

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA - UFJF

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS - ICE

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MESTRADO EM QUÍMICA

Flávia Heredia e Silva

**Síntese e Caracterização Estrutural de Polímeros de
Coordenação Contendo Ligantes Mistos**

Juiz de Fora

2017

Flávia Heredia e Silva

Síntese e Caracterização Estrutural de Polímeros de Coordenação Contendo Ligantes Mistos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) como um dos requisitos para à obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Professora Dr^a Renata Diniz

Co-orientadora: Professora Dr^a Charlane Cimini Corrêa

Juiz de Fora

2017

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para que eu conseguisse concluir mais esta etapa em minha vida. Agradeço enormemente à minha amiga Ingrid que anos atrás me tirou de uma aula de cálculo de probabilidade para falar que havia uma oportunidade em um grupo da físico-química. Agradeço ao Chris, Márcia, Filipe e Weberton por terem me recebido bem desde esse dia, quando eu os procurei na “salinha” para perguntar a respeito da oportunidade de bolsa no grupo. Tão bem fui recebida que naquele dia mesmo decidi entrar para o grupo, mesmo sem conhecer a professora Renata.

A Renata eu só tenho a agradecer, por sempre ter sido mais do que uma orientadora, sendo sempre solícita, compreensiva e amiga. Agradeço a ela por sempre estar disponível para tirar nossas dúvidas, por falar sobre Cristalografia como se fosse algo simples, por fazer diversas reuniões sobre simetria no sólido, já que nós sempre tínhamos dúvidas. Agradeço muito pela maneira como nos ensinou a trabalhar, tocando o grupo sem estabelecer relação de hierarquia, mas sim de respeito e responsabilidade por parte de cada um. Por ter ensinado a nós que um IC pode ensinar um aluno de doutorado e vice e versa.

A Charlane agradeço pela amizade e pelos ensinamentos desde a época de iniciação científica quando à auxiliei. Durante esse período não só ganhei mais experiência de laboratório, mas também aprendi a trabalhar sempre trocando ideias, o que foi ótimo.

Agradeço a todos os amigos do GCPMol, aos “meninos da pós”, que como boas crias da Renata, estavam sempre dispostos a ajudar, trocar ideias e se necessário, a puxar minha orelha também. Agradeço a todos pelos bons momentos juntos, pela união, pelas risadas e conversas. Ao Chirs agradeço por sempre ajudar em tudo que fosse preciso, pela amizade, pela alegria e até pelos dias que ele não me deixou trabalhar de tanto bater papo. Ao Filipe agradeço também pelo ensinamento na época de iniciação científica, por todas segundas-feiras que colocamos e tiramos hidrotérmica.

A Mariana eu agradeço pela grande amiga e companheira que se tornou, principalmente durante nossa trajetória no mestrado. Por ter sido minha parceira simplesmente em todos os momentos, na alegria e na tristeza. Por ter sido a pessoa que melhor me compreendia nos momentos difíceis, afinal estava passando pelas mesmas dificuldades que eu. Por ter sido minha segunda consciência, e assim nunca ter me deixado esquecer algum compromisso. Agradeço por ter tornado esses dois anos mais alegres.

Ao Ramon agradeço por toda ajuda no desenvolvimento desde trabalho, bem como pela amizade. A Thamyres por ser sempre tão gentil e meiga. Ao Cadu por alegrar nossos dias com sua maneira de ser única. A Renata (Renatinha) e ao Luan, agradeço por terem vindo lá da farmácia para fazer parte do nosso grupo se tornando grandes amigos e exemplos para nós.

Aos meus pais e a minha irmã agradeço por serem meus alicerces em todos os momentos, me dando força para nunca desistir. Por compreenderem meu estresse e minha ausência. Por sempre estarem dispostos a me ajudar no que fosse preciso. Aos familiares e amigos agradeço por terem me apoiado e acreditado em mim. Ao meu namorado por estar ao meu lado, me apoiando e dando força na etapa final desta trajetória, justamente a etapa mais complicada. Agradeço a todos que por vezes me ouviram falar sobre meu trabalho, mesmo que nada entendessem. Agradeço a Deus por tudo que eu tenho e tudo que eu sou.

Agradeço à Universidade Federal de Juiz de Fora por possibilitar a realização deste trabalho e a todos os órgãos de fomento, ao CNPq, FINEP e a FAPEMIG.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados dois novos polímeros de coordenação $\{[Zn(SIP)(H_2O)_4]K\}_n$ (**Zn-SIP**), $\{[Ag(INH)_2]SIP\}_n$ (**Ag-SIP**) e um complexo metálico $[Zn(INH)_2(H_2O)_2][1,5-NDS] \cdot H_2O$ (**Zn-NDS**). Para a síntese destes compostos foi empregada a metodologia de ligantes mistos. Os ligantes utilizados foram o sal de sódio do ácido 5-sulfo-1,3-benzenodicarboxílico (**SIP**), ácido 1,5-naftalenodisulfônico (**1,5-NDS**) e a piridina-4-carboidrazida (**INH**). A caracterização química dos compostos obtidos foi realizada através das técnicas de análise elementar de C, H e N, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman. A caracterização estrutural foi realizada através da técnica de difração de raios X por monocristal, revelando **Zn-SIP** e **Zn-NDS** pertencem ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/n$ enquanto o **Ag-SIP** pertence ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. A resolução estrutural do polímero **Ag-SIP** revelou a ocorrência de desordem posicional em dois átomos de oxigênio do grupo sulfonato do **SIP**, sendo que a ocupação dos mesmos é de 68:32. Para os polímeros de coordenação realizou-se também descrição topológica, que revelou que o **Zn-SIP** é composto por uma rede 3D, binodal (4,6)-conectada que pode ser descrita com o símbolo de ponto $(4^4 \cdot 6^{10} \cdot 8) (4^4 \cdot 6^2)$. Esta rede apresenta uma subrede bidimensional, uninodal 4-conectada que pode ser descrita com o símbolo de ponto $(4^4 \cdot 6^2)$, sendo classificada como uma rede plana tetragonal do tipo **sql/Shubnikov**. A descrição topológica do **Ag-SIP** revelou que o mesmo apresenta uma rede 2D, uninodal 4-conectada e pode ser descrita com um símbolo de ponto $(4^4 \cdot 6^2)$, classificada como uma rede plana tetragonal do tipo **sql**.

Palavras-chave: Polímeros de coordenação. Ligantes mistos. Metais de transição. Raios X.

ABSTRACT

In this work two new coordination polymers were synthesized, $\{[Zn(SIP)(H_2O)_4]K\}_n$ (**Zn-SIP**), $\{[Ag(INH)_2]SIP\}_n$ (**Ag-SIP**) and a metal complex $[Zn(INH)_2(H_2O)_4][1,5-NDS] \cdot H_2O$ (**Zn-NDS**). For the synthesis of these compounds to the methodology of mixed binders was used. Binders used were sodium salt of 5-sulpho-1,3-benzenedicarboxylic acid (**SIP**), 1,5-naphthalenedisulfonic acid (**1,5-NDS**) and pyridine-4-carbohydrazide (**INH**). The chemical characterization of the elements obtained through the elementary analysis techniques of C, H and N, infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. The structural characterization was performed using the X-ray diffraction by single crystal. The **Zn-SIP** and **Zn-NDS** belong to the monoclinic crystal system and the space group $P2_1/n$ and the **Ag-SIP** belongs to the monoclinic crystal system and space group $P2_1/c$. A structural solution of the **Ag-SIP** polymer revealed an occurrence of positional disorder in two oxygen atoms of the **SIP** sulfonate group, with occupancy of 68:32. For the coordination polymers, a topological description was also performed, which revealed that **Zn-SIP** is composed of a 3D, binodal (4,6)-connected network that can be described with the point symbol $(4^4 \cdot 6^{10} \cdot 8)(4^4 \cdot 6^2)$. This network is presented in a two-dimensional, uninodal 4-connected subnet that can be described with the symbol of the point $(4^4 \cdot 6^2)$, being classified as a flat square network of type **sql/Shubnikov**. The topological description of **Ag-SIP** reveals that this compound is composed of a 2D, uninodal 4-connected network and can be described with a point symbol $(4^4 \cdot 6^2)$, classified as a flat tetragonal network of **sql** type.

Keywords: Coordination polymers. Mixed binders. Transition metals. X ray.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema genérico do arranjo estrutural de polímeros de coordenação 1D, 2D e 3D...	15
Figura 2 – Modos de coordenação do grupo funcional carboxilato.	17
Figura 3 – Modos de coordenação do grupo funcional amida.	18
Figura 4 – Alguns dos possíveis modos de coordenação do grupo funcional sulfonato.	19
Figura 5 – Estrutura dos ligantes utilizados nas sínteses dos polímeros de coordenação desenvolvidos por Chun et. al.....	20
Figura 6 – Estruturas dos polímeros de coordenação 2, 3, 4 e 5 desenvolvidos por Chun.	20
Figura 7 – (a) Representação da rede cúbica primitiva do composto TMOF-1. (b) Extensão da rede ao longo do eixo cristalográfico a.	21
Figura 8 – (a) Modo do grupo sulfonato no TMOF-1. (b) Modo de coordenação quelato do grupo funcional carboxilato no $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})]_n$	22
Figura 9 – Estrutura molecular do sal de sódio do ácido 5-sulfo-1,3-benzenodicarboxílico (SIP).....	23
Figura 10 – Estrutura molecular do ácido 1,5-naftalenodisulfônico (1,5-NDS).	23
Figura 11 – Estrutura molecular da piridina-4-carboidrazida.	24
Figura 12 – Representação genérica do arranjo de um sólido cristalino.	24
Figura 13 – Representação de uma cela unitária.	25
Figura 14 – Representação dos 14 Retículos de Bravais.	26
Figura 15 – Feixes incidentes e refletidos por dois centros espalhadores, O e A, ao longo das direções dos vetores s e s_o , respectivamente.....	29
Figura 16 – Relação entre o vetor S e o plano refletor.	30
Figura 17 – Raios X incidindo sobre um material cristalino com planos paralelos distantes uns dos outros por uma distância d e sendo difratados por centros espalhadores.....	33
Figura 18 – Dois feixes de raios X incidindo sobre os planos de um material cristalino pelos caminhos 1 e 2 e sendo difratados por centros espalhadores.	34

Figura 19 – Espectro na região do infravermelho em (a) do composto <i>Zn-SIP</i> e em (b) do ligante <i>SIP</i>	43
Figura 20 – Espectro Raman em (a) do composto <i>Zn-SIP</i> e em (b) do ligante <i>SIP</i>	43
Figura 21 – Unidade assimétrica do composto <i>Zn-SIP</i>	47
Figura 22 – (a) Esfera de coordenação do átomo de Zn, (b) e do átomo de K^+	47
Figura 23 – (a) Extensão da estrutura do <i>Zn-SIP</i> ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> . (b) Interações <i>Zn-SIP</i> ao longo do plano cristalográfico <i>ac</i>	50
Figura 24 – Interações <i>Zn-SIP</i> ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i>	51
Figura 25 – Ligações de hidrogênio (Å) estabelecidas pelo <i>Zn-SIP</i> , em (a) do padrão $R(11)_2^2$ e em (b) para o padrão $R(11)_4^4$	53
Figura 26 – Empacotamento cristalino do composto <i>Zn-SIP</i>	55
Figura 27 – Extensão das redes planas ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i>	56
Figura 28 – Espectros na região do infravermelho, (a) <i>Ag-SIP</i> , (b) <i>SIP</i> e (c) <i>INH</i>	59
Figura 29 – Espectros Raman, (a) <i>Ag-SIP</i> , (b) <i>SIP</i> e (c) <i>INH</i>	59
Figura 30 – Unidade assimétrica do composto <i>Ag-SIP</i>	63
Figura 31 – Grupo sulfonato com átomos desordenados do composto <i>Ag-SIP</i>	63
Figura 32 – Interação do <i>SIP</i> com a Ag no composto <i>Ag-SIP</i>	64
Figura 33 – Empacotamento ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i>	66
Figura 34 – Ligações de hidrogênio em Å estabelecidas pelo <i>Ag-SIP</i> em (a) do padrão $C_2^2(11)$, em (b) para o padrão $D_3^3(17)$ e em (c) para o padrão $R_4^4(18)$	66
Figura 35 – Rede plana tetragonal do tipo sql: (a) visão ao longo do plano <i>bc</i> e (b) visão na direção do eixo <i>c</i>	69
Figura 36 – Espectro na região do infravermelho em (a) do composto <i>Zn-NDS</i> , em (b) do ligante	72
Figura 37 – Espectros Raman, (a) <i>Zn-NDS</i> , (b) <i>1,5-NDS</i> e (c) do <i>INH</i>	73
Figura 38 – Unidade assimétrica do composto <i>Zn-NDS</i>	76
Figura 39 – Estrutura molecular do composto <i>Zn-NDS</i>	78

Figura 40 – Esfera de coordenação do íon zinco no composto <i>Zn-NDS</i>	79
Figura 41 – Empacotamento cristalino ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i>	80
Figura 42 – Empacotamento ao longo do plano cristalográfico <i>ac</i>	81
Figura 43 – Ligações de hidrogênio em Å estabelecidas pelo <i>NDS-Zn</i> em (a) para o padrão $C_4^4(31)$ e em (b) para o padrão $D_2^2(5)$	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Análise Elementar de C e H para o composto <i>Zn-SIP</i>	40
Tabela 2 – Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais do ligante <i>SIP</i> e do composto <i>Zn-SIP</i> em cm^{-1}	44
Tabela 3 – Dados cristalográficos do composto <i>Zn-SIP</i>	48
Tabela 4 – Comprimentos de ligação envolvidos no ambiente de coordenação do Zn.....	49
Tabela 5 – Comprimentos de ligação das interações envolvendo o íon K^+	49
Tabela 6 – Ligações de hidrogênio no composto <i>Zn-SIP</i>	52
Tabela 7 – Análise Elementar de C, H e N para o composto <i>Ag-SIP</i>	56
Tabela 8 – Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para os ligantes <i>INH</i> , <i>SIP</i> e o composto <i>Ag-SIP</i> em cm^{-1}	59
Tabela 9 – Dados cristalográficos do composto <i>Ag-SIP</i>	64
Tabela 10 – Ligações de hidrogênio no composto <i>Ag-SIP</i>	68
Tabela 11 – Análise Elementar de C, H e N para o composto <i>Zn-NDS</i>	70
Tabela 12– Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para os ligantes <i>INH</i> , <i>1,5-NDS</i> e o composto <i>Zn-NDS</i> em cm^{-1}	74
Tabela 13 – Dados cristalográficos do composto <i>Zn-NDS</i>	77
Tabela 14 – Comprimentos de ligação envolvidos no ambiente de coordenação do átomo Zn.....	79
Tabela 15– Ligações de hidrogênio no composto <i>Zn-NDS</i>	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1,5-NDS – 1,5-naftalenodisulfônico

Ag-SIP – $\{[Ag(INH)_2][SIP]\}_n$

INH – piridina-4-carboidrazida

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

MOFs – Metal-Organic Frameworks

PC – Polímeros de Coordenação

PZA – Pirazino-4-carboxamida

RCSR – Reticular Chemistry Structure Resource

SIP – sal de sódio do ácido 5-sulfo-1,3-benzenodicarboxílico

Zn-NDS – $[Zn(INH)_2][1,5-NDS] \cdot H_2O$

Zn-SIP – $\{[Zn(SIP)(H_2O)_4]K\}_n$

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	14
1.2	LIGANTES.....	22
1.3	ESTRUTURAS CRISTALINAS.....	24
1.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	27
1.4.1	Lei de Bragg.....	33
1.4.2	Tratamento Estatístico dos Dados	35
2	OBJETIVOS	36
2.1	OBJETIVOS GERAIS	36
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	36
3	PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1	SÍNTESES	37
3.1.1	Síntese do composto $\{[Zn(SIP)(H_2O)_4]K\}_n$	37
3.1.2	Síntese do composto $\{[Ag(INH)_2][SIP]\}_n$	37
3.1.3	Síntese do composto $[Zn(INH)_2(H_2O)_2][1,5-NDS] \cdot H_2O$	37
3.2	ANÁLISES QUÍMICAS	38
3.2.1	Análises Espectroscópicas	38
3.2.2	Análise elementar	38
3.2.3	Difração de raios X.....	38
3.2.4	Refinamento das Estruturas e Resolução Estrutural	39
4	DISCUSSÃO DE RESULTADOS	40
4.1	COMPOSTO $\{[Zn(SIP)(H_2O)_4]K\}_n$	40
4.1.1	Análise Elementar de C e H.....	40
4.1.2	Análises Espectroscópicas	41
4.1.3	Difração de Raios X.....	46

4.1.4 Análise Topológica.....	54
4.2 COMPOSTO {[Ag(INH) ₂][SIP]} _n	56
4.2.1 Análise elementar de C, H e N	56
4.2.2 Análises Espectroscópicas	57
4.2.3 Difração de Raios X.....	62
4.2.4 Análise Topológica.....	68
4.3 COMPOSTO [Zn(INH)₂(H₂O)₂][1,5-NDS]·H₂O	70
4.3.1 Análise Elementar de C, H e N.....	70
4.3.2 Análises Espectroscópicas	70
4.3.3 Difração de Raios X.....	76
5 CONCLUSÃO	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1 INTRODUÇÃO

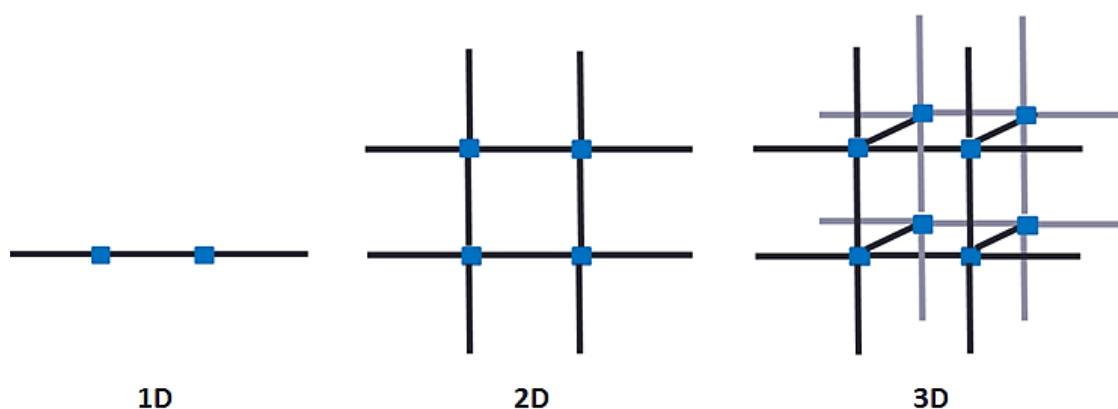
1.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

A busca por novos materiais impulsionou consideravelmente os estudos a cerca de polímeros de coordenação (PC) nos últimos anos, uma vez que essa classe de materiais apresenta potenciais aplicações como materiais funcionais para, estocagem de gases (MURRAY; DINCA; LONG, 2009; ZHANG, W.-X. et al., 2015), separação (LI, J. R.; KUPPLER; ZHOU, 2009), catálise (HU et al., 2015), óptica (KRENO et al., 2012), etc. Esta versatilidade dos polímeros de coordenação está relacionada às características estruturais, que os mesmos geralmente apresentam e que são fundamentais para as aplicações acima citadas. A estabilidade estrutural, boa pureza de fase, elevada área superficial, elevada porosidade e em casos mais específicos disponibilidade dos poros (DU et al., 2013; FENG et al., 2015) são características muito importantes que podem ser destacadas. Outra vantagem dos polímeros de coordenação frente a outras classes de materiais é a diversidade no design estrutural (DUAN; JIN; KITAGAWA, 2017).

Os avanços na área de polímeros de coordenação levaram à obtenção de diversos materiais e passou-se a ter divergência quanto a nomenclatura dos mesmos por parte de diferentes pesquisadores, principalmente com o desenvolvimento das chamadas redes metalorgânicas (*MOFs - Metal-Organic Frameworks*) (TRANCHEMONTAGNE et al., 2008). A fim de produzir orientações de terminologias e nomenclaturas para a área de polímeros de coordenação, a divisão de Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) criou em 2009 o projeto “*Coordination polymers and metal organic frameworks: terminology and nomenclature guidelines*” (BATTEN et al., 2012), para criar uma nomenclatura que fosse aceita pelos pesquisadores da área e que pudesse ser utilizada como orientações gerais. O projeto ainda encontra-se em aberto, mas um indicativo foi publicado em julho de 2013 (BATTEN et al., 2013), definindo um polímero de coordenação como um composto de coordenação que se estende em uma (1D), duas (2D) ou três dimensões (3D) através de ligações coordenadas. Sendo um composto de coordenação, por sua vez, definido como qualquer composto que apresente uma entidade de coordenação, que pode ser um íon ou uma molécula neutra composta por um átomo central, geralmente um metal, ao qual está ligado um conjunto circundante de átomos ou grupos de átomos. O átomo ou grupo de átomos que circunda o elemento central é denominado de

ligante. A Figura 1 ilustra um esquema genérico do arranjo estrutural de polímeros de coordenação 1D, 2D e 3D, respectivamente. Neste esquema os quadrados azuis representam a entidade de coordenação e os traços pretos os ligantes.

Figura 1 –Esquema genérico do arranjo estrutural de polímeros de coordenação 1D, 2D e 3D.



Fonte: Figura elaborada pelo autor, 2017.

O indicativo da IUPAC define também que polímeros não necessariamente devem ser cristalinos, como considerado por diversos autores. Em alguns casos onde tais compostos sejam formados principalmente por carboxilatos, mesmo na forma de sal, pode-se utilizar os prefixos 1D, 2D e 3D para indicar a extensão dessa rede polimérica.

Uma rede metalorgânica é classificada segundo o indicativo, como um polímero de coordenação com cavidades em sua estrutura contendo “vazios” em potencial, sendo que tais “vazios” podem ser obtidos variando-se as condições do sistema, tais como, temperatura e pressão. Redes metalorgânicas ficam assim definidas como um subconjunto de polímeros de coordenação e não uma classe distinta, como definido por muitos autores. Diversos estudos têm sido devotados para a obtenção de redes metalorgânicas, uma vez que esses materiais apresentam área superficial elevada (até $6200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), volume dos poros também elevados (LI, B. et al., 2016; MEHLANA; CHITSA; MUGADZA, 2015) e flexibilidade nos poros, sendo que esses podem ser modificados através de metodologias pós sintéticas, de modo que muitos estudos de funcionalização de poros tem sido desenvolvidos nos últimos anos (ZHANG, W.-X. et al., 2015).

