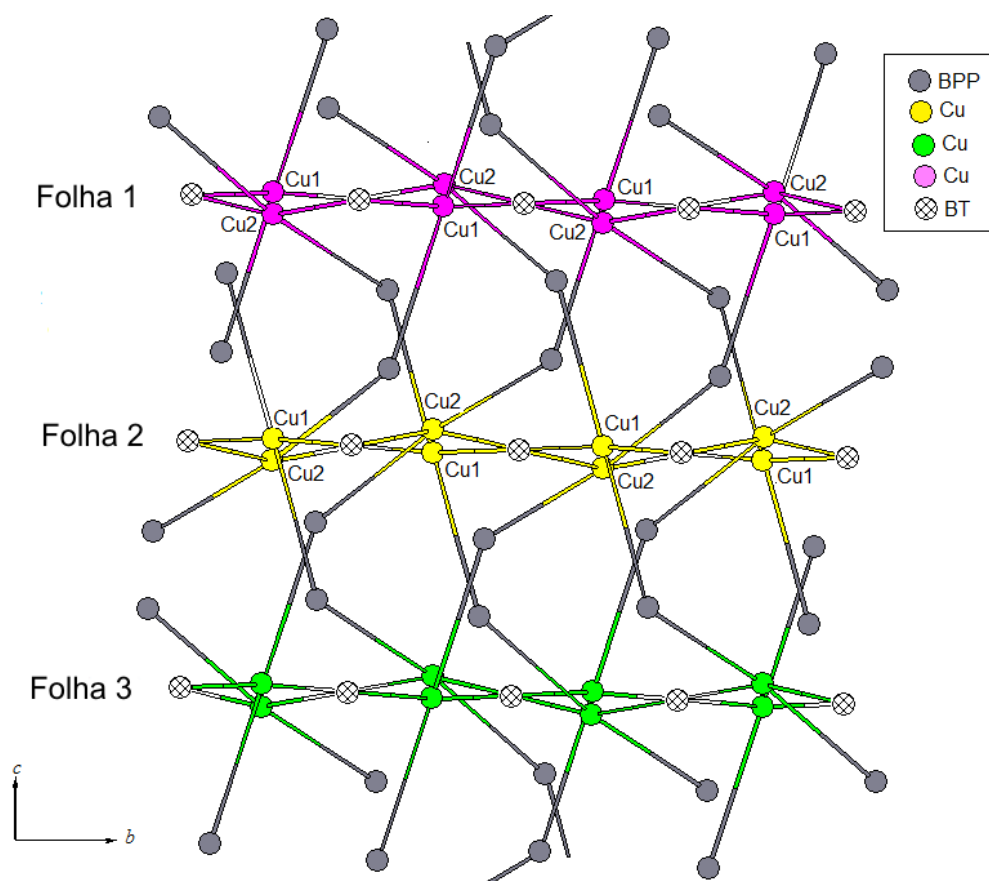


Figura 35 Interação entre as folhas paralelas através dos ligantes BPP ao longo do plano \overline{bc} , onde em colorido têm-se as folhas 2D paralelas e em cinza os ligantes BPP.

2.3.2.4 Difração de raios X de policristal e proposta estrutural para o composto **ZnBTBPP**.

Para o composto **ZnBTBPP** não foi possível a obtenção de monocristais apropriados para difração de raios X e desta forma, a coordenação dos ligantes BPP e BT não pôde ser confirmada. Realizou-se então a difração de raios X de policristal deste composto com a finalidade de compará-lo aos simulados dos outros compostos da série **MBTBPP**, como pode ser observado na Figura 36.

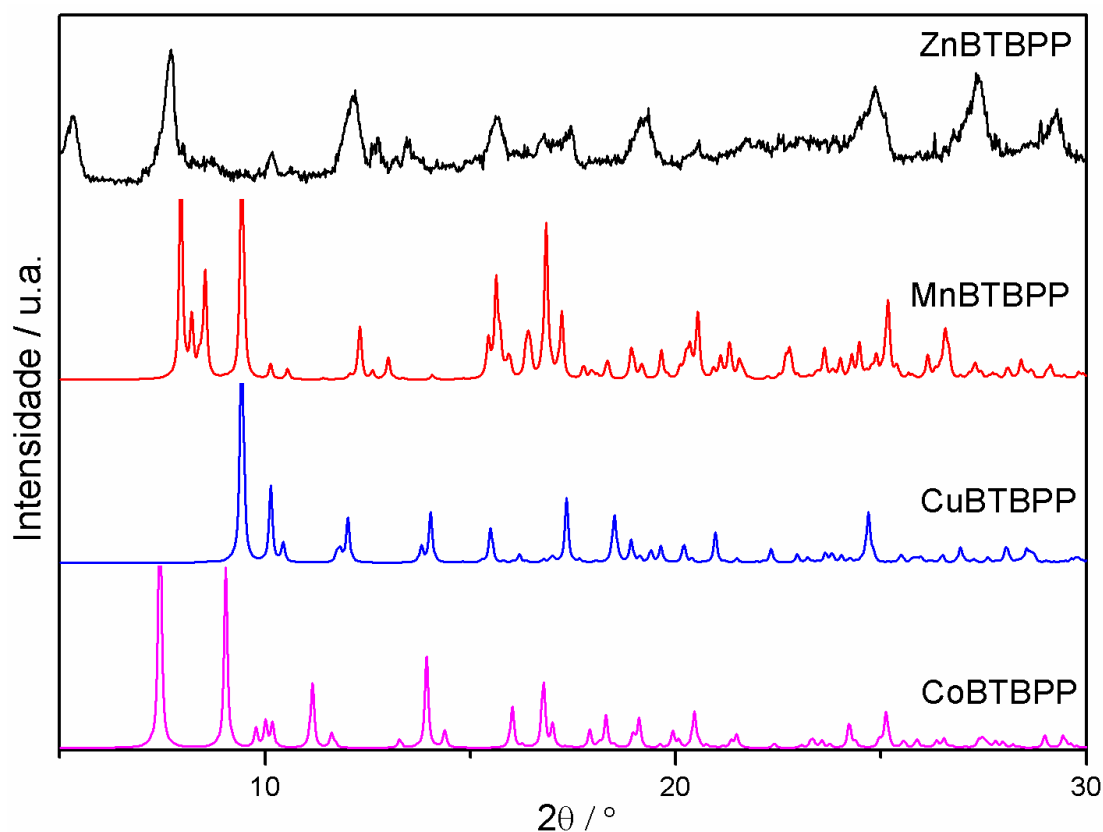


Figura 36 Difração de raios X de policristal dos compostos **MBTBPP**.

Comparando os respectivos difratogramas concluiu-se que o composto **ZnBTBPP** não é similar a nenhum dos composto da série **MBTBPP**. Contudo, através dos dados vibracionais e analíticos supõe-se a presença de ambos os ligantes orgânicos na estrutura, estando estes coordenados aos sítios metálicos. Provavelmente o ligante carboxilato está coordenado de modo monodentado de acordo com o valor de $\Delta\nu$ e o ligante BPP ligado em ponte o que foi previsto pela ausência da banda em 1557 cm^{-1} referente ao modo de estiramento CC/CN dos átomos de nitrogênio do referido ligante quando livre. No entanto, sua estrutura não é similar a nenhum dos compostos da série, embora várias comparações tenham sido feitas em relação aos modos de coordenação dos ligantes aos centros metálicos. Para um melhor entendimento, a Figura 37 apresenta um esquema com a proposta estrutural para este composto.

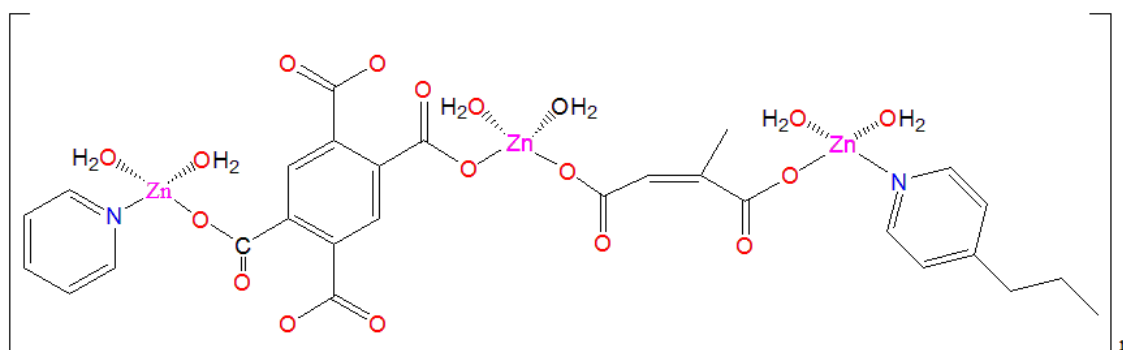


Figura 37 Proposta estrutural para o composto **ZnBTBPP**.

2.3.3 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPS

Os complexos metálicos nomeados **MBTDPS**, onde $M = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , foram obtidos por difusão da solução aquosa dos respectivos cloretos metálicos sobre a solução etanólica contendo os ligantes DPS e BT previamente desprotonado. Para os quatro compostos, os dados analíticos sugerem a razão estequiométrica de (2:1:2)/(M:BT:DPS), para $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ e Zn^{2+} e (2:1:1)/(M:BT:DPS) para o composto de Cu^{2+} .

2.3.3.1 Análise térmica dos compostos **MBTDPS**

As curvas térmicas TG e DTA dos compostos da série **MBTDPS** são apresentadas nas Figuras 38 e 39. Uma comparação entre as curvas TG (Figura 38) pode ser feita, a começar pela primeira perda de massa dos quatro compostos que ocorre na faixa de temperatura entre 31-100 °C que é atribuída à desidratação parcial para os compostos de Mn, Co e Cu e total para Zn. Para o composto **MnBTDPS** essa perda corresponde a saída de doze moles de água (obs.: 20,29 %; calc.: 21,09 %), para **CoBTDPS** a quatro moles de água (obs.: 7,14 %; calc.: 7,10 %), para **CuBTDPS** a sete moles de água (obs.: 17,37 %; calc.: 17,32 %) e finalmente para **ZnBTDPS** a seis moles de água (obs.: 12,49 %; calc.: 13,86 %).

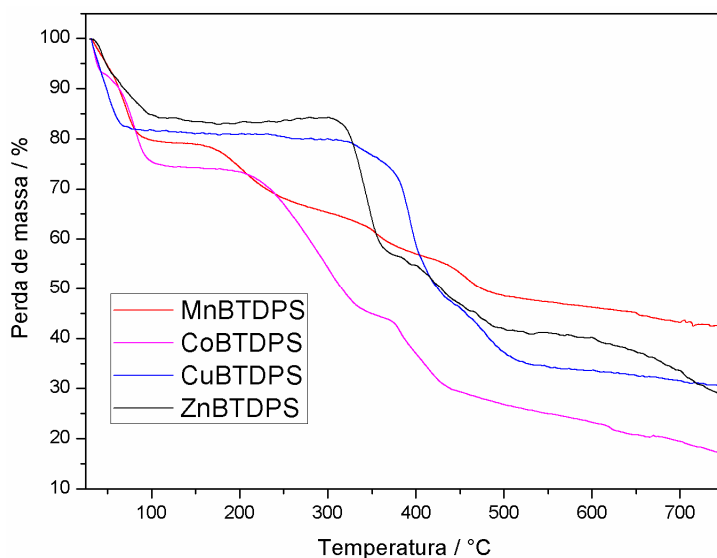


Figura 38 Curvas termogravimétricas dos compostos **MBTDPS**.

O composto **CoBDTPS** ao contrário dos outros compostos, na faixa de temperatura entre 41-100 °C apresenta uma segunda perda que também é relacionada a desidratação do composto. Essa perda é atribuída à saída dos doze moles de água restantes (obs.: 17,87 %; calc.: 17,75 %).

Para os compostos de manganês e cobalto, após a desidratação pode-se observar perdas consecutivas de massa que estão relacionadas à termo-decomposição dos ligantes orgânicos. Diferentemente, nos compostos de cobre e zinco há um patamar de estabilidade até aproximadamente 300 °C, só acima desta temperatura é que se inicia a decomposição.

As curvas DTA apresentadas na Figura 39 confirmam a desidratação dos compostos o que pode ser comprovado pelos eventos endotérmicos em 75, 38, 55 e 47 °C para Mn, Co, Cu e Zn, respectivamente. É importante ressaltar a presença de um segundo evento endotérmico a 86 °C no composto **CoBDTPS** também atribuído pela TG a desidratação.

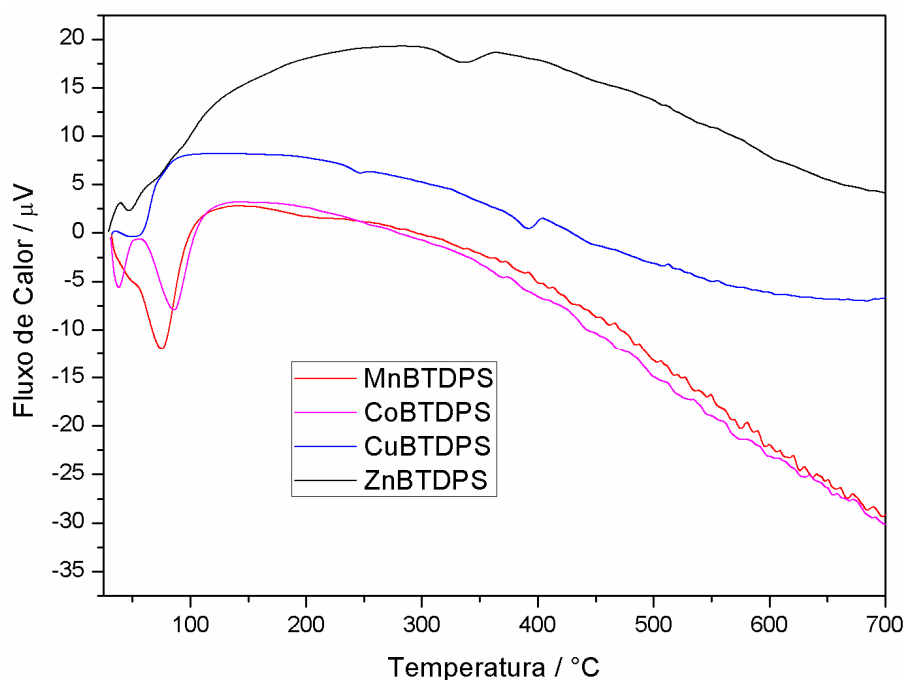


Figura 39 Curvas DTA dos compostos da série **MBTDPS**.

Acima de 750 °C os resíduos de todos os compostos da série possivelmente apresentam somados aos resíduos metálicos, material carbonizado referente à decomposição dos ligantes orgânicos. O composto **MnBTDPs** diferentemente dos outros compostos apresenta uma alta porcentagem de resíduo (43,27 %) atribuído a dois moles de MnO (13,17 %) somado de 28,91 % de material carbonizado. Para o composto de cobalto o resíduo (17,95 %) é condizente com dois moles de CoO (14,77 %) mais material carbonizado (2,37 %). Para **CuBTDPs** os 30,54 % de resíduo pode ser referente a dois moles de CuO (23,04 %) com material carbonizado (8,11 %). Finalmente para o composto de zinco, o resíduo final (28,14 %) consiste em dois moles de zinco metálico (15,12 %) somados a (12,72 %) de material carbonizado. A presença desse material carbonizado pode ser explicada pelos ligantes que são orgânicos, apresentando grande quantidade de carbono.

2.3.3.2 Análises Vibracionais dos compostos **MBTDPS**

Os espectros vibracionais dos compostos **MBTDPS** estão apresentados nas Figuras 40 e 41 sendo as atribuições dos principais modos vibracionais listados na Tabela 9. Os espectros de absorção na região do infravermelho destes compostos apresentam uma banda em 3400 cm^{-1} que é atribuída ao νOH , indicando a presença de

moléculas de água de hidratação nestas estruturas, como já havia sido previsto pelos resultados de análise térmica.

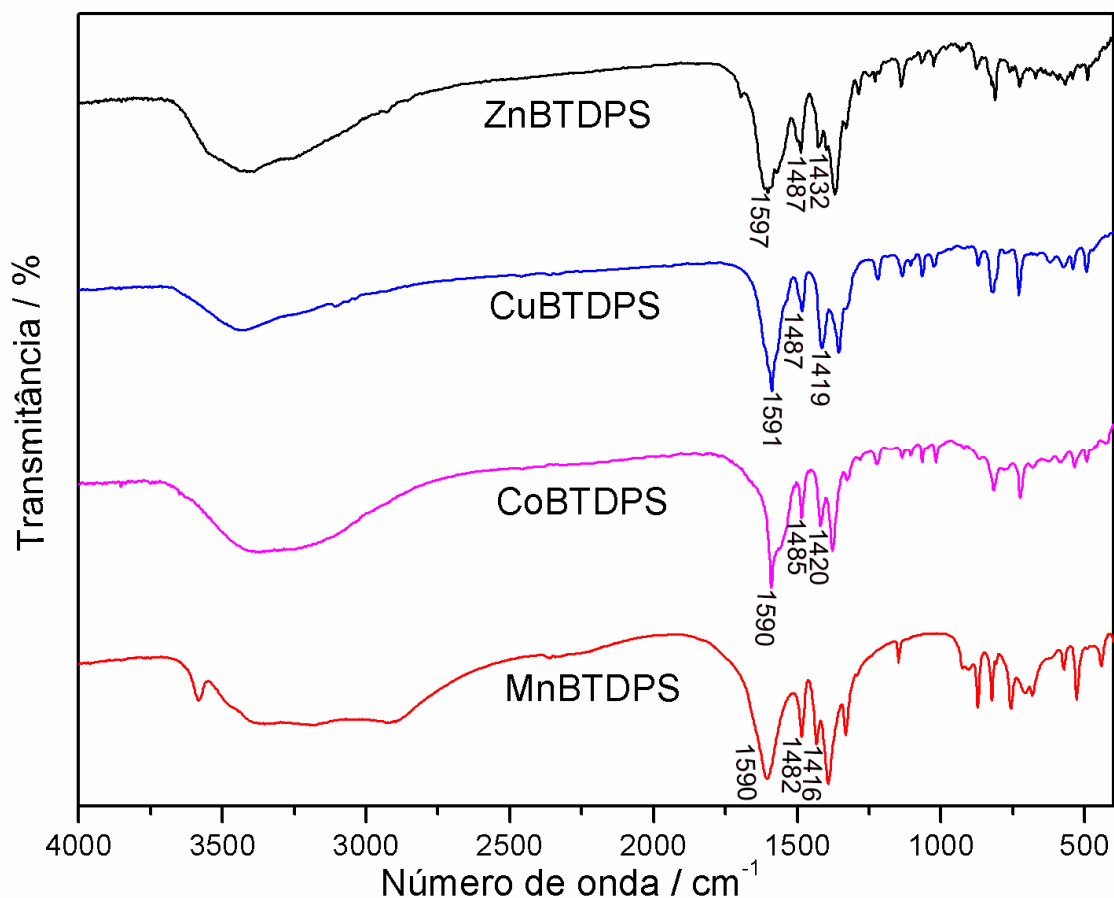


Figura 40 Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos **MBTDPs**.

Características similares são observadas nestes compostos, principalmente em relação ao modo de estiramento CC/CN do ligante nitrogenado DPS. Em todos os casos esses modos geralmente visíveis em 1568 e 1478 cm^{-1} se deslocam para maiores números de onda aproximadamente 1590 e 1490 cm^{-1} respectivamente. De fato, a presença do $\nu_{\text{CC/CN}}$ em maiores números de onda em complexos é indicativa da coordenação dos átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos ao metal, como observado para outros compostos contendo ligantes derivados piridínicos descritos na literatura (Corrêa et al, 2007a; Su et al, 2002; Teles et al, 1999).

O aspecto mais interessante dos espectros de espalhamento Raman destes compostos (Figura 41) está relacionado às bandas relativas aos modos de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos do ligante BT.

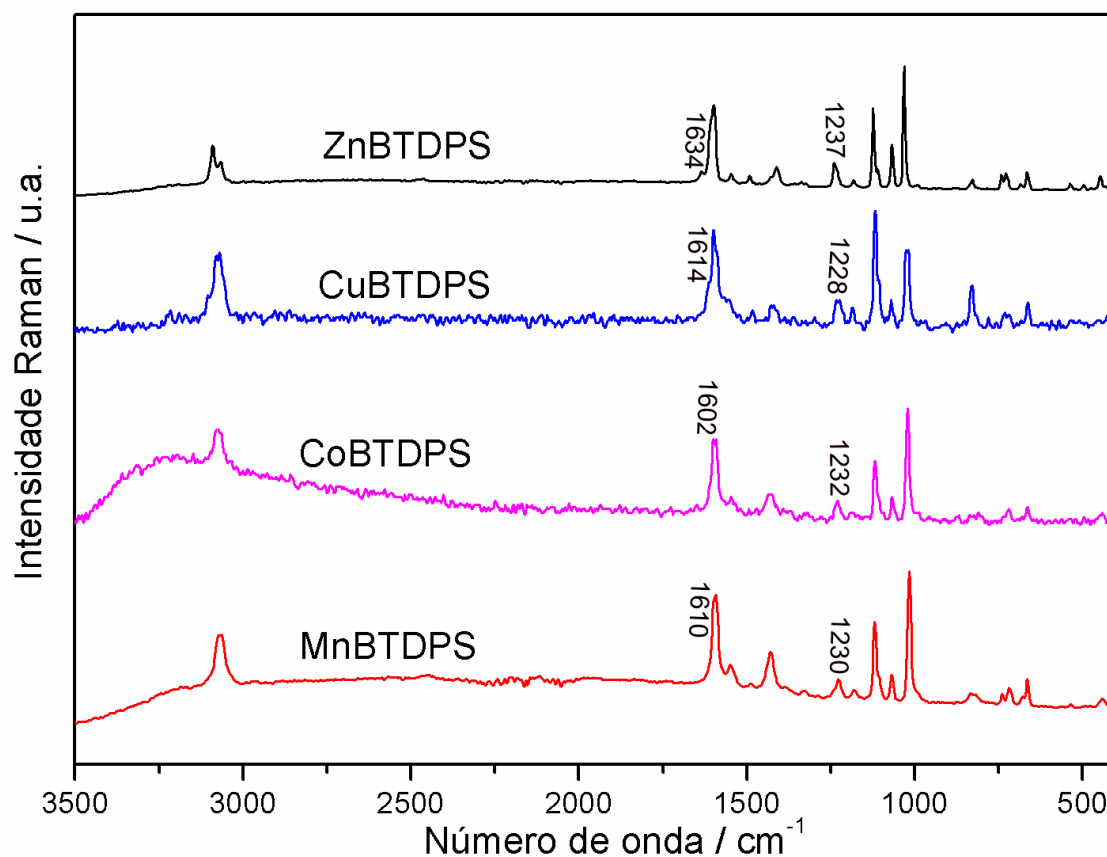


Figura 41 Espectros de espalhamento Raman dos compostos da série **MBTDPS**.

Para estes compostos estas respectivas bandas aparecem por volta de 1610 e 1230 cm^{-1} . Para tanto, nos quatro complexos o valor de $\Delta\nu$ é maior que do sal de sódio, **MnBTDPs** ($\Delta\nu = 380 \text{ cm}^{-1}$); **CoBTDPs** ($\Delta\nu = 370 \text{ cm}^{-1}$), **CuBTDPs** ($\Delta\nu = 380 \text{ cm}^{-1}$) e **ZnBTDPs** ($\Delta\nu = 380 \text{ cm}^{-1}$), indicando que em todos os complexos os grupos carboxilatos estão coordenados ao centro metálico de modo monodentado.

Desta forma, as análises vibracionais indicam que o ligante DPS nos quatro complexos estão coordenados ao metal pelos átomos de nitrogênio de modo bidentado entre dois metais enquanto que o ligante BT está coordenado ao mesmo de modo monodentado.

Tabela 9 Atribuições das principais bandas (em cm^{-1}) do composto **MBTDPS**.

Compostos	MnBTDPs		CoBTDPs		CuBTDPs		ZnBTDPs	
	IV	R	IV	R	IV	R	IV	R
$\nu(\text{OH})_{\text{água}}$	3417F	-	3385F	-	3424F	-	3434F	-
$\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$	-	3070F	-	3070F	-	3070F	-	3066F
$\nu_{\text{assi}}(\text{COO})$	1615F	1610o	1601o	1602F	1615F	1614o	1618F	1634o
$\nu(\text{CC}) +$	1590F	1592F	1590F	1589F	1591F	1597o	1597o	1598F
$\nu(\text{CN})$	1482F	1487f	1485F	1492f	1487F	1482f	1494f	1496f
	1432F	1429m	1420F	1432m	1419F	1422m	1431m	1411m
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1546F	1550m	1559F	1547f	1553F	1557f	1555m	1547f
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1368F	1382mf	1378F	1373f	1371F	1360f	1384F	1356mf
	1317m	1324f	1328F	1323F	1330F	1325mF	1328F	1339f
$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$	1222m	1230m	1224m	1232m	1223f	1228m	1234F	1237m
$\delta(\text{CH})$	1182f	1173F	1176mf	1187f	1189f	1186m	1174F	1181f
$\delta_{\text{anel}}_{\text{py}}$	1008m	1015sF	1018m	1015F	1028f	1027F	1034F	1030mF
δCOO	829F	821f	817F	829f	818m	830F	822F	828f
$\delta(\varphi)$	724F	727f	725F	721f	730m	732f	733F	740m

2.3.3.3 Estrutura Cristalina dos compostos **MBTDPS**

A presença, bem como a coordenação dos ligantes DPS e BT aos sítios metálicos do composto **MBTDPS** foi comprovada pela análise das estruturas por difração de raios X de monocristal sendo a natureza polimérica destes compostos revelada. Os principais parâmetros cristalográficos bem como as informações relativas à coleta de dados e refinamento das estruturas estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 Parâmetros cristalográficos dos compostos **MBTDPS**.

Compostos	MnBTDPs	CoBTDPs	CuBTDPs	ZnBTDPs
Fórmula Molecular	{[Mn ₂ (DPS) ₂ (BT)(H ₂ O) ₆].10H ₂ O} _n	{[Co ₂ (DPS) ₂ (BT)(H ₂ O) ₆].10H ₂ O} _n	{[Cu ₂ (DPS)(BT)(H ₂ O) ₄].5H ₂ O} _n	{[Zn ₂ (DPS) ₂ (BT)(H ₂ O) ₆].6H ₂ O} _n
Massa Molar / g mol ⁻¹	1024,74	1032,72	727,5	865,44
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo de espaço	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	10,125(9)	9,917(10)	13,692 (3)	8,967(5)
<i>b</i> / Å	11,308(5)	11,154(5)	12,039(2)	9,318(7)
<i>c</i> / Å	11,788(9)	11,723(8)	16,888 (3)	10,813(10)
α / °	63,338(5)	63,990(4)	90,00	76,910(6)
β / °	77,670(7)	78,250(10)	90,01(3)	73,410(6)
γ / °	80,150(6)	80,630(8)	90,00	75,280(5)
<i>V</i> / Å ³	1173,95(15)	1137,0(15)	2783,7(10)	825,90(11)
<i>Z</i>	1	1	1	1
Dimensão do cristal / mm ⁻¹	0,27x0,16x0,08	0,26x0,14x0,02	0,44x0,18x0,13	0,22x0,17x0,04
<i>d</i> _{calc} / g cm ⁻³	1,449	1,508	1,736	1,740
μ (Mo K α) / cm ⁻¹	0,710	0,9074	1,686	1,657
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{máx}	0,6193/0,9415	0,8248/0,9081	0,804/ 0,9509	0,6961/0,9389
Reflexões medidas	15649	13862	18045	10159
Reflexões únicas	5302	5146	5934	3725
Reflexões Observadas	3332	3714	4628	2559
Nº de parâmetros refinados	292	300	379	236
^a <i>R</i>	0,0517	0,0465	0,0440	0,0526
[<i>F</i> ₀ ² > 2 σ (<i>F</i> ₀ ²)]				
^b <i>wR</i>	0,0989	0,1094	0,1095	0,1081
^c <i>S</i>	1,041	1,022	1,063	1,039

onde *a*, *b* e *c* estão definidos na tabela 3.

2.3.3.1 Estrutura Cristalina dos compostos *Mn*BTDPS e *Co*BTDPS

Comparando os dados cristalográficos listados na Tabela 10 podemos observar que os compostos **Mn**BTDPS e **Co**BTDPS são isomorfos. A Figura 42 apresenta parte da estrutura cristalina destes compostos, elucidando as esferas de coordenação dos dois átomos metálicos cristalograficamente independentes. Ambos os metais adotam uma geometria octaédrica distorcida com o núcleo MO_4N_2 num arranjo *trans*. Logo, o átomo M1 está coordenado a dois átomos de oxigênio O1 e O1ⁱ de grupos carboxilato do ligante BT, a dois outros átomos de oxigênios O5 e O5ⁱ de moléculas de água e a dois átomos de nitrogênio N1 e N1ⁱ do ligante DPS. Diferentemente, o sítio metálico M2 está coordenado a quatro átomos de oxigênio O6, O6ⁱⁱ, O7 e O7ⁱⁱ de moléculas de água e a dois átomos de nitrogênio N2 e N2^{iv} do ligante DPS.

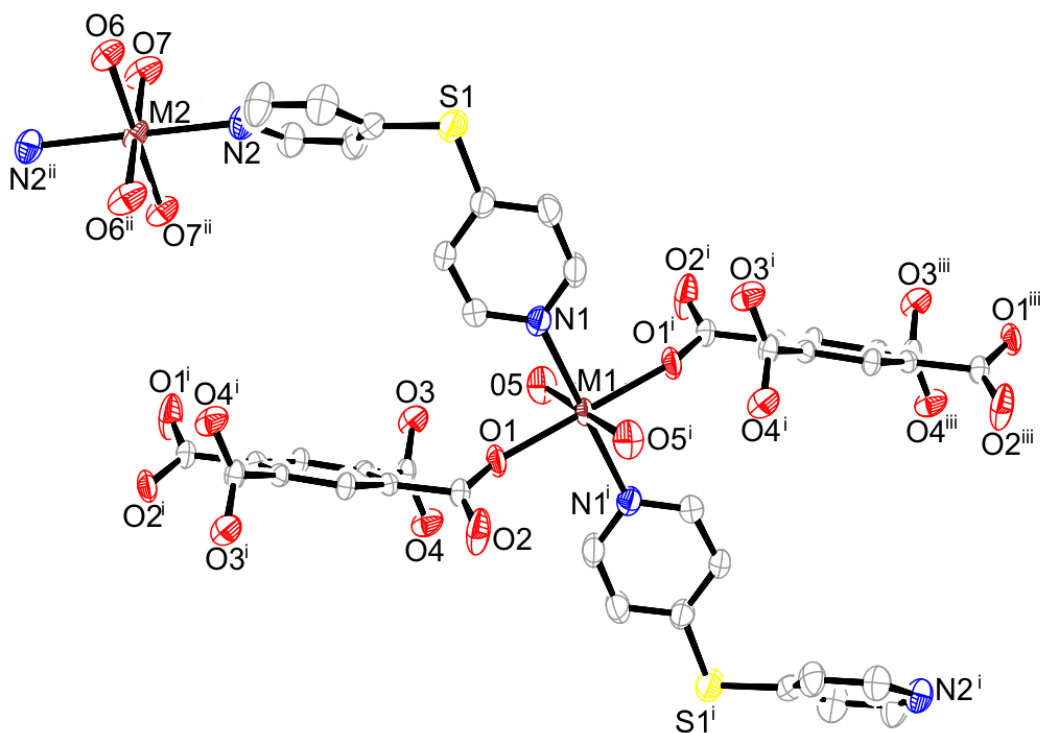


Figura 42 Fragmento da estrutura cristalina dos compostos **Mn**BTDPS e **Co**BTDPS, Códigos de simetria: $i(-x, 1-y, 1-z)$, $ii(-1-x, 3-y, -z)$ e $iii(x, -1+y, z)$.

Observando a Figura 42, pode-se verificar que os sítios metálicos M1 e M2 estão localizados no centro de inversão da estrutura. As distâncias de ligação M-N e M-O e alguns ângulos selecionados são exibidos na Tabela 11 podendo-se notar que as distâncias M-N são maiores que as distâncias M-O.

Tabela 11 Distâncias e ângulos de ligação dos compostos **MnBTDPs** e **CoBTDPs**.

<i>Distâncias de ligação /Å</i>					
Mn1-O1	2,1310(2)	Mn1-O5	2,2060(3)	Mn1-N1	2,2940(3)
Mn2-O6	2,1840(3)	Mn2-O7	2,1990(2)	Mn2-N2	2,3020(3)
Co1-O1	2,0570(2)	Co1-O5	2,1340(4)	Co1-N1	2,1700(3)
Co2-O7	2,1060(3)	Co2-O6	2,1240(3)	Co2-N2	2,1700(3)
<i>Ângulos de ligação /°</i>					
O1 ⁱ -Mn1-O1	180,0(1)	O1 ⁱ -Mn1-O5	84,74(11)	O1-Mn1-O5	95,26(11)
O1 ⁱ -Mn1-N1	91,10(10)	O1-Mn1-N1	88,90(10)	O5-Mn1-N1	92,61(12)
O5 ⁱ -Mn1-N1	87,39(12)	O5-Mn1-O5 ⁱ	180,0(1)	N1-Mn1-N1 ⁱ	180,00(11)
O6-Mn2-O6 ⁱⁱ	180,0(2)	O6-Mn2-O7 ⁱⁱ	94,04(12)	O6-Mn2-O7	85,96(12)
O6-Mn2-N2	88,91(11)	O6 ⁱⁱ -Mn2-N2	91,09(11)	O7 ⁱⁱ -Mn2-N2	87,39(12)
O7-Mn2-N2	92,61(12)	O7 ⁱⁱ -Mn2-O7	180,00	N2-Mn2-N2 ⁱⁱ	180,00
O1 ⁱ -Co1-O1	180,0	O1 ⁱ -Co1-O5	95,01(13)	O1-Co1-O5	84,99(13)
O1-Co1-N1	89,37(11)	O5-Co1-O5 ⁱ	180,0	O1 ⁱ -Co1-N1	90,63(11)
O5-Co1-N1	88,78(15)	O5 ⁱ -Co1-N1	91,22(15)	N1-Co1-N1 ⁱ	180,00(11)
O6-Co2-O6 ⁱⁱ	180,0(2)	O6-Co2-O7 ⁱⁱ	91,36(15)	O6-Co2-O7	88,64(15)
O7 ⁱⁱ -Co2-N2	91,20(13)	O7 ⁱⁱ -Co2-O7	180,00(14)	O7-Co2-N2	88,80(13)
O6-Co2-N2	91,00(11)	O6-Co2-N2 ⁱⁱ	89,00(11)	N2-Co2-N2 ⁱⁱ	180,00(14)

[Códigos de simetria: **MnBTDPs**: $i(-x, 1-y, 1-z)$, $ii(-1-x, 1-y, -z)$; e **CoBTDPs**: $i(-x, 1-y, 1-z)$, $ii(-1-x, 1-y, -z)$].

O ligante BT está coordenado aos centros metálicos de modo bidentado, como indicado pelos resultados de espectroscopia vibracional. Portanto, eles conectam átomos M1 ao longo do eixo cristalográfico \vec{b} , no qual a distância M1...M1 é de 11,3083(5) Å para **MnBTDPs** e 11,154(5) Å para **CoBTDPs**. De forma similar, o ligante DPS

também age de modo bidentado conectando os sítios metálicos M1 e M2 com as distâncias M1...M2 de 11,027(8) e 10,948(10) Å para manganês e cobalto, respectivamente. Essas conexões geram caminhos fechados no qual cada caminho fechado é formado por seis metais (quatro M1 e dois M2), dois ligantes BT e quatro ligantes DPS cuja dimensão aproximada é de 11 x 22 Å. O conjunto de caminhos fechados dá origem a uma folha bidimensional romboédrica distorcida como ilustrada na Figura 43.

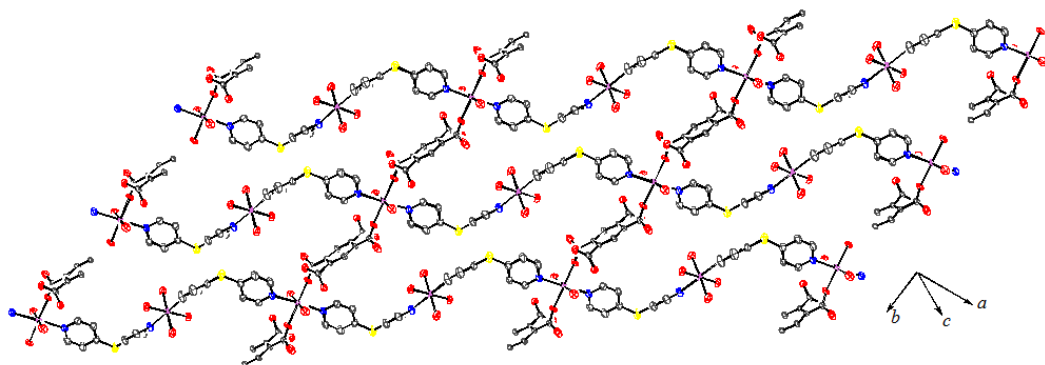


Figura 43 Arranjo bidimensional dos compostos **MnBTDPS** e **CoBTDPS** elucidando os caminhos formados entre os metais e os ligantes BT e DPS.

Os carboxilatos que ocupam o menor lado desses caminhos fechados estão distantes entre si por 22,05 Å. Desta forma, considerando os metais M1 e M2 como nós desses caminhos fechados e utilizando o pacote de programas TOPOS, a rede destes compostos pode ser descrita como bi-nodal, 4,2-conectada com símbolos de Schläfli (6^4 8 10) (6) para M1 e M2, respectivamente.

Essas folhas 2D interagem com outras folhas paralelas através de ligações de hidrogênio O-H...O entre átomos de oxigênio de moléculas de água coordenadas de uma folha com átomos de oxigênio de grupos carboxilatos livres da folha adjacente (O4w-O20 = 2,76(1) Å e O21w-O5 = 2,76(1) Å) (Tabela 12), dando origem a um arranjo 3D ao longo do eixo \vec{b} como mostrado na Figura 44.

Tabela 12 Ligações de hidrogênio presentes nos compostos **MnBTDPs** e **CoBTDPs**.

<i>MnBTDPs</i> / <i>D...A</i> / Å					
O5-O3 ⁱ	2,882(4)	O5-O10 ⁱ	2,709(6)	O6-O3 ⁱⁱⁱ	2,742(3)
O6-O8 ⁱⁱⁱ	2,696(4)	O7-O4 ⁱⁱⁱ	2,758(4)	O7-O9 ^{iv}	2,702(5)
O8-O12 ⁱⁱⁱ	2,733(5)	O8-O2 ^v	2,792(4)	O9-O4 ^v	2,799(4)
O9-O8	2,747(5)	O11-O2 ^v	2,941(5)	O11-O10	2,874(7)
O12-O11	2,834(6)	O12-O3	2,758(4)		
<i>D-H...A</i> / °					
O5-H5A-O3 ⁱ	163,00	O5-H5B-O10 ⁱ	165,00	O6-H6A-O3 ⁱⁱⁱ	155,00
O6-H6B-O8 ⁱⁱⁱ	168,00	O7-H7A-O4 ⁱⁱⁱ	173,00	O7-H7B-O9 ^{iv}	168,00
O8-H8A-O12 ⁱⁱⁱ	173,00	O8-H8B-O2 ^v	169,00	O9-H9A-O4 ^v	169,00
O9-H9B-O8	136,00	O10-H10A-O11	120,00	O11-H11A-O2 ^v	134,00
O11-H11B-O10	116,00	O12-H12A-O11	177,00	O12-H12B-O3	160,00
<i>CoBTDPs</i> / <i>D...A</i> / Å					
O5-O2 ⁱ	3,194(6)	O5-O3	3,005(5)	O5-O10 ^{vii}	3,212(12)
O6-O3 ⁱⁱⁱ	2,735(4)	O6-O8 ⁱⁱⁱ	2,716(6)	O7-O4 ⁱⁱⁱ	2,757(4)
O7-O9 ^{iv}	2,718(6)	O8-O12 ⁱⁱⁱ	2,726(6)	O9-O4 ^v	2,773(6)
O9-O8	2,718(7)	O11-O2 ^v	2,841(6)	O11-O10 ^{vii}	2,824(13)
O12-O12 ⁱⁱⁱ	2,862(6)	O12-O3	2,766(5)		
<i>D-H...A</i> / °					
O5-H5B-O2 ⁱ	134,00	O5-H5A-O3	156,00	O5-H5B-O10 ^{vii}	145,00
O6-H6A-O3 ⁱⁱⁱ	163,00	O6-H6B-O8 ⁱⁱⁱ	162,00	O7-H7B-O4 ⁱⁱⁱ	167,00
O7-H7A-O9 ^{iv}	171,00	O8-H8A-O12 ⁱⁱⁱ	174,00	O9-H9B-O4 ^v	168,00
O9-H9A-O8	102,00	O11-H11A-O2 ^v	172,00	O11-H11B-O10 ^{vii}	122,00
O12-H12A-O12 ⁱⁱⁱ	166,00	O12-H12B-O3	168,00		

[Códigos de simetria: **MnBTDPs**: : $i(-x, 1-y, 1-z)$, $iii(1-x, -y, 1-z)$, $iv(x, -1+y, 1+z)$, $v(1+x, y, z)$; e **CoBTDPs**: $i(-x, 1-y, 1-z)$, $iii(1-x, -y, 1-z)$, $iv(x, -1+y, 1+z)$, $v(1+x, y, z)$, $vii(1-x, 1-y, 1-z)$].

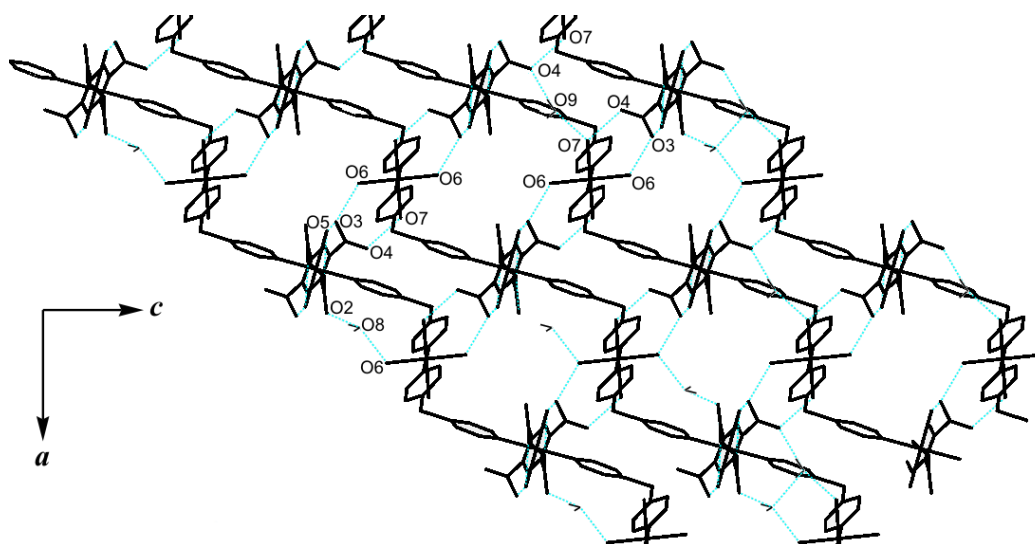


Figura 44 Arranjo 3D mostrando as conexões entre as folhas através de ligações de hidrogênio.

2.3.3.2 Estrutura Cristalina do composto **CuBTDPS**

A Figura 45 mostra um fragmento da estrutura cristalina do composto **CuBTDPS**. Pode-se observar a presença de dois centros de Cu^{2+} cristalograficamente independentes.

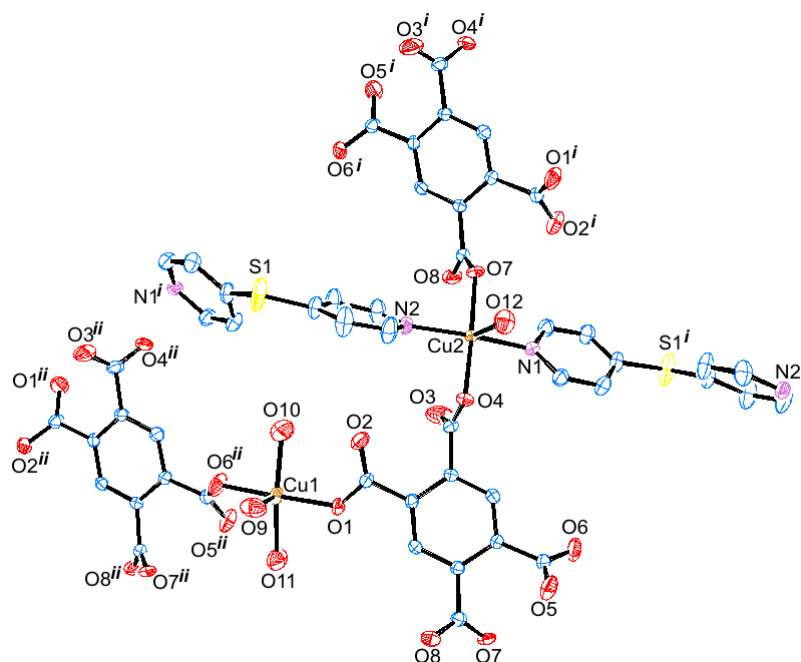


Figura 45 Fragmento da estrutura cristalina do composto **CuBTDPS** [códigos de simetria: $i(-0,5+x, 1,5-y, 0,5+z)$ e $ii(0,5+x, 1,5-y, 0,5+z)$].

O átomo de Cu1 está coordenado a cinco átomos de oxigênio sendo três referentes a moléculas de água (O9, O10 e O11) e dois de grupos carboxilato do ligante BT (O1 e O6). De forma similar o átomo de Cu2 também está pentacoordenado, porém, somente a três átomos de oxigênio, sendo dois de grupos carboxilato (O4 e O7) e um de molécula de água (O12) e também a dois átomos de nitrogênio (N1 e N1ⁱ) do ligante DPS. Para certificar a geometria dos sítios metálicos calculou-se o valor do índice de trigonalidade (τ), portanto os valores foram 0,14 e 0,10 para Cu1 e Cu2, respectivamente, indicando que a geometria de ambos os sítios metálicos é preferencialmente descrita como pirâmide de base quadrada. A Tabela 13 exibe alguns ângulos e distâncias de ligação selecionados para **CuBTDPs**. Descrevendo o ambiente de coordenação de cada sítio metálico, para o Cu1 o plano basal é formado por O1, O6, O10 e O11 já a posição apical é ocupada pelo átomo O9, para o Cu2 o plano basal contém O4, O7, N1 e N1ⁱ enquanto a posição apical é ocupada pelo átomo O12. É importante ressaltar a presença do efeito Jahn-Teller que foi evidenciado devido às distâncias Cu1-O9 e Cu2-O12 (posição apical) serem maiores que qualquer outra distância Cu-O ou Cu-N.

Tabela 13 Principais distâncias e ângulos de ligação do composto **CuBTDPs**.

<i>Distância de ligação /Å</i>					
Cu1-O1	1,9230(2)	Cu1-O6	1,9330(2)	Cu1-O11	1,9590(3)
Cu1-O10	2,0360(3)	Cu1-O9	2,1610(3)	Cu2-O4	1,9520(2)
Cu2-O7	1,9530(2)	Cu2-N2	2,0000(3)	Cu2-N1	2,0020(3)
Cu2-O12	2,2920(3)				
<i>Ângulos de ligação /°</i>					
O4-Cu2-O7 ⁱ	176,36(10)	O4-Cu2-N2 ⁱⁱ	89,67(10)	O7 ⁱ -Cu2-N2 ⁱⁱ	87,85(10)
O4-Cu2-N1	90,44(10)	O7 ⁱ -Cu2-N1	92,47(10)	N2 ⁱⁱ -Cu2-N1	170,10(12)
O4-Cu2-O12	87,72(10)	O7 ⁱ -Cu2-O12	90,08(10)	N2 ⁱⁱ -Cu2-O12	99,84(11)
N1-Cu2-O12	90,06(10)	O1-Cu1-O6 ⁱⁱ	172,42(12)	O1-Cu1-O11	93,32(12)
O6 ⁱⁱ -Cu1-O11	86,49(12)	O1-Cu1-O10	85,19(10)	O6 ⁱⁱ -Cu1-O10	92,90(11)
O11-Cu1-O10	164,01(15)	O1-Cu1-O9	92,74(11)	O6 ⁱⁱ -Cu1-O9	94,83(12)
O11-Cu1-O9	95,60(14)	O10-Cu1-O9	100,37(11)		

[Códigos de simetria: *i*(0,5- *x*, 1,5-*y*, 0,5+*z*), *ii*(0,5+*x*, 1,5-*y*, 0,5+*z*)].

Observando a estrutura cristalina, pode-se perceber que o ligante BT está coordenado de modo tetradentado, como sugerido pelos dados espectroscópicos. Neste caso, podemos notar que as distâncias de ligação C-O em que o átomo de oxigênio está coordenado ao centro metálico (C7-O1, 1,256(4); C8-O4, 1,258(4); C9-O6, 1,256(4) e C10-O7, 1,259(4) Å) são maiores que as distâncias C-O em que os átomos de oxigênio estão livres (C7-O2, 1,226(4); C8-O3, 1,222(4); C9-O5, 1,225(4) e C10-O8, 1,240(4) Å), indicando um caráter de dupla-ligação nestes últimos.

Na Figura 46 verifica-se que o carboxilato BT está ligado aos sítios de Cu1 e Cu2 enquanto o ligante DPS liga-se somente aos sítios de Cu2, estas conexões dão origem a uma rede bidimensional no plano \overline{ab} .

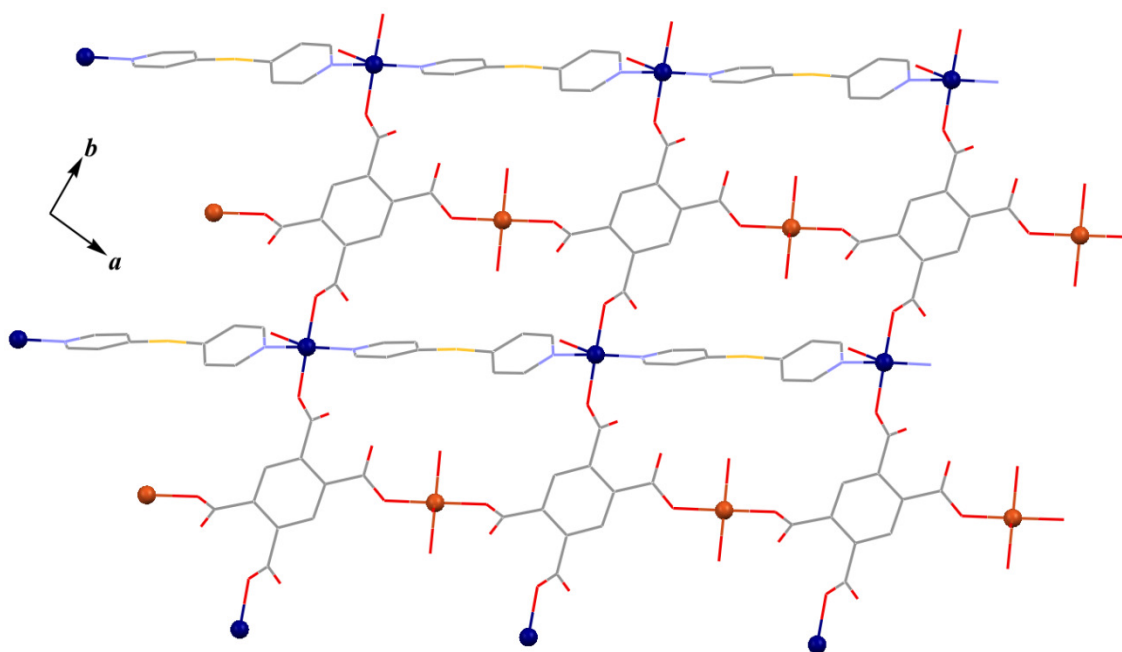


Figura 46 Visão ao longo do eixo \overline{c} do arranjo bidimensional do **CuBTDPS**.

Adicionalmente, vários caminhos fechados podem ser identificados ao longo desta rede. Considerando os metais Cu1 e Cu2 como nós destes caminhos fechados e utilizando o programa TOPOS, a topologia de rede deste composto é descrita como 8,6-conectada, binodal cujo símbolo de Schläfli é $(3^{10} 4^{10} 5^7 6)$ $(3^8 4^6 5)$ para Cu1 e Cu2, respectivamente.

Tabela 14 Ligações de hidrogênio presentes no arranjo do composto **CuBTDPs**.

