

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

IARA MARIA LANDRE ROSA

**Influência do método de síntese na estrutura e dimensionalidade de polímeros
de coordenação**

Alfenas, MG
2016

IARA MARIA LANDRE ROSA

**Influência do método de síntese na estrutura e dimensionalidade de polímeros
de coordenação**

Tese apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Química da Universidade
Federal de Alfenas.

Área de concentração: Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos
Doriguetto

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Basílio
Pinheiro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Rosa, Iara Maria Landre

Influência do método de síntese na estrutura e dimensionalidade de polímeros de coordenação / Iara Maria Landre Rosa. -- Alfenas/MG, 2016.

167 f.

Orientador: Antonio Carlos Doriguetto

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, 2016.

Bibliografia.

1. Polímeros. 2. Complexos de Coordenação. 3. Cristalografia. I. Doriguetto, Antonio Carlos. II. Título.

CDD-546

IARA MARIA LANDRE ROSA

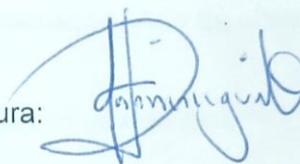
Influência do método de síntese na estrutura e dimensionalidade de polímeros de coordenação

A banca-examinadora abaixo assinada aprova a tese apresentada como parte dos requisitos para conclusão do curso de doutorado em Química da Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovado em 26/02/2016

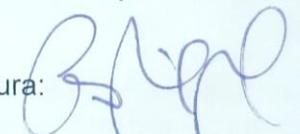
Prof. Dr. Antonio Carlos Doriguetto (Orientador)
Instituto de Química
UNIFAL – MG

Assinatura:



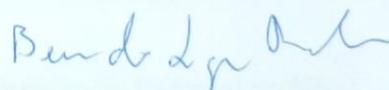
Prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro (Co-orientador)
Departamento de Física
UFMG

Assinatura:



Prof. Dr. Bernardo Lages Rodrigues
Departamento de Química
UFMG

Assinatura:



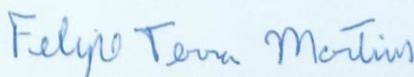
Prof. Dr. Eduardo Tonon de Almeida
Instituto de Química
UNIFAL-MG

Assinatura:



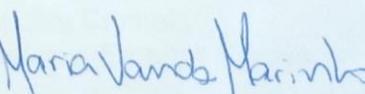
Prof. Dr. Felipe Terra Martins
Instituto de Química
UFG

Assinatura:



Profa. Dra. Maria Vanda Marinho
Instituto de Química
UNIFAL-MG

Assinatura:



CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Nome: Iara Maria Landre Rosa

Nome em citações bibliográficas: LANDRE, I. M. R.; ROSA, I. M. L., Iara M. L. Rosa

Endereço profissional: Universidade Federal de Alfenas, Conselho de Ensino, Pesquisa e Extensão
Rua Gabriel Monteiro da Silva, 714, Centro – Alfenas; 37130-000, MG.

Endereço eletrônico iara_landre@yahoo.com.br

Formação Acadêmica/Titulação

- 2012 - 2016** Doutorado em Química.
Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL/MG, Alfenas, Brasil
Título: Influência do método de síntese na estrutura e dimensionalidade de polímeros de coordenação. Ano de obtenção:
Orientador: Antonio Carlos Doriguetto
Co-orientador: Carlos Basilio Pinheiro
Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de Minas Gerais
- 2010 - 2012** Mestrado em Química.
Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL/MG, Alfenas, Brasil
Título: Síntese, cristalografia e atividade biológica de complexos de Paládio (II), Cobre (II) e Níquel (II) com benzofenonas hidroxiladas,
Ano de obtenção: 2012
Orientador: Antonio Carlos Doriguetto
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2006 - 2010** Graduação em Química Bacharelado com Atribuições Tecnológicas.
Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL/MG, Alfenas, Brasil
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Formação complementar

- 2011 - 2011** 2011 ACA Summer Course on Small Molecules Crystal..
Indiana University of Pennsylvania, IUP, Indiana, Estados Unidos
- 2011 - 2011** Curso de Cristalografia Estrutural.

Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, Brasil

2015 - 2015 Curso de Densidade de Cargas.
Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, Brasil

Atuação Profissional

2014 - 2014 Professora Substituta da disciplina de Físico-Química Teórica e Experimental, Físico-Química I Teórica e Experimental e Físico-Química II Experimental.

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

- 1. ROSA, IARA M. L.**; COSTA, MAYRA C. S.; VITTO, BIANCA S.; AMORIM, LAISE; CORRÊA, CHARLANE C.; PINHEIRO, CARLOS B.; DORIGUETTO, ANTONIO C. Influence of synthetic methods in the structure and dimensionality of coordination polymers. *Crystal Growth and Design*, DOI: 0.1021/acs.cgd.5b01716.
- 2. SANTOS, LEANDRO M.**, SANTOS, OLÍMPIA M.M., MENDES, PAULA FREIRE, **ROSA, IARA MARIA LANDRE**, SILVA, CAMERON CAPELETTI DA, BONFILIO, RUDY, DE ARAUJO, MAGALI B., BORALLI, VANESSA B., DORIGUETTO, ANTÔNIO C., Martins, Felipe T. Identification and proportion of the enantiomers of the antihypertensive drug chlortalidone in its Form II by high quality single-crystal X-ray diffraction data. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis (Print)*. , v.118, p.101 - 104, 2016.
- 3. ALVES, MARINA A.** ; DE QUEIROZ, ALINE C. ; ALEXANDRE-MOREIRA, MAGNA SUZANA ; VARELA, JAVIER ; CERECETTO, HUGO ; GONZÁLEZ, MERCEDES ; Doriguetto, Antonio C. ; **LANDRE, IARA M.** ; BARREIRO, ELIEZER J. ; LIMA, LÍDIA M. . Design, synthesis and in vitro trypanocidal and leishmanicidal activities of novel semicarbazone derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 100, p. 24-33, 2015.
- 4. SOUZA, TALITA EVELYN** ; **ROSA, IARA MARIA LANDRE** ; LEGENDRE, ALEXANDRE OLIVEIRA ; PASCHOAL, DIEGO ; MAIA, LAURO J. Q. ; DOS SANTOS, HÉLIO F. ; MATINS, FELIPE TERRA ; DORIGUETTO, ANTONIO CARLOS . Non-centrosymmetric crystals of new *N*-benzylideneaniline derivatives as potential materials for non-linear optics. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, v. 71, p. 416-426, 2015.
- 5. GRECCO, S. S.** ; DORIGUETTO, A. C. ; **LANDRE, I. M. R.** ; SOARES, Marisi G. ; MARTHO, K. ; LIMA, R. ; PASCON, R. C. ; VALLIM, M. A. ; CAPELLO, T. M. ; ROMOFF, P. ; SARTORELLI, P. ; LAGO, J. H. G. . Structural Crystalline Characterization of Sakuranetin an Antimicrobial Flavanone from Twigs of *Baccharis retusa* (Asteraceae). *Molecules (Basel. Online)*, v. 19, p. 7528-7542, 2014.
- 6. SANTOS, OLÍMPIA M. M.** ; Silva, Douglas M. ; Martins, Felipe T. ; Legendre, Alexandre O. ; Azarias, Lilian C. ; **LANDRE, I. M. R.** ; NEVES, P. P. ; DE ARAUJO, MAGALI B. ; Doriguetto, Antonio C. . Protonation Pattern, Tautomerism,

Conformerism, and Physicochemical Analysis in New Crystal Forms of the Antibiotic Doxycycline. *Crystal Growth & Design*, v. 14, p. 3711-3726, 2014.

7. SARTO, LUÍS E. ; **LANDRE, IARA M. R.** ; BOZZA, GABRIELA F. ; Torres, Claudia ; DE ALMEIDA, EDUARDO T. . Synthesis and characterization of palladium(II) complexes [PdX₂(p-diben)] (X = Cl, Br, I, N₃, or NCO; p-diben = N,N--bis(4-dimethylaminobenzylidene)ethane-1,2-diamine): crystal structure of [Pd(N₃)₂(p-diben)]. *Transition Metal Chemistry (Weinheim)*, v. 39, p. 495-500, 2014.

8. Martins, Felipe T. ; BONFILIO, RUDY ; **Rosa, Iara M. L.** ; SANTOS, LEANDRO M. ; SANTOS, OLIMPIA M. M. ; ARAÚJO, MAGALI B. ; DORIGUETTO, ANTÔNIO C. . The form II of the antihypertensive drug chlorthalidone. *CrystEngComm (Cambridge. Online)*, v. 15, p. 3767, 2013.

9. REDDY, KACHI ; **ROSA, IARA** ; DORIGUETTO, ANTÔNIO ; BASTOS, ERICK ; SILVA, LUIZ . Iodine-Catalyzed Prins Cyclization of Homoallylic Alcohols and Aldehydes. *Molecules (Basel. Online)*, v. 18, p. 11100-11130, 2013.

10. Legendre, Alexandre O. ; Silva, Laila R. R. ; Silva, Douglas M. ; **Rosa, Iara M. L.** ; Azarias, Lilian C. ; de Abreu, Polyana J. ; de Araújo, Magali B. ; Neves, Person P. ; Torres, Claudia ; Martins, Felipe T. ; Doriguetto, Antonio C. . Solid state chemistry of the antibiotic doxycycline: structure of the neutral monohydrate and insights into its poor water solubility. *CrystEngComm (Cambridge. Online)*, v. 14, p. 2532, 2012.

11. **LANDRE, I. M. R.** ; Martins, F. T. ; Ellena, J. A. ; dos Santos, M. H. ; Doriguetto, A. C. . Pseudopolymorphism in hydroxybenzophenones: the dihydrate of 2,2 ,4,4 - tetrahydroxybenzophenone. *Acta Crystallographica. Section C, Crystal Structure Communications.*, v. 68, p. o156-o159, 2012.

12. Simões, M. C. R. ; **LANDRE, I. M. R.** ; Moreira, M. S. ; Viegas Jr., C. ; Doriguetto, A. C. . 4-[[4-(Hydroxymethyl)piperidin-1-yl]methyl]phenol. *Acta Crystallographica. Section E*, v. 68, p. o2275-o2276, 2012.

13. CAPELETTI DA SILVA, CAMERON ; Coelho, Renan Rezende ; DE LIMA CIRQUEIRA, MARILIA ; CAMPOS DE MELO, ARIANE CARLA ; **Landre Rosa, Iara Maria** ; ELLENA, JAVIER ; Martins, Felipe Terra . Salts of the anti-HIV drug lamivudine with phthalic and salicylic acids. *CrystEngComm (Cambridge. Online) JCR*, v. 14, p. 4562-4566, 2012.