Dentro do contexto da obtenção de polímeros de coordenação bem como de suas características estruturais, tem-se que, uma ampla variedade de compostos podem ser obtidos variando-se a metodologia sintética empregada (LI, W. et al., 2014). A escolha do sistema de

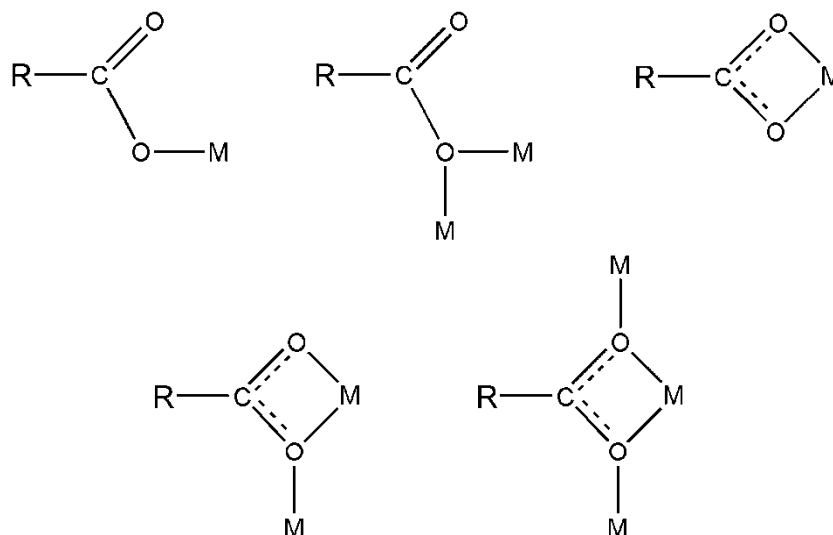
solventes, valor de pH, temperatura de reação, estequiometria, íon metálico e ligante orgânico, são determinantes (HAO et al., 2015; HU et al., 2015). A rica literatura de trabalhos envolvendo a síntese de polímeros de coordenação viabiliza a realização de síntese racional com possível predição da geometria do polímero que se pretende sintetizar. Esta metodologia é mais facilmente aplicada em sínteses onde apenas um ligante linear é utilizado, do que em sínteses contendo ligantes mistos (DU et al., 2013; HU et al., 2015). Ainda que seja mais difícil desenvolver sínteses racionais de design estrutural quando ligantes mistos são utilizados, estudos nessa área são de grande importância para o desenvolvimento de novos polímeros de coordenação e devem ser explorados.

Existe uma ampla variedade de metais que podem ser utilizados para atuarem como centros metálicos em polímeros de coordenação. A escolha do íon metálico influenciará diretamente na geometria da rede polimérica, no tipo de ligante que será favorável a coordenação e ainda nas possíveis aplicações às quais o composto poderá ser empregado (FENG et al., 2015; HAO et al., 2015).

A escolha de ligante (s) orgânico (s) adequado (s) é crucial para a formação do polímero de coordenação, uma vez que este (s) representa (am) os espaçadores que irão conectar os centros metálicos, promovendo a expansão da rede polimérica em uma, duas ou três dimensões. A seletividade de um ligante é outra característica importante, pois a mesma confere maior controle na síntese do polímero, além de influenciar nas potencialidades do material produzido (LI, B. et al., 2016).

Existe uma diversa gama de ligantes que são empregados para a síntese de polímeros de coordenação, os ligantes orgânicos policarboxilatos aromáticos são amplamente utilizados devido à sua rigidez estrutural e as fortes interações da ligação entre os átomos de oxigênio do grupo carboxilato e o centro metálico. Esta classe de ligantes pode estabelecer ligações coordenadas em ponte e também de modo quelato, sendo ambos os modos favoráveis para a construção de polímeros de coordenação (HU et al., 2015; TRANCHEMONTAGNE et al., 2008). Os diferentes modos de coordenação do grupo carboxilato (Figura 2) possibilitam também a formação de compostos com elevada diversidade de propriedades físicas e químicas (MEHLANA et al., 2015). Os ligantes policarboxilatos aromáticos são excelentes para serem empregados junto a íons metálicos divalentes, uma vez que além de oferecer as vantagens já mencionadas possibilitam o balanço de carga necessário (GOLDSWORTHY; POCHODYLO; LADUCA, 2014).

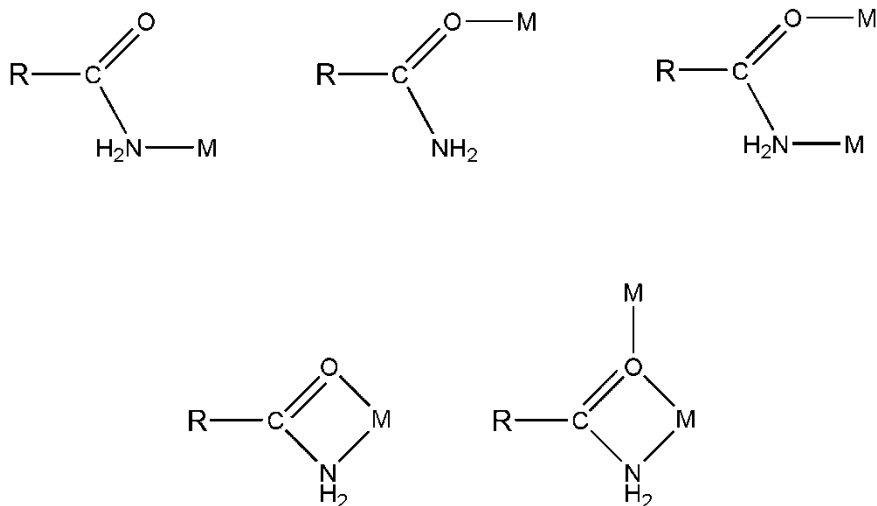
Figura 2 – Modos de coordenação do grupo funcional carboxilato.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2017.

Ligantes orgânicos contendo o átomo de nitrogênio são também muito utilizados em sínteses de polímeros de coordenação, onde podemos ter o átomo de nitrogênio atuando como doador ou receptor de elétrons. O grupo amida é um grupo funcional versátil, pois pode estabelecer ligações de hidrogênio tanto pelo radical N – H que atua como um doador de H quanto pelo grupo C = O que atua como um receptor de H (BENT, 1968; VASKOVÁ, et. al. 2011). A Figura 3 mostra os possíveis modos de coordenação do grupo amida. Ligantes mistos que possuem o anel piridínico também são muito utilizados dentro da química de polímeros de coordenação, devido à sua rigidez e capacidade de coordenação também através do átomo de nitrogênio do anel piridínico (DE ALMEIDA et al., 2013; GOLDSWORTHY et al., 2014).

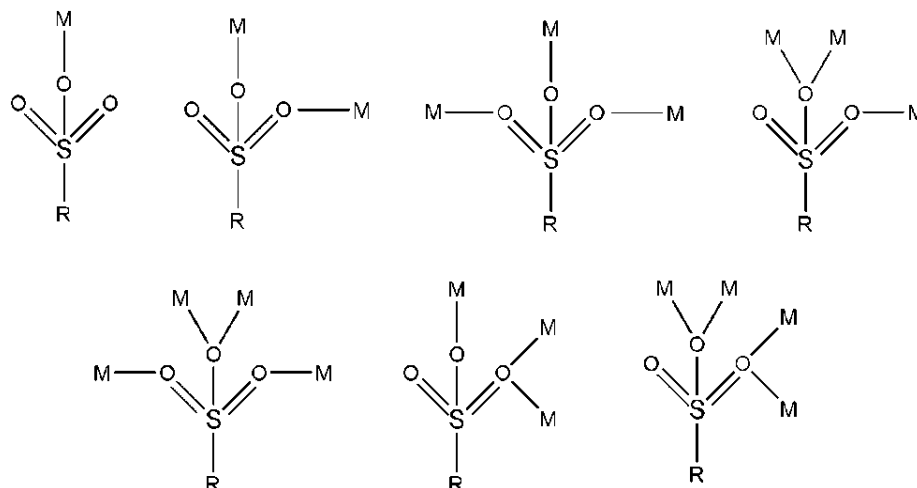
Figura 3 – Modos de coordenação do grupo funcional amida.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2017.

Outra classe de ligantes orgânicos interessante para ser empregada na construção de polímeros de coordenação é a de compostos contendo o grupo funcional sulfonato. Este grupo apresenta modos de coordenação variados (Figura 4) que podem levar a formação de compostos com diversas dimensionalidades e arquiteturas (CHEN et al., 2002; SAKATA et al., 2013). Trabalhos que envolvam a síntese de compostos onde houve coordenação entre o grupo sulfonato e o centro metálico existem em número muito menor do que trabalhos que utilizam ligantes carboxilatos e nitrogenados, de modo que estudos nessa área devem ser desenvolvidos.

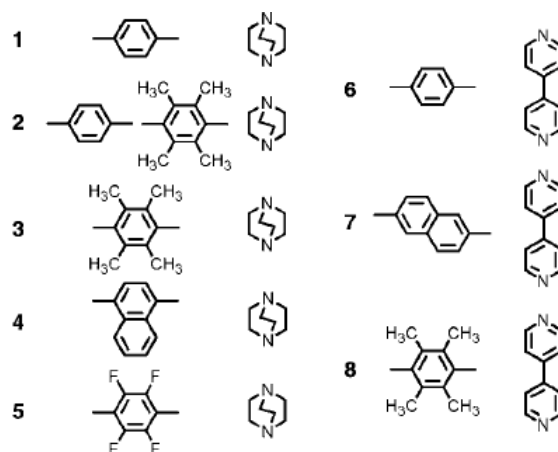
Figura 4 – Alguns dos possíveis modos de coordenação do grupo funcional sulfonato.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2017.

O uso de ligantes com grupos funcionais distintos pode tanto favorecer a formação do polímero de coordenação, quanto diversificar a arquitetura e propriedades físicas dos compostos a serem obtidos (MEHLANA et al., 2015), de modo que esta metodologia vem sendo aplicada por diversos grupos de pesquisa. O trabalho desenvolvido por Chun e colaboradores (CHUN et al., 2005) é um bom exemplo do uso de ligantes mistos na obtenção de polímeros de coordenação. Neste trabalho foram empregados cinco ligantes dicarboxilatos lineares, capazes de formar camadas bidimensionais: 1,4-benzenodicarboxilato (1,4-bdc); tetrametiltereftalato (tmbdc); 1,4-naftalenodicarboxilato (1,4-ndc); tetrafluorotereftalato (tfbdc) e 2,6-naftalenodicarboxilato (2,6-ndc). Além dos ligantes citados, dois ligantes diamino, sendo eles o 4-diazobiciclooctano (dabco) e 4,4'-dipiridina (bpy), foram empregados com o intuito de ampliar a dimensionalidade dos compostos a serem produzidos. Oito diferentes compostos foram obtidos a partir de ligantes dicarboxílicos e diaminos, a Figura 5 ilustra as estruturas dos ligantes utilizados em cada um dos oito polímeros. Os compostos produzidos foram todos isomorfos, porém o emprego de diferentes ligantes gerou polímeros com poros de tamanhos distintos. A Figura 6 ilustra a estrutura de quatro polímeros de coordenação dentre os oito que foram obtidos.

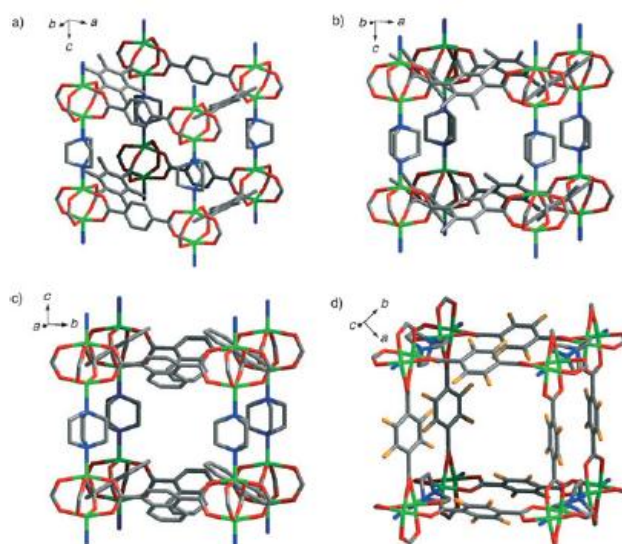
Figura 5 – Estrutura dos ligantes utilizados nas sínteses dos polímeros de coordenação desenvolvidos por Chun et. al.



Legenda: **1-** 1,4-bdc e dabco, **2-** 1,4-bdc, tmbdc e dabco, **3-** tmbdc e dabco, **4-** ndc e dabco, **5-** tfbdc e dabco, **6-** 1,4-bdc e bpy, **7-** ndc e bpy, **8-** tmbdc e bpy.

Fonte: Adaptado de (CHUN et. al. 2005), a figura foi recortada.

Figura 6 – Estruturas dos polímeros de coordenação 2, 3, 4 e 5 desenvolvidos por Chun et al.

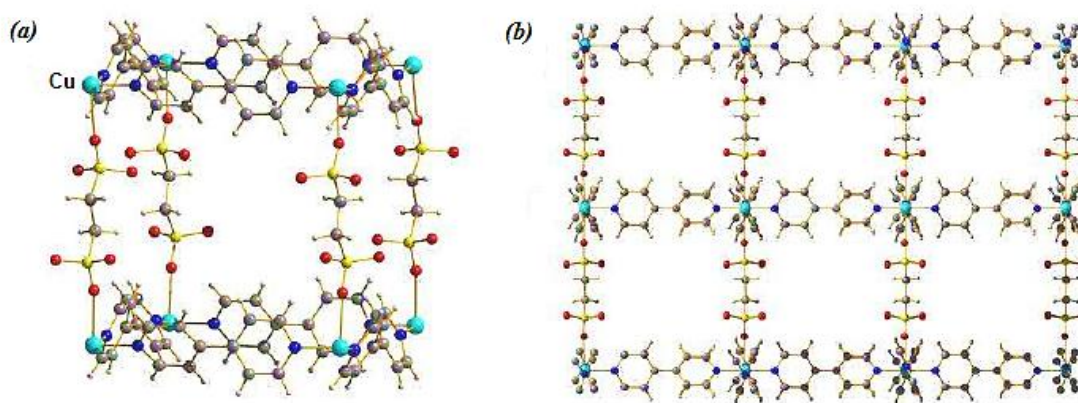


Legenda: (a) $[Zn_2(1,4-tbc)(tmbdc)(dabco)]$ (**2**), (b) $[Zn_2(tmbdc)_2(dabco)]$ (**3**), (c) $[Zn_2(1,4-ndc)_2(dabco)]$ (**4**) e (d) $[Zn_2-(tfbdc)_2(dabco)]$ (**5**). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. Código de cores: Zn: verde; N: azul; O: vermelho; C: cinza e F: laranja.

Fonte: Adaptado de (CHUN et. al. 2005).

O trabalho desenvolvido recentemente por Zhang e colaboradores (ZHANG, G. et al., 2016) é um ótimo exemplo da importância do desenvolvimento de pesquisas envolvendo ligantes mistos e ainda de ligantes que contenham o grupo sulfonato. Neste trabalho o polímero de coordenação nomeado TMOF-1 foi sintetizado a partir do sal 1,2-etanodissulfonato de sódio (EDSNa₂), 4,4'-dipiridina (bpy) e Cu(NO₃)₂. O composto TMOF-1 é poroso, como pode ser visto na Figura 7. Os autores do trabalho além de realizar o estudo estrutural do TMOF-1, investigaram também sua capacidade de adsorção de dióxido de carbono (CO₂) bem como sua capacidade para atuar como catalizador em reações de síntese de carbonatos cíclicos. A TMOF-1 apresentou bom desempenho para ambos os casos, principalmente em testes realizadas em temperatura ambiente (298 K), o que representa uma vantagem importante frente as metodologias de síntese empregadas para produção de carbonatos cíclicos.

Figura 7 – (a) Representação da rede cúbica primitiva do composto TMOF-1. (b) Extensão da rede ao longo do eixo cristalográfico a.



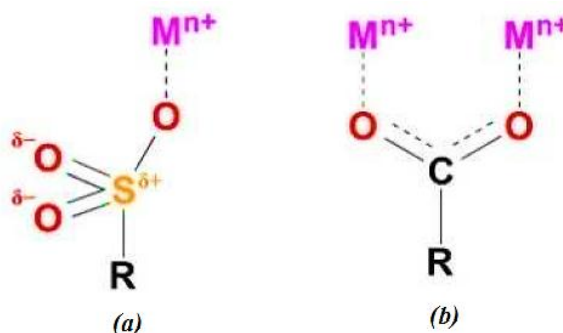
Código de cores: Cu: ciano; N: azul; O: vermelho; C: cinza e S: amarelo.

Fonte: Retirado (ZHANG, G. et al., 2016).

Outro aspecto interessante deste trabalho é que os autores investigaram a influência do grupo sulfonato nas propriedades do composto. Os resultados obtidos para o TMOF-1 foram comparados aos encontrados para o polímero [Cu₂(bdc)₂(bpy)]_n (SAKATA et al., 2013) que possui mesma arquitetura, porém utiliza o ácido 1,4-benzenodicarboxílico (bdc) no lugar do EDSNa₂. Os autores observaram que para ambas aplicações a TMOF-1 mostrou desempenho superior, o que pode estar relacionado à polaridade dos poros em cada um dos compostos. No

TMOF-1 os poros são polares devido ao modo de coordenação do grupo sulfonato (Figura 8a), enquanto no $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})]_n$ a coordenação do grupo carboxilato ocorre de modo quelato conferindo aos poros natureza apolar (Figura 8b).

Figura 8 – (a) Modo do grupo sulfonato no TMOF-1. (b) Modo de coordenação quelato do grupo funcional carboxilato no $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})]_n$.



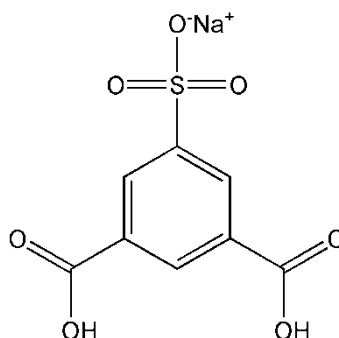
Fonte: Modificado (ZHANG, G. et al., 2016).

Dada à relevância do desenvolvimento de novos polímeros de coordenação, este trabalho foi realizado a fim de desenvolver a síntese e o estudo estrutural de novos polímeros. Optou-se por empregar a estratégia de sínteses com ligantes mistos junto a metais de transição.

1.2 LIGANTES

O sal de sódio do ácido 5-sulfo-1,3-benzenodicarboxílico (**SIP**), Figura 9, foi escolhido para ser utilizado neste trabalho. A presença do anel benzênico confere rigidez ao ligante, característica esta, que é importante para a construção de polímeros de coordenação. Outra característica interessante do **SIP** é o fato do mesmo possuir os grupos funcionais carboxilato e sulfonato, que são amplamente versáteis. Na literatura podem ser encontrados compostos onde os metais se coordenaram apenas pelos grupos funcionais dos ligantes carboxilatos (LI, W. et al., 2014; VODA et al., 2014) e compostos onde a coordenação ocorreu também pelo grupo sulfonato (ARIC1 et al., 2014).

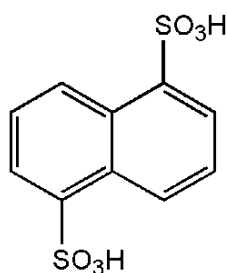
Figura 9 – Estrutura molecular do sal de sódio do ácido 5-sulfo-1,3-benzenodicarboxílico (*SIP*).



Fonte: Figura elaborada pelo autor, 2017.

O ácido 1,5-naftalenodisulfônico (*1,5-NDS*), Figura 10, apresenta estrutura interessante para ser empregado na síntese de polímeros de coordenação por ser também um ligante rígido, que possui dois grupos sulfonatos que podem se coordenar ao sítio metálico. Ainda que em menor número do que o ligante *SIP*, que possui também grupos carboxilatos, trabalhos onde o *1,5-NDS* se coordenou ao centro metálico formando polímero de coordenação podem ser encontrados na literatura (ZHANG, G. et al., 2016).

Figura 10 – Estrutura molecular do ácido 1,5-naftalenodisulfônico (*1,5-NDS*).

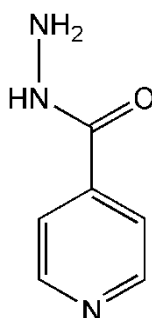


Fonte: Elaborada pelo autor, 2017.

Utilizou-se como ligante nitrogenado a piridina-4-carboidrazida, também conhecida como isoniazida (*INH*), que é um derivado do ácido piridina-4-carboxílico $C_5H_4N(CO_2H)$, formado pela substituição do radical hidroxila pelo radical hidrazida ($R-NH-NH_2$). A estrutura molecular da *INH* pode ser vista na Figura 11, os modos

de coordenação da mesma são versáteis, podendo ocorrer tanto pelo radical R-CONHNH₂, que apresenta modos de coordenação semelhantes ao grupo funcional amida, quanto pelo átomo de nitrogênio do anel piridínico. A *INH* é um ligante amplamente utilizado na síntese de polímeros de coordenação, sendo possível encontrar uma vasta gama de trabalhos envolvendo a mesma (DE ALMEIDA et al., 2013).

Figura 11 – Estrutura molecular da piridina-4-carboidrazida.

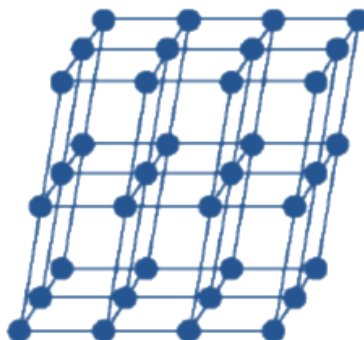


Fonte: Elaborada pelo autor, 2017.

1.3 ESTRUTURAS CRISTALINAS

Sólidos cristalinos possuem organização de longo alcance, de modo que o arranjo dos átomos em um cristal seja idêntico em qualquer lugar. A Figura 12 ilustra a periodicidade que deve haver em um cristal de maneira genérica, onde os pontos representam simetria periódica no sólido.

Figura 12 – Representação genérica do arranjo de um sólido cristalino.

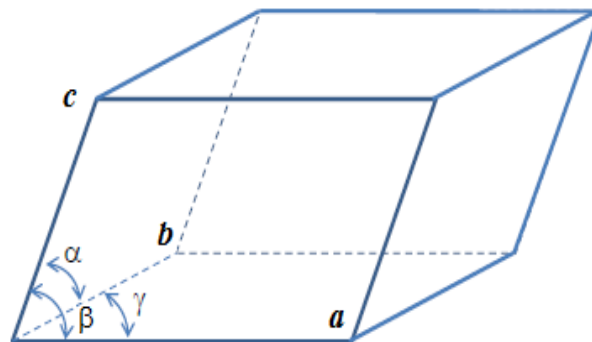


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2017.