D...A /Å					
O9...O8	2,750(4)	O9...O3	2,821(4)	O10...O5	2,684(4)
O10...O15	2,709(5)	O11...O14	3,290(7)	O11...O16	3,281(6)
O12...O15	2,884(5)	O12...O5	2,749(3)	O13...O13	2,831(7)
O13...O14	2,804(10)	O14...O16	2,712(8)	O15...O14	2,811(8)
O16...O2	2,874(6)	O17...O11	3,022(8)	O17...O6	2,888(7)
C11...O8	3,318(4)	C12...O7	3,444(4)	C15...O4	2,975(5)
C17...O1	3,446(4)	C19...O8	3,234(5)		
D-H...A /°					
O9-H9A...O8	166,00	O9-H9B...O3	157,00	O10-H10A...O5	110,00
O10-H10B...O15	149,00	O11-H11A...O14	122,00	O11-H11B...O16	148,00
O12-H12A...O15	173,00	O12-H12B...O5	165,00	O13-H13A...O13	136,00
O13-H13B...O14	140,00	O14-H14A...O13	131,00	O14-H14A...O16	105,00
O14-H14B...O16	109,00	O15-H15A...O14	151,00	O16-H16A...O2	160,00
O16-H16B...O14	101,00	O17-H17A...O11	111,00	O17-H17B...O6	178,00
C11-H11...O8	148,00	C12-H12...O7	166,00	C15-H15...O4	110,00
C17-H17...O1	180,00	C19-H19...O8	138,00		

[Códigos de simetria: *i*(0,5- *x*, 1,5-*y*, 0,5+*z*), *ii*(0,5+*x*, 1,5-*y*,0,5+*z*), *iii*(1,5-*x*, *y*-0,5,0,5+*z*), *iv*(1-*x*, -*y*, 1-*z*), *v*(1,5-*x*, 0,5+*y*,0,5- *z*), *vi*(1--*x*,1 -*y*, 1-*z*) e *vii*(0,5-*x*, -0,5-*y*, -0,5+*z*)].

Finalmente, essas folhas bidimensionais interagem com outras folhas paralelas através de ligações de hidrogênio entre átomos de oxigênio de moléculas de água coordenadas de uma folha com átomos de oxigênio de carboxilatos livres de folhas adjacentes [O9...O3 = 2,821(4) Å; O9...O8 = 2,750(4) Å; O12...O5 = 2,749(3) Å] dando origem a um arranjo tridimensional ao longo do eixo cristalográfico \bar{c} como mostrado na Figura 47. Todas as ligações de hidrogênio presentes no composto **CuBTDPs** estão listadas na Tabela 14.

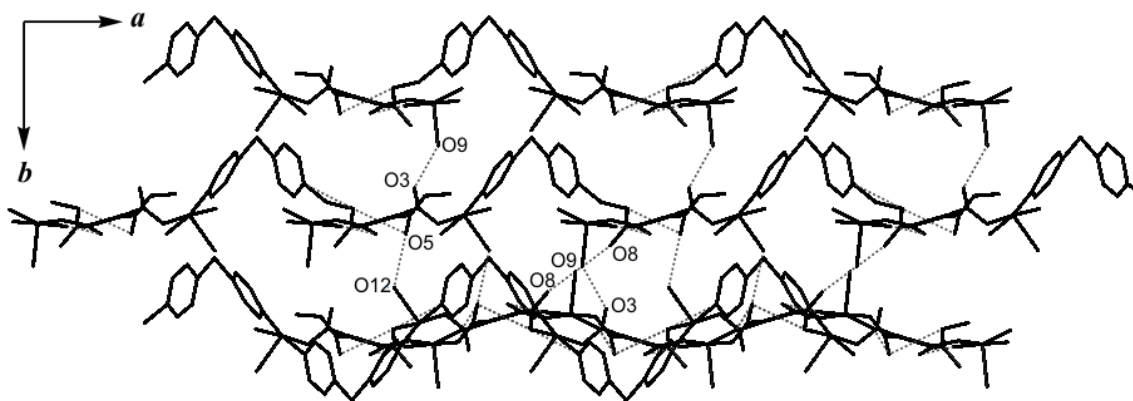


Figura 47 Arranjo 3D via ligações de hidrogênio vista ao longo do eixo \bar{c} .

2.3.3.3 Estrutura Cristalina do composto ZnBTDPDS

A Figura 48 mostra a estrutura cristalina do composto **ZnBTDPDS**, em que a esfera de coordenação do íon Zn^{+2} está em uma geometria tetraédrica distorcida, de acordo com as distâncias Zn-O e Zn-N apresentadas na Tabela 15.

O centro metálico de zinco está coordenado por dois átomos de oxigênio O1 e O3 dos grupos carboxilatos do ligante BT e a dois átomos de nitrogênio N1 e N2 do ligante DPS.

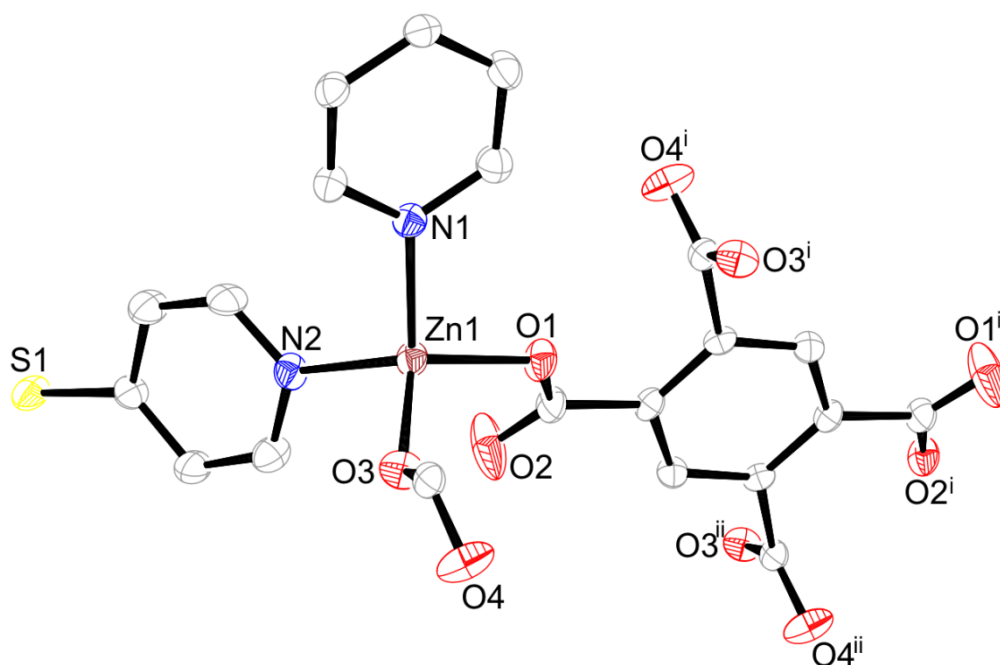


Figura 48 Fragmento da estrutura cristalina de **ZnBTDPDS**, [Códigos de simetria: $i(-x, 1-y, 2-z)$; $ii(-1-x, 1-y, 2-z)$ e $iii(x, y, 1+z)$].

Tabela 15 Distâncias e ângulos de ligação do composto **ZnBTDPs**.

<i>Distâncias de ligação /Å</i>					
Zn1-O3	1,9380(3)	Zn1-O1	1,9460(3)	Zn1-N2	2,0340(4)
Zn1-N1	2,0430(3)				

<i>Ângulos de ligação /°</i>					
O3-Zn1-O1	109,07(13)	O3-Zn1-N2	103,81(15)	O1-Zn1-N2	121,23(14)
O3-Zn1-N1	113,44(13)	O1-Zn1-N1	101,66(14)	N2-Zn1-N1	107,99(14)

Observando a Tabela 15 pode-se observar que as distâncias de ligação Zn-N são levemente maiores que as Zn-O. De forma similar ao composto **CuBTDPs** descrito anteriormente, as distâncias C-O, em que os átomos de oxigênio não estão envolvidos na coordenação do centro metálico, (C11-O2, 1,232(5) e C13-O4, 1,232(5) Å) são menores do que as distâncias C-O contendo átomos de oxigênio coordenados (C11-O1, 1,280(5) e C13-O3, 1,291(5) Å).

O ligante carboxilato BT está tetra-conectado entre quatro átomos de Zn²⁺, estando os carboxilatos ligados de modo monodentado, formando um anel de quatorze membros entre dois carboxilatos e dois metais, como pode ser visto na Figura 49.

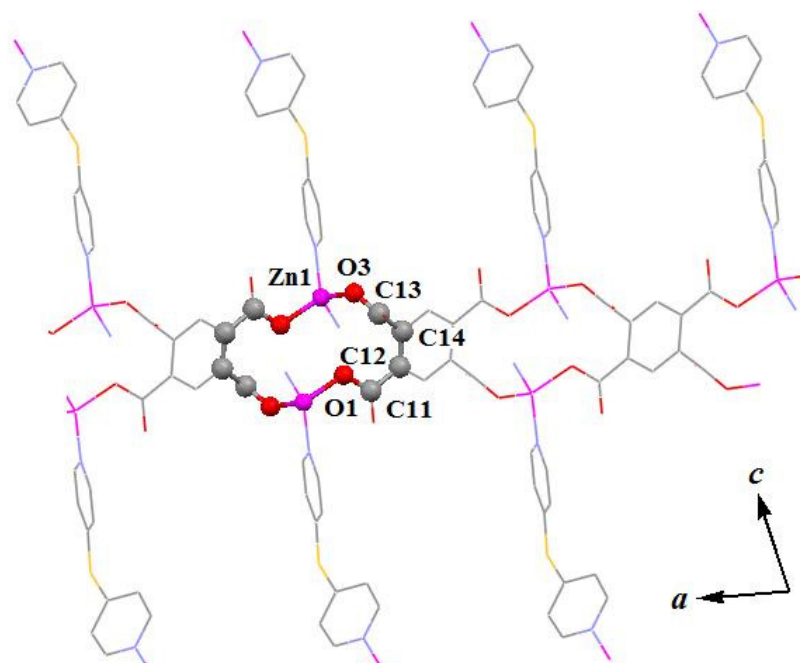


Figura 49 Anel de quatorze membros formado entre os íons zinco e os ligantes BT.

O ligante DPS age no modo de coordenação bidentado conectando os centros metálicos. Essas conexões de ambos os ligantes geram uma rede bidimensional como pode ser visto na Figura 50 ao longo do eixo \vec{b} .

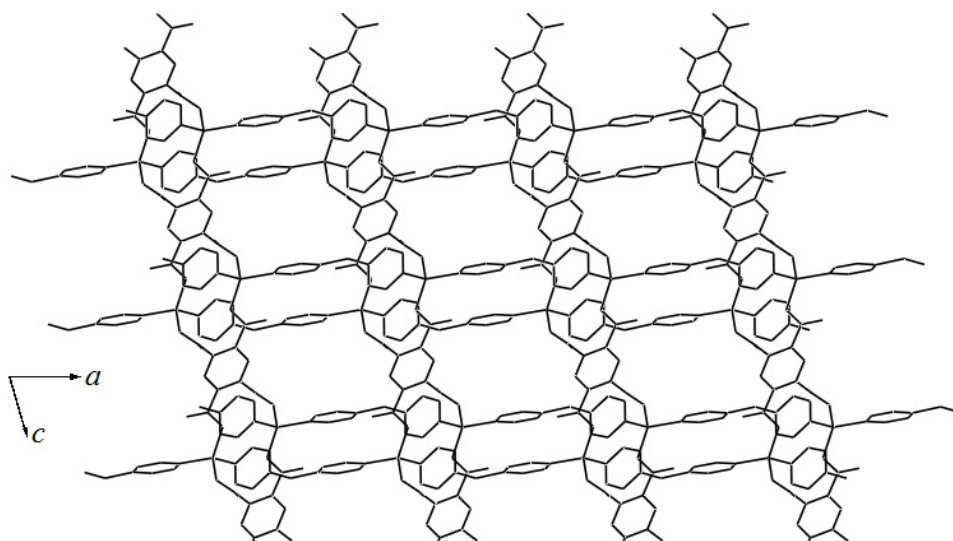


Figura 50 Arranjo 2D do composto **ZnBTDPs** ao longo de \vec{b} .

Considerando os sítios de zinco como nós dos caminhos fechados, o programa TOPOS nos informou que esta rede é uninodal, 7-conectada cuja topologia de rede é $(3^6 4^{14} 6)$. Essas folhas bidimensionais interagem com folhas adjacentes através de médias ligações de hidrogênio entre átomos de carbono do ligante DPS de uma folha com átomos de oxigênio de carboxilatos livres de folhas paralelas (Tabela 16) resultando em um arranjo tridimensional ao longo de \vec{c} , como mostrado na Figura 51.

Tabela 16 Ligações de hidrogênio do composto **ZnBTDPs**.

D...A / Å					
O5-O4 ⁱ	2,884(7)	O5-O6	2,908(9)	O6-O2 ⁱⁱ	2,888(9)
O6-O7	2,622(16)	O7-O6	2,716(6)	O7-O3 ⁱ	2,757(4)
O7-O6 ⁱⁱⁱ	2,718(6)	C1-O1	2,726(6)	C1-O4 ⁱⁱ	2,773(6)
C10-O5 ^{iv}	2,718(7)				
D-H...A / °					
O5-H5A-O4 ⁱ	2,884(7)	O5-H5B-O6	2,908(9)	O6-H6A-O2 ⁱⁱ	2,888(9)
O6-H6B-O7	2,622(16)	O7-H7A-O6	2,716(6)	O7-H7B-O3 ⁱ	2,757(4)
O7-H7B-O6 ⁱⁱⁱ	2,718(6)	C1-H1-O1	2,726(6)	C1-H1-O4 ⁱⁱ	2,773(6)
C10-H10-O5 ⁱ	2,718(7)				

[Códigos de simetria: $i(1-x, 1-y, -z)$, $ii(x, y, 1+z)$, $iii(-x, 1-y, 1-z)$ e $iv(1-x, 2-y, 1-z)$].

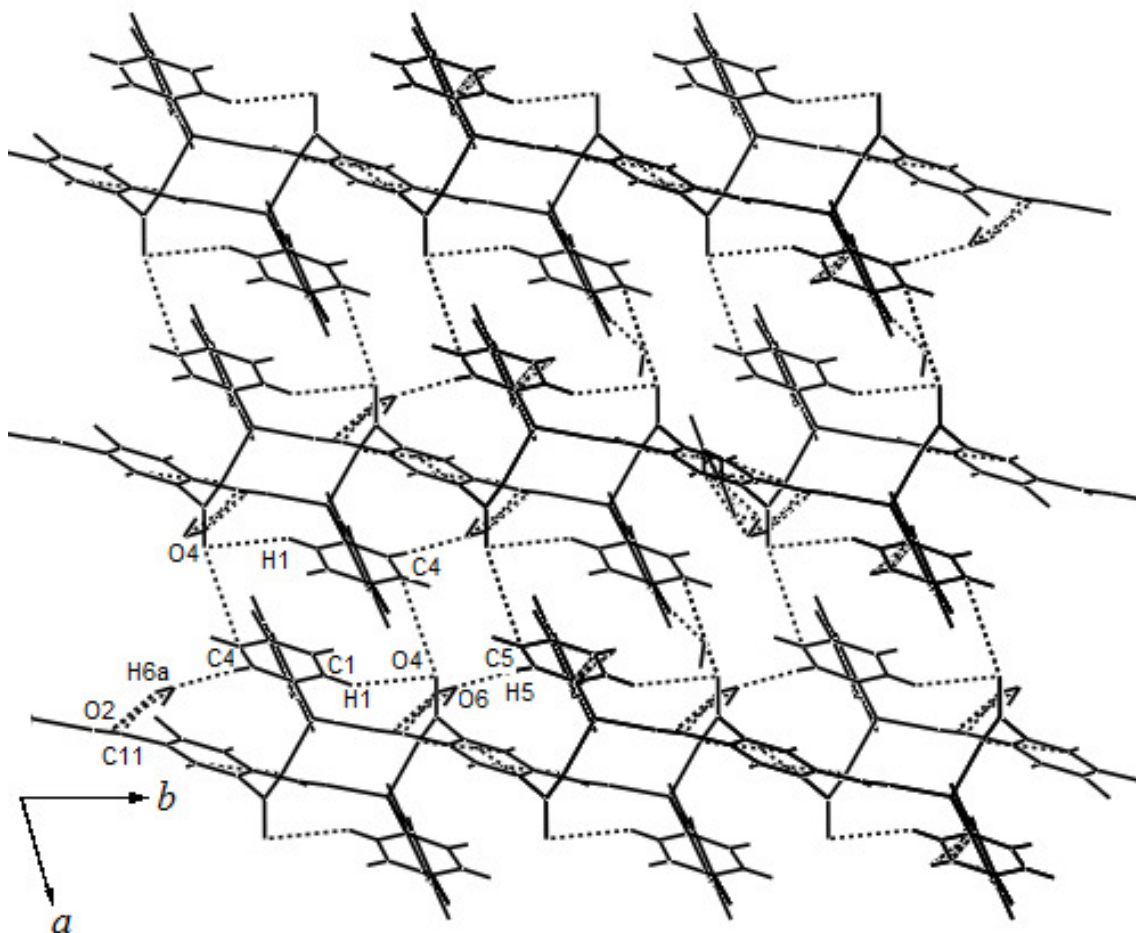


Figura 51 Arranjo 3D do composto **ZnBTDPs** ao longo de \vec{c} , através de médias interações intermoleculares ($\text{CH}\cdots\text{O}$ e $\text{OH}\cdots\text{O}$).

2.3.4 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPSS

Os compostos metálicos nomeados **MBTDPSS**, onde $M = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} e Zn^{2+} foram obtidos através da difusão *in situ* das respectivas soluções dos cloretos metálicos na mistura de soluções contendo os ligantes BT e DPSS. Os dados analíticos sugerem a razão estequiométrica $(2:1:3)/(\text{Mn}^{2+}:\text{BT}:\text{DPSS})$, $(1:2:2)/(\text{Co}^{2+}:\text{Na}^+:\text{H}_2\text{BT})$ e $(2:1:2)/(\text{Zn}^{2+}:\text{BT}:\text{DPSS})$.

2.3.4.1 Análise térmica dos compostos **MBTDPSS**

Os dados de análise térmica dos três compostos da série **MBTDPSS** são exibidos nas Figuras 52 e 53. As curvas termogravimétricas (TG) dos compostos apresentam uma perda de massa similar entre 25-120 °C relativa à saída de água dessas estruturas. Para o composto **MnBTDPSS** o valor relativo pode ser atribuído a perda de nove moles presentes na estrutura (obs.: 13,17 %; calc.: 13,70 %), para o composto **CoBTDPSS** o valor observado de 20,18 % provavelmente deve-se a perda parcial das águas, condizente com a saída de seis moles (calc.: 19,30 %). Finalmente para o composto **ZnBTDPSS** essa primeira perda de massa de 12,99 % corresponde a desidratação total do composto com a saída de cinco moles de água (calc.: 13,44 %).

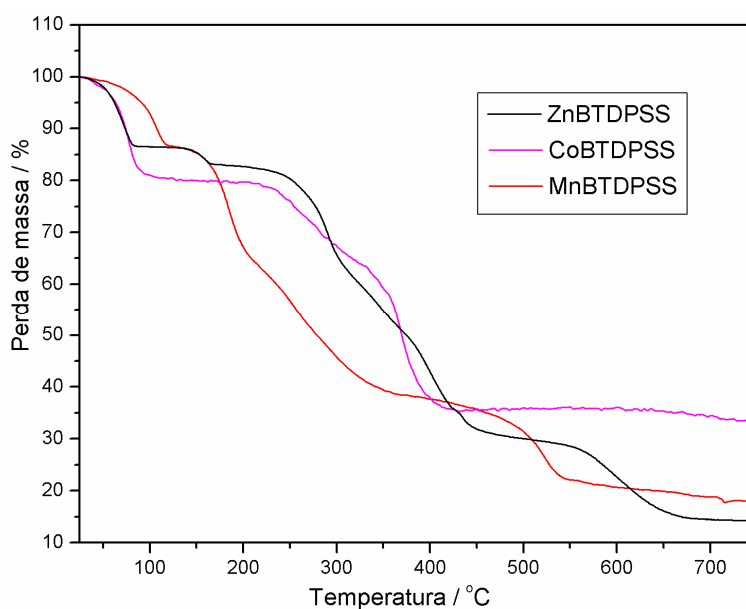


Figura 52 Curvas TG dos compostos **MBTDPSS**.

A desidratação dos complexos **MBTDPSS** é confirmada pelos dados da análise térmica diferencial (DTA) mostradas na Figura 53, através dos eventos endotérmicos em 110, 74 e 82 °C para manganês, cobalto e zinco respectivamente. Os outros picos são relativos a termo-decomposição dos compostos que em todos os casos ocorre a partir de 150 °C, com a decomposição dos referidos ligantes.

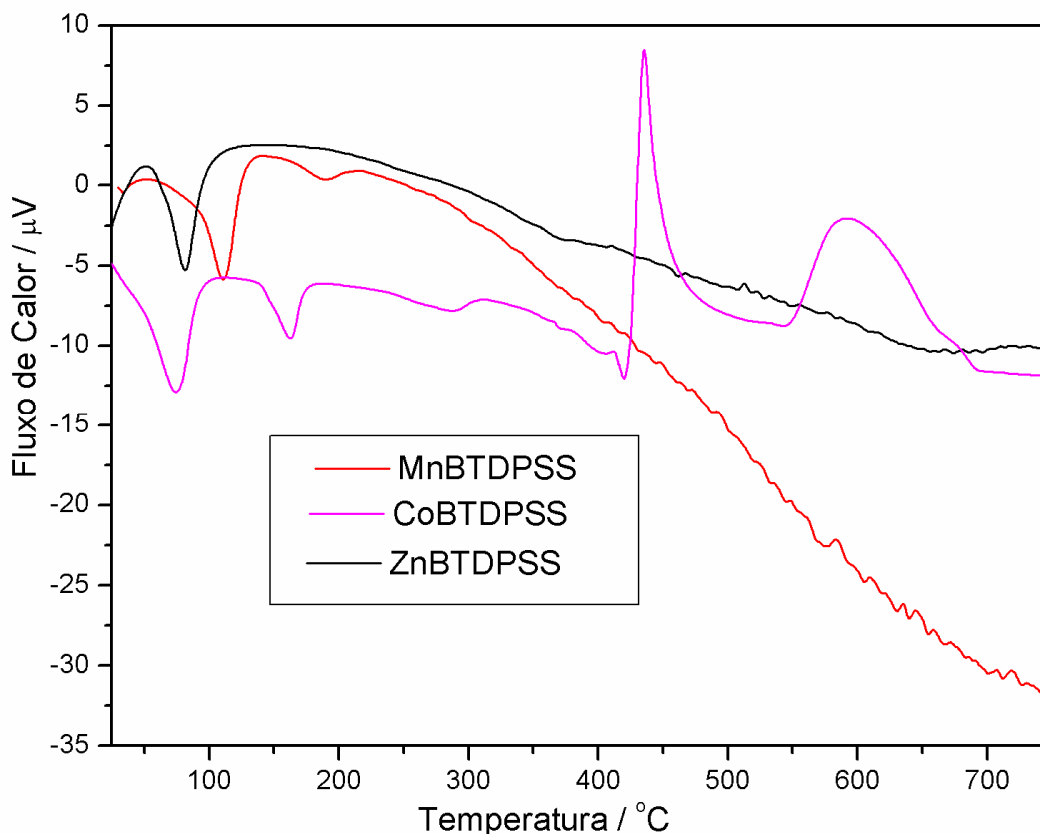


Figura 53 Curvas DTA dos compostos da série **MBTDPSS**.

A 750 °C os 21,57 % de resíduo final do composto **MnBTDPSS** pode ser atribuído a dois moles de óxido de manganês (12,00 %) somados de material remanescente dos ligantes orgânicos (9,98 %). Para o composto **CoBTDPSS** os 35,83 % de resíduo provavelmente contém 1 mol de CoO e Na₂O (25,59 %) mais material carbonizado (8,23 %). Por último, a massa residual do composto **ZnBTDPSS** é equivalente a dois moles de zinco metálico (obs.: 14,64 %; Calc.: 15,47 %).

2.3.4.2 Análises vibracionais dos compostos **MBTDPSS**

Os espectros vibracionais dos compostos **MBTDPSS** são expostos nas Figuras 54 e 55. Uma seleção com as atribuições dos principais modos destes compostos está listada na Tabela 17. Os espectros de absorção na região do infravermelho dos três compostos apresentam bandas entre 3350-3500 cm^{-1} que são características de νOH comprovando a presença de moléculas de água nas estruturas, exatamente como havia sido inferido nos resultados das análises térmicas.

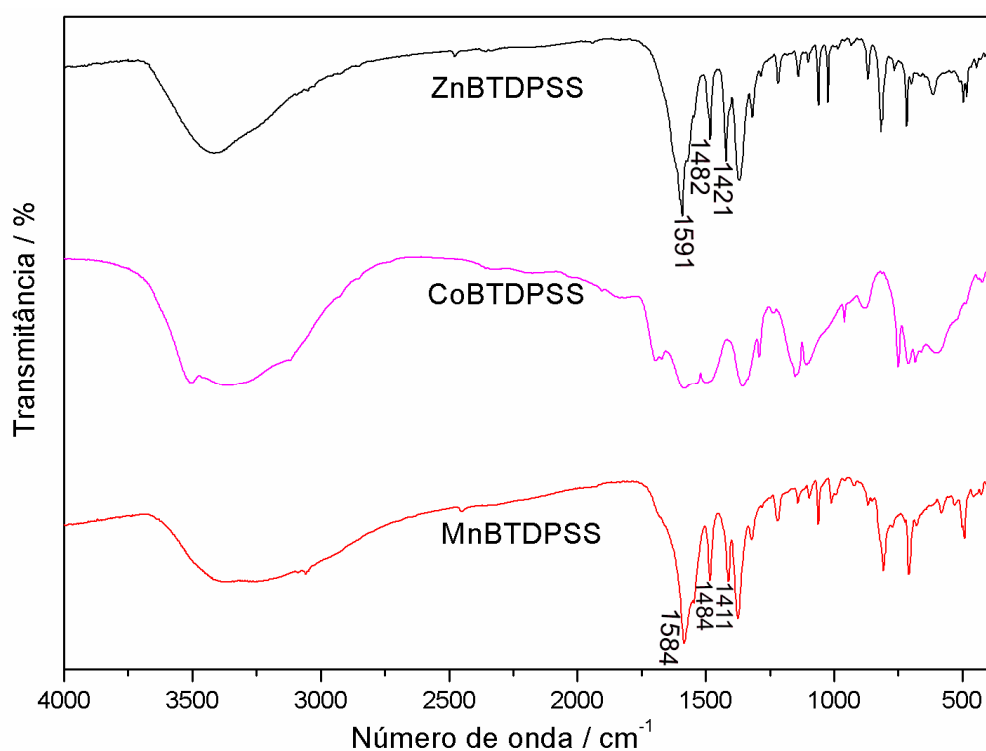


Figura 54 Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos **MBTDPSS**.

O aspecto mais interessante desta série **MBTDPSS** é que apenas nos espectros dos compostos de manganês e zinco são observadas bandas de absorção $\nu\text{C-C}/\text{C-N}$ referentes ao ligante nitrogenado DPSS. Estes modos são muito relevantes, pois eles podem fornecer informações importantes sobre os modos de coordenação desse ligante ao centro metálico (Marinho et al, 2009; Teles et al, 1999). O espectro de infravermelho do ligante DPSS livre apresenta quatro bandas fortes no intervalo entre 1570-1414 cm^{-1} , devido aos modos $\nu\text{C-C} / \text{C-N}$ dos anéis piridínicos. O aumento nos números de onda de absorção de 1570 e 1414 cm^{-1} para 1584 e 1484 cm^{-1} no composto **MnBTDPSS** e para

1598 cm⁻¹ e 1482 cm⁻¹ no composto **ZnBTDPSS** é atribuído à coordenação dos átomos de nitrogênio piridínicos aos respectivos centros metálicos.

Como nos espectros vibracionais do composto **CoBTDPSS** não há indícios das bandas características do ligantes DPSS, pode-se inferir que este ligante não está presente na estrutura deste referido composto. Por outro lado, nos espectros de espalhamento Raman todas as bandas relativas ao ligante BT estão presentes, inclusive, diferente dos outros compostos, uma banda em 1671 cm⁻¹ referente aos modos (ν C=O + δ CH). De acordo com esses dados e comparando os resultados do espectro Raman deste composto aos da literatura (Diniz et al, 2002; Diniz et al, 2005; Diniz et al, 2007), pode-se dizer que o ligante BT está parcialmente desprotonado nesta estrutura.

Tabela 17 Principais modos (em cm⁻¹) dos espectros vibracionais de absorção na região do IV e de espalhamento Raman.

Compostos	MnBTDPSS		CoBTDPSS		ZnBTDPSS	
	IV	R	IV	R	IV	R
ν (OH) _{água}	3353F	-	3505F	-	3416F	-
	-	-	3368F	-	-	-
ν (CH) _{arom}	3058F	3057m	3119o	-	3094f	-
	-	-	-	-	3050f	3068f
ν (C=O)+ δ (CH)	-	-	1694m	1671f	-	-
ν_{assi} (COO)	-	1614o	1618m	1602F	-	1639o
ν (CC) + ν (CN)	1584mF	1584F	-	-	1591mF	1598mF
	1484m	1485mf	-	-	1482m	1495f
	1411m	1434m	-	-	1421m	1421m
ν (C=C)+ δ (CH)	1546F	1550m	1559F	1547f	1555m	1547f
ν (C-O)	1374F	1375mf	-	-	1369F	1363f
ν_{sim} (COO)	1220f	1226m	1356F	1394F	1218m	1240m
δ (CH)	1141F	-	1152F	1157m	1139F	-
δ anel _{py}	1011f	1014mF	-	-	1024m	1035mF
δ COO	-	821m	-	-	-	829m
ν_{as} O...H...O	-	-	874f	869f	-	-
δ (ϕ)	709m	-	710F	-	716m	727m

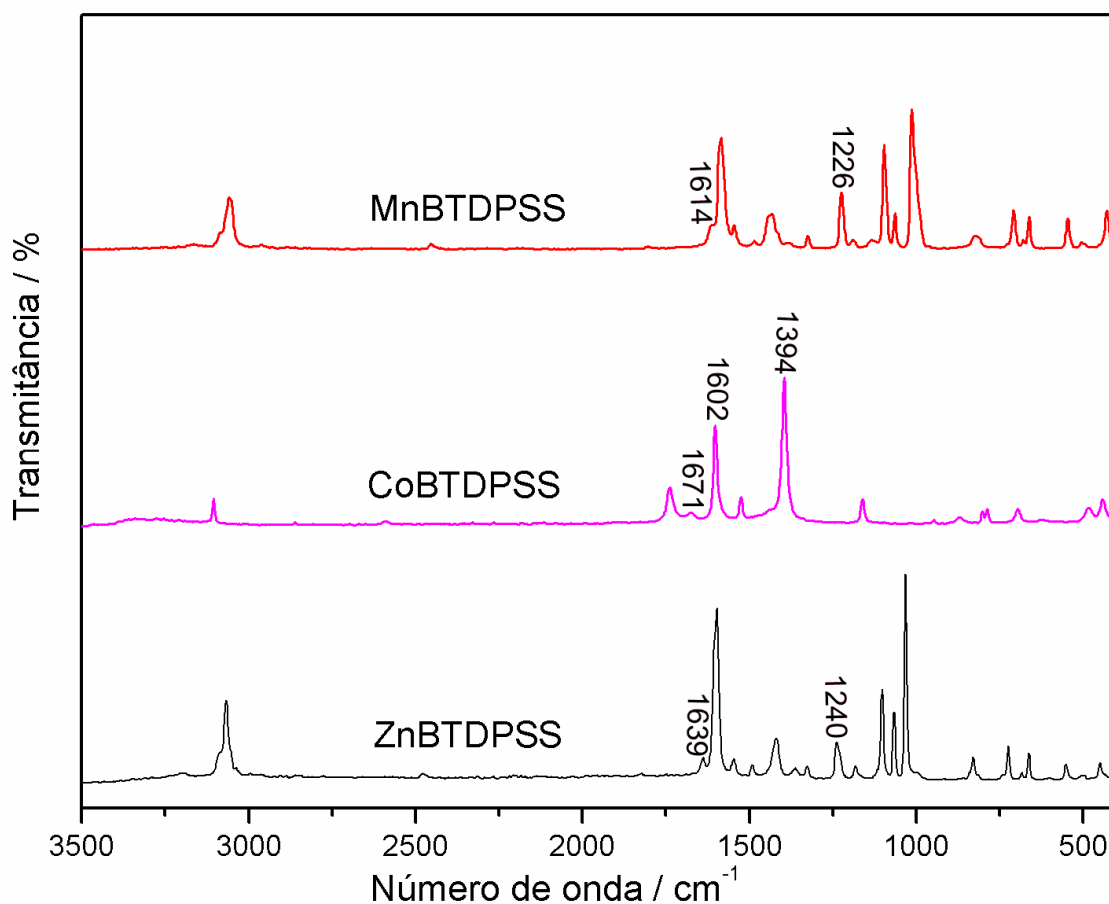


Figura 55 Espectros de espalhamento Raman da série **MBTDPSS**.

Os espectros de espalhamento Raman são muito importantes no que diz respeito à coordenação do ligante BT, bem como ao modo de coordenação deste ligante aos centros metálicos. Para isso, foi calculado o valor de $\Delta\nu$ para os três compostos **MnBTDPSS** (388 cm^{-1}), **CoBTDPSS** (208 cm^{-1}) e **ZnBTDPSS** (399 cm^{-1}), como os valores dos três são superiores ao sal de sódio do ligante BT, pode-se dizer que provavelmente o modo de coordenação do referido ligante ao centro metálico é monodentado.

2.3.4.3 Estrutura cristalina dos compostos **MBTDPSS**

Os modos de coordenação dos ligantes DPSS e BT foram confirmados pela determinação estrutural por difração de raios X de monocristal. A Tabela 18 mostra os parâmetros cristalográficos bem como as informações relativas à coleta de dados e refinamento da estrutura.

Tabela 18 Principais parâmetros cristalográficos e de refinamento dos compostos da série MBTDPSS.

Composto	MnBTDPSS	CoBTDPSS	ZnBTDPSS
Fórmula Molecular	$\{[\text{Mn}_2(\text{DPSS})_2(\text{BT})(\text{H}_2\text{O})_4].5(\text{H}_2\text{O})(\text{DPSS})\}_n$	$\{[\text{CoNa}_2(\text{H}_2\text{BT})_2(\text{H}_2\text{O})_8].2\text{H}_2\text{O}\}_n$	$\{[\text{Zn}(\text{DPSS})(\text{BT})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_5]\}_n$
Massa Molar / g mol ⁻¹	1183,11	789,33	500,81
Sistema Cristalino	triclínico	triclínico	triclínico
Grupo de espaço	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> / Å	10,8176 (3)	7,2868 (2)	9,041 (5)
<i>b</i> / Å	16,0870 (4)	10,3649 (3)	10,700(5)
<i>c</i> / Å	16,3957 (4)	10,7099 (3)	11,454 (5)
α / °	71,061 (2)	85,116 (2)	91,071(5)
β / °	72,267 (2)	70,123 (2)	106,691(5)
γ / °	70,750 (2)	77,030 (2)	105,935(5)
<i>V</i> / Å ³	2484,73(12)	741,26 (4)	1014,8 (9)
<i>Z</i>	2	1	2
Dimensão do cristal / mm ⁻¹	0,18x0,15x0,14	0,19x0,14x0,13	0,20x0,13x0,08
<i>d</i> _{calc} / g cm ⁻³	1,581	1,768	1,639
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ / cm ⁻¹	0,4200	0,7200	3,630
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{máx}	0,8834 / 0,9506	0,8889 / 0,9367	0,640 / 0,796
Reflexões medidas/únicas	31379 / 11195	9399 / 3378	5475 / 3148
Reflexões Observadas	6928	2680	2588
Nº de parâmetros refinados	762	280	258
<i>R</i> [<i>F</i> ₀ ² > 2σ(<i>F</i> ₀ ²)]	0,0484	0,0400	0,0525
w <i>R</i>	0,1062	0,0885	0,1346
<i>S</i>	1,033	1,019	1,076

2.3.4.1 Estrutura cristalina do **MnBTDPPS**

A Figura 56 mostra parte da estrutura cristalina do composto **MnBTDPPS** ilustrando os dois átomos de manganês cristalograficamente independentes. Ambos os metais estão envolvidos em geometria octaédrica distorcida, cujos núcleos MnN_2O_4 encontram-se num arranjo *cis*, o que é evidenciado pelas distâncias e ângulos de ligação apresentados na Tabela 19, onde pode-se constatar que as distâncias Mn-N são um pouco maiores do que as Mn-O.

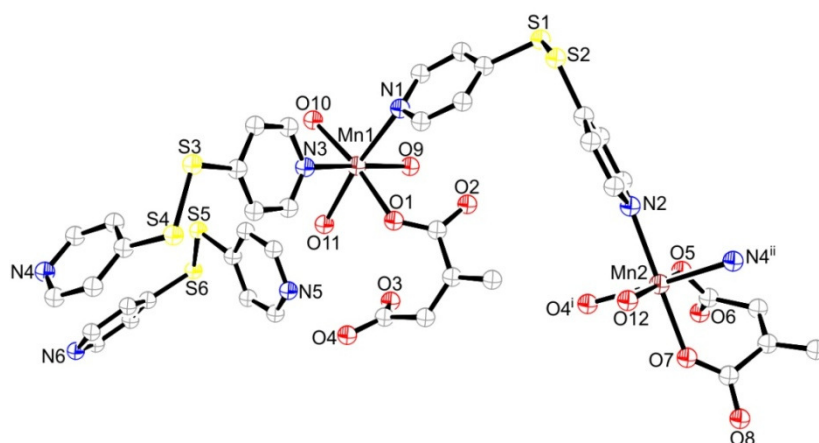


Figura 56 Visão da estrutura cristalina do composto **MBTDPPS**. [Códigos de simetria: $i(-x, 1-y, -z)$, $ii(x, 1+y, -1+z)$].

Tabela 19 Distâncias e ângulos de ligação do composto **MBTDPPS**.

Distâncias de ligação /Å					
Mn1-O1	2,118(2)	Mn1-O9	2,236(2)	Mn2-O12	2,199(2)
Mn1-O10	2,130(4)	Mn1-O11	2,188(3)	Mn2-N4	2,300(3)
Mn1-N1	2,312(3)	Mn1-N3	2,247(3)	Mn2-N2	2,272(3)
Mn2-O5	2,103(3)	Mn2-O7	2,152(2)	Mn2-O4	2,169(2)
Ângulos de ligação /°					
O1-Mn1-O9	83,00(9)	O1-Mn1-O10	171,39(14)	O1-Mn1-O11	87,67(13)
O1-Mn1-N1	91,99(10)	O1-Mn1-N3	87,66(11)	O9-Mn1-O10	88,64(14)
O9-Mn1-O11	86,83(12)	O9-Mn1-N1	172,46(11)	O9-Mn1-N3	95,66(11)
O10-Mn1-O11	93,95(16)	O10-Mn1-N1	96,53(14)	O10-Mn1-N3	91,12(15)
O11-Mn1-N1	87,34(12)	O11-Mn1-N3	174,40(12)	N1-Mn1-N3	89,74(11)
O5-Mn2-O7	88,32(11)	O5-Mn2-O12	174,34(10)	O5-Mn2-N2	88,94(12)
O5-Mn2-N4 ⁱ	96,59(11)	O4-Mn2-O5 ⁱⁱ	89,71(11)	O7-Mn2-O12	92,22(9)
O7-Mn2-N2	177,16(10)	O7-Mn2-N4 ⁱ	89,78(10)	O4-Mn2-O7 ⁱⁱ	92,86(10)
O12-Mn2-N2	90,43(11)	O12-Mn2-N4 ⁱ	89,04(10)	O4-Mn2-O12 ⁱⁱ	84,64(10)
N2-Mn2-N4 ⁱ	91,30(11)	O4-Mn2-N2 ⁱⁱ	86,36(11)	O4 ⁱⁱ -Mn2-N4 ⁱ	173,24(11)

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

O centro metálico Mn1 está coordenado a quatro átomos de oxigênio, sendo três provenientes de moléculas de água (O9, O10 e O11) e um do grupo carboxilato do ligante BT (O1) e a dois átomos de nitrogênio (N1 e N3) do ligante DPSS. O sítio de Mn2 coordena-se a um oxigênio de molécula de água (O12), três átomos de oxigênio de dois ligantes BT distintos (O5, O7 e O4ⁱ) e a dois átomos de nitrogênio (N2 e N4ⁱⁱ) do ligante DPSS. Há ainda um ligante DPSS que se encontra na rede, ou seja, ele não se coordena a nenhum sítio metálico.

Um ligante BT está tetra-coordenado através dos grupos carboxilato, cada um de forma monodentada, fazendo uma ponte entre quatro centros metálicos sendo dois Mn1 e dois Mn2, como pode ser visto na Figura 57a. Por outro lado, outro ligante BT realiza uma ponte entre dois sítios de Mn2. Nesse caso, dois átomos de oxigênio de grupos carboxilato vicinais se ligam ao mesmo metal formando um anel quelato de sete membros (Figura 57b). Este anel quelato já foi reportado em compostos na literatura, inclusive dos dois lados. Um exemplo foi publicado por Xia e colaboradores, denominado $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{bibzim})_4(1,2,4,5\text{-btec})]$; onde: $\text{H}_2\text{bibzim} = 2,2'$ -bibenzimidazol e $\text{btec} = 1,2,4,5$ -benzenotetracarboxilato (Xia et al, 2006), outro exemplo envolve o composto $[\text{Cd}_2(\text{btec})(\text{phen})_2]_n$; $\text{btec} = 1,2,4,5$ -benzenotetracarboxilato e $\text{phen} = 1,10$ -fenantrolina), porém neste caso os oxigênios livres dos carboxilatos se ligam a outros metais (J,-Y, Wu et al, 2006) de forma similar ao composto $\{[\text{Ni}_2(4,4'\text{-bpy})_2(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n, 2n\text{H}_2\text{O}\}$ (C,-D, Wu et al, 2002); onde $\text{btc} = 1,2,4,5$ -benzenotetracarboxilato e $4,4'$ -bpy = $4,4'$ -bipiridina.

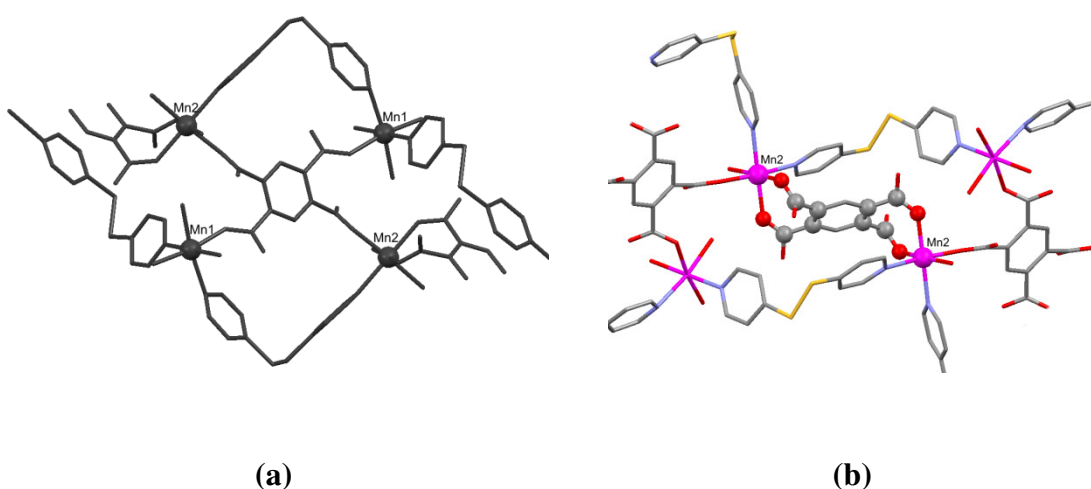


Figura 57 (a) Ligante BT tetra-coordenado entre quatro metais distintos e (b) Ligante BT coordenado entre dois sítios metálicos formando anel quelato de sete membros.

Os ligantes DPSS estão coordenados em ponte conectando os sítios metálicos Mn1 e Mn2, ambos os ligantes da cadeia apresentam-se na mesma forma enantiomérica, formando cadeias quirais do tipo -P-(M)-P-(M)-P- ou -M-(M)-M-(M)-M.

Estas conexões entre os metais e os ligantes BT e DPSS somados com as interações destas com os ligantes DPSS livres dão origem a uma grade bidimensional, com a formação de caminhos fechados, como pode ser visto na Figura 58. Os caminhos fechados que não estão preenchidos por ligantes BT contém dois ligantes DPSS estando um voltado para cima e o outro para baixo.

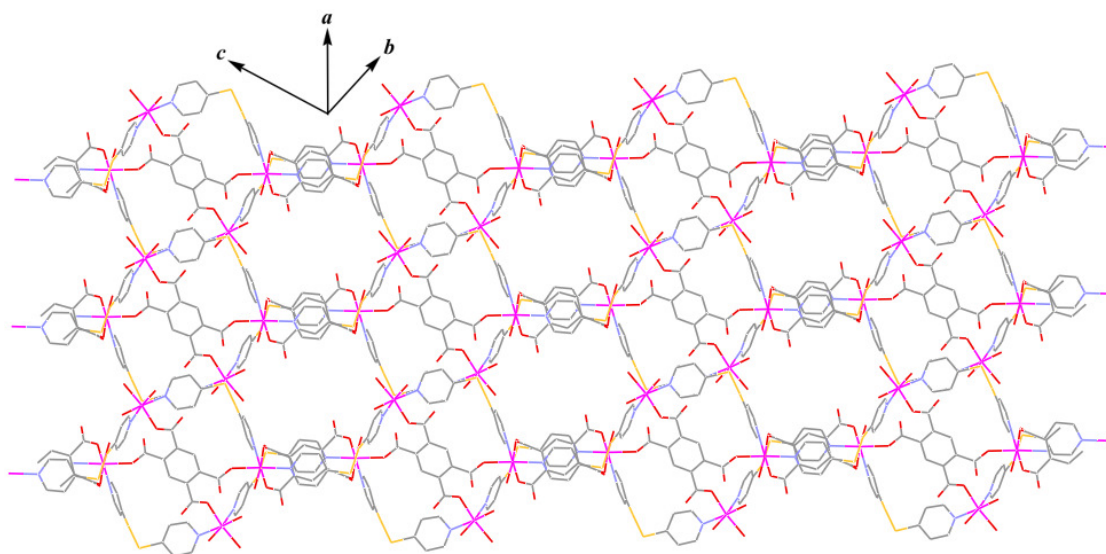


Figura 58 Arranjo bidimensional do composto **MnBTDPSS**.

Utilizando o pacote de programas TOPOS, calculou-se a topologia de rede deste composto sendo dada como binodal, 4,5-conectada, cujo símbolo de Schläfli é dado por $(3^4 4^2) (3^5 4^3 5^2)$, para Mn1 e Mn2 respectivamente. A Figura 59 mostra uma representação esquemática feita pelo próprio programa TOPOS, elucidando três caminhos fechados, o primeiro em azul composto por dois nós tetra e dois penta-conectados, o outro em vermelho contendo dois nós penta e um nó tetra-conectado e finalmente o terceiro em preto, formado por cinco nós, três 4-C e dois penta-conectados.

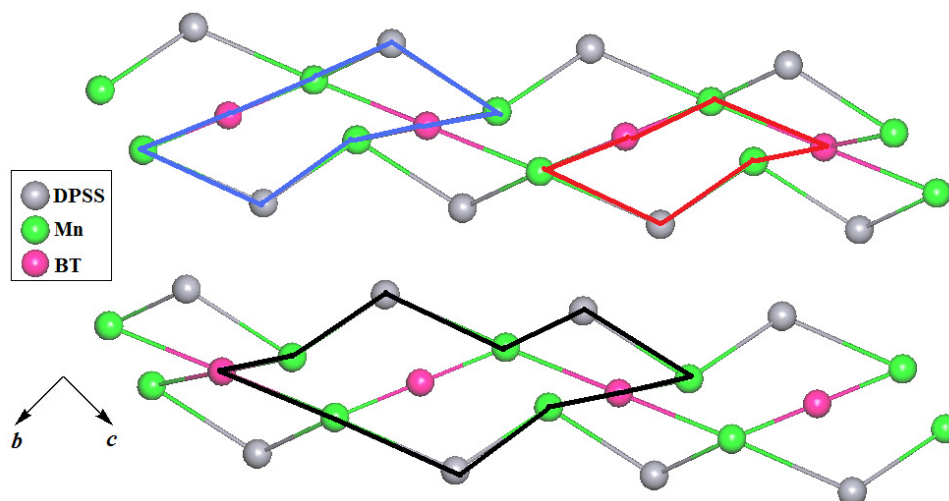


Figura 59 Visão esquemática TOPOS do arranjo bidimensional.

Estas folhas bidimensionais se conectam a folhas paralelas através de ligações de hidrogênio (Tabela 20) e do tipo C-H...S dando origem a um arranjo tridimensional ao longo do eixo cristalográfico \bar{a} , como pode ser visto na Figura 60.

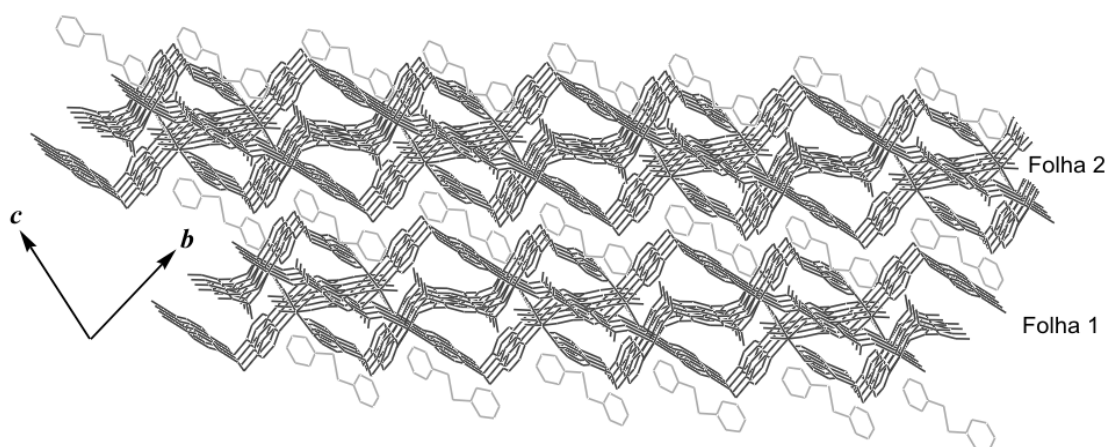


Figura 60 Arranjo tridimensional do composto **MnBTDPS** ao longo de eixo cristalográfico \bar{a} .

Tabela 20 Principais distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio presentes no composto **MnBTDPSS**.

$D \cdots A / \text{Å}$			
O9...O7 ⁱ	2,794(3)	O9...O3	2,954(4)
O10...O14 ⁱⁱ	2,750(8)	O10...O15 ⁱⁱ	2,776(7)
O10...O13 ⁱⁱ	2,757(6)	O11...O2 ⁱⁱ	2,710(5)
O12...O3 ⁱ	2,671(3)	O12...N5 ⁱⁱⁱ	2,777(4)
O13...O8 ^{iv}	2,760(5)	O14...O4 ⁱ	2,783(8)
O14...O5	2,844(6)	O16...O8 ^v	2,747(5)
O16...O17	2,918(8)		
$D-H \cdots A / ^\circ$			
O9-H9A...O7 ⁱ	160,00	O9-H9B...O3	168,00
O10-H10A...O14 ⁱⁱ	150,00	O10-H10A...O15 ⁱⁱ	103,00
O10-H10B...O13 ⁱⁱ	169,00	O11-H11B...O2 ⁱⁱ	165,00
O12-H12A...O3 ⁱ	167,00	O12-H12B...N5 ⁱⁱⁱ	176,00
O13-H13B...O8 ^{iv}	155,00	O14-H14A...O4 ⁱ	165,00
O14-H14B...O5	156,00	O16-H16A...O8 ^v	174,00
O16-H16B...O17	166,00		

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

2.3.4.2 Estrutura cristalina do **CoBTDPSS**

A Figura 61 apresenta a estrutura cristalina do composto **CoBTDPSS** elucidando as esferas de coordenação de dois sódios metálicos cristalograficamente dependentes, bem como um átomo de Co^{2+} . Os três metais formam arranjos octaédricos sendo quase perfeito para o metal Co^{2+} e distorcida para o Na^+ , cujas distâncias Na-O e Co-O estão listadas na Tabela 21.

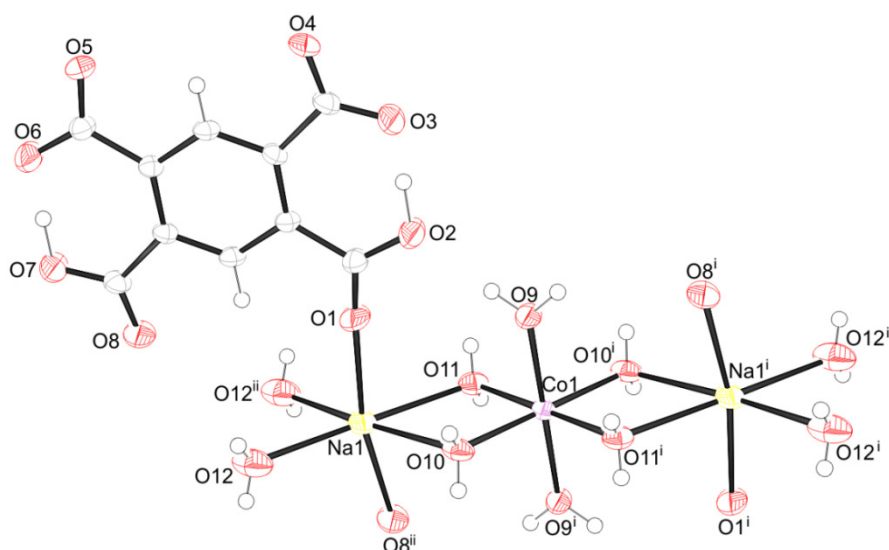


Figura 61 Fragmento da estrutura cristalina do composto **CoBTD PSS**, [Códigos de simetria: $i(-1-x, 2-y, 2-z)$, $ii(-x, 1-y, 2-z)$].