14. Ávila, R. M. D. ; **LANDRE, I. M. R.** ; Souza, T. E. ; Veloso, M. P. ; Doriguetto, A. C. . Methyl 4-(piperidin-1-ylcarbonyl)benzoate. *Acta Crystallographica. Section E JCR*, v. 66, p. o1630-o1630, 2010.

15. **LANDRE, I. M. R.** ; SOUZA, T. E. ; Corrêa, R. S. ; MARTINS, F. T. ; DORIGUETTO, A. C. . A monohydrate pseudopolymorph of 3,4-dihydroxybenzophenone and the role of water in the crystal assembly of benzophenones. *Acta Crystallographica. Section C, Crystal Structure Communications*, v. 66, p. o463-o465, 2010.

Aos meus pais Jánes, Jandira e Deíse, minha irmã, Jeâni, pelos ensinamentos, base, apoio e exemplo de vida, e ao meu namorado Caio pelo apoio e carinho.

AGRADECIMENTOS

Já dizia a escritora Clarice Lispector – “quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado, com certeza vai mais longe”. Na árdua trajetória de desenvolvimento deste trabalho tive o prazer de grandes e importantes companhias, que permitiram o mesmo progredir. Portanto, este é o momento de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que estiveram ao meu lado em todos estes anos.

Inicio os agradecimentos pela minha família: meus pais, Jânes, Jandira e Deíse, que sempre colocaram minha educação em primeiro lugar, não medindo esforços para me auxiliar no que fosse necessário, e minha irmã, Jeâni, que sempre me apoiou durante o percurso. Agradeço a vocês pela paciência e apoio durante todos estes anos. Agradeço, ainda, ao meu namorado, Caio, que esteve ao meu lado, apoiando, nestes momentos.

Não poderia esquecer, ainda, dos meus grandes amigos, Gabriela Bozza, Ana Rosa Passos, Gabriela Ezequiel, Elba Góis, Luis Sarto, Sara Bertoli, Julia, Luana, Nathalia, Lucas Olimpio, Filipe Moan, Vicente, Antonio (Tonin) e Silvia, que através de conversas, risos e, até mesmo pelo silêncio, fizeram parte desta história.

Dentre meu fiel círculo de amizades, gostaria de agradecer, em especial, às grandes amigas, que se tornaram irmãs, acolhendo-me e fazendo de sua casa meu breve lar, Ludmila, Ísis e Claudinha. E também minha companheira na primeira turma de Doutorado do PPGQ, Olimpia, amiga fiel e companheira de pesquisas, medidas e congressos.

No meio acadêmico, algumas pessoas tiveram participação protagonista nesta trajetória, auxiliando direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho, sendo assim agradeço a todos os docentes que participaram da minha formação. Agradeço, especialmente, ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Doriguetto e ao meu co-orientador Prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro que me mostraram a nobre função de um pesquisador, através de suas excelentes orientações, e pela amizade e confiança em todos estes anos de convívio.

Estendo meus agradecimentos aos funcionários da UNIFAL-MG e UFMG, em especial aos técnicos Deiverson, Alberth, Carla e Alexandre, que se dedicaram em incansáveis coletas de dados, bem como às discentes Laíse Amorim, Carol Zucchi,

Bianca Vitto e Mayra Costa, que foram muito mais que grandes aprendizes, foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Por fim, agradeço ao apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

"O importante na ciência não é tanto obter novos fatos, mas sim descobrir novas maneiras de pensar sobre eles."

Sir William Lawrence Bragg

RESUMO

Polímeros de coordenação (PCs) são compostos híbridos formados pela repetição de uma unidade monomérica por meio de ligações covalentes. Tais redes são constituídas, basicamente, por um metal ligado covalentemente a moléculas orgânicas multifuncionalizadas, as quais são denominadas ligantes, e a combinação dessas duas partes formam estruturas cristalinas uni, bi e tridimensionais. Nas últimas décadas, este material ganhou grande atenção da comunidade científica, devido suas potenciais aplicações em armazenamento e absorção e gases, catálise heterogênea, óptica não linear e magnetismo. No entanto, o controle da síntese de tais compostos ainda é um desafio, visto que vários fatores como pH, temperatura, solvente, contra íon e método de síntese influenciam diretamente sobre o produto obtido. Este trabalho teve como objetivo a síntese, caracterização e investigação da influência da rota sintética na obtenção de novos polímeros de coordenação de metais da primeira série de transição (Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) coordenados a ácidos orgânicos dicarboxílicos (ácido adípico, ácido 5-aminoisoftálico, ácido 2,5-diidroxitereftálico, ácido fumárico e ácido tereftálico). Para síntese, fez-se uso das seguintes técnicas: método convencional com controle de pH, método por difusão, método solvotérmico e método mecanoquímico. Por meio do método por difusão, obtiveram-se monocristais, os quais forneceram produtos poliméricos inéditos para as seguintes reações: (i) ácido adípico com Co^{2+} e Zn^{2+} ; (ii) ácido 5-aminoisoftálico com Mn^{2+} ; (iii) ácido 2,5-diidroxitereftálico com Co^{2+} e Zn^{2+} ; (iv) ácido tereftálico com Co^{2+} e Zn^{2+} e (v) ácido tereftálico com Cu^{2+} e Mn^{2+} . Os produtos monocristalinos e policristalinos obtidos pelos métodos citados foram devidamente caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TG), análise elementar (CHN) e difratometria de raios X por policristais e monocristal (PDRX e MDRX), a fim de investigar suas estruturas molecular e supramolecular.

Palavras-chave: Polímeros de coordenação. Química Supramolecular. Cristalografia.

ABSTRACT

Coordination polymers (CPs) are hybrid compounds formed by repetition of monomeric units via covalent bonds. These networks, which are formed basically by metals covalently bonded to organic molecules (ligands) can present structures with one, two and three-dimensional linkage between metal and ligand. In recent decades this material has gained wide attention due to their potential applications in gas storage and absorption, heterogeneous catalysis, nonlinear optics and magnetism. However, control of the synthesis of these compounds is still a challenge, since several factors such as pH, temperature, solvent, counter-ion and synthetic method can influence directly on the obtained product. The present study aims the synthesis, characterization and investigation of the influence of synthetic routes in obtaining new coordination polymers with the first row transition metals (Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}) coordinated to the dicarboxylic organic acids (adipic acid, 5-aminoisophthalic acid, 2,5-dihydroxyterephthalic acid, fumaric acid and terephthalic acid). For synthesis, was used the following techniques: conventional method with pH control, diffusion methods, solvothermal method and mechanochemical method. Single crystals were obtained by the diffusion method, which provided novel polymeric products of the following reactions: (i) adipic acid with Co^{2+} and Zn^{2+} ; (ii) 5-aminoisophthalic acid with Mn^{2+} ; (iii) 2,5-dihydroxyterephthalic acid with Co^{2+} and Zn^{2+} ; (iv) terephthalic acid with Cu^{2+} and Mn^{2+} . The CPs obtained here were characterized by vibrational spectroscopy in the infrared (IR), thermal gravimetric analysis (TG), elemental analysis (CHN) and powder (PXRD) and single crystal (SCXRD) X-ray diffraction. Their molecular and supramolecular structures were discussed.

Keywords: Coordination polymer. Supramolecular chemistry. Crystallography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Processo de construção de polímeros de coordenação.	29
Figura 2	(a) Exemplo típico de um polímero de coordenação 1D, (b) exemplo de uma rede de coordenação com ligação cruzada e (c) exemplo de uma rede metalorgânica.	30
Figura 3	Conformações adotadas por polímeros de coordenação (a) unidimensionais, (b) bidimensionais e (c) tridimensionais.	31
Figura 4	Número de publicações por ano (1995-2015) de artigos cujos tópicos são “coordination polymer/coordination polymers” e “metal-organic frameworks /metal-organic framework”.	32
Figura 5	Moléculas orgânicas tipicamente usadas como ligantes na construção de PCs.	33
Figura 6	Modos de coordenação do íon carboxilato.	34
Figura 7	Alguns números de coordenação e geometrias apresentados pelos metais da primeira série de transição.	35
Figura 8	Série de Hofmeister.	36
Figura 9	Procedimento sintético empregado para obtenção dos produtos 1-3.	37
Figura 10	Estruturas dos compostos 1-4 obtidos em diferentes solventes.	38
Figura 11	Esquema ilustrativo da síntese por difusão (difusão de reagentes).	40
Figura 12	Esquema ilustrativo da síntese hidro/solvotérmica.	41
Figura 13	Tipos de dispositivos para o processo mecanoquímica: (a) dispositivo de esferas, (b) dispositivo planetário e (c) dispositivo vibratório.	42
Figura 14	Número de entradas no CSD desde 1972.	43
Figura 15	Representação esquemática de um (a) arranjo ordenado – sólido cristalino e um (b) arranjo desordenado.	45
Figura 16	Representação da célula unitária e seus eixos.	45
Figura 17	Representação das simetrias de rotação de ordem (a) 5 e (b) 8.	47
Figura 18	Espectro eletromagnético.	48
Figura 19	Esquema do tubo de raios X e produção dos mesmos.	48