Em cristalografia é considerada uma definição matemática de cristal, onde cada ponto do espaço tem que satisfazer a condição de igual vizinhança em três dimensões. Os pontos têm que apresentar igual espaçamento, formando assim um retículo (construção matemática). Acoplado-se a cada ponto do retículo uma base de átomos (entidade física) tem-se um retículo cristalino, o cristal tridimensional (TILLEY, 2006). Existem elementos de simetria associados aos pontos de um retículo cristalino, quando as operações de simetria são aplicadas a um ponto do retículo (ponto de rede) é possível gerar o empacotamento cristalino.

Cristais apresentam uma unidade de repetição chamada *cela unitária*, que é a menor unidade necessária para representar o modelo da estrutura cristalina como um todo. Esta unidade quando transladada tridimensionalmente ao longo dos eixos do retículo cristalino, gera o sólido cristalino. A Figura 13 mostra a representação de uma cela unitária em um cristal, onde *a*, *b* e *c* representam os eixos da cela unitária. O ângulo formado entre os eixos *b* e *c* é chamado de α , entre *a* e *c* de β e entre *a* e *b* é de γ .

Figura 13 – Representação de uma cela unitária.

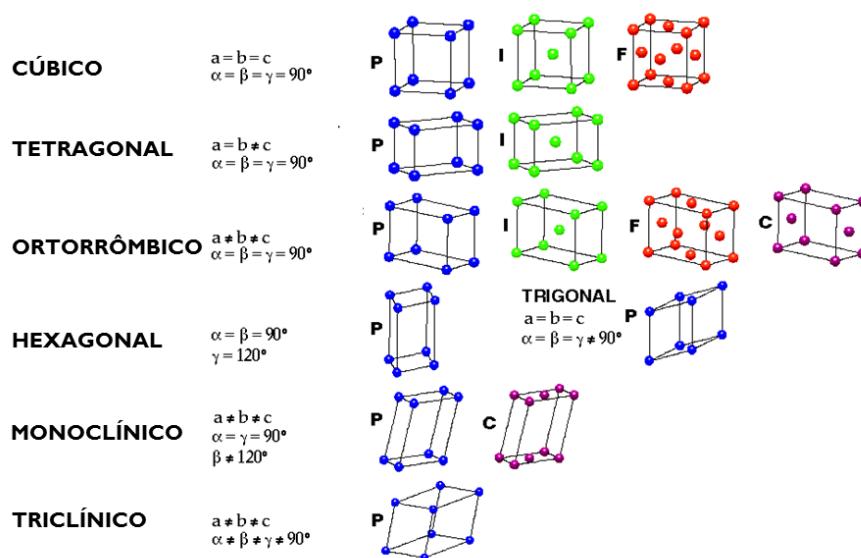


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2017.

Os vetores e os ângulos formados entre eles podem arranjar-se de diversas maneiras para formar uma cela unitária, porém em cristalografia apenas são consideradas aquelas combinações que respeitam as propriedades de um retículo cristalino, assim existem sete sistemas cristalinos, que distinguem entre si pelas operações de simetria que cada um permite, são eles: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, hexagonal, trigonal romboédrico, monoclinico e triclínico.

Redes cristalinas podem apresentar pontos de rede além daqueles situados nos vértices da cela unitária, desde que esses possuam as mesmas propriedades necessárias aos pontos que ocupam os vértices, de forma que um possa ser convertido ao outro sem que ocorra quebra na periodicidade da rede. Celas com apenas um ponto de rede são ditas primitivas (P), enquanto celas que apresentam mais de um ponto de rede, ou seja, não primitivas, podem ser do tipo: corpo centrado (I) apresenta também um ponto de rede no centro da diagonal do corpo do retículo; face centrada (F), aquelas que possuem também um ponto de rede em cada uma das faces; centrada (C) com pontos de rede em uma das faces. Quando os tipos de centragem são combinados aos sistemas cristalinos, os 14 Retículos de Bravais são obtidos. A Figura 14 ilustra os Retículos de Bravais, mostrando para cada um dos sistemas cristalinos os tipos de retículos existentes.

Figura 14 – Representação dos 14 Retículos de Bravais.



Fonte: Modificado (AZEVEDO, 2009)

Combinando-se os 14 Retículos de Bravais com os elementos de simetria são obtidas 230 formas possíveis de preencher o espaço do retículo cristalino. Estas 230 formas possíveis são chamados de *grupos pontuais*.

1.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é uma técnica que pode ser utilizada na obtenção de informações sobre a estrutura da matéria cristalina. Conhecer o arranjo dos átomos nas moléculas é muito importante, uma vez que esta informação permite maior entendimento a respeito de suas propriedades químicas, físicas e biológicas (CUNHA, 2008).

Os raios X caracterizam-se como uma forma de radiação eletromagnética, de natureza semelhante à luz, com comprimentos de onda que atingem o intervalo de aproximadamente 0,1 a 100 Å. Em cristalografia a faixa utilizada é de 0,6 a 3 Å (LADD; PALMER, 2003), sendo que a produção de raios X geralmente se dá através da súbita desaceleração de elétrons em movimento rápido em um material alvo. Uma vez que os raios X são uma forma de energia eletromagnética de natureza ondulatória, sofrem interferência, polarização, refração, difração, reflexão, entre outros efeitos.

Dado que um cristal pode ser definido como uma estrutura com certa organização a longo alcance, Max von Laue em 1912 determinou que os mesmos poderiam servir como redes de difração para os raios X, uma vez que as dimensões das ligações químicas dos átomos constituintes do material são da dimensão do comprimento de onda dos raios X.

Experimentos de difração de raios X que utilizam monocristais como rede de difração, permitem definir com razoável precisão a posição dos núcleos atômicos, comprimento de ligação, ângulo de ligação, número de coordenação e geometria molecular dos componentes do material espalhador. Uma vez que a difração se dá através da interação dos raios X com os elétrons dos átomos que compõem o material espalhador, a mesma é diretamente influenciada pela densidade eletrônica, de tal modo que essa relação permite que se obtenha também a composição do material submetido ao experimento de difração (TILLEY, 2006).

Se considerarmos o espalhamento da radiação por um único elétron situado na origem O em um espaço tridimensional, teremos que a função de onda do deslocamento transversal (y) da onda plana difratada será,

$$y = A \exp[2\pi i(vt - R/\lambda)] \quad (1.4.1)$$

Onde, ν é a frequência da onda difratada, λ é o comprimento de onda e A a amplitude da onda. O termo $2\pi R/\lambda$ é o diferença de fase a uma distância R da origem, obtida após um tempo t . Existe também uma diferença de fase α na origem O , resultante do processo de dispersão em si, com uma redução na intensidade, ou quadrado da amplitude, por causa da relação de proporcionalidade com o inverso do quadrado. Assim, o deslocamento y num ponto R pode ser reescrito como,

$$y = \psi_{2\theta} A/R \exp\{i[2\pi(\nu t - R/\lambda) - \alpha]\} \quad (1.4.2)$$

Sendo que $\psi_{2\theta}$ representa uma função do material espalhador no ângulo 2θ . A equação 1.4.2 mostra que a amplitude de deslocamento, Ψ_1 , para um único elétron é dado por,

$$\Psi_1 = \psi_{2\theta} A/R \quad (1.4.3)$$

E a diferença de fase da onda difratada é dada por,

$$-[2\pi i(\nu t - R/\lambda) + \alpha] \quad (1.4.4)$$

A intensidade do feixe difratado $I_{2\theta}$ dada por, $|yy^*|$, a unidade do ângulo sólido em torno da direção de espalhamento 2θ , é então,

$$I_{2\theta} = \Psi_1^2 R^2 = \psi_{2\theta}^2 (A/R)^2 \times R^2 = K \psi_{2\theta}^2 A^2 = \psi_{2\theta}^2 I_0 \quad (1.4.5)$$

Onde, y^* é o conjugado de y , K é a constante que relaciona a intensidade com o quadrado da amplitude e I_0 é a intensidade da onda incidente.

Para um átomo que possua mais de um elétron, as ondas difratadas apresentam diferenças de fase entre si, uma vez cada uma delas parte de uma origem distinta e as distâncias entre os elétrons no átomo são da ordem do comprimento de onda dos raios X. Consideremos primeiramente o espalhamento de raios X por dois elétrons isolados com origens no espaço tridimensional situadas em O e A (Figura 15). Considerando um ponto P situado após a origem

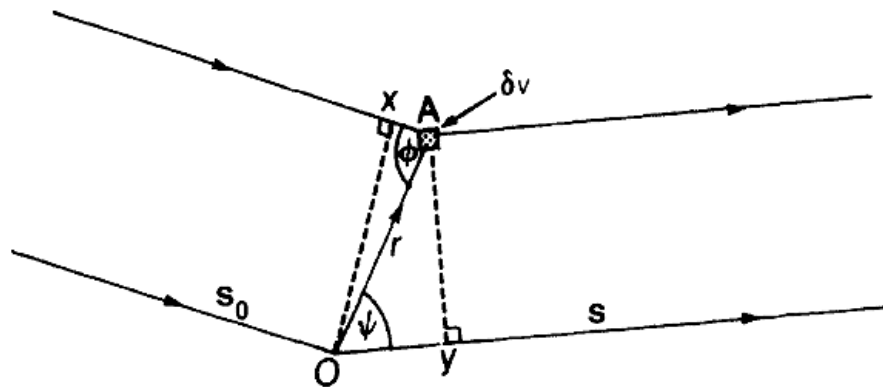
das ondas difratadas, tem-se que a distância OP é muito maior do que a distância OA . A diferença de trajetória entre as duas ondas espalhadas por cada um dos elétrons é igual a $OY - AX$. Assim a diferença de fase entre elas é dada por,

$$\phi = (2\pi/\lambda)(OY - AX) \quad (1.4.6)$$

As ondas incidentes e difratadas podem ser definidas pelos vetores unitários \mathbf{s}_0 e \mathbf{s} , respectivamente, tais que $AX = \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}_0$ e $OY = \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}$, logo,

$$\phi = 2\pi (\mathbf{r} \cdot \mathbf{s}_0 - \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}) / \lambda = 2\pi r (s/\lambda - s_0/\lambda) = 2\pi r \cdot \mathbf{S} \quad (1.4.7)$$

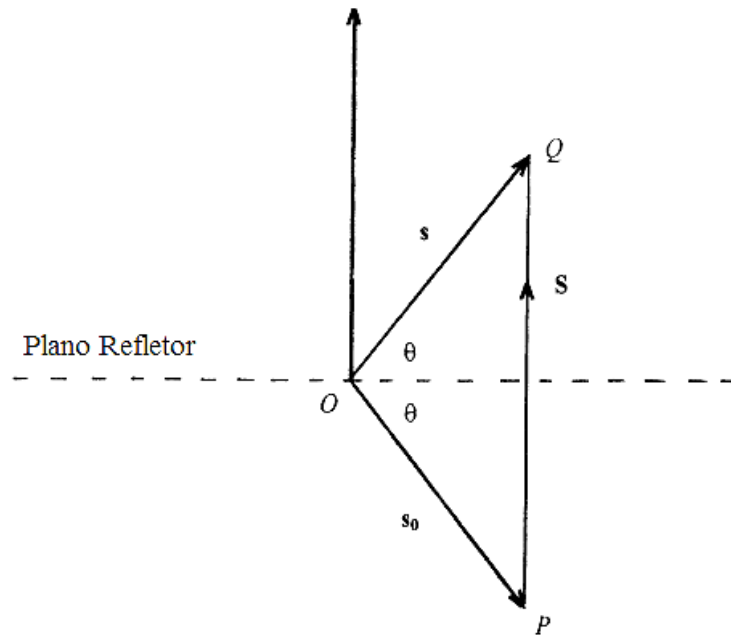
Figura 15 – Feixes incidentes e refletidos por dois centros espalhadores, O e A, ao longo das direções dos vetores \mathbf{s} e \mathbf{s}_0 , respectivamente.



Fonte: Modificado (LADD; PALMER, 2003)

A Figura 16 mostra o vetor de espalhamento \mathbf{S} , que é dado pela expressão (1.4.8), sendo este um vetor normal ao um plano através de O .

$$\mathbf{S} = |\mathbf{s} - \mathbf{s}_0|/\lambda \quad (1.4.8)$$

Figura 16 – Relação entre o vetor \mathbf{S} e o plano refletor.

Fonte: Modificado (LADD; PALMER, 2003).

O módulo de \mathbf{S} é dado por, $|\mathbf{S}| = S = 2\text{sen}\theta/\lambda$. Assim a amplitude de deslocamento da onda espalhada por um elétron na origem, digamos A , e atingindo o ponto externo P após um tempo t é $A/R \exp(2\pi i vt)$, onde A é a amplitude da onda espalhada à distância $R = 0$ da origem na direção de s . Seguindo a equação 1.4.2, o deslocamento y em P após um tempo t ocasionado pela inclusão do segundo elétron, distante \mathbf{r} da origem, é dado por,

$$y = \psi_{2\theta}(A/R)\exp\{i[2\pi(vt - R/\lambda) - \alpha]\} \\ + \psi_{2\theta}(A/R)\exp\{i[2\pi(vt - R/\lambda + \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) - \alpha]\} \\ y = \psi_{2\theta}(A/R)\exp\{i[2\pi(vt - R/\lambda) - \alpha]\}[1 + \exp(i2\pi\mathbf{r} \cdot \mathbf{S})] \quad (1.4.9)$$

De (1.5.3) teremos que a amplitude resultante para dois elétrons é,

$$\Psi_2 = \psi_{2\theta}(A/R)[1 + \exp(i2\pi\mathbf{r} \cdot \mathbf{S})] \quad (1.4.10)$$

Analisando a equação acima o que se observa, portanto, é que a amplitude total cai com o aumento do ângulo de espalhamento.

No caso em que nenhum dos elétrons do exemplo anterior ocupa a origem, o número 1 no lado direito de (1.4.9) deveria ser substituído por outro termo exponencial, em geral, o resultado para n elétrons é dado por,

$$\Psi_n = \psi_{2\theta}(A/R) \sum_{j=1}^n \exp(i2\pi \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}) \quad (1.4.11)$$

Esta equação considera os n espalhadores com mesmo poder de espalhamento, o que é válido quando apenas elétrons são considerados.

Para determinar a amplitude total da onda espalhada por um átomo em um cristal, considera-se o átomo como sendo esférico. Considerando-se ainda o centro deste átomo coincidente com a origem do sistema de coordenadas. A onda total espalhada por um pequeno elemento de volume dv a uma posição \mathbf{r} relativa à onda espalhada na origem terá amplitude proporcional à probabilidade de se encontrar um elétron em dv igual a ρdv , quando a parte real da função de densidade ρ é considerada, sendo que, $\rho = \Psi\Psi^*$ ou $\rho = |\Psi^2|$. Assim a amplitude da onda espalhada é dada por, $\rho \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) dv$, onde $2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}$ é a fase da onda espalhada.

Desta forma a onda total espalhada por um átomo é calculada pela soma das ondas espalhadas pelos elementos de volume dv do átomo,

$$f(\mathbf{S}) = \int \rho \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) dv \quad (1.4.12)$$

A expressão acima representa o fator de espalhamento atômico. Lembrando que $|\mathbf{S}| = S = 2\text{sen}\theta/\lambda$, o valor máximo de $f(\mathbf{S})$ é Z (número atômico do átomo) e ocorre quando $2\theta = 0$.

Em experimentos de difração obtêm-se as intensidades dos feixes difratados, existem diversos fatores que influenciam esta intensidade, um deles é o fator de estrutura $F(hkl)$ que representa cada feixe difratado por um plano interno do cristal, representado pelos índices de

Miller através dos índices h , k e l (BLAKE et al., 2009). O fator de estrutura depende apenas da estrutura cristalina e pode ser expresso em termos do conteúdo de uma única cela unitária como,

$$F(hkl) = \sum_j^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] dv \quad 1.4.13$$

Onde f_j representa o fator de espalhamento atômico do j -ésimo átomo com posição dada pelas coordenadas fracionárias $(x_j + y_j + z_j)$. Os fatores de estrutura são calculados levando em conta os N átomos presentes na cela unitária. Cada fator de estrutura apresenta amplitude expressa por $|F(hkl)|$ e possui uma fase relativa $\phi(hkl)$.

Dada à expressão do fator de estrutura, tem-se que a densidade eletrônica pode ser calculada como,

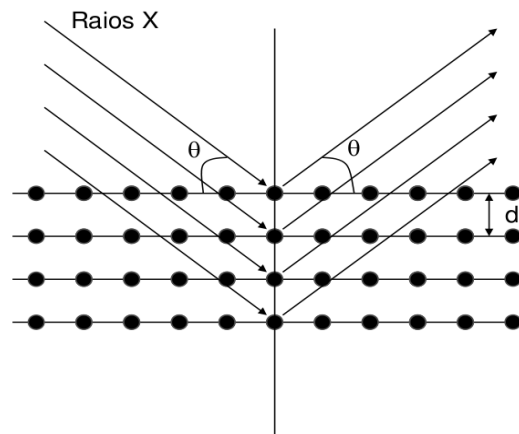
$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(hkl) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad 1.4.14$$

Onde se considera o somatório de todos os fatores de estrutura com suas respectivas fases e o volume V da cela unitária. Todavia em um experimento de difração de raios X, só se registram as intensidades, sendo que toda a informação sobre a fase é perdida. Portanto não é possível determinar a estrutura diretamente das medidas do padrão de difração, visto que parte da informação é perdida, caracterizando o que ficou conhecido como *o problema da fase*. Foi necessário assim, desenvolver métodos que permitissem o cálculo da fase perdida, os mais difundidos são o método de Patterson (PATTERSON, 1934) e os métodos diretos (GIACOVAZZO et al., 2002).

1.4.1 Lei de Bragg

Considerando um conjunto de planos paralelos de um retículo cristalino, como mostrado na Figura 17, com distância interplanar d e incidirmos sobre este conjunto de planos paralelos raios X de comprimento de onda λ , podemos analisar a difração de raios X como se fosse resultado da reflexão dos mesmos pelos planos. Todavia para que ocorra difração num dado ângulo θ é necessário que as ondas difratadas sofram interferência construtiva.

Figura 17 – Raios X incidindo sobre um material cristalino com planos paralelos distantes uns dos outros por uma distância d e sendo difratados por centros espalhadores.

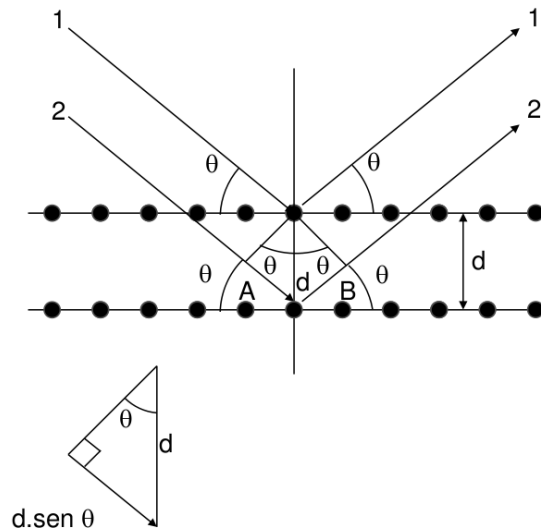


Fonte: Modificado (AZEVEDO, 2009)

Analisando a diferença de caminho óptico dos feixes 1 e 2, indicados na Figura 18, é possível perceber que o feixe 2 percorre a distância $A + B$ a mais que o feixe 1. Assim, para que as ondas dos feixes 1 e 2 sofram interferência construtiva, a diferença de caminho óptico entre elas deve ser um número inteiro de comprimentos de onda, como representado na *Equação 1.4.1.1*.

$$A + B = 2 \cdot A = 2d \sin \theta \quad (1.4.1.1)$$

Figura 18 – Dois feixes de raios X incidindo sobre os planos de um material cristalino pelos caminhos 1 e 2 e sendo difratados por centros espalhadores.



Fonte: Modificado (AZEVEDO, 2009).

Em 1913 Willian e Lowrence Bragg determinaram que as superposições somente seriam construtivas se a diferença de caminho ótico fosse um múltiplo inteiro de comprimento de onda, chegando a *Equação 1.4.1.2*, que ficou conhecida como a lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \text{ (Lei de Bragg)} \quad (1.4.1.2)$$

Assim quando dados de difração de raios X de um monocristal são coletados, usando uma geometria como a mostrada na Figura 18, serão obtidos picos de difração para todos os ângulos 2θ que satisfaçam à lei de Bragg.

1.4.2 Tratamento Estatístico dos Dados

A resolução estrutural é realizada através da aplicação do método dos mínimos quadrados, e a qualidade do modelo que ajusta os fatores de estrutura calculados às intensidades obtidas experimentalmente, é avaliada através de fatores residuais (MÜLLER et al., 2006). Esses fatores devem convergir para um mínimo durante o refinamento da estrutura, devendo ser citados quando a estrutura é publicada. Os três fatores residuais mais utilizados pelo pacote de programa SHELX2014 (SHELDRICK, 2015) são o coeficiente de correlação (R), coeficiente de correlação ponderado (wR) e o coeficiente de correlação da qualidade de ajuste (S). Estes coeficientes são calculados através das seguintes expressões:

$$R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|} \quad 1.4.2.1$$

$$wR = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2} \quad 1.4.2.2$$

$$S = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p} \right]^{1/2} \quad 1.4.2.3$$

Sendo que nestas equações, F_o representa o fator de estrutura observado e F_c o fator de estrutura calculado. Para as equações de wR e S , w é um peso associado à incerteza das reflexões medidas. Por fim no cálculo de S , n representa o número de reflexões independentes e p o número de parâmetros refinados.

Para os parâmetros R e wR , quanto mais próximos de zero forem seus valores, melhor o ajuste. Já para o parâmetro S o melhor modelo proposto será o apresentar esse valor mais próximo de 1. Sendo que valores aceitos para publicação recomendados pela União Internacional de Cristalografia (IUCr) para os parâmetros R e wR são próximos de 5% e 15%, respectivamente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho é obter novos polímeros de coordenação com ligantes contendo diferentes sítios de coordenação e íons metálicos de metais de transição, para que estes possam ser caracterizados estruturalmente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obter novos polímeros de coordenação que contenham os ligantes *SIP* e *INH* coordenados ao centro metálico (Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Ni^{2+}).

Obter novos polímeros de coordenação que contenham os ligantes *1,5-NDS* e *INH* coordenados ao centro metálico (Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Ni^{2+}).