O sítio metálico de cobalto está coordenado a seis moléculas de água (O9, O9ⁱ, O10, O10ⁱ, O11, O11ⁱ) uma vez que o metal está localizado em uma posição especial (centro de inversão), os ângulos O-Co-O são exatamente iguais a 180°. Para os metais de sódio, a esfera de coordenação de forma similar, também contém seis átomos de oxigênio, porém quatro são de moléculas de água (O10, O11, O12, O12ⁱⁱ) e dois de grupos carboxilato do ligante H₂BT. Os átomos de oxigênio O10 e O11 de moléculas de água se coordenam simultaneamente aos metais de cobalto e sódio, agindo como ponte entre estes metais.

Tabela 21 Principais distâncias e ângulos de ligação para **CoBTD PSS**.

<i>Distâncias de ligação / Å</i>					
Co1-O9	2,0499(15)	Co1-O10	2,0953(17)	Co1-O11	2,1096(17)
Na1-O1	2,2664(17)	Na1-O10	2,578(2)	Na1-O11	2,4880(19)
Na1-O12	2,431(2)	Na1-O8 ⁱ	2,2711(17)	Na1-O12 ⁱ	2,552(3)
<i>Ângulos de Ligação / °</i>					
O9-Co1-O10	89,51(7)	O9-Co1-O11	89,64(8)	O9-Co1-O9 ⁱⁱ	180,00
O9-Co1-O10 ⁱⁱ	90,49(7)	O9-Co1-O11 ⁱⁱ	90,36(8)	O10-Co1-O11	84,85(8)
O10-Co1-O10 ⁱⁱ	180,00	O10-Co1-O11 ⁱⁱ	95,15(8)	O11-Co1-O11 ⁱⁱ	180,00
O1-Na1-O10	86,76(7)	O1-Na1-O11	84,53(7)	O1-Na1-O12	95,40(7)
O1-Na1-O8 ⁱ	167,78(8)	O1-Na1-O12 ⁱ	92,83(8)	O10-Na1-O11	68,08(6)
O10-Na1-O12	110,27(8)	O8 ⁱ -Na1-O10 ⁱ	86,16(7)	O10-Na1-O12 ⁱ	174,74(7)
O11-Na1-O12	178,35(8)	O8 ⁱ -Na1-O11	83,58(7)	O11-Na1-O12 ⁱ	106,66(7)
O8 ⁱ -Na1-O12	96,40(7)	O12-Na1-O12 ⁱ	74,99(8)	O8 ⁱ -Na1-O12 ⁱ	93,31(8)

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

Como havia sido previsto pelos dados da espectroscopia vibracional e pelos dados analíticos, pode-se constatar pelos dados da difração de raios X de monocristal a ausência do ligante nitrogenado DPSS na estrutura cristalina do composto **CoBTD PSS**.

Ao contrário de todos os compostos até agora discutidos, os ligantes carboxilato estão parcialmente desprotonados, estando na forma $(\text{H}_2\text{BT})^{2-}$. Eles encontram-se coordenados a dois sítios de sódio de modo bidentado, com distância $\text{Na}\cdots\text{Na}$ de $3,955(5)$ Å, como havia sido previsto pelos resultados da espectroscopia vibracional. Interessantemente esses ligantes H_2BT ligados em ponte ao centros de sódio se conectam através de ligantes *aqua* em ponte a centros metálicos de cobalto, formando uma cadeia unidimensional na direção do eixo cristalográfico \vec{b} , como mostrado na Figura 62. As distâncias $\text{Co}\cdots\text{Na}$ e $\text{Na}\cdots\text{Na}$ nesta cadeia 1D é de $11,253(4)$ e $3,651(3)$ Å respectivamente. Pode-se observar ainda, uma média ligação de hidrogênio intramolecular entre os ligantes H_2BT com uma molécula de água de hidratação ($\text{O}13$), cujas médias das distâncias $\text{O}13\cdots\text{O}3$ e $\text{O}13\cdots\text{O}6$ são de $2,755(3)$ e $2,775(3)$ Å, respectivamente, contribuindo para indistinguibilidade dos grupos COO^- e COOH (Karanovic et al, 1999).

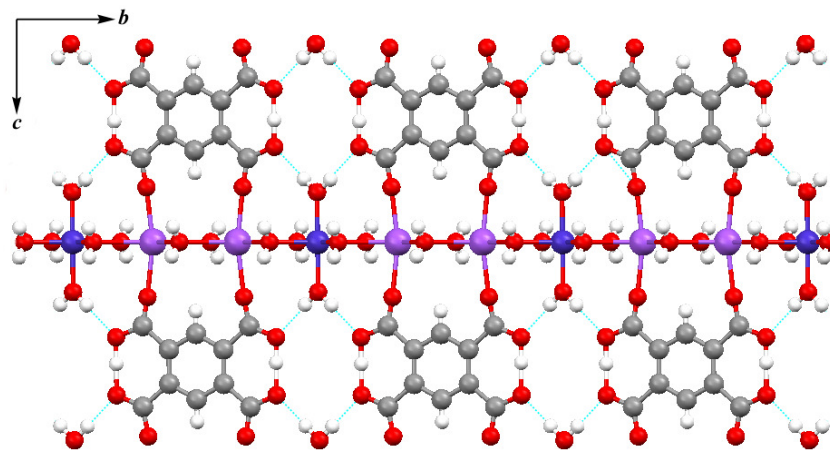


Figura 62 Visão ao longo do eixo cristalográfico \vec{a} .

Tabela 22 Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do composto **CoBTD PSS**.

D...A / Å			
O2...O3	2,383(2)	O6...O7	2,381(2)
O9...O2	2,773(3)	O9...O7 ⁱ	2,752(3)
O10...O4 ⁱⁱ	2,727(2)	O10...O5 ⁱⁱⁱ	2,745(2)
O11...O13 ^{iv}	2,723(3)	O11...O13 ^v	2,710(3)
O12...O5 ⁱⁱ	2,830(3)	O12...O4 ⁱⁱⁱ	2,852(3)
O13...O3 ^{vi}	2,755(3)	O13...O6	2,775(3)
D-H...A / °			
O2-H3A...O3	175,00(5)	O6-H7A...O7	178,00(5)
O9-H9A...O2	174,00(4)	O9-H9B...O7 ⁱ	172,00(3)
O10-H10A...O4 ⁱⁱ	172,00(3)	O10-H10B...O5 ⁱⁱⁱ	171,00(3)
O11-H11A...O13 ^{iv}	171,00(3)	O11-H11B...O13 ^v	168,00(3)
O12-H12A...O5 ⁱⁱ	176,00(3)	O12-H12B...O4 ⁱⁱⁱ	168,00(3)
O13-H13A...O3 ^{vi}	179,00(5)	O13-H13B...O6	177,00(5)

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

É notório que as cadeias adjacentes estão dispostas de forma paralela. Logo, a conexão intercadeias é conseguida através de um complexo de ligações de hidrogênio intermoleculares entre ligantes *aqua*, moléculas de água de cristalização e grupos carboxilatos, que conectam essas cadeias em um arranjo tridimensional, como mostra a Figura 63, cujos contatos O...O na faixa 2,381 (2) ± 2,852 (3) Å e ângulos O...H-O que variam de 168 (3) a 179 (5)°.

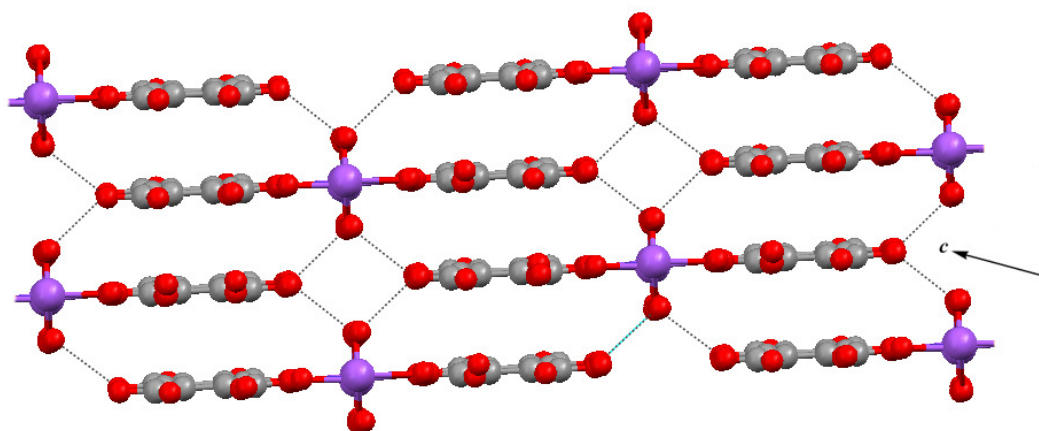


Figura 63 Arranjo tridimensional do composto **CoBTD PSS**.

Não obstante a presença de ligações de hidrogênio intra e inter-cadeia, pode-se observar interações do tipo empacotamento π através da distância centróide-centróide entre anéis aromáticos de ligantes BT cujo valor é de aproximadamente 3,646 (3) Å.

Compostos similares, mas não isoestruturais a estes, já foram reportados na literatura para os metais manganês e níquel (Fabelo et al, 2006), cobre (Du et al, 2008) e zinco (C.-D. Wu et al, 2001).

2.3.4.3 Estrutura Cristalina do **ZnBTDPS**

O composto **ZnBTDPS** teve sua estrutura revelada pela medida de difração de raios X de monocristal. A Figura 64 mostra o fragmento desta estrutura, onde se pode observar a presença de um átomo de zinco metálico cuja esfera de coordenação possui dois átomos de oxigênio, sendo ambos provenientes do ligante BT (O1 e O3ⁱⁱ) e dois átomos de nitrogênio do ligante DPSS (N1 e N2). O sítio metálico Zn²⁺ coordena-se numa geometria tetraédrica distorcida, como pode ser verificado pelas distâncias e ângulos de ligação na Tabela 23.

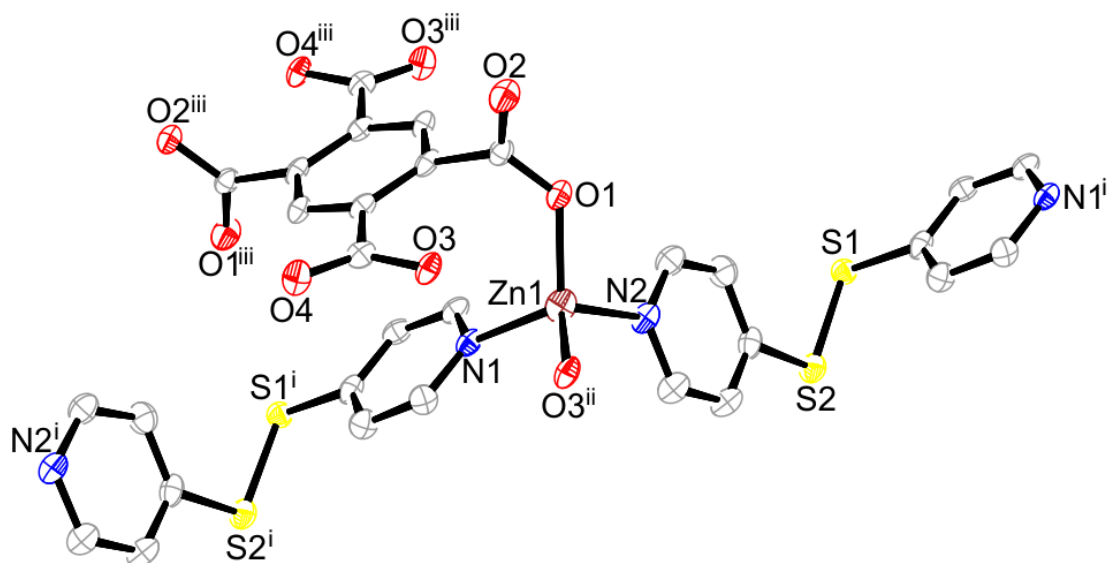


Figura 64 Visão da estrutura cristalina do composto **ZnBTDPS**, [Códigos de simetria: $i(x, 1+y, z)$, $ii(1-x, -y, 1-z)$ e $iii(-x, -y, 1-z)$].

Tabela 23 Principais distâncias e ângulos de ligação do composto **ZnBTDPSS**.

<i>Distâncias de ligação / Å</i>			
Zn1-O1	1,932(4)	Zn1-O3	1,942(4)
Zn1-N1	2,025(5)	Zn1-N2 ⁱ	2,030(4)
<i>Ângulos de ligação / °</i>			
O1-Zn1-O3	116,10(15)	O1-Zn1-N1	112,94(17)
O1-Zn1-N2 ⁱ	103,26(16)	O3-Zn1-N1	106,14(16)
O3-Zn1-N2 ⁱ	116,30(17)	N1-Zn1-N2 ⁱ	101,33(18)

Código de simetria: i(x, 1+y, z).

Observando a Tabela 23 pode-se observar que as distâncias de ligação Zn-N são levemente maiores que as Zn-O.

De forma muito similar ao composto **ZnBTDPSS** anteriormente discutido, o ligante carboxilato BT está tetra-coordenado a quatro átomos de Zn⁺², de modo monodentado, formando um anel de quatorze membros, entre dois carboxilatos e dois metais, como pode ser visto na Figura 65.

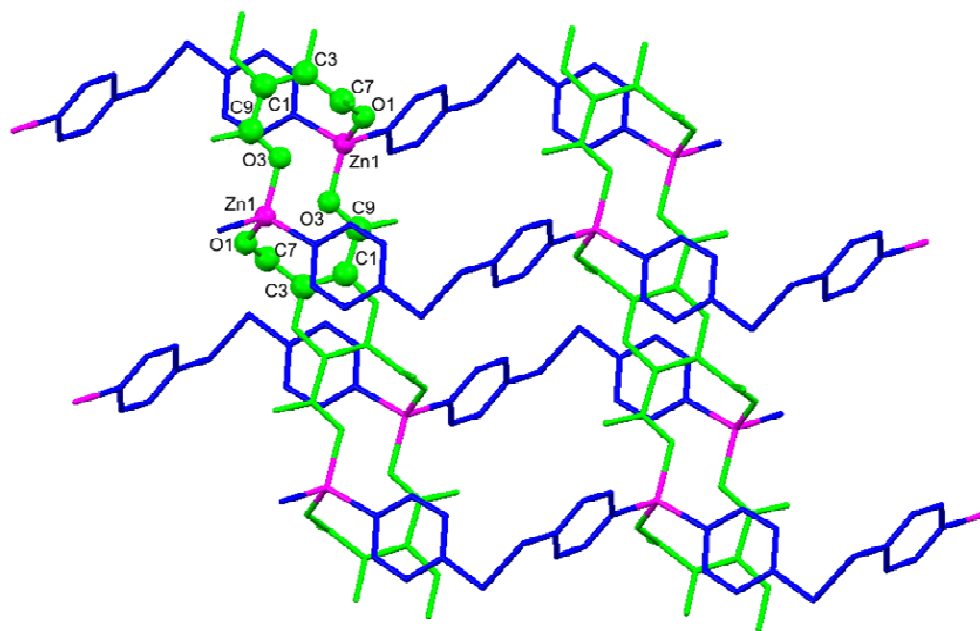


Figura 65 Anel de quatorze membros formado entre ligantes BT e metais de zinco.

O ligante DPSS age no modo de coordenação bidentado conectando os centros metálicos, de forma similar ao composto **MnBTDPSS** esses ligantes apresentam apenas uma das formas enantioméricas, formando cadeias quirais -P-(M)-P-(M)-P- ou -M-(M)-

M-(M)-M- que se estendem ao longo do eixo cristalográfico \vec{b} . Estas conexões de ambos os ligantes geram uma rede bidimensional como pode ser visto na Figura 66.

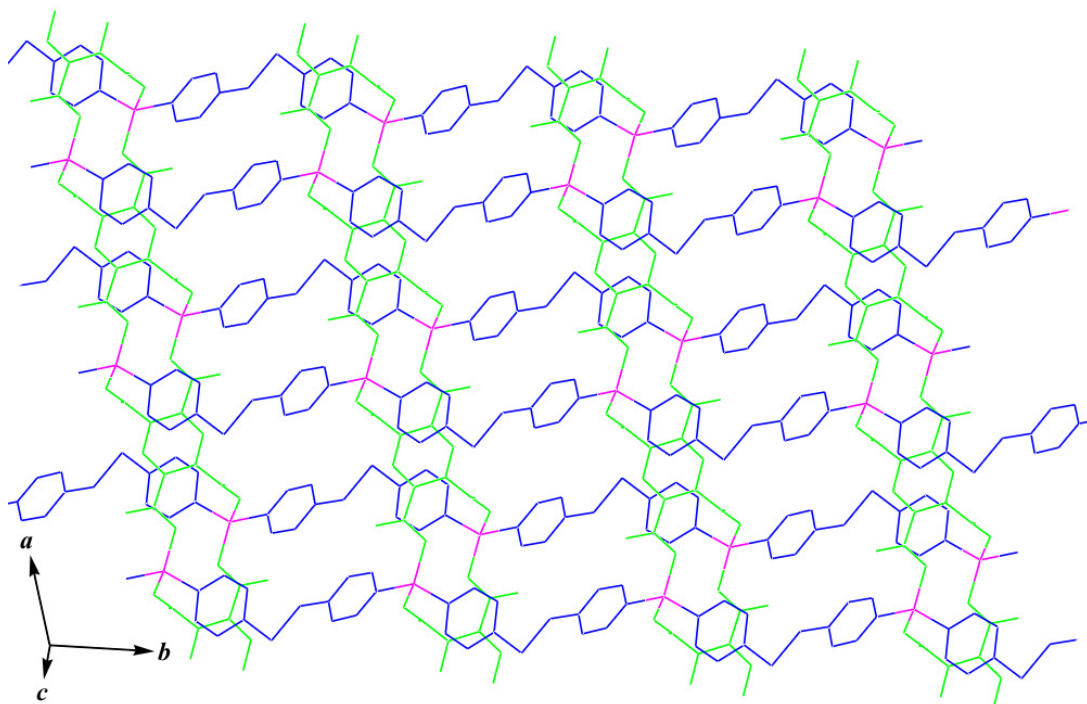


Figura 66 Arranjo bidimensional do composto **ZnBTD PSS**.

Considerando os sítios de zinco como nós dos caminhos fechados, o programa TOPOS nos informou que esta rede é uninodal, 7-conectada cuja topologia de rede é $(3^6 4^{14} 6)$. Essas folhas bidimensionais interagem com folhas adjacentes através de ligações de hidrogênio entre átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos com átomos de oxigênio de moléculas de água de hidratação (Tabela 24) resultando em um arranjo tridimensional, como mostrado na Figura 67.

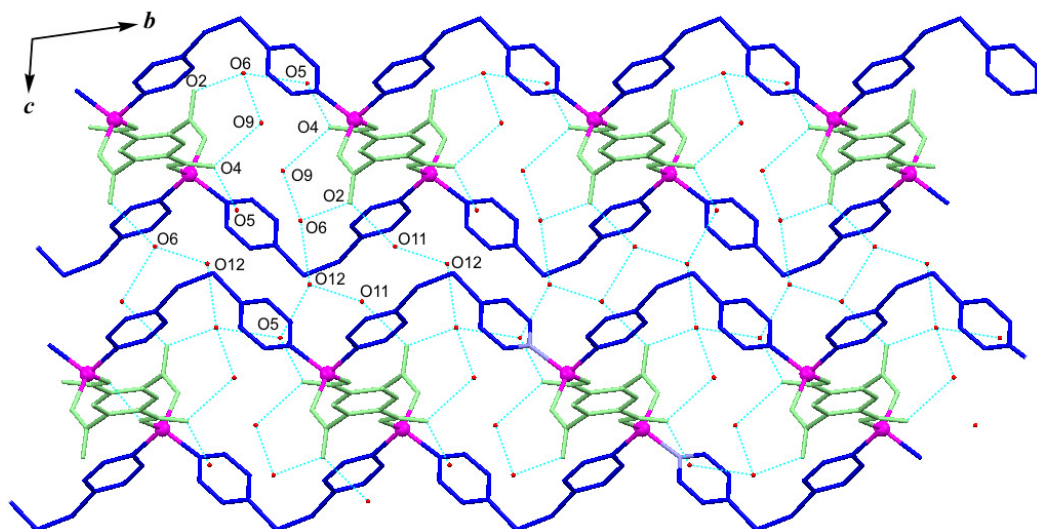


Figura 67 Visão ao longo de \vec{a} do arranjo tridimensional do composto **ZnBTDPPS**.

Tabela 24 Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio responsáveis pela extensão da rede polimérica do composto **ZnBTDPPS**.

D...A / Å			
O5...O4 ⁱ	2,921(6)	O5...O12	2,814(8)
O6...O2 ⁱⁱ	2,867(7)	O6...O5	2,828(7)
O9...O6	2,917(12)	O11...O2 ⁱⁱⁱ	2,796(7)
O11...O11 ^{iv}	2,754(7)	O12...O11	2,711(10)
O12...O6 ^v	2,799(8)		
D-H...A / °			
O5-H5A...O4 ⁱ	160,00	O5-H5B...O12	148,00
O6-H6A...O2 ⁱⁱ	172,00	O6-H6B...O5	140,00
O9-H9A...O6	123,00	O11-H11A...O2 ⁱⁱⁱ	158,00
O11-H11B...O11 ^{iv}	131,00	O12-H12A...O11	172,00
O12-H12B...O6 ^v	171,00		

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

2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reação entre o ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (H_4BT), metais da primeira série de transição, mais especificamente, Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} na presença de co-ligantes N-doadores tais como o 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP), o sulfeto de di(4-piridila)(4-DPS) e o dissulfeto de di(4-piridila) (4-DPSS), originaram onze novos polímeros de coordenação, nomeados: **MnBTBPP**, **CoBTBPP**, **CuBTBPP**, **ZnBTBPP**, **MnBTDPS**, **CoBTDPS**, **CuBTDPS**, **ZnBTDPS**, **MnBTDPS**, **CoBTDPS** e **ZnBTDPS**.

Todos estes compostos foram caracterizados por uma combinação de técnicas analíticas e espectroscópicas e métodos cristalográficos. De acordo com os resultados das análises térmicas, todos os compostos apresentam moléculas de água coordenadas e de rede em suas estruturas.

Os resultados das análises de espectroscopia vibracional tanto de absorção na região do infravermelho quanto de espalhamento Raman foram importantes para indicar o modo de coordenação dos ligantes bem como a presença destes nos compostos. Todos os compostos apresentaram o ligante BT estando este coordenado de modo monodentado. Em todos os compostos contendo o ligante nitrogenado BPP, este ligante coordenou-se de modo bidentado em ponte, e no composto **MnBTBPP** além deste modo de coordenação havia ainda um átomo de nitrogênio do ligante BPP pendente, ou seja, coordenado ao metal de modo monodentado. Nos demais compostos, ligantes nitrogenados DPS e DPSS agiram apenas de modo bidentado em ponte. O único composto que não apresentou ligante nitrogenado foi o **CoBTDPS**, o que já havia sido previsto pelos dados analíticos e espectroscópicos.

Todos os compostos, com exceção do **ZnBTBPP** tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal. De acordo com os dados cristalográficos, os compostos **MnBTDPS** e **CoBTDPS** são isomorfos. Já os compostos **ZnBTDPS** e **ZnBTDPS** são muito semelhantes apresentando inclusive a mesma topologia de rede. Esses compostos apresentaram anéis formados por átomos de Zn^{2+} e ligantes BT, sendo ambos de quatorze membros mesmo utilizando diferentes ligantes nitrogenados (DPS e DPSS).

Em todos os compostos contendo os metais manganês e cobalto (**MnBTBPP**, **CoBTBPP**, **MnBTDPS**, **CoBTDPS**, **MnBTDPS** e **CoBTDPS**) os sítios metálicos encontram-se em uma geometria octaédrica, já os de zinco (**ZnBTDPS** e **ZnBTDPS**)

foram envolvidos em geometria tetraédrica e finalmente os de cobre coordenaram-se nas geometrias quadrática plana e pirâmide de base quadrada, no **CuBTBPP** e ambos na geometria pirâmide de base quadrada, no composto **CuBTDPS**, como era de se esperar de acordo com as geometrias preferenciais dos respectivos metais.

Em todos os casos, o ligante BT encontra-se totalmente desprotonado, com exceção do composto **CoBTDPS** que encontra-se duplamente desprotonado, e está coordenado aos centros metálicos em ponte estendendo as redes poliméricas assim como os ligantes nitrogenados. Os grupos carboxilatos do ligante BT em todos os compostos agem no modo de coordenação monodentado confirmando os dados dos espectros vibracionais através do valor de $\Delta\nu$. O ligante BT no composto **MnBTDPS** se coordena de duas formas, a primeira ele está tetra-monodentado a quatro metais distintos e a segunda formando dois anéis de sete membros entre dois metais, este modo *syn-anti*-(μ -bis(bidentado)), já foi observado na literatura, porém, não com dois ligantes BT ligados de formas distintas, como no caso do composto citado.

Comparando as estruturas cristalinas dos complexos pode-se perceber que o ligante nitrogenado influencia a dimensionalidade das cadeias poliméricas o que se deve a diferente flexibilidade dos ligantes N-doadores utilizados nas sínteses. Para tanto se percebe que como o ligante nitrogenado BPP é mais flexível, devido à presença do grupo propil entre os anéis piridínicos, bem como o ligante DPSS devido ao seu espaçador S-S, as redes poliméricas por eles originadas apresentam alta dimensionalidade quando comparada às redes dos compostos formados pelos ligantes DPS.

Finalmente nas cadeias dos compostos **MnBTDPS** e **ZnBTDPS**, os ligantes DPSS apresentam-se na forma enantiomérica M/M, podendo ser ambas classificadas como quirais.

3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS CONTENDO O ÍON 4-SULFOBENZOATO

3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A presente seção envolve estudos de síntese e caracterização de oito complexos sendo sete inéditos, denominados: **MnSFBPP**, **CoSFBPP**, **CuSFBPP**, **ZnSFBPP**, **CoSFDPS**, **CuSFDPS**, **ZnSFDPS** e **ZnSFDPSS**, onde SF representa o ligante carboxilato p-sulfobenzoato e BPP, DPS e DPSS são os ligantes nitrogenados 1,3-bis(4-piridil)propano, sulfeto de di(4-piridila) e dissulfeto de di(4-piridila), respectivamente.

Inicialmente, a parte experimental apresentada na seção **3.2.1**, relaciona-se à síntese dos complexos de coordenação envolvendo os ligantes SF e BPP, e os cloretos metálicos de Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Posteriormente, em **3.2.2** descreve-se a síntese dos polímeros de coordenação contendo os ligantes SF e DPS e os metais Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Finalmente, a seção **3.2.3** expõe a síntese utilizando os ligantes orgânicos SF e DPSS e o metal Zn^{2+} .

Uma variedade de técnicas analíticas e espectroscópicas foi empregada na caracterização desses complexos, tais como análise elementar (CHN), análise térmica (TG e DTA) e espectroscopia vibracional (IV e Raman). Adicionalmente todos os compostos tiveram suas estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X de monocristal. Na seção **3.3** apresenta-se uma ampla discussão dos resultados obtidos e finalmente, a seção **3.4** encerra este capítulo apresentando uma conclusão geral sobre o trabalho envolvendo o ligante SF e os ligantes nitrogenados supracitados.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado BPP

Em geral, uma solução aquosa do sal-ácido hidrogeno sulfobenzoato de potássio (KHSF) (70,0 mg, 0,29 mmol) foi adicionada a uma solução aquosa do ligante nitrogenado BPP (0,29 mmol). Posteriormente, uma solução aquosa do cloreto metálico hidratado apropriado (0,29 mmol em 10 mL de água) foi adicionada por difusão lenta. Esta mistura foi mantida à temperatura ambiente e as soluções resultantes foram armazenadas. Após alguns dias, em todos os casos, foi observada a formação de monocristais que foram coletados e analisados por técnicas analíticas e espectroscópicas e ainda por difração de raios X de monocristal.

3.2.1.1 Síntese do *MnSF BPP*

Foram obtidos monocristais cor palha.

Rendimento: 42 %.

Análise Elementar: Experimental: C, 62,10; H, 5,85; N, 10,93 %

Calculado: C, 61,90; H, 6,08; N, 11,11 % para $\text{MnC}_{39}\text{O}_2\text{H}_{46}\text{N}_6\text{Cl}_2$

IV (KBr, cm^{-1}): 3525(m), 3386(m), 3027(m), 2924(m), 2863(m), 1650(m), 1608 (mF), 1556(m), 1501(m), 1464(f), 1425(F), 1356(f), 1222(F), 1072(m), 1010(F), 811(F), 804(F).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3025(f), 2926(f), 2865(f), 1612(mF), 1559(f), 1499(f), 1442(m), 1352(f), 1222(F), 1072(m), 1012(mF), 818(m).

3.2.1.2 Síntese do *CoSF BPP*

Foram obtidos monocristais rosa.

Rendimento: 42 %.

Análise Elementar: Experimental: C, 55,00; H, 6,00; N, 8,13 %

Calculado: C, 53,73; H, 5,74; N, 7,59 % para $\text{Co}_2\text{C}_{66}\text{O}_{19}\text{H}_{84}\text{N}_8\text{S}_2$

IV (KBr, cm^{-1}): 2946(m), 2863(m) 1613(F), 1555(m), 1507(f), 1458(f), 1427(m), 1394(m), 1229(o), 1214(m), 1193(m), 1115(m), 1034(m), 1010(m), 814(m), 636 (f).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3075(F), 2926(F), 2859(m), 1613(F), 1601(m), 1559(f), 1443(f), 1404(f), 1351(f), 1294(f), 1234(o), 1217(m), 1187(m), 1118(m), 1070(m), 1020(F), 799(m), 668(m).

3.2.1.3 Síntese do *CuSFBPP*

Foram obtidos monocristais azuis.

Rendimento: 24 %.

Análise Elementar: Experimental: C, 50,84; H, 4,31; N, 5,99 %

Calculado: C, 49,94; H, 4,40; N, 5,82 % para $\text{CuC}_{20}\text{O}_6\text{H}_{21}\text{N}_2\text{S}$

IV (KBr, cm^{-1}): 3432(F), 3102(o), 2934(f), 2865(f), 1616(F), 1557(F), 1506(m), 1431(F), 1382(F), 1225(F), 1188(F), 1146(f), 1116(F), 1098(o), 1069(m), 1034(F), 1010(F), 783(m), 739(F).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3063(F), 2926(F), 2901(F), 2865(o), 1620(o), 1595(F), 1558(f), 1503(f), 1449(f), 1434(f), 1397(o), 1383(m), 1298(f), 1205(m), 1169(f), 1117(m), 1036(m), 1012(m), 993(o), 846(m), 800(m), 668(m), 634(m)

3.2.1.4 Síntese do *ZnSFBPP*

Houve a formação de monocristais incolores.

Rendimento: 36 %.

Análise Elementar: Experimental: C, 41,50; H, 5,26; N, 4,87 %

Calculado: C, 41,35; H, 5,38; N, 4,82 %; para $\text{Zn}_2\text{C}_{40}\text{O}_{23}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{S}_2$

IV (KBr, cm^{-1}): 3428(F), 3038(f), 2952(f), 2931(f), 2858(f), 1619(F), 1601(o), 1560(m), 1508(f), 1457(f), 1433(m), 1411(m), 1395(m), 1227(F), 1197(F), 1145(f), 1119(m), 1071(f), 1032(F), 1011(F), 822(m), 741(m), 640(m).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3075(F), 3013(mf), 2914(m), 1621(F), 1599(mF), 1561(f), 1508(f), 1492(f), 1438(m), 1389(F), 1333(f), 1302(f), 1216(F), 1175(f), 1118(F), 1074(m), 1033(F), 852(F), 741(m), 669(m), 631(m).

3.2.2 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPS

Uma solução aquosa do sal-ácido hidrogeno sulfobenzoato de potássio (KHSF) (70,0 mg, 0,29 mmol) foi neutralizada pela adição de Na_2CO_3 sólido (0,29 mmol) e

agitada por 30 min. Então, uma solução aquosa do ligante nitrogenado DPS (0,29 mmol) foi adicionada. Posteriormente, uma solução aquosa do cloreto metálico hidratado apropriado (0,29 mmol em 10 mL de água) foi adicionada por uma lenta difusão. Esta mistura foi mantida à temperatura ambiente e as soluções resultantes foram armazenadas. Todos os compostos foram analisados pelas técnicas de espectroscopia vibracional (Raman e IV), análise térmica (TG e DTA), análise elementar bem como medidas de difração de raios X de monocristal.

3.2.2.1 Síntese do *CoSFDPs*

Nesta síntese não foi adicionado Na_2CO_3 para neutralizar o ácido. Após a adição do metal houve a formação de um precipitado rosa, o qual foi solubilizado pela adição de uma mistura de éter / metanol. Após alguns dias, houve a formação de monocristais rosa que foram filtrados e isolados.

Rendimento: 57 %.

Análise Elementar: Experimental: C, 36,82; H, 4,46; N, 4,33 %

Calculado: C, 36,11; H, 4,63; N, 4,95 % para $\text{Co}_2\text{C}_{34}\text{O}_{23}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{S}_4$

IV (KBr, cm^{-1}): 3090(mf), 1642(mf), 1602(o), 1589(F), 1542(m), 1486(m), 1416(m), 1394(m), 1234(m), 1184(m), 1115(m), 1063(m), 1031(m), 1007(m), 828(m), 722(m).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3069(F), 3036(o), 1596(F), 1594(F), 1551(mf), 1490(f), 1388(f), 1328(f), 1223(f), 1119(F), 1063(m), 1014(mF).

3.2.2.2 Síntese do *CuSFDPs*

Houve a formação de um precipitado azul que foi recristalizado em DMF. Após alguns dias monocristais azuis.

Rendimento: 46 %.

Análise Elementar: Experimental: C, 41,71; H, 3,49; N, 6,47 %

Calculado: C, 43,34; H, 4,31; N, 7,49 % para $\text{CuC}_{27}\text{O}_{11}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{S}_3$

IV (KBr, cm^{-1}): 3092(f), 2924(f), 2853(f), 1638(o), 1592(F), 1548(m), 1484(m), 1415(m), 1378(m), 1318(mf), 1219(F), 1183(F), 1143(f), 1114(m), 1060(m), 1034(m), 1007(m), 842(m), 828(m), 726(F).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3075(F), 1614(o), 1591(F), 1546(mf), 1490(mf), 1384(mf), 1234(f), 1223(f), 1181(mf), 1120(F), 1063(m), 1031(F), 841(mf), 740(m), 724(m), 660(m).

3.2.2.3 Síntese do *ZnSFDPs*

Após uma semana, houve a formação de monocristais incolores que foram filtrados.

Rendimento: 39 %.

Análise Elementar: Experimental: C, 40,17; H, 3,49; N, 5,45 %

Calculado: C, 40,13; H, 3,76; N, 5,51 %; para $\text{ZnC}_{17}\text{O}_8\text{H}_{19}\text{N}_2\text{S}_2$

IV (KBr, cm^{-1}): 3425(F), 3257(F), 3075(f), 3048(f), 2925(f), 1647(f), 1605(F), 1594(F), 1540(m), 1486(m), 1425(F), 1414(o), 1229(F), 1208(F), 1187(F), 1119(m), 1032(m), 1063(m), 1006(m), 728(F).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3096(m), 3082(m), 1602(mF), 1548(mf), 1493(m), 1428(m), 1233(m), 1119(mF), 1062(m), 1028(mF), 872(m), 662(m).

3.2.3 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPSS

O sal-ácido hidrogeno sulfobenzoato de potássio (KHSF) (70,0 mg, 0,29 mmol) foi solubilizado em DMF e adicionado ao ligante nitrogenado DPSS (0,29 mmol) também solubilizado em DMF. Posteriormente, uma solução aquosa do cloreto metálico hidratado apropriado (0,29 mmol em 10 ml de água) foi adicionada por uma lenta difusão. Esta mistura foi mantida à temperatura ambiente e as soluções resultantes foram armazenadas. Os produtos finais foram analisados por técnicas analíticas e espectroscópicas e ainda por difração de raios X de monocristal.

3.2.3.1 Síntese do *CoSFDPS*

Após a adição do metal houve a formação de um precipitado rosa.

Rendimento: 57 %.

Análise Elementar: Experimental: C, 40,92; H, 3,94; N, 5,76 %

Calculado: C, 39,61; H, 3,13; N, 5,43 % para $\text{CoC}_{17}\text{O}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_3$

IV (KBr, cm^{-1}): 3333(m), 3063(m), 1715(m), 1589(mF), 1546(m), 1484(m), 1416(F), 1396(f), 1380(m), 1317(mf), 1222(F), 1179(F), 1118(m), 1035(F), 1009(F), 817(m), 811(m) 714(F).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3087(o), 3063(F), 3055(o), 1605(o), 1582(F), 1545(mf), 1476(mf), 1409(mf), 1314(f), 1227(m), 1211(m), 1139(m), 1095(F), 1059(F), 1017(F).

3.2.3.2 Síntese do ZnSFD PSS

Houve a formação de um precipitado branco que foi filtrado. Após algumas semanas foram isolados cristais incolores.

Rendimento: 41 %.

Análise Elementar: Experimental: C, 40,90; H, 3,68; N, 6,52 %

Calculado: C, 40,67; H, 3,92; N, 7,03 % para $\text{ZnC}_{27}\text{O}_{10}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{S}_5$

IV (KBr, cm^{-1}): 3426(F), 3050(mf), 1615(F), 1600(F), 1591(F), 1568(F), 1545(m), 1482(F), 1411(F), 1318(m), 1229(F), 1220(m), 1184(m), 1119(m), 1061(m), 1011(m), 812(F), 816(F), 716(F).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3086(F), 3066(F), 1596(F), 1589(F), 1544(mf), 1491(mf), 1327(f), 1229(m), 1100(m), 1066(m), 1023(mF), 979(m).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado BPP

Para os quatro compostos, os resultados microanalíticos apresentados na seção **3.2.1** sugerem uma estequiometria de (1:2:3)/(Mn²⁺:Cl:BPP), (1:2:1)/(Co²⁺:SF:BPP) e (1:1:1)/(Cu²⁺ ou Zn²⁺:SF:BPP). Todas as análises realizadas para os compostos dessa série estão descritas a seguir.

3.3.1.1 Análise Térmica dos compostos **MSFBPP**

As curvas termogravimétricas para os compostos **MSFBPP** são apresentadas na Figura 68. Nas curvas dos quatro compostos observa-se uma primeira perda de massa na faixa de temperatura de (30-100 °C) associada à saída de moléculas de água. Para os compostos **MnSFBBP** e **CuSFBBP** essa porcentagem é condizente com a perda de um mol de água (obs.: 2,50 %, calc.: 3,38 %); (obs.: 3,61 %, calc.: 3,74 %), respectivamente para manganês e cobre; para o **CoSFBBP** corresponde a nove moles de água (obs.: 11,577 %, calc.: 10,99 %) e para o **ZnSFBBP** esse valor é atribuído a saída de doze moles de água (obs.: 18,01 %, calc.: 17,69 %). A partir da temperatura de desidratação, as perdas de massa continuam em várias etapas consecutivas, as quais correspondem a termo-decomposição dos ligantes orgânicos presentes nestes compostos.

Acima de 750 °C os resíduos finais podem ser atribuídos para **MnSFBBP** a um mol de manganês metálico acrescido de material remanescente referente ao ligante BPP (obs.: 12,05 %, calc.: 11,84 %), para **CoSFBBP** a uma mistura de dois moles de cobalto metálico somado a material carbonizado (obs.: 11,43 %, calc.: 11,76 %), para **CuSFBBP** a um mol de óxido de cobre (II) mais material carbonizado (obs.: 26,939 %, calc.: 26,56 %) e finalmente para o composto **ZnSFBBP** concordando com dois moles de sulfeto de zinco e de óxido de zinco somados a material carbonizado referente ao ligante SF (obs.: 31,933 %, calculado 29,32 %).

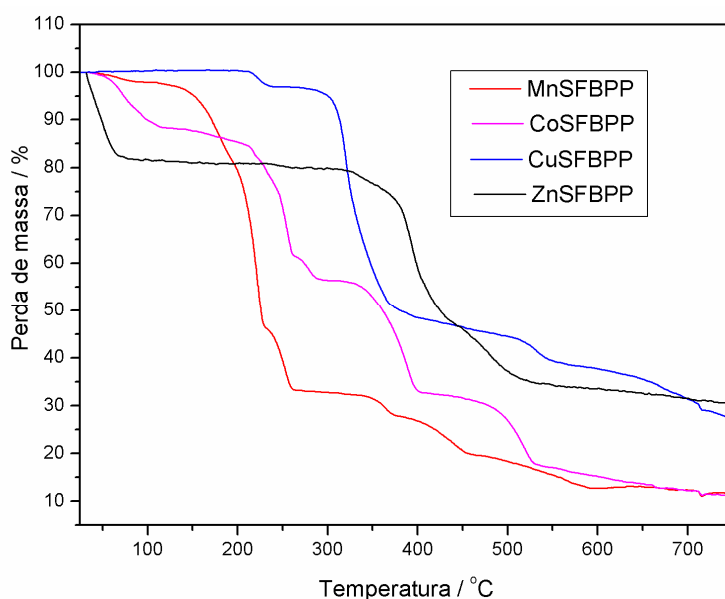


Figura 68 Curvas termogravimétricas dos compostos **MSFBPP**.

Nas curvas DTA para os complexos **MSFBPP**, exibidas na Figura 69, nota-se um evento endotérmico entre 30 a 100 °C referente à perda de moléculas de água de cristalização e de coordenação, presentes nestes compostos, exatamente de acordo com os dados da análise termogravimétrica. As curvas também mostram picos endotérmicos e exotérmicos acima de 100 °C até 500 °C, todos estes condizentes com as etapas de decomposição dos compostos em diferentes fragmentos.

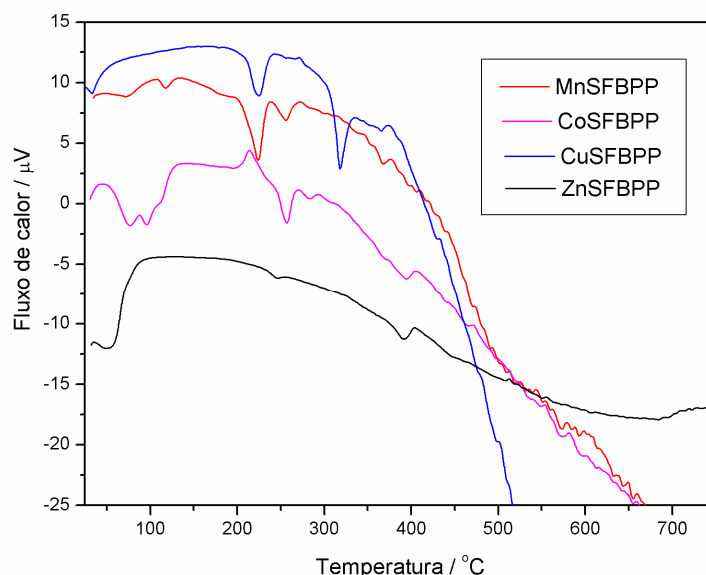


Figura 69 Curvas DTA para os compostos **MSFBPP**.

3.3.1.2 Análise vibracional dos compostos **MSFBPP**

Os espectros vibracionais na região do infravermelho e os respectivos espectros de espalhamento Raman dos complexos **MSFBPP** são apresentados nas Figuras 70 e 71. A Tabela 25 apresenta as atribuições dos principais modos presentes nestes compostos.

Nos espectros vibracionais na região do IV dos referidos compostos observam-se bandas de absorção entre $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ que são condizentes com o modo de estiramento $\nu(\text{OH})$ de água, sugerindo a presença de moléculas de água na estrutura, o que já foi evidenciado pelos dados de análise térmica.

Os modos de estiramentos $\nu_{\text{CC/CN}}$ do anel piridínico são esperados em função da presença do ligante nitrogenado. Esses modos são afetados em virtude da coordenação ao centro metálico, onde é observado um deslocamento para maiores números de onda. Neste caso, para o ligante BPP livre, estas bandas aparecem em $1605, 1557$ e 1411 cm^{-1} sendo deslocadas nestes complexos para aproximadamente $1610, 1590$ e 1425 cm^{-1} , respectivamente. Como as bandas deslocam-se para maiores números de onda, pode-se evidenciar a coordenação dos nitrogênios piridínicos dos ligantes BPP aos respectivos centros metálicos.

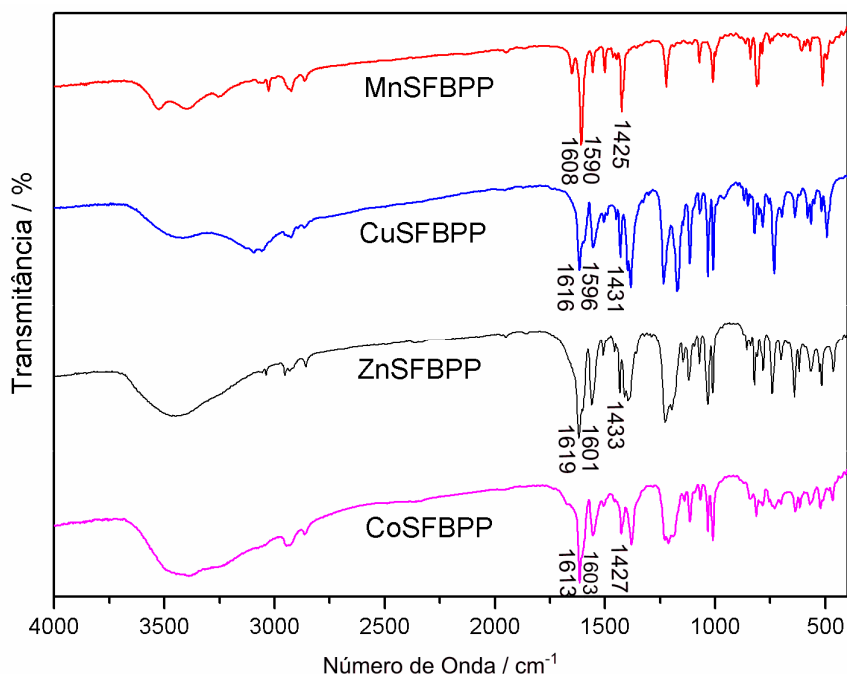


Figura 70 Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos compostos **MSFBPP**.

Deve-se ressaltar que a banda em aproximadamente 1610 cm^{-1} contém dois modos vibracionais que estão sobrepostos, sendo eles o modo de estiramento CC/CN do ligante nitrogenado e o modo de estiramento assimétrico COO do grupo carboxilato.

A presença do ligante SF pode ser indicada pelos dados vibracionais, onde a ausência da banda de absorção em aproximadamente 1720 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$ sugere que o grupo carboxila está desprotonado nos complexos. Os ligantes SF coordenados e não-coordenados são difíceis de reconhecer a partir dos espectros de IV, uma vez que o modo $\nu_s(\text{COO})$ é sobreposto pelas bandas $\nu_{\text{CC/CN}}$. Apesar dessas dificuldades, bandas características do grupo SO_3 são observadas em aproximadamente 1179, 1036 e 1007 cm^{-1} . Outra banda de média intensidade em 1210 cm^{-1} está relacionada ao SO_2 . Quando este modo não se altera significativamente, indica que o grupo sulfônico não está coordenado ao íon metálico. Comparando os quatro compostos, apenas o de cobre apresenta um aumento considerável do número de onda neste modo, indicando que neste composto o ligante SF está coordenado tanto pelo oxigênio do carboxilato quanto pelo oxigênio do grupo sulfonato. Para o composto **MnSFBPP** estas bandas não aparecem, colocando em dúvida a presença do ligante SF nesta estrutura.

Tabela25 Atribuições dos principais modos vibracionais dos compostos **MSFBPP**.

Atribuições (cm^{-1})	MnSFBPP		CoSFBPP		CuSFBPP		ZnSFBPP	
	IV	R	IV	R	IV	R	IV	R
$\nu(\text{OH})_{\text{água}}$	3525m	-	3415m	-	3432F	-	3428F	-
$\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$	3027m	3025f	-	3075F	-	3063F	-	3075F
$\nu_{\text{assi}}(\text{COO})$	-	-	1613m	1605F	1616F	1616o	1619F	1621F
$\nu(\text{CC}) +$	1608mF	1612mF	1613m	1605F	1616F	1616o	1619F	1621F
$\nu(\text{CN})$	1590F	1592F	1603o	1601m	1596o	1595F	1601o	1599mF
	1425F	1442m	1427m	1443f	1431F	1434f	1433m	1438m
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1556m	1559f	1555F	1559f	1558F	1558f	1560m	1561f
$\delta(\text{CH})$	1464f	-	1458f	1452f	1449F	1449f	1457f	1492f
$\nu_{\text{si}}(\text{COO})$	-	-	1394m	1404f	1382F	1382m	1395m	1389F
$\delta_{\text{anel PY}}$	1222F	1222F	1229o	1224o	1235F	1225m	1224F	1216F
$\nu(\text{SO}_2)$	-	-	1229o	1224o	1235F	1225m	1224F	1216F
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	-	-	1193m	1187m	1188F	1169f	1197F	1175f
$\nu(\text{CC})$	1072m	1072m	1068m	1070m	1069m	1063m	1071f	1074m
$\nu_s(\text{SO}_3)$	-	-	1034m	-	1034F	-	1032F	1033F
Resp. $\nu_{\text{anel PY}}$	1010F	1012mF	1010m	1020F	1010F	1012m	1011F	1018f
$\nu_s(\text{SO}_3)$	-	-	1010m	1020F	1010F	1012m	1011F	1018f
δCOO	811F	818m	814m	799m	783m	846m	822m	852F

O modo de coordenação do ligante SF pode ser indicado através dos cálculos dos valores de $\Delta\nu$ dos compostos através dos modos $\nu_{as}(\text{COO})$ e $\nu_s(\text{COO})$. Estes modos podem ser observados através dos espectros de espalhamento Raman e aparecem nestes complexos, respectivamente em aproximadamente 1610 e 1380 cm^{-1} .

Contudo, os valores de $\Delta\nu$ para os compostos são: 209 cm^{-1} para **CoSFBPP**, 234 cm^{-1} para **CuSFBPP** e 232 cm^{-1} para **ZnSFBPP**. Como no sal de potássio do ligante SF estes modos aparecem em 1609 e 1408 cm^{-1} respectivamente, o valor de $\Delta\nu=201\text{ cm}^{-1}$, ou seja, nos compostos de cobre e zinco o valor de $\Delta\nu$ do sal é menor que dos complexos, inferindo que o ligante SF está coordenado pelo carboxilato ao metal de modo monodentado. Quanto no composto de cobalto, o valor de $\Delta\nu$ é aproximadamente igual ao do sal, indicando que o ligante SF não esteja coordenado ao sítio metálico através do grupo carboxilato.

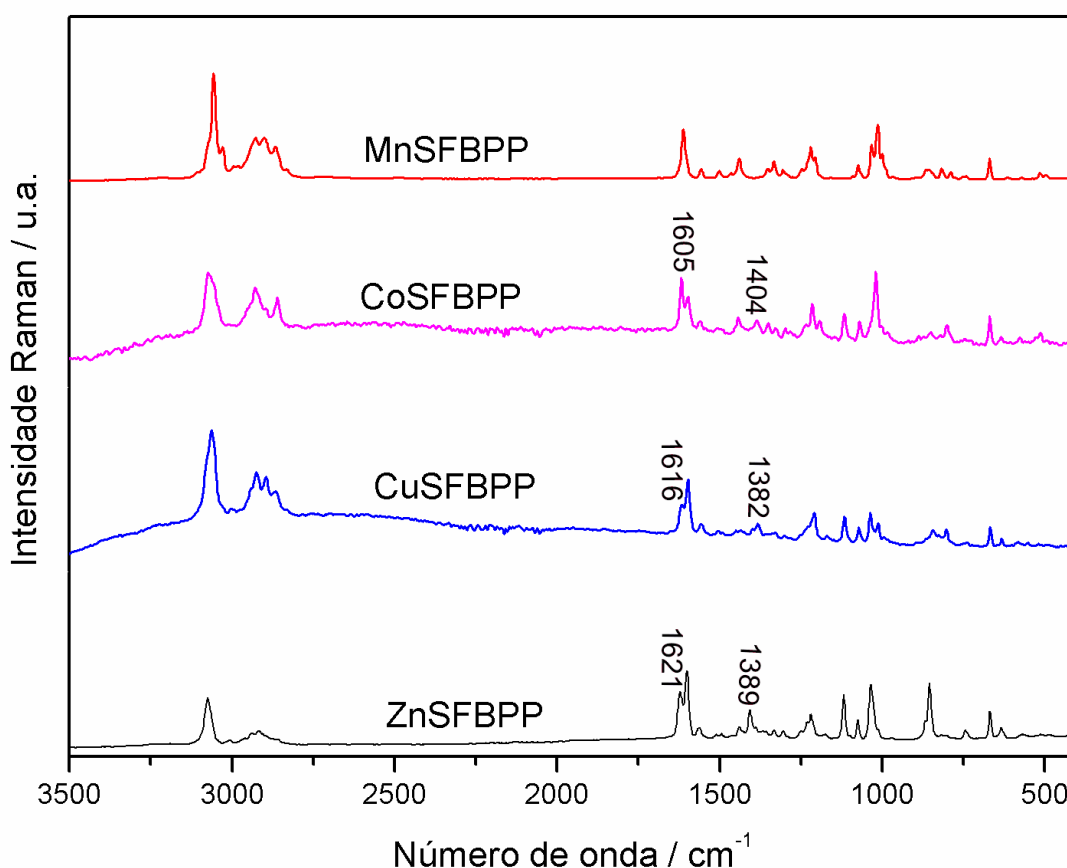


Figura 71 Espectros de espalhamento Raman dos compostos **MSFBPP**.