Figura 20	Espectro de raios X.	49
Figura 21	Ilustração representando o fenômeno de difração por uma e duas fendas.	50
Figura 22	Gráfico do fator de espalhamento atômico.	51
Figura 23	Diagrama de reflexão dos raios X por planos imaginários.	53
Figura 24	Representação da síntese por difusão.	59
Figura 25	Esquema representando a síntese convencional.	60
Figura 26	Representação da síntese solvotérmica.	60
Figura 27	Representação da síntese mecanoquímica.	61
Figura 28	Espectros na região do infravermelho dos compostos inéditos 2-4.	67
Figura 29	Difratogramas de pó experimentais obtidos para os produtos (a) 2-4, (b) 5-8 e (c) 6.	70
Figura 30	Curvas TG obtidas experimentalmente e mecanismo de decomposição propostos para os compostos (a) 2, (b) 3 e (c) 4.	71
Figura 31	Padrões de difração por policristais obtidos para os produtos 2 a 250°C e reação em estado sólido.	72
Figura 32	Fotografias dos cristais 1-4.	73
Figura 33	Representação em elipsoide com átomos rotulados de (a) M-fum e (b) M-dtfo.	75
Figura 34	Sobreposição dos compostos 1 e 3 de modo a evidenciar a similaridade das esferas de coordenação de M-fum e M-dtfo. ...	76
Figura 35	Representação dos análogos tetra-aquo ($[M(H_2O)_4(fum)]_n$) com cadeia (a) linear e (b) zigzag.	78
Figura 36	Representação dos análogos trans-diaquo ($[M(L)_2(H_2O)_2(fum)]_n$) com modos de ligação (a) M-Otrans---Otrans-M e (b) M-Ocis---Ocis-M.	79
Figura 37	Representação mostrando os planos através dos átomos de carbono do ligante fum^{2-} em (a) 1 e (b) nos análogos tetra-aquo de Co^{2+} com cadeia linear (UNAF0E02 (PADMANABHAN et al., 2008)).	80
Figura 38	Representação mostrando (a) as cadeias lineares de 1 e os planos através do átomos de uma mesma cadeia e (b) os	

	análogos tetra-aquo de Co^{2+} com cadeia linear e os planos através do átomos, evidenciando o deslocamento de 1,1Å.	81
Figura 39	Isomeria de ligação no ligante <i>fum</i>	82
Figura 40	Correlação linear das distância dos oxigênios diametricais coordenados e distância metal-metal intra-cadeia.	84
Figura 41	Representação dos modos de coordenação exibidos pelo ligante dtfo em PCs com, no mínimo, um metal com geometria octaédrica.	85
Figura 42	Empacotamento de (a) M- <i>fum</i> e (b) M- <i>dtfo</i>	86
Figura 43	Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (linhas pontilhadas), gerando uma rede supramolecular bidimensional paralela ao plano (-101).	87
Figura 44	Representação do empilhamento das camadas, visto ao longo do eixo cristalográfico b, mostrando as separações metal-metal inter e intra-camada.	88
Figura 45	Rede supramolecular bidimensional formada a partir das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares.	89
Figura 46	(a) Representação do empilhamento de camadas nos compostos M- <i>dtfo</i> , evidenciando a mudança de direção do crescimento das camadas e a distância inter-camadas. (b) Representação da rede supramolecular bidimensional paralela ao plano (001).	90
Figura 47	Espectros na região do infravermelho dos compostos 10 e 11. .	92
Figura 48	Difratogramas de pó experimental obtidos para os produtos 10 (método A e método B) e 11.	94
Figura 49	Curvas TG obtidas para os produtos (a) 10 e (b) 11.	95
Figura 50	Foto do cristal do composto 9.	96
Figura 51	Figura 49. Representação em elipsoide com os átomos rotulados do composto 9.	98
Figura 52	Representação de um polímero de coordenação bidimensional de Co^{2+} e <i>adp</i>	98
Figura 53	Sobreposição do composto 9 (vermelho) e seu análogo de Cu^{2+} (azul) (WU; NG, 2010).	100

Figura 54	Plano traçado sobre os átomos de oxigênio equatoriais da esfera de coordenação do íon Co^{2+} , estendendo por toda a cadeia individual, evidenciando a planaridade da mesma.	100
Figura 55	Cadeia unidimensional do tipo fita simplificada para o composto 9.	101
Figura 56	Empacotamento cristalino do composto 9, evidenciando o crescimento das cadeias ao longo da direção [010].	101
Figura 57	(a) Ligação de hidrogênio intermolecular fraca, arranjando as cadeias do composto 9 paralelas ao plano (101) e (b) ligação de hidrogênio intramolecular fraca.	102
Figura 58	Distância entre as cadeias (d_1) ao longo do empacotamento cristalino para o composto 9.	103
Figura 59	Difratogramas de pó experimental obtidos para o produto (a) 12 e 14 e (b) 15.	105
Figura 60	Figura 58 - Curvas TG obtidas para os produtos (a) 12, (b) 14 e (c) 15.	107
Figura 61	Foto dos cristais dos compostos (a) 12 e (b) 13.	108
Figura 62	Representação em elipsoide com os átomos rotulados do composto 12.	109
Figura 63	Modos de coordenação apresentados pelos ligantes tfo^{2-} do composto 12.	110
Figura 64	(a) Cluster $\text{Mn}_3(\text{COO})_6$ como SBU. (b) Rede 3D microporosa. (c) Rede 3D microporosa com a cadeia 1D formada pela ligação Co-O.	110
Figura 65	Representação mostrando as três diferentes orientações espaciais do anel benzênico do ligante tfo ao longo da rede.	111
Figura 66	Estrutura molecular do composto 13.	113
Figura 67	(a) Unidade secundária de construção do tipo gaiola presente no composto 13 e (b) rede quadrada (sql) (4,4) paralela ao plano (001).	114
Figura 68	Espectros na região do infravermelho dos compostos inéditos 16a—16h.	117

Figura 69	Difratogramas de pó experimentais obtidos para os produtos 16a – 16h comparado ao difratograma calculado a partir de dados de difração de raios X por monocristal do composto 16 e ao difratograma do óxido ZnO.	119
Figura 70	Curvas TG obtidas para os produtos (a) 16a, (b) 16a – 16h.	120
Figura 71	Fotografia do cristal de [Zn(aif)(dmsu)] utilizado no experimento de MDRX.	121
Figura 72	Representação em elipsoide com os átomos rotulados do composto 16.	122
Figura 73	Representação dos ângulos de torsão adotados pelos ligantes aif no composto 16 e seus análogos CPO-8-L e sua consequência na orientação dos ligantes na formação do macrociclo.	124
Figura 74	(a) Ligação de hidrogênio intermolecular do composto CPO-8-IMDZ e (b) número de coordenação igual a 5 do composto CPO-8-PHE.	125
Figura 75	Planos traçados através dos átomos de carbono e íons metálicos nos análogos (a) CPO-8-L1 e (b) no composto 16 (e análogos CPO-8-L2).	127
Figura 76	Ligação de hidrogênio intramolecular presente no composto 16 e análogos CPO-8-L2 e ausente nos análogos CPO-8-L1.	128
Figura 77	Ligação de hidrogênio intermolecular apresentada pelo composto Co-CPO-8, fazendo com que tal análogo se assemelhe ao composto 16.	129
Figura 78	(a) Rede favo-de –mel simplificada para o composto (16) e (b) visão do empacotamento ao longo do eixo b.	130
Figura 79	Ligação de hidrogênio intermolecular (linhas tracejadas pretas) conectando as camadas A e B no composto 16.	131
Figura 80	Distâncias (d1 e d2) entre as camadas formadas para o composto 16.	132
Figura 81	Modos de coordenação apresentados para o íon formato.	134
Figura 82	Reação química mostrando a hidrólise do DMF.	135

Figura 83	Difratogramas de pó experimental e calculado obtidos para os produtos (a) 17 e (b) 18 e 19.	135
Figura 84	Fotografia do cristal do composto (a) 17, (b) 18 e (c) 19.	136
Figura 85	Representação em elipsoide com os átomos rotulados para os compostos (a) 15 e 16 (onde M = Zn para 17 e Co para 18) e (b) 19.	138
Figura 86	Modos de coordenação para o ligante for para os compostos (a) 17 e 18 e (b) 19.	139
Figura 87	(a) Estrutura supramolecular dos compostos 17 e 18, evidenciando a rede quadrada formada e (b) dimetilamina interagindo via ligação de hidrogênio com a cavidade dos compostos 15 e 16.	140
Figura 88	Estrutura supramolecular do composto 19, evidenciando a rede quadrada interpenetrada.	141

LISTA DE TABELAS

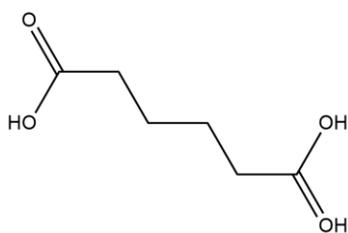
Tabela 1	Descrição das 14 Redes de Bravais e os sete sistemas cristalinos	46
Tabela 2	Lista de reagentes e solventes utilizados nas sínteses	58
Tabela 3	Teores de carbono, hidrogênio e calculados para os compostos [M(dmsO) ₂ (H ₂ O) ₂ (L)], [Co(fum) ₂ (H ₂ O) ₄ (OH) ₂].2H ₂ O e [M ₂ (dtfo)], e encontrados experimentalmente para os produtos 1-8	66
Tabela 4	Principais dados cristalográficos obtidos para os produtos 1-4	73
Tabela 5	Distâncias (Å) M–O e ângulos (°) O–M–O para os compostos 1-4	76
Tabela 6	Ligações de hidrogênio para os compostos 1-4. (D = doador e A = acceptor)	91
Tabela 7	Teores de carbono e hidrogênio calculados para os compostos [Co(adp)] e [Zn(adp)], e encontrados experimentalmente para os produtos 9-11	92
Tabela 8	Principais dados cristalográficos do composto 9	96
Tabela 9	Distâncias (Å) M–O e ângulos (°) O–M–O encontrados para o composto 9 e seu análogo [M(adp)(L)]	99
Tabela 10	Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio presentes no composto 9	102
Tabela 11	Teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio calculados para os compostos 12-13	104
Tabela 12	Principais dados cristalográficos dos compostos 12	108
Tabela 13	Distâncias (Å) M–O encontrados para o composto 12 e seu análogo	112
Tabela 14	Teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio calculados para o composto [Zn(aip)(dmsO)] e encontrados experimentalmente para os produtos 14a – 14h	116
Tabela 15	Principais dados cristalográficos do composto 14	121

Tabela 16	Distâncias (Å) Zn – O e Zn – N encontradas para o composto 14 e seus análogos CPO-8-L	123
Tabela 17	Ângulo de torção dos carboxilatos para o composto 14 e seus análogos CPO-8-L	126
Tabela 18	Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio presentes no composto (14)	131
Tabela 19	Distâncias entre as camadas A e A-B para o composto (16) e seus análogos CPO-8	132
Tabela 20	Principais dados cristalográficos do composto 14	137
Tabela 21	Distâncias (Å) M–O e ângulos (°) O-M-O encontrados para o composto 15-17	139
Tabela 22	Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio presentes nos compostos (15-17)	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