Realizar a caracterização química dos compostos obtidos através das técnicas de análise elementar de C, H e N, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman.

Realizar a caracterização estrutural através da técnica de difração de raios X por monocristal.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESES

3.1.1 Síntese do composto $\{[Zn(SIP)(H_2O)_4]K\}_n$

Para a síntese do composto $\{[Zn(SIP)(H_2O)_4]K\}_n$ (**Zn-SIP**) adicionou-se a um béquer o sal de sódio do ácido 5-sulfo-1,3-benzenodicarboxílico (0,2 mmol), hidróxido de potássio (0,4 mmol), pirazino-2-carboxiamida (**PZA**) (0,2 mmol) e 10 mL de água. A mistura foi levada a um aparelho de ultrassom por 15 minutos e em seguida foi reservada. Preparou-se 5 mL de solução etanólica de nitrato de zinco hexaidratado (0,3 mmol), que foi adicionada lentamente à solução previamente preparada. Após dois meses observou-se a formação de monocristais incolores na solução, os quais foram filtrados e secos à temperatura ambiente.

3.1.2 Síntese do composto $\{[Ag(INH)_2][SIP]\}_n$

Para a síntese do composto $\{[Ag(INH)_2][SIP]\}_n$ (**Ag-SIP**) adicionou-se a um béquer o sal de sódio do ácido 5-sulfo-1,3-benzenodicarboxílico (0,2 mmol), piridina-4-carboidrazida (0,2 mmol) e 15 mL de água. A mistura foi levada a um aparelho de ultrassom por 20 minutos e em seguida foi reservada. Um aparato de proteção à luz foi montado, então preparou-se 5 mL de solução de nitrato de prata (0,2 mmol), a qual foi adicionada lentamente à solução previamente preparada. Armazenou-se o béquer protegido da luz e após 10 dias observou-se a formação de um monocristal incolor que foi filtrado e seco à temperatura ambiente.

3.1.3 Síntese do composto $[Zn(INH)_2(H_2O)_2][1,5-NDS] \cdot H_2O$

Para a síntese do composto $[Zn(INH)_2(H_2O)_2][1,5-NDS] \cdot H_2O$ (**Zn-NDS**) adicionou-se a um béquer o ácido 1,5-naftalenodissulfônico (0,2 mmol), hidróxido de sódio (0,4 mmol) e 5 mL de água. A mistura foi levada a um aparelho de ultrassom por 15 minutos e em seguida foi reservada. Preparou-se uma solução de nitrato de zinco hexaidratado (0,2

mmol) e isoniazida (0,2 mmol) em 3 mL de dimetilformamida. Esta solução foi adicionada lentamente à solução previamente preparada. Após um mês observou-se a formação de monocristais incolores na solução, os quais foram filtrados e secos à temperatura ambiente.

3.2 ANÁLISES QUÍMICAS

3.2.1 Análises Espectroscópicas

Espectrômetro dispersivo Bruker, modelo Senterra, com microscópio Raman, utilizando-se o laser com excitação, 633 nm (2 mW) e uma objetiva de 50× de magnificação, com NA (abertura numérica) de 0,50 mm.

Espectrômetro Perkin-Elmer FRONTIER, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com número médio de 128 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} , empregando como suporte pastilhas de KBr do Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais, Campus Juiz de Fora,

3.2.2 Análise elementar

A análise elementar dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio (C, H, N) foram realizadas no equipamento Perkin-Elmer 2400 da central analítica do Instituto de Química da USP.

3.2.3 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X por monocristal foram realizadas em um difratômetro Supernova Agilent, com detector de área CCD ATLAS S2, contendo duas microfones de radiação (Cu e Mo) e sistema de medidas à baixa temperatura utilizando N_2 líquido.

3.2.4 Refinamento das Estruturas e Resolução Estrutural

As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando programas de cristalografia como SHELX-2014 (SHELDRICKI, 2015), um programa gratuito, que utiliza os métodos de Patterson (Patterson, 1934) e Diretos (Ladd, 2003) para resolução e dos mínimos quadrados para refinamento (P. Coppens, 1979) das estruturas. As mesmas foram desenhadas utilizando os programas ORTEP-3 para Windows (FARRUGIA, 1997) e MERCURY (MACRAE et al., 2006). A análise topológica dos compostos obtidos, incluindo a simplificação e classificação das redes foi realizada com o auxílio do pacote de programas Topos 4.0 (BLATOV, 2014; TOPOS4.0, 2012), bem como as figuras das redes simplificadas.

4 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 COMPOSTO $\{[Zn(SIP)(H_2O)_4]K\}_n$

4.1.1 Análise Elementar de C e H

A análise elementar realizada para determinar o percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio no composto gerou resultados que estão em bom acordo com a fórmula mínima proposta $C_8H_{11}KO_{11}SZn$. A Tabela 1 mostra os percentuais de C e H experimentais, calculados e os desvios relativos. A fórmula mínima proposta sugere a presença de um mol de Zn^{2+} para um do ligante *SIP* e quatro mols de H_2O por mol do composto. Pôde-se determinar ainda que o balanceamento de cargas no composto se dá através da presença de um mol de íon K^+ para cada mol do ligante *SIP*. A análise elementar de CHN indicou que o ligante pirazina-2-carboxiamida (*PZA*) não está presente no composto sintetizado.

Tabela 1 – Análise Elementar de C e H para o composto *Zn-SIP*.

	<i>Carbono (%)</i>	<i>Hidrogênio (%)</i>
<i>Experimental</i>	23,02	2,69
<i>Calculado</i>	22,87	2,62
<i>Desvio relativo</i>	0,66	2,67

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

4.1.2 Análises Espectroscópicas

Espectros na região do infravermelho e Raman foram obtidos para o composto **Zn-SIP** e o ligante **SIP**, Figuras 19 e 20. As análises espectroscópicas e tentativas de atribuição das bandas foram baseadas em trabalhos descritos na literatura, onde o ligante foi empregado na síntese de polímeros de condensação (GANDOLFO C. M., LADUCA R. L. 2011; VODA et. al. 2014). Trabalhos teórico-experimentais de análise espectroscópica para o ácido 1,3,5-tricarboxílico e para benzenosulfonato de sódio também foram empregados (MAHALAKSHMI; BALACHANDRAN, 2014; PEJOV et al., 2000). Realizou-se ainda análise das coordenadas normais do grupo sulfonato (SO_3^-), com base nos trabalhos de FUJIMORI, 1959 e JOHNSON, 1977.

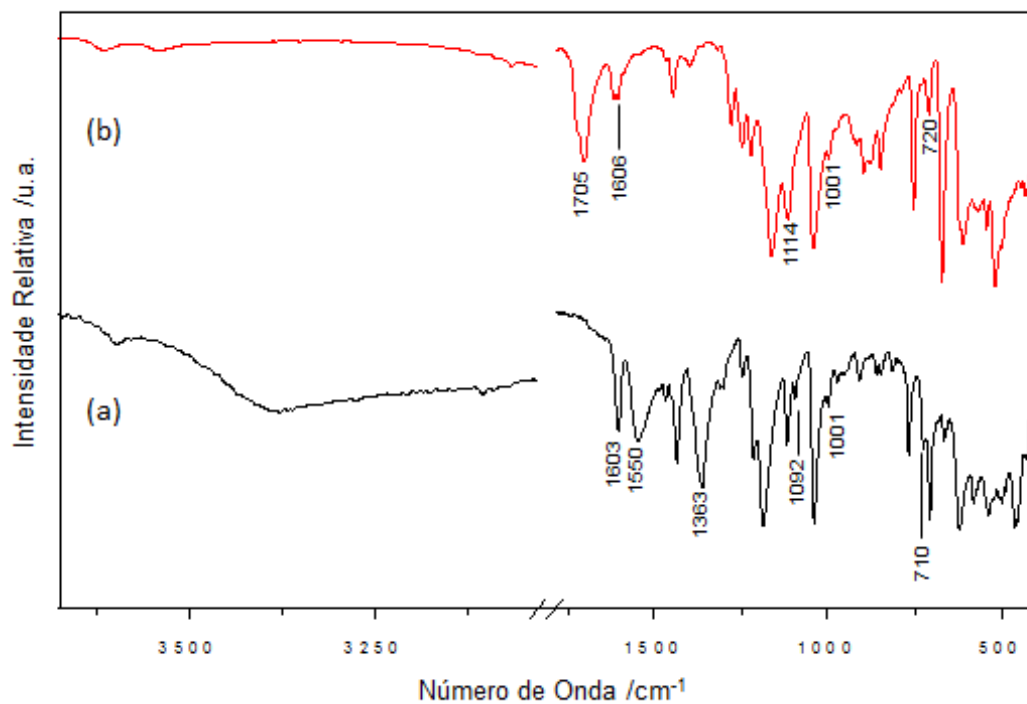
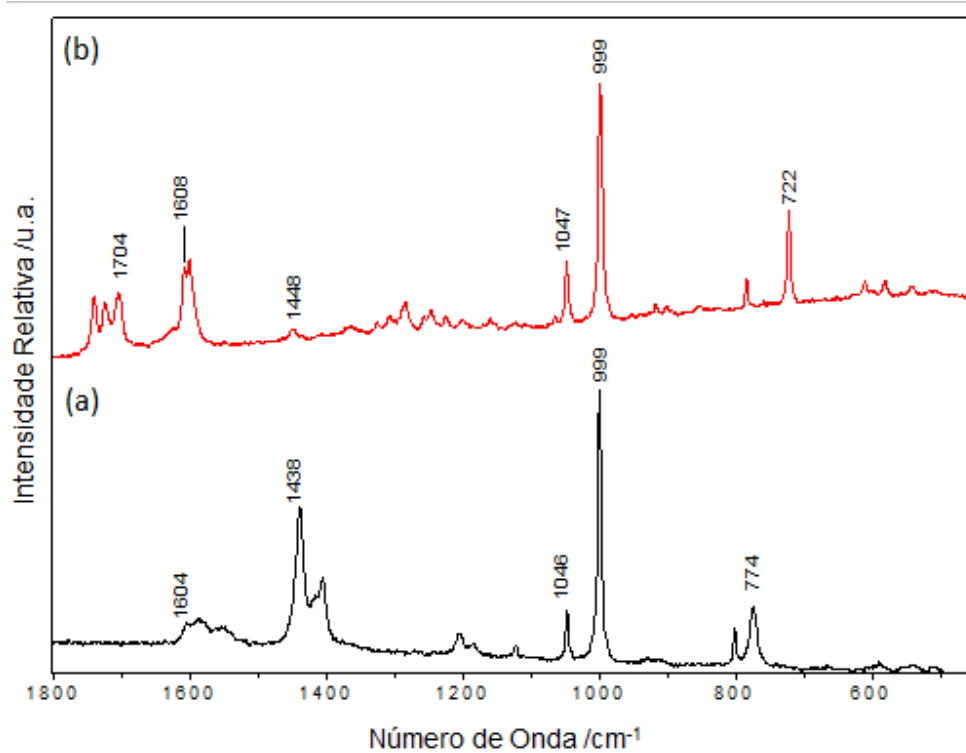
Analisando o espectro na região do infravermelho do composto **Zn-SIP** observa-se a presença de uma banda ampla na região de 3500 a 3100 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao modo de estiramento $\nu(\text{O-H})_{\text{água}}$. A presença desta banda está em acordo com a fórmula mínima proposta através da análise elementar de C e H que indicou a presença desse solvente no composto.

Observou-se para o ligante de partida **SIP** a presença de uma banda em 1705 cm^{-1} e 1704 cm^{-1} nos espectros infravermelho e Raman, respectivamente, que pode ser atribuída ao modo $\nu(\text{C=O})$, esta banda não foi observada no espectro do composto **Zn-SIP**, indicando a ocorrência da desprotonação do grupo carboxílico do ácido. Bandas que podem ser atribuídas aos modos de estiramento antissimétrico ($\nu_a(\text{COO}^-)$) e simétrico ($\nu_s(\text{COO}^-)$) do grupo carboxilato, estão presentes no espectro do composto **Zn-SIP** em 1550 cm^{-1} e 1363 cm^{-1} , respectivamente, reforçando a hipótese de desprotonação e indicando também uma possível coordenação ao sítio metálico por este grupo.

Bandas referentes ao modo $\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$ são observadas em 1608 cm^{-1} no espectro Raman e 1606 cm^{-1} no espectro do infravermelho, para o ligante **SIP**. Já nos espectros do **Zn-SIP** estas bandas são observadas com ligeiro deslocamento para menores números de onda em 1604 e 1603 cm^{-1} , respectivamente. Para compostos aromáticos o modo referente à respiração do anel aromático é bastante característico, sendo muito intenso no espectro Raman e muito fraco no infravermelho. Esta característica foi observada nos espectros do **SIP** e do **Zn-SIP**, com a presença de uma absorção muito forte em 999 cm^{-1} no espectro Raman e uma absorção muito fraca em 1001 cm^{-1} no infravermelho.

A banda presente em 1114 cm^{-1} no espectro infravermelho do **SIP**, pode ser atribuída aos modos $\delta(\text{C-H})_{\text{anel}}$ e $\nu(\text{C-S})$. Esta banda aparece com um pequeno deslocamento para menores números de onda no espectro do **Zn-SIP**, 1092 cm^{-1} . O modo $\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$ ocorre em 710 cm^{-1} e 720 cm^{-1} nos espectros do **SIP** e do **Zn-SIP**, respectivamente. A Tabela 2 mostra os modos vibracionais citados acima, bem como as demais atribuições que foram realizadas para os espectros Raman e na região do infravermelho.

A presença das bandas descritas confirma não só a presença do ligante **SIP** no composto obtido bem como a ausência do ligante **PZA** como sugerido pela análise de CHN. Embora o ligante **PZA** não tenha reagido coordenando-se ao íon Zn^{2+} juntamente com o **SIP** como pretendido, a presença do mesmo no meio reacional foi determinante para a formação do composto **Zn-SIP**. Foi possível chegar a tal conclusão dado que a reprodução da síntese nas mesmas condições, porém sem a adição do ligante **PZA** não levou a formação do composto **Zn-SIP**. Realizou-se também uma série de sínteses na ausência de **PZA** variando-se as condições reacionais e em nenhum dos testes ocorreu à formação do **Zn-SIP**, indicando que de fato a presença do ligante **PZA** no meio reacional é necessária para a formação do composto.

Figura 19 – Espectro na região do infravermelho em (a) do composto *Zn-SIP* e em (b) do ligante *SIP*.Figura 20 – Espectro Raman em (a) do composto *Zn-SIP* e em (b) do ligante *SIP*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2017.

Tabela 2 – Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais do ligante *SIP* e do composto *Zn-SIP* em cm^{-1} .

<i>SIP</i>		<i>Zn-SIP</i>		<i>Atribuições</i>
<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	
-	3616f	-	-	$\nu(\text{O-H})_{\text{ac}}$
-	3539 f	-	-	$\nu(\text{O-H})_{\text{ac}}$
-	-	-	3500 – 3100 F	$\nu(\text{O-H})_{\text{água}}$
-	3110 f	-	3102 f	$\nu(\text{C-H})_{\text{anel}}$
-	2980 f	-	2980 mf	$\nu(\text{C-H})_{\text{anel}}$
1704 m	1705 m	-	-	$\nu(\text{C=O})$
1608 m	1606 m	1604 m	1603 F	$\nu(\text{C=C})_{\text{anel}}$
-	-	1548 f	1550 mF	$\nu_{\text{a}}(\text{COO}^-)$
-	1468 o	-	1466 o	$\nu(\text{C=C})_{\text{anel}}$
1448 m	1446 m	1438 F	1436 mF	$\nu(\text{C=C})_{\text{anel}}$
-	-	-	1363 F	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1246 f	1250 m	1241 mf	1246 f	$\delta(\text{C-H})_{\text{anel}}$
1223 f	1221 m	1204 f	1212 m	$\delta(\text{C-H})_{\text{anel}}$; $\nu_{\text{a}}(\text{SO}_2)$

Nota: F = forte, m = média, f = fraca, a = antissimétrico, s = simétrico, ν = estiramento da ligação, δ = deformação angular, $_{\text{anel}}$ = anel benzênico, $_{\text{py}}$ = anel piridínico.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2017.

Tabela 2 – Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais do ligante *SIP* e do composto *Zn-SIP* em cm^{-1} .

(Continuação)

<i>SIP</i>		<i>Zn-SIP</i>		<i>Atribuições</i>
<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	
1199 f	-	1184 f	1186 F	$\delta(\text{C-H})_{\text{anel}}$; $\nu_s(\text{SO}_2)$
-	1114 F	-	1092 m	$\delta(\text{C-H})_{\text{anel}}$; $\nu(\text{C-S})$
1047 m	1042 F	1046 m	1040 F	$\nu(\text{S-O})$
999 F	1001f	999 F	1001 f	$\nu(\text{CC})_{\text{respiração}}$ do anel
852 mf	847 m	-	813 f	γ_{anel}
-	751 F	774 m	764F	$\delta(\text{CC})_{\text{anel}}$
722 m	710 m	-	720 m	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$

Nota: F = forte, m = média, f = fraca, a = antissimétrico, s = simétrico, ν = estiramento da ligação, δ = deformação angular, $_{\text{anel}}$ = anel benzênico, $_{\text{py}}$ = anel piridínico.

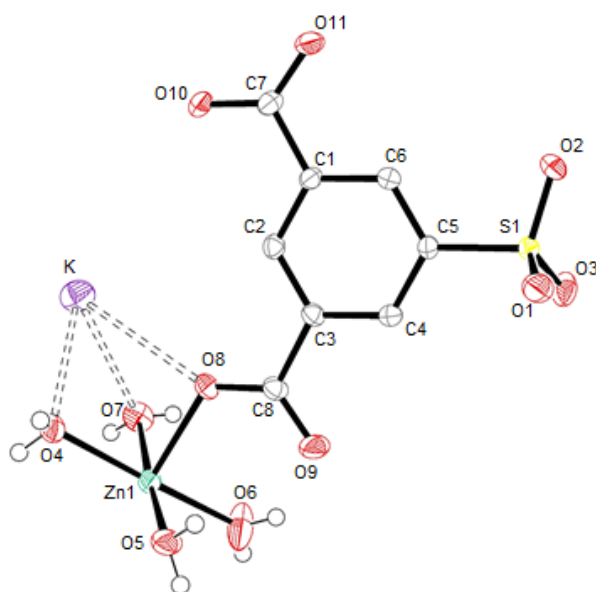
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2017.

4.1.3 Difração de Raios X

Através dos dados obtidos por difração de raios X por monocristal foi possível determinar a estrutura do composto **Zn-SIP**, indicando que o composto pertence ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/n$. A unidade assimétrica do mesmo é formada por um ligante **SIP**, um íon K^+ , um íon Zn^{2+} e quatro moléculas de H_2O , como pode ser vista na Figura 21. Os dados cristalográficos para o **Zn-SIP** estão expostos na Tabela 3. A resolução estrutural foi realizada obtendo-se parâmetros estatísticos satisfatórios, sendo o $R = 2,9 \%$ e $wR = 7,4 \%$, o ideal é que estes parâmetros sejam menores do que 5 e 15 %, respectivamente. O valor encontrado para o parâmetro $S(1,02)$ também foi adequado, uma vez que o mesmo deve ser próximo de 1.

O composto apresenta um íon de Zn^{2+} coordenado a dois átomos de oxigênio provenientes dos grupos carboxilato do ligante **SIP**, o que está de acordo com as análises espectroscópicas, e a quatro átomos de oxigênio em posição equatorial provenientes de moléculas de água coordenadas, formando assim, uma geometria octaédrica ligeiramente distorcida, Figura 22(a). Os valores para as distâncias metal-oxigênio estão apresentados na Tabela 4. A resolução estrutural confirmou também a presença do íon potássio como proposto pela análise de CHN. O íon K^+ estabelece interações com átomos de oxigênio provenientes de moléculas de água, dos grupos carboxilato e do grupo sulfonato como pode ser visto na Figura 22(b), as distâncias das interações $K \cdots O$ estão listadas na Tabela 5. O grupo sulfonato encontra-se desprotonado, com distância S – O próximas a $1,45(3) \text{ \AA}$ e valores médios para os ângulos C – S – O e O – S – O de $106,18(7)$ e $113,39(8)^\circ$, respectivamente.

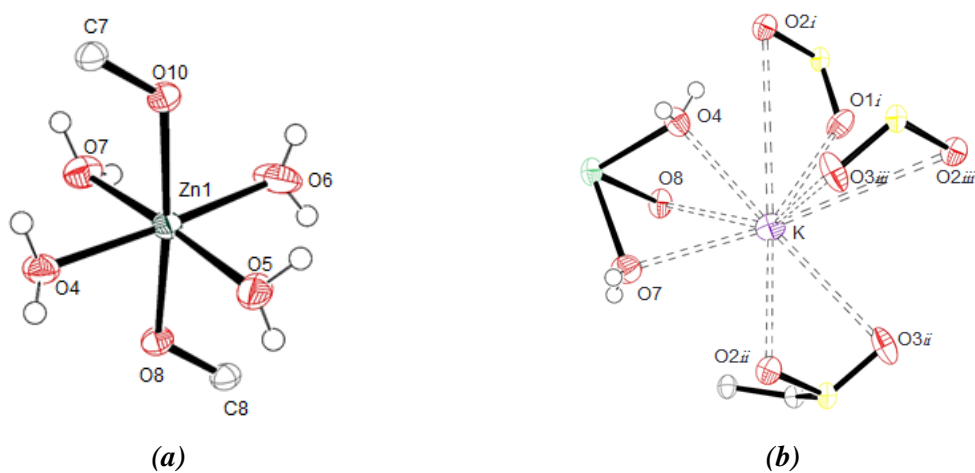
Figura 21 – Unidade assimétrica do composto *Zn-SIP*.



Nota: Os elipsoides foram desenhados com 50 % de probabilidade. Alguns de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Figura 22 – (a) Esfera de coordenação do átomo de Zn, (b) e do átomo de K^+



Nota: Os elipsoides foram desenhados com (a) 50 % de probabilidade e (b) 35 %. Códigos de simetria: i (x, y, z); ii ($-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$); iii ($-x, -y, -z$) e iv ($-x+1/2, -y+1/2, z+1/2$).