3.3.1.3 Estrutura Cristalina dos compostos **MSFBPP**

A estrutura cristalina dos compostos da série **MSFBPP** foi determinada por difração de raios X de monocristal e os principais parâmetros cristalográficos, bem como as informações relativas à coleta de dados e refinamento das estruturas são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 Parâmetros cristalográficos referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento das estruturas **MSFBPP**.

Compostos	CoSFBBP	CuSFBBP	ZnSFBBP
Fórmula Molecular	{[Co ₂ (SF) ₂ (BPP) ₄ (H ₂ O) ₄]. 10H ₂ O} _n	{[Cu(SF)(BPP)(H ₂ O)] _n }	{[Zn ₂ (SF) ₂ (BPP) ₂ (H ₂ O) ₄]. 9H ₂ O} _n
Massa Molar / g mol ⁻¹	1156,14	479,98	1161,80
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo de espaço	<i>P</i> $\bar{1}$	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	12,454(1)	9,5600(4)	14,478(17)
<i>b</i> / Å	13,019(1)	11,841(2)	16,715(19)
<i>c</i> / Å	14,983(1)	17,3481(2)	21,999(1)
α / °	66,887(8)	90,00	90,00
β / °	82,214(7)	94,10(3)	104,430(3)
γ / °	66,078(1)	90,00	90,00
<i>V</i> / Å ³	2041,60(3)	1959(3)	5155,8(2)
<i>Z</i>	1	4	4
Dimensão do cristal / mm ⁻¹	-	0,18 x 0,15 x 0,14	0,88 x 0,62 x 0,30
<i>d</i> _{calc} / g cm ⁻³	0,940	1,627	1,497
μ (Mo K α) / cm ⁻¹	-	1,2570	2,547
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{máx}	-	0,8883/0,7038	0,574/0,267
Reflexões medidas/únicas	35765/9093	24729/4498	36944/12609
Reflexões Observadas	6791	2239	9890
N ^o de parâmetros refinados	545	272	694
R/wR [<i>F</i> ₀ ² > 2 σ (<i>F</i> ₀ ²)]	0,0884/0,2671	0,0598/0,1492	0,0667/0,1453
<i>S</i>	1,034	1,047	1,169
ρ max/min / eÅ ⁻³	1,252 / -0,882	0,753 / -0,399	1,833 / -1,327

3.3.1.3.1 Estrutura Cristalina do **MnSFBPP**

Os dados preliminares do refinamento da estrutura cristalina do composto **MnSFBPP** bem como as informações relativas à célula unitária $a = 16,3987(3)$; $b = 17,3566(4)$; $c = 26,8770(5)$ Å e α , β e $\gamma = 90,000^\circ$, sistema ortorrômbico e grupo espacial *Ibca*, indicam que este composto é isoestrutural ao já descrito na literatura (Ghosh et al. 2004). Uma breve visualização desta estrutura pode ser feita através da Figura 72.

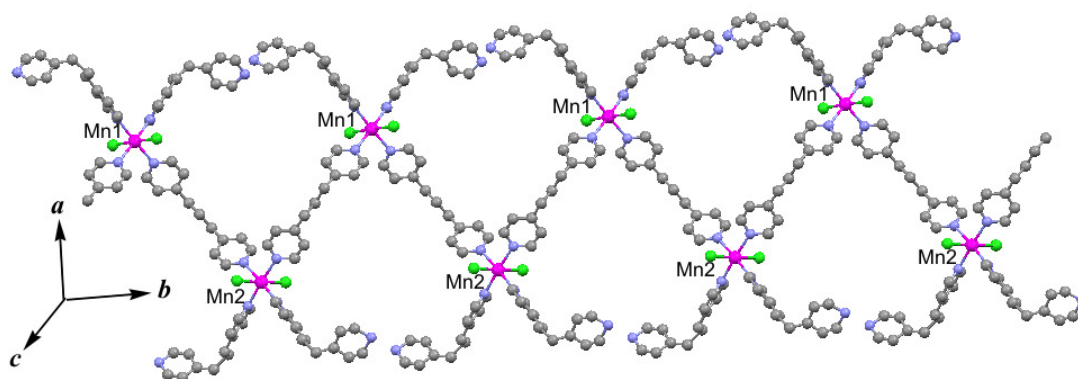


Figura 72 Visão da cadeia zig-zag unidimensional do composto **MnSFBPP**.

A estrutura de **MnSFBPP** é composta por uma cadeia zig-zag unidimensional do tipo $[\text{Mn}(\text{BPP})_3\text{Cl}_2]$ solvatados por moléculas de água. Cada átomo de Mn^{2+} está ligado a dois ligantes BPP em ponte, dois ligantes BPP monodentados e a dois átomos de Cl formando MnN_4Cl_2 . O ambiente de coordenação de cada Mn^{2+} pode ser descrito como octaédrico distorcido.

Essa cadeia $[\text{Mn}(\text{BPP})_3\text{Cl}_2]$ unidimensional se conecta a outras através de interações via empacotamento π entre anéis piridínicos do ligante BPP, dando origem a uma folha bidimensional, que por sua vez interage com as folhas paralelas apenas por empacotamento π face a face gerando um arranjo tridimensional.

3.3.1.3.2 Estrutura Cristalina do **CoSFBPP**

A Figura 73 ilustra uma representação da unidade assimétrica do composto **CoSFBPP**. A Tabela 27 exhibe as distâncias (Å) e os ângulos (°) de ligação selecionados para este composto.

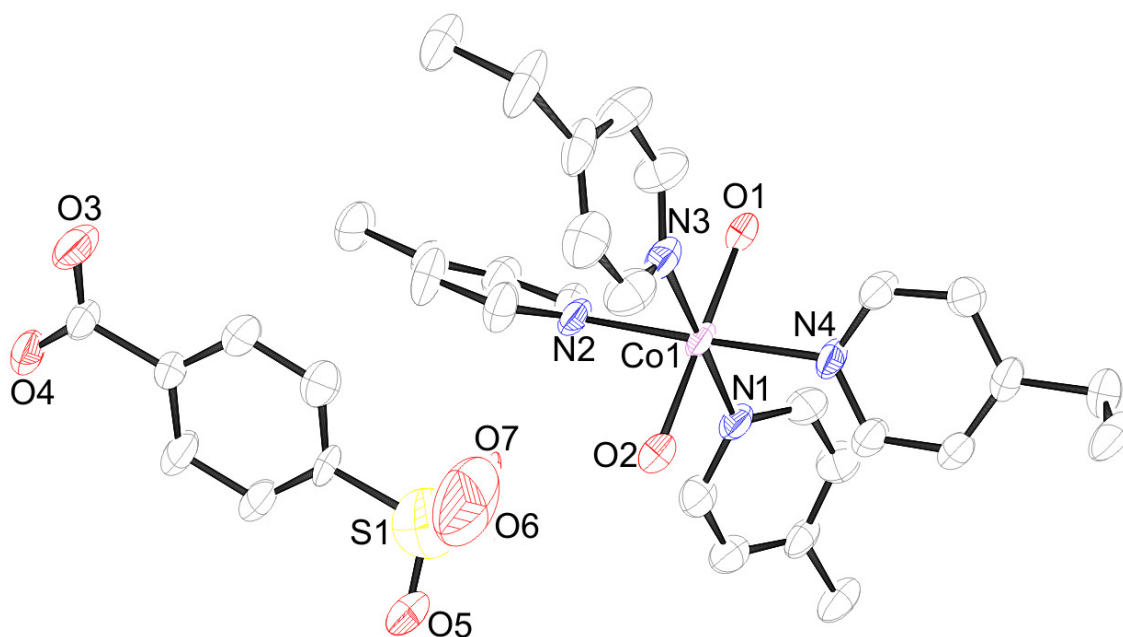


Figura 73 Unidade assimétrica do composto **CoSFBPP**.

O composto **CoSFBPP** consiste em uma parte catiônica $[\text{Co}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, um ânion 4-sulfobenzato e cinco moléculas de água de cristalização. Na parte catiônica, o centro metálico, que está localizado no centro de inversão, está hexacoordenado sendo a geometria descrita como octaédrica distorcida cujas distâncias médias de ligação são: $[\text{Co}-\text{O} = 2,1045(4) \text{ \AA}$ e $\text{Co}-\text{N} = 2,1633(4) \text{ \AA}]$ (Tabela 27). O ambiente de coordenação do metal contém dois átomos de oxigênio de duas moléculas de água independentes (O1 e O2) nas posições axiais e quatro átomos de nitrogênio de dois ligantes BPP diferentes (N1, N2, N3 e N4) no plano equatorial. O centro CoN_4O_2 adota arranjo *trans*.

Tabela 27 Principais distâncias e ângulos de ligação do composto **CoSFBPP**.

<i>Distâncias de ligação / Å</i>					
Co1-O1	2,089(4)	Co1-O2	2,120(3)	Co1-N1	2,153(4)
Co1-N2	2,163(4)	Co1-N3	2,163(4)	Co1-N4	2,174(4)
<i>Ângulos de ligação / °</i>					
O2-Co1-N4	89,21(15)	N1-Co1-N2	87,36(15)	N1-Co1-N3	177,62(16)
O1-Co1-O2	179,56(16)	O1-Co1-N1	89,99(15)	O1-Co1-N2	91,84(15)
O1-Co1-N3	87,67(15)	O1-Co1-N4	91,07(15)	O2-Co1-N1	90,36(15)
O2-Co1-N3	91,99(15)	O2-Co1-N2	87,89(15)	N1-Co1-N4	91,83(15)
N2-Co1-N3	92,35(15)	N2-Co1-N4	176,98(16)		

O ligante SF encontra-se duplamente desprotonado, na rede cristalina, ou seja, não se coordena ao átomo de cobalto, como já havia sido inferido pelos dados espectroscópicos, estabilizando a parte catiônica formada pelo íon Co^{2+} e dois ligantes BPP. A literatura descreve compostos semelhantes em que o ligante SF não se coordena ao centro metálico. Zhang *et al* (Zhang and Zhu 2006) apresenta dois complexos diferentes sendo que em ambos o ligante SF não se coordena, $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Hsb})$ (1) e $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{sb})(4\text{H}_2\text{O})$ (2) (4,4'-bipy = 4,4'-bipiridina). No composto (1) apenas o grupo carboxilato do ligante SF encontra-se protonado e no composto (2) o ligante SF está totalmente desprotonado. Nestes compostos também há formação de uma cadeia catiônica formada pelo metal e pelo ligante nitrogenado que neste caso é o 4,4'-bipy. Utilizando esses mesmos ligantes, Zhang *et al* (Zhang and Zhu 2005) realizou a síntese com o metal Zn^{2+} obtendo o composto $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{sb})_2$ que é isoestrutural ao totalmente desprotonado de manganês, descrito anteriormente. Zhang *et al* (Zhang et al. 2005) também sintetizou o composto $\{[\text{Mn}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S})\ 6,5(\text{H}_2\text{O})\}$ utilizando o ligante nitrogenado 1,10-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) e o ligante SF que neste caso também permaneceu na rede, na forma aniônica totalmente desprotonado, estabilizando a parte catiônica formada pelo metal Mn^{2+} e o ligante nitrogenado. Em todos estes casos a geometria adotada pelos metais é octaédrica distorcida exatamente igual a do composto aqui descrito.

A parte catiônica contém dois ligantes BPP que atuam em ponte dupla entre os centros metálicos de Co^{2+} formando uma cadeia polimérica 1D em forma de “loops” como mostrado na Figura 74. O tamanho de cada loop pode ser medido pela distância $\text{Co}\cdots\text{Co}$ que neste caso é igual a 11,349(3) Å. Cadeias semelhantes já foram relatadas na

literatura para os compostos $\{[\text{Mn}(4\text{-DPS})_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, (Marinho et al. 2009) e $\{[\text{Co}(\text{DPS})_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, (Jung et al. 1998), porém, o ligante nitrogenado utilizado é o ligante 4-DPS (Sulfeto de di(4-piridila)) e o contra-íon é o isotiocianato. Pode-se verificar que as distâncias M-M ($\text{Co}\cdots\text{Co} = 9,940 \text{ \AA}$ e $\text{Mn}\cdots\text{Mn} = 10,50 \text{ \AA}$) são menores que para o composto **CoSFBPP** aqui apresentado, isso pode ser explicado pelo tamanho e flexibilidade do ligante nitrogenado utilizado. No composto **CoSFBPP** utilizou-se o ligante BPP que é maior e mais flexível em relação ao DPS, isso se deve ao espaçador trimetileno $-(\text{CH}_2)_3-$ entre os anéis piridínicos do ligante BPP, enquanto que o DPS apresenta apenas um átomo de enxofre entre os mesmos.

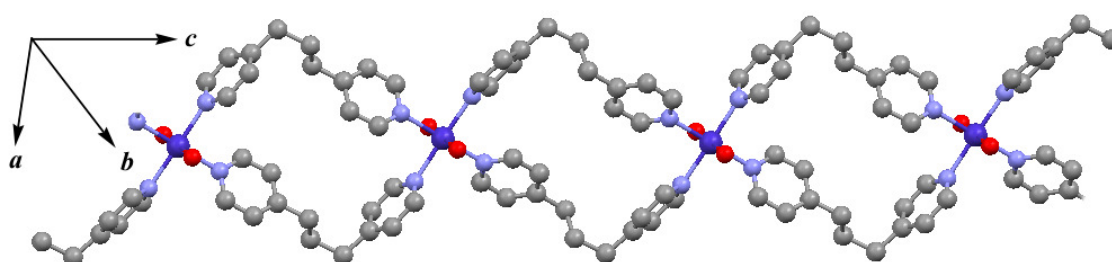


Figura 74 Visão da cadeia catiônica 1D na forma de “loops” formada entre os metais e os ligantes BPP.

Ambos os ligantes BPP encontram-se na conformação GG' cujas distâncias entre os átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos são $\text{N1}\cdots\text{N2} = 8,385 \text{ \AA}$ e $\text{N3}\cdots\text{N4} = 8,510 \text{ \AA}$. Os anéis piridínicos não são coplanares apresentando ângulos diedros de $55,53^\circ$ e $66,30^\circ$ para $\text{N1}\cdots\text{N2}$ e $\text{N3}\cdots\text{N4}$, respectivamente. A tridimensionalidade do sistema se dá de duas formas, através de ligações de hidrogênio entre moléculas de água coordenadas das folhas catiônicas 2D e oxigênios do grupo sulfonato do ligante SF, como pode ser visualizado na Figura 75.

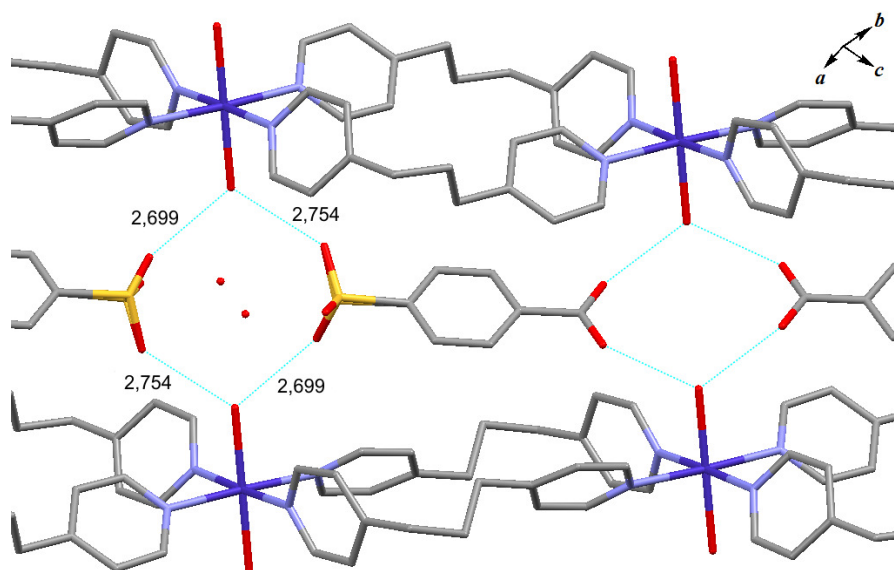


Figura 75 Ligações de hidrogênio formadas entre a parte catiônica e o ligante SF.

A outra forma se dá através das ligações de hidrogênio formadas entre os ânions sulfato e as moléculas de água de hidratação, dando origem a uma folha hidrofílica 2D que fica entre as folhas catiônicas conectando-as. Essa folha formada por ânions e moléculas de água já foi reportada na literatura para outros compostos (Luan et al. 2006), logo, a Figura 76 mostra parte desta folha hidrofílica.

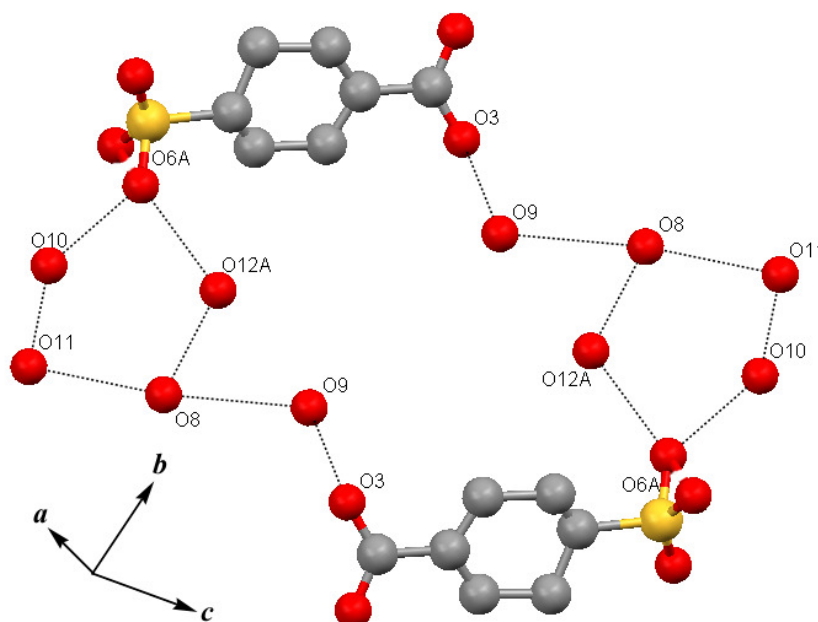


Figura 76 Folha 2D hidrofílica formada entre ânions SF e moléculas de água de hidratação.

A Figura 77 mostra o arranjo tridimensional do composto, onde se pode observar que não há interação entre as cadeias catiônicas 1D, porém, as cadeias catiônicas estão conectadas às aniônicas e estas entre si através de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água coordenadas e os oxigênios do ligante SF da folha aniônica.

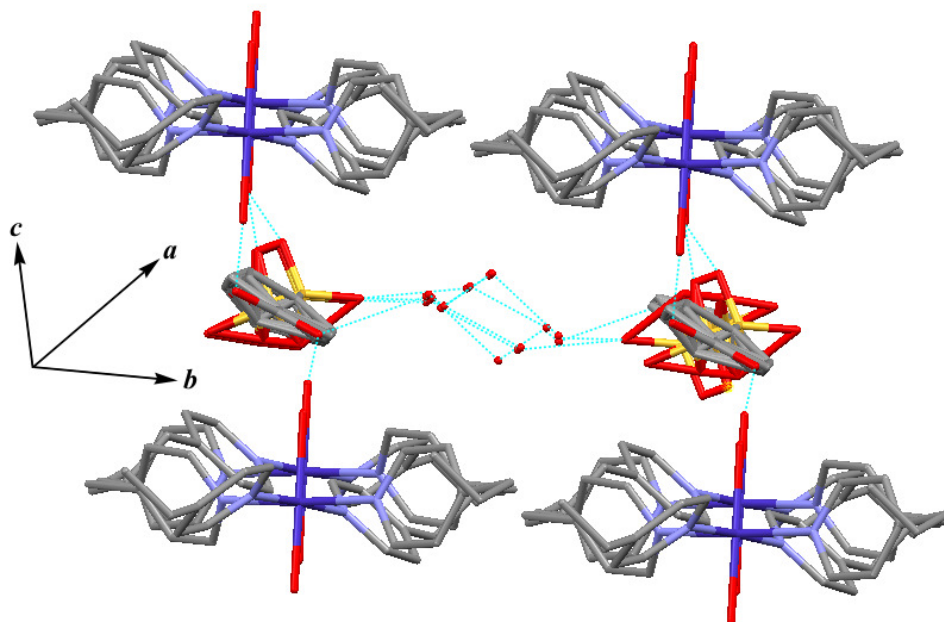


Figura 77 Visão tridimensional, ilustrando as cadeias catiônicas 1D da mesma folha, que não possuem nenhum tipo de interação entre si e as interações entre estas e as folhas aniônicas.

3.3.1.3.3 Estrutura Cristalina do *CuSFBP*

A Figura 78 exibe a esfera de coordenação em torno do átomo de Cu^{2+} no complexo **CuSFBP**. Pode-se observar que o sítio de cobre encontra-se penta-coordenado a dois átomos de nitrogênio piridínicos (N1 e N2) de dois ligantes BPP relacionados por simetria, a dois átomos de oxigênio do ligante SF também relacionados por simetria (O2 e O6ⁱ) e a um ligante *aqua* (O1).

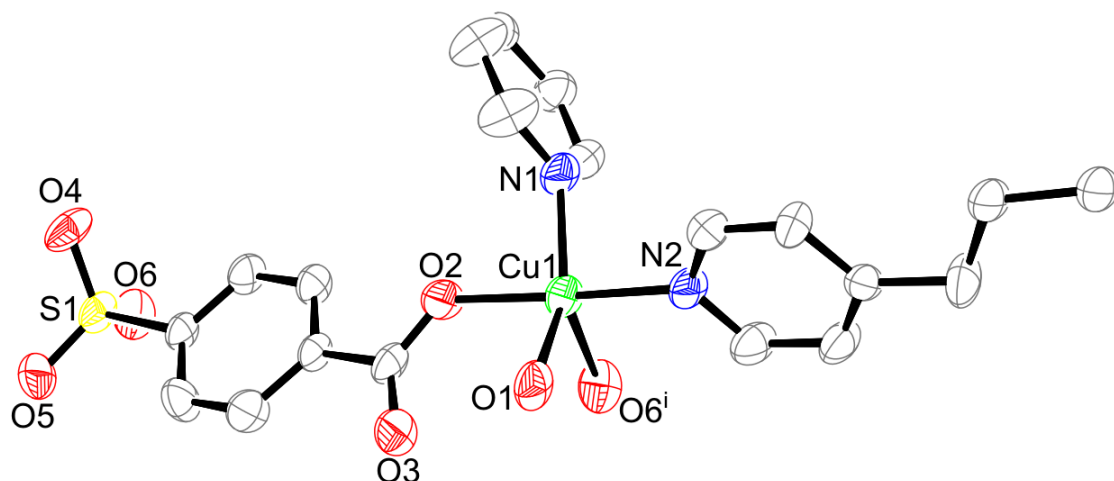


Figura 78 Representação da esfera de coordenação do átomo central para **CuSFBP**.
Código de simetria: $i(1-x, 1-y, 2-z)$.

Como o íon cobre está penta-coordenado, calculou-se o valor do τ (índice de trigonalidade) e obteve-se o valor de 0,4. Portanto, a geometria deste metal pode ser descrita como pirâmide de base quadrada bastante distorcida, em que o plano basal é formado pelos átomos (N1, N2, O1 e O2) e a posição apical é ocupada pelo átomo de oxigênio do ligante SF ($O6^i$).

Isso pode ser verificado através das distâncias Cu-O na Tabela 28 que são equivalentes para Cu-O1 e Cu-O2 correspondendo a aproximadamente 1,940 (5) Å, sendo um pouco mais curtas do que as distâncias Cu-N, as quais em média apresentam o valor de 1,980 (5) Å. A distância Cu- $O6^i$ é mais longa [2,198(6) Å] comprovando que este átomo está na posição apical. O ângulo N-Cu-N do plano basal é de 96,5(4)°, os ângulos O-Cu-O variam de 89,0 (4) a 98,8 (4)°, enquanto os O-Cu-N variam de 83,0 (4) a 151,6 (4)°, estando em acordo com uma geometria pirâmide de base quadrada distorcida em torno do átomo central.

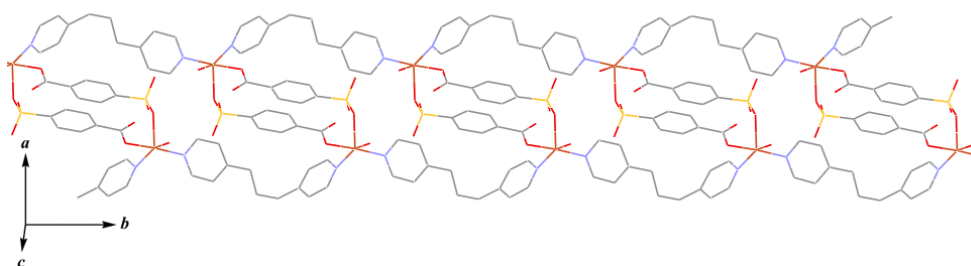
Tabela 28 Principais ângulos e distâncias de ligação e torções do composto **CuSFBPP**.

<i>Distâncias de ligação / Å</i>					
Cu1-N1	2,009(6)	Cu1-O1	1,943(6)	Cu1-O6 ⁱ	2,198(6)
Cu1-N2	1,951(3)	Cu1-O2	1,937(5)		
<i>Ângulos de ligação / °</i>					
O1-Cu1-O6	98,8(4)	O1-Cu1-N1	151,6(4)	O1-Cu1-N2	89,2(4)
O1-Cu1-O2 ⁱ	89,0(4)	O6-Cu1-N1	108,3(4)	O6-Cu1-N2	94,9(4)
O2-Cu1-O6 ⁱ	89,7(4)	N1-Cu1-N2	96,5(4)	O2-Cu1-N1 ⁱ	83,0(4)
O2-Cu1-N2 ⁱ	175,3(4)				
<i>Torções / °</i>					
C4-C7-C8-C11	168,3(7)	C7-C8-C11-C18	62,7(9)		

Código de simetria: $i(1-x, -y, 1-z)$.

Tanto o ligante BPP quanto o ligante SF encontram-se coordenados ao centro metálico de modo bidentado em ponte ligando os centros metálicos. O ligante SF encontra-se totalmente desprotonado, estando tanto os átomos de oxigênio do grupo carboxilato quanto do grupo sulfonato coordenados ao metal, como havia sido previsto pelos dados espectroscópicos. De acordo com a distância N1...N2 dos nitrogênios piridínicos do ligante BPP que é 9,034 (3) Å, o mesmo adota a conformação TG, cujo ângulo diedro entre os anéis piridínicos é de 67,47(2)°.

Estas conexões entre os respectivos ligantes e o cobre geram uma cadeia unidimensional na forma de tubo, como pode ser visto na Figura 79, que se estende ao longo do eixo cristalográfico \vec{b} , cuja distância Cu...Cu intra-cadeia é igual 9,761(3) Å ao longo dos ligantes SF e de 11,842 (2) Å ao longo dos ligantes BPP.

**Figura 79** Arranjo unidimensional do composto **CuSFBPP**.

3.3.1.3.4 Estrutura Cristalina do ZnSFBP

A Figura 80 mostra uma representação da estrutura cristalina do composto **ZnSFBP** elucidando a esfera de coordenação que é composta por dois átomos de zinco cristalograficamente independentes.

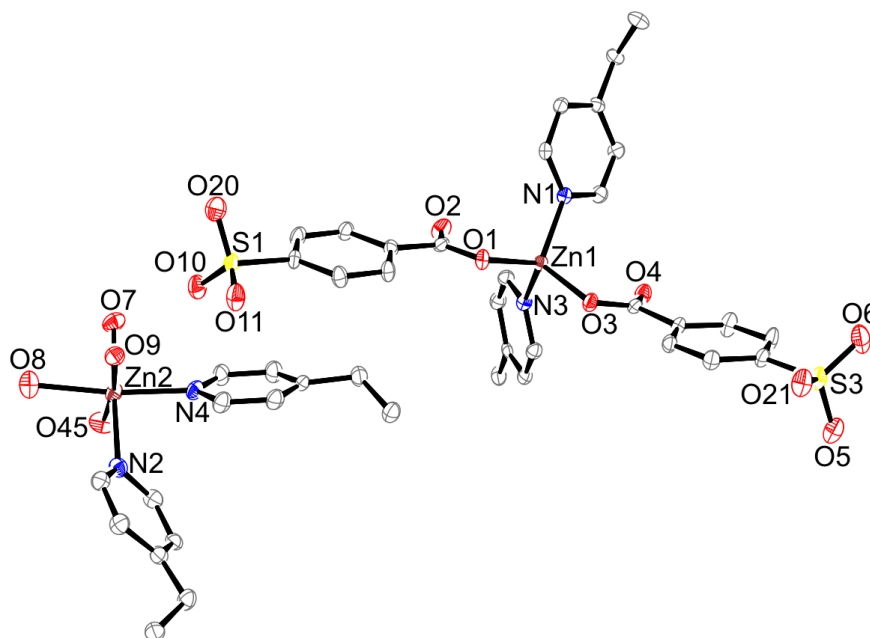


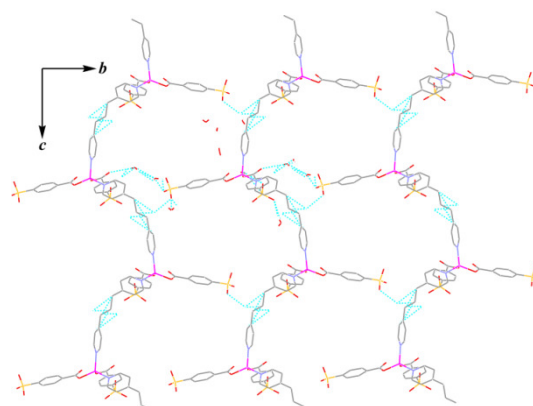
Figura 80 Representação da unidade assimétrica do composto **ZnSFBP**.

O átomo de Zn1 está tetra-coordenado a dois ligantes SF independentes através dos oxigênios do grupo carboxilato (O1 e O3) e a um ligante BPP através dos nitrogênios piridínicos (N1 e N3), relacionados por simetria, dando origem à porção aniônica do complexo. A geometria adotada é tetraédrica distorcida, cujas distâncias Zn-N são um pouco mais longas que as Zn-O como pode ser visto na Tabela 29. Por outro lado, o centro metálico de Zn2 está hexa-coordenado a dois nitrogênios piridínicos em posição *cis* de um ligante BPP relacionados por simetria (N2 e N4) e a quatro átomos de oxigênio de moléculas de água independentes, gerando a porção catiônica. A geometria é octaédrica distorcida, cujas médias das distâncias Zn-O e Zn-N são 2,130 (4) Å e 2,120 (4) Å, respectivamente. Os átomos O10 e O20 estão localizados em dois sítios diferentes O10A e O20A, sendo a distribuição ocupacional equivalente a (0,72/0,28) e (0,72/0,28), para O10/O10A e O20/O20A, respectivamente.

Tabela 29 Principais distâncias e ângulos de ligação e torções do composto **ZnSFBPP**.

<i>Distâncias de ligação / Å</i>					
Zn1-N1	2,019(4)	Zn1-O3	1,951(3)	Zn1-N3	2,037(4)
Zn1-O1	1,965(3)	Zn2-O7	2,102(4)	Zn2-O9	2,146(3)
Zn2-O8	2,204(4)	Zn2-O45	2,069(3)	Zn2-N2	2,120(4)
Zn2-N4	2,107(4)				
<i>Ângulos de ligação / °</i>					
O3-Zn1- O1	100,41(13)	O3-Zn1- N1	116,11(14)	O1- Zn1- N1	115,18(14)
O3- Zn1- N3	109,02(14)	O1- Zn1- N3	113,63(14)	N1- Zn1- N3	102,83(14)
O45- Zn2-O7	84,66(15)	O45- Zn2- N4	99,46(15)	O7- Zn2- N4	88,97(15)
O45- Zn2- N2	91,61(15)	O7- Zn2- N2	174,98(15)	N4- Zn2- N2	88,34(15)
O45- Zn2- O9	171,81(15)	O7- Zn2- O9	92,64(14)	N4- Zn2- O9	88,21(14)
N2- Zn2- O9	91,50(14)	O45- Zn2- O8	86,76(15)	O7- Zn2- O8	86,46(15)
N4- Zn2- O8	171,92(15)	N2- Zn2- O8	96,69(15)	O9- Zn2- O8	85,36(14)
<i>Torções / °</i>					
C23-C43-C45-C48	-179,20	C34-C36-C52-C65	-178,31		
C36-C52-C65-C21	-179,93				

Na porção aniônica, os ligantes BPP conectam os sítios de Zn1 formando uma cadeia unidimensional ondulada que se estende na direção do eixo cristalográfico \vec{c} . O ligante SF coordena-se ao metal de modo monodentado apenas através do átomo de oxigênio do grupo carboxilato, estando os átomos de oxigênio do grupo sulfonato livres. O modo de coordenação do grupo carboxilato já havia sido previsto pelos dados espectroscópicos de espalhamento Raman. Os átomos de oxigênio dos grupos sulfonatos interagem com as moléculas de água de cristalização que por sua vez interagem com grupos CH₂ dos ligantes BPP da cadeia adjacente, gerando uma folha bidimensional, como pode ser visto na Figura 81.

**Figura 81** Arranjo bidimensional formado pelas cadeias aniônicas compostas pelo átomo Zn1.

A distância entre os átomos de zinco de uma mesma cadeia é de $Zn1 \cdots Zn1 = 12,957(3) \text{ \AA}$ ao passo que entre cadeias adjacentes é de $Zn1 \cdots Zn1 = 16,715(4) \text{ \AA}$.

Por outro lado, na porção catiônica, os átomos de $Zn2$ estão ligados apenas ao ligante BPP e moléculas de água gerando cadeias onduladas de carga $2+$ que se estendem na direção do eixo cristalográfico \vec{b} estabilizando o composto **ZnSFbPP**. Nesse caso, a distância $Zn2 \cdots Zn2$ ao longo da cadeia é de $14,186(2) \text{ \AA}$, como apresentado na Figura 82, onde em cinza tem-se o ligante BPP e em rosa o metal $Zn2$.

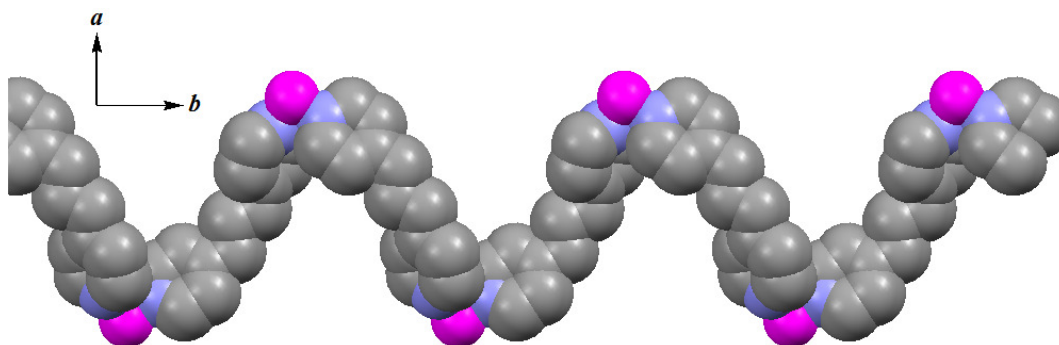


Figura 82 Visão ao longo do eixo \vec{c} da cadeia ondulada formada pelo metal $Zn2$ e o ligante BPP.

Tanto na porção catiônica quanto na aniônica, os ligantes BPP estão coordenados em ponte entre sítios metálicos e adotam conformação TT cujas distâncias entre os átomos de nitrogênios piridínicos são: $N2 \cdots N4 = 10,248(4)$ e $N1 \cdots N3 = 9,637(5) \text{ \AA}$. Os anéis piridínicos não são coplanares sendo os ângulos diedros formados entre os mesmos de $67,60(2)$ e $86,07(3)^\circ$, respectivamente.

A junção de ambas as cadeias dá origem a uma folha bidimensional perpendicular ao eixo cristalográfico \vec{a} como pode ser visualizado na Figura 83.

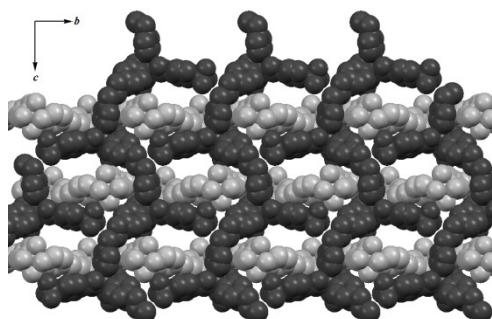


Figura 83 Arranjo bidimensional formado pelas duas fitas onduladas dos dois metais de Zn^{2+} , onde em cinza escuro temos as cadeias aniônicas formadas pelos átomos de $Zn1$ e em cinza claro as catiônicas formadas pelos $Zn2$.

Esta folha bidimensional interage com folhas paralelas através de ligações de hidrogênio, cujas distâncias estão apresentadas na Tabela 30, entre os átomos de oxigênio do grupo sulfonato de uma folha com moléculas de água de cristalização e átomos de oxigênio de água coordenada da folha adjacente, como mostrado na Figura 84.

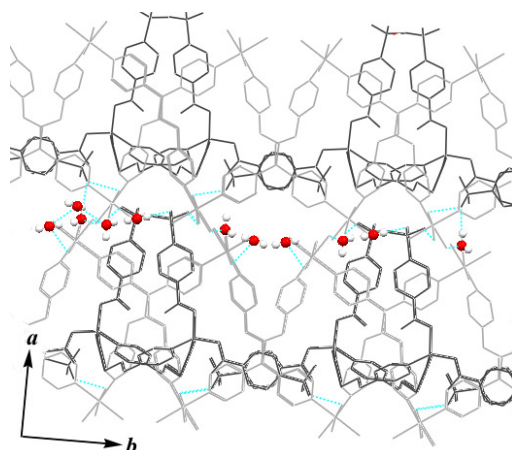


Figura 84 Empacotamento cristalino tridimensional formado através de ligações de hidrogênio conectando folhas bidimensionais paralelas.

Não obstante a presença de ligações de hidrogênio clássicas O-H...O, o empacotamento cristalino ainda conta com as ligações não clássicas C-H...O através da interação entre átomos de carbono do ligante nitrogenado BPP com as moléculas de água coordenadas e de rede, cuja média das distâncias C...O é de 3,1991(5) Å.

Tabela 30 Ligações de hidrogênio do composto **ZnSFBPP**.

D...A / Å					
O7...O33	2,6984	O8...O34	2,8448	O8...O33	2,8519
O9...O34	2,6907	O31...O10	2,7129	O31...O35	2,7138
O31...O7 ⁱ	2,7016	O34...O37	2,8159	O45...O5 ⁱⁱ	2,7876
O45...O30	2,6561	O32...O38	2,9659	O33...O36	2,7442
O33...O2	2,8558	O35...O6 ⁱⁱ	2,7316	O35...O8	2,8821
O36...O37	2,8366	O36...O32	2,8764	O37...O11 ⁱⁱⁱ	2,7406
O38...O20 ⁱⁱⁱ	2,9139	O30...O21 ^{iv}	2,7614	O30...O2	2,7649
D-H...A / °					
O7-H7C...O33	152,00	O8-H8A...O34	126,00	O8-H8B...O33	136,00
O9-H9A...O34	162,00	O31-H61A...O10	169,00	O31-H61B...O35	125,00
O31-H61B...O7 ⁱ	103,00	O34-H64A...O37	147,00	O45-H85A...O5 ⁱⁱ	161,00
O45-H85B...O30	167,00	O32-H92A...O38	151,00	O33-H93C...O36	177,00
O33-H93D...O2	167,00	O35-H95A...O6 ⁱⁱ	164,00	O35-H95B...O8	164,00
O36-H96A...O37	169,00	O36-H96B...O32	150,00	O37-H97A...O11 ⁱⁱⁱ	111,00
O38-H98B...O20 ⁱⁱⁱ	138,00	O30-H99A...O21 ^{iv}	169,00	O30-H99B...O2	157,00

Códigos de simetria: *i*(1-x, y-0,5, -z+0,5); *ii*(-x, 1-y, -z); *iii*(x, -y+0,5, z+0,5); *iv*(1+x, y, z).

3.3.2 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPS

Através da difusão *in situ* dos respectivos cloretos metálicos na solução contendo os ligantes SF e DPS foram obtidos os complexos metálicos nomeados **MSFDPS**, onde $M = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+} e Zn^{2+} . Estes compostos foram analisados por técnicas espectroscópicas e analíticas, sendo que essa última nos sugeriu a razão estequiométrica de (1:1:1)/(Co^{2+} ou Zn^{2+} :SF:DPS) e (1:2:1)/(Cu^{2+} :SF:DPS). Os resultados das outras análises estão descritos nos subitens a seguir.

3.3.2.1 Análise Térmica dos compostos **MSFDPS**

As curvas TG para os complexos **MSFDPS** são apresentadas na Figura 85. Verifica-se nas curvas que a primeira perda de massa associada à desidratação dos compostos ocorre na faixa de temperatura entre (33-123 °C) indicando a saída de cinco moles de água para o **CoSFDP**S (observado, 11,92 %, calculado, 11,15 %), quatro moles para o **CuSFDP**S (observado, 10,44 %, calculado, 9,63 %) e três moles para o composto **ZnSFDP**S (observado, 10,28 %, calculado, 10,65 %).

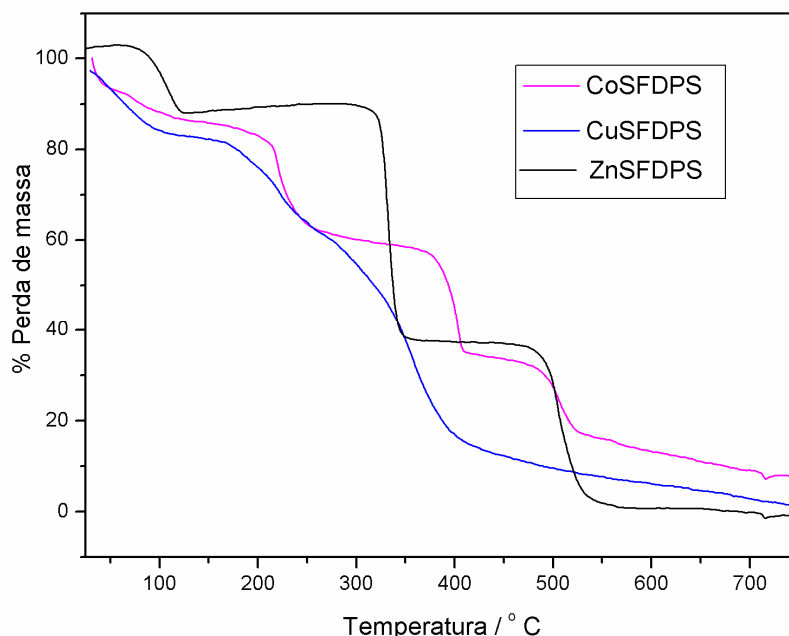


Figura 85 Curvas termogravimétricas dos compostos **MSFDPS**.

Após a primeira perda de massa, observa-se apenas para o composto **ZnSFDP**S um patamar de estabilidade até aproximadamente 300 °C, acima desta temperatura inicia-se a termo-decomposição desse complexo. Para os outros compostos desta série a

decomposição inicia-se logo após o processo de desidratação, com várias perdas de massa consecutivas atribuídas a saída de vários fragmentos referentes aos ligantes orgânicos.

A uma temperatura de 750 °C, observa-se uma massa residual de 10,312 % equivalente a dois moles de cobalto metálico (calc.: 10,44 %) para o composto **CoSFDPS**. Para os compostos de cobre e zinco a porcentagem residual é muito alta, inferindo a presença de material carbonizado nestes resíduos. Logo, para **CuSFDPS** os 29,61 % concordam com 1 mol de cobre metálico e massa relativa a dois radicais benzil (calc.: 28,81 %) e finalmente o resíduo de **ZnSFDPS** pode ser atribuído a um mol de óxido de zinco e massa relativa a dois radicais benzil (obs.: 32,588 %; calc.: 31,84 %).

As curvas DTA dos compostos estão apresentadas na Figura 86 e estão em perfeito acordo com os resultados anteriormente discutidos para as análises termogravimétricas. Nas curvas de todos os compostos observa-se um primeiro evento endotérmico em 34, 46 e 112 °C para os compostos de cobalto, cobre e zinco respectivamente, que são atribuídos ao evento de desidratação dos compostos. Os outros eventos endotérmicos são relativos à decomposição dos compostos **MSFDPS**.

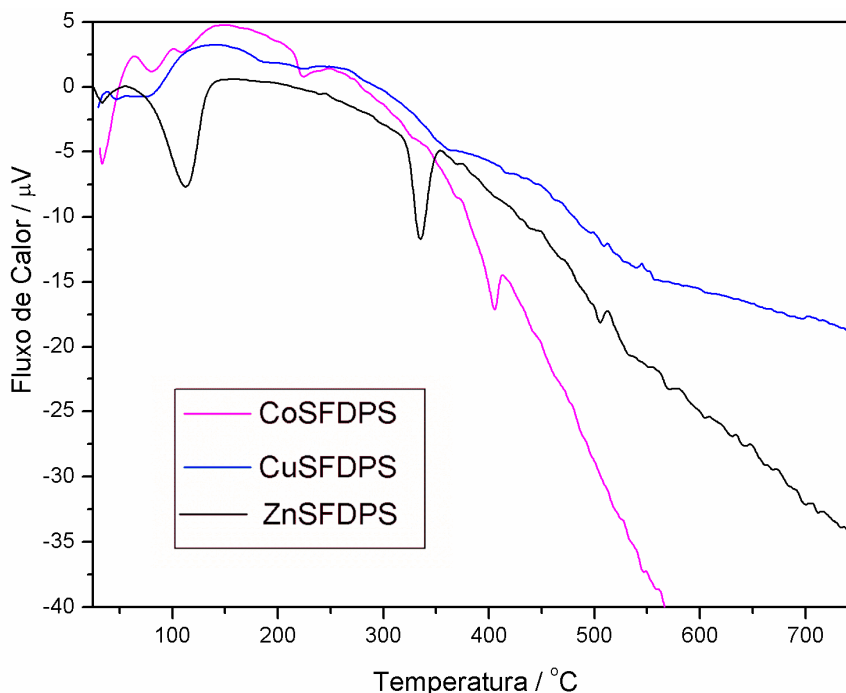


Figura 86 Curvas DTA para os compostos da série **MSFDPS**.

3.3.2.2 Análise vibracional dos compostos *MSFDPS*

Os espectros de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman observados para a série **MSFDPS** podem ser visualizados nas Figuras 87 e 88 sendo a atribuição dos principais modos vibracionais destes espectros listadas na Tabela 31.

Os espectros na região do infravermelho dos três compostos apresentam absorções características referentes aos estiramentos $\nu_{CC/CN}$ dos anéis piridila dos ligantes nitrogenados. Estas bandas apresentam-se deslocadas em relação às correspondentes do ligante DPS livre em 1567, 1478 e 1407 cm^{-1} , para 1589, 1486, 1416 cm^{-1} para **CoSFDPs**; 1592, 1484, 1415 cm^{-1} para **CuSFDPs** e 1594, 1486 e 1414 cm^{-1} para **ZnSFDPs**, condizente e amplamente discutido neste trabalho, com a coordenação dos nitrogênios piridínicos ao centro metálico.

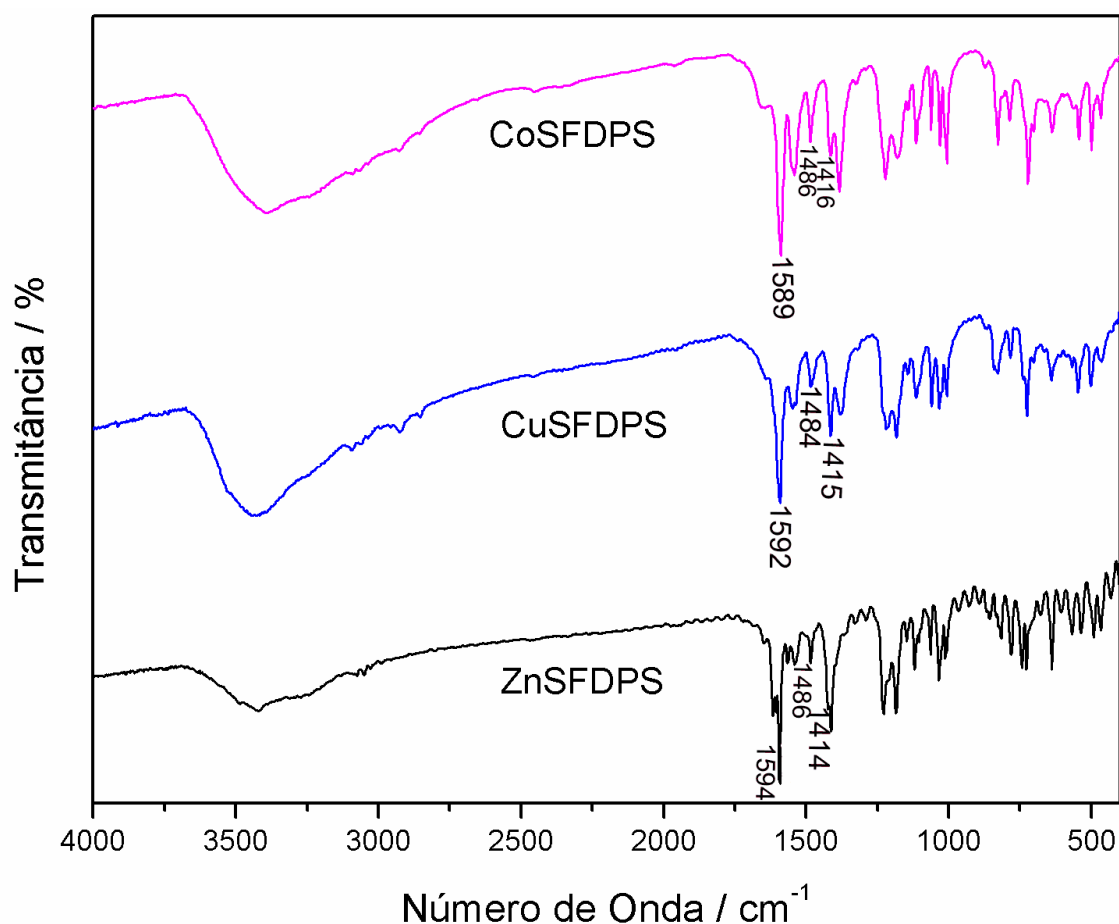


Figura 87 Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos **MSFDPS**.

A presença do ligante SF foi indicada pelos dados dos espectros IV, através das bandas características do grupo SO₃ em aproximadamente 1179, 1036 e 1007 cm⁻¹ respectivamente e outra banda de média intensidade em 1210 cm⁻¹ relacionada ao SO₂, essa banda é importante para inferir se o SF está coordenado via o grupo sulfônico, porém, ela é mascarada pelo modo de deformação do anel piridínico, dificultando tal atribuição.

Em todos os compostos a banda de absorção na região de 1720 cm⁻¹ está ausente sugerindo que o grupo carboxila está desprotonado. Os ligantes SF coordenados e não-coordenados são difíceis de serem identificados a partir dos espectros de IV devido à sobreposição do modo $\nu_s(\text{COO})$ pelas bandas $\nu_{\text{CC/CN}}$. Apesar dessas dificuldades, algumas bandas são observadas.

Tabela 31 Atribuições dos principais modos vibracionais de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman dos compostos **MSFDPS**.