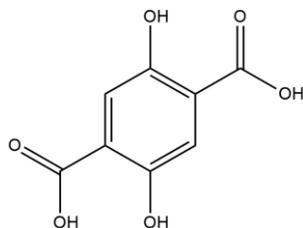
ATR	<i>Attenuated total reflectance</i>
CCDC	<i>Cambridge crystallographic data centre</i> , sigla inglesa para centro de dados cristalográficos de Cambridge
CE	<i>Conventional electric heating</i> , sigla inglesa para aquecimento elétrico convencional
CHN	Análise elementar
CN	<i>Coordination network</i> , sigla inglesa para rede de coordenação
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
CSD	<i>Cambridge structural database</i> , sigla inglesa para banco de dados estrutural de Cambridge
ICSD	<i>Inorganic crystal structure database</i> , sigla inglesa para banco de dados estrutural de cristais inorgânicos
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , sigla inglesa para União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
LAG	<i>Liquid assisted grinding</i> , sigla inglesa para moagem assistida por solvente
MDRX	Difração de raios X por monocristal
MOF	<i>Metal-organic framework</i> , sigla inglesa para rede metalorgânica
MW	<i>Micro-wave</i> , sigla inglesa para micro-ondas
PC	Polímero de coordenação
PDB	<i>Protein data bank</i> , sigla inglesa para banco de dados de proteínas
PDRX	Difração de raios X por policristais
PXRD	<i>Powder X-ray diffraction</i>
SBU	<i>Secondary building unity</i> , sigla inglesa para unidade secundária de construção
SCXRD	<i>Single crystal X-ray diffraction</i>
TG	Análise termogravimétrica
US	<i>Ultrasound</i> , sigla inglesa para ultra-som

LISTA DE FÓRMULAS ESTRUTURAIS



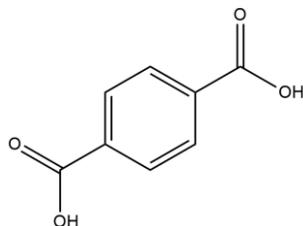
Ácido adípico

adp



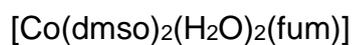
Ácido 2,5-diidroxitereftálico

dtfo

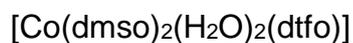


Ácido tereftálico

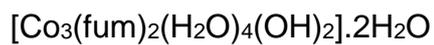
Tfo



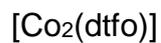
1



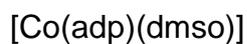
3



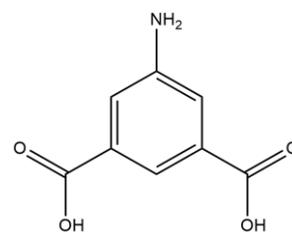
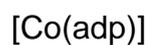
5



7

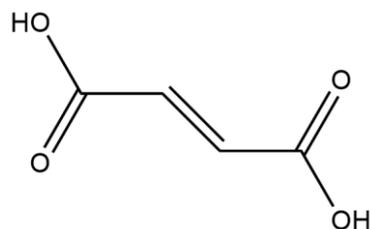


9



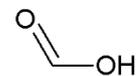
Ácido 5-aminoisoftálico

aif



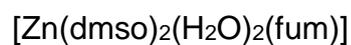
Ácido fumárico

fum

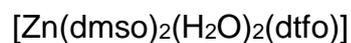


Ácido fórmico

for



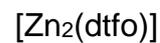
2



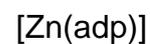
4

Não identificado

6



8



10



11

Não determinado

13

Não identificado

15

$[\text{Zn}(\text{for})_3] \cdot n\text{C}_2\text{H}_8\text{N}^+$

17

$[\text{Co}_2(\text{for})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$

19

12

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tfo})]$

14

$[\text{Zn}(\text{aif})(\text{dmsO})]$

16

$[\text{Co}(\text{for})_3] \cdot n\text{C}_2\text{H}_8\text{N}^+$

18

SUMÁRIO

Resumo	11
1 INTRODUÇÃO	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1 TERMINOLOGIA	29
2.2 SÍNTESE DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	32
2.2.1 Blocos de construção	32
2.2.2 Fatores que influenciam na formação de PCs	36
2.2.2.1 <i>Reação entre Cd(NO₃)₂ e H₂NDC/H₂MDP variando temperatura e estequiometria</i>	37
2.2.2.2 <i>Reação entre Mg(NO₃)₂.6H₂O e H₂TDC variando solvente</i>	37
2.2.3 Métodos de síntese	38
2.2.3.1 <i>Método por difusão</i>	39
2.2.3.2 <i>Método hidro/solvotérmico</i>	40
2.2.3.3 <i>Método mecanoquímico</i>	41
2.3 CRISTALOGRAFIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X	42
2.3.1 Cristais	44
2.3.2 Raios X	47
2.3.3 Difração de raios X	49
2.3.4 Resolução de estrutura e problema de fase	53
3 OBJETIVOS	57
4 METODOLOGIA	57
4.1 REAGENTES	57
4.2 MÉTODOS DE SÍNTESE	58
4.2.1 Método por difusão (método A)	58
4.2.2 Método convencional com controle de pH (método B)	59
4.2.3 Método solvotérmico (método C)	60
4.2.4 Método mecanoquímico assistido por solvente (LAG – método D)	61
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	61
4.3.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)	61
4.3.2 Análise termogravimétrica (TG)	62

4.3.3	Análise elementar (CHN)	62
4.3.4	Difração de raios X por policristais (PDRX)	63
4.3.5	Difração de raios X por monocristal (MDRX)	63
5	RESULTADOS	64
5.1	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SÍNTESE NA ESTRUTURA E DIMENSIONALIDADE DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO – VARIÂNCIA ESTRUTURAL EM DIFERENTES CONDIÇÕES SINTÉTICAS	64
5.1.1	Síntese de polímeros de coordenação de Co²⁺ e Zn²⁺ com ácido fumárico (fum) e ácido 2,5-diidroxitereftálico (dtfo)	65
5.1.1.1	<i>Estrutura cristalina e isomorfismo</i>	74
5.1.1.2	<i>Comparação dos compostos M-fum com estruturas análogas</i>	77
5.1.1.3	<i>Comparação dos compostos M-dtfo com estruturas análogas</i>	84
5.1.1.4	<i>Empacotamento cristalino de M-fum e M-dtfo</i>	86
5.1.2	Síntese de polímeros de coordenação de Co²⁺ e Zn²⁺ com ácido adípico (adp)	91
5.1.2.1	<i>Estrutura cristalina e isomorfismo</i>	97
5.1.2.2	<i>Estrutura supramolecular e empacotamento</i>	101
5.1.3	Síntese de polímeros de coordenação de Mn²⁺ e Cu²⁺ com ácido tereftálico (tfo)	103
5.1.3.1	<i>Estrutura cristalina e empacotamento do composto 12</i>	109
5.1.3.2	<i>Estrutura cristalina e empacotamento do composto 13</i>	113
5.1.4	Conclusão parcial	114
5.2	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SÍNTESE NA ESTRUTURA E DIMENSIONALIDADE DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO – INVARIÂNCIA ESTRUTURAL EM DIFERENTES CONDIÇÕES SINTÉTICAS	115
5.2.1	Síntese do polímero de coordenação de Zn²⁺ com ácido 5- aminoisoftálico (aif)	116
5.2.1.1	<i>Estrutura molecular</i>	122
5.2.1.2	<i>Comparando o composto 16 com estruturas análogas de Zn²⁺</i>	122
5.2.1.3	<i>Comparando o composto 16 com estruturas análogas de M²⁺</i>	128
5.2.1.4	<i>Estrutura supramolecular e empacotamento</i>	130

5.2.2	Conclusão parcial	132
5.3	POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COMO SUBPRODUTOS DE REAÇÃO	133
5.3.1	Síntese de polímeros de coordenação de Co²⁺ e Zn²⁺ com ácido fórmico (for)	133
5.3.1.1	<i>Estrutura molecular</i>	137
6	CONCLUSÕES	142
	BIBLIOGRAFIA	143
	ANEXO A – POLIMORFISMO, ISOMORFISMO E ISOESTRUTURALIDADE	155
	ANEXO B – SÍNTONS SUPRAMOLECULARES	158
	ANEXO C – SÍNTESES CONDUZIDAS NO ÂMBITO DO TRABALHO	161

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a Química Supramolecular vem mostrando um significativo crescimento e muitos exemplos de compostos supramoleculares tem sido reportados envolvendo interações secundárias (ligações não covalentes) e, no desenvolvimento desta área, ela vem se mostrando intimamente relacionada ao campo de Engenharia de Cristais (REINHOUDT; CREGO-CALAMA, 2002).

Entende-se por Química Supramolecular aquela que trata da química além da molécula, cujo termo foi utilizado pela primeira vez por Jean-Marie Lehn, que dizia que a “Química Supramolecular é a química da ligação intermolecular, englobando as estruturas e funções de entidades formadas pela associação de duas ou mais espécies químicas” (LEHN, 1978, 1988; LEHN; SANDERS, 1995).

A Química Supramolecular é uma área que engloba a Química Orgânica, Físico-química, Química de Coordenação, Química dos Polímeros, Ciência dos Materiais e Ciências Biológicas (HUANG; ANSLYN, 2015) e, baseado nas interações “hóspede-hospedeiro” e processos de auto montagem, muitos compostos supramoleculares tem sido produzidos para executar funções específicas (HUANG; ANSLYN, 2015).

Este processo de auto montagem e auto organização pode ser estendido para a construção de polímeros de coordenação, através da combinação de íons metálicos e ligantes multitópicos, levando em consideração fatores termodinâmicos e cinéticos, forças de repulsão e atração entre cada componente funcional (CHAMPNESS, 2009).

Os polímeros de coordenação (PCs) são compostos poliméricos e supramoleculares constituídos por íons metálicos (ou *clusters* metálicos) e ligantes orgânicos ligados através de ligações coordenadas (LEHN; SANDERS, 1995). A investigação destes compostos é um dos tópicos mais estudados na Química Supramolecular e Inorgânica (WANG et al., 2013), e a síntese e caracterização de redes uni, bi e tridimensionais tem sido uma área de grande crescimento (RAJA et al., 2013).

O interesse recente nesta classe de compostos se deve, principalmente, as suas propriedades com potenciais aplicações, dentre as quais pode-se destacar armazenamento de gases (ALEZI et al., 2015; BORAH; ZHANG; SNURR, 2015; MONDAL; THOMAS; HOLDT, 2015), atividade antimicrobiana (NISHAT; HASNAIN;

ASMA, 2012; PATEL; PATEL; PATEL, [s.d.]), materiais condutores (WONG et al., 2015), luminescência (MARINESCU; MADALAN; ANDRUH, 2015; YUE et al., 2015) e distribuição controlada de fármacos (HE; LIU; LIN, 2015).