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Tabela 3 – Dados cristalográficos do composto **Zn-SIP**

Fórmula molecular	$C_8H_{11}KO_{11}SZn$
Massa molar / $g\ mol^{-1}$	419,70
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	6,7891 (1)
$b / \text{Å}$	16,7667 (2)
$c / \text{Å}$	11,7793 (1)
$\alpha = \gamma / ^\circ$	90,00
$\beta / ^\circ$	90,752 (1)
$V / \text{Å}^3$	1340,73 (3)
Z	4
Tamanho do cristal / mm	$0,40 \times 0,31 \times 0,09$
λ (MoK α) / Å	0,71073
Número de reflexões medidas / únicas	41531 / 3640
Número de reflexões observadas [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	3313
Número de parâmetros refinados	210
R_{int}/R (F_o)	0,0443/0,0270
wR (F_o^2)	0,0607
S	1,02

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Tabela 4 – Comprimentos de ligação envolvidos no ambiente de coordenação do átomo Zn.

<i>Ligação</i>	<i>Comprimento / Å</i>
Zn1— O4	2,0940 (12)
Zn1— O5	2,1359 (14)
Zn1— O6	2,0617 (17)
Zn1— O7	2,2000 (14)
Zn1— O10	2,0576 (12)
Zn1— O8Ai	2,0807 (12)

Nota: Código de simetria *i* ($-x+1/2, y+1/2 -z+1/2$).

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Tabela 5 – Comprimentos de ligação das interações envolvendo o íon K⁺.

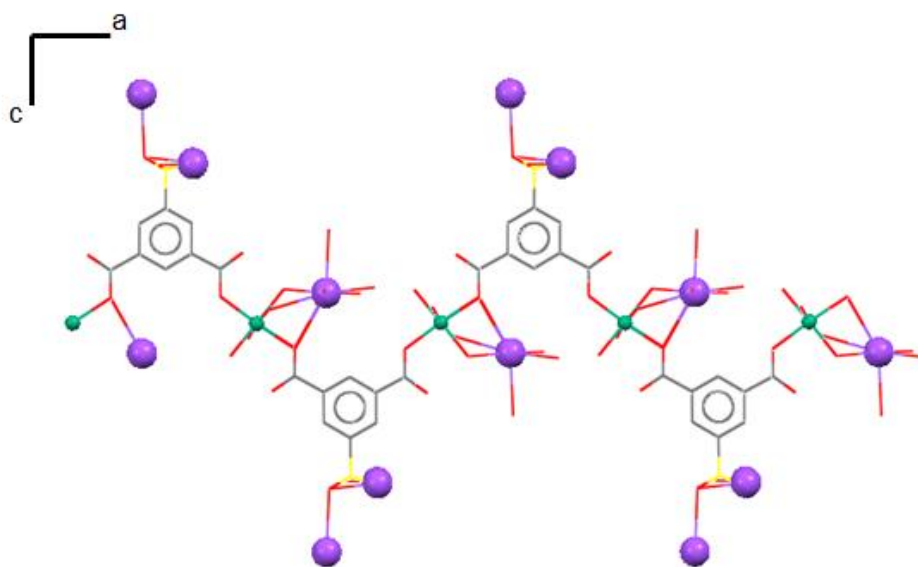
<i>Ligação</i>	<i>Comprimento / Å</i>
K— O2	2,600 (13)
K— O7 _v	2,868 (14)
K— O4 _v	2,688 (13)
K— O _{ii}	2,720 (14)
K— O3 _{iii}	2,889 (14)
K— O8A _{iv}	3,069 (13)

Nota: Códigos de simetria: *ii* ($x+1, y, z$); *iii* ($-x+1, -y, -z-1$); *iv* ($-x+1, -y, -z$) e *v* ($x-1/2, -y-1/2, z-3/2$).

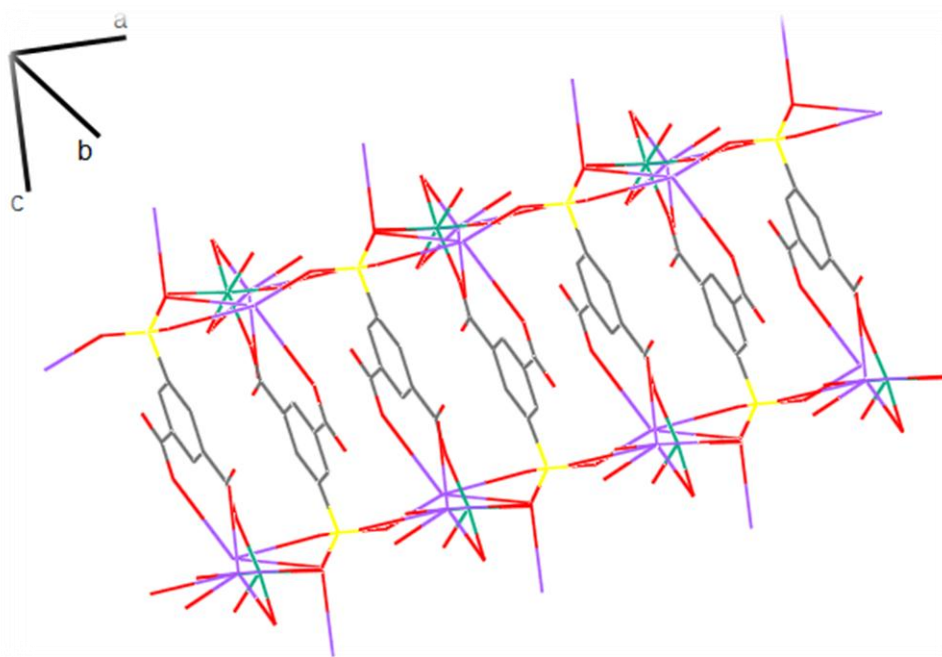
Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

A estabilidade de uma rede cristalina, bem como a maneira como a mesma se expande no espaço tridimensional, são determinadas pelo conjunto de ligações e interações estabelecidas pelos átomos do composto cristalino. A Figura 23 mostra que a coordenação dos grupos carboxilatos ao íon zinco promoveu a extensão da rede ao longo do eixo cristalográfico *b*, formando cadeias unidimensionais. Entre as cadeias formadas no plano *bc* pode-se observar a existência de interações do tipo $\pi \cdots \pi$ entre os anéis aromáticos do ligante (Figura 24), com uma distância média de 3,676 Å. Este valor indica que esta interação é relevante para o empacotamento cristalino (BRAGA; MAINI; GREPIONI, 2002; KUBICKI, 2004).

Figura 23 – (a) Extensão da estrutura do *Zn-SIP* ao longo do eixo cristalográfico *b*. (b) Interações *Zn-SIP* ao longo do plano cristalográfico *ac*



(a)



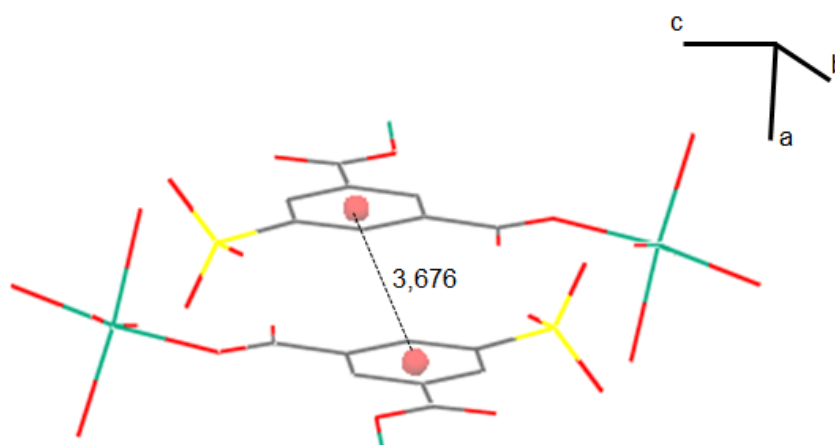
(b)

Nota: Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Código de cor: C – cinza; H – branco; O – vermelho; S – amarelo; K – roxo; Zn – verde.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Figura 24 – Interações Zn-SIP ao longo do eixo cristalográfico *a*.



Nota: Os átomos de H foram omitidos para maior clareza. As esferas vermelhas representam os centroides.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Os principais parâmetros para as distâncias O...O dos grupos carboxilato, sulfonato e moléculas de água envolvidos em ligações de hidrogênio são dados na Tabela 6. Para a construção da rede polimérica do composto *Zn-SIP* considerou-se que as interações de ligação de hidrogênio tiveram um efeito secundário perante as interações K...O. Dois padrões de repetição de ligação de hidrogênio puderam ser identificados, sendo que estes se demonstram importantes na estabilização da rede. A Figura 25 (a) ilustra o padrão $R_1^1(22)$, onde R representa a formação de um padrão de repetição por meio da formação de um anel, o número 1 subscrito, enquanto o número 1 sobrescrito representa o número de receptores de elétrons envolvidos e o número 22 entre parênteses o número de átomos que formam o caminho (ETTER, 1990). O segundo padrão de repetição também se estabelece através da formação de um anel $R_1^1(14)$, o mesmo pode ser visto na Figura 25 (b).

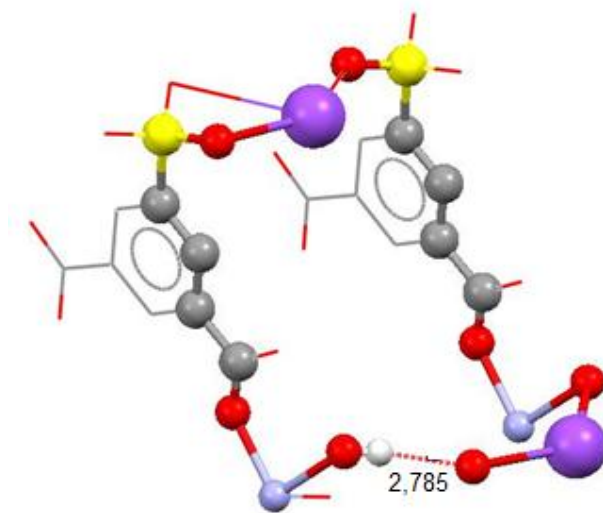
Tabela 6 – Ligações de hidrogênio no composto *Zn-SIP*.

<i>Doador</i>	<i>Receptor</i>	<i>Comprimento / Å</i>
O4—H4A	O11	2,576 (17)
O4—H4B	O2 <i>ix</i>	2,785 (17)
O5—H5A	O3 <i>iv</i>	2,817 (19)
O5—H5B	O7B <i>ix</i>	2,754 (18)
O6—H6A	O1 <i>x</i>	2,760 (2)
O6—H6B	O8B <i>i</i>	2,653 (2)
O7—H7A	O8B <i>x</i>	2,667 (2)

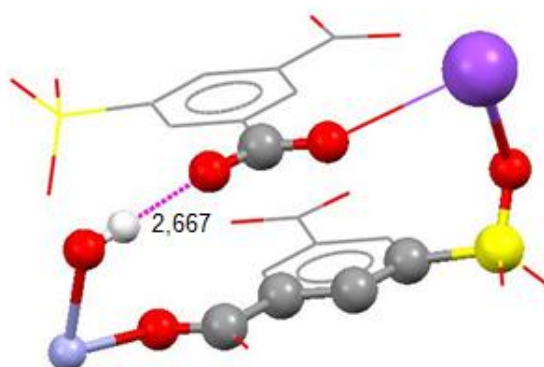
Nota: Códigos de simetria: *i* ($-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$); *iv* ($-x+1, -y, -z$); *ix* ($x-1/2, -y-1/2, z-1/2$) e *x* ($-x, -y, -z$).

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Figura 25 – Ligações de hidrogênio (Å) estabelecidas pelo *Zn-SIP*, em (a) do padrão $R_1^1(22)$ e em (b) para o padrão $R_1^1(14)$



(a)



(b)

Nota: Alguns átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Código de cor: C – cinza; H – branco; O – vermelho; S – amarelo; K – lilás; Zn – azul.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

4.1.4 Análise Topológica

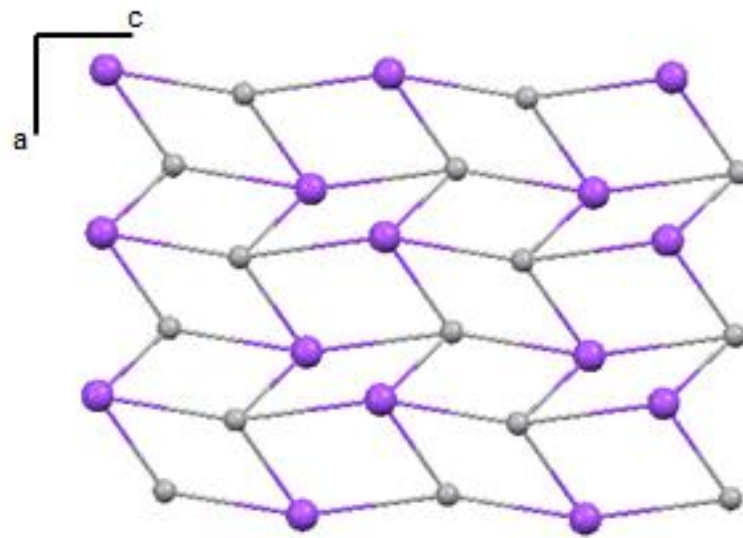
Uma ferramenta importante para a compreensão da estabilidade de polímeros de coordenação é a análise topológica realizada com a simplificação da estrutura cristalina, o que permite uma visão mais ampla de como os átomos estão organizados (O'KEEFFE et al., 2008). A análise topológica também pode ser usada para tentar prever as funcionalidades de materiais cristalinos de acordo com sua arquitetura.

Para a realização da análise topológica bem como para a simplificação da rede utilizou-se o pacote de programas Topos 4.0 (VLADISLAV A. BLATOV, 2016). O emprego do mesmo foi fundamental para que se pudesse determinar a influência dos íons potássio na topologia do composto *Zn-SIP*, uma vez que os mesmos possuem uma esfera de coordenação ampla, estabelecendo interações complexas com os átomos de oxigênio.

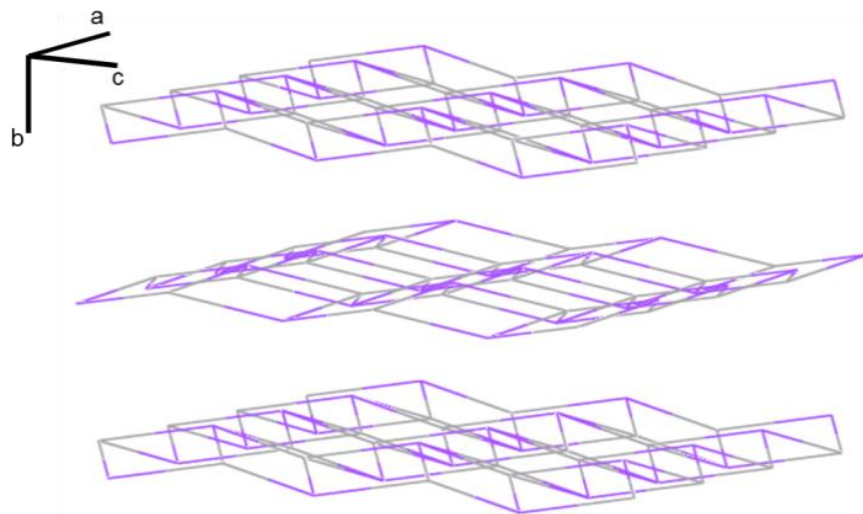
Para a simplificação da rede, os íons potássio e o ligante *SIP* foram considerados vértices enquanto os íons zinco foram considerados como conectores. As moléculas de água não foram consideradas na simplificação, pois formam um sistema complexo e difuso de ligações de hidrogênio que não interfere na dimensionalidade da rede.

A análise topológica indica que as interações entre os íons potássio e os átomos de oxigênio do ligante *SIP* formam uma rede bidimensional (2D) no plano *ac*, Figura 26 (a). Esta rede é uninodal 4-conectada e pode ser descrita com um símbolo de ponto ($4^4 \cdot 6^2$). A rede possui simetria P4mm. Esta rede é depositada no banco de dados RCSR (Reticular Chemistry Structure Resource) (O'KEEFFE et al., 2008) como uma rede plana tetragonal do tipo *sql/Shubnichov*.

As camadas formadas pelas redes planas, Figura 26 (b), são ligadas por meio das ligações coordenadas estabelecidas entre os átomos de oxigênio do ligante *SIP* e os íons zinco, formando assim uma rede tridimensional (3D), como mostrado na Figura 27. Esta rede é binodal (4,6)-conectada e pode ser descrita com o símbolo de ponto ($4^4 \cdot 6^{10} \cdot 8$) ($4^4 \cdot 6^2$). Até o presente momento o banco de dados da RCSR não possui este tipo de rede depositada.

Figura 26 – Empacotamento cristalino do composto *Zn-SIP*.

(a)



(b)

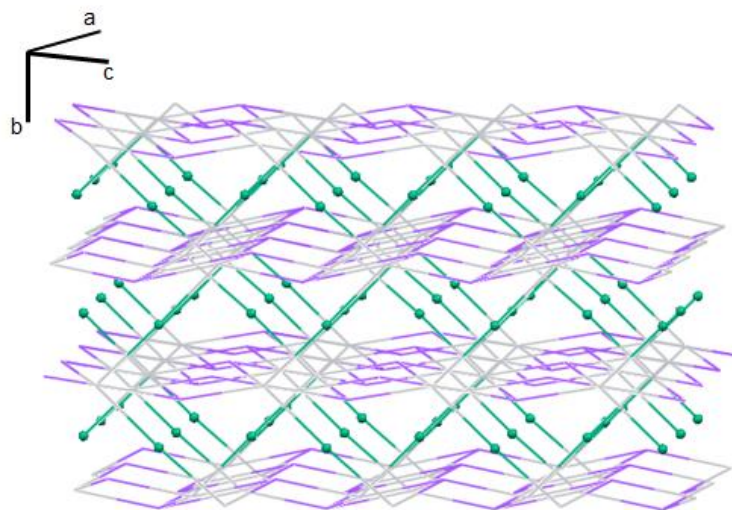
Legenda: (a) Rede tetragonal plana do tipo sql/Shubnichov.

(b) Camadas formadas pelas redes sql/Shubnichov.

Nota: Código de cor: SIP – cinza; K – lilás.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Figura 27 – Extensão das redes planas ao longo do eixo cristalográfico **b**.



Nota: Código de cor: SIP – cinza; K – lilás; Zn – verde.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

4.2 COMPOSTO $\{[Ag(INH)_2][SIP]\}_n$

4.2.1 Análise elementar de C, H e N

A realização da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio permitiu a determinação da fórmula mínima para o composto obtido, $C_{14}H_{12}AgN_3O_8S$. Para cada mol do composto tem-se um mol de Ag^+ , dois mols de *INH* e um mol de *SIP* com o grupo sulfonato desprotonado, garantindo assim a neutralidade do composto. A Tabela 7 apresenta os dados obtidos bem como os valores calculados e os desvios relativos para os percentuais de C, H e N.

Tabela 7 – Análise Elementar de C, H e N para o composto *Ag-SIP*.

	<i>Carbono (%)</i>	<i>Hidrogênio (%)</i>	<i>Nitrogênio (%)</i>
<i>Experimental</i>	34,42	2,49	8,52
<i>Calculado</i>	34,30	2,47	8,57
<i>Desvio Relativo</i>	0,35	0,81	0,59

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

4.2.2 Análises Espectroscópicas

Para a realização das atribuições dos modos vibracionais do composto *Ag-SIP* foi realizada uma comparação do espectro do mesmo com os espectros dos ligantes *INH* e *SIP*. As referências previamente utilizadas para análise do composto *Zn-SIP* foram utilizadas, incluindo-se ainda dois estudos espectroscópicos da isoniazida pura (AKALIN; AKYUZ, 2007; AKYUZ; AKYUZ, 2008). Os espectros na região do infravermelho e Raman, obtidos para o composto *Ag-SIP*, bem como para os ligantes de partida *SIP* e *INH* podem ser vistos nas Figuras 28 e 29, respectivamente.

Analisando os modos vibracionais do espectro na região do infravermelho para o composto produzido, pode-se supor além da presença de *INH*, que a mesma encontra-se coordenada ao sítio metálico. A banda referente ao modo vibracional $\nu(\text{N-H}_2)$ está presente tanto no espectro da *INH* quanto no espectro do *Ag-SIP* em 3112 cm^{-1} para 3177 cm^{-1} , respectivamente. O fato de esta banda sofrer deslocamento para maior número de onda sugere que houve coordenação desse grupo ao sítio metálico. Tal deslocamento pode ser justificado pelo aumento na ordem de ligação do N-H ocorrido quando o átomo de nitrogênio se coordena ao sítio Ag^+ perdendo elétrons. Analisando os espectros obtidos pode-se ainda observar que a banda referente ao modo vibracional $\nu(\text{N-H})$ está presente no espectro da *INH* em 3304 cm^{-1} e 3271 cm^{-1} para o *Ag-SIP*.

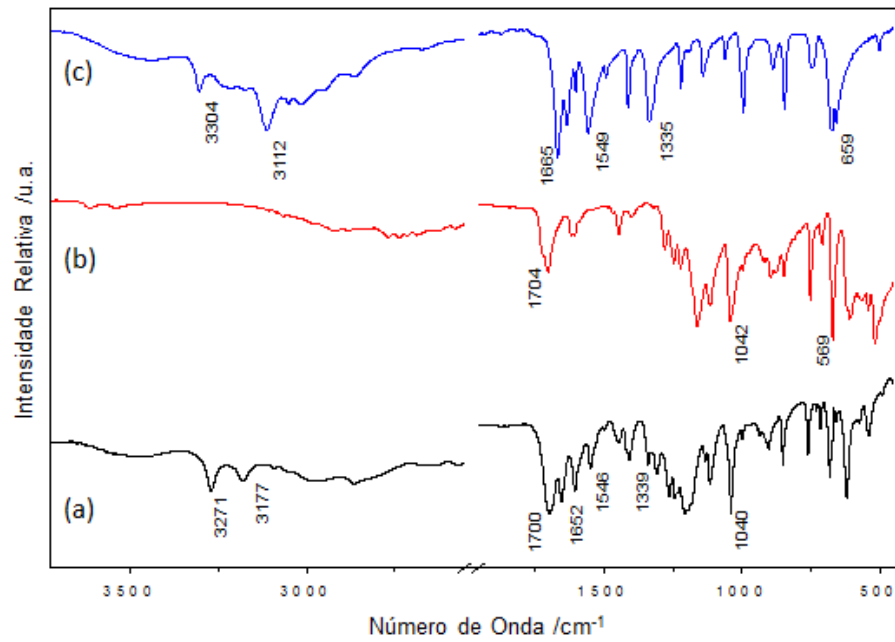
Modos vibracionais referentes ν_{py} e δ_{py} presentes no espectro Raman do ligante *INH* em 1004 cm^{-1} encontra-se deslocada para maior número de onda, 1020 cm^{-1} , no espectro do *Ag-SIP*, o que sugere que o átomo de nitrogênio do anel piridínico também se encontra coordenado ao íon Ag^+ . O deslocamento para maior número de onda dos modos ν_{py} e δ_{py} é justificado pelo aumento do centro de massa do anel piridínico devido à coordenação ao metal. Outros modos vibracionais característicos da *INH* puderam ser atribuídos tanto no espectro Raman quanto no espectro na região do infravermelho, os mesmos estão expostos na Tabela 8.