Atribuições (cm ⁻¹)	CoSFDPs		CuSFDPs		ZnSFDPs	
	IV	R	IV	R	IV	R
$\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$	3090mf	3069F	3092f	3075F	3075f	3096m
$\nu(\text{C=O})$	1642mf	-	1638o	-	1647f	-
$\nu_{\text{assi}}(\text{COO})$	1602m	1596F	-	1614m	1605F	1602mF
$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$	1589F	1594F	1592F	1591F	1594F	-
	1486m	1490f	1484m	1490mf	1486m	1493m
	1416m	-	1415m	-	1414o	-
$\nu(\text{C=C})$	1542m	1551mf	1548m	1546mf	1540m	1548mf
$\nu_{\text{si}}(\text{COO})$	1401m	1384f	1404m	1405mf	1425F	1428m
$\nu(\text{SO}_2)$	-	1223f	1219F	1223f	1229F	1233m
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	1184m	-	1183F	1184mf	1187F	-
$\nu(\text{CC})$	1063m	1063m	1060m	1063m	1063m	1062m
$\nu_s(\text{SO}_3)$	1031m	1014mF	1034m	1031F	1032m	1028mF
$\nu_s(\text{SO}_3)$	1007m	-	1007m	-	1006m	-
δCOO	828m	-	842m	841mf	-	872m

O modo de coordenação do grupo carboxilato do ligante SF nos compostos **MSFDPS** como anteriormente discutido para outros compostos, pode ser indicado através dos valores de $\Delta\nu$ através dos modos $\nu(\text{COO})$. Nesse caso, os dados dos espectros de espalhamento Raman foram utilizados. Para os compostos **CoSFDPs** e

CuSFDPS esse valor é igual a 208 e 209 cm^{-1} , respectivamente, indicando que este grupo está livre em ambos os complexos. Para o composto de zinco esse valor é de 174 cm^{-1} inferindo que o grupo carboxilato provavelmente está coordenado ao metal de modo quelato.

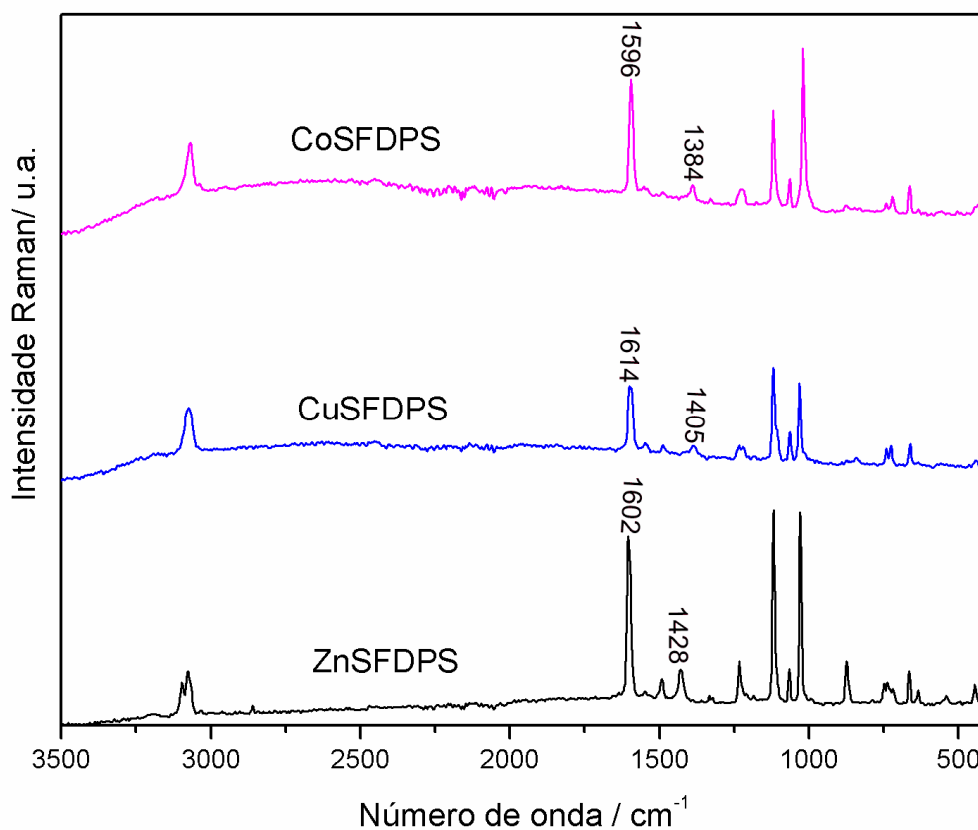


Figura 88 Espectros de espalhamento Raman observados para a série **MSFDPS**.

3.3.2.3 Estrutura Cristalina dos compostos **MSFDPS**

A presença, bem como a coordenação dos ligantes SF e DPS aos sítios metálicos dos compostos **MSFDPS** foi comprovada pela análise da estrutura por difração de raios X de monocristal sendo a natureza polimérica destes compostos revelada. Os principais parâmetros cristalográficos bem como as informações relativas à coleta de dados e refinamento das estruturas são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 Parâmetros cristalográficos e informações referentes à coleta de dados de difração de raios X e refinamento das estruturas dos compostos **MSFDPS**.

Compostos	CoSFDPs	CuSFDPs	ZnSFDPs
Fórmula Molecular	$\{[\text{Co}_2(\text{SF})_2(\text{DPS})_2(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$	$\{[\text{Cu}(\text{SF})_2(\text{DPS})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$	$\{[\text{Zn}(\text{SF})(\text{DPS})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$
Massa Molar / g mol ⁻¹	1124,88	1478,64	507,82
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo de espaço	$P\bar{1}$	Cc	P2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	8,9489(12)	16,668(14)	8,0902(4)
<i>b</i> / Å	12,8365(8)	9,744(12)	10,9552(17)
<i>c</i> / Å	21,006(2)	19,824(16)	23,1067(21)
α / °	86,573(10)	90,00	89,883(12)
β / °	88,18(2)	101,09(11)	103,819(9)
γ / °	78,005(10)	90,00	89,808(6)
<i>V</i> / Å ³	2355,7(4)	3159,59(2)	1988,6(4)
<i>Z</i>	2	4	4
Dimensão do cristal / mm ⁻¹	0,20 x 0,18 x 0,15	0,21 x 0,17 x 0,10	0,42 x 0,31x0,25
<i>d</i> _{calc} / g cm ⁻³	1,580	1,554	1,696
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ / cm ⁻¹	0,967	0,960	1,840
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{máx}	0,7105/0,7645	0,9183/0,8503	0,5229/0,6999
Reflexões medidas/únicas	25435/10361	15865/6212	23720/4539
Reflexões Observadas	6790	4987	3836
Nº de parâmetros refinados	610	415	242
<i>R</i> [<i>F</i> ₀ ² > 2σ(<i>F</i> ₀ ²)]	0,0478	0,0392	0,0321
w <i>R</i>	0,1011	0,0913	0,0722
<i>S</i>	1,044	1,046	1,079
$\rho_{\text{max/min}}$ / eÅ ⁻³	0,636 / -0,478	0,679 / -0,358	0,445 / -0,338

3.3.2.3.1 Estrutura Cristalina do **CoSFDPs**

A análise da difração de raios X revela que a unidade assimétrica do composto **CoSFDPs** consiste em quatro átomos de cobalto cristalograficamente independentes, dois ligantes DPS, duas moléculas do ligante SF, oito moléculas de água coordenadas e ainda cinco de hidratação. Analisando a estrutura cristalina (Figura 89) podemos observar que se trata de um sal em que a parte catiônica é formada por ligantes

nitrogenados DPS ligados em ponte, conectando os sítios metálicos Co1 a Co2 e Co3 a Co4 cuja distância média Co...Co = 11,416 Å.

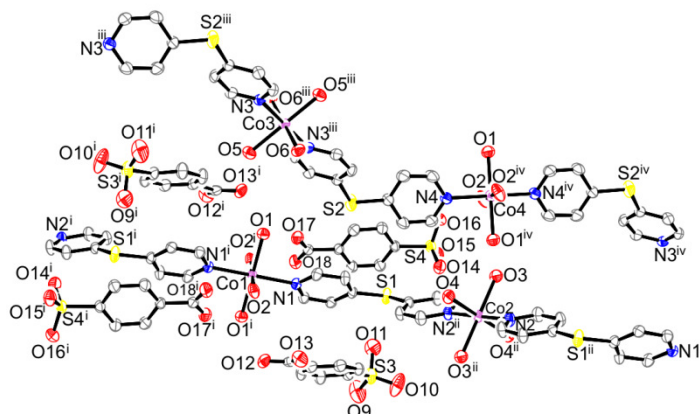


Figura 89 Visão do fragmento da estrutura cristalina do composto **CoSFDPS**. Códigos de simetria: *i*(-1-x, -y, 1-z), *ii*(-1-x, 1-y, -z), *iii*(-x, 1-y, 1-z) e *iv*(-1-x, 1-y, -z).

Os átomos de cobalto encontram-se em posição especial no sítio de simetria $\bar{1}$ adotando uma geometria octaédrica distorcida definida por quatro átomos de oxigênio de quatro moléculas de água e dois de nitrogênio doadores de dois ligantes DPS num arranjo *trans*, cujas distâncias médias de ligação Co-O e Co-N são de aproximadamente 2,0903 (3) e 2,1450 (3) Å respectivamente, como mostrado na Tabela 33.

Tabela 33 Principais distâncias e ângulos de ligação do composto **CoSFDPS**.

Distâncias de ligação / Å					
Co1-O1	2,0582(19)	Co1-O2	2,1261(18)	Co4-N4	2,133(3)
Co1-N1	2,152(2)	Co2-O3	2,0926(19)	Co2-O4	2,092(2)
Co2-N2	2,138(3)	Co3-O5	2,061(3)	Co3-O6	2,1100(19)
Co3-N3	2,158(3)	Co4-O7	2,108(2)	Co4-O8	2,0980(19)
Ângulos de ligação / °					
O1-Co1-O2	88,46(7)	O1-Co1-N1	87,27(9)	O1-Co1-O1 ⁱ	180,00
O1-Co1-O2 ⁱ	91,54(7)	O1-Co1-N1 ⁱ	92,73(9)	O2-Co1-N1	89,00(9)
N1-Co1-N1 ⁱ	180,00	O2-Co1-O2 ⁱ	180,00	O2-Co1-N1	91,01(9)
O3-Co2-N2	89,52(10)	O3-Co2-O3 ⁱⁱ	180,00	O3-Co2-O4 ⁱⁱ	91,84(9)
O3-Co2-N2 ⁱⁱ	90,48(10)	O4-Co2-N2	90,50(10)	O4-Co2-O4 ⁱⁱ	180,00
O3-Co2-O4	88,17(9)	O4-Co2-N2 ⁱⁱ	89,50(10)	N2-Co2-N2 ⁱⁱ	180,00
O5-Co3-N3	91,93(10)	O5-Co3-O5 ⁱⁱⁱ	180,00	O5-Co3-O6 ⁱⁱⁱ	91,88(10)
O5-Co3-N3 ⁱⁱⁱ	88,07(10)	O6-Co3-O6 ⁱⁱⁱ	180,00	O6-Co3-N3	90,50(9)
O5-Co3-O6 ⁱⁱⁱ	91,88(10)	O6-Co3-N3 ⁱⁱⁱ	89,50(9)	N3-Co3-N3 ⁱⁱⁱ	180,00
O5 ⁱⁱⁱ -Co3-O6 ⁱⁱⁱ	88,12(10)	O7-Co4-O8 ^{iv}	88,85(8)	O7-Co4-N4 ^{iv}	88,82(8)
O8-Co4-N4	94,35(9)	O7-Co4-O8 ^{iv}	88,85(8)	O8-Co4-O8 ^{iv}	180,00
O8-Co4-N4 ^{iv}	85,65(9)	N4-Co4-N4 ^{iv}	180,00	O7 ^{iv} -Co4-O8 ^{iv}	91,15(8)
O7 ^{iv} -Co4-N4 ^{iv}	91,18(8)	O7-Co4-O7 ^{iv}	180,00	C8-S1-C3	107,24(14)
C18-S2-C13	108,26(14)				

[Códigos de simetria: *i*(1-x, 1-y, -z), *ii*(-x, 1-y, 1-z), *iii*(1-x, -y, 1-z) e *iv*(-x, -y, -z)].

O ligante DPS, cujos ângulos diedros formados entre os planos dos anéis piridínicos é de 50,26 e 45,80° para N1...N2 e N3...N4 respectivamente, conecta os centros metálicos de modo bidentado em ponte, estendendo a cadeia na forma de uma fita ondulada, catiônica. Por outro lado, os ligantes SF não estão coordenados ao centro metálico, como havia sido previsto pelos dados espectroscópicos, de forma similar ao composto **CoSFBPP** descrito na seção anterior. Porém, no composto descrito anteriormente, o ligante BPP formava caminhos fechados catiônicos, enquanto nesse composto, o ligante DPS forma fitas 1D.

Como já foi visto e discutido para o composto **CoSFBPP**, a literatura ilustra vários exemplos onde o ligante SF não se coordena ao centro metálico (Zhang and Zhu 2006). Como em vários outros casos, ele encontra-se na rede, na forma aniônica estabilizando as fitas catiônicas. Cabe ainda ressaltar que essas fitas onduladas estão em diferentes direções quando comparadas umas as outras dando origem ao arranjo tridimensional, como pode ser visualizado na Figura 90.

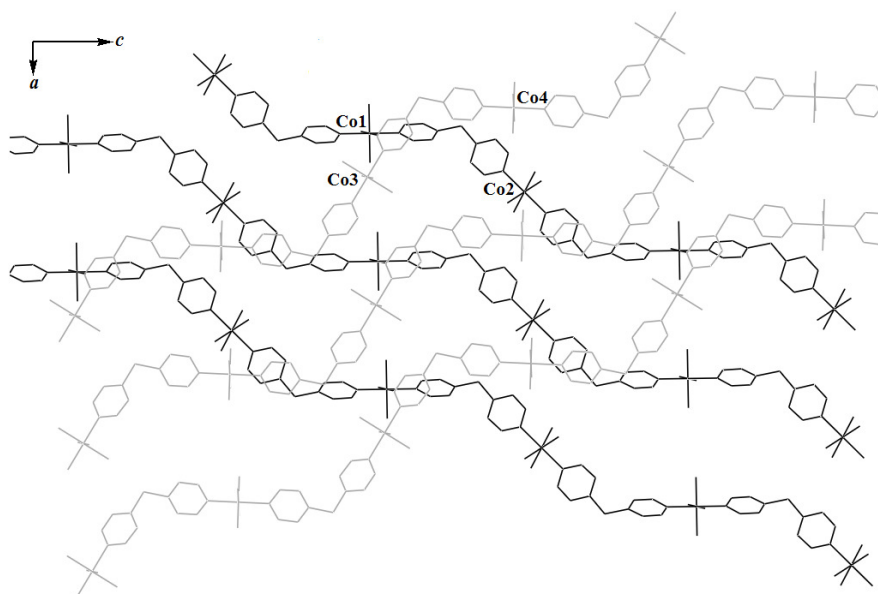


Figura 90 Visão das cadeias independentes do composto **CoSFDPS** formado através de ligações de hidrogênio entre as folhas catiônicas e o ligante SF.

Essas fitas catiônicas estão conectadas aos ânions SF através de ligações de hidrogênio (Tabela 34) entre as moléculas de água coordenadas, da rede e os oxigênios livres do ligante SF como mostra a Figura 91.

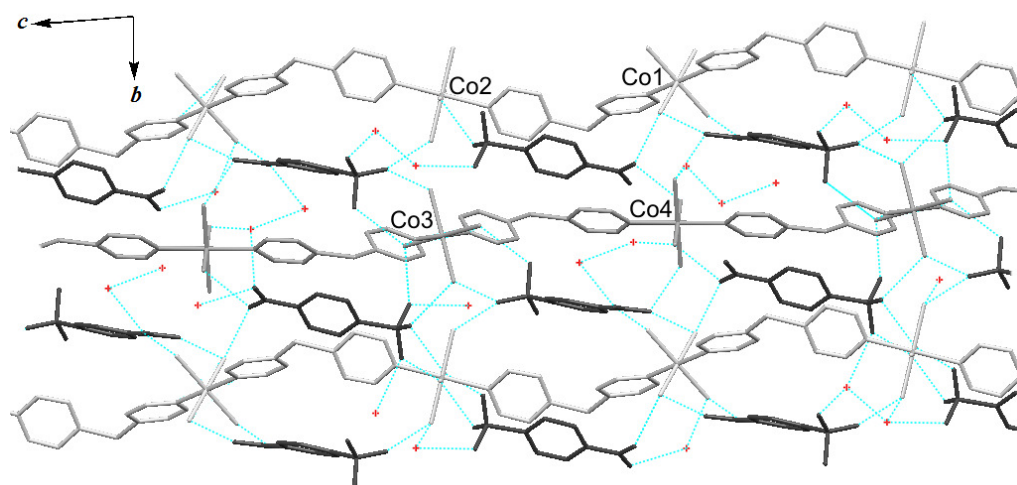


Figura 91 Visão das ligações de hidrogênio do composto **CoSFDPs** ao longo do plano \overline{bc} .

Tabela 34 Ligações de hidrogênio presentes na estrutura do composto **CoSFDPs**.

D...A / Å					
O1...O17	2,736(3)	O1...O22 ⁱ	2,758(3)	O2...O13 ⁱ	2,760(3)
O3...O15 ⁱⁱ	2,801(3)	O4...O9 ⁱⁱⁱ	2,847(3)	O4...O16 ⁱⁱⁱ	2,792(3)
O5...O14	2,751(4)	O5...O15 ^{iv}	2,793(3)	O6...O20 ^v	2,646(4)
O7...O12 ^{vi}	2,642(3)	O8...O17 ⁱⁱⁱ	2,713(3)	O8...O13 ^{vii}	2,679(3)
O19... O10 ⁱⁱⁱ	2,771(5)	O20...O16	2,897(4)	O22...O23	2,702(4)
O22...O18 ⁱⁱⁱ	2,659(3)	O23...O9 ⁱⁱⁱ	3,035(4)	O23...O10 ⁱⁱⁱ	3,193(4)
O23...O12	2,764(4)				
D-H...A / °					
O1-H1A...O17	179,00	O1-H1B...O22 ⁱ	167,00	O2-H2A...O13 ⁱ	178,00
O3-H3A...O15 ⁱⁱ	169,00	O4-H4A...O9 ⁱⁱⁱ	168,00	O4-H4B...O16 ⁱⁱⁱ	159,00
O5-H5A...O14	172,00	O5-H5B...O15 ^{iv}	169,00	O6-H6A...O20 ^v	175,00
O7-H7A...O12 ^{vi}	175,00	O8-H8A...O17 ⁱⁱⁱ	172,00	O8-H8B...O13 ^{vii}	168,00
O19-	174,00	O20-	169,00	O22-H22A...O23	176,00
H19A...O10 ⁱⁱⁱ		H20B...O16			
O22-	171,00	O23-	148,00	O23-	147,00
H22B...O18 ⁱⁱⁱ		H23A...O9 ⁱⁱⁱ		H23A...O10 ⁱⁱⁱ	
O23-H23B...O12	166,00				

[Códigos de simetria: *i*(1-x, 1-y, -z), *ii*(1-x, 1-y, 1-z), *iii*(-1+x, y, z), *vi*(2-x, -y, 1-z), *v*(1-x, -y, 1-z), *vi*(x, -1+y, z), *vii*(-x, 1-y, -z)].

3.3.2.3.2 Estrutura Cristalina do *CuSFDPS*

A estrutura cristalina do composto **CuSFDPS** foi determinada por difração de raios X de monocristal. A Figura 92 mostra uma representação dessa estrutura, onde se observa o ambiente de coordenação ao redor do centro metálico de cobre hexacoordenado. O respectivo sítio metálico está coordenado a quatro átomos de nitrogênio relacionados por simetria (N4, N5, N8, N9) de dois ligantes DPS na posição equatorial, e a dois átomos de oxigênio em um arranjo *trans*, um do grupo sulfonato do ligante SF (O6) e outro de um ligante *aqua* (O1).

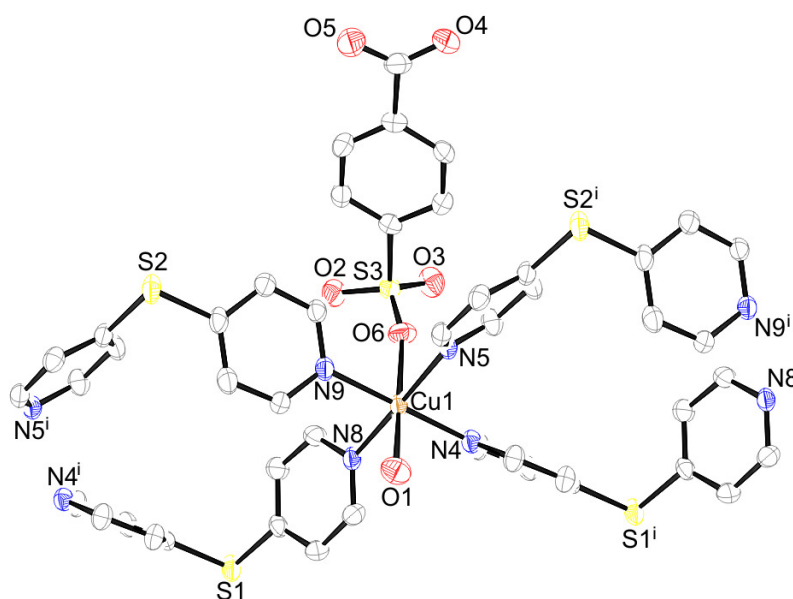


Figura 92 Representação da estrutura cristalina do composto **CuSBDPS**. Código de simetria: $i(x, 1+y, z)$.

Tabela 35 Principais distâncias e ângulos de ligação do composto **CuSFDPS**.

Distâncias de ligação / Å					
Cu1-O6	2,468(3)	Cu1-O1	2,311(3)	Cu1-N4	2,023(3)
Cu1-N5	2,028(3)	Cu1-N9	2,022(3)	Cu1-N8	2,017(3)
Ângulos de ligação / °					
O1-Cu1-O6	176,16(11)	O1-Cu1-N4	91,95(12)	O1-Cu1-N5	92,05(12)
O1-Cu1-N9	88,65(12)	O1-Cu1-N8 ⁱ	91,99(12)	O6-Cu1-N4	91,37(12)
O6-Cu1-N5	84,66(12)	O6-Cu1-N9	89,42(12)	O6-Cu1-N8 ⁱ	89,97(12)
N4-Cu1-N5	175,96(14)	N4-Cu1-N9	89,83(13)	N4-Cu1-N8 ⁱ	89,65(13)
N5-Cu1-N9	90,83(13)	N5-Cu1-N8 ⁱ	89,64(13)	N8-Cu1-N9 ⁱ	179,19(14)
C2-S1-C6	99,04(19)	C50-S2-C7	98,7(2)		

Código de simetria: $i(x, 1+y, z)$.

Na Tabela 35, podemos verificar pelas distâncias e ângulos de ligação que o centro de cobre está envolvido numa geometria octaédrica distorcida. Observamos ainda que as distâncias Cu-N do plano equatorial são mais curtas que as Cu-O das posições apicais evidenciando uma distorção da estrutura.

Os ligantes DPS estão coordenados em ponte dupla, entre dois centros metálicos formando uma fita 1D na forma de “loops”, como já foi descrito para o composto **CoSFBPP**, que se estende na direção do eixo cristalográfico \vec{b} , com distância Cu...Cu intra-fita de 9,744(4) Å. Os anéis piridínicos dos ligantes nitrogenados apresentam ângulos diedros de 78,90 e 73,83° respectivamente para N4...N8 e N5...N9.

Os ligantes SF estão coordenados ao sítio de Cu²⁺ apenas por um oxigênio do grupo sulfonato, estando o grupo carboxilato livre, o que foi previsto pelos dados espectroscópicos.

Essa fita unidimensional interage com fitas adjacentes através de ligações de hidrogênio, cuja distância Cu...Cu inter-fita é de 10,976(4) Å, formando uma folha 2D, como mostrado na Figura 93, onde em marrom está o átomo de cobre, cinza claro o ligante DPS, cinza escuro o ligante SF e em vermelho as moléculas de água.

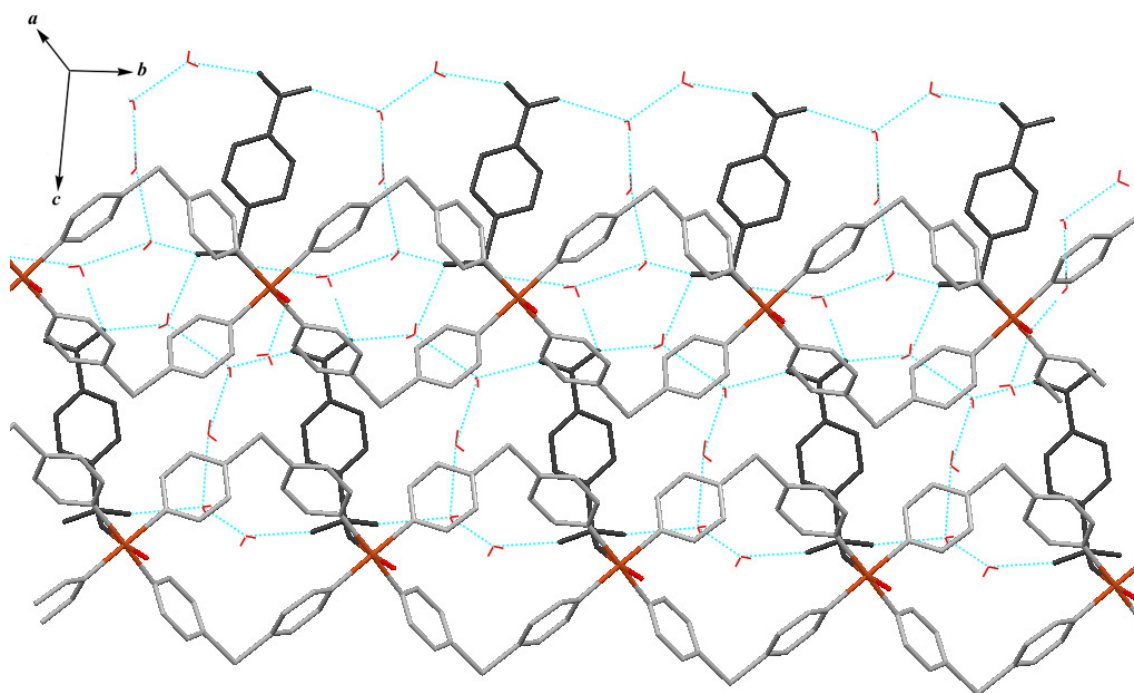


Figura 93 Arranjo bidimensional do composto **CuSFDPS**.

Várias ligações de hidrogênio estão presentes no empacotamento deste composto, elas ocorrem entre átomos de oxigênio de moléculas de água coordenadas

(O1) e as de hidratação (O13, O10, O11) e ainda entre átomos de oxigênio do grupo carboxilato que se encontram livres (O4 e O5), como pode ser visto na Tabela 36 e nas Figuras 93 e 94. O átomo de oxigênio (O1) está interconectado com a cadeia abaixo por uma distância de 2,772 (5) Å.

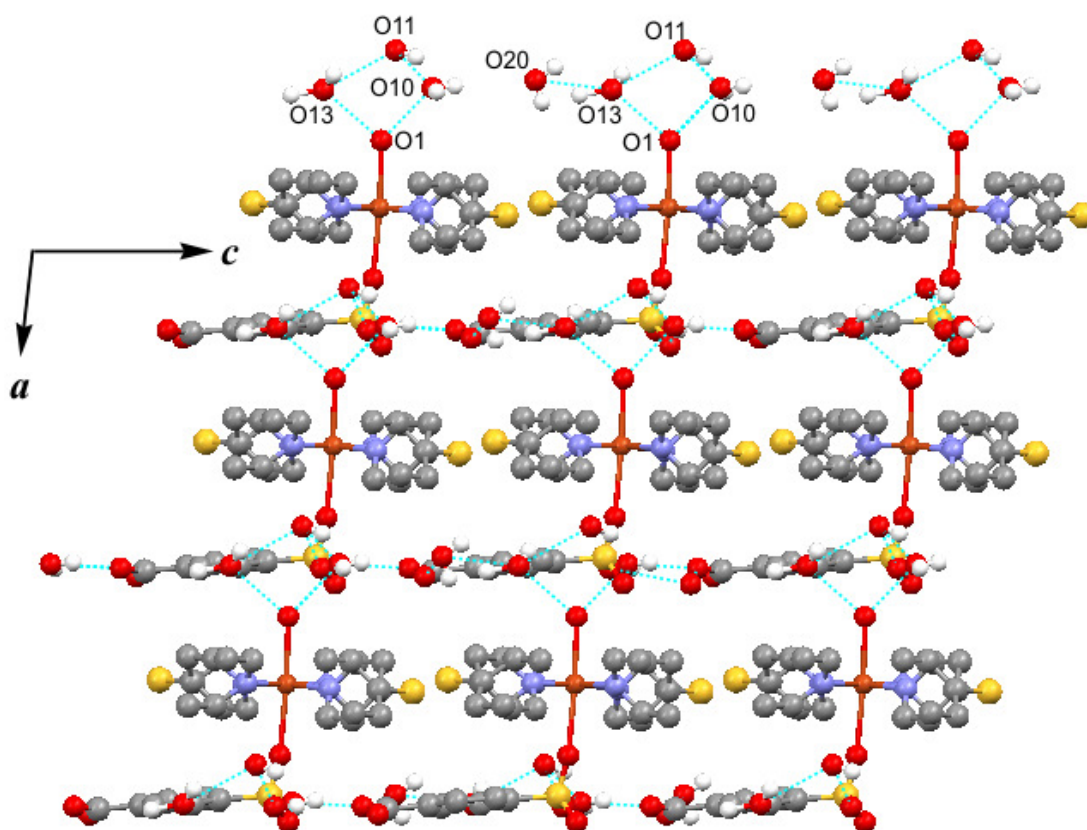


Figura 94 Empacotamento 3D formado por ligações de hidrogênio.

Logo, as folhas 2D se conectam à folhas paralelas através destas ligações de hidrogênio, gerando um arranjo tridimensional ao longo de \vec{b} , como mostrado na Figura 94. Na Figura 95 observa-se duas folhas 2D na mesma direção. Verificamos ainda que estas folhas não estão superpostas e sim deslocadas uma em relação à outra de tal forma que o centro metálico de uma folha encontra-se no meio do loop da folha adjacente.

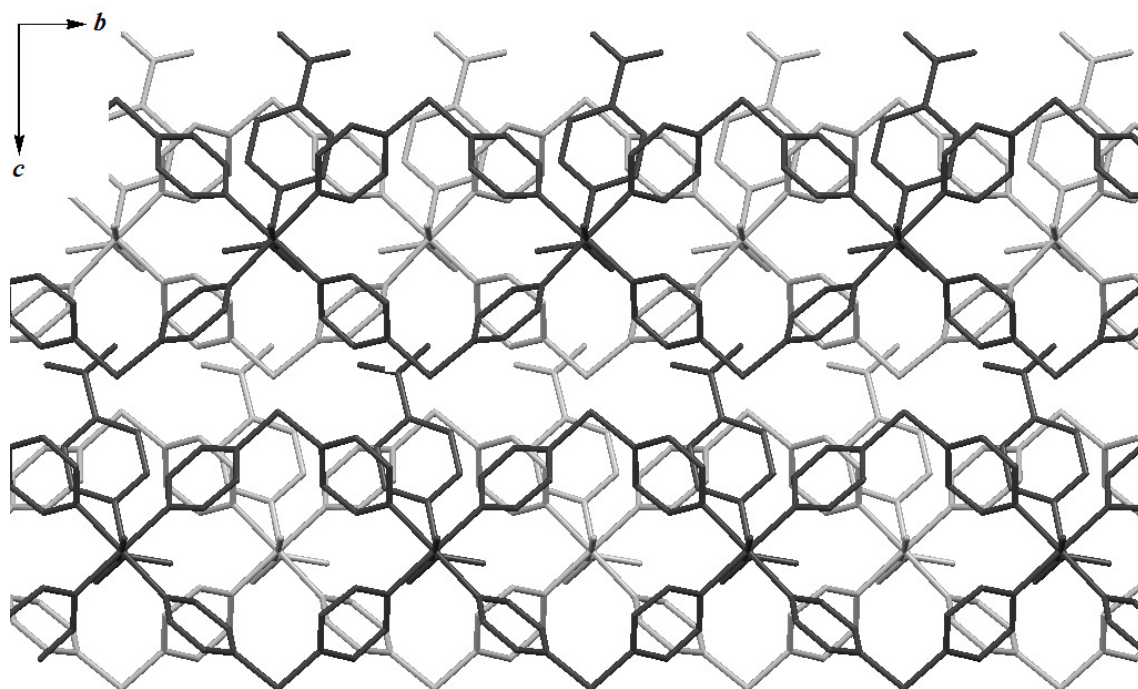


Figura 95 Arranjo tridimensional visto ao longo do eixo cristalográfico \vec{a} elucidando as folhas 2D paralelas.

Tabela 36 Principais distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio presentes no composto **CuSFDPS**.

$D \cdots A / \text{Å}$					
O10...O3 ⁱ	2,903(4)	O10...O4 ⁱⁱ	3,104(5)	O10...O5 ⁱⁱ	2,696(4)
O11...O10	2,893(4)	O14...O5 ⁱⁱ	2,748(5)	O14...O2	2,941(4)
O20...O13	2,695(7)	O1...O10 ⁱⁱⁱ	2,772(5)	O1...O13 ^{iv}	2,734(5)
O13...O20	2,695(7)	O13...O11 ⁱⁱ	2,859(6)		
$D-H \cdots A / ^\circ$					
O10-H10A...O3 ⁱ	161,00	O10-H10B...O4 ⁱⁱ	122,00	O10-H10B...O5 ⁱⁱ	170,00
O11-H11B...O10	144,00	O14-H14A...O5 ⁱⁱ	156,00	O14-H14B...O2	157,00
O20-H20...O13	125,00	O1-H32A...O10 ⁱⁱⁱ	163,00	O1-H32B...O13 ^{iv}	163,00
O13-H33A...O20	151,00	O13-H33B...O11 ⁱⁱ	110,00		

Códigos de simetria: $i(x, -1+y, z)$, $ii(x, 1-y, z+0,5)$, $iii(-0,5+x, y+0,5, z)$ e $iv(-0,5+x, 1,5-y, -0,5+z)$.

3.3.2.3.3 Estrutura Cristalina do ZnSFDPS

A Figura 96 mostra a representação do fragmento da estrutura cristalina do composto **ZnSFDPS**. Este fragmento é composto por um átomo de Zn^{2+} , um ligante SF, um ligante DPS e duas molécula de água. O ambiente de coordenação do centro metálico está envolvido por dois átomos de nitrogênio piridínicos relacionados por simetria (N1 e N2) e a quatro átomos de oxigênio, sendo dois relacionados ao ligante SF (O1, O2) e dois a ligantes *aqua* (O6 e O7) na posição axial. Logo, o núcleo ZnN_2O_4 encontra-se num arranjo *cis*.

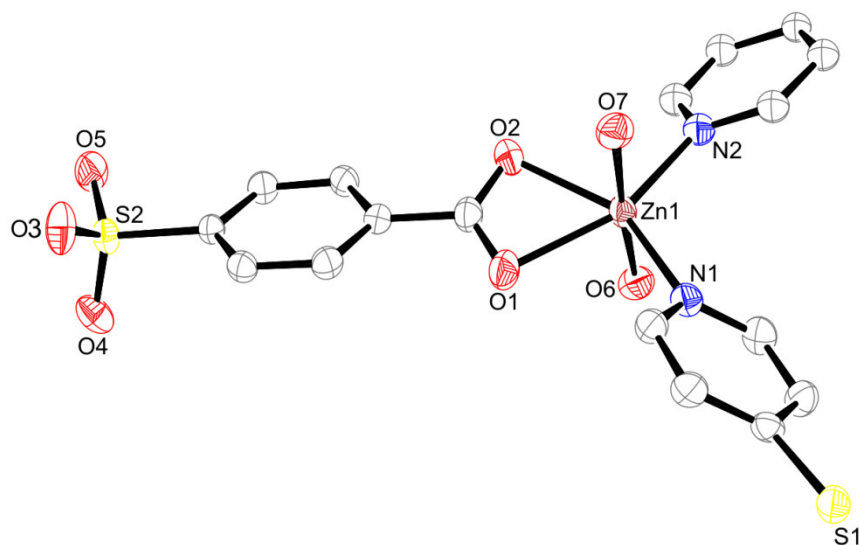


Figura 96 Estrutura Cristalina do composto **ZnSFDPS**.

De acordo com os dados das distâncias de ligação expressos na Tabela 37 pode-se verificar que as distâncias Zn-O são menores que as distâncias Zn-N comprovando os indícios da geometria do centro metálico ser octaédrica distorcida.

Tabela 37 Distâncias e ângulos de ligação do composto **ZnSFDPS**.

Distâncias de ligação / Å					
Zn1-N1	2,066(3)	Zn1-N2 ⁱ	2,063(3)	Zn1-O7	2,131(3)
Zn1-O6	2,169(3)	Zn1-O2	2,205(3)	Zn1-O1	2,151(3)
Ângulos de ligação / °					
O1-Zn1-O2	59,51(12)	O1-Zn1-O6	89,25(14)	O1-Zn1-O7	94,24(14)
O1-Zn1-N1	92,16(13)	O1-Zn1-N2 ⁱ	154,09(13)	O2-Zn1-O6	90,19(12)
O2-Zn1-O7	90,85(12)	O2-Zn1-N1	151,50(13)	O2-Zn1-N2	95,07(13)
O6-Zn1-O7 ⁱ	176,41(12)	O6-Zn1-N1	92,62(14)	O6-Zn1-N2 ⁱ	85,64(13)
O7-Zn1-N1	88,10(14)	O7-Zn1-N2 ⁱ	90,84(13)	N1-Zn1-N2 ⁱ	113,42(14)

Código de simetria: $i(x, y, -1+z)$.

O ligante DPS está coordenado em ponte entre os centros metálicos, estendendo a cadeia na direção do eixo cristalográfico \vec{c} , com ângulo diedro formado entre os anéis piridínicos de 55,23°. Adicionalmente, o ligante SF encontra-se coordenado através dos átomos de oxigênio do carboxilato de modo quelato, enquanto o grupo sulfonato permanece livre, se envolvendo em ligações de hidrogênio clássicas, com as moléculas de água de rede e não-clássicas com os grupos C-H dos ligantes SF de cadeias vizinhas, dando origem a uma dupla fita, como pode ser visto na Figura 97.

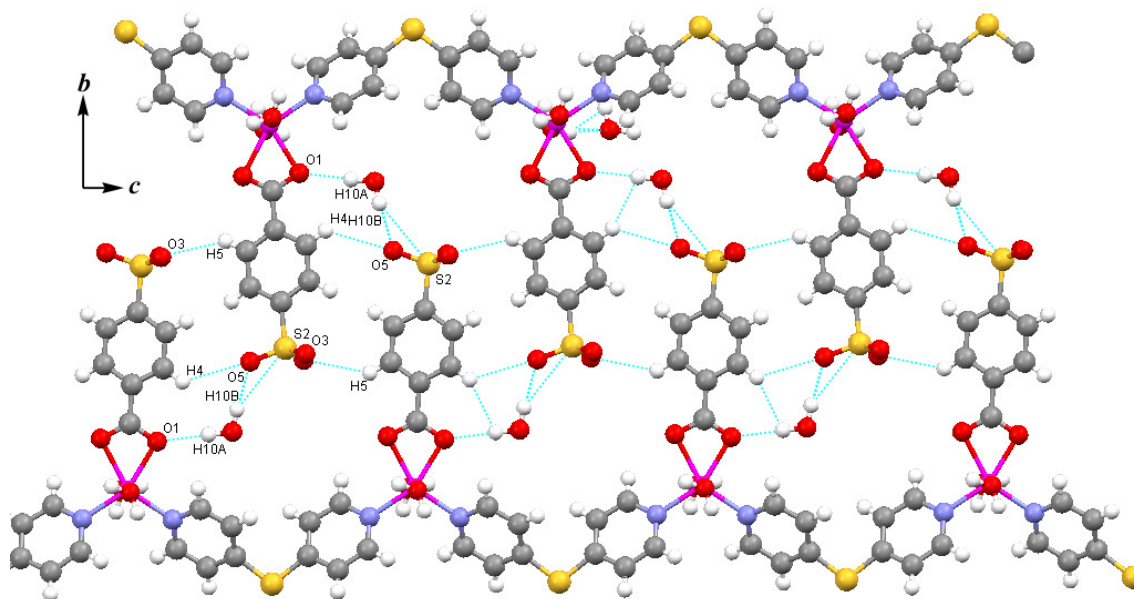


Figura 97 Visão ao longo do eixo cristalográfico \vec{a} da dupla fita formada por ligações de hidrogênio.

Tabela 38 Principais distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio presentes no composto **ZnSFDPS**.

$D \cdots A / \text{Å}$					
O6-O10 ⁱ	2,721(6)	O6-O4 ⁱⁱ	2,914(5)	O7-O3 ⁱⁱⁱ	2,744(5)
O7-O2 ^{iv}	2,765(5)	O10-O1	2,905(5)	O10-O5 ^v	2,790(5)
$D-H \cdots A / ^\circ$					
O6-H6A \cdots O10 ⁱ	166,00	O6-H6B \cdots O4 ⁱⁱ	169,00	O7-H7A \cdots O3 ⁱⁱⁱ	166,00
O7-H7B \cdots O2 ^{iv}	174,00	O10-H10A \cdots O1	174,00	O10-H10B \cdots O5 ^v	175,00

Códigos de simetria: *i*(1-*x*, -*y*, 1-*z*), *ii*(1-*x*, *y*-0,5, -*z*+0,5), *iii*(-*x*, *y*-0,5, -*z*+0,5), *iv*(-*x*, -*y*, -*z*), *v*(*x*, -*y*-0,5, *z*-0,5).

Cada par de fitas se conecta a outros pares adjacentes através de ligação de hidrogênio entre moléculas de água coordenada e átomos de oxigênio do grupo sulfonato do ligante SF O7-O2 = 2,765(5), O6-O4 = 2,914(5), O7-O3 = 2,744(5) Å

(Tabela 38), formando um arranjo tridimensional, como mostram as Figuras 98 e 99, respectivamente ao longo dos eixos \vec{b} e \vec{c} .

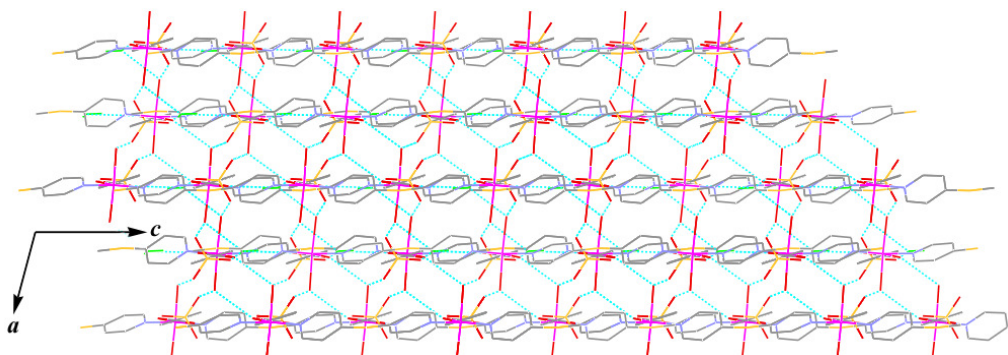


Figura 98 Arranjo 3D visão ao longo de \vec{b} .

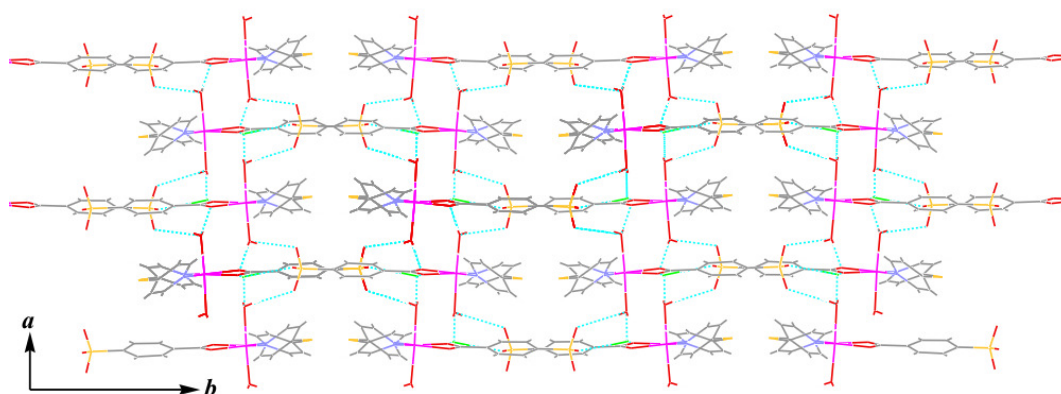


Figura 99 Arranjo 3D visão ao longo do eixo \vec{c} .

3.3.3 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPSS

Os complexos metálicos nomeados **MSFDPSS**, onde $M = \text{Co}^{2+}$ e Zn^{2+} foram obtidos por difusão da solução aquosa dos respectivos cloretos metálicos sobre a solução em DMF contendo os ligantes H_2SF e BPP. Para ambos os compostos, os resultados microanalíticos apresentados na seção 3.2.3 sugerem uma estequiometria de $(1:1:1)/(\text{Co}^{2+}:\text{SF}:\text{DPSS})$, $(1:1:2)/(\text{Zn}^{2+}:\text{SF}:\text{DPSS})$. Todas as análises realizadas para os compostos desta respectiva série estão descritas a seguir.

3.3.3.1 Análise Térmica dos compostos **MSFDPSS**

As curvas térmicas TG e DTA para os compostos **MSFDPSS** são apresentadas nas Figuras 100 e 101.

Na curva termogravimétrica para o composto **CoSFD PSS** observa-se uma primeira perda de massa na faixa de temperatura de (25-100 °C) associada à saída de quatro moles de água (observado 8,91 %, calculado 8,88 %). As outras quatro perdas de massa consecutivas que ocorrem entre 100 a 750 °C são condizentes com a perda de fragmentos relativos a termo-decomposição dos ligantes orgânicos. Acima de 750 °C o resíduo final (24,23 %) pode ser atribuído a uma mistura de dois moles de cobalto metálico (11,63 %) somado a material carbonizado dos ligantes orgânicos (11,44 %).

A curva DTA para o complexo **CoSFD PSS**, exibida na Figura 101, está em perfeito acordo com os resultados obtidos na TG. Nota-se um evento endotérmico em 87 °C referente à desidratação do composto. Acima de 100 °C a curva apresenta outros quatro picos sendo os três primeiros endotérmicos em 110, 113 e 242 °C e ainda um evento exotérmico em 278 °C, todos eles condizentes com as etapas de decomposição do composto em diferentes fragmentos como falado anteriormente na curva TG.

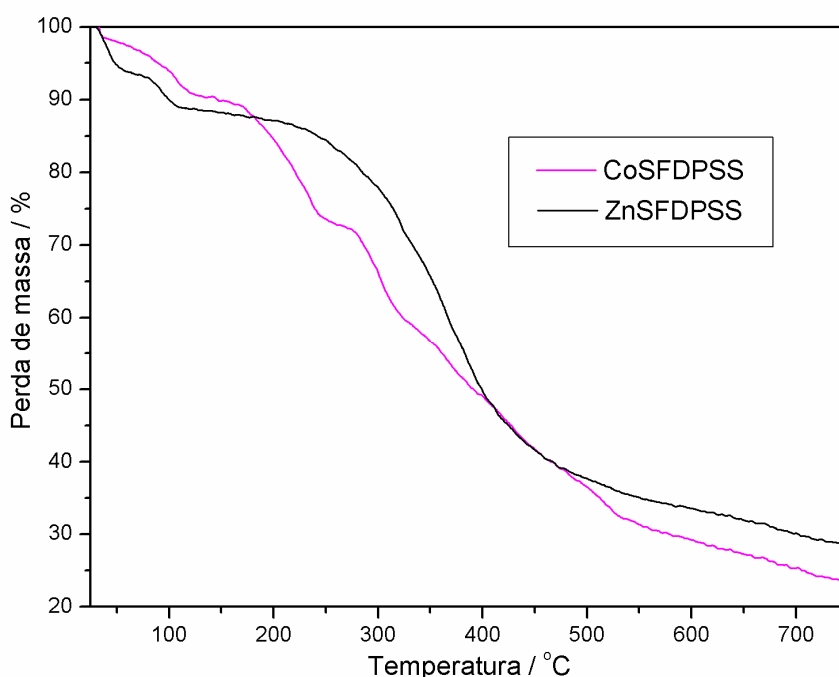


Figura 100 Curvas termogravimétricas observadas para os compostos **MSFD PSS**.

A análise termogravimétrica realizada para o composto **ZnSFD PSS** demonstra claramente, como visualizado na Figura 100, que o referido complexo é hidratado, com duas perdas de massa na região de 33 a 100 °C condizentes com cinco moléculas de água de hidratação (observado 10,98, calculado 11,28 %). Em seguida, observa-se uma longa perda de massa na faixa de temperatura entre 100 °C até aproximadamente 530 °C e outra entre 530 a 750 °C, ambas relativas à decomposição dos constituintes

orgânicos. No final do experimento, pode-se atribuir a massa do resíduo (28,34 %) a um mol de zinco metálico (8,03 %) acrescido de material carbonizado (19,56 %).

Na curva DTA do composto **ZnSFD PSS** pode-se observar apenas dois eventos endotérmicos em 41 e 98,5 °C, ambos relativos aos diferentes eventos de desidratação presentes no composto, como citados anteriormente para os dados da TG.

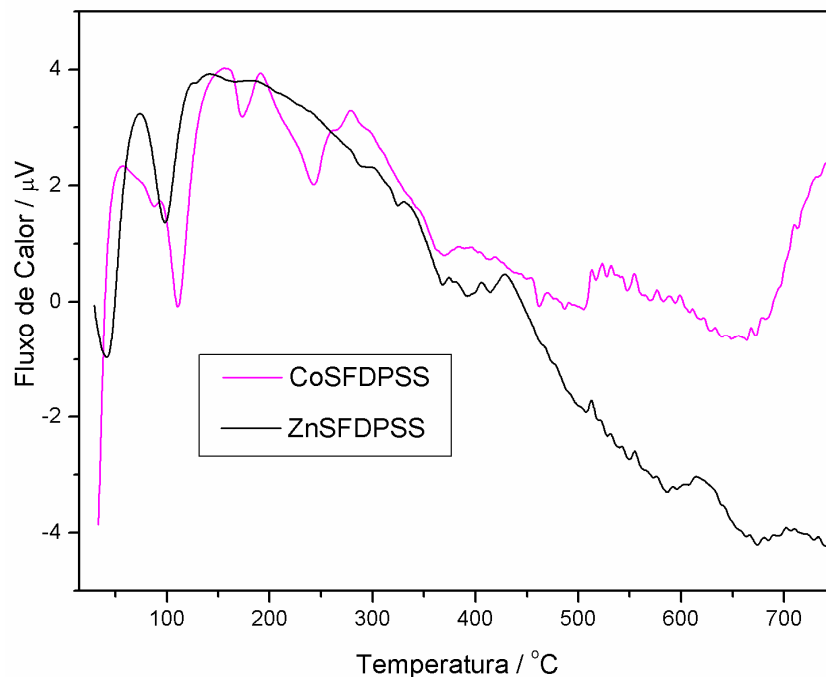


Figura 101 Curvas DTA observadas para os compostos **MSFD PSS**.

3.3.3.2 Análise vibracional dos compostos **MSFD PSS**

Os espectros de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman são exibidos nas Figuras 102 e 103. As atribuições dos principais modos vibracionais presentes nestes compostos estão listados na Tabela 39.

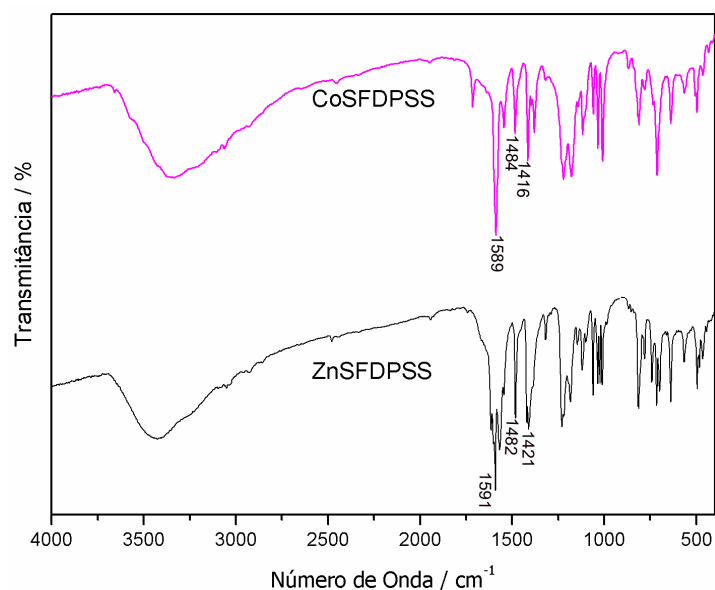


Figura 102 Espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos MSFDPSS.

Tabela 39 Proposta de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em cm^{-1}) para os compostos MSFDPSS.