Desde que as propriedades dos sólidos são dependentes de suas estruturas, tem sido necessário focar a atenção dos químicos no controle das sínteses destes materiais funcionais (GUO et al., 2013), já que a obtenção de tais produtos ainda não é bem conhecida, transformando esta etapa em algo não trivial. É um desafio realizar uma preparação controlada de PCs cristalinos, visto que vários fatores como solvente, íon metálico, pH e rota sintética tem grande influência no processo de formação e cristalização dos mesmos (FAN; ZHU, 2006; PAN et al., 2001). Considerando o exposto, o objetivo deste trabalho de doutorado consistiu em investigar a influência de diferentes rotas sintéticas sobre o processo de construção de polímeros de coordenação de metais da primeira série de transição.

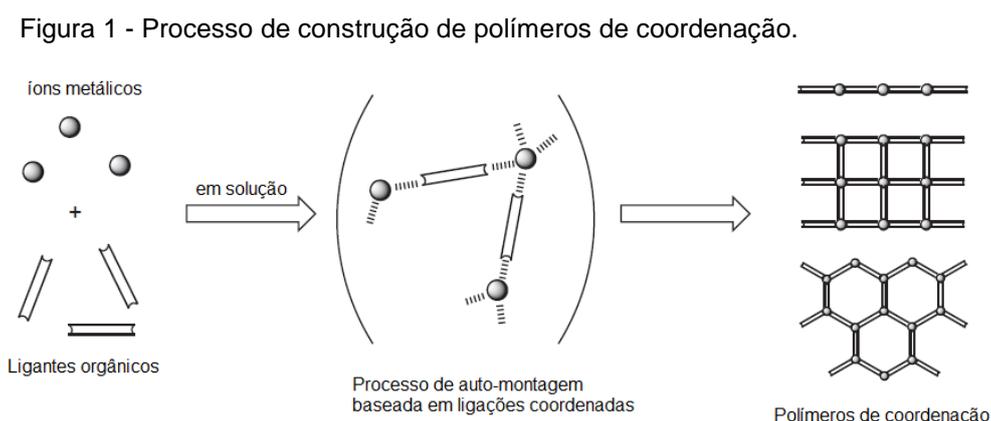
O Grupo de Cristalografia, vinculado ao Grupo de Pesquisa em Química Estrutural e Novos Materiais (Diretório de Grupos do CNPq) da Universidade Federal de Alfenas, dedica-se há quase uma década ao estudo estrutural de moléculas naturais e sintéticas com potencial atividade biológica e também no estudo de sólidos farmacêuticos mono ou multicomponentes, incluindo seus polimorfos. A pesquisa estrutural de compostos de coordenação vem crescendo continuamente no grupo, sendo estudados atualmente compostos de Cu, Ni, Co, Zn, Pd e Pt com diversos ligantes orgânicos. O presente trabalho, focado na investigação de polímeros de coordenação, é, portanto, pioneiro dentro do Grupo de Cristalografia da Unifal-MG.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir será apresentada uma revisão bibliográfica, para melhor compreensão do tema abordado.

2.1 TERMINOLOGIA E HISTÓRICO

Polímeros de coordenação (PCs) e Redes metalorgânicas (MOFs – sigla inglesa para *metal-organic frameworks*) são termos usados para descrever uma crescente classe de compostos poliméricos que compreendem duas partes: íons metálicos (ou clusters metálicos) e ligantes orgânicos, ligados por ligações coordenadas, que se estendem uni, bi e tridimensionalmente (Figura 1) (RAPTOPOULOU et al., 2015), sendo que o termo polímero de coordenação foi utilizado pela primeira vez em 1964 por J. C. Bailar (BAILAR JR, 1964) (ROBIN; FROMM, 2006). Entretanto, o conceito de estruturas cristalinas inorgânicas já havia sido apresentado no meio científico alguns anos antes por Wells (1954), em um estudo no qual íons metálicos ligavam-se entre si através de um espaçador, tais como as moléculas orgânicas multidentadas dos PCs.



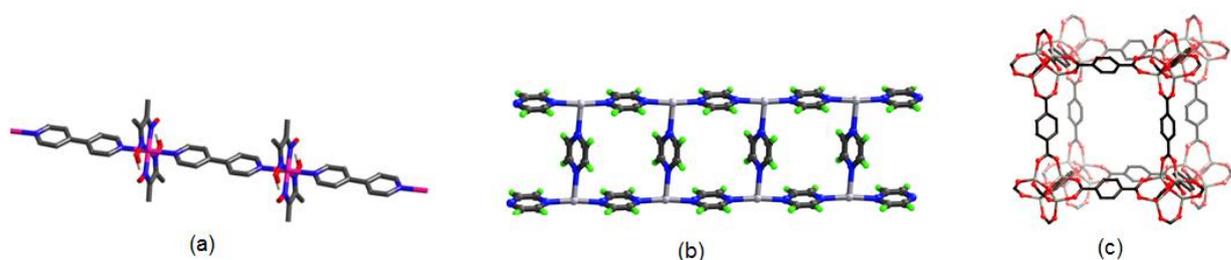
Fonte: Adaptada de ROBIN; FROMM, 2006

Enquanto o termo polímero de coordenação é conhecido desde a década de 60, o termo MOF foi popularizado por Yaghi a partir da década de 90, quando se referia a redes de coordenação porosas tridimensionais (PCN – sigla inglesa para porous coordination network) (YAGHI; LI; LI, 1995). Desde então, existem divergências entre a opinião de pesquisadores a respeito da linha divisória entre PCs e MOFs. Diante disso, a IUPAC desenvolveu um projeto (2009-2013), determinando um guia de nomenclatura e terminologia para PCs e MOFs (*Coordination polymers and metal organic frameworks: terminology and nomenclature guidelines*).

Segundo a IUPAC, polímero de coordenação é um composto em que as entidades de coordenação se estendem uni, bi ou tridimensionalmente, não sendo, necessariamente, um composto cristalino (Figura 2-a) (BATTEN et al., 2013).

Diferentemente, rede de coordenação é um composto em que a unidade de coordenação se estende em uma dimensão (1D), mas com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais ou um composto que se estende, através das entidades de coordenação, em duas (2D) ou três dimensões (3D). Embora ambos os termos sejam muito semelhantes, as redes de coordenação são um subconjunto dos polímeros de coordenação (Figura 2-b) (BATTEN et al., 2013). Já redes metalorgânicas são redes de coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades em potencial (Figura 2-c) (BATTEN et al., 2013).

Figura 2 - (a) Exemplo típico de um polímero de coordenação 1D, (b) exemplo de uma rede de coordenação com ligação cruzada e (c) exemplo de uma rede metalorgânica.

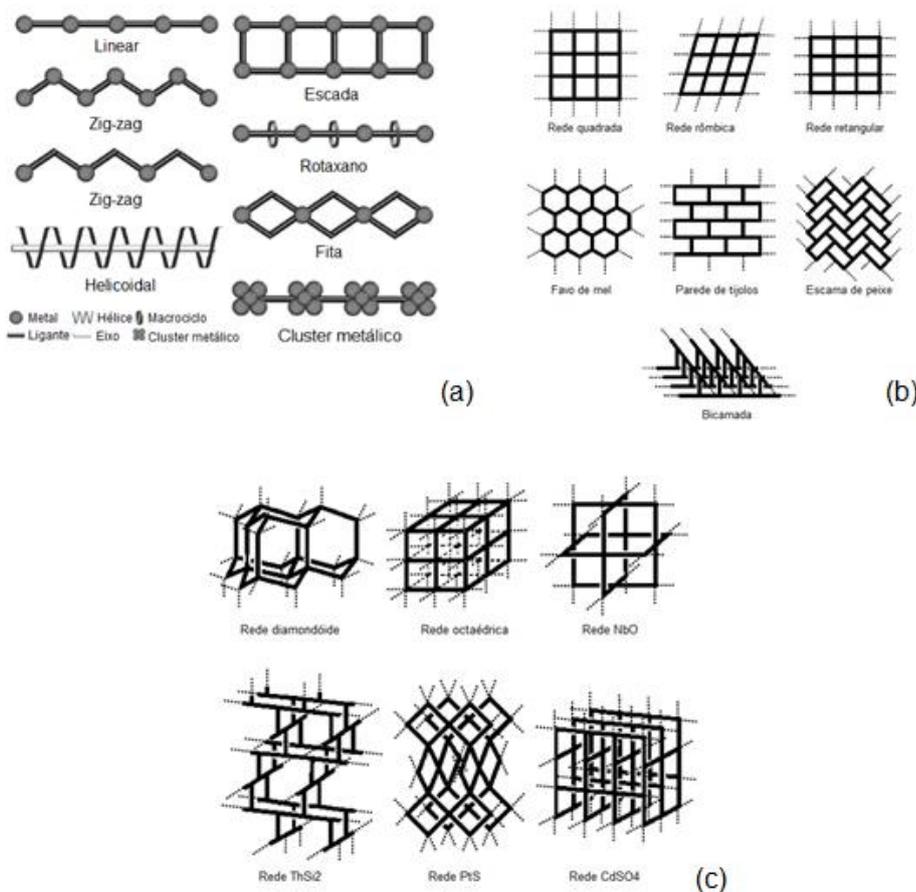


Fonte: Adaptada de BATTEN et al., 2013.

Os PCs podem se estender uni, bi e tridimensionalmente no espaço, adotando diversas conformações dependendo do tipo de ligante e íon metálico utilizados, gerando diversas estruturas conhecidas, como mostrado na Figura 3.

Nos PCs unidimensionais, as interações não covalentes entre as cadeias podem levar a permutações no empacotamento, gerando estruturas lineares, em escada, ziguezague, fitas, hélices e rotaxanos (LEONG; VITTAL, 2010). Para os PCs bidimensionais, as redes quadradas são as mais simples e as mais observadas (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004), no entanto, eles podem apresentar outros tipos de conformações tais como parede de tijolos, favo de mel (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004), escama de peixe (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004) e bicamada (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004). Para os tridimensionais, a rede diamantóide é a mais frequentemente encontrada e, nela, cada nó é conectado a quatro ligantes de modo tetraédrico (ROBIN; FROMM, 2006).