Modos vibracionais característicos do ligante *SIP* também foram detectados no espectro do composto produzido. Um modo vibracional importante para determinação da presença de tal ligante no *Ag-SIP* é o estiramento do grupo carboxílico ($\nu(\text{COOH})$), que se apresenta como uma banda de absorção forte no espectro na região do infravermelho do ligante isolado em 1704 cm^{-1} e do produto final em 1700 cm^{-1} . No espectro Raman essa banda

ocorre em 1705 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} , respectivamente. Outro modo vibracional importante na detecção da presença de tal ligante é o $\nu(\text{C-S})$, que está presente em 785 cm^{-1} nos espectros Raman do *SIP* e do *Ag-SIP* respectivamente. Bandas referentes aos modos vibracionais de estiramento simétrico dos grupos sulfonato também foram detectadas, a banda referente à $\nu_s(\text{SO}_3)$ foi observada apenas no espectro Raman em 1066 cm^{-1} do *SIP* e em 1061 cm^{-1} para o *Ag-SIP*. Já a banda referente ao modo $\nu(\text{S-O})$ foi detectada em 1042 cm^{-1} no espectro infravermelho do *SIP* e em 1047 cm^{-1} no Raman. Já para o *Ag-SIP* esta banda está presente em 1040 cm^{-1} em ambos os espectros.

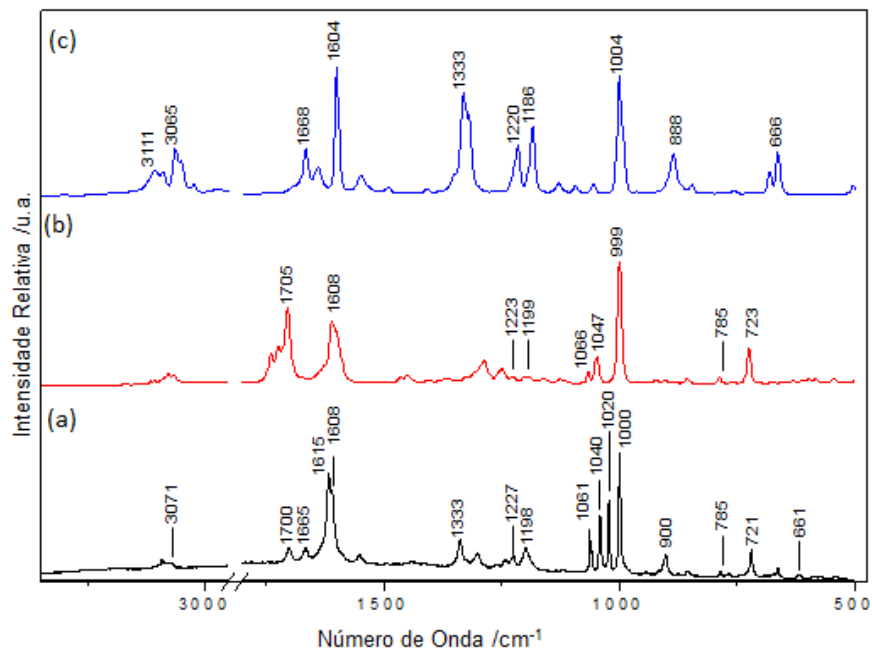
As bandas atribuídas aos modos vibracionais dos grupos funcionais carboxílicos e sulfonato, sofreram pequenos deslocamentos no espectro do composto *Ag-SIP* em relação ao espectro do ligante de partida, não indicando assim a ocorrência de coordenação do mesmo ao sítio metálico. Pôde-se inferir, portanto, que o ligante *SIP* encontra-se como um contra íon na rede cristalina. Posteriormente ambas as sugestões foram confirmadas pelos resultados obtidos pela difração de raios X por monocristal. A Tabela 8 mostra todas as atribuições que foram feitas para os modos vibracionais característicos do ligante *SIP* nos espectros obtidos.

Figura 28 – Espectros na região do infravermelho, (a) *Ag-SIP*, (b) *SIP* e (c) *INH*.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Figura 29 – Espectros Raman, (a) *Ag-SIP*, (b) *SIP* e (c) *INH*.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Tabela 8 – Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para os ligantes *INH*, *SIP* e o composto *Ag-SIP* em cm^{-1} .

<i>INH</i>		<i>SIP</i>		<i>SIP-INH-Ag</i>		<i>Atribuições</i>
<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	
-	-	-	3616 f	-	-	$\nu(\text{O-H})_{\text{ac}}$
-	-	-	3539 f	-	-	$\nu(\text{O-H})_{\text{ac}}$
-	3304 m	-	-	-	3271 m	$\nu(\text{N-H})$
-	-	-	3110 f	-	-	$\nu(\text{C-H})_{\text{anel}}$
3111 f	3112 m	-	-	-	3177 m	$\nu(\text{N-H}_2)$
3065 f	-	3068 f	3067 f	3071 f	-	$\nu(\text{C-H})_{\text{anel}}$
-	3011f	-	2980 f	-	2990 f	$\nu(\text{C-H})_{\text{anel}}$
-	-	1704 m	1705 m	1700 m	1700 F	$\nu(\text{COOH})$
1668 f	1665 F	-	-	1665 m	1652 F	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{inh}}$
-	1634 F	-	-	-	-	$(\text{N-H}_2)_{\text{scissoring}}$
-	-	1608 m	1606 m	1608 F	1606 F	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$
1604 F	-	-	-	1615 F	-	ν_{py} ; $\delta(\text{C-H})$
1555 f	1549 F	-	1468 o	1552 f	1546 m	$\nu(\text{CC/CN})_{\text{py}}$
1493 f	1492 f	-	-	1494 f	1498 f	$\delta(\text{C-H})$; ν_{py} ; $\delta(\text{N-H})$
-	-	1448 m	1446 m	-	1449 f	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$
-	-	1246 f	1250 m	1242 f	1244 m	$\delta(\text{C-H})_{\text{anel}}$
1333 F	1335 F	-	-	1336 m	1339 F	$\delta(\text{C-H})$; ν_{py}
1320 m	1321 o	-	-	1325 o	1324 o	$\text{N-H}_{2\text{rock}}$
-	-	1246 f	1250 m	1242 f	1244 m	$\delta(\text{C-H})_{\text{anel}}$

(Continuação)

<i>INH</i>		<i>SIP</i>		<i>SIP-INH-Ag</i>		<i>Atribuições</i>
<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	
1220 m	1221 F	1223 f	1221 m	1227 f	1231 f	$\delta(\text{C-H})$; ν_{py} ; $\nu_{\text{a}}(\text{SO}_2)$
1186 m	1192 f	1199 f	-	1198 f	1203 F	$\nu\text{N-N}$; $\nu\text{N-X}$; $\delta(\text{C-H})$
-	-	-	1114 F	-	1116 F	$\delta(\text{C-H})_{\text{anel}}$; $\nu(\text{C-S})$
1056 mf	1061 m	1066 f	-	1061 m	-	$\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$; ν_{py} ; δ_{py} ; $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$
994 m	996 F	1047 m	1042 F	1040 F	1041 F	ν_{py} ; δ_{py} ; $\nu(\text{S-O})$
1004 F	-	-	-	1020 F	-	ν_{py}
-	-	999 F	1001f	1000 F	998 f	$\nu(\text{CC})_{\text{respiração do anel}}$
888 m	888 m	-	-	900 m	903 m	$\gamma(\text{C-H})$
848 f	847 F	852 f	847 m	853 f	847 m	γ_{anel}
-	-	785 f	788 f	785 f	-	$\nu(\text{C-S})$
-	-	-	753 F	766 f	759 m	$\delta(\text{CC})_{\text{anel}}$
		723 m	711 m	721 m	716 m	$\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$
681f	673 F	-	-	-	682 F	δ_{py}
666 m	659 F	-	669 F	661	659 f	δ_{py} ; $\delta(\text{C-H})$

Nota: F = forte, m = media, f = fraca, a = antissimétrico, s = simétrico, o = ombro, ν = estiramento da ligação, δ = deformação angular, γ = deformações distintas, $_{\text{anel}}$ = anel benzênico, $_{\text{py}}$ = anel piridínico, $_{\text{inh}}$ = isoniazida.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

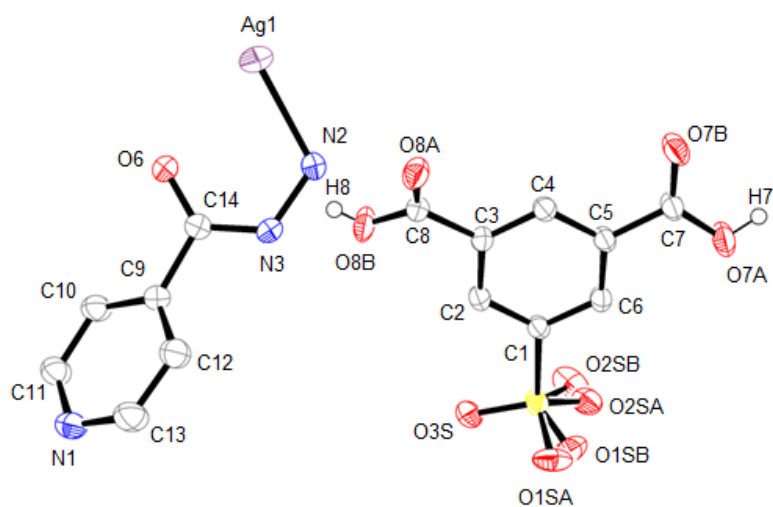
4.2.3 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X por monocristal para o composto **Ag-SIP** revelou que o mesmo cristalizou-se no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. A unidade assimétrica do mesmo é formada por uma molécula de **INH**, uma de **SIP** e um íon Ag^+ , como pode ser visto na Figura 30. Os dados cristalográficos para o **Ag-SIP** estão expostos na Tabela 9. A resolução estrutural foi realizada obtendo-se parâmetros estatísticos satisfatórios, sendo o $R = 2,9 \%$, $wR = 7,4 \%$ e $S = 1,06$.

O composto apresenta um átomo de Ag coordenado a dois átomos de nitrogênio de ligantes **INH** (N1– Ag1 – N2) distintos, cujas distâncias das ligações são de 2,1707 (18) Å para Ag – N1 e 2,2232 (17) Å para Ag – N2. Confirmou-se assim que as proposições em relação ao modo de coordenação da Ag, realizadas através da análise espectroscópica, estavam corretas. O ângulo formado entre N1– Ag1 – N2 é de 170,88° (6), o que revela que a geometria linear apresenta-se levemente distorcida.

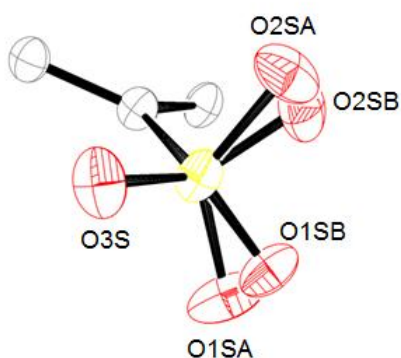
Observa-se ainda que dois átomos de oxigênio do grupo sulfonato do ligante **SIP** (O1S e O2S) apresentam uma desordem posicional, fazendo com que existam dois sítios de ocupação com orientações distintas (Figura 31). Deste modo esta parte da molécula do ligante apresenta duas orientações cristalográficas independentes em células unitárias distintas com proporções 68:32, respectivamente. Após o tratamento da desordem percebeu-se que os átomos O1SB estabelecem uma interação com o sítio metálico ($Ag \cdots O1SB$), que pode ser vista na Figura 32. A distância da interação é de 2,681 Å, a qual é muito elevada para ser considerada uma ligação coordenada. O grupo sulfonato encontra-se desprotonado apresentando distâncias S – O de aproximadamente 1,50(2) Å e ângulos médios para C-S-O e O-S-O de 104,5(3)° e 112,9(5)°, respectivamente, revelando assim boa concordância com os resultados espectroscópicos. A análise estrutural também confirmou que os grupos carboxilatos do ligante **SIP** estão protonados, apresentando distâncias médias C – OH de 1,29(2) Å. Desta forma, a proporção de 1:1:1 de **Ag:INH:SIP** garante a neutralidade do sólido.

Figura 30 – Unidade assimétrica do composto *Ag-SIP*.



Nota: Alguns átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.
Os elipsoides foram desenhados com 50 % de probabilidade.
Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Figura 31 – Grupo sulfonato com átomos desordenados do composto *Ag-SIP*.

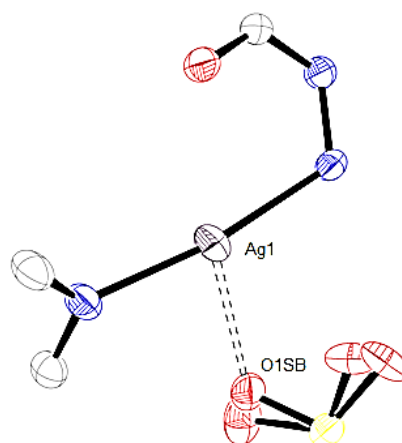


Nota: Os elipsoides foram desenhados com 50 % de probabilidade
Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Tabela 9 – Dados cristalográficos do composto *Ag-SIP*.

Fórmula molecular	$C_{14}H_{12}AgN_3O_8S$
Massa molar / $g\ mol^{-1}$	490,20
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	8,9260 (2)
$b / \text{Å}$	16,5452 (3)
$c / \text{Å}$	11,3418 (2)
$\alpha = \gamma / ^\circ$	90,00
$\beta / ^\circ$	92,346 (2)
$V / \text{Å}^3$	1340,73 (3)
Z	4
Tamanho do cristal / mm	$0,56 \times 0,33 \times 0,23$
λ (MoK α) / Å	0,71073
Número de reflexões medidas / únicas	44772 / 4489
Número de reflexões observadas [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	3916
Número de parâmetros refinados	278
R_{int}/R (F_o)	0,038/0,0290
WR (F_o^2)	0,0740
S	1,06

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

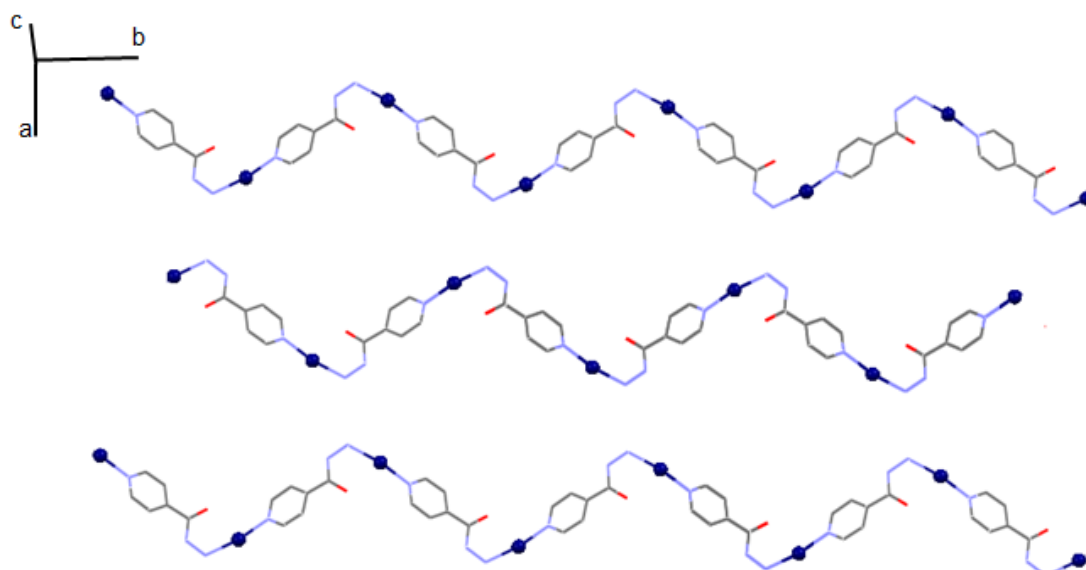
Figura 32 – Interação do *SIP* com a Ag no composto *Ag-SIP*.

Nota: Os elipsóides foram desenhados com 50 % de probabilidade.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

A coordenação dos átomos de nitrogênio provenientes de dois ligantes *INH* ao sítio metálico promoveu a formação de uma rede unidimensional (1D) em *zigue-zague* ao longo do eixo cristalográfico *b* que pode ser vista na Figura 33. A estabilidade das moléculas do ligante *SIP* na rede se dá devido às ligações de hidrogênio que as mesmas estabelecem, tanto com a *INH* quanto entre duas moléculas do *SIP*. Os parâmetros das ligações de hidrogênio para o composto *Ag-SIP* estão expostos na Tabela 10. As ligações entre os átomos N2 – O5Bi e N3 – O3iii estabelecem um caminho infinito ao longo da rede, que pode ser representado pela topologia $C_2^2(11)$, Figura 34 (*a*). Onde C representa a formação de um padrão de repetição por meio da formação de um caminho infinito, o número 2 subscrito representa o número de doadores de elétrons envolvidos, o número 2 sobrescrito representa o número de receptores de elétrons envolvidos na ligação e o número 11 entre parênteses o número de átomos que formam o caminho (ETTER, 1990). Analisando as ligações de hidrogênio pode-se detectar a presença de caminhos finitos, $D_3^3(17)$, gerados pelas ligações entre os átomos N3 – O3 e O4B – O4A, Figura 34 (*b*). A formação de um padrão de repetição por meio da formação de um caminho finito é representada pela letra D. Um terceiro padrão estabelecido por ligações de hidrogênio se dá pela formação de um anel (R) envolvendo as ligações O5B – O1 e N2 – O5B, Figura 34 (*c*), que pode ser representado pela topologia $R_4^4(18)$.

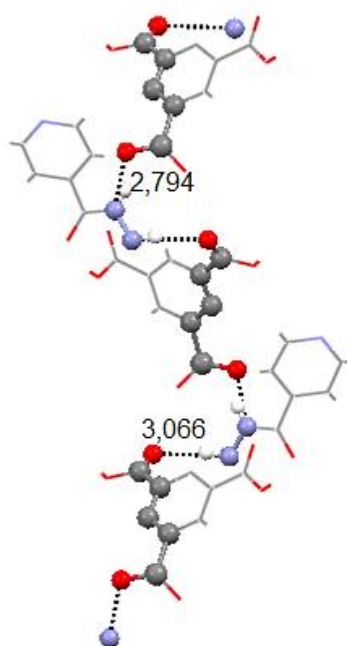
Figura 33 – Empacotamento ao longo do eixo cristalográfico *b*.



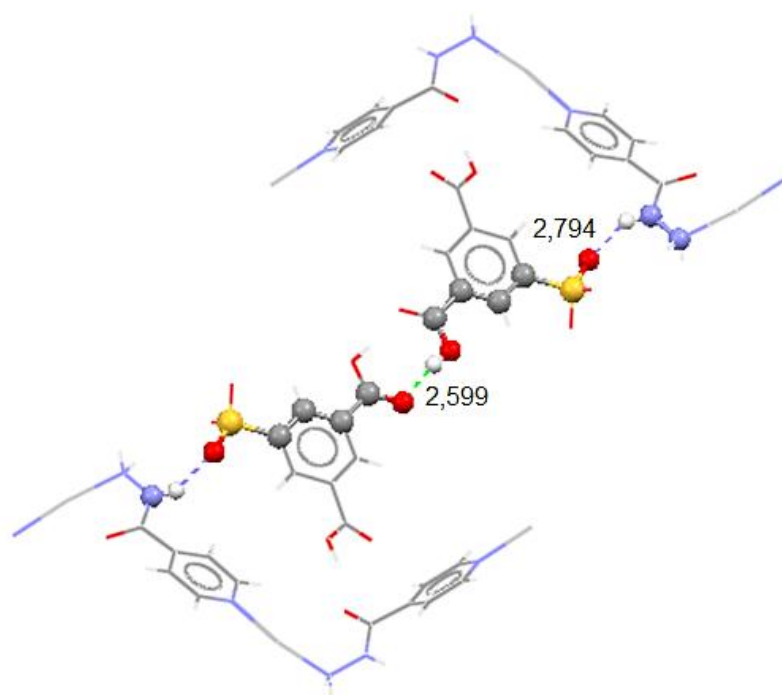
Nota: As moléculas do *SIP* e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Código de cor: C – cinza escuro; O – vermelho; Ag – cinza claro.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2017.

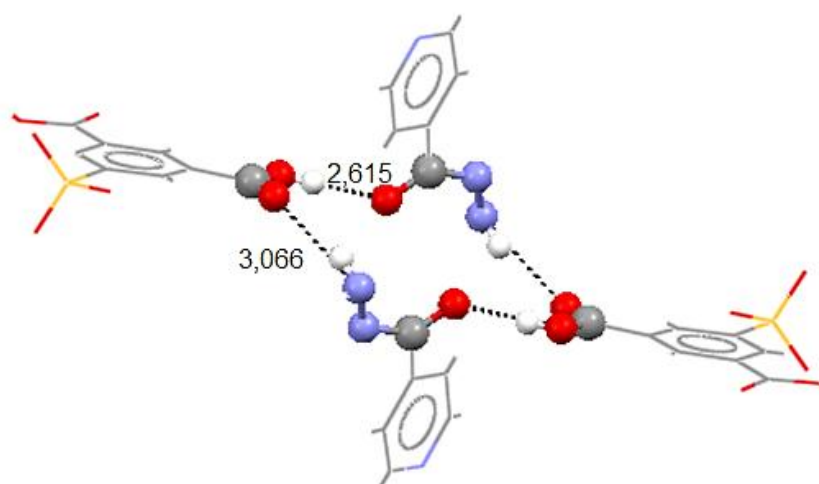
Figura 34 – Ligações de hidrogênio em Å estabelecidas pelo *Ag-SIP* em (a) do padrão $C_2^2(11)$, em (b) para o padrão $D_3^3(17)$ e em (c) para o padrão $R_4^4(18)$.



(a)



(b)



(c)

Nota: Código de cor: C – cinza; H – branco; O – vermelho, S – amarelo; Ag - azul escuro.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017

Tabela 10 – Ligações de hidrogênio no composto *Ag-SIP*.