Atribuições (cm^{-1})	CoSFBPP		ZnSFBPP	
	IV	R	IV	R
$\nu(\text{OH})$	3333m	-	3426F	-
$\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$	3063m	3063F	3050mf	3066F
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1715m	-	-	-
$\nu_{\text{ass}}(\text{COO})$	-	1605o	1615F	1596F
$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$	1589mF	1582F	1591F	1589F
	1484m	1476mf	1482F	1491mf
	1416F	-	1421F	-
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1546m	1545mf	1545m	1544mf
$\nu_{\text{si}}(\text{COO})$	1380m	1409mf	1408m	1419f
$\nu(\text{SO}_2)$	1222F	1227m	1220m	1229m
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	1179F	1139m	1184m	-
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	1035F	1059F	1035m	1023mF
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	1009F	1017F	1011m	979F
δCOO	817m	-	816F	-

Nos espectros vibracionais na região do IV dos referidos compostos observa-se bandas de absorção entre 3300-3500 cm^{-1} que são condizentes com o modo de estiramento $\nu(\text{OH})$ de água, sugerindo a presença de moléculas de água na estrutura, o que já foi evidenciado pelos dados de análise térmica.

O espectro na região do infravermelho do ligante 4-DPSS livre mostra fortes bandas na região de 1570-1414 cm^{-1} , devido aos modos de estiramento ($\nu_{\text{CC/CN}}$) dos anéis piridínicos. O deslocamento da principal banda de absorção em 1570 cm^{-1} para maiores números de onda, em 1589 cm^{-1} no complexo **CoSFDPS** e em 1591 cm^{-1} para o **ZnSFDPS** é indicativo da coordenação dos átomos de nitrogênio piridínicos ao centro metálico, como já observado nos complexos descritos anteriormente. A presença do ligante SF pode ser indicada através das bandas características de SO_3 que encontram-se aproximadamente em 1179, 1036 e 1007 cm^{-1} e ainda a uma banda de média intensidade em 1210 cm^{-1} relacionada ao SO_2 que infelizmente encontra-se superposta pelo modo de deformação do anel piridínico do ligante DPSS.

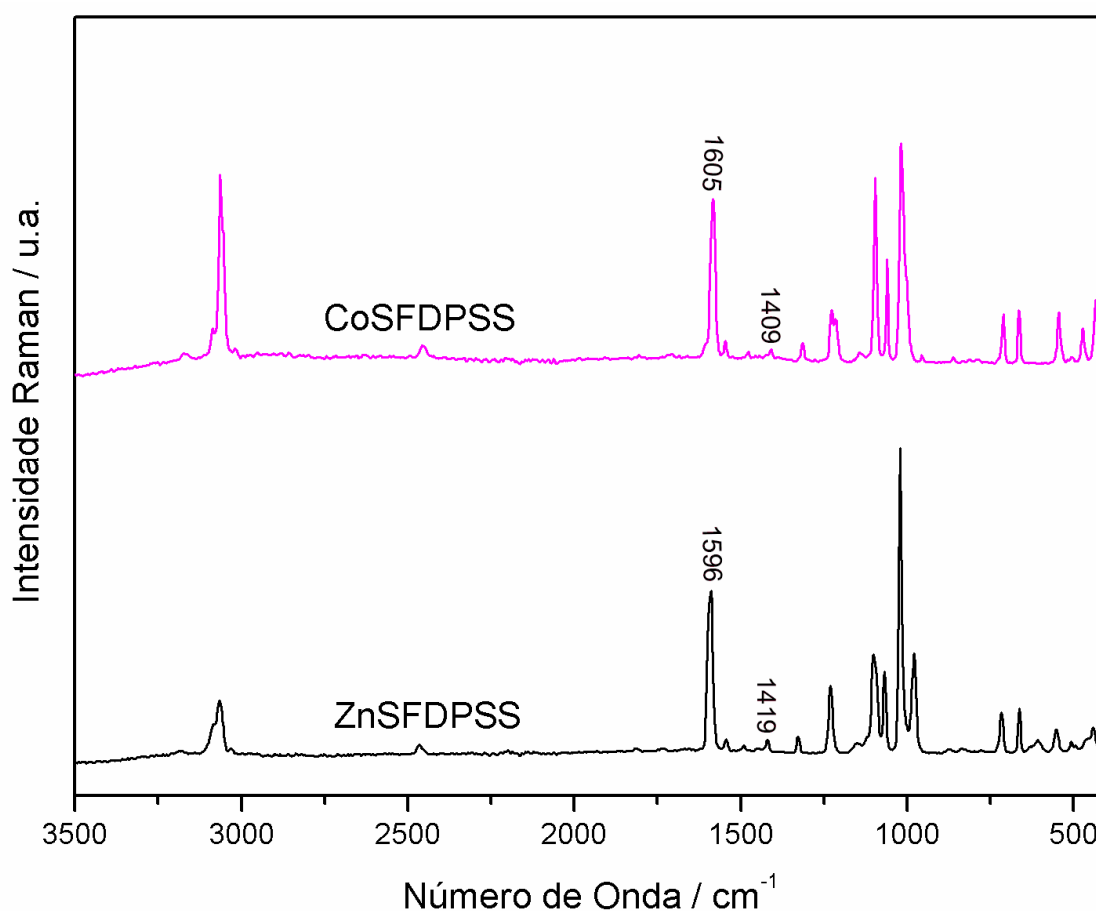


Figura 103 Espectros de espalhamento Raman para dos compostos **CoSFDPS** e **ZnSFDPS**.

Os espectros de espalhamento Raman dos compostos **ZnSFDPSS** reforçam os resultados referentes a coordenação dos átomos de nitrogênio piridínicos ao centro metálico pela presença de bandas em torno de 1585 cm^{-1} bem como outras bandas referentes ao anel piridínico.

O modo de coordenação do ligante SF pode ser indicado através dos cálculos dos valores de $\Delta\nu$. Os respectivos modos $\nu(\text{COO})$ podem ser observados através dos espectros de espalhamento Raman e aparecem em 1605 e 1409 cm^{-1} para **CoSFDPSS** e 1596 e 1419 cm^{-1} para **ZnSFDPSS**.

Contudo, os valores de $\Delta\nu$ para os compostos são: 196 cm^{-1} para **CoSFDPSS** e 177 cm^{-1} para **ZnSFDPSS**. No sal de potássio do ligante SF estes modos aparecem em 1609 e 1408 cm^{-1} respectivamente, cujo valor de $\Delta\nu$ é 201 cm^{-1} . No composto de cobalto o valor de $\Delta\nu$ do complexo é aproximadamente igual ao do sal, inferindo que o grupo carboxilato do ligante SF está livre, já no composto de zinco este valor é menor que do sal indicando que o ligante SF esteja coordenado ao metal através do grupo carboxilato de modo quelato.

3.3.3.3 Proposta Estrutural para compostos **MSFDPSS**

Como já mencionado na seção 3.2.3 o composto **CoSFDSP** não apresentou monocristais adequados para a técnica de difração de raios X de monocristal. Já o composto **ZnSFDPSS**, teve seu monocristal difratado, cujos parâmetros da célula unitária são: $a = 10,8778(1)$, $b = 10,8778(1)$ e $c = 28,5399(7)\text{ \AA}$, α , β e $\gamma = 90,000^\circ$, sistema cristalino tetragonal e grupo espacial $P\ 4_32_12$. Como o sistema é muito simétrico, ainda não foi possível refinar esta estrutura, mas está em fase de refinamento.

Contudo, propostas estruturais foram feitas a partir dos dados analíticos e espectroscópicos e podem ser observadas nas Figuras 104 e 105.

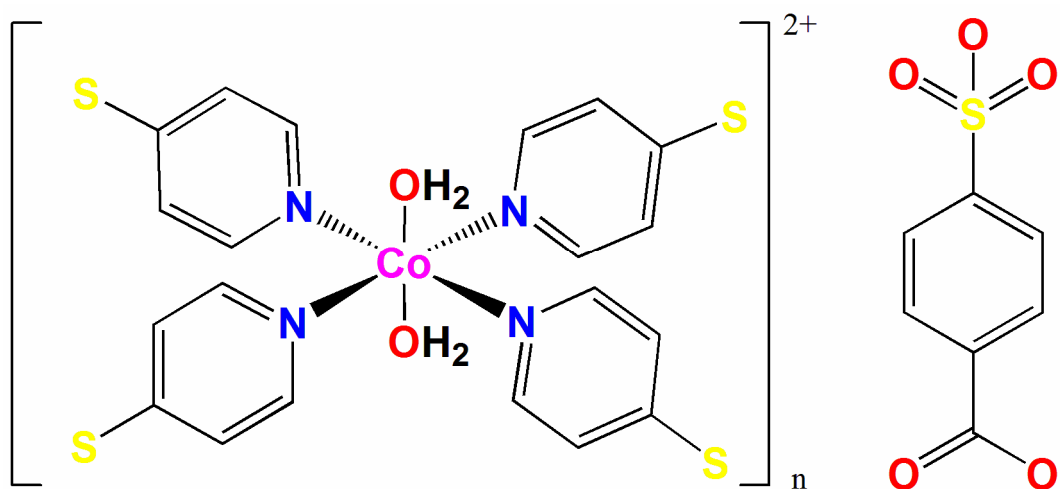


Figura 104 Proposta estrutural do composto **CoSFDPSS**.

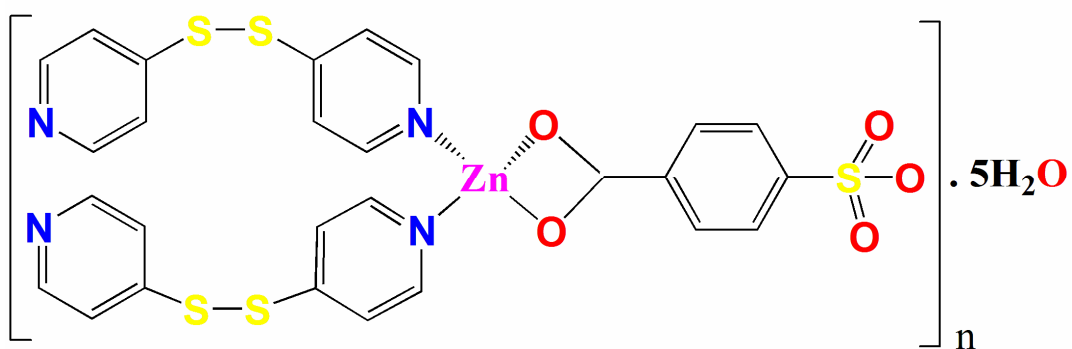


Figura 105 Proposta estrutural do composto **ZnSFDPSS**.

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo sintetizaram-se nove compostos nomeados, **MnSFBPP**, **CoSFBPP**, **CuSFBPP**, **ZnSFBPP**, **CoSFDPS**, **CuSFDPS**, **ZnSFDPS**, **CoSFDPSS** e **ZnSFDPSS**, contendo o ligante 4-Sulfobenzoato, os respectivos cloretos metálicos e os ligantes nitrogenados, BPP[1,3-bis(4-piridil)propano]; DPS[Sulfeto de di(4-piridila) e DPSS[Dissulfeto de di(4-piridila)].

Tais compostos foram caracterizados por análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTA), espectroscopia vibracional (IV e Raman) e para os compostos **MnSFBPP**, **CoSFBPP**, **CuSFBPP**, **ZnSFBPP**, **CoSFDPS**, **CuSFDPS**, **ZnSFDPS**, **ZnSFDPSS**, foram feitas medidas de difração de raios X de monocristal.

Através das curvas TG de todos os compostos foi possível inferir a respeito da presença de moléculas de água na estrutura devido à observação de eventos de perda de massa abaixo de 100 °C.

Com os espectros vibracionais (IV e Raman), analisou-se a coordenação do ligante nitrogenado através do deslocamento das bandas atribuídas ao modo $\nu_{CC/CN}$ para maiores números de onda nos espectros dos compostos em relação aos dos ligantes livres. Foi possível também verificar a presença do ligante SF através de bandas características SO_3 , prever se este ligante estava ou não totalmente desprotonado de acordo com a ausência de bandas em 1720 cm^{-1} e ainda atribuir os modos de coordenação do grupo carboxilato através das bandas referentes aos modos $\nu(COO)$ simétrico e assimétrico.

Todos os compostos com exceção do **CoSFDPSS** tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal. Em todas as estruturas analisadas os ligantes nitrogenados se coordenaram aos centros metálicos em ponte. Para o composto **CoSFBPP** o ligante nitrogenado BPP coordenou-se numa conformação pouco relatada na literatura, conformação GG'. Para o composto **MnSFBPP** detectou-se, como já havia sido previsto, a ausência do ligante SF, formando-se então uma cadeia polimérica $[Mn(BPP)_3Cl_2]$ formada apenas por BPP e cloretos, já descrita na literatura (Ghosh et al. 2004). Em todos os outros compostos pôde-se confirmar a presença do ligante SF. Nos compostos **CoSFBPP** e **CoSFDPS** este ligante permaneceu na rede agindo como ânion estabilizando estas estruturas. Já para os demais compostos este ligante se coordenou, de modo monodentado através do grupo carboxilato para

ZnSFBPP e quelato para **ZnSFDPS**, monodentado através do grupo sulfonato no composto **CuSFDPS** e em ponte por ambos os grupos no composto **CuSFBPP**.

Nos compostos **MnSFBPP**, **CoSFBPP**, **CoSFDPS**, **CuSFDPS** e **ZnSFDPS** a geometria observada para os centros metálicos foi octaédrica, para **CuSFBPP** a geometria foi pirâmide de base quadrada e finalmente para o composto **ZnSFDPS** um zinco está tetraédrico enquanto o outro está octaédrico.

O arranjo bidimensional e tridimensional dos compostos foi observado pela presença de interações de hidrogênio clássicas e não-clássicas, mostrando a importância das interações não covalentes na formação do arranjo supramolecular, bem como da estabilização das estruturas.

4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS CONTENDO O ÍON 1,3,5-BENZENOTRICARBOXILATO

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A seção que se segue envolve estudos de síntese e caracterização de seis complexos, denominados: **MnBTCBPP**, **CoBTCBPP**, **ZnBTCBPP**, **MnBTCDPS**, **ZnBTCDPS** e **ZnBTCDPSS**, onde BTC representa o ligante carboxilato nomeado 1,3,5-benzenotricarboxilato e BPP, DPS e DPSS são os ligantes nitrogenados aos quais dão-se os nomes de 1,3-bis(4-piridil)propano, sulfeto de di(4-piridila) e dissulfeto de di(4-piridila), respectivamente. Desta forma, utilizando os metais divalentes Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , combinados com o ligante O-doador BTC, foram sintetizados três complexos contendo o ligante espaçador BPP, dois contendo o DPS e um com o ligante DPSS.

Inicialmente, a parte experimental apresenta, na seção **4.2.1**, a síntese dos complexos de coordenação envolvendo os ligantes BTC e BPP, e os cloretos metálicos de Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Posteriormente, em **4.2.2** descreve-se a síntese dos complexos contendo os ligantes BTC e DPS e os mesmos metais. Finalmente, a seção **4.2.3** expõe a síntese utilizando os ligantes orgânicos BTC e DPSS e o metal Zn^{2+} .

Uma variedade de técnicas analíticas e espectroscópicas foi empregada na caracterização desses complexos, tais como análise elementar (CHN), análise térmica (TG e DTA) e espectroscopia vibracional (IV e Raman). Adicionalmente, os compostos **MnBTCBPP**, **CoBTCDPS**, **ZnBTCDPS**, **ZnBTCDPSS** tiveram suas estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X de monocristal. Na seção **4.3** apresenta-se uma ampla discussão dos resultados obtidos e finalmente, na seção **4.4** encerra-se o presente capítulo apresentando uma conclusão geral sobre o trabalho envolvendo o ligante BTC e os respectivos ligantes nitrogenados.

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado BPP

Em geral, uma solução em DMF do ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H₃BTC) (70,0 mg, 0,33 mmol) foi adicionada a uma solução de DMF do ligante nitrogenado BPP (0,33 mmol) e agitada por 5 minutos. Posteriormente, uma solução aquosa do cloreto metálico hidratado apropriado (1,00 mmol em 5 mL de água) foi adicionada por difusão lenta. As soluções resultantes foram armazenadas em temperatura ambiente. Os produtos finais foram analisados por técnicas analíticas e espectroscópicas e ainda por difração de raios X de monocristal.

4.2.1.1 Síntese do *MnBTCBPP*

Após alguns dias, monocristais incolores foram filtrados e analisados.

Rendimento: 54%

Análise Elementar: Experimental: C, 45,10; H, 3,85; N, 3,63 %

Calculado: C, 45,71; H, 3,96; N, 3,44 % para Mn₂C₃₁O₁₇H₃₂N₂

IV (KBr, cm⁻¹): 3449(mF), 1636(F), 1618(mF), 1576(F), 1556(o), 1506(m), 1476(o), 1437(F), 1372(mF), 1230(f), 1199(f), 1066(f), 821(m).

Raman (1064 nm, cm⁻¹): 3075(m), 2932(f), 2870(f), 1637(F), 1608(F), 1589(F), 1570(F), 1558(F), 1475(mF), 1446(mF), 1370(f), 1215(f), 1188(f), 1063(f), 1003(mF), 829(m), 805(m).

4.2.1.2 Síntese do *CoBTCBPP*

Imediatamente após a difusão formaram-se duas fases, uma rosa em cima e outra azul em baixo e depois de alguns minutos a solução ficou totalmente rosa e límpida. Monocristais rosa foram filtrados e analisados.

Rendimento: 62%

Análise Elementar: Experimental: C, 27,01; H, 3,91; N, 0,13 %

Calculado: C, 26,78; H, 3,75; N, 0,00 % para Co₃C₁₈O₂₄H₃₀

IV (KBr, cm⁻¹): 3463(mF), 3133(m) 1615(mF), 1609(mF), 1553(o), 1519(mF), 1472(m), 1432(mF), 1387(o), 1371(mF), 1355(o), 1207(mf), 1107(f), 1030(f), 814(f).

Raman (1064 nm, cm⁻¹): 3099(m), 1610(m), 1570(o), 1474(mF), 1447(m), 1370(F), 1005(m), 820(m).

4.2.1.3 Síntese do *ZnBTCBPP*

Houve a formação de um precipitado branco que foi filtrado e isolado. Após alguns dias monocristais incolores foram filtrados e analisados.

Rendimento: 34%

Análise Elementar: Experimental: C, 54,04; H, 4,27; N, 5,85 %

Calculado: C, 53,95; H, 4,12; N, 5,72 %; para $Zn_2C_{44}O_{14}H_{40}N_4$

IV (KBr, cm⁻¹): 1620(o), 1601(o), 1592(mF), 1570(o), 1544(f), 1489(o), 1481(F), 1420 (F), 1368(F), 1317(m), 1214(m), 1141(m), 1100(f), 1062(F), 1024(F), 985(f), 817(F), 812(F).

Raman (1064 nm, cm⁻¹): 3087(o), 3068(mF), 1602(o), 1597(mF), 1545(f), 1490(f), 1442(o), 1418(F), 1362(m), 1325(m), 1238(F), 1181(m), 1102(F), 1066(F), 1031(mF), 995(f), 828(m), 813(mf).

4.2.2 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPS

O ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H_3BTC) (70,0 mg, 0,33 mmol) foi neutralizado na presença de uma solução aquosa de Na_2CO_3 (105,92 mg, 1,00 mmol) e colocado sob agitação por alguns minutos. A essa solução foi adicionada uma solução etanólica contendo o ligante nitrogenado DPS (0,33 mmol). Posteriormente, uma solução aquosa do cloreto metálico hidratado apropriado (1,00 mmol em 5 ml de água) foi adicionada por difusão lenta. Esta mistura foi armazenada em temperatura ambiente. Os produtos finais foram analisados por técnicas analíticas e espectroscópicas.

4.2.2.1 Síntese do *MnBTCDPS*

Houve a formação de um precipitado branco que foi filtrado e analisado.

Rendimento: 74%

Análise Elementar: Experimental: C, 26,67; H, 3,58; N, 0,15 %

Calculado: C, 26,58; H, 3,97; N, 0,00 % para $Mn_3C_{18}O_{25}H_{32}$

IV (KBr, cm⁻¹): 3398(mF), 1625(mF), 1580(F), 1540(f), 1439(F), 1402(o), 1375(F), 1108(f), 934(f).

Raman (1064 nm, cm⁻¹): 3100(m), 3079(m), 1609(o), 1582(F), 1452(mF), 1375(f), 1084(m), 935(f), 803(m).

4.2.2.2 Síntese do **ZnBTC DPS**

Houve a formação de um precipitado branco que foi filtrado e analisado.

Rendimento: 64 %

Análise Elementar: Experimental: C, 26,91; H, 2,99; N, 0,66 %

Calculado: C, 27,98; H, 3,13; N, 0,00 %; para Zn₃C₁₈O₂₁H₂₄

IV (KBr, cm⁻¹): 3421(mF), 1615(mF), 1564(F), 1485(f), 1440(F), 1368(mF), 1222(f), 1108(m), 1063(m), 1029(m), 930(f), 814(m).

Raman (1064 nm, cm⁻¹): 3100(m), 3081(m), 1610(o), 1587(F), 1460(mF), 1368(f), 1125(f), 1071(f), 1005(mF), 935(f), 833(m), 806(m).

4.2.3 Síntese dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPSS

Uma solução etanólica do ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H₃BTC) (70,0 mg, 0,33 mmol) foi adicionada a uma solução etanólica do ligante nitrogenado DPSS (0,33 mmol) e agitada por 5 minutos. Posteriormente, uma solução aquosa do ZnSO₄·7H₂O (1,00 mmol em 5 mL de água) foi adicionada por difusão lenta. Esta mistura foi mantida em temperatura ambiente e a solução resultante foi armazenada. O produto final foi analisado por técnicas analíticas e espectroscópicas e ainda por difração de raios X de monocristal.

4.2.3.1 Síntese do **ZnBTC DPSS**

Houve a formação de um precipitado branco que foi filtrado. Após um mês, monocristais incolores foram coletados e analisados.

Rendimento: 44%

Análise Elementar: Experimental: C, 49,91; H, 3,99; N, 5,66 %

Calculado: C, 49,63; H, 3,77; N, 5,51 %; para ZnC₄₂H₃₈O₁₄N₄S₄

IV (KBr, cm^{-1}): 3466(m), 3089(f), 3045(f), 1699(mF), 1620(mF), 1601(mF), 1590(mF), 1540(f), 1484(m), 1445(m), 1423(m), 1409(f), 1375(m), 1303(mF), 1271(mF), 1226(f), 1099(m), 1063(F), 1024 (m), 1013(m), 882(f), 814(mF), 784(f).

Raman (1064 nm, cm^{-1}): 3089(m), 3057(m), 1694(f), 1626(o), 1602(F), 1589(o), 1544(f), 1487(mf), 1446(f), 1391(m), 1325(f), 1235(m), 1097(F), 1090(F), 1069(F), 1028(mF), 1016(mF), 1003(mF), 920(f), 908(f), 883(f), 815(f), 802(f), 781(mF).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado BPP

Os complexos metálicos nomeados **MBTCBPP**, onde $M = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} e Zn^{2+} , foram obtidos por difusão da solução aquosa dos respectivos cloretos metálicos sobre a solução aquosa contendo os ligantes BTC e BPP. Para os três compostos, os resultados microanalíticos apresentados na seção **4.2.1** sugerem uma razão estequiométrica de (3:2:1)/(Mn^{2+} :BTC:BPP), (3:2:0)/(Co^{2+} :BTC:BPP) e (3:2:1)/(Zn^{2+} :BTC:BPP). Todas as análises realizadas para os compostos desta respectiva série estão descritas a seguir.

4.3.1.1 Análise térmica dos compostos **MBTCBPP**

As análises termogravimétricas realizadas para os compostos **MBTCBPP** demonstra claramente, como visualizado na Figura 106, que os referidos complexos apresentam moléculas de água, com uma perda de massa na região de 50 a 150 °C condizente com quatro moles de água de hidratação para **MnBTCBPP** (observado 8,36, calculado 8,80 %), doze moles de água de coordenação para **CoBTCBPP** (observado 26,24, calculado 26,76 %) e um mol de água de hidratação para o composto **ZnBTCBPP** (observado 3,60, calculado 3,68 %). Para o composto **MnBTCBPP** uma segunda perda de massa entre 220-310 °C pode ser atribuído a saída de uma molécula de água de coordenação e dois moles de gás carbônico (observado 12,29, calculado 13,01 %). Para o composto **CoBTCBPP**, observa-se um patamar de estabilidade até 450 °C, onde ocorre uma segunda perda de massa correspondente a saída de seis moles de gás carbônico (observado 33,82, calculado 32,70 %). Para o composto **ZnBTCBPP** após a temperatura de desidratação, novas etapas de perda de massa consecutivas ocorrem, sendo relativas à termo-decomposição dos constituintes orgânicos.

No final do experimento, pode-se atribuir a massa dos resíduos a dois moles de óxido de manganês acrescido de massa relativa a material carbonizado (observado 27,13, calculado 26,96 %) para **MnBTCBPP**, três moles de cobalto metálico (observado 21,68, calculado 21,90 %) para **CoBTCBPP** e um mol de óxido de zinco (observado 16,68, calculado 16,62 %) para o composto **ZnBTCBPP**.

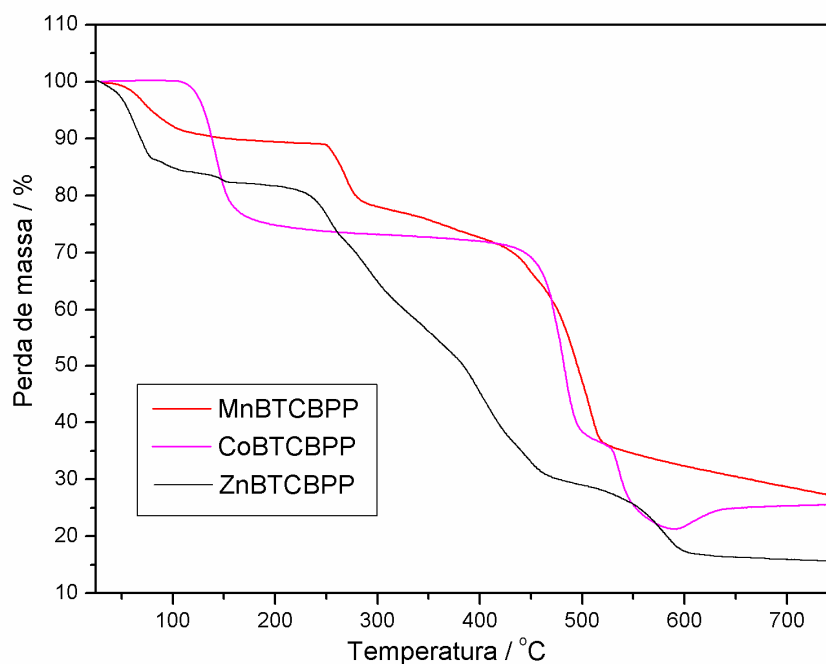


Figura 106 Curvas termogravimétricas dos compostos **MBTCBPP**.

As curvas DTA dos compostos **MBTCBPP**, mostradas na Figura 107, apresentam com exceção do composto **CoBTCBPP** vários eventos endotérmicos. Em todos os compostos destaca-se a presença de um evento endotérmico em 76 °C, 149 °C e 67 °C respectivamente para **MnBTCBPP**, **CoBTCBPP** e **ZnBTCBPP**, atribuídos a desidratação dos complexos, em virtude da presença de moléculas de água da rede para os compostos de manganês e zinco e coordenadas ao centro metálico para todos os compostos. Pode-se observar também, que para o composto de cobalto este pico de desidratação aparece em temperaturas mais altas (149 °C) e isso pode ser explicado pela presença apenas de moléculas de água de coordenação neste composto. Os demais eventos endotérmicos dos compostos de manganês (269, 382 °C) e zinco (150, 253 °C) são característicos da termo-decomposição dos complexos, com a saída dos fragmentos orgânicos.

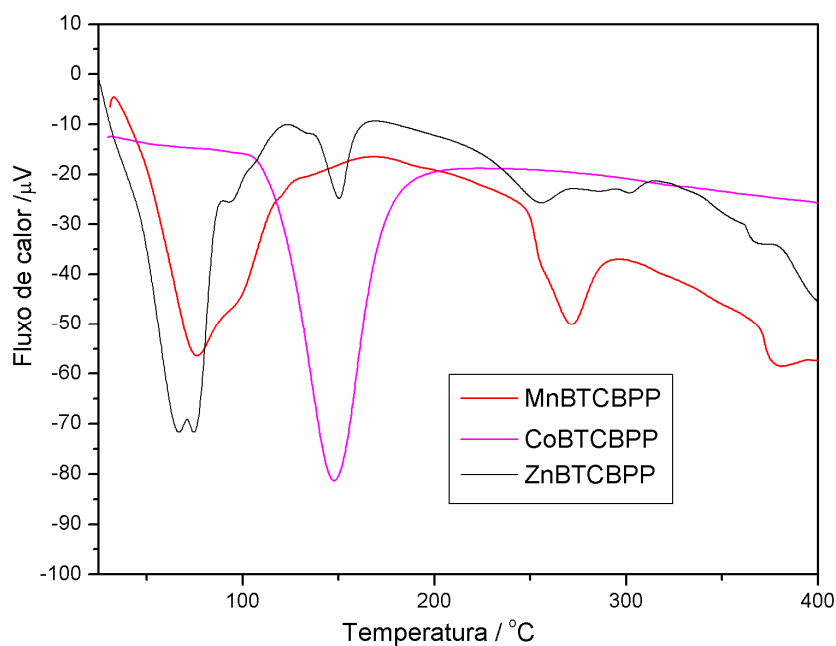


Figura 107 Curvas DTA para os compostos **MBTCBPP**.

4.3.1.1 Análise vibracional dos compostos **MBTCBPP**

Os espectros de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman dos compostos **MBTCBPP** são apresentados nas Figuras 108 e 109, as atribuições dos principais modos presentes nestes compostos estão descritas na Tabela 40.

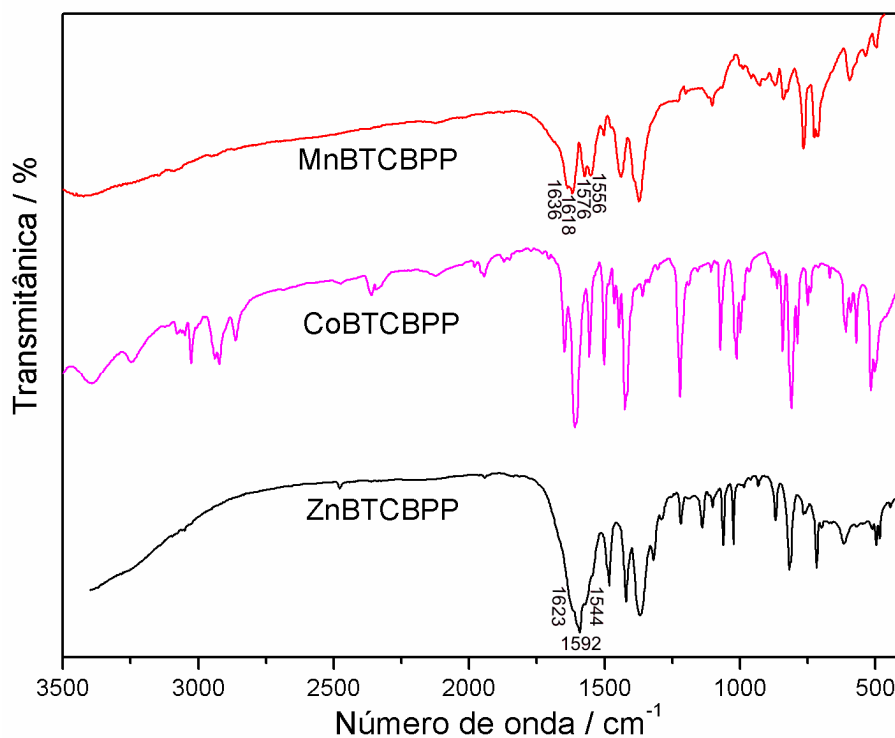


Figura 108 Espectros de absorção na região do IV para os compostos **MBTCBPP**.

Nos espectros de absorção dos três compostos, a ausência de banda em 1720 cm^{-1} é indicativa da desprotonação completa dos grupos carboxílicos do ligante H_3BTC . Adicionalmente, nos compostos **MnBTCBPP** e **ZnBTCBPP** pode-se observar uma banda de forte intensidade em aproximadamente 1620 cm^{-1} que é relativa a mistura dos principais modos vibracionais relativos tanto ao ligante nitrogenado BPP quanto ao ligante carboxilato BTC, especificamente os modos $\nu_{\text{C-C}}/\text{CN}$ e $\nu_{\text{ass}}\text{COO}$, logo, esta banda encontra-se alargada, devido esta sobreposição dos respectivos modos.

Para o composto **MnBTCBPP** as bandas $\nu_{\text{C-C}}/\text{CN}$ presentes em 1576 e 1556 cm^{-1} encontram-se na mesma região do ligante nitrogenado livre, portanto, um forte indício de que este ligante não esteja coordenado ao centro metálico e sim na rede. Por outro lado, no espectro IV do composto **CoBTCBPP** não são observadas bandas relativas ao ligante BPP, indicando a ausência deste ligantes nesta estrutura. Já para o composto **ZnBTCBPP** os modos $\nu_{\text{C-C}}/\text{CN}$ geralmente encontrados em 1605 , 1576 e 1557 cm^{-1} para o ligante nitrogenado livre, deslocam-se neste composto para 1623 e 1592 cm^{-1} , inferindo que este ligante esteja coordenado ao centro metálico através dos átomos de nitrogênio piridínicos.

Os espectros de espalhamento Raman dos três compostos, mostrados na Figura 109, confirmam os dados referentes à coordenação do ligante nitrogenado ao centro metálico, bem como a presença deste ligante nas estruturas.

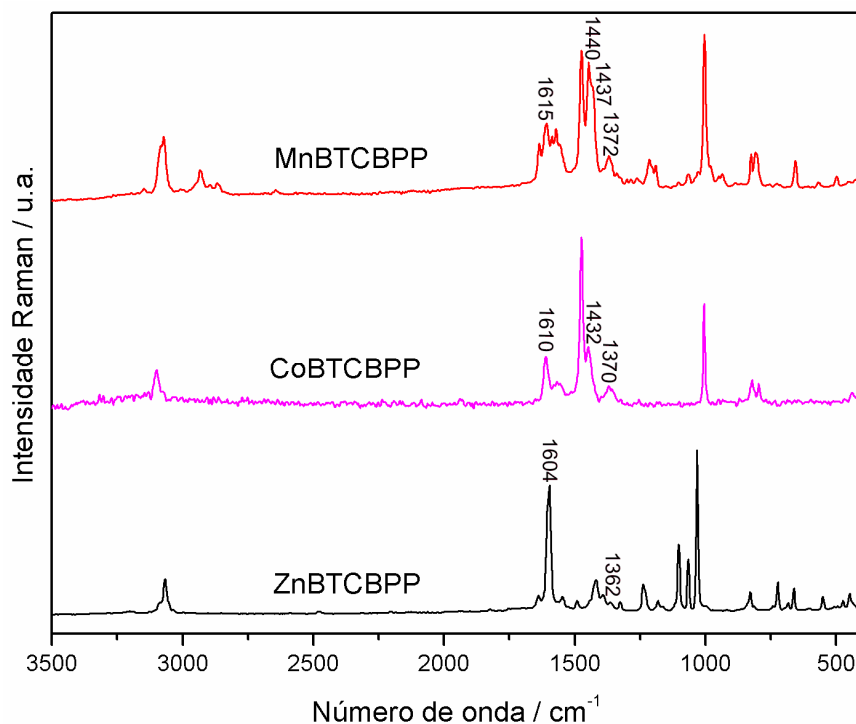


Figura 109 Espectros de espalhamento Raman dos compostos **MBTCBPP**.

No espectro de espalhamento Raman dos compostos **MnBTCBPP** e **ZnBTCBPP** observa-se uma banda por volta de 1635 cm^{-1} que é atribuída ao modo de deformação N-H, indicando a provável protonação do ligante nitrogenado BPP nestes compostos. O aspecto mais interessante dos espectros de espalhamento Raman se refere ao modo de coordenação dos grupos carboxilato do ligante BTC através dos modos de estiramento COO assimétrico e simétrico nestes complexos. Para o sal do ligante BTC, estes modos aparecem em 1610 e 1426 cm^{-1} , respectivamente, sendo o valor de $\Delta\nu = 184\text{ cm}^{-1}$. Calculando este valor para os compostos **MBTCBPP** têm-se para **MnBTCBPP** ($243, 180$ e 169 cm^{-1}), **CoBTCBPP** (240 e 178 cm^{-1}) e **ZnBTCBPP** (242 cm^{-1}), logo, para o composto **MnBTCBPP** os três valores de $\Delta\nu$ indicam respectivamente que os grupos carboxilato estão coordenados de modo monodentado, quelato e em ponte, para o composto **CoBTCBPP** os dois valores indicam que os mesmos se encontram coordenados nos modos monodentado e quelato respectivamente e finalmente no composto **ZnBTCBPP** o valor infere a coordenação apenas de modo monodentado.

Tabela 40 Proposta de atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais (em cm^{-1}) para os compostos **MBTCBPP**.

Compostos	MnBTCBPP		CoBTCBPP		ZnBTCBPP	
	IV	R	IV	R	IV	R
$\nu(\text{OH})_{\text{água}}$	3449mF	-	3463mF	-	-	-
$\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$	-	3075m	-	3099m	-	3068mf
$\nu(\text{C}=\text{O})$	-	-	1677o	-	-	-
	-	-	1650o	-	-	-
$\delta(\text{N-H})$	1636mF	1637F	-	-	1634mF	1639f
$\nu_{\text{ass}}(\text{COO})$	1618mF	1615F	1615mF	1610m	1602o	1604o
$\nu(\text{CC}/\text{CN})$	1618mF	1615F	-	-	1623o	-
	1576F	1589F	-	-	1592mF	1597mF
	1556o	1558F	-	-	1544f	1545f
$\delta(\text{CH})$	1476o	1475mF	1472m	1474mF	1481F	1490f
$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$	1440F	1446m	-	-	-	-
	1437F	1435mF	1432mF	1432f	-	-
	1372mF	1372f	1371mF	1370F	1379o	1362m
Resp. Py	1230f	1215f	-	-	1214m	1238F
$\nu(\text{CC})$	1066f	1063f	-	-	1062F	1066F
	-	1003mF	-	1004F	-	-
δ anel Py	-	-	-	-	1024F	1031mF
δCOO	821m	829m	814f	820m	817F	828m

4.3.1.3 Estrutura Cristalina dos compostos **MBTCBPP**

A presença dos ligantes bem como os modos de coordenação dos ligantes BTC e BPP foram confirmados pela determinação estrutural por difração de raios X de monocristal. A Tabela 41 mostra os parâmetros cristalográficos juntamente com as informações relativas à coleta de dados e refinamento das estruturas.

Tabela 41 Principais parâmetros cristalográficos e de refinamento dos compostos da série **MBTDPSS**.

Compostos	MnBTCBPP	CoBTCBPP	ZnBTCBPP
Fórmula Molecular	{[Mn ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄ (BPP)} _n	{[Co ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) ₁₂]} _n	{[Zn(BTC)(HBPP)](H ₂ O)} _n
Massa Molar g/mol	866,97	807,21	489,77
Sistema Cristalino	Triclínico	monoclínico	ortorrômbico
Grupo de espaço	<i>P</i> $\bar{1}$	C 2	<i>P</i> na2 ₁
a / Å	9,760(3)	17,4253(6)	19,079(5)
b / Å	10,172(5)	12,9500(3)	7,87214(18)
c / Å	17,894(8)	6,5428(3)	13,7508(3)
α / °	97,34(4)	90,00	90,00
β / °	103,33(3)	111,924(4)	90,00
γ / °	94,14(3)	90,00	90,00
V / Å ³	1704,9(13)	1369,66(8)	2065,261(10)
Z	2	2	4
Dimensões do cristal mm ⁻¹	0,24 x 0,14 x 0,04	0,37 x 0,12 x 0,08	0,32 x 0,15 x 0,12
D _{calc} g cm ⁻³	1,516	1,957	1,546
μ (Cu Kα)(cm ⁻¹)	6,452	1,274	2,053
T _{mín/Max}	0,792 / 0,390	1,000 / 0,7844	0,894 / 0,765
Reflexões medidas / únicas	9744 / 5300	5432 / 3056	13774 / 4444
Reflexões observadas	4427	2793	3833
N° de parâmetros refinados	507	253	283
R	0,0509	0,0271	0,0385
wR	0,1623	0,0550	0,1001
S	1,066	0,980	1,077
ρ _{máx/mín} (eÅ ⁻³)	1,109 / -0,306	0,652 / -0,339	1,938 / -0,320

4.3.1.3.1 Estrutura cristalina do composto **MnBTCBPP**

A análise de difração de raios X de monocristal revela que o composto **MnBTCBPP** apresenta dois átomos de manganês cristalograficamente independentes, dois ligantes BTC, um ligante BPP duplamente protonado e uma molécula de água coordenada (Figura 110). Os dois sítios metálicos adotam geometria octaédrica bem distorcida o que é comprovado pelas distâncias de ligação Mn-O e Mn-N as quais podem ser observadas na Tabela 42. Adicionalmente, os carbonos C17, C18, C20, C21 do ligante BPP estão localizados em dois sítios diferentes C17a, C18a, C20a, C21a sendo a distribuição ocupacional de ambos os pares de todos eles respectivamente iguais a 0,55 / 0,45.

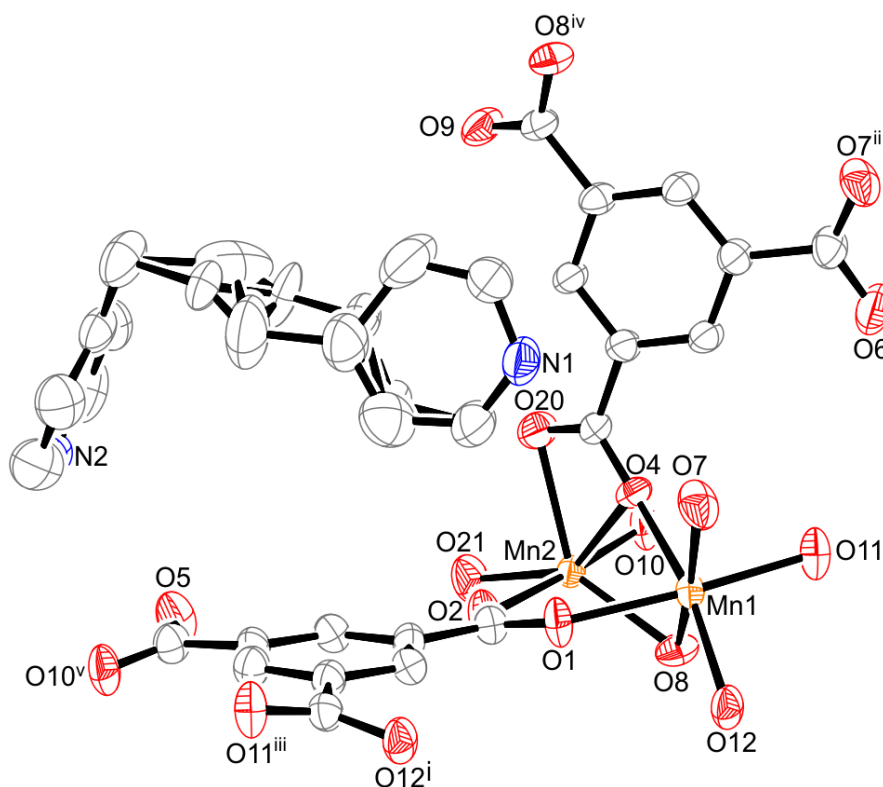


Figura 110 Representação da estrutura cristalina do composto **MnBTCBPP**. Códigos de simetria: $i(1-x, 1-y, -z)$, $ii(-x, -y, -z)$, $iii(x, -1+y, z)$, $iv(1+x, y, z)$, $v(x, 1+y, z)$.

O átomo de Mn1 está coordenado a seis átomos de oxigênio de grupos carboxilato de dois ligantes BTC distintos (O1, O4, O7, O8, O11, O12). Já o átomo de Mn2 está coordenado a cinco átomos de oxigênio de grupos carboxilato de ligantes BTC (O2, O4, O8, O10, O20) e um átomo de oxigênio de uma molécula de água (O21).

Tabela 42 Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina do composto **MnBTCBPP**.

<i>Distâncias de ligação / Å</i>			
Mn1-O12 ⁱ	2,120(3)	Mn1-O11 ⁱⁱ	2,120(3)
Mn1-O1	2,143(3)	Mn1-O7	2,155(3)
Mn1-O8 ⁱⁱⁱ	2,226(3)	Mn1-O4	2,273(3)
Mn2-O2	2,118(3)	Mn2-O21	2,162(3)
Mn2-O10 ⁱⁱ	2,177(3)	Mn2-O4	2,281(3)
Mn2-O9 ⁱⁱⁱ	2,313(3)	Mn2-O8 ⁱⁱⁱ	2,350(3)
Mn2-O20	2,410(3)		
<i>Ângulos de ligação / °</i>			
O12 ⁱ -Mn1-O11 ⁱⁱ	95,40(11)	O12-Mn1-O1 ⁱ	89,05(11)
O11-Mn1-O1 ⁱⁱ	175,34(11)	O12-Mn1-O7 ⁱ	97,27(13)
O11-Mn1-O7 ⁱⁱ	87,85(12)	O1-Mn1-O7	92,98(12)
O12 ⁱ -Mn1-O8 ⁱⁱⁱ	95,28(11)	O11 ⁱⁱ -Mn1-O8 ⁱⁱⁱ	89,54(11)
O1-Mn1-O8 ⁱⁱⁱ	88,66(11)	O7-Mn1-O8 ⁱⁱⁱ	167,37(12)
O12-Mn1-O4 ⁱ	166,48(11)	O11-Mn1-O4 ⁱⁱ	91,72(11)
O1-Mn1-O4	83,64(11)	O7-Mn1-O4	94,46(12)
O8-Mn1-O4 ⁱⁱⁱ	73,26(10)	O2-Mn2-O21	83,73(12)
O2-Mn2-O10 ⁱⁱ	173,44(11)	O21-Mn2-O10 ⁱⁱ	89,80(12)
O2-Mn2-O4	89,77(11)	O21-Mn2-O4	144,88(12)
O10-Mn2-O4 ⁱⁱ	94,92(11)	O2-Mn2-O9 ⁱⁱⁱ	92,14(12)
O21-Mn2-O9 ⁱⁱⁱ	88,34(12)	O10 ⁱⁱ -Mn2-O9 ⁱⁱⁱ	88,76(12)
O4-Mn2-O9 ⁱⁱⁱ	126,47(10)	O2-Mn2-O8 ⁱⁱⁱ	90,22(11)
O21-Mn2-O8 ⁱⁱⁱ	143,32(12)	O10 ⁱⁱ -Mn2-O8 ⁱⁱⁱ	95,64(11)
O4-Mn2-O8 ⁱⁱⁱ	70,84(9)	O9 ⁱⁱⁱ -Mn2-O8 ⁱⁱⁱ	55,66(10)
O2-Mn2-O20	92,27(12)	O21-Mn2-O20	90,15(12)
O10-Mn2-O20 ⁱⁱ	86,64(12)	O4-Mn2-O20	55,55(9)
O9-Mn2-O20 ⁱⁱⁱ	175,17(11)	O8-Mn2-O20 ⁱⁱⁱ	126,31(10)

Códigos de simetria: i(1-x, 1-y, z), ii(x, -1+y, z), iii(1+x, y, z).

O ligante BPP, como havia sido inferido pelos dados dos espectros vibracionais não estão coordenados aos centros metálicos e sim na rede, na forma H₂BPP²⁺. Os ligantes BTC estão coordenados a átomos de manganês, o primeiro ligante BTC, mostrado na Figura 111a, está coordenado de modo quelato através dos oxigênios O8, O9, O4 e O20 a dois átomos de Mn2 e de modo monodentado através do átomo de oxigênio O6 a um átomo de Mn1. Por outro lado, o segundo ligante BTC, Figura 111b, está coordenado de modo monodentado a um átomo de Mn2 através do átomo de oxigênio O10, de modo em ponte *syn-anti*, $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ a dois átomos de Mn1 através dos átomos de oxigênio O11 e O12 e de modo em ponte *syn-syn*, $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ a um átomo de Mn1 e um átomo de Mn2 através dos oxigênios O1 e O2 respectivamente.

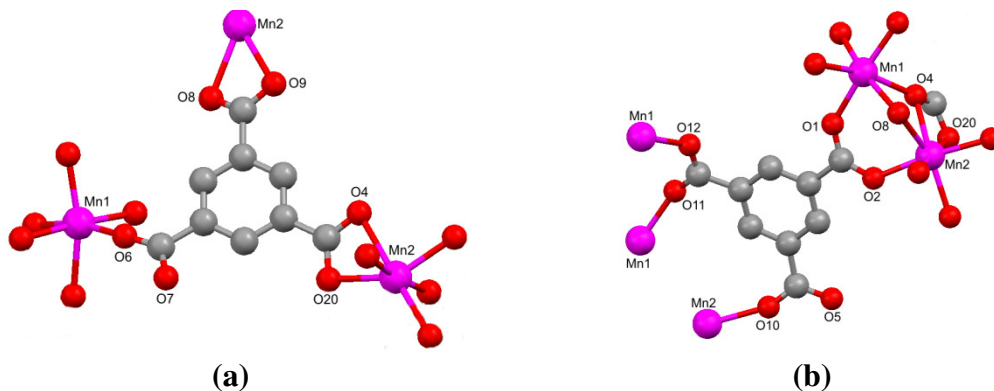


Figura 111 (a) Ligante BTC tri-coordenado entre três metais distintos e (b) Ligante BTC penta-coordenado entre cinco sítios metálicos formando três anéis quelato.

Como pode ser visto pela Figura 112, os ligantes BTC conectam diferentes sítios metálicos, formando uma rede bidimensional, por interação metal-ligante, na forma de uma grade quadrada. Neste contexto, a rede polimérica 2D binodal, exibe uma topologia estrutural do tipo $(3^{38} \cdot 4^{41}) (3^{38} \cdot 4^{67})$, sendo que os nós são representados pelos centros metálicos Mn1 e Mn2, respectivamente, e como o ligante BPP não está coordenado ao centro metálico, ele encontra-se no meio de cada quadrado, como pode ser visto na Figura 113.

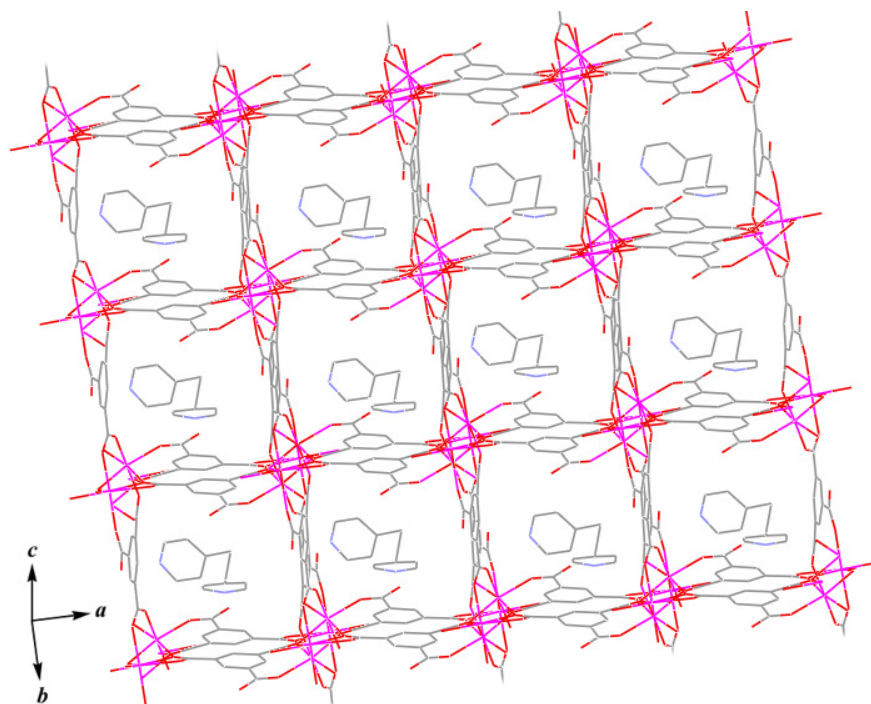


Figura 112 Rede bidimensional do composto **MnBTCBPP**.

Logo, a distância N1...N2 dos átomos de nitrogênio piridínicos do ligante BPP é 8,707(3) Å, ou seja, este ligante apresenta-se na conformação TG. Cabe ainda ressaltar

que a distância Mn...Mn horizontal e vertical são iguais a 9,760(2) e 10,172(2) Å respectivamente.

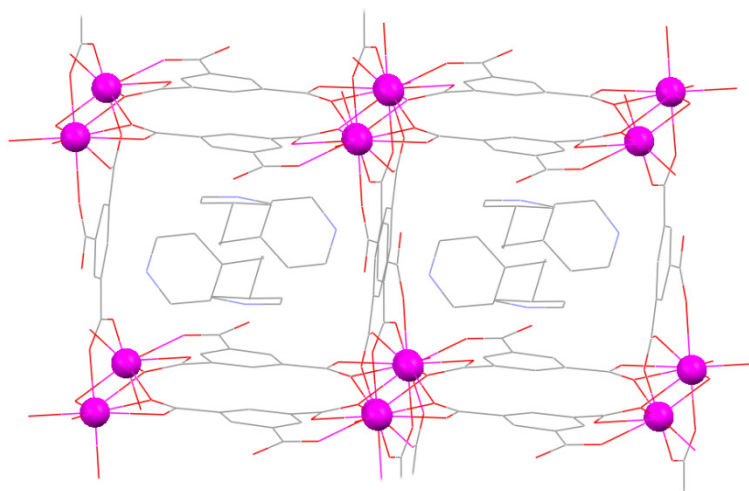


Figura 113 Visão ampliada das grades quadradas formadas entre os metais (esferas) e os ligantes BTC.