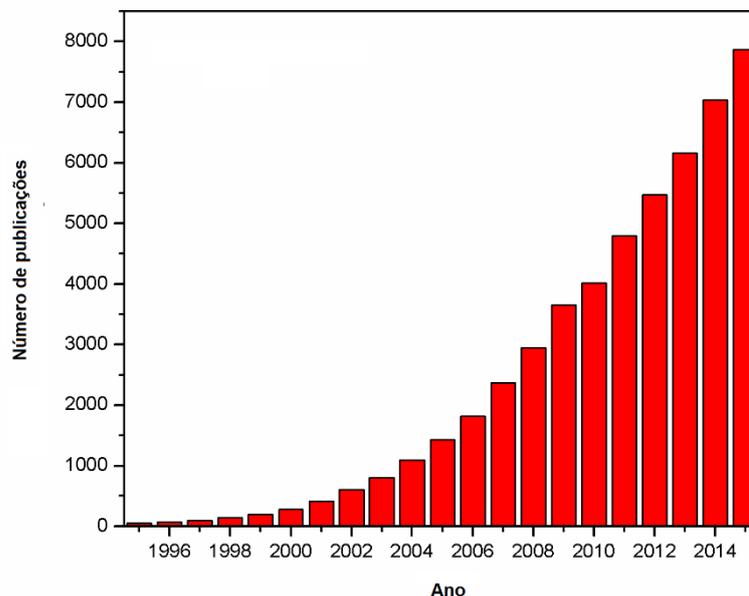
Figura 3 - Conformações adotadas por polímeros de coordenação (a) unidimensionais, (b) bidimensionais e (c) tridimensionais.



Fonte: adaptada de KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004; LEONG; VITTAL, 2010.

A construção de PCs recebeu notável atenção não apenas devido à variedade de estruturas interessantes fornecidas, mas também às potenciais aplicações em vários campos da ciência e da indústria, sendo observado um extensivo crescimento na pesquisa destes materiais nas últimas duas décadas (uma das áreas que mais cresce na Química Inorgânica e na Engenharia de Cristais), em que se pode observar mais de 4.000 publicações e mais de 130.000 citações por ano (RAJA et al., 2013; ZHANG; ZHANG; ZAWOROTKO, 2013), como mostrado pela Figura 4. Pelas estatísticas, pode-se observar que o uso dos termos PCs e MOFs aumentou drasticamente durante o período de 2001 a 2008 que, aliado a expansão desta área da pesquisa, houve o surgimento de duas novas revistas especializadas em Engenharia de Cristais e Química Supramolecular: CrystEngComm (Royal Society of Chemistry) e Crystal Growth & Design (ACS Publications) (BIRADHA; RAMANAN; VITTAL, 2009).

Figura 4 - Número de publicações por ano de artigos.



Nota: Palavras chave buscadas: “*coordination polymer/coordination polymers*” e “*metal-organic frameworks /metal-organic framework*”

Fonte: Do autor.

2.2 SÍNTESE DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

A síntese e obtenção dos polímeros de coordenação será explicitada nos itens seguintes.

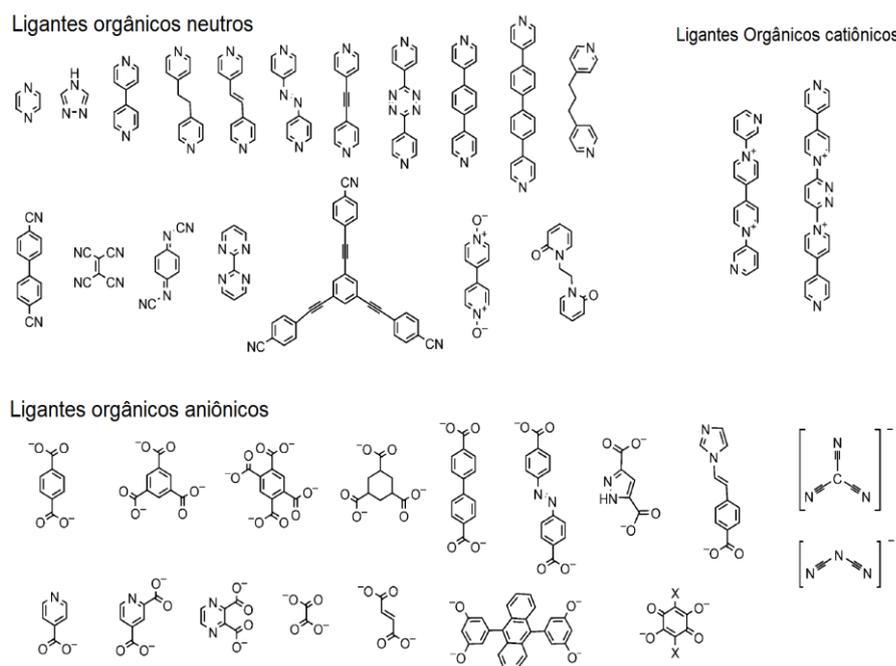
2.2.1 Blocos de Construção

A formação de polímeros de coordenação e MOFs pode ser comparada ao jogo de construção LEGO, em que as peças são denominadas blocos de construção. Os dois componentes centrais da construção de um PC são os nós (íons ou clusters metálicos) e os conectores (ligantes orgânicos) e existem, ainda, os componentes auxiliares, contra íons e solventes. Vale salientar que os blocos de construção influenciam diretamente na estrutura e propriedade final do composto (ROBIN; FROMM, 2006).

Os ligantes são geralmente moléculas orgânicas, neutras ou aniônicas, que atuam como pontes entre os íons metálicos e permitem uma grande variedade de sítios de ligação com direcionalidade ajustável, sendo que sua natureza é de grande importância para a formação dos PCs (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004; ROBIN; FROMM, 2006). A flexibilidade dos ligantes, bem como seus comprimentos, são fatores importantes que influenciam diretamente na estrutura final do PC obtido (ROBIN; FROMM, 2006). A seleção cuidadosa do ligante ainda visa ajustar as propriedades físicas do produto, fornecendo as mesmas aplicações catalíticas, condutividade elétrica, óptica não linear e comportamento zeolítico (JANIÁK, 2003).

Para garantir o crescimento do polímero é dada preferência a moléculas multidentadas, com no mínimo dois átomos doadores, mais comumente N-, O- ou S-. As moléculas orgânicas tipicamente usadas como ligantes na construção de PCs estão exemplificadas na Figura 5.

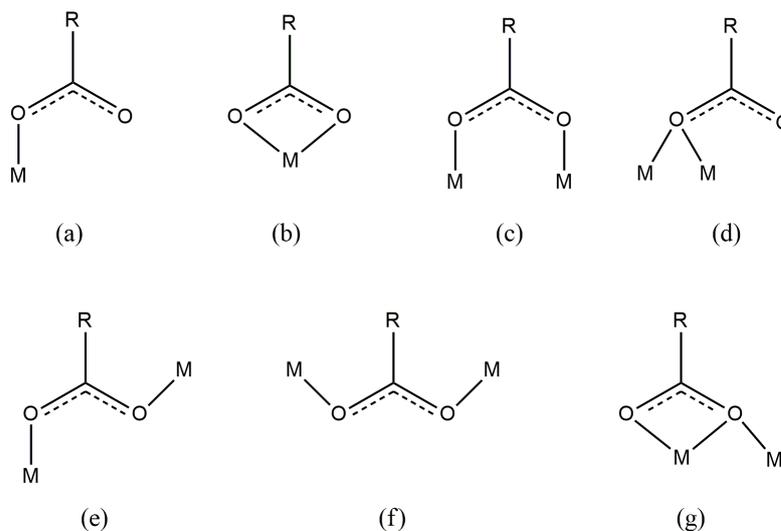
Figura 5 - Moléculas orgânicas tipicamente usadas como ligantes na construção de PCs.



Fonte: Modificada de KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004.

O uso de poliacarboxilatos como ligantes é bem comum visto que o grupo carboxilato pode exibir diversos modos de coordenação, como mostrado na Figura 6 (GOGOLEVA et al., 2014).

Figura 6 - Modos de coordenação do íon carboxilato.



Nota: (a) monodentado (η^1), (b) bidentado quelato (η^2), (c) bidentado em ponte *syn-syn* ($\mu^2:\eta^1-\eta^1$ Z-Z), (d) ponte monoatômica ($\mu^2:\eta^1-\eta^1$), (e) bidentado em ponte *syn-anti* ($\mu^2:\eta^1-\eta^1$ Z-E), (f) bidentado em ponte *anti-anti* ($\mu^2:\eta^1-\eta^1$ E-E) e (g) ($\mu^2:\eta^2-\eta^1$).

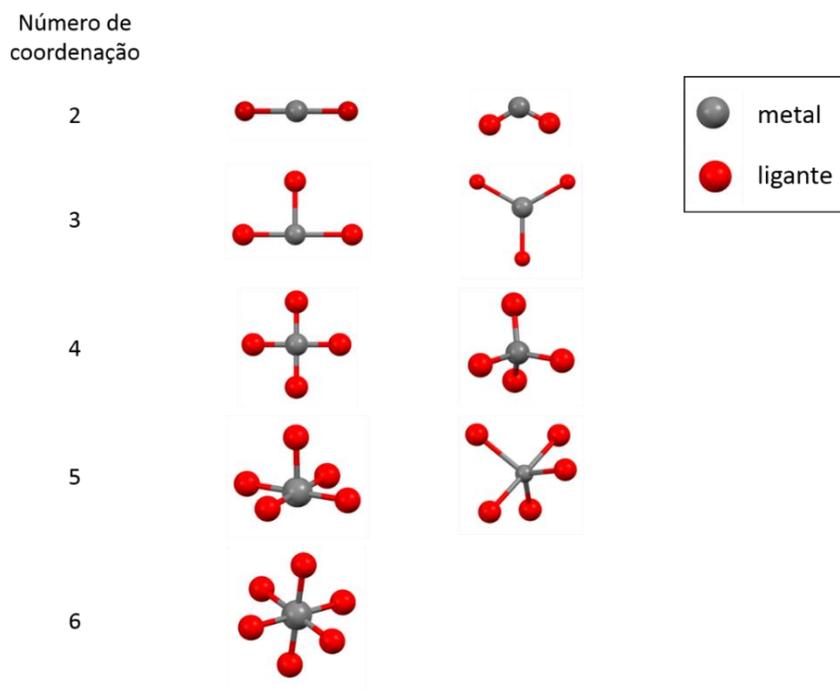
Fonte: Do autor.

Outro componente central na construção de PCs é o íon metálico, o qual também vai influenciar diretamente na estrutura final do PC.

Os nós mais comumente utilizados são os íons de metais da primeira série de transição, pois dependendo do estado de oxidação, o número de coordenação varia de 2 a 6, fornecendo várias geometrias, como mostrado na Figura 7 (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004). Os metais da primeira série de transição são os melhores candidatos, pois são abundantes, baratos e de baixa toxicidade (YANG et al., 2013b). Dentre eles, o zinco é frequentemente usado como conector, pois apresenta diversas geometrias de coordenação.