<i>Doador</i>	<i>Receptor</i>	<i>Comprimento / Å</i>
N3—H3A	O3S _{iv}	2,794 (2)
N2—H1N	O8A _i	3,056 (2)
N2—H2N	O8A _{iii}	3,066 (2)
O7B—H7	O7A _v	2,599 (2)
O8B—H8	O1	2,617 (2)

Código de simetria: *i* (-x+1, y+1/2, -z+1/2); *iii* (x+1, -y-1/2, z-3/2); *iv* (x+1, y, z) e *v* (-x+1, -y, -z).

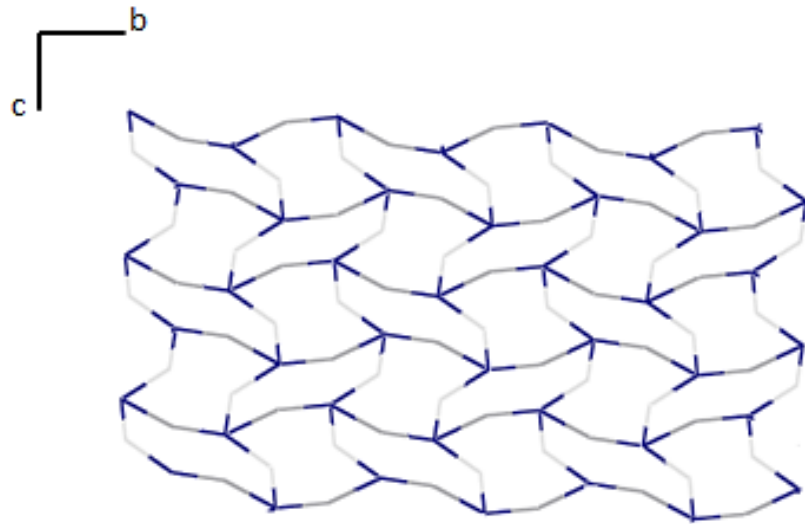
Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

4.2.4 Análise Topológica

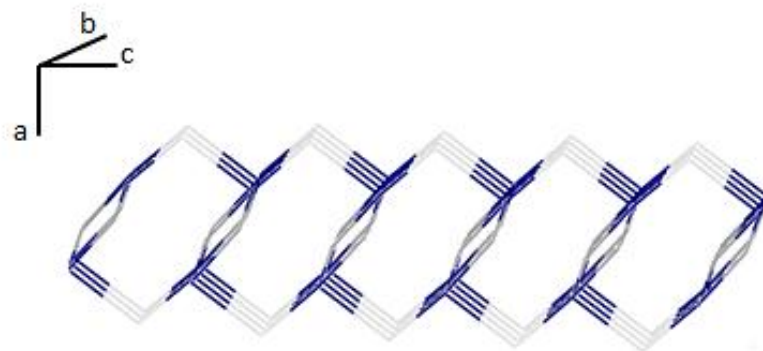
O programa Topos 4.0 foi empregado para a realização da análise topológica bem como para a simplificação da rede do composto *Ag-SIP*. Para a simplificação da rede os íons de prata foram considerados como átomos centrais, atuando assim como os vértices da rede cristalina. Já os ligantes *INH* e *SIP* foram considerados conectores, atuando, portanto na conexão entre os vértices da rede cristalina.

A análise topológica indica que as interações entre os íons de prata e os ligantes *INH* e *SIP* formam uma rede bidimensional (2D) no plano *bc*, Figura 35 (a). Esta rede é uninodal 4-conectada e pode ser descrita com um símbolo de ponto (4⁴.6²). A rede possui simetria P4mm. Esta rede é depositada no banco de dados RCSR (Reticular Chemistry Structure Resource) como uma rede plana tetragonal do tipo **sql**.

Figura 35 – Rede plana tetragonal do tipo **sql**: (a) visão ao longo do plano **bc** e (b) visão na direção do eixo **c**.



(a)



(b)

Código de cores: Ag – azul; *INH* – cinza claro; *SIP* – cinza escuro.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2017

4.3 COMPOSTO $[Zn(INH)_2(H_2O)_2][1,5-NDS] \cdot H_2O$

4.3.1 Análise Elementar de C, H e N.

A análise elementar realizada para determinar o percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio no composto **Zn-NDS** gerou resultados que estão em bom acordo com a fórmula mínima proposta $C_{22}H_{28}N_6O_{12}S_2Zn$. A Tabela 11 mostra os percentuais de C, H e N experimentais, calculados e os desvios relativos. A fórmula mínima proposta sugere que, para um mol de composto tem-se um mol de Zn^{2+} , dois mols **INH**, três mols de H_2O e um mol do ligante **1,5-NDS** totalmente desprotonado, garantindo assim a neutralidade do composto.

Tabela 11 – Análise Elementar de C, H e N para o composto **Zn-NDS**.

	<i>Carbono (%)</i>	<i>Hidrogênio (%)</i>	<i>Nitrogênio (%)</i>
<i>Experimental</i>	37,49	3,99	11,88
<i>Calculado</i>	37,86	4,04	12,04
<i>Erro</i>	0,98	1,24	1,33

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

4.3.2 Análises Espectroscópicas

Espectros na região do infravermelho (Figura 36) e Raman (Figura 37) foram obtidos para os ligantes de partida e para o composto produzido. Para a realização das tentativas de atribuição dos modos vibracionais do composto **Zn-NDS** foi realizada uma comparação dos espectros do mesmo com os espectros dos ligantes **INH** e **1,5-NDS**. Trabalhos de compostos contendo os ligantes empregados foram utilizados para auxiliar na análise dos espectros obtidos para o **Zn-NDS**. As referências previamente utilizadas para análise dos modos vibracionais da **INH** (AKALIN; AKYUZ, 2007; AKYUZ; AKYUZ, 2008) e do grupo sulfonato foram novamente empregadas. Um estudo teórico prático para um composto de estrutura similar à do ácido 1,5-naftalenodissulfônico também foi utilizado (SNEHALATHA et al., 2008).

Analisando os modos vibracionais do espectro na região do infravermelho para o composto **Zn-NDS**, pode-se inferir que **INH** está presente na estrutura cristalina. A banda referente ao modo vibracional $\nu(N-H_2)$ está presente no espectro da **INH** e no espectro do **Zn-**

NDS em 3112 cm^{-1} para 3206 cm^{-1} , respectivamente. O fato de esta banda sofrer deslocamento para maior número de onda sugere que houve coordenação ao sítio metálico através do átomo de nitrogênio. Tal deslocamento pode ser justificado pelo aumento na ordem de ligação do N–H ocorrido quando o átomo de nitrogênio se coordena ao sítio Zn^{2+} perdendo elétrons. Analisando os espectros obtidos pode-se ainda observar que a banda referente ao modo vibracional $\nu(\text{N–H})$ está presente no espectro da *INH* em 3304 cm^{-1} e 3245 cm^{-1} para o *Zn-NDS*. O deslocamento para menores números de onda pode ser justificado devido à coordenação da *INH* ao íon zinco.

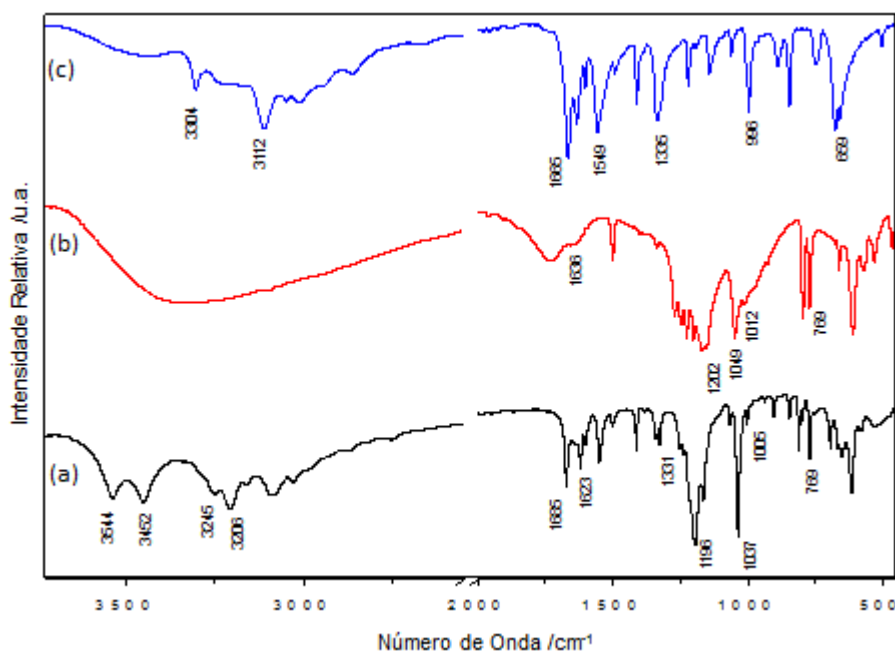
Os espectros na região do infravermelho e Raman da *INH* apresentam uma banda em 1665 e 1668 cm^{-1} , respectivamente, que pode ser atribuída ao modo $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{inh}}$. Esta banda apresenta-se deslocada para maior número de onda, 1685 e 1675 cm^{-1} , nos espectros, infravermelho e Raman, do *Zn-NDS*. Este deslocamento sugere uma possível coordenação ao sítio metálico também pelo átomo de oxigênio do grupamento amida.

A banda referente aos modos vibracionais ν_{py} e δ_{py} está presente nos espectros na região do infravermelho e Raman do ligante *INH* em 996 e 1004 cm^{-1} . Para o composto *Zn-NDS* este modo se encontra em 1005 e 1004 cm^{-1} , nos espectros do infravermelho e Raman, respectivamente. O modo vibracional $\gamma(\text{C–H})$, característico da *INH*, está presente também no espectro Raman do *Zn-NDS* em 902 cm^{-1} , sendo que para a *INH* o mesmo aparece em 888 cm^{-1} . Outros modos vibracionais característicos da *INH* puderam ser atribuídos tanto no espectro Raman quanto no espectro na região do infravermelho, os mesmos estão expostos na Tabela 12.

Modos vibracionais característicos do ligante *1,5-NDS* também foram detectados no espectro do composto produzido. Um modo vibracional importante para determinação da presença de tal ligante no *Zn-NDS* é o ν_{naf} que está presente em 1636 cm^{-1} . O modo vibracional referente à $\nu_s(\text{SO}_3)$ e δ_{naf} , também foi detectado em 1047 cm^{-1} e 1037 cm^{-1} nos espectros na região do infravermelho do *1,5-NDS* e do *Zn-NDS*, respectivamente. Outro modo vibracional importante na detecção da presença de tal ligante é o $\nu(\text{C–S})$, que está presente em 769 cm^{-1} nos espectros infravermelho do *1,5-NDS* e do *Zn-NDS* respectivamente. Foi possível atribuir também bandas referentes ao modo vibracional γ_{naf} , a mesma está presente nos espectros infravermelho e Raman em 529 e 535 cm^{-1} , para o *1,5-NDS* e, 535 e 532 cm^{-1} , para o *Zn-NDS*, respectivamente.

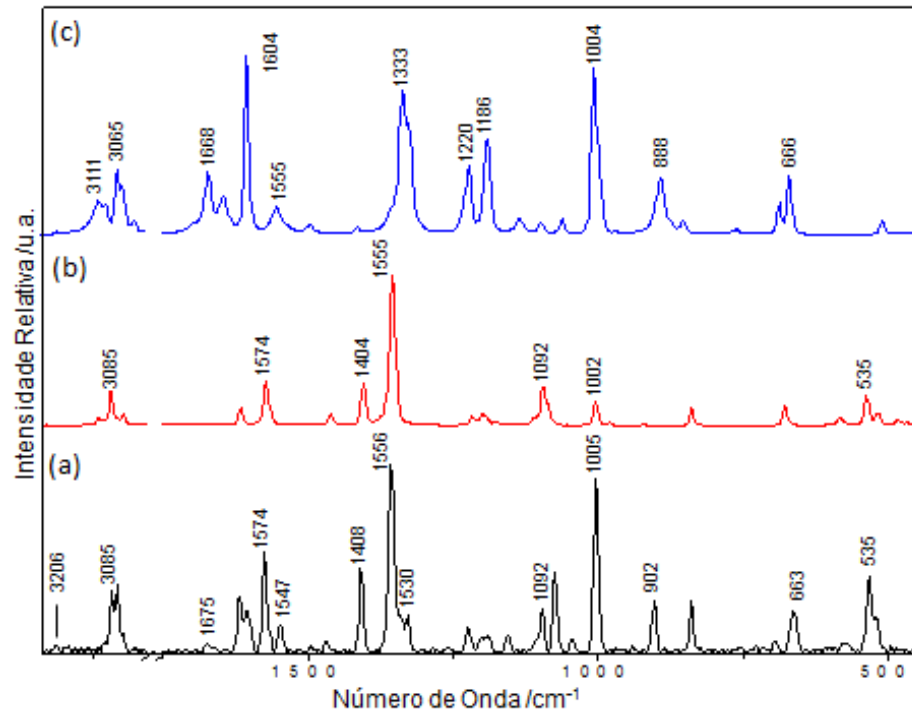
As atribuições realizadas para o grupo funcional sulfonato, sofreram pequenos deslocamentos no espectro do composto *Zn-NDS* em relação ao espectro do ligante de partida *1,5-NDS*, não indicando assim a ocorrência de coordenação do mesmo ao sítio metálico. Pôde-se inferir, portanto, que o ligante *1,5-NDS* encontra-se como um contra íon na rede cristalina. Posteriormente ambas as sugestões foram confirmadas pelos resultados obtidos por difração de raios X por monocristal. A Tabela 12 mostra todas as atribuições que foram feitas para os modos vibracionais característicos do ligante *1,5-NDS* nos espectros obtidos.

Figura 36 – Espectro na região do infravermelho em (a) do composto *Zn-NDS*, em (b) do ligante *1,5-NDS* e em (c) do *INH*.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Figura 37 – Espectros Raman, (a) *Zn-NDS*, (b) *1,5-NDS* e (c) do *INH*.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Tabela 12– Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para os ligantes *INH*, *1,5-NDS* e o composto *Zn-NDS* em cm^{-1} .

<i>INH</i>		<i>1,5-NDS</i>		<i>Zn-NDS</i>		<i>Atribuições</i>
<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	
-	-		3700 – 2885		3544, 3452	$\nu(\text{O-H})$
-	3304 m	-	-	-	3245 f	$\nu(\text{N-H})$
3111 f	3112 m	-	-	3206 f	3206 m	$\nu(\text{N-H}_2)$
3065 f	-	3085 f	3090 o	3085 m	3090 m	$\nu(\text{C-H})_{\text{py}}$; $\nu(\text{C-H})_{\text{anel}}$
-	3011f	-	-	-	3028 f	$\nu(\text{C-H})_{\text{py}}$
1668 m	1665 F	-	-	1675 f	1685 F	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{inh}}$
1644 f	1640 F	-	-	1619 m	1623 F	$(\text{N-H}_2)_{\text{scissoring}}$
-	-	1616 f	1627 m	1619 m	1636 o	ν_{naf}
1604 F	1600 m	-	-	1606 m	1612 f	ν_{py}
-	-	1574 m	-	1575 m	-	ν_{naf}
1555 f	1554 F	-	-	1547 f	1550 F	$\nu(\text{CC/CN})_{\text{py}}$
-	-	-	1504 F	-	1500 f	ν_{naf}
1404 f	1414 F	1404 m	-	1408 F	1414 F	ν_{py} ; $\nu(\text{S}=\text{O})$
-	-	1355 F	1338 f	1356 F	1334 m	$\delta(\text{C-H})_{\text{naf}}$
1333 F	1335 F	-	-	1330 m	1331 m	ν_{py}
1217 m	1221 F	1215 f	1227 F	1224 f	-	$\delta(\text{C-H})$; ν_{py} ; $\nu_{\text{a}}(\text{SO}_2)$
1186 m	1192 f	1198 f	1202 F	1200 f	1196 F	$\nu(\text{N-N})$; $\delta(\text{C-H})_{\text{naf}}$; $\nu_{\text{a}}(\text{SO}_3)$
-	-	1174 f	1169 F	-	1162 F	$\delta(\text{C-H})_{\text{nef}}$

(Continuação)

<i>INH</i>		<i>1,5-NDS</i>		<i>Zn-NDS</i>		<i>Atribuições</i>
<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	
-	-	-	1153 F	1155 f	1167 F	ν_{nef}
-	-	1092	-	1096	-	$\nu_a(\text{SO}_3)$; δ_{naf}
1058 m	1061 m	-	-	-	1066 f	$\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$; ν_{py} ; δ_{py}
-	-	-	1047 F	-	1037 F	$\nu_s(\text{SO}_3)$; δ_{naf}
1004 m	996 F	1002 f	1012 F	1004 F	1005 f	ν_{py} ; δ_{py} ; $\nu(\text{S-O})$
888 m	888 m	-	-	902 m	902 f	$\gamma(\text{C-H})$
853 f	845 F	838 f	-	838 m	845 f	$\gamma(\text{C-H})_{\text{inh}}$; γ_{naf}
-	-	-	769 F	-	769 F	$\nu(\text{C-S})$
666 f	667 m	678 m	663 m	663 f	652 m	$\nu_a(\text{SO}_3)$; δ_{naf} ; δ_{py} ; $\delta(\text{C-H})$
-	-	535 f	529 m	532 m	535 f	γ_{naf}

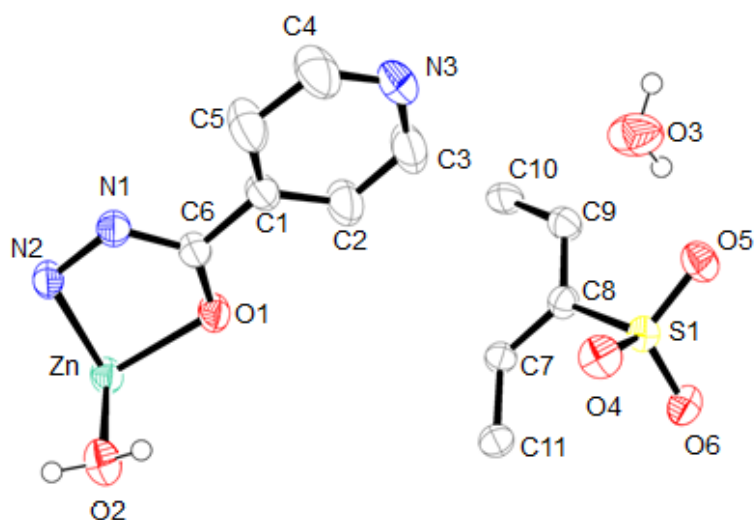
Nota: F = forte, m = média, f = fraca, a = antissimétrico, s = simétrico, o = ombro, ν = estiramento da ligação, δ = deformação angular, γ = deformações distintas, pyr = anel piridínico, naf = naftaleno.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

4.3.3 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X por monocristal para o composto **Zn-NDS** revelou que o mesmo cristalizou-se no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/n$, a unidade assimétrica é composta por uma molécula de **INH**, um íon Zn^{2+} , duas moléculas de água e $\frac{1}{2}$ molécula do ligante **1,5-NDS** como pode ser visto na Figura 38. Os dados cristalográficos para o **Zn-NDS** estão expostos na Tabela 13. A resolução estrutural foi realizada obtendo-se parâmetros estatísticos satisfatórios, sendo o $R = 3,2 \%$, $wR = 8,1 \%$ e $S = 1,07$.

Figura 38 – Unidade assimétrica do composto **Zn-NDS**.



Nota: Alguns átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

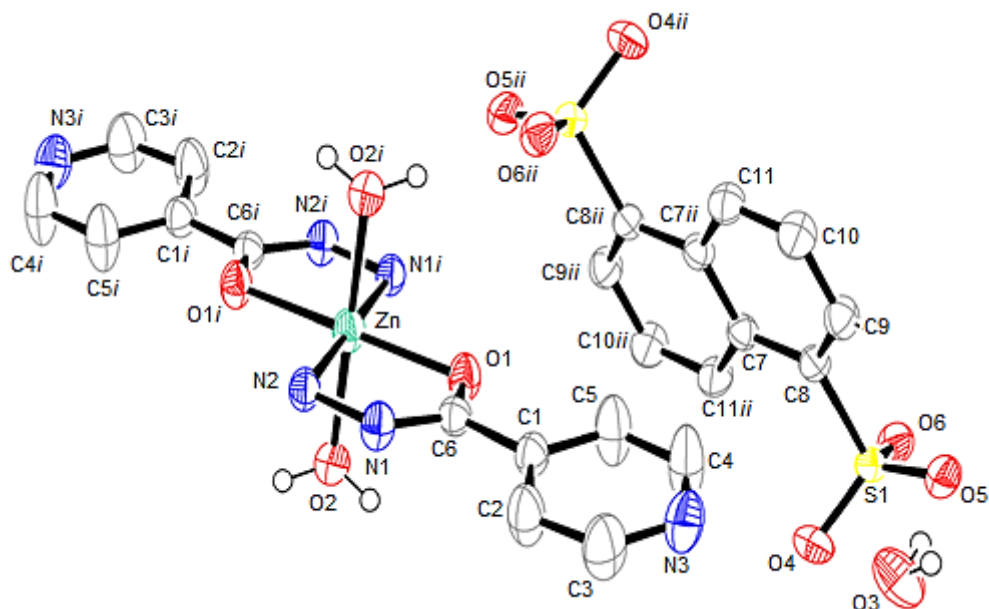
Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Tabela 13 – Dados cristalográficos do composto *Zn-NDS*.

Fórmula molecular	$C_{22}H_{28}N_6O_{12}S_2Zn$
Massa molar / $g\ mol^{-1}$	697,99
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	12,1204 (2)
$b / \text{Å}$	7,8432 (2)
$c / \text{Å}$	15,1627 (3)
$\alpha = \gamma / ^\circ$	90,00
$\beta / ^\circ$	91,199 (2)
$V / \text{Å}^3$	1441,09 (5)
Z	2
Tamanho do cristal / mm	$0,22 \times 0,15 \times 0,12$
$\lambda (MoK\alpha) / \text{Å}$	0,71073
Número de reflexões medidas / únicas	42953/3909
Número de reflexões observadas	3329
$[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$	
Número de parâmetros refinados	278
$R_{int}/R (F_o)$	0,0380/0,0320
WR (F_o^2)	0,0810
S	1,07

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

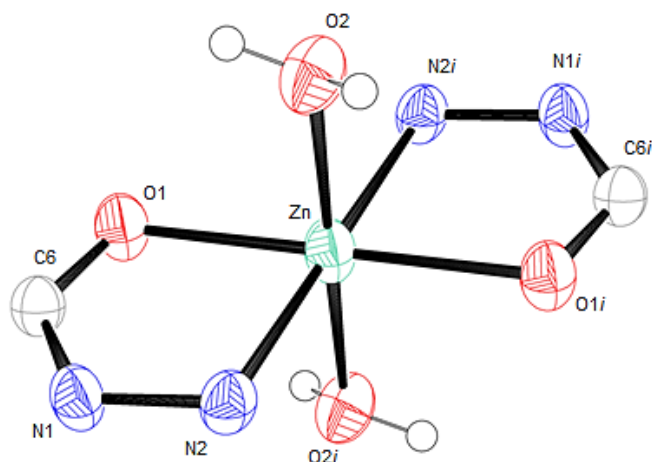
A estrutura molecular do composto *Zn-NDS* pode ser vista na Figura 39, onde a mesma é obtida através da aplicação da operação de simetria do eixo de rotação 2_1 . A Figura 39 mostra que o íon de Zn está coordenado a duas moléculas do ligante *INH* e duas moléculas de H_2O , enquanto o ligante *1,5-NDS* apresenta-se como contra íon. Pode-se observar ainda a presença de uma molécula de H_2O na rede cristalina. Estes dados revelam, portanto, que a fórmula mínima proposta por análise elementar está em acordo com a estrutura cristalina obtida.