Com relação à estrutura do complexo **MnBTCBPP**, pode-se contemplar, além da interação metal-ligante responsável pela formação do polímero 2D, outras interações do tipo ligação de hidrogênio (O-H...O) que são responsáveis pelo estabelecimento da rede tridimensional (3D), como pode ser visualizado pela Figura 114.

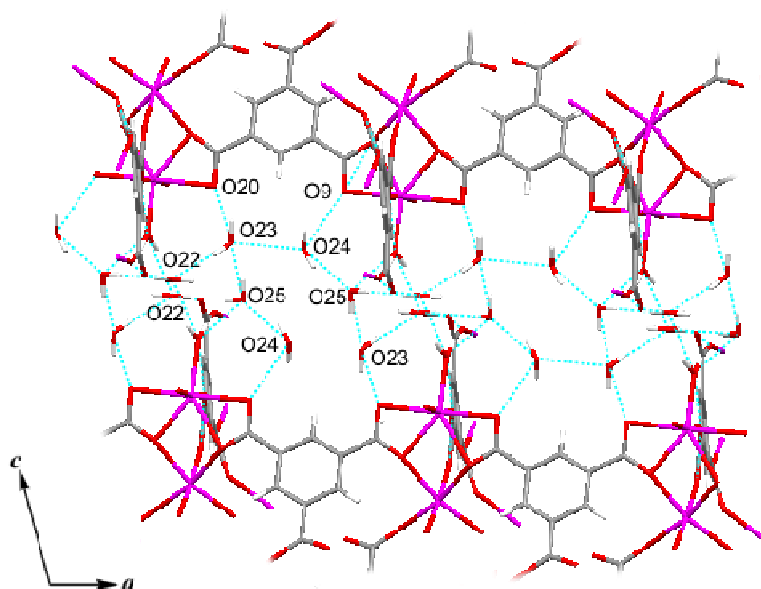


Figura 114 Projeção ao longo do eixo cristalográfico \vec{b} do arranjo tridimensional do composto **MnBTCBPP**, as moléculas do ligante BPP foram omitidas, para melhor visualização.

As ligações de hidrogênio citadas ocorrem entre o átomo de oxigênio (O21) da molécula de água coordenada, quatro átomos de oxigênio (O22, O23, O24 e O25) de moléculas de água de cristalização e três átomos de oxigênio (O5, O9 e O20) de ânions carboxilato, como mostrado esquematicamente na Figura 113. Os átomos de oxigênio O5, O9 e O20 do ânion carboxilato estão conectados com as moléculas de água de cristalização presentes na rede que por sua vez se conectam com a cadeia acima, formando um arranjo 3D. Adicionalmente, outras ligações de hidrogênio do tipo CH...O e NH...O estabelecidas entre os átomos CH dos anéis piridilas do ligante BPP e os átomos de oxigênio de grupos carboxilato e ainda através dos átomos de nitrogênio do ligante BPP com átomos de oxigênio de ânions carboxilato, reforçam a formação do arranjo 3D do complexo. As principais ligações de hidrogênio clássicas bem como as não clássicas estão listadas na Tabela 43.

Tabela 43 Principais distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio presentes no composto **MnBTCBPP**.

$D \cdots A / \text{Å}$			
N1...O6	2,503(5)	N2...O5 ⁱ	2,692(6)
O21...O22 ⁱⁱ	2,648(7)	O21...O25 ⁱⁱ	2,942(9)
O22...O5	2,638(7)	O23...O20	2,766(8)
O23...O22	2,858(11)	O25...O23	2,821(11)
C5...O4 ⁱⁱⁱ	3,212(5)	C5...O8 ⁱⁱⁱ	3,095(5)
C15...O12 ^{iv}	3,359(6)		
$D-H \cdots A / ^\circ$			
N1-H1...O6	171,00	N2-H2...O5 ⁱ	158,00
O21-H21T...O22 ⁱⁱ	141,00	O21-H21U...O25 ⁱⁱ	155,00
O22-H22I...O5	149,00	O23-H23T...O20	101,00
O23-H23U...O22	170,00	O25-H25I...O23	159,00
C5-H5...O4 ⁱⁱⁱ	162,00	C5-H5...O8 ⁱⁱⁱ	129,00
C15-H15...O12 ^{iv}	162,00		

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

4.3.1.3.2 Estrutura cristalina do composto **CoBTCBPP**

A Figura 115 apresenta parte da estrutura cristalina do composto **CoBTCBPP** onde pode-se observar que a unidade assimétrica deste complexo contém dois átomos de cobalto metálico, um ligante BTC e como já havia sido previsto pelos dados da análise vibracional, esta estrutura não contém o ligante nitrogenado BPP. Esse

composto cristalizou-se no grupo espacial não centrossimétrico C2. Para compostos não centrossimétricos utilizamos o parâmetro de Flack que verifica a configuração absoluta da estrutura certa, ou seja, se a configuração refinada é exatamente igual à observada. Este valor deve ser analisado juntamente com seu desvio, sendo o desvio muito mais importante que o valor absoluto. Se o valor absoluto é próximo de zero quer dizer que a estrutura está certa se for 0,5 existe uma mistura racêmica das configurações e se for próximo de 1 a configuração da estrutura está invertida. Para o composto em questão esse parâmetro foi aproximadamente igual a 0,0322(12), próximo de zero indicando que a configuração absoluta da estrutura está correta.

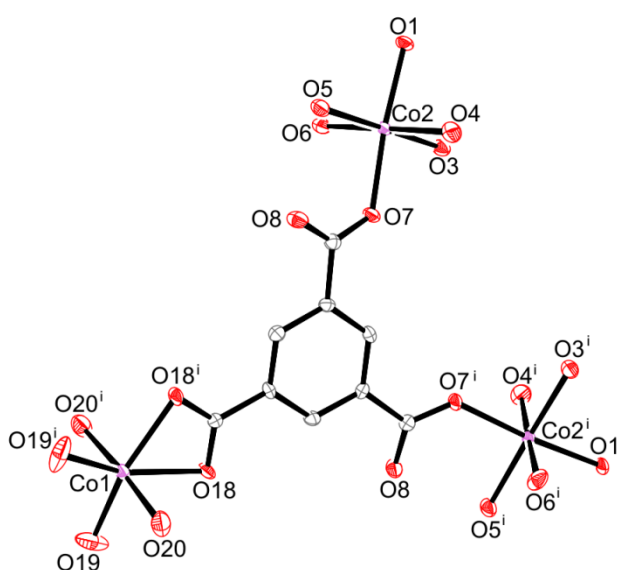


Figura 115 Representação do fragmento da estrutura cristalina do composto **CoBTCBPP**. *Código de simetria: $i(-x, y, -z)$.*

O átomo Co1 está coordenado a dois átomos de oxigênio (O18 e O18ⁱ) do mesmo grupo carboxilato do ligante BTC de modo quelato e a quatro átomos de oxigênio de moléculas de água (O19, O19ⁱ, O20 e O20ⁱ). Já o átomo de Co2 está coordenado a dois átomos de oxigênio (O1 e O7) de grupos carboxilato distintos de modo monodentado nas posições axiais e a quatro átomos de oxigênio de moléculas de água nas posições equatoriais (O3, O4, O5 e O6). Ambos os metais estão envolvidos em geometria octaédrica distorcida como pode ser visto pelas distâncias Co-O e ângulos O-Co-O na Tabela 44, que estão de acordo com as distâncias de compostos correlatos descritos na literatura (Majumder et al. 2005; Yaghi et al. 1996).

Tabela 44 Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina do composto CoBTCBPP.

<i>Distâncias de ligação / Å</i>			
Co1-O19	2,001(3)	Co1-O20	2,130(2)
Co1-O18	2,1506(19)	Co2-O1	2,0558(18)
Co2-O3	2,089(2)	Co2-O5	2,098(2)
Co2-O7	2,0561(19)	Co2-O4	2,133(2)
Co2-O6	2,133(2)		
<i>Ângulos de ligação / °</i>			
O19-Co1-O19 ⁱ	103,05(18)	O19-Co1-O20	84,61(10)
O19-Co1-O20	93,19(10)	O20-Co1-O20 ⁱ	176,48(13)
O19-Co1-O18	156,75(10)	O19-Co1-O18	98,76(11)
O20-Co1-O18	86,22(9)	O20-Co1-O18	96,82(8)
O18-Co1-O18 ⁱ	61,21(10)	O1-Co2-O7	174,66(8)
O1-Co2-O3	89,96(8)	O7-Co2-O3	87,05(9)
O1-Co2-O5	90,35(8)	O7-Co2-O5	92,93(9)
O3-Co2-O5	176,26(10)	O1-Co2-O4	85,88(9)
O7-Co2-O4	89,72(9)	O3-Co2-O4	90,59(9)
O5-Co2-O4	93,15(9)	O1-Co2-O6	94,38(9)
O7-Co2-O6	89,90(9)	O3-Co2-O6	87,23(9)
O5-Co2-O6	89,03(9)	O4-Co2-O6	177,80(10)

Códigos de simetria: $i(-x, y, -z)$.

Desta forma, o ligante BTC está tri-conectado a três sítios metálicos, um Co1 e dois Co2, estando coordenado ao sítio de Co1 de modo quelato e aos sítios de Co2 de modo monodentado. Estas conexões entre os sítios metálicos e o ligante BTC dão origem a uma cadeia unidimensional na forma de *zig-zag* na direção do eixo cristalográfico \vec{a} , como pode ser visualizado na Figura 116. A distância Co...Co intracadeia é de 10,130 (3) Å.

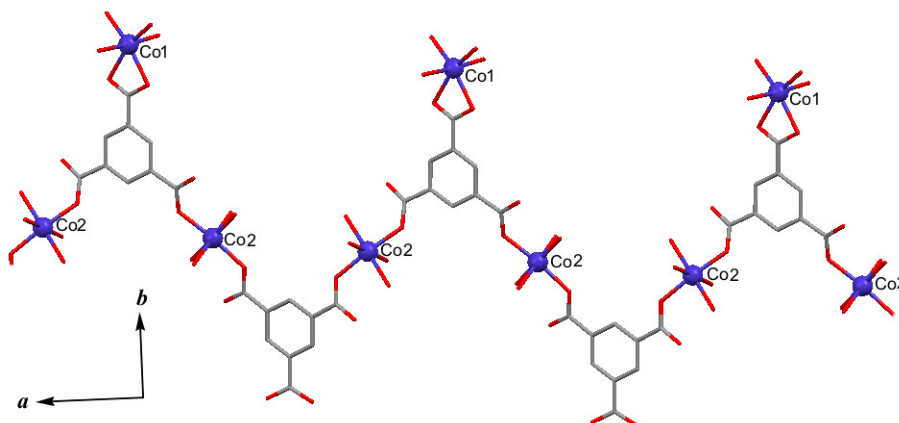


Figura 116 Cadeia unidimensional formada pelos sítios metálicos e os ligantes BTC ao longo do plano \vec{ab} .

Essas cadeias 1D interagem com cadeias adjacentes através de ligações de hidrogênio entre os oxigênios do carboxilato livre do ligante BTC com as moléculas de água coordenadas da folha adjacente $O19 \cdots O9^v = 2,848 (4)$, dando origem a um arranjo bidimensional como pode ser visto na Figura 117.

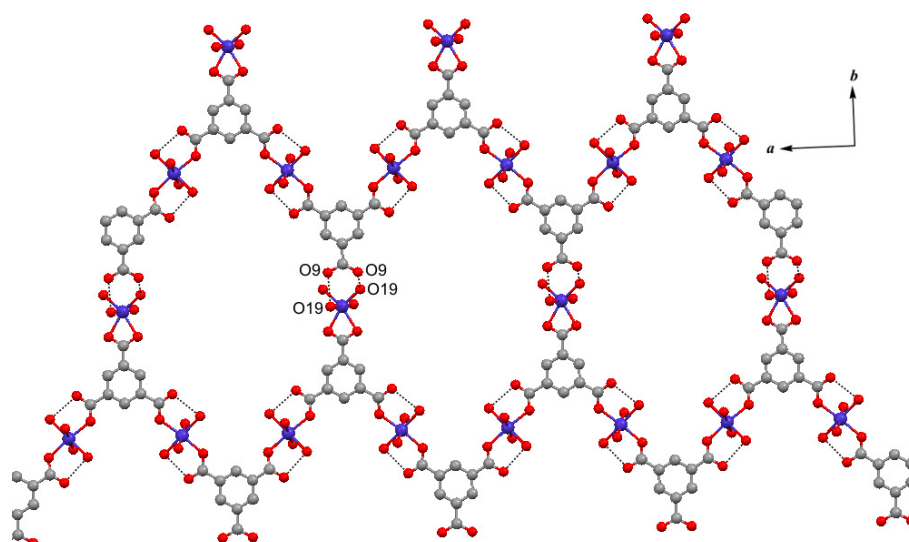


Figura 117 Arranjo bidimensional do composto **CoBTCBPP** ao longo do eixo cristalográfico \vec{c} .

As cadeias 2D se sobrepõem de tal forma que há um empacotamento π - π entre os anéis aromáticos dos ligantes BTC de cadeias paralelas, cuja distância centróide-centróide é de $3,590 (2) \text{ \AA}$.

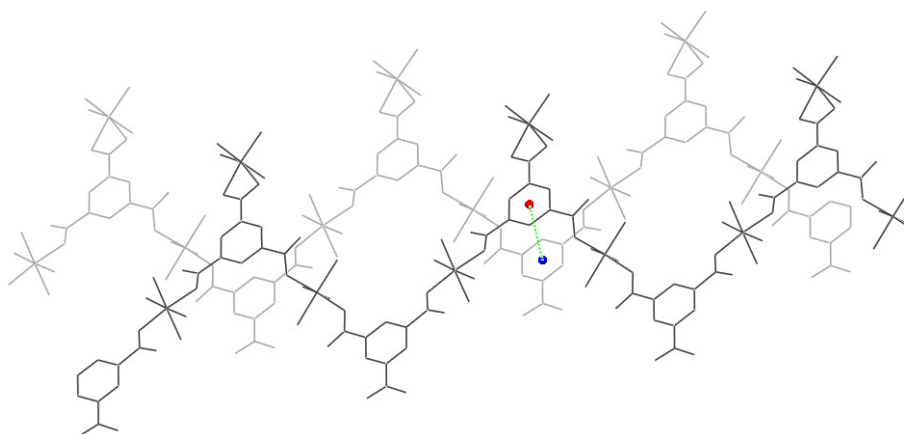


Figura 118 Sobreposição entre as cadeias 1D, destacando a proximidade entre os anéis benzênicos dos ligantes BTC.

Não obstante a essas interações, as cadeias são reforçadas e reticuladas em uma complicada rede 3D estendida por ligações de hidrogênio. Cada átomo de hidrogênio de água está envolvido em ligação de hidrogênio com um átomo de oxigênio de carboxilato ou de água (Tabela 45). As ligações de hidrogênio entre quatro conjuntos de cadeias são mostradas na figura 119.

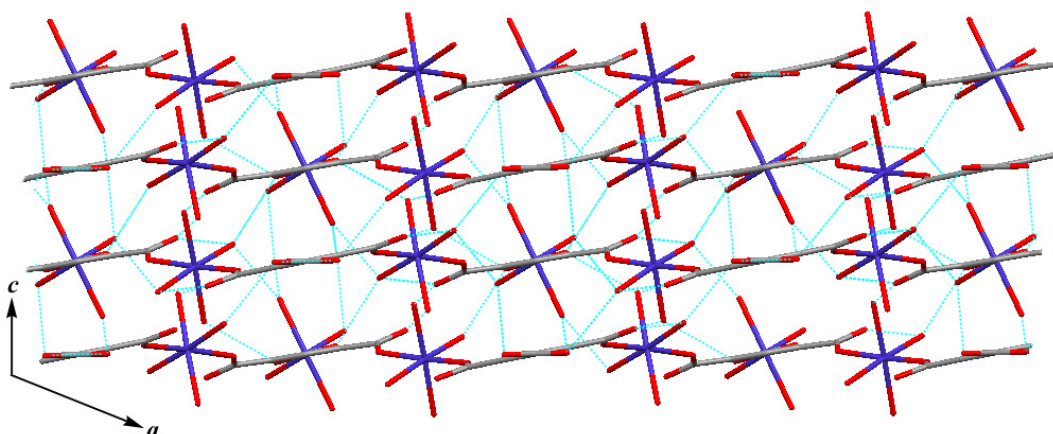


Figura 119 Ligações de hidrogênio responsáveis pelo arranjo 3D do composto CoBTCBPP.

Tabela 45 Principais distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio presentes no composto CoBTCBPP.

$D \cdots A / \text{\AA}$			
O3...O9 ⁱ	2,814(3)	O3...O2	2,546(3)
O5...O8 ⁱⁱ	2,625(3)	O5...O18	2,887(3)
O6...O2 ⁱ	2,666(3)	O6...O18 ⁱⁱⁱ	2,905(3)
O4...O9 ^{iv}	3,118(4)	O4...O8 ⁱⁱ	2,730(3)
O19...O9 ^v	2,848(4)	O19...O3 ^{vi}	2,664(4)
O20...O5 ^{vii}	2,909(4)	O20...O9 ^{viii}	2,861(3)
C3...O1	2,749(3)	C3...O1 ^{ix}	2,749(3)
$D-H \cdots A / ^\circ$			
O3-H3A...O9 ⁱ	172(4)	O3-H3B...O2	157(5)
O5-H5A...O8 ⁱⁱ	163(4)	O5-H5B...O18	170(4)
O6-H6A...O2 ⁱ	176(3)	O6-H6B...O18 ⁱⁱⁱ	172(4)
O4-H7A...O9 ^{iv}	160(7)	O4-H7B...O8 ⁱⁱ	169(4)
O19-H19A...O9 ^v	172,00	O19-H19C...O3 ^{vi}	170(5)
O20-H20A...O5 ^{vii}	150(5)	O20-H20B...O9 ^{viii}	161(3)
C3-H3...O1	100,00	C3-H3...O1 ^{ix}	100,00

Códigos de simetria: $i(-x+0,5, y+0,5, 2-z)$, $ii(-x+0,5, y-0,5, 1-z)$, $iii(-x+0,5, y-0,5, 2-z)$, $iv(-x+0,5, y+0,5, 1-z)$, $v(-x+0,5, y+1,5, 1-z)$, $vi(x, 1+y, z)$, $vii(x+0,5, y+0,5, z)$, $viii(x+0,5, y+1,5, z)$, $ix(-x, y, 1-z)$.

O composto **CoBTCBPP** já está descrito na literatura (Yaghi et al. 1996), inclusive para os metais Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , e posteriormente o composto de zinco foi novamente descrito (Majumder et al. 2005) como subproduto de síntese. O que diferencia o composto aqui descrito aos já reportados na literatura são as condições de síntese, uma vez que para a formação do composto **CoBTCBPP** utilizou-se síntese por difusão enquanto nos casos já descritos foi utilizada a síntese hidro/solvotérmica.

4.3.1.3.3 Estrutura cristalina do composto **ZnBTCBPP**

A difração de raios X de monocristal do composto **ZnBTCBPP** revelou que este composto cristalizou-se num grupo espacial não centrossimétrico dado $\text{Pna}2_1$. O parâmetro de Flack deste composto é igual a 0,037(14) indicando que a configuração absoluta desta estrutura está correta.

A estrutura cristalina deste composto é ilustrada na Figura 120, onde se pode observar que cada ligante BTC está ligado a três íons Zn^{2+} por seus três grupos carboxilato de modo monodentado [$\text{Zn-O} = 1,922$ (3), $1,944$ (3) e $1,960$ (3) Å, respectivamente].

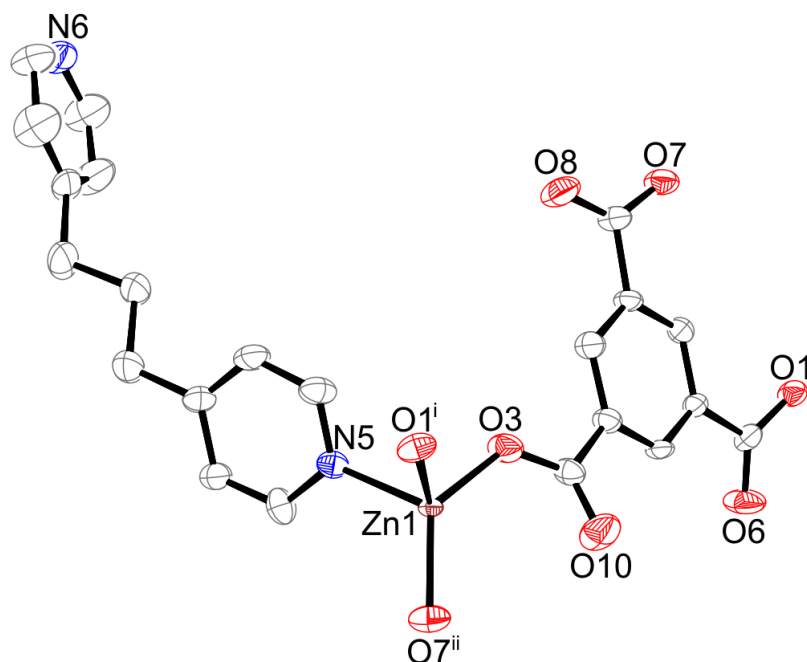


Figura 120 Representação da estrutura cristalina do composto **ZnBTCBPP**. Códigos de simetria: $i(-0,5+x, -0,5-y, z)$, $ii(1,5-x, -0,5+y, -0,54+z)$.

Tabela 46 Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina do composto **ZnBTCBPP**.

<i>Distâncias de ligação / Å</i>			
Zn1-O7	1,922(3)	Zn1-O3	1,944(3)
Zn1-O1	1,960(3)	Zn1-N5	2,064(3)
<i>Ângulos de ligação / °</i>			
O7-Zn1-O3	126,08(12)	O7-Zn1-O1	114,93(11)
O3-Zn1-O1	103,99(13)	O7-Zn1-N5	113,17(13)
O3-Zn1-N5	98,99(12)	O1-Zn1-N5	94,11(11)

Cada átomo de Zn está no centro de uma geometria tetraédrica distorcida com três átomos de oxigênio doadores de três grupos carboxilato distintos e um átomo de nitrogênio doador de um ligante BPP terminal [Zn-N = 2,064 (3) Å]. Como um dos grupos piridil do ligante BPP encontra-se protonado, na forma HBPP⁺, como foi previsto pelos dados espectroscópicos, esse ligante auxiliar não conecta íons de Zn²⁺ na rede. Nas Figuras 121 pode-se visualizar o arranjo 3D formado por interação metal-ligante mostrados nos planos \overline{ab} e \overline{ac} , respectivamente.

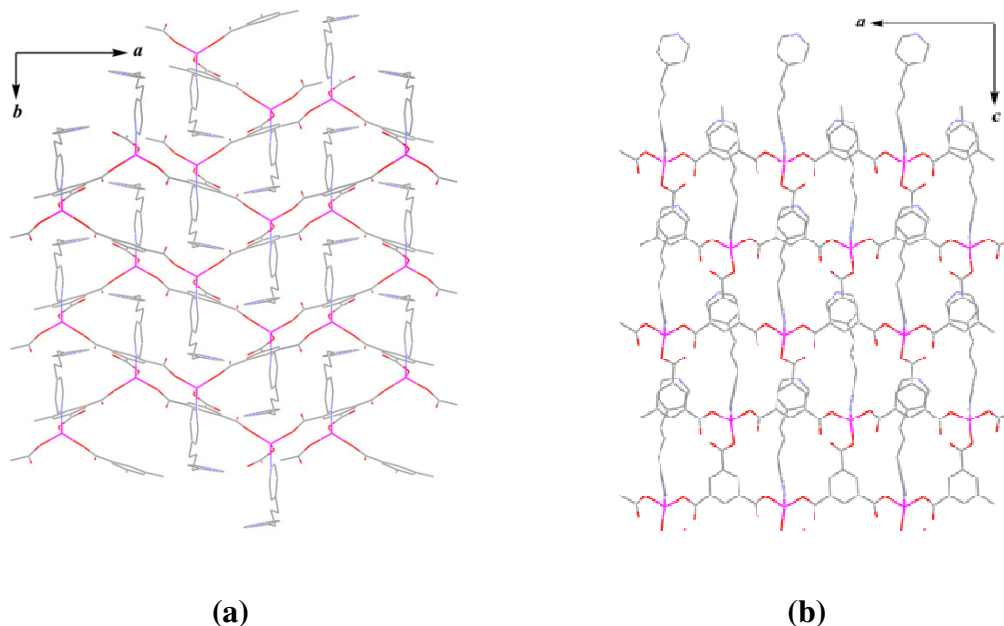


Figura 121 (a) Arranjo 3D do composto **ZnBTCBPP** ao longo do plano \overline{ab} . (b) Visão ao longo do eixo cristalográfico \vec{b} da estrutura cristalina do composto **ZnBTCBPP** evidenciando a sobreposição dos anéis piridínicos do BPP e o anel benzeno do ligante BTC.

As distâncias Zn...Zn separados pelos ligantes BTC estão na faixa de 8,15-10,64 Å. Embora o anel piridina não-coordenado do ligante BPP esteja paralelo ao anel benzeno do ligante BTC, como mostrado na Figura 121b, não há nenhuma interação entre eles.

Cabe ainda ressaltar que esta estrutura já foi relatada na literatura (Zhang et al. 2006), o que a diferencia da já reportada é apenas a estratégia sintética, uma vez que para o composto **ZnBTCBPP** aqui descrito, utilizou-se a simples síntese por difusão, enquanto a da literatura foi utilizada a síntese hidrotérmica, controlando-se a temperatura e os tempo de aquecimento e resfriamento. Contudo, ela foi descrita de uma forma muito complexa, logo, será dada uma descrição mais simples da topologia estrutural utilizando o programa TOPOS considerando apenas o íon zinco como nó.

Desta forma, a topologia estrutural desta rede pode ser descrita pelo símbolo de Schlafli como $(3^3 5^9 6^3)$ cujo nó que é o átomo de zinco é uninodal hexaconnectado. A Figura 122 apresenta uma visão esquemática dada pelo programa TOPOS da simplificação da rede, onde em vermelho temos os nós de zinco.

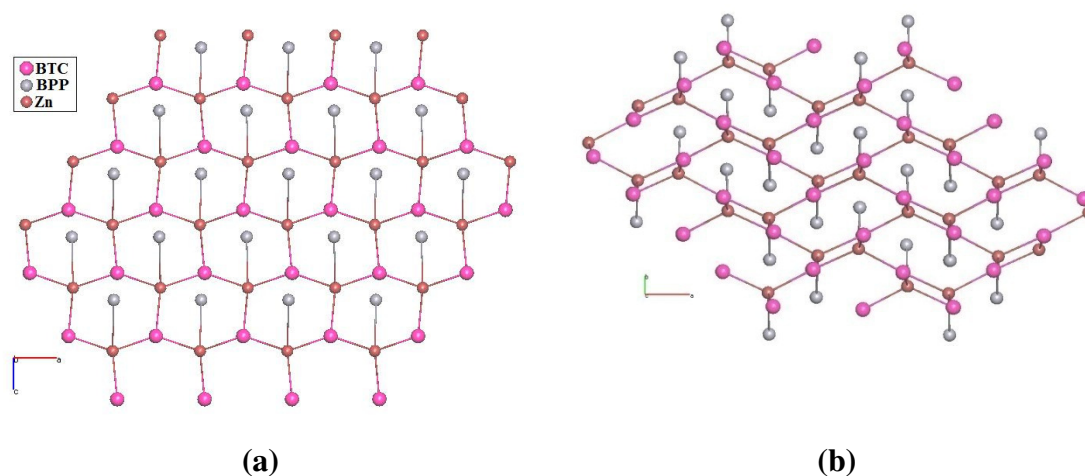


Figura 122 Representação esquemática TOPOS da rede 3D do composto **ZnBTCBPP** (a) Projeção da rede hexagonal cilíndrica ao longo de \vec{b} e (b) visão ao longo de \vec{c} .

4.3.2 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPS

Os complexos denominados **MnBTCDPS** e **ZnBTCDPS**, foram obtidos pela difusão da solução aquosa dos respectivos cloretos metálicos sobre a solução etanólica contendo os ligantes BTC e DPS. Para os dois compostos, os resultados analíticos

apresentados na seção 4.2.2 sugerem uma estequiometria de (3:2:0)/(Mn²⁺:BTC:DPS) e (3:2:0)/(Zn²⁺:BTC:DPS).

4.3.2.1 Análise térmica dos compostos MBTCDPS

As curvas termogravimétricas dos compostos MBTCDPS são apresentadas na Figura 123. Para o composto MnBTCDPS pode-se observar duas perdas de massa entre 28 a 130 °C, ambas relativas a desidratação deste composto, sendo a primeira atribuída a saída das sete moléculas de água de hidratação (calc.: 15,49 %; obs.: 14,88 %) e a segunda a seis moléculas de água de coordenação (calc.: 13,28 %; obs.: 14,12 %). Para o composto ZnBTCDPS apenas uma perda de massa relativa a perda de água é observada na faixa de 32-100 °C, correspondente à saída das quatro moléculas de água de hidratação (calc.: 10,55 %; obs.: 10,77 %).

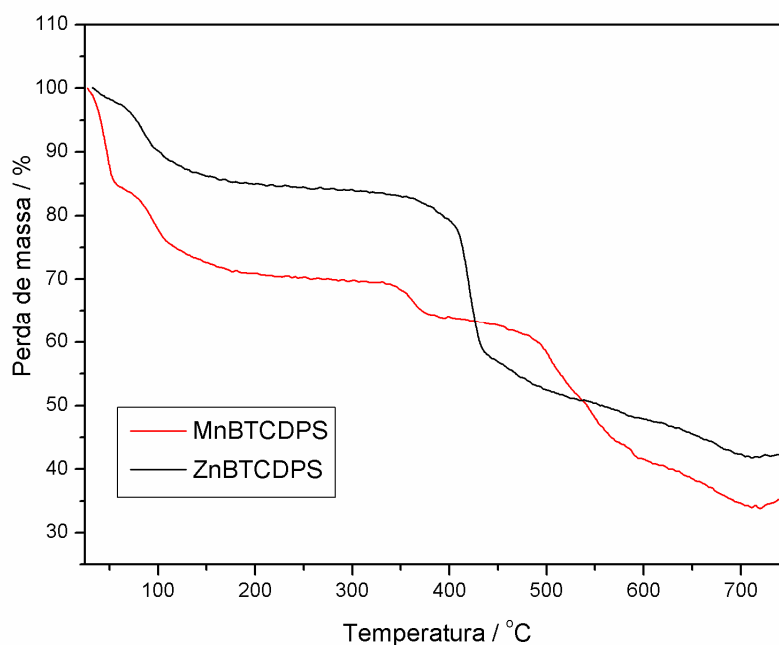


Figura 123 Curvas termogravimétricas dos compostos MBTCDPS.

O composto ZnBTCDPS apresenta um patamar de estabilidade até aproximadamente 330 °C, após esta temperatura, inicia-se o processo de decomposição do ligante BTC e para o composto MnBTCDPS a decomposição começa após a desidratação com várias etapas consecutivas de perda de massa.

Em 750 °C observa-se uma alta porcentagem de massa residual para ambos os compostos (MnBTCDPS, 34,26 % e ZnBTCDPS, 42,08 %) indicando que a decomposição não foi completa até essa temperatura.

As curvas DTA dos compostos **MBTCDPS** são apresentadas na Figura 124 onde se pode observar a presença de dois eventos endotérmicos em 50 e 100 °C na curva do composto **MnBTCDPS** que são relativos a desidratação do mesmo, sendo o primeiro pico relativo a saída de moléculas de água de hidratação e o segundo de coordenação. Para o composto **ZnBTCDPS** apenas um evento endotérmico é observado em 88 °C relativo a saída de moléculas de água de hidratação.

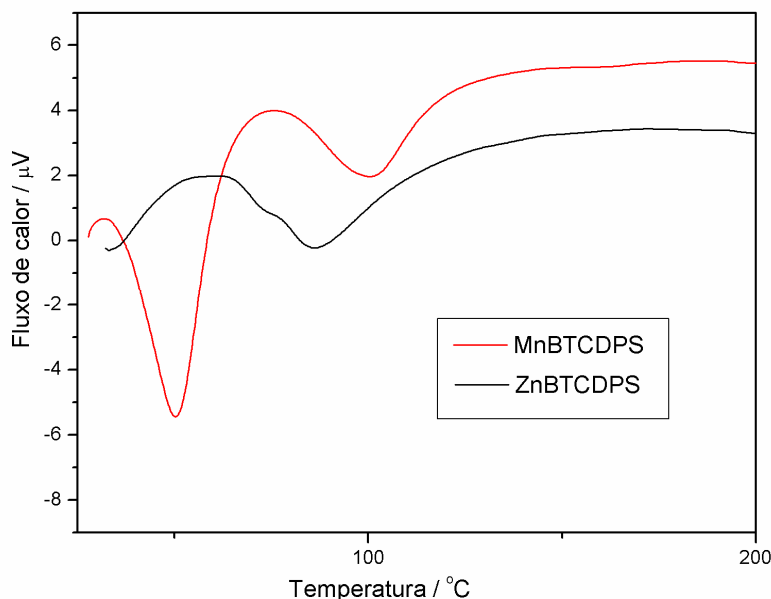


Figura 124 Curvas DTA para os compostos **MBTCDPS**.

4.3.2.2 *Análise vibracional dos compostos MBTCDPS*

Os espectros de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman dos compostos **MBTCDPS** são apresentados nas Figuras 125 e 126, sendo as atribuições dos principais modos vibracionais apresentados na Tabela 47.

Nos espectros de absorção de ambos os compostos, observa-se a presença do modo $\nu(\text{OH})$ relativo à presença de moléculas de água de hidratação nos complexos, o que foi inferido pelos dados de análise térmica.

Como não são observadas bandas em aproximadamente 1720 cm^{-1} , pode-se indicar a desprotonação total dos grupos carboxílico do H_3BTC . Os modos de estiramento $\nu\text{CC/CN}$ característicos do ligante DPS em 1567 , 1478 e 1407 cm^{-1} , não são observados nem mesmo deslocados para maiores números de onda, sendo portanto, um forte indicativo da ausência deste ligante nos compostos **MBTCDPS**.

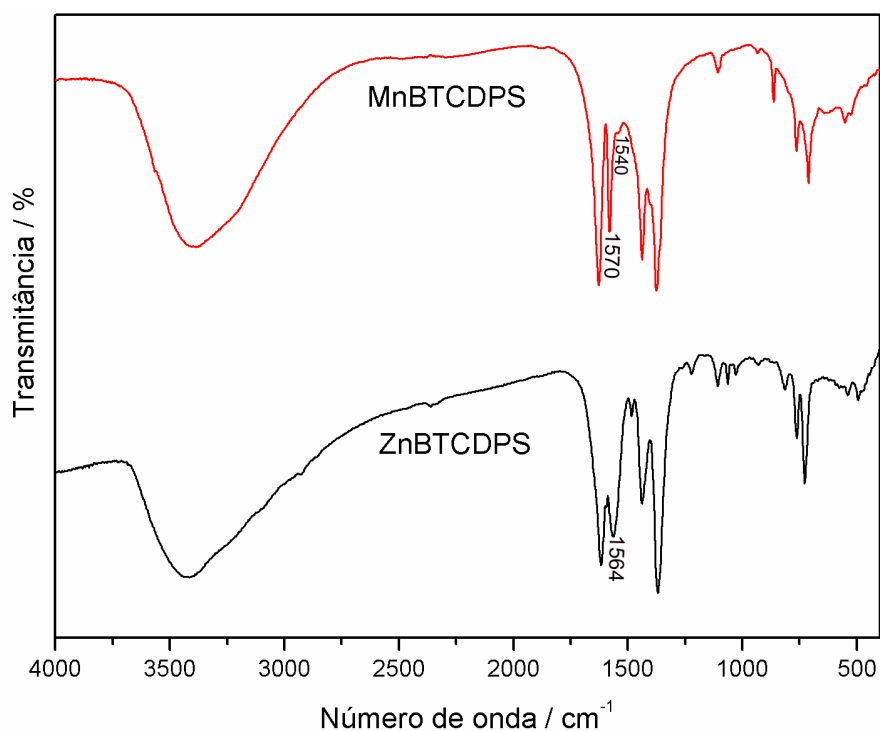


Figura 125 Espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos **MBTCDPDS**.

Os espectros de espalhamento Raman (Figura 126) confirmam a ausência das bandas características do ligante DPS. Por outro lado, os principais modos de estiramento ν_{COO} simétrico e assimétrico, referentes ao modo de coordenação dos grupos carboxilato do ligante BTC ao centro metálico, podem ser observados através dos espectros Raman. Para estes compostos os modos $\nu_{\text{assi}}(\text{COO})$ e $\nu_{\text{si}}(\text{COO})$ aparecem em 1609, 1433 e 1375 cm^{-1} para **MnBTCDPDS** e 1610 e 1368 cm^{-1} para **ZnBTCDPDS**, logo, os valores de $\Delta\nu$ são 234 e 176 cm^{-1} para o composto de manganês e 242 cm^{-1} para o composto de zinco. Comparando o valor de $\Delta\nu$ com o valor do sal do BTC ($\Delta\nu = 184 \text{ cm}^{-1}$) pode-se inferir que os grupos carboxilato estejam coordenados ao centro metálico de modo monodentado e quelato respectivamente para **MnBTCDPDS** e apenas monodentado para **ZnBTCDPDS**.

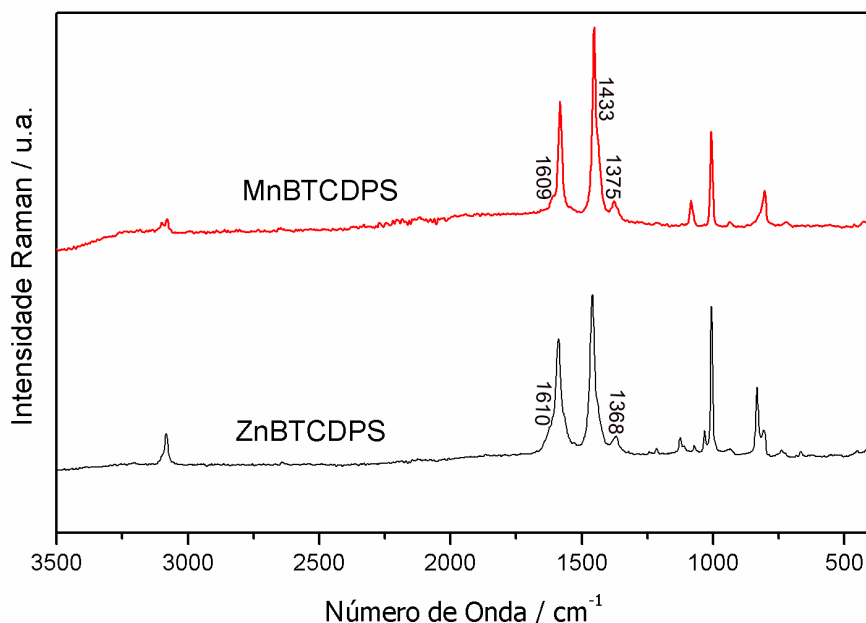


Figura 126 Espectros de espalhamento Raman para os compostos **MBTC DPS**.

Tabela 47 Atribuições dos principais modos vibracionais de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman dos compostos **MBTC DPS**.

Compostos	MnBTC DPS		ZnBTC DPS	
	IV	R	IV	R
$\nu(\text{OH})_{\text{água}}$	3398mF	-	3421mF	
$\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$	-	3100m	-	3100o
	-	3079m	-	3081m
$\nu_{\text{assi}}(\text{COO})$	1625mF	1609o	1615mF	1610o
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1570F	1582F	1564F	1587F
	1540f	-	-	1527o
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1439F	1452mF	1440F	1460mF
$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$	1432f	1433o	-	-
	1375F	1375f	1368mF	1368f
$\nu(\text{C}-\text{C})$	-	1084m	1063m	1071f
Resp. anel	-	1005F	-	1005mF

4.3.2.3 Proposta estrutural para os compostos **MBTC DPS**

Como já mencionado na seção **4.2.2** os compostos **MBTC DPS** não apresentaram monocristais adequados para a técnica de difração de raios X de monocristal. Contudo, propostas estruturais foram feitas a partir dos dados analíticos e espectroscópicos e podem ser observadas nas Figuras 127 e 128.

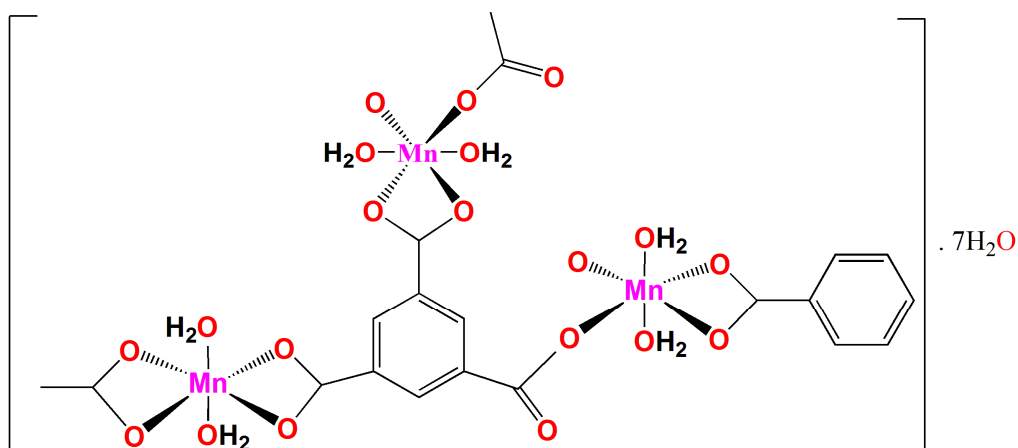


Figura 127 Proposta estrutural para o composto **MnBTCDPS**.

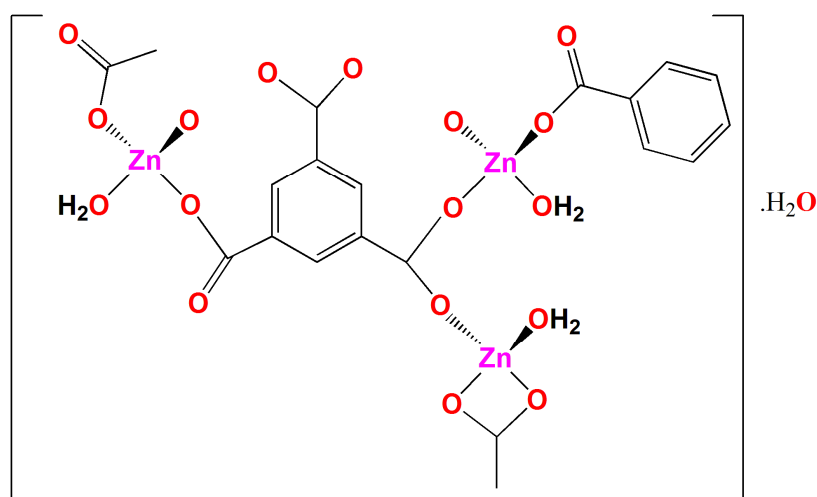


Figura 128 Proposta estrutural para o composto **ZnBTCDPS**.

4.3.3 Caracterização dos complexos contendo o ligante nitrogenado DPSS

O complexo metálico nomeado **ZnBTCDPSS** foi obtido por difusão da solução aquosa do sulfato de zinco sobre a solução etanólica contendo os ligantes DPSS e BTC previamente desprotonado. Os dados analíticos sugerem a razão estequiométrica de (1:1:1)/(Zn²⁺:HBTC:DPSS).

4.3.3.1 Análise térmica do composto **ZnBTCDPSS**

A curva termogravimétrica do composto **ZnBTCDPSS** é exibida na Figura 129 onde pode-se observar a estabilidade do composto até 200 °C. A partir dessa temperatura inicia-se a decomposição do composto com a perda de uma molécula de etanol na faixa de temperatura entre 205 a 243 °C (calc.: 8,99 %; obs.: 8,60 %).

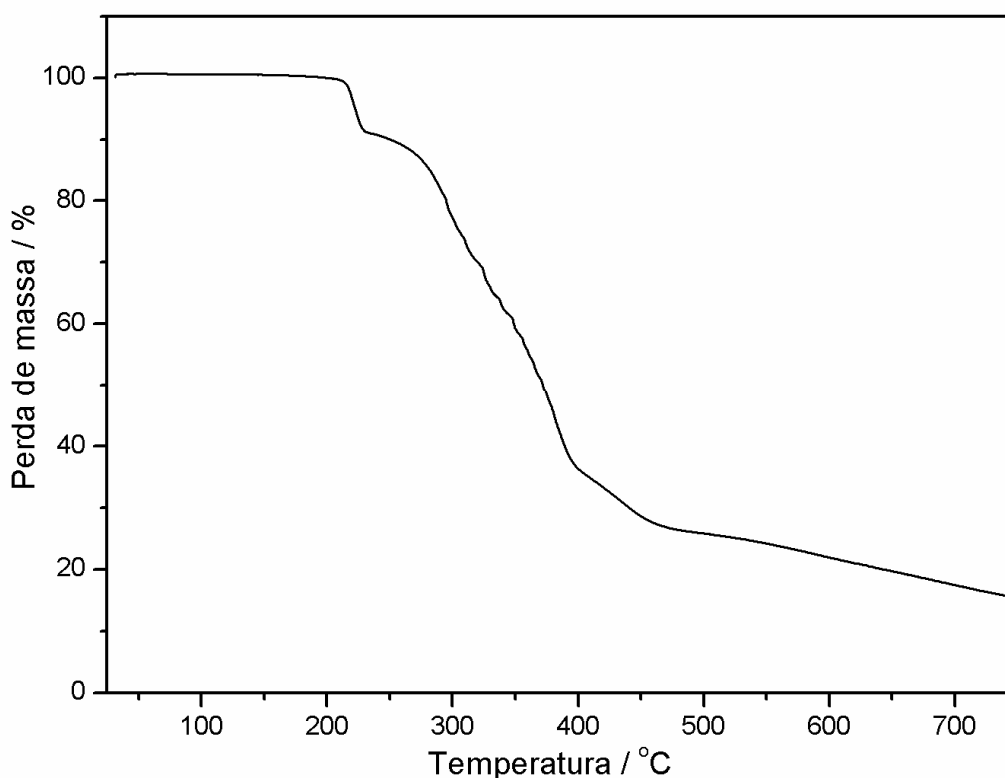


Figura 129 Curva termogravimétrica do composto **ZnBTCDPSS**.

Em 750 °C a massa residual de 15,51 % é condizente com um mol de zinco metálico somado a material carbonizado (calc.: 15,12 %).

A curva DTA, apresentada na Figura 130, apresenta um evento endotérmico em 227 °C atribuído à saída de solvente do composto, correspondente com um mol de etanol, justificando a presença do primeiro evento em temperaturas tão elevadas. Os outros eventos são decorrentes da decomposição do complexo, como já havia sido relatado pelos dados da curva TG.

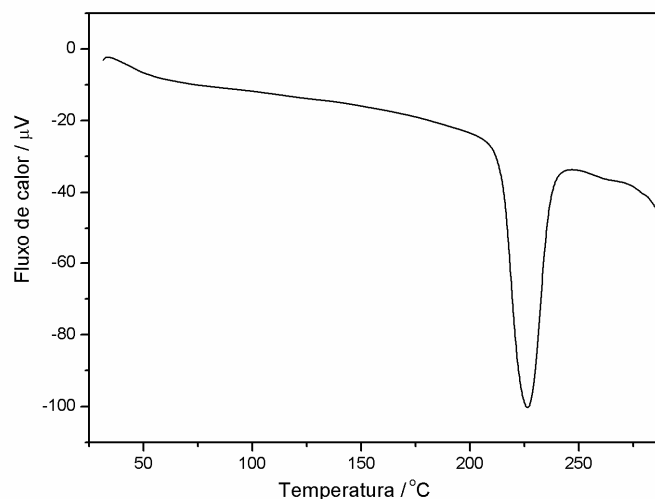


Figura 130 Curva DTA do composto **ZnBTCDPSS**.

4.3.3.2 Análise vibracional do composto **ZnBTCDPSS**

Os espectros de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman do composto **ZnBTCDPSS** são exibidos na Figura 131. As atribuições dos principais modos vibracionais desse composto estão listadas na Tabela 48.

No espectro de absorção do composto **ZnBTCDPSS** pode-se observar a presença de uma banda de média intensidade em 3466 cm^{-1} que é característica de νOH comprovando a presença de moléculas de solvente na estrutura, neste caso etanol, exatamente como havia sido inferido nos resultados de análise térmica.

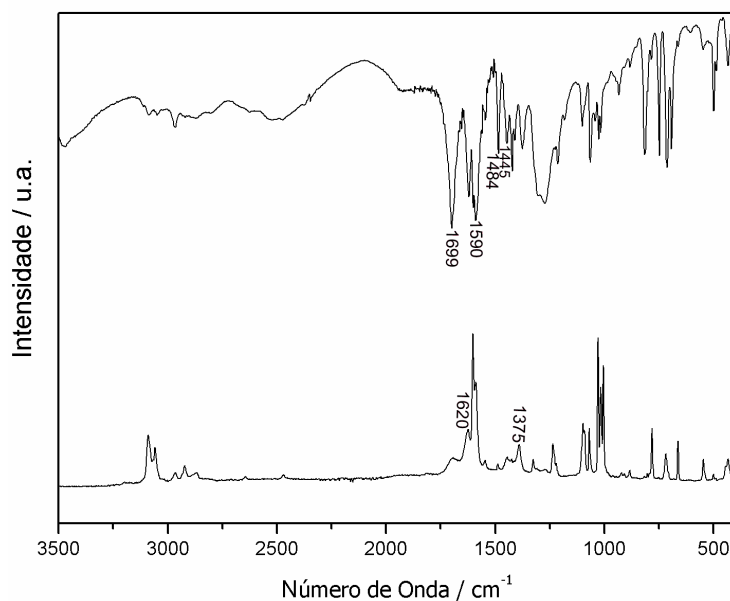


Figura 131 Espectros espectroscópicos de absorção na região do IV (acima) e de espalhamento Raman (abaixo) para o composto **ZnBTCDPSS**.

Adicionalmente, podem-se observar bandas de absorção $\nu_{CC/CN}$ referentes ao ligante nitrogenado DPSS. O espectro de infravermelho deste ligante livre apresenta quatro bandas fortes no intervalo entre $1570-1414\text{ cm}^{-1}$, devido aos modos $\nu_{CC/CN}$ dos anéis piridínicos. O aumento nos números de onda de absorção de 1570 e 1414 cm^{-1} para 1590 e 1484 cm^{-1} no composto **ZnBTCDPSS** é atribuído à coordenação dos átomos de nitrogênio piridínicos ao centro metálico de zinco.

Tabela 48 Atribuições das principais bandas (em cm^{-1}) do composto **ZnBTCDPSS**.

Atribuições	IV	R
$\nu(\text{OH})_{\text{ETOH}}$	3466m	-
$\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$	3089f	3089m
	3045f	3057m
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1699mF	1694f
$\nu_{\text{assim}}(\text{COO})$	1620mF	1626o
$\nu(\text{CC/CN})$	1590mF	1589o
	1484m	1487mf
	1445m	1446f
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1540f	1544f
$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$	1375m	1391m
Resp. anel Py	1226f	1235m
$\delta_{\text{anel PY}}$	1013m	1016mF
δ_{COO}	814mF	815f

Por outro lado, nos espectros de espalhamento Raman todas as bandas relativas ao ligante BTC estão presentes, inclusive, uma banda em 1694 cm^{-1} referente aos modos ($\nu_{\text{C}=\text{O}} + \delta_{\text{CH}}$). Esses dados indicam que o ligante BTC está parcialmente desprotonado nesta estrutura.

Os espectros de espalhamento Raman são muito importantes no que diz respeito à coordenação do ligante BTC, bem como ao modo de coordenação deste ligante ao centro metálico. Para isso, calculou-se o valor de $\Delta\nu$ para o composto **ZnBTCDPSS** (235 cm^{-1}), como esse valor é superior ao sal de sódio do ligante BTC, pode-se dizer que provavelmente o modo de coordenação dos grupos carboxilato do referido ligante ao centro metálico é monodentado.

4.3.3.3 Estrutura cristalina do composto **ZnBTCDPSS**

A estrutura cristalina do composto **ZnBTCDPSS** foi revelada pela análise por difração de raios X de monocristal. A Tabela 49 exibe os dados cristalográficos bem como os principais parâmetros de refinamento deste composto.

Tabela 49 Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento do composto **ZnBTCDPSS**.