Além de íons de metais de transição, ainda podem ser usados os íons de lantanídeos (elementos do bloco f), que possuem uma grande flexibilidade de seu ambiente de coordenação, ou seja, seus números de coordenação podem variar de 7 a 10, podendo gerar estruturas interessantes e de aplicações particulares (GOESTEN; KAPTEIJN; GASCON, 2013; KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004; ROBIN; FROMM, 2006).

Figura 7 – Alguns números de coordenação e geometrias apresentados pelos metais da primeira série de transição.



Fonte: Do autor

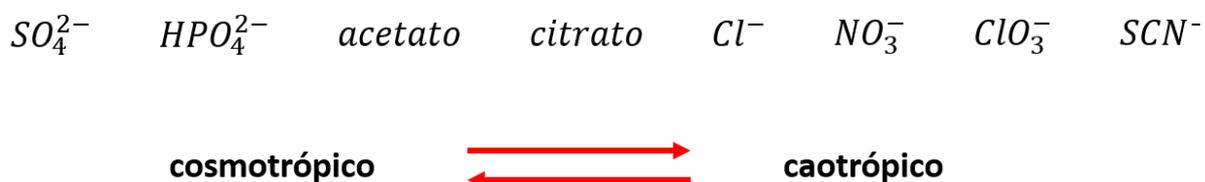
Além dos componentes centrais, tem-se ainda os componentes auxiliares, sendo eles os contra íons e solventes. Os PCs e MOFs são geralmente sintetizados a partir de sais dos precursores metálicos, sendo assim, tais espécies aniônicas estarão presentes no meio reacional e a influência destes sobre a estrutura final do produto é um fenômeno regularmente observado (GOESTEN; KAPTEIJN; GASCON, 2013; PARK et al., 2012; WEI et al., 2012).

Pesquisadores observaram que a influência dos ânions sobre os PCs e MOFs segue a série de Hofmeister (Figura 8), que foi proposta por Franz- Hofmeister em 1888 para classificar a influência dos ânions sobre macromoléculas (neste caso, proteínas). Os íons podem ou não alterar as ligações de hidrogênio da água (Hosmeister, 1888), sendo categorizados como caotrópicos ou cosmotrópicos.

Os ânions caotrópicos são os fracamente hidratados, sendo assim aumenta-se a solvatação da macromolécula, diminuindo a estabilidade da mesma. Já os ânions kosmotrópicos são os ânions fortemente hidratados, que resultam em uma menor quantidade de água livre, por consequência, reduz a solvatação da macromolécula, aumentando a estabilidade da mesma.

As MOFs e PCs geralmente seguem a série na seletividade dos ânions, no entanto exceções podem ser observadas (GOESTEN; KAPTEIJN; GASCON, 2013).

Figura 8 - Série de Hofmeister.



Fonte: Do autor.

Por fim, os solventes usados na síntese de PCs são considerados parâmetros cruciais, desde que governam a cinética e termodinâmica da reação durante o processo de coordenação e cristalização (GOESTEN; KAPTEIJN; GASCON, 2013; MAZAJ et al., 2013). Eles podem influenciar a estrutura do PC atuando como ligantes, ou co-cristalizando, aumentando o número de possibilidades de interações fracas no empacotamento cristalino (GOESTEN; KAPTEIJN; GASCON, 2013; ROBIN; FROMM, 2006).

2.2.2 Fatores que influenciam na formação dos PCs

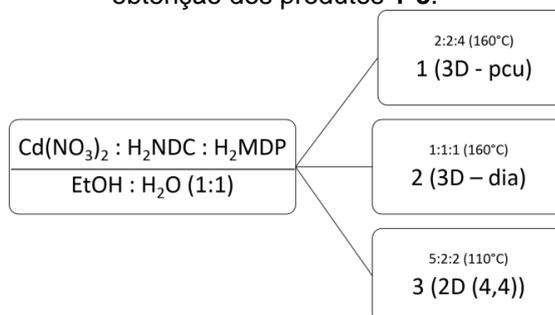
Além dos blocos de construção, vários fatores influenciam diretamente na formação destes compostos, como pH, temperatura, estequiometria e rota sintética empregada (FAN; ZHU, 2006; PAN et al., 2001) e, embora a síntese e desenho de PCs tenha atraído a atenção de pesquisadores no mundo inteiro, a predição e modulação destes materiais e propriedades ainda é um desafio (EDDAOUDI et al., 2015).

Como exemplos da influência de tais fatores sobre a estrutura dos polímeros de coordenação obtidos, temos os seguintes casos:

2.2.2.1 Reação entre $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{H}_2\text{NDC}/\text{H}_2\text{MDP}$ variando temperatura e estequiometria

Este estudo foi realizado por Guo et al. (2013) (GUO et al., 2013), em que é relatada a síntese solvotérmica de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ com H_2NDC (ácido 1,4-naftalenodicarboxílico) e H_2MDP (metileno(3,5-dimetilpirazol)) nas misturas de solventes etanol e água levou a formação de três diferentes compostos (Figura 9): $\{[\text{Cd}_2(\text{NDC})_2(\text{H}_2\text{MDP})](\text{H}_2\text{O})\}$ (1), $[\text{Cd}(\text{NDC})(\text{H}_2\text{MDP})]$ (2) e $\{[\text{Cd}_2(\text{NDC})(\text{HNDC})_2(\text{H}_2\text{MDP})_2](\text{H}_2\text{O})_{0.5}\}$ (3). Os compostos 1 e 2 foram obtidos pela variação de estequiometria, em que 1 possui uma estrutura tridimensional quadrada (pcu) e 2 possui uma estrutura tridimensional diamantóide (dia) (Figura 9). Já o composto 3 foi obtido pela variação de temperatura, em que usando uma temperatura igual a 160°C (estequiometria 5:2:2) obteve-se uma mistura dos produtos 1 e 2, enquanto a uma temperatura igual a 110°C obteve-se a fase pura do produto 3, que possui uma rede bidimensional do tipo (4,4).

Figura 9 - Procedimento sintético empregado para obtenção dos produtos 1-3.



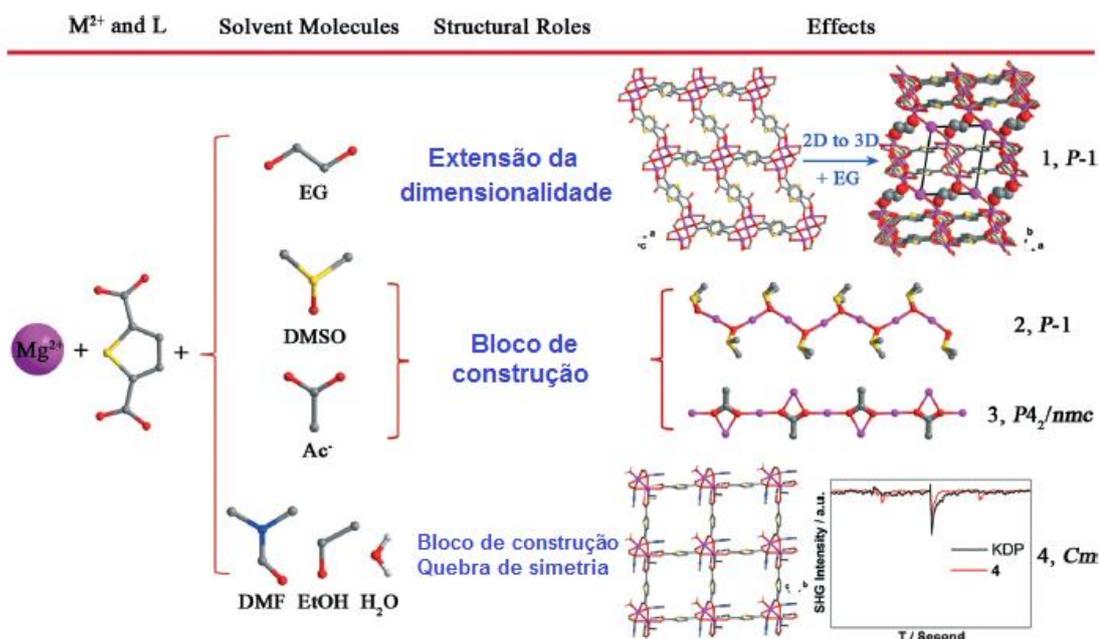
Fonte: Adaptada de GUO et al., 2013.

2.2.2.2 Reação entre $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e H_2TDC variando solvente

Este estudo foi realizado por Song et al. (SONG et al., 2015), em que é relatada a síntese solvotérmica de H_2TDC (ácido 2,5-tiofenodicarboxílico) e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em quatro diferentes solventes (EG – etilenoglicol; DMSO – dimetilsulfóxido; Ac – anion acetato; DMA – N,N'-dimetilacetamida; DMF – N,N'-dimetilformamida e EtOH –

etanol), levou a formação de quatro diferentes polímeros de coordenação: $[\text{Mg}_2(\text{TDC})_2(\text{EG})_{2.5}] \cdot 0,5\text{EG}$ (1), $[\text{Mg}(\text{TDC})(\text{DMSO})]$ (2), $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{Mg}_2(\text{TDC})_2(\text{Ac})] \cdot 1,5\text{DMA}$ (3) e $[\text{Mg}_2(\text{TDC})_2(\text{DMF})_2(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}$ (4). Os produtos 1-3 possuem uma estrutura tridimensional. Através dos estudos realizados, notou-se que as moléculas de solventes coordenadas assumem diversos modos de coordenação, influenciando diretamente na estrutura do polímero de coordenação formado. Nos compostos 1, 2 e 3, as moléculas de EG, Ac^- e DMSO, respectivamente, coordenam-se ao metal conectando as camadas de Mg-TDC levando a formação de estruturas tridimensionais, enquanto no composto 4 a coordenação dos ligantes leva a formação de uma estrutura bidimensional (Figura 10).

Figura 10 - Estruturas dos compostos 1-4 obtidos em diferentes solventes.



Fonte: Adaptada de SONG et al., 2015.

2.2.3 Métodos de síntese

Existem diversos métodos de síntese para obtenção de PCs, sempre com o objetivo principal de estabelecer as condições de síntese que levem à definição do bloco de construção inorgânico sem decompor o ligante orgânico (STOCK; BISWAS,

2011). Os diferentes métodos podem impactar diretamente no tempo de reação, rendimento ou tamanho da partícula (STOCK; BISWAS, 2011), sendo que diferentes métodos podem levar a formação de diferentes produtos (complexos moleculares, conformações ou dimensionalidades diferentes, produto isoméricos ou isomórficos), mesmo partindo dos mesmos blocos de construção (ROBIN; FROMM, 2006).