Figura 39 – Estrutura molecular do composto *Zn-NDS*.

Nota: Alguns átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Código de simetria: *i* $(-x+1/2, y-1/2, -z+1/2)$; *ii* $(-x+1/2, y+1/2, -z+1/2)$.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

A Figura 40 mostra a esfera de coordenação do átomo de Zn, que se apresenta em geometria octaédrica ligeiramente distorcida, onde nas posições equatoriais o metal está coordenado de modo quelato a um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio de dois ligantes *INH* independentes. As posições axiais são ocupadas por dois átomos de oxigênio provenientes de moléculas de água coordenadas. Os valores para as distâncias metal-oxigênio estão apresentados na Tabela 14. Confirmou-se assim que as proposições em relação aos grupos funcionais que se coordenaram ao íon Zn^{2+} , realizadas através da análise espectroscópica, estavam corretas.

Figura 40 – Esfera de coordenação do íon zinco no composto *Zn-NDS*.

Nota: Alguns átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Tabela 14 – Comprimentos de ligação envolvidos no ambiente de coordenação do átomo Zn.

<i>Ligação</i>	<i>Comprimento / Å</i>
Zn1—O1	2,1158 (12)
Zn1—O2	2,1406 (13)
Zn1—N2	2,0878 (13)

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

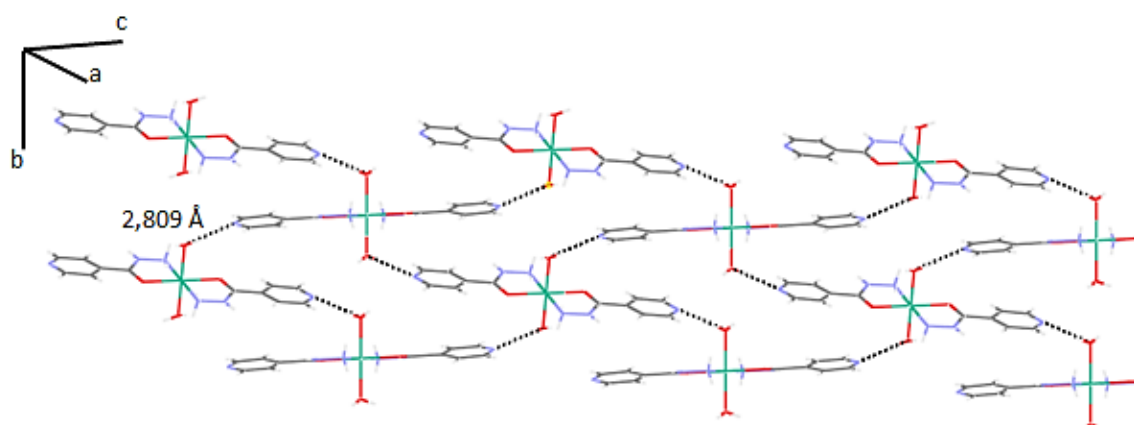
O composto *Zn-NDS* estende-se tridimensionalmente através do estabelecimento de ligações de hidrogênio. A tabela 15 mostra os parâmetros das ligações de hidrogênio, que variam de 2,223 - 2,984 Å, indicando, que as mesmas variam de ligações fortes a moderadas (STEINER, 2002). A Figura 41 mostra que o composto estende-se ao longo do eixo cristalográfico *b* através de ligações de hidrogênio estabelecidas entre átomos de nitrogênio do anel piridínico e hidrogênio de moléculas de água coordenadas (O2—H12 ... N3i). A extensão ao longo do plano cristalográfico *ac* se dá por meio de quatro ligações de hidrogênio estabelecidas entre a *INH*, *1,5-NDS* e a molécula de água de rede, Figura 41.

Tabela 15– Ligações de hidrogênio no composto *Zn-NDS*.

<i>Doador</i>	<i>Receptor</i>	<i>Comprimento / Å</i>
N1—H1	O1S $_{ii}$	2,766 (2)
O2—H12	N3 $_{i}$	2,809 (2)
N2—N7	O3 $_{ii}$	2,823 (2)
O3—H14	O3S	2,833 (2)
O2—H8	O2S $_{iii}$	2,886 (2)
O3—H3O1	O2S $_{vi}$	2,904 (2)
N2—H6	O3S $_{iii}$	2,984 (2)

Código de simetria: i ($-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$); ii ($-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$); iii ($x-1, y, z$); vi ($-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$).

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

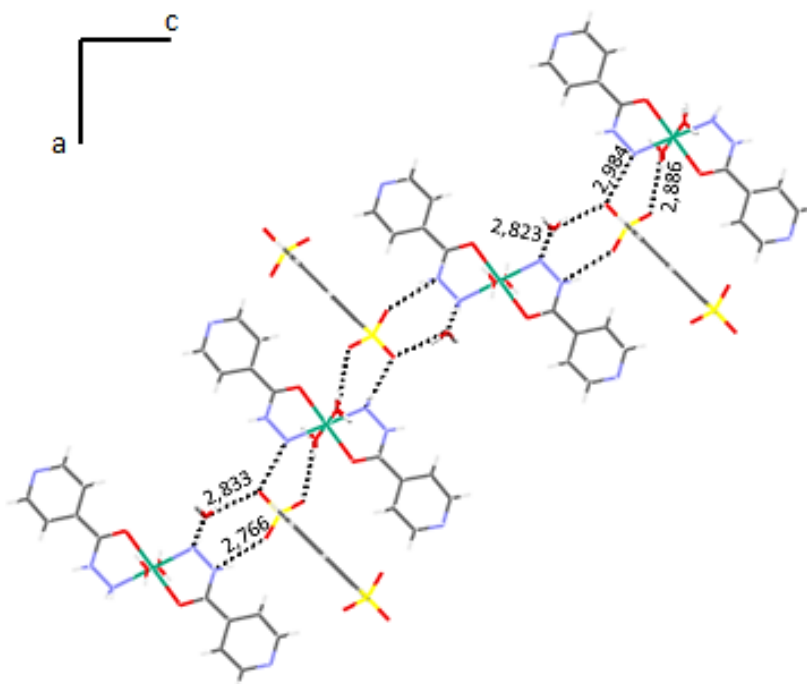
Figura 41 – Empacotamento cristalino ao longo do eixo cristalográfico *b*.

Nota: As moléculas do *1,5-NDS* foram omitidas para maior clareza.

Código de cor: C – cinza; N – azul; O – vermelho; H – branco; Zn – verde.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Figura 42 – Empacotamento ao longo do plano cristalográfico *ac*.

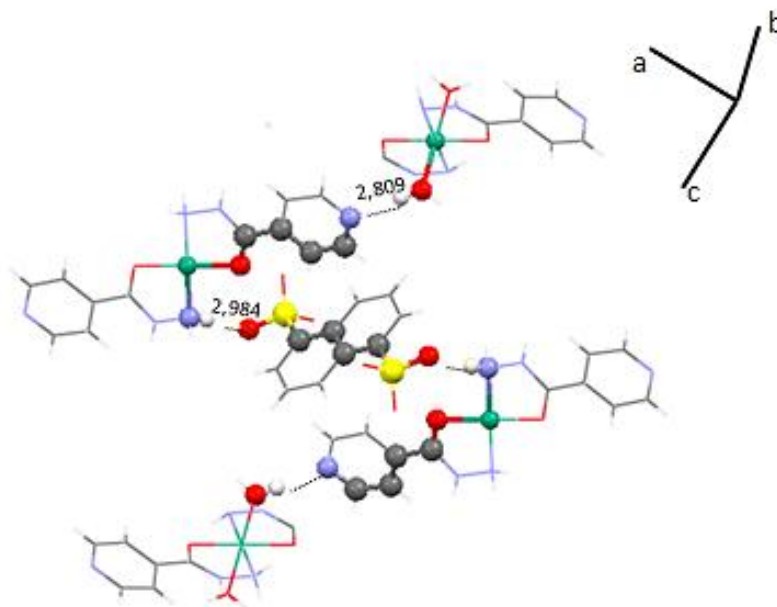


Código de cor: C – cinza; N – azul; O – vermelho; H – branco; Zn – verde.

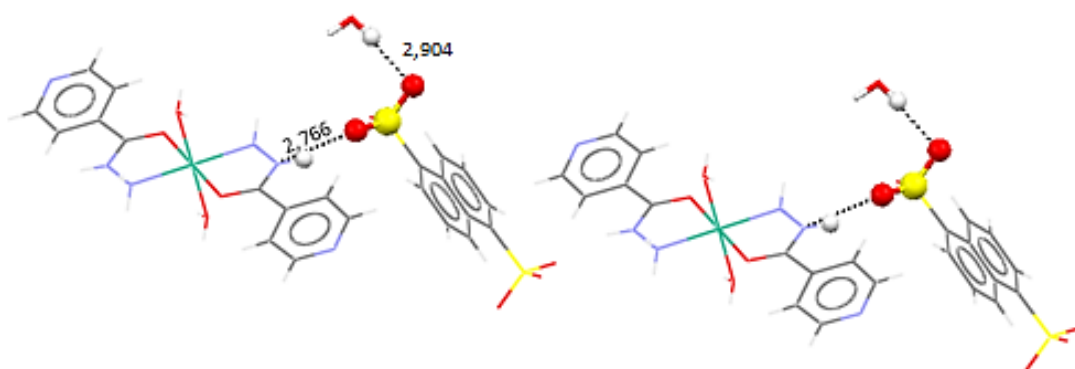
Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

As ligações entre os átomos O2 – N3i e N2 – O3Siii estabelecem um caminho infinito ao longo da rede, que pode ser representado pela simbologia $C_4^4(31)$, Figura 43 (a). Onde C representa a formação de um padrão de repetição por meio da formação de um caminho infinito, o número 4 subscrito representa o número de doadores de elétrons envolvidos, o número 4 sobrescrito representa o número de receptores de elétrons envolvidos e o número 31 entre parênteses o número de átomos que formam o caminho (ETTER, 1990). Analisando as ligações de hidrogênio pode-se detectar ainda a presença de caminhos finitos, $D_2^2(5)$, gerados pelas ligações entre os átomos N1 – O1Siv e O3 – O2Svi, Figura 43 (b). A formação de um padrão de repetição por meio da formação de um caminho finito é representada pela letra D.

Figura 43 – Ligações de hidrogênio em Å estabelecidas pelo *NDS-Zn* em (a) para o padrão $C_4^4(31)$ e em (b) para o padrão $D_2^2(5)$.



(a)



(b)

Nota: Alguns átomos foram omitidos para maior clareza.

Código de cor: C – cinza; N – azul; O – vermelho; H – branco; Zn – verde.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2017.]

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho realizou-se a síntese de dois novos polímeros de coordenação e um complexo metálico *Zn-SIP*, *Ag-SIP* e *Zn-NDS*, respectivamente. A caracterização química dos compostos sintetizados foi realizada através das técnicas de análise elementar de CHN, espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia Raman. Realizou-se também o estudo estrutural dos mesmos através da técnica de difração de raios X por monocristal. Os resultados e análises obtidos em cada uma das técnicas aplicadas apresentaram coerência entre si para todos os compostos.

A síntese do polímero de coordenação *Zn-SIP*, foi realizada empregando-se dois ligantes orgânicos *SIP* e *PZA*, porém apenas o *SIP* coordenou-se ao íon zinco. Moléculas de água do solvente também se coordenaram ao sítio metálico. A análise estrutural do composto *Zn-SIP* revelou que o mesmo é um polímero de coordenação unidimensional (1D), gerado pela coordenação dos grupos carboxilato do ligante *SIP* ao íon zinco. Através da análise topológica foi possível detectar-se que as interações estabelecidas entre o íon potássio e átomos de oxigênio dos grupos carboxilato e sulfonato do ligante *SIP*, geram a expansão da rede para uma rede 3D através da formação de uma folha bidimensional que se conecta a rede polimérica 1D. Esta folha bidimensional é uninodal 4-conectada e pode ser descrita pelo símbolo de ponto $(4^4 \cdot 6^2)$, sendo classificada como uma rede plana tetragonal do tipo **sql/Shubnichov**. A rede (3D) é binodal (4,6)-conectada e pode ser descrita pelo símbolo de ponto $(4^4 \cdot 6^{10} \cdot 8) (4^4 \cdot 6^2)$.

O polímero de coordenação *Ag-SIP* é unidimensional (1D), sendo que a expansão da cadeia polimérica é dada pela coordenação do íon de prata a dois átomos de nitrogênio de ligantes *INH* independentes. O ligante *SIP* encontra-se na rede cristalina, porém não está coordenado ao sítio metálico. Foi detectada a ocorrência de desordem posicional em dois átomos de oxigênio do grupo sulfonato do *SIP*, sendo que a ocupação dos mesmos é de 68:32. A análise topológica indicou que as ligações coordenadas do íon de prata com a *INH* junto as interações por ligação de hidrogênio com os átomos de oxigênio do *SIP* levam a formação de uma rede 2D. Esta rede é uninodal 4-conectada e pode ser descrita com um símbolo de ponto $(4^4 \cdot 6^2)$, sendo classificada como uma rede plana tetragonal do tipo **sql**.

Para os compostos obtidos a proposta de obtenção de polímeros contendo dois ligantes orgânicos coordenados ao centro metálico não foi alcançada. Embora esta metodologia já tenha se consolidado e seja amplamente empregada, obter polímeros de

coordenação contendo dois ligantes orgânicos é de fato mais difícil do que com apenas um ligante, uma vez que o controle racional da síntese torna-se mais complicado. Efeitos tais como, competição entre ligantes e impedimento estérico são por muitas vezes os responsáveis por dificultarem a obtenção de polímeros contendo ambos os ligantes empregados coordenados ao centro metálico. Ainda que estas dificuldades existam, é de extrema importância que estudos nesta área sejam desenvolvidos, pois o emprego de ligantes mistos é de grande importância para a síntese e aplicação de novos polímeros de coordenação.

O complexo metálico obtido neste trabalho, *Zn-NDS*, apresenta o íon de zinco coordenado a duas moléculas do ligante *INH* e duas moléculas de água. O ligante *1,5-NDS* encontra-se na rede do *Zn-NDS*, porém como um contra íon, da mesma maneira que o ligante *SIP* no polímero *Zn-SIP*. O fato de o *1,5-NDS* não ter se coordenado ao zinco, perante a *INH* e a água, pode ser justificado pelos mesmos motivos que para o *SIP* no polímero *Ag-SIP*.

As dificuldades encontradas para a obtenção de polímeros de coordenação que contivessem o ligante *1,5-NDS* coordenado ao centro metálico foram maiores do que para o *SIP* e a *INH*, o que pode ser devido ao fato de o *1,5-NDS* apresentar apenas os grupos funcionais sulfonato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKALIN, E.; AKYUZ, S. Vibrational structure of free and hydrogen bonded complexes of isoniazid: FT-IR, FT-Raman and DFT study. **Journal of Molecular Structure**, v. 834–836, p. 492-497, 2007.
- AKYUZ, S.; AKYUZ, T. FT-IR and FT-Raman spectroscopic studies of adsorption of isoniazid by montmorillonite and saponite. **Vibrational Spectroscopy**, v. 48, n. 2, p. 229-232, 2008.
- ARİCİ, M. et al. One- and three-dimensional silver(I)-5-sulfosalicylate coordination polymers having ligand-supported and unsupported argentophilic interactions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 220, p. 70-78, 2014.
- AZEVEDO, W. F. D. Difração de raios X. azevedolab.net, 2009. Acesso em: 02 de Dezembro.
- BATTEN, S. R. et al. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, v. 14, n. 9, p. 3001-3004, 2012.
- BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)*. **Pure Appl. Chem.**, v. 85, n. 8, p. 10, 2013.
- BLAKE, A. J. et al. **Crystal Structure Analysis**. Oxford University Press Inc., New York, 2009.
- BRAGA, D.; MAINI, L.; GREPIONI, F. Croconic Acid and Alkali Metal Croconate Salts: Some New Insights into an Old Story. **Chemistry – A European Journal**, v. 8, n. 8, p. 1804-1812, 2002.
- CHEN, C. H. et al. Variation in the coordination mode of arenedisulfonates: syntheses and structural characterization of mononuclear and dinuclear cadmium(II) arenedisulfonate complexes with two- to zero-dimensional architectures. **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 0020-1669 (Print), p. 8, 20020916 DCOM- 20030321 2002.
- CHUN, H. et al. Synthesis, X-ray Crystal Structures, and Gas Sorption Properties of Pillared Square Grid Nets Based on Paddle-Wheel Motifs: Implications for Hydrogen Storage in Porous Materials. **Chem. Eur. J.**, v. 11, p. 9, 2005.

CUNHA, S. Métodos simples de formação de monocristal de substância orgânica para estudo estrutural por difração de raios X. **Química Nova**, v. 31, p. 906-909, 2008.

DE ALMEIDA, F. B. et al. An interpenetrated 2D coordination polymer: A candidate for gas adsorption of small molecules. **Inorganica Chimica Acta**, v. 402, p. 60-68, 2013.

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

DUAN, J.; JIN, W.; KITAGAWA, S. Water-resistant porous coordination polymers for gas separation. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 332, p. 48-74, 2017.

FENG, X. et al. Organometallic polymers for electrode decoration in sensing applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 129, p. 106355-106376, 2015.

GIACOVAZZO, C. et al. **Fundamentals of Crystallography** United States: Oxford University Press, 2002.

GOLDSWORTHY, J. S.; POCHODYLO, A. L.; LADUCA, R. L. Manganese and cobalt para-benzenedicarboxylate coordination polymers with 3-pyridylisonicotinamide coligands: Different layer topologies and a self-penetrated supramolecular network. **Inorganica Chimica Acta**, v. 419, p. 26-35, 2014.

HAO, J.-M. et al. A series of d10 metal coordination polymers based on a flexible bis(2-methylbenzimidazole) ligand and different carboxylates: synthesis, structures, photoluminescence and catalytic properties. **CrystEngComm**, v. 17, n. 11, p. 2279-2293, 2015.

HU, J.-M. et al. Effect of organic dicarboxylate on the self-assembly of ternary mixed-ligand cobalt(II) coordination polymers: Syntheses, fluorescence and catalytic properties. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 61, p. 217-220, 2015.

KRENO, L. E. et al. Metal Organic Framework Materials as Chemical Sensors. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2012 Metal-Organic Frameworks, p. 21, 2012.

KUBICKI, M. Crystal packing modes of 1-(4'-aryl)-4-nitro-5-methylimidazoles: π -stacking, weak hydrogen bonds and C-Cl \cdots O halogen bonds. **Journal of Molecular Structure**, v. 698, n. 1-3, p. 67-73, 2004.

LADD, M.; PALMER, R. **Structure Determination by X-ray Crystallography**. Springer Science+Business Media, LLC, 2003.

LI, B. et al. Applications of metal-organic frameworks featuring multi-functional sites. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 307, Part 2, p. 106-129, 2016.

LI, J. R.; KUPPLER, R. J.; ZHOU, H. C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Chem Soc Rev**, v. 38, n. 5, p. 1477-504, May 2009.

LI, W. et al. Dynamic self-assembly of coordination polymers in aqueous solution. **Soft Matter**, v. 10, n. 29, p. 5231-5242, 2014.

MAHALAKSHMI, G.; BALACHANDRAN, V. FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of Trimesic acid. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 124, p. 535-547, 2014.

MEHLANA, G.; CHITSA, V.; MUGADZA, T. Recent advances in metal-organic frameworks based on pyridylbenzoate ligands: properties and applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 107, p. 88218-88233, 2015.

MÜLLER, P. et al. **Crystal Structure Refinement**. Oxford University Press Inc., New York, 2006.

MURRAY, L. J.; DINCA, M.; LONG, J. R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1294-1314, 2009.

O'KEEFFE, M. et al. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets. **Acc Chem Res**, v. 41, n. 12, p. 1782-9, Dec 2008.

PATTERSON, A. L. A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals. **Physical Review**, v. 46, n. 5, p. 372-376, 1934.

PEJOV, L. et al. Ab initio quantum chemical and experimental study of structure, harmonic vibrational frequencies and internal Ph-SO₃ torsion of benzenesulfonate anion. **Journal of Molecular Structure**, v. 524, n. 1-3, p. 179-188, 2000.

SAKATA, Y. et al. Shape-Memory Nanopores Induced in Coordination Frameworks by Crystal Downsizing. **Science**, v. 339, n. 6116, p. 193, 2013.

SHELDRICK, G. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallographica Section C**, v. 71, n. 1, p. 3-8, 2015.

SNEHALATHA, M. et al. FT-Raman, IR and UV-visible spectral investigations and ab initio computations of a nonlinear food dye amaranth. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, n. 7, p. 928-936, 2008.

STEINER, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 1, p. 48-76, 2002.

TILLEY, R. J. D. **Crystals and Crystal Structures**. John Wiley & Sons Ltd, 2006.

TRANCHEMONTAGNE, D. J. et al. Reticular Chemistry of Metal–Organic Polyhedra. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 28, p. 5136-5147, 2008.

VLADISLAV A. BLATOV, A. P. S. Topos PRO 5.1.0.6. 2016. Disponível em: < <http://topospro.com/software/release/> >.

VODA, I. et al. Synthesis of a zinc(II) cage-like structure based on 1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene and 5-sulfoisophthalic acid. **Polyhedron**, v. 67, p. 301-305, 2014.

ZHANG, G. et al. A Robust Sulfonate-Based Metal-Organic Framework with Permanent Porosity for Efficient CO₂ Capture and Conversion. **Chem. Mater.**, v. 10, p. 7, 2016.

ZHANG, W.-X. et al. Metal cluster-based functional porous coordination polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 263-278, 2015.