Composto	ZnBTCDPSS
Fórmula Molecular	$\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{BTC})_2(\text{DPSS})_2](\text{ETOH})_2\}_n$
Massa Molar g mol^{-1}	1014,36
Sistema Cristalino	monoclínico
Grupo de espaço	$C2/c$
$a / \text{Å}$	34,3840(3)
$b / \text{Å}$	5,7510(5)
$c / \text{Å}$	24,8720(10)
$\alpha / ^\circ$	90,00(3)
$\beta / ^\circ$	114,937(3)
$\gamma / ^\circ$	90,00(2)
$V / \text{Å}^3$	4459,7(4)
Z	4
Dimensões do cristal mm^{-1}	0,44 x 0,22 x 0,07
$D_{\text{calc}} \text{ g cm}^{-3}$	1,511
$\mu (\text{Cu } k\alpha) / \text{cm}^{-1}$	0,810
$T_{\text{mín/Max}}$	0,451 / 0,811
Reflexões medidas/únicas	12699 / 3518
Reflexões observadas	3104
Nº de parâmetros refinados	295
R	0,0518
W_r	0,1539
S	1,066
$\rho_{\text{máx, mín}} (\text{eÅ}^{-3})$	0,828 / -0,739

A Figura 132 mostra uma representação da esfera de coordenação de Zn^{2+} , com alguns átomos nomeados, em uma geometria tetraédrica distorcida.

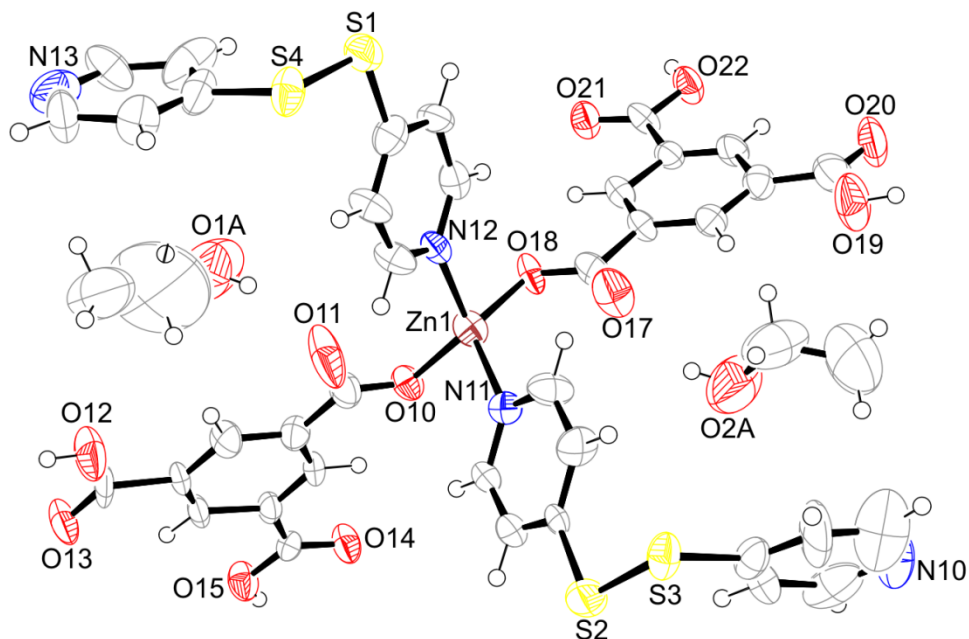


Figura 132 Representação da estrutura cristalina do composto **ZnBTCDPSS**.

O centro metálico presente na unidade mononuclear está coordenado por dois átomos de nitrogênio piridínicos (N11 e N12) de dois ligantes dissulfeto de di(4-piridila) e dois átomos de oxigênio (O10 e O18) de dois ligantes HBTC. As distâncias de ligação Zn-N11, 2,047(8) Å são relativamente maiores do que as distâncias Zn-O10, 1,968(6) Å, conferindo uma geometria tetraédrica. Os ângulos de ligação N-Zn-N, N-Zn-O e O-Zn-O variam de 99,6(3) a 125,1(3)° indicando um ambiente de coordenação tetraédrico distorcido em torno do centro de Zn^{2+} . A Tabela 50 mostra algumas distâncias e ângulos de ligação selecionados para o complexo **ZnBTCDPSS**.

Tabela 50 Distâncias e ângulos de ligação do composto **ZnBTCDPSS**.

<i>Distâncias de ligação / Å</i>			
Zn1-O10	1,968(6)	Zn1-O18	1,994(6)
Zn1-N11	2,047(8)	Zn1-N12	2,056(7)
<i>Ângulos de ligação / °</i>			
O10-Zn1-O18	106,49(10)	O10-Zn1-N11	123,6(3)
O18-Zn1-N11	99,6(3)	O10-Zn1-N12	100,3(3)
O18-Zn1-N12	125,1(3)	N11-Zn1-N12	104,01(11)

Assim como foi inferido pelos resultados espectroscópicos discutidos anteriormente e confirmado pela análise estrutural, o ligante 4-DPSS atua de forma monodentada, onde apenas um dos átomos de nitrogênio piridínico está coordenado ao átomo de zinco. Já o ligante HBTC age de forma similar estando ligado ao sítio metálico através de um dos grupos carboxilato de modo monodentado, estando dois dos grupos carboxilatos protonados. É importante ainda informar que não há moléculas de água coordenadas nem de cristalização ao longo da estrutura cristalina do composto **ZnBTCDPSS**, porém, há na rede, uma molécula de etanol, como havia sido previsto pelos dados de análise térmica.

As unidades monoatômicas se conectam entre si através de interações de hidrogênio clássicas e não clássicas do tipo O-H...O, C-H...O e C-H...S, como mostrado na Tabela 51.

Uma interessante característica de **ZnBTCDPSS** reside na formação do arranjo supramolecular bidimensional (2D) pelas fracas ligações de hidrogênio descritas acima, ao longo do plano \overline{ac} , como mostra a Figura 133.

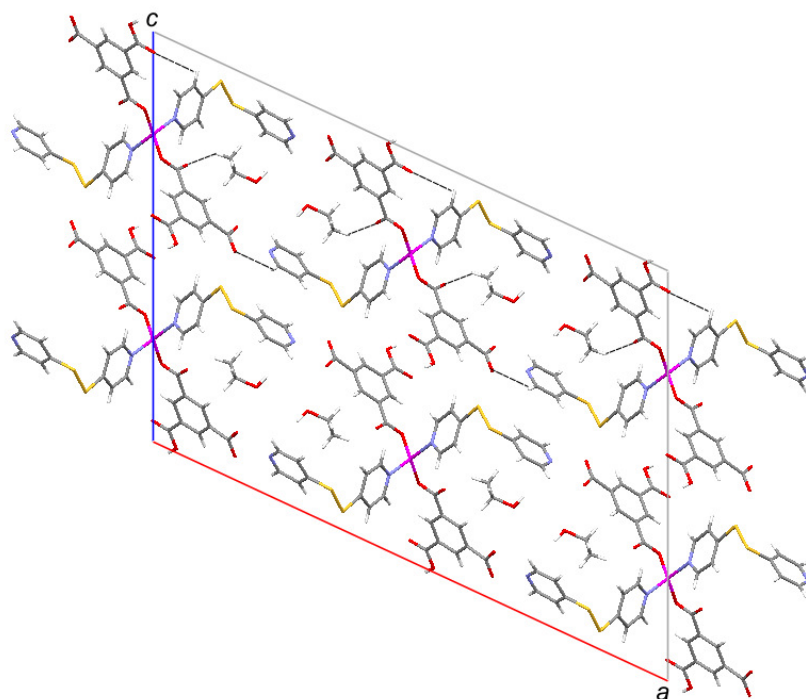


Figura 133 Arranjo do composto **ZnBTCDPSS** ao longo do plano \overline{ac} .

Tabela 51 Principais distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio presentes no composto ZnBTCDPSS.

<i>D...A / Å</i>			
O1A...O11	2,98(2)	O2A...O17 ⁱ	2,896(14)
O12...N13 ⁱ	2,640(16)	O15...O21 ⁱⁱ	2,621(10)
O19...N10 ⁱⁱⁱ	2,631(15)	O22...O14 ^{iv}	2,635(10)
C15...O10 ^v	3,220(11)	C15...O11	2,977(14)
C25...S4	3,174(11)	C27...O14 ^v	3,111(13)
C28...S3	3,202(11)	C30...O1A ^v	3,29(2)
C33...S2	3,194(12)	C35...O2A ^{vi}	3,256(16)
C39...S1	3,254(11)	C43...O12	2,709(15)
C47...O17	2,766(13)	C49...O22	2,679(11)
C52...O18	3,183(12)	C60...O17	2,922(13)
C60...O18 ^v	3,164(12)		

<i>D-H...A / °</i>			
O1A-H1A...O11	118,00	O2A-H2A...O17 ⁱ	147,00
O12-H12...N13 ⁱ	179,00	O15-H15...O21 ⁱⁱ	174,00
O19-H19...N10 ⁱⁱⁱ	174,00	O22-H22...O14 ^{iv}	175,00
C15-H15...O10 ^v	125,00	C15-H15...O11	109,00
C25-H25...S4	115,00	C27-H27...O14 ^v	117,00
C28-H28...S3	112,00	C30-H30...O1A ^v	146,00
C33-H33...S2	108,00	C35-H35...O2A ^{vi}	134,00
C39-H39...S1	115,00	C43-H43...O12	101,00
C47-H47...O17	100,00	C49-H49...O22	101,00
C52-H52...O18	122,00	C60-H60...O17	111,00
C60-H60...O18 ^v	124,00		

Códigos de simetria: *i*(0,5+x, -0,5+y, z), *ii*(x, -1-y, -0,5+ z), *iii*(-0,5+x, -0,5+y, z), *iv*(x, -1-y, 0,5+ z), *v*(x, 1+y, z), *vi*(-0,5+x, 1,5+y, z).

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram apresentadas nesta seção, a síntese e a caracterização do ligante 1,3,5-benzenotricarboxilato (BTC) com os ligantes nitrogenados BPP, 4-DPS e 4-DPSS, bem como de quatro complexos inéditos: **MnBTCBPP**, **MnBTCDPSS**, **ZnBTCDPSS** e **ZnBTCBPP** e ainda de dois compostos já relatados na literatura: **CoBTCBPP** (Yaghi et al. 1996) e **ZnBTCBPP** (Zhang et al. 2006). Dos compostos anteriormente citados, os complexos **CoBTCBPP**, **MnBTCDPSS** e **ZnBTCDPSS** não apresentaram o ligante nitrogenado na estrutura, sendo que em todos eles observa-se a presença do ligante BTC. Utilizaram-se técnicas analíticas e espectroscópicas na caracterização dos complexos, como análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e espectroscopia Raman.

Nos espectros de IV e Raman a presença das bandas $\nu_{\text{C-C}}/\nu_{\text{C-N}}$ apenas na mesma região que o ligante livre para o composto **MnBTCBPP** indicou a não coordenação do ligante BPP nessa estrutura. Para o composto **ZnBTCBPP** a presença da banda em aproximadamente 1550 cm^{-1} que é relativa ao ligante livre e das outras $\nu_{\text{C-C}}/\nu_{\text{C-N}}$ deslocadas para maiores números de onda, indicou a coordenação de apenas um dos átomos de nitrogênio piridínicos do ligante nitrogenado ao metal. Para os outros compostos, a presença deste modo em maiores números de onda, relatadas em média numa região de $(1615\text{-}1411\text{ cm}^{-1})$ sugeriram que os ligantes nitrogenados apresentaram-se coordenados ao centro metálico. Em adição, o modo de deformação N-H presente nos compostos **MnBTCBPP** e **ZnBTCBPP** inferiu que pelo menos um dos átomos de nitrogênio piridínicos do BPP poderiam estar protonados. Logo, estiramentos ν_{COO} simétrico e assimétrico referentes à presença e modo de coordenação do ligante BTC foram identificados.

Os complexos **MnBTCBPP**, **CoBTCBPP**, **ZnBTCBPP** e **ZnBTCDPSS** foram obtidos na forma de monocristais e tiveram suas estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X. Tal como havia sido sugerido pelas técnicas espectroscópicas, confirmou-se a presença do ligante BPP livre e protonado em **MnBTCBPP**, a ausência do BPP no composto **CoBTCBPP** e ainda a coordenação de um dos átomos de nitrogênio do BPP ao metal e a protonação do outro no composto **ZnBTCBPP**, bem como o modo de coordenação do ligante BTC que agiu de modo monodentado, quelato e em ponte *syn-syn* e *syn-anti* no composto **MnBTCBPP**, de modo monodentado e quelato no **CoBTCBPP** e apenas de modo monodentado nos compostos **ZnBTCBPP** e

ZnBTCDPSS. Os valores de Δv para os dois primeiros compostos mostraram-se maiores que o do sal do BTC indicando que o modo de coordenação monodentado prevaleceu.

Para os compostos **MnBTCBPP** e **CoBTCBPP** os metais se coordenaram em uma geometria octaédrica levemente distorcida enquanto que para os compostos envolvendo o metal zinco (**ZnBTCBPP** e **ZnBTCDPSS**) coordenaram-se em geometria tetraédrica distorcida o que está em acordo com as geometrias preferenciais dos metais.

E por fim, constata-se que levando em consideração apenas a coordenação metal-ligante o composto **MnBTCBPP** é um polímero 2D, enquanto o composto **ZnBTCBPP** é 3D, em contrapartida, o composto **CoBTCBPP** é unidimensional enquanto o **ZnBTCDPSS** mostrou-se uma unidade discreta. Como nos compostos **MnBTCBPP** e **ZnBTCBPP** o ligante BPP não contribui para o aumento da dimensionalidade das cadeias, uma vez que no primeiro ele não está coordenado ao centro metálico e no segundo ele está monocoordenado, pode-se então propor que o fator preponderante para essa diferença na dimensionalidade, nestes casos, é o centro metálico, prevalecendo a geometria preferencial de cada um.

As ligações de hidrogênio tiveram um papel crucial na estabilização do arranjo cristalino dos polímeros. Cabe ainda ressaltar que as condições de síntese não evidenciaram diferenças estruturais dos complexos **CoBTCBPP** e **ZnBTCBPP** com relação aos respectivos complexos relatados na literatura, os quais se mostraram isoestruturais.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram sintetizados vinte e seis (26) novos complexos envolvendo ligantes nitrogenados derivados piridínicos, policarboxilatos com os metais de transição Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , intitulados como: **MnBTBPP**, **CoBTBPP**, **CuBTBPP**, **ZnBTBPP**, **MnBTDPS**, **CoBTDPS**, **CuBTDPS**, **ZnBTDPS**, **MnBTD PSS**, **CoBTD PSS**, **ZnBTD PSS**, **MnSFBPP**, **CoSFBPP**, **CuSFBPP**, **ZnSFBPP**, **CoSFDPS**, **CuSFDPS**, **ZnSFDPS**, **CoSFD PSS**, **ZnSFD PSS**, **MnBTCBPP**, **CoBTCBPP**, **ZnBTCBPP**, **MnBTC DPS**, **ZnBTC DPS**, **ZnBTC DPSS**.

Todos os compostos foram obtidos pelo método da difusão. A caracterização destes foi baseada em técnicas analíticas (% CHN e TG/DTA) e espectroscópicas (IV e Raman). Em especial a espectroscopia vibracional na região do infravermelho permitiu estabelecer os modos de coordenação dos ligantes nitrogenados, sendo que os ligantes BPP, DPS e DPSS apresentaram-se coordenados nos modos monodentado e bidentado, bem como, livres na rede dos complexos **MnBTD PSS** e **MnBTCBPP**. Outra importante contribuição da técnica foi quanto à presença dos ânions carboxilatos envolvidos, através das bandas de estiramentos COO^- em regiões características do espectro e para a identificação dos seus modos de coordenação através do cálculo do valor de $\Delta\nu$. Com isso, foi possível deduzir através da espectroscopia Raman, que na maioria dos compostos os ânions carboxilatos estavam presentes com exceção do composto **MnSFBPP**. Nos compostos envolvendo o ligante BT, os grupos carboxilatos coordenaram-se de modo monodentado. Nos compostos **CoSFBPP** e **CoSFDPS**, o ligante SF não está coordenado aos metais e encontra-se livre na rede cristalina e nos demais compostos o grupo carboxilato apresenta-se coordenado nos modos monodentado e quelato. Para os compostos contendo o ligante BTC, os grupos carboxilato apresentaram uma grande variedade nos modos de coordenação, tais como, monodentado, quelato e em ponte *syn-syn* e *syn-anti*.

Adicionalmente, vinte e dois (22) desses compostos foram obtidos como monocristais e tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X de monocristal. Nesses casos foi possível confirmar as suposições estruturais obtidas pelas demais técnicas de caracterização, bem como identificar a presença de interações intermoleculares não covalentes no arranjo cristalino dos compostos. Em todos os compostos, fracas ligações de hidrogênio estavam presentes e foram responsáveis pelo empacotamento e estabilização das redes cristalinas.

Fazendo-se uma comparação entre os complexos podem-se destacar vários pontos. Como mencionado anteriormente, nos compostos **CoSFBPP** e **CoSFDPS** o ligante SF permaneceu livre na rede cristalina, não se coordenando aos centros metálicos. Este fato pode ser explicado pela não desprotonação do sal-ácido HKSF, com a adição de carbonato de sódio como foi feito para os demais da série. Os compostos **ZnBTDPSS** e **ZnBTDPSS** apresentaram estruturas muito semelhantes, inclusive com a mesma topologia, mostrando o efeito do metal frente aos ligantes. Nos compostos envolvendo o íon metálico Zn^{2+} , em grande parte deles este metal coordenou-se de forma tetracoordenada com exceção do **ZnSFBPP** onde um dos átomos de zinco está hexacoordenado. Neste caso, a maioria dos nós de Zn^{2+} são tetraconectados e uninodal, como nos compostos **ZnBTDPSS** e **ZnBTDPSS** o fator diferencial é o ligante nitrogenado, ou melhor um átomo de enxofre separando os anéis piridínicos, uma vez que estes são muito similares, já havia de se esperar que as redes seriam muito semelhantes. Entretanto, semelhanças como as mesmas condições de síntese, inclusive para toda a série, levaram a obtenção de apenas dois compostos isomorfos **MnBTDPSS** e **CoBTDPSS** os quais apresentam diferentes centros metálicos, porém, tais sítios apresentam algumas semelhanças como a geometria preferencial que é octaédrica. É importante ressaltar que alguns fatores podem ser preponderantes na dimensão final da estrutura formada, bem como nas interações presentes no sistema. A escolha criteriosa de metais e ligantes convergentes e/ou divergentes, a escolha dos solventes, sendo estes preferencialmente coordenantes ou não, da mesma forma para contra-íons, o tipo de síntese utilizada, são alguns dos fatores que devem ser cautelosamente estudados no planejamento das redes supramoleculares. Nos sistemas utilizados neste projeto foram selecionados metais e ligantes divergentes, poderíamos então esperar redes 1D, 2D ou até mesmo 3D, o que realmente foi observado para todos os compostos com exceção do composto **ZnBTCDPSS**, sendo que o ligante nitrogenado foi o responsável pelo aumento da dimensionalidade nos compostos principalmente nos complexos contendo o ligante BT, que apresenta quatro grupos carboxilato com grande possibilidade de ligações de hidrogênio, principalmente quando comparado aos outros carboxilatos utilizados (SF e BTC).

Foi possível perceber que alterando o ligante nitrogenado a estética da cadeia mudou, bem como sua complexidade como no caso dos compostos formados pelo ligante BPP que se mostraram muito mais complexos em relação aos formados por

outros ligantes nitrogenados. Cada cristal apresenta uma característica própria e as condições reacionais utilizadas serviram para direcionar o composto esperado, e em virtude do processo lento de formação o sistema se auto-organiza buscando uma baixa energia de estabilização.

Portanto, embora possamos planejar as estruturas desejadas através da escolha dos fatores determinantes, a capacidade de auto-organização dessa classe de compostos leva-nos a obtenção de inesperados arranjos e topologias estruturais cada vez mais complexos, um bom exemplo a ser mencionado é o composto **ZnBTCDPSS**, embora tenha como reagentes dois ligantes com grande potencial coordenante, sendo ambos divergentes, eles se coordenaram de modo monodentado gerando uma espécie discreta. Logo o entendimento e controle dos vários fatores que estão diretamente relacionados com o processo de formação de arquiteturas supramoleculares, é o grande desafio da química supramolecular.

Mesmo sendo um grande desafio, o estudo destes polímeros de coordenação consistiu em comparar dados físicos e químicos, modos de coordenação dos ligantes carboxilatos e nitrogenados, comportamento dos metais, conformações dos ligantes nitrogenados BPP e DPSS, tipos de interação bem como empacotamento cristalino e ainda como uma simples neutralização influencia nas características dos produtos finais como foi mostrado para os compostos **CoSFBPP** e **CoSFDPS**.

Este trabalho mostrou-se muito interessante contribuindo para química dos polímeros de coordenação, uma vez que foi possível relacionar geometrias, modos de coordenação, tipos de interações, propriedades físicas e químicas com os dados espectroscópicos e cristalográficos. Logo, é possível através deste, prever um modelo estrutural quando utilizado uma combinação de ligantes com algumas características similares aos dos utilizados neste trabalho.

Foi possível estudar a influência dos diferentes ligantes, assim como metais, nas estruturas e até mesmo na topologia de rede destas, bem como os possíveis tipos de interações que contribuíram significativamente para a extensão das redes poliméricas.

Com isso, antes de executar sínteses com a finalidade de obtenção de polímeros de coordenação, é extremamente importante a elaboração e o estudo das sínteses, a começar pelas principais características dos ligantes, se estes podem ser combinados e se combinados se devem ser neutralizados, se podem originar redes com a dimensionalidade desejada e ainda a quais metais eles se coordenarão facilmente através do entendimento da dureza e labilidade dos mesmos. É importante salientar ainda que

mesmo adotando todas estas medidas, pode-se apenas supor a estrutura, coordenação dos ligantes ao centro metálico e ainda a dimensionalidade da rede, porque quando se trata de química de coordenação, tudo pode acontecer, principalmente no que se refere a dimensionalidade e arquitetura das redes poliméricas.

REFERÊNCIAS

- Addison, Anthony W., et al, (1984), 'Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2[prime or minute]-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate', *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (7), 1349-56.
- Batten, S. R. and Robson, R. (1998), 'Interpenetrating nets: Ordered, periodic entanglement', *Angewandte Chemie-International Edition*, 37 (11), 1460-94.
- Batten, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R. (2009), *Coordination Polymers: Design, Analysis and application* (Royal Society of Chemistry edn.; Austrália).
- Blatov, V. A. <<<http://www.topos.ssu.samara.ru/>>>.
- Cañadillas-Delgado, Laura, et al. (2005), 'Zeolite-like Nanoporous Gadolinium Complexes Incorporating Alkaline Cations', *Crystal Growth & Design*, 6 (1), 87-93.
- Carballo, R., et al. (2009), 'From copper(II) carboxylate to copper(II) 4-pyridylsulfonate coordination polymers as a consequence of the copper(II)-assisted oxidative cleavage of the 4,4'-dipyridyldisulfide ligand', *Crystengcomm*, 11 (5), 817-26.
- Carlucci, Lucia, et al. (1997), 'Self-Assembly of Infinite Double Helical and Tubular Coordination Polymers from Ag(CF₃SO₃) and 1,3-Bis(4-pyridyl)propane', *Inorganic Chemistry*, 36 (18), 3812-13.
- (2002), 'New polymeric networks from the self-assembly of silver(i) salts and the flexible ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp). A systematic investigation of the effects of the counterions and a survey of the coordination polymers based on bpp', *Crystengcomm*, 4 (22), 121-29.
- Chen, B., et al. (2008), 'Surface interactions and quantum kinetic molecular sieving for H₂ and D₂ adsorption on a mixed metal-organic framework material', *Journal of the American Chemical Society*, 130 (20), 6411-23.

- Cheng, Deping, Khan, Masood A., and Houser, Robert P. (2001), 'Coordination Polymers Composed of Copper(II), Trimesic Acid, and Imidazole: 3D Architecture Stabilized by Hydrogen Bonding', *Inorganic Chemistry*, 40 (27), 6858-59.
- (2002a), 'Copper(ii) and cobalt(ii) coordination polymers with bridging 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate and N-methylimidazole: coordination number-determined sheet topology', *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (24), 4555-60.
- (2002b), 'Novel Sandwich Coordination Polymers Composed of Cobalt(II), 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylate Ligands, and Homopiperazonium Cations', *Crystal Growth & Design*, 2 (5), 415-20.
- (2003), 'Nickel(II) and manganese(II) 1D chain coordination polymers with 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate anions', *Inorganica Chimica Acta*, 351, 242-50.
- Corrêa, Charlane C., et al, (2007a), 'Transition metal complexes with squarate anion and the pyridyl-donor ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane (BPP): Synthesis, crystal structure and spectroscopic investigation', *Polyhedron*, 26 (5), 989-95.
- (2007b), 'Synthesis, vibrational spectroscopy and crystal structures of polymers involving transition metals with squarate ions and 1,3-bis(4-pyridyl)propane', *Vibrational Spectroscopy*, 45 (2), 82-88.
- Deacon, G, B, and Phillips, R, J, (1980), 'Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination', *Coordination Chemistry Reviews*, 33 (3), 227-50.
- Diniz, R., et al, (2002), 'X-ray crystal structure of triaquacopper(II) dihydrogen 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate trihydrate and Raman spectra of $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$, and Fe^{2+} salts of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic (pyromellitic) acid', *European Journal of Inorganic Chemistry*, (5), 1115-23.
- (2005), 'Vibrational spectra of Na, K, Mn^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} salts of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic (pyromellitic) acid - a short hydrogen bond evidence',

Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 61 (8), 1747-57.

--- (2007), 'A short hydrogen bond investigation by polarized Raman spectra of Co^{2+} and Zn^{2+} salts of pyromellitic acid', *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67 (2), 372-77.

Du, Z, X., Li, J, X., and Qin, H, H, (2008), 'Crystal structure of catena-(hexakis($\mu(2)$ -aqua)-diaqua-disodium(I) copper(II) bis($\mu(2)$ -dihydrogen-1,2,4,5-benzenetetracarboxylate- O,O')) dihydrate, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(8)(\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8)(2)$ center dot $2\text{H}_2\text{O}$ ', *Zeitschrift Fur Kristallographie-New Crystal Structures*, 223 (1), 105-06.

Fabelo, Oscar, et al, (2006), 'Influence of the presence of divalent first-row transition metal ions on the structure of sodium(i) salts of 1,2,3,4-benzenetetracarboxylic acid (H_4bta)', *Crystengcomm*, 8 (4), 338-45.

--- (2008), '(4,4) Rectangular Lattices of Cobalt(II) with 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Acid: Influence of the Packing in the Crystal Structure†', *Crystal Growth & Design*, 8 (11), 3984-92.

--- (2008), '1,2,4,5-Benzenetetracarboxylate- and 2,2'-Bipyrimidine-Containing Cobalt(II) Coordination Polymers: Preparation, Crystal Structure, and Magnetic Properties†', *Inorganic Chemistry*, 47 (9), 3568-76.

Fan, Sai-Rong, et al. (2004a), 'Bis($[\mu]$ -4-sulfobenzoato- $[\kappa]2O:O'$)bis[aqua(2,2'-bipyridine- $[\kappa]2N,N'$)copper(II)]', *Acta Crystallographica Section E*, 60 (12), m1833-m35.

--- (2004b), 'Poly[[aqua(1,10-phenanthroline- $[\kappa]2N,N'$)copper(II)]- $[\mu]$ -4-sulfonatobenzoato- $[\kappa]2O4:O1$]', *Acta Crystallographica Section E*, 60 (12), m1970-m72.

Fujita, Makoto, et al. (1994), 'Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine', *Journal of the American Chemical Society*, 116 (3), 1151-52.

- Gao, En-Qing, et al. (2006), 'Copper(II) and cobalt(II) coordination polymers with azido ions and 1,3-bis(4'-pyridyl)propane', *Inorganic Chemistry Communications*, 9 (2), 212-15.
- Ghosh, A. K., et al. (2004), 'Novel Solid-State Molecular Self-Assemblies of Manganese (II) Constructed with Flexible Ligands: Influences of π - π and C-H \cdots π Interactions on Their Crystal Packing', *Crystal Growth & Design*, 4 (4), 851-57.
- Higashi, L. S., Lundeen, M., and Seff, K. (1978), 'Empirical Relations between Disulfide Bond Lengths, (N or C)-C-S-S Torsion Angles, and Substituents in Aromatic Disulfides - Crystal and Molecular-Structure of 3,3'-Dihydroxydi-2-Pyridyl Disulfide', *Journal of the American Chemical Society*, 100 (26), 8101-06.
- Holmes, Kathryn E., Kelly, Paul F., and Elsegood, Mark R. J. (2004), 'Honeycombs, herringbones and brick-walls; three-fold guest-dependent variation in copper trimesate complexes bearing sulfimide ligands', *Dalton Transactions*, (21), 3488-94.
- Hong, Chang Seop, et al. (1999), 'High-Dimensional Manganese(II) Compounds with Noncovalent and/or Covalent Bonds Derived from Flexible Ligands: Self-Assembly and Structural Transformation', *Inorganic Chemistry*, 38 (24), 5602-10.
- Horikoshi, R. and Mikuriya, M. (2005), 'Self-assembly of repeated rhomboidal coordination polymers from 4,4'-dipyridyl disulfide and ZnX₂ salts (X = SCN, NO₃, ClO₄)', *Crystal Growth & Design*, 5 (1), 223-30.
- Horikoshi, Ryo and Mochida, Tomoyuki (2006), 'Metal complexes of 4,4'-dipyridyldisulfide--structural diversity derived from a twisted ligand with axial chirality', *Coordination Chemistry Reviews*, 250 (19-20), 2595-609.
- Hu, Ning-Hai, et al. (2006), 'Self-Assembly of a Water Chain with Tetrameric and Decameric Clusters in the Channel of a Mixed-Valence CuI/CuII Complex', *Crystal Growth & Design*, 7 (1), 15-17.
- Jia, Hong-Peng, et al. (2007), '[Co₅([small micro]3-OH)₂(btec)₂(bpp)]: a three-dimensional homometallic molecular metamagnet built from the mixed

- hydroxide/carboxylate-bridged ferrimagnetic-like chains', *Dalton Transactions*, (33), 3699-704.
- John Plater, M., et al. (1999), 'Crystallisation of H3BTC, H3TPO or H2SDA with MII (M[space]=[space]Co, Mn or Zn) and 2,2[prime or minute]-bipyridyl: design and control of co-ordination architecture, and magnetic properties (H3BTC[space]=[space]benzene-1,3,5-tricarboxylic acid, H3TPO[space]=[space]tris(4-carboxylphenyl)phosphine oxide, H2SDA[space]=[space]cis-stilbene-4,4[prime or minute]-dicarboxylic acid) [dagger]', *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (23), 4209-16.
- (2001), 'One-dimensional structures of nickel(II) and cobalt(II) coordination complexes {[ML2(H2O)2]·L·H2O·(ClO4)2} (M=Co or Ni; L=1,3-bis(4-pyridyl)propane)', *Inorganica Chimica Acta*, 318 (1-2), 171-74.
- Jung, Ok-Sang, et al. (1998), 'Novel Double-Stranded Chains vs Two-Layer Interwoven Sheets. Subtle Coligand Effects and Related Properties for [Co(Py2S)2X2]n (Py2S = 4,4'-Dipyridyl Sulfide; X = NCS, Cl)', *Inorganic Chemistry*, 37 (4), 610-11.
- Karanovic, L., et al, (1999), 'Disodium hexaaquacobalt(II) bis[dihydrogen 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate(2 -)] tetrahydrate', *Acta Crystallographica Section C*, 55 (6), 911-13.
- Kepert, C. J., Prior, T. J., and Rosseinsky, M. J. (2000), 'A Versatile Family of Interconvertible Microporous Chiral Molecular Frameworks: The First Example of Ligand Control of Network Chirality', *Journal of the American Chemical Society*, 122 (21), 5158-68.
- Khlobystov, Andrei N., et al. (2001b), 'Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands', *Coordination Chemistry Reviews*, 222 (1), 155-92.
- Kumagai, Hitoshi, Kepert, Cameron J., and Kurmoo, Mohamedally (2002), 'Construction of Hydrogen-Bonded and Coordination-Bonded Networks of Cobalt(II) with Pyromellitate: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties', *Inorganic Chemistry*, 41 (13), 3410-22.

- Lee, A. van der and Barboiu, M. (2004), 'Lithium pyridine-3-sulfonate', *Acta Crystallographica Section E*, 60 (4), m421-m23.
- Lee, Jun Yong, et al. (2005), 'Novel infinite hexanuclear zinc coordination polymer with a flexible bipyridyl ligand and its catalytic activity', *Inorganic Chemistry Communications*, 8 (8), 692-96.
- Lee, Ting-Wai, Po-Kwan Lau, Jasmine, and Wong, Wing-Tak (2004), 'Synthesis and characterization of coordination polymers of Zn(II) with 1,3-bis(4-pyridyl)propane and 4,4'-pyridine ligands', *Polyhedron*, 23 (6), 999-1002.
- Lehn, J-M. (1996) *Química Supramolecular: conceitos e perspectivas [online text]*.
- Li, B., et al. (2011), 'R-phenyldicarboxyl (R = H, NO₂ and COOH) modular effect on Ni(II) coordination polymers incorporated with a versatile connector 1H-3-(3-pyridyl)-5-(4-pyridyl)-1,2,4-triazole', *Polyhedron*, 30 (7), 1213-18.
- Li, J. K., et al. (2008), 'Polymeric frameworks constructed from Zn with benzenetricarboxylic acid ligands and monodentate 4,4'-bipyridine: hydrothermal synthesis, crystal structures and luminescence', *Journal of Coordination Chemistry*, 61 (2), 251-61.
- Li, Xiaoju, et al. (2004), 'Syntheses and Characterizations of Zinc(II) Compounds Containing Three-Dimensional Interpenetrating Diamondoid Networks Constructed by Mixed Ligands', *Crystal Growth & Design*, 4 (4), 775-80.
- (2005), 'Three interpenetrated frameworks constructed by long flexible N,N'-bipyridyl and dicarboxylate ligands', *Polyhedron*, 24 (18), 2955-62.
- Li, Xin-Hua and Yang, Sai-Zhen (2004), 'Bis([mu]-2-sulfonatobenzoato)bis[(1,10-phenanthroline)lead(II)] dihydrate', *Acta Crystallographica Section C*, 60 (9), m423-m25.
- Li, Yangguang, et al. (2003), 'New Two-Dimensional Metal–Organic Networks Constructed from 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylate and Chelate Ligands', *Inorganic Chemistry*, 42 (9), 3119-24.

- (2011), 'Hydrothermal syntheses, crystal structures and magnetic properties of four Mn(II) and Co(II) coordination polymers generated from new carboxylate-introduced 1,2,3-triazole ligands', *Crystengcomm*, 13 (11), 3868-77.
- Liao, Yueh-Chun, et al. (2004), 'A Zeolitic Organo–Metallophosphate Hybrid Material with Bimodal Porosity', *Journal of the American Chemical Society*, 126 (5), 1320-21.
- Liu, Chong-Bo, et al. (2005), 'Structural change of supramolecular coordination polymers of itaconic acid and 1,10-phenanthroline along lanthanide series', *Inorganica Chimica Acta*, 358 (9), 2687-96.
- Liu, Chun-Sen, et al. (2007a), 'Mn(II) coordination architectures with mixed ligands of 3-(2-pyridyl)pyrazole and carboxylic acids bearing different secondary coordination donors and pendant skeletons', *Inorganica Chimica Acta*, 360 (8), 2532-40.
- Liu, Ying-Ying, et al. (2007b), 'Syntheses and Characterization of Six Coordination Polymers of Zinc(II) and Cobalt(II) with 1,3,5-Benzenetricarboxylate Anion and Bis(imidazole) Ligands', *Inorganic Chemistry*, 46 (8), 3027-37.
- (2011), 'A series of coordination polymers based on reduced Schiff base multidentate anions and bis(imidazole) ligands: syntheses, structures and photoluminescence', *Crystengcomm*, 13 (11), 3811-21.
- Luan, Xinjun, et al. (2005), 'Water-dimers encapsulated in channel-containing 1D coordination polymers based on a linear dimetallic spacer', *Journal of Molecular Structure*, 750 (1-3), 58-63.
- (2006), 'Formation of Two-Dimensional Supramolecular Water Layer Containing (H₂O)₁₈ Morphology via Dianion Templating', *Crystal Growth & Design*, 6 (4), 812-14.
- Majumder, Arpi, et al. (2005), 'Synthesis, structure and fluorescence of two novel manganese(II) and zinc(II)-1,3,5-benzene tricarboxylate coordination polymers: Extended 3D supramolecular architectures stabilised by hydrogen bonding', *Inorganica Chimica Acta*, 358 (13), 3855-64.

- (2006), 'Five New Cobalt(II) and Copper(II)-1,2,4,5-benzenetetracarboxylate Supramolecular Architectures: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties', *Crystal Growth & Design*, 6 (10), 2355-68.
- Marinho, Maria Vanda, et al. (2004), 'Synthesis, Crystal Structure, and Spectroscopic Characterization of *trans*-Bis[(μ -1,3-bis(4-pyridyl)propane)(μ -(3-thiopheneacetate-O))(3-thiopheneacetate-O)]dicopper(II), {[Cu₂(O₂CCH₂C₄H₃S)₄ μ -(BPP)₂]}_n: From a Dinuclear Paddle-Wheel Copper(II) Unit to a 2-D Coordination Polymer Involving Monatomic Carboxylate Bridges', *Inorganic Chemistry*, 43 (4), 1539-44.
- (2009), 'Synthesis and characterization of two manganese(II) complexes containing di(4-pyridyl)sulfide (4-DPS) ligand: The effects of the counter ion and of the weak non-covalent interactions in the crystal structures of Mn(4-DPS)(4)(H₂O)(2) (ClO₄)(2).H₂O and { Mn(4-DPS)(2)(NCS)(2) (center dot)2H(2)O }_n', *Journal of Molecular Structure*, 923 (1-3), 60-66.
- Moss, G. P. (1996), 'Basic terminology of stereochemistry', *Pure and Applied Chemistry*, 68 (12), 2193-222.
- Moulton, Brian and Zaworotko, Michael J. (2001), 'From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids', *Chemical Reviews*, 101 (6), 1629-58.
- Murugavel, Ramaswamy, Krishnamurthy, Divya, and Sathiyendiran, Malaichamy (2002), 'Anionic metal-organic and cationic organic layer alternation in the coordination polymers [M(BTEC)(OH₂)₄][middle dot]{C₄H₁₂N₂}[middle dot]4H₂O] (M = Co, Ni, and Zn; BTEC = 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate)', *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1), 34-39.
- Muthu, Sebastian, Ni, Zheng, and Vittal, Jagadese J. (2005), 'Photoluminescent coordination polymers of d10 metals with 4,4'-dipyridylsulfide (dps)', *Inorganica Chimica Acta*, 358 (3), 595-605.

- Noro, Shin-ichiro, et al. (2002), 'Framework Engineering by Anions and Porous Functionalities of Cu(II)/4,4'-bpy Coordination Polymers', *Journal of the American Chemical Society*, 124 (11), 2568-83.
- Plater, M. John, et al. (2000), 'Synthesis and characterisation of infinite co-ordination networks from flexible dipyridyl ligands and cadmium salts', *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (18), 3065-73.
- (2001), 'Hydrothermal synthesis of polymeric metal carboxylates from benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid and benzene-1,2,4-tricarboxylic acid', *Inorganica Chimica Acta*, 315 (1), 126-32.
- Robin, A. Y. and Fromm, K. M. (2006), 'Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made', *Coordination Chemistry Reviews*, 250 (15-16), 2127-57.
- Rochon, Fernande D. and Massarweh, Gassan (2000), 'Study of the aqueous reactions of metallic ions with benzenetetracarboxylate ions: Part 1. Crystal structures of compounds of the types $[M(H_2O)_6][C_6H_2(COO)_2(COOH)_2]$ ($M=Mn, Co$ and Ni) and $Ni(H_2O)_5([\mu]-C_6H_2(COO)_4)Ni(H_2O)_5 \cdot 6H_2O$ ', *Inorganica Chimica Acta*, 304 (2), 190-98.
- Sawaki, Tomoya, Dewa, Takehisa, and Aoyama, Yasuhiro (1998), 'Immobilization of Soluble Metal Complexes with a Hydrogen-Bonded Organic Network as a Supporter. A Simple Route to Microporous Solid Lewis Acid Catalysts', *Journal of the American Chemical Society*, 120 (33), 8539-40.
- Steed, J.W. and Atwood, J.L. (2005), "'Supramolecular Chemistry'", (John Wiley & Sons Ltd. edn.).
- Su, Cheng-Yong, et al. (2000), 'Silver(I) complexes with quinoline based linear multidentate ligands: self-assembly of sulfur-bridged tetrametallotricyclic boxes', *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13), 1985-93.
- Su, Wei, et al. (2005), 'A novel three-dimensional supramolecular coordination polymer: poly[[diaquadicadmium(II)-di- $[\mu]2,4,4'$ -bipyridyl-di- $[\mu]2,2$ -sulfonatobenzoato] dihydrate]', *Acta Crystallographica Section C*, 61 (1), m16-m18.

- Su, Z., et al. (2011), 'Hydrothermal Syntheses and Crystal Structures of Two Metal Complexes with Mixed 1,2,4-Benzenetricarboxylic Acid and 1,3,5-Tris(1-imidazolyl)benzene Ligands', *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 27 (5), 971-76.
- Su, X, C., et al, (2002), 'Crystal structures and physico-chemical properties of two new one-dimensional zinc(II) complexes with sulfide bridging bispyridines', *Journal of Molecular Structure*, 643 (1-3), 147-53.
- Suen, Maw-Cherng, et al. (2006), 'Syntheses and structures of three new coordination polymers generated from the flexible 1,3-bis(4-pyridyl)propane ligand and zinc salts', *Polyhedron*, 25 (11), 2325-32.
- Tabellion, F. M., et al. (2001), 'Discrete supramolecular architecture vs crystal engineering: The rational design of a platinum-based bimetallic assembly with a chairlike structure and its infinite, copper analogue', *Journal of the American Chemical Society*, 123 (31), 7740-41.
- Teles, W. M., et al. (1999), 'The chemical behaviour of di(2-pyridyl)sulphide, dps. Crystal and molecular structure of μ -di(2-pyridyl)sulphidebis(trans-dichlorotriethylphosphine platinum(II)), $\{Pt(PEt_3)Cl_2\}(2)\mu$ -dps and its reactivity towards stannylated species', *Transition Metal Chemistry*, 24 (3), 321-25.
- Wagner, C. and Merzweiler, K. (2008), 'Synthesis, crystal structures and thermal properties of barium salts of 4-sulfobenzoic acid', *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 634 (6-7), 1187-91.
- (2010), 'Synthesis, Crystal Structures and Thermal Properties of 4-Carboxylbenzenesulfonates of Iron, Cobalt and Zinc', *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 636 (3-4), 557-61.
- Wang, Yong-Hui, et al. (2008), 'Entangled 3D metal-organic architectures from the self-assembly of mixed ligands and transition-metal ions', *Journal of Molecular Structure*, 877 (1-3), 56-63.

- Wu, Chuan-De, et al, (2001), 'Octaaquabis[dihydrogen 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate(2-)]disodium(I)zinc(II) dihydrate', *Acta Crystallographica Section E*, 57 (6), m253-m55.
- (2002), 'Structure and physical properties of a novel three-dimensional nickel coordinated polymer with mixed ligands resulting from hydrothermal reaction', *Inorganic Chemistry Communications*, 5 (2), 171-74.
- Wu, Jing-Yun, et al, (2006), 'Synthesis of two-dimensional metal-organic networks from 1,10-phenanthroline-chelated cadmium complex and polycarboxylate', *Journal of Molecular Structure*, 796 (1-3), 69-75.
- Yaghi, O. M. and Li, H. (1996), *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (null), 295.
- Yaghi, O. M., Li, Hailian, and Groy, T. L. (1996), 'Construction of Porous Solids from Hydrogen-Bonded Metal Complexes of 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid', *Journal of the American Chemical Society*, 118 (38), 9096-101.
- Yaghi, Omar M., et al. (1998), 'Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids†', *Accounts of Chemical Research*, 31 (8), 474-84.
- Yin, Pei-Xiu, et al. (2006), 'An extended metallacrown architecture and an unusual 4.82 topology in a zinc metal-organic complex', *Inorganic Chemistry Communications*, 9 (5), 541-43.
- Yuan, Mei, et al. (2002), 'Hydrothermal synthesis and crystal structure of a hybrid material based on [Co₄(phen)₈(H₂O)₂(HPO₃)₂]₄⁺ and a highly reduced polyoxoanion', *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (14), 2916-20.
- Yuan, Rong-Xin, et al. (2001), 'A novel 1D CdII coordination polymer with 4-sulfobenzoate and 2,2'-bipyridine containing an approximate rectangular molecular box unit with blue fluorescent emission', *Inorganic Chemistry Communications*, 4 (8), 384-87.

- Xia, Chang-Kun, et al, (2006), 'Syntheses, crystal structures, and properties of complexes constructed with polybenzoate and 2,2[prime or minute]-bibenzimidazole', *Crystengcomm*, 8 (3), 281-91.
- Zaworotko, Michael J. (2001), 'Superstructural diversity in two dimensions: crystal engineering of laminated solids', *Chemical Communications*, (1), 1-9.
- (2009), 'METAL-ORGANIC MATERIALS A reversible step forward', *Nature Chemistry*, 1 (4), 267-68.
- Zhang, Jian, et al. (2006a), 'A rare twofold interpenetrated cds topology in a Zn-organic polymer $[Zn_2(BDC)(BPP)Cl_2]_n$ ', *Inorganic Chemistry Communications*, 9 (5), 449-51.
- (2006b), 'A Polar Luminescent Zn Polymer Containing an Unusual Noninterpenetrated utp Net', *Inorganic Chemistry*, 45 (8), 3161-63.
- Zhang, Li-Juan, et al. (2003), 'Hydrothermal synthesis and characterization of the first oxalate-bta mixed-ligand three-dimensional frameworks: $\{[M_2(\mu_8-bta)(\mu_2-C_2O_4)] \cdot (H_3O)_2(H_2O)_2\}$ ($M = CoII, FeII$; bta = benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate)', *Dalton Transactions*, (6), 1148-52.
- Zhang, Li-Ping and Zhu, Long-Guan (2005a), 'The monodentate 4,4'-bipyridine complex tetraaquabis(4,4'-bipyridine)zinc(II) bis(4-carboxybenzenesulfonate)', *Acta Crystallographica Section E*, 61 (9), m1768-m70.
- (2005b), 'cis-Diaquabis(1,10-phenanthroline)manganese(II) 4-sulfonatobenzoate 6.5-hydrate', *Acta Crystallographica Section E*, 61 (12), m2634-m36.
- (2006), 'Monodentate function of the 4,4[prime or minute]-bipyridine that systematically occurs in the 4-sulfobenzoate manganese(ii) complexes: syntheses, crystal structures, and properties', *Crystengcomm*, 8 (11), 815-26.
- Zhang, Wanru, et al. (2003b), 'Structures and magnetic properties of transition metal complexes of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid', *Inorganica Chimica Acta*, 342, 193-201.

Zhang, Xian-Ming, Tong, Ming-Liang, and Chen, Xiao-Ming (2002), 'Hydroxylation of N-Heterocycle Ligands Observed in Two Unusual Mixed-Valence CuI/CuII Complexes', *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (6), 1029-31.

Zhao, J., et al. (2011), 'Synthesis, Structure, and Photo luminescent Properties of Metal-Organic Coordination Polymers Assembled with Bithiophenedicarboxylic Acid', *Inorganic Chemistry*, 50 (8), 3198-205.

Zheng, Wenjun, et al. (2004), 'Preparation and crystal structure of two novel cadmium (II)-trimesates, $Cd(HTMA)(NC_5H_5)_2 \cdot 0.5CH_3OH \cdot 0.5DMF$ and $Cd(HTMA) \cdot 2H_2O$ ', *Inorganica Chimica Acta*, 357 (5), 1571-78.

APÊNDICE

- 1) CORREA, C.C.; DINIZ, R.; JANCZAK, J.; YOSHIDA, M.I.; DE OLIVEIRA, L.F.C.; MACHADO, F.C.
"High dimensional coordination polymers based on transition metals, 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate anion and 1,3-bis(4-pyridyl)propane nitrogen ligand".
Polyhedron, 2010, 29, 3125-3131.
- 2) CORREA, C.C.; LOPES, L.B.; DOS SANTOS, L.H.R.; DINIZ, R.; YOSHIDA, M.I.; DE OLIVEIRA, L.F.C.; MACHADO, F.C.
"Four new coordination polymers involving transition metals with 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate and pyridyl-donor ligand di(4-pyridyl)sulfide".
Inorganica Chimica Acta, 2011, 367, 197-193.
- 3) CORREA, C.C., LOPES, L.B., DOS SANTOS, L.H.R., DINIZ, R., YOSHIDA, M.I., OLIVEIRA, L.F.C., MACHADO, F.C.
"Síntese, Caracterização e Estrutura Cristalina de um Novo Polímero de Coordenação $\{[Cu_2(BT)(DPS)(H_2O)_4].5H_2O\}_n$ Envolvendo os Ligantes BT (1,2,4,5-benzenotetracarboxilato) e DPS (Sulfeto de di(4-piridila))".
33^a Reunião Anual da SBQ, 2010, Águas de Lindóia.
- 4) CORREA, C.C., LOPES, L.B., DINIZ, R., MACHADO, F.C.
"Síntese e Estrutura Cristalina de um Polímero de Coordenação $\{[Zn(DPS)(SF)].3H_2O\}_n$ Envolvendo os Ligantes DPS (Sulfeto de di(4-piridila) e o Ânion Carboxilato SF (4-Sulfobenzoato))".
33^a Reunião Anual da SBQ, 2010, Águas de Lindóia.
- 5) CORREA, C.C., LOPES, L.B., YOSHIDA, M.I., DINIZ, R., MACHADO, F.C.
"Síntese, Caracterização e Estrutura Cristalina de um polímero de Coordenação Contendo o Metal Co(II), o Ligante Nitrogenado Sulfeto de di(4-piridila) (DPS) e o Ânion 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato (BT)".
23^o Encontro Regional da SBQ, 2009, Juiz de Fora.
- 6) CORREA, C.C., DINIZ, R., MACHADO, F.C.

“Síntese, Caracterização e Estrutura Cristalina de um Polímero de Coordenação 3D $\{[Mn_3(BPP)_{4,5}(BTC)_{1,5}(H_2O)_5].4H_2O\}_n$ Envolvendo os Ligantes BPP (1,3-bis(4-piridil)propano e o íon Carboxilato BTC (1,2,4,5-benzenotetracarboxilato)”.

31ª Reunião anual da SBQ, 2008, Águas de Lindóia.

7) CORREA, C.C.

*“Síntese, caracterização e Estrutura Cristalina de Polímeros de Coordenação Envolvendo Metais de Transição, Ligantes Nitrogenados Multidentados e Policarboxilatos.”. Apresentação Oral na **Semana da Química**, Departamento de química da UFJF, Juiz de Fora, 2007.*

Publicações e comunicações produzidos durante o doutorado

1) LOPES, L.B.; CORREA, C.C.; DINIZ, R.

“Cis-Dichloridobis(5,5’-dimethyl-2,2’-bipyridine)manganese(II)2.5-hydrate”.
Acta Crystallographica. Section E., 2011, v.E67, p.m906 - m907.

2) CORREA, C.C., GRAUDO, J.E.J.C.; DE OLIVEIRA, L.F.C., DE ALMEIDA, M.V.; DINIZ, R.

“Ethyl 2-[(carbamoithioylamino)imino]propanoate”.
Acta Crystallographica. Section E., 2011, v.E67, p.o1967 -o1968.

3) CORREA, C.C.; GRAUDO, J.E.J.C.; DE OLIVEIRA, L.F.C.; DE ALMEIDA, M.V.; DINIZ, R.

“Ethyl 2-[(carbamoylamino)imino]- propanoate hemihydrate”.
Acta Crystallographica. Section E., 2011, v.E67, p.o1882-o1882.

4) MARQUES, L.F.; MARINHO, M.V.M ; CORREA, C.C.; SPEZIALI, N.L.; DINIZ, R.; MACHADO, F.C.

“One-dimensional Copper(II) Coordination Polymers based on Carboxylate Anions and Rigid Pyridyl-Donor Ligands.”
Inorganica Chimica Acta, 2011, v.368, p.242 - 246.

- 5) DE OLIVEIRA, V.E.; CORREA, C.C.; PINHEIRO, C.B.; DINIZ, R.; DE OLIVEIRA, L.F.C.

“Structural and spectroscopy studies of the zinc complex of p-hydroxyphenylporphyrin”.

Journal Molecular Structure, 2011, v.995, p.125 - 129.

- 6) CORREA, C.C.; DE PAULA, E.E.B.; DINIZ, R.; MACHADO, F.C.

“Estrutura Cristalina da Tranferência de prótons entre TPP (tetra-piridil-pirazino) e hidrogeno esquarato”.

18ª Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia, 2007.

- 7) CORREA, C.C.; Graúdo J.E.J.C.; OLIVEIRA, L.F.C.; DE ALMEIDA, M.V.; DINIZ, R.

“Síntese, Caracterização e Determinação Estrutural do Piruvato de Etila Semicarbazona”.

XXI Encontro Regional da SBQ, 2007, Uberlândia.