Dentre os métodos de síntese, existem três rotas principais empregadas para obtenção de PCs: método por difusão, método hidro/solvotérmico e método mecanoquímico.

2.2.3.1 Método por difusão

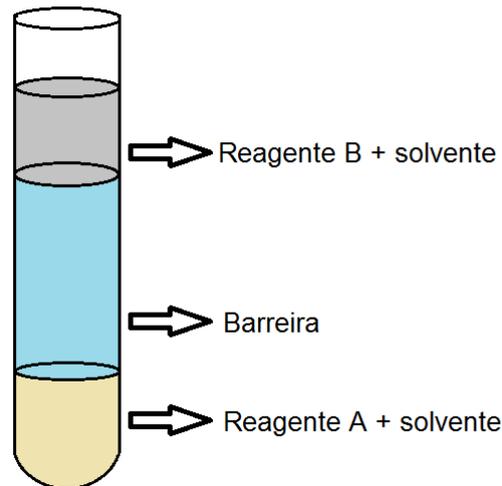
O método por difusão se baseia no processo de difusão de solvente e/ou mistura de solventes de diferentes densidades através de um tubo. Enquanto os compostos de coordenação simples são construções, frequentemente, solúveis, permitindo que sejam aplicados métodos de recristalização padrões para obtenção de monocristais e, se a qualidade do cristal adequada não é obtida, o material pode ser reciclado e usado novamente, os PCs não possuem tal capacidade, devido a sua baixíssima solubilidade. Sendo assim, faz-se necessário o uso de métodos de síntese que forneçam, como produtos de síntese, um produto monocristalino. O método de síntese por difusão é largamente utilizado a fim de evitar formação de material de baixa granulometria (policristais), proporcionando a formação de monocristais apropriados para difração de raios X (COOK; ZHENG; STANG, 2012).

Essa síntese é lenta, levando de dias a semanas para obtenção do produto. No entanto tem-se a vantagem de bons resultados no que se diz respeito a obtenção de monocristais adequados para estudos cristalográficos (ROBIN; FROMM, 2006).

O método de difusão pode ser dividido em dois conjuntos, difusão de solvente e difusão de reagentes. Em ambos os métodos são formadas camadas, em que no método de difusão do solvente uma camada corresponde ao produto solubilizado em um solvente apropriado e outra contém o solvente precipitante, sendo ambas separadas com uma camada de solvente, que permite a difusão da solução precipitante, permitindo o crescimento de cristais. Já na difusão de reagentes, os reagentes são solubilizados separadamente possuindo uma camada de barreira entre

eles, podendo ser um solvente ou mistura de solventes, bem como uma barreira física (Figura 11). Sendo assim, haverá a difusão do reagente pela barreira, permitindo que a reação ocorra lentamente propiciando a formação de cristais.

Figura 11 - Esquema ilustrativo da síntese por difusão (difusão de reagentes).



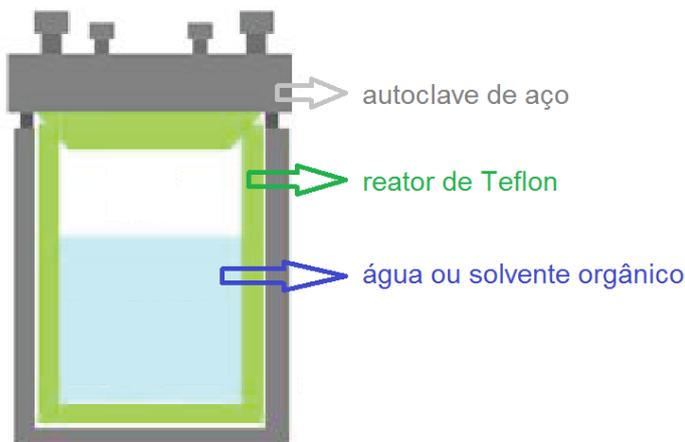
Fonte: Do autor.

2.2.3.2 Método hidro/solvotérmico

Método hidro/solvotérmico trata-se de reações conduzidas em solução em um reator selado a elevadas temperaturas, geralmente 100-260°C, e elevadas pressões, que variam de 10 a 100 atm (gerada no interior do reator) (CHEN; TONG, 2007; ROBIN; FROMM, 2006). Este método é, atualmente, o mais largamente utilizado para síntese de PCs e MOFs e foi, originalmente, utilizado para síntese de zeólitas (ROBIN; FROMM, 2006). Ele fornece, não somente materiais altamente estáveis, como também produtos que são dificilmente obtidos pelos métodos convencionais (CHEN; TONG, 2007).

A síntese solvotérmica é, comumente, realizada usando reatores de Teflon acoplados a autoclaves de aço que garantem a geração da pressão no interior do reator (WALTON, 2002), como mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Esquema ilustrativo da síntese hidro/solvotérmica.



Fonte: Do autor

2.2.3.3 Método mecanoquímico

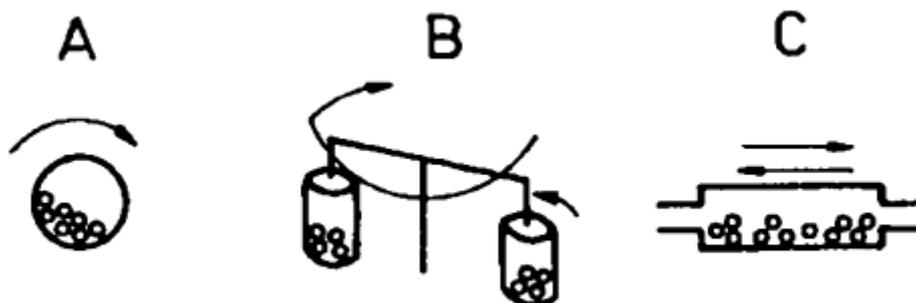
O método mecanoquímico é baseado na reação química através de moagem mecânica (STOCK; BISWAS, 2011). O rápido desenvolvimento da mecanoquímica na química de coordenação começou em torno de 2002 com as publicações de Otera (ORITA et al., 2002) e Steed (BELCHER et al., 2002) reportando a síntese eficiente de quadrados moleculares e polímeros de coordenação, respectivamente. No entanto, a síntese da primeira MOF por este método se deu somente em 2006 (PICHON; LAZUEN-GARAY; JAMES, 2006).

A moagem de materiais sólidos leva a uma redução do tamanho de partícula, e o contato destas partículas aumenta consideravelmente a difusão e reatividade química destes sólidos (WIECZOREK-CIUROWA; GAMRAT, 2007).

Várias investigações revelaram que o processamento mecânico na forma de trituração ou moagem não é a única força motriz em transformações químicas. A presença de uma fase líquida pode ser crucial no processo, desenvolvendo-se assim a moagem assistida por líquido (LAG – sigla inglesa para *liquid assisted grinding*) (JAMES et al., 2012; PICHON; LAZUEN-GARAY; JAMES, 2006). A LAG utiliza de quantidades estequiométricas de uma fase líquida para permitir, acelerar e moldar as reações de auto-organização envolvendo reagentes sólidos e líquidos (NGUYEN et al., 2007; SHAN; TODA; JONES, 2002).

Os dispositivos mais populares para o processo mecanoquímicos são os vibratórios, planetário, de esferas (Wieczorek-Ciurowa, et al., 2007) (Figura 13).

Figura 13 - Tipos de dispositivos para o processo mecanoquímica: (a) dispositivo de esferas, (b) dispositivo planetário e (c) dispositivo vibratório.



Fonte: Adaptada de BEYER; CLAUSEN-SCHAUMANN, 2005.

2.3 CRISTALOGRAFIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

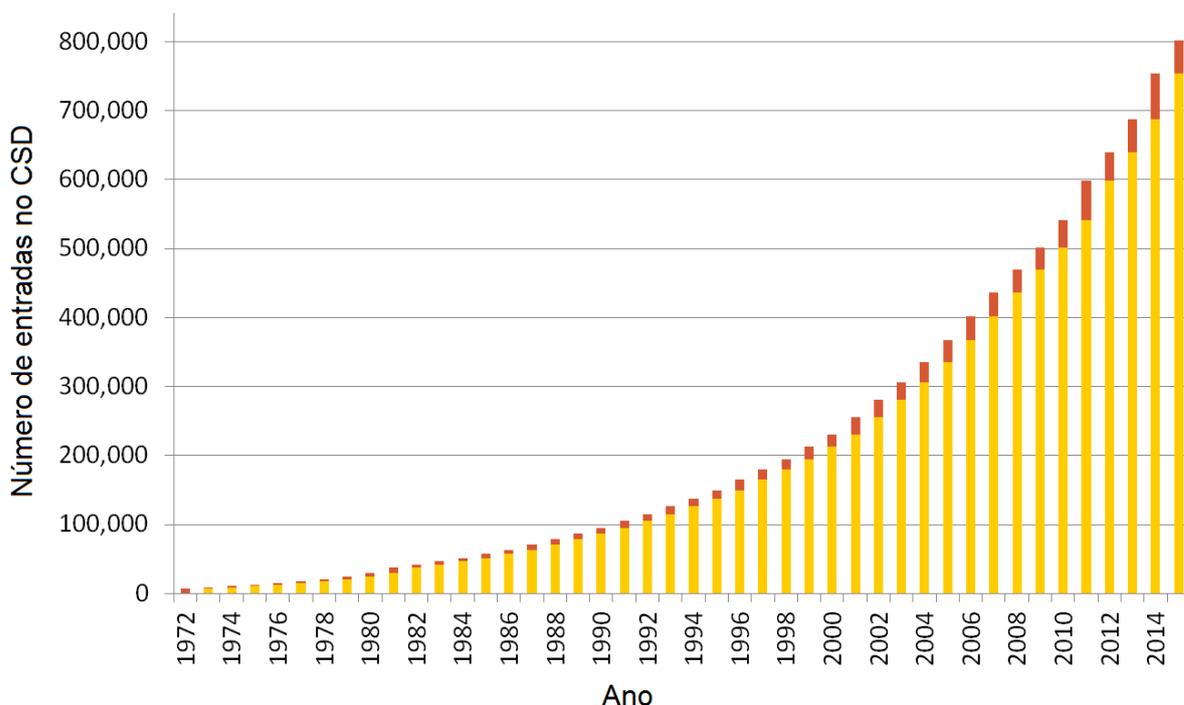
Os PCs são, geralmente, insolúveis devido a suas naturezas poliméricas, fazendo com que técnicas de caracterização em solução sejam inviáveis, sendo realizados somente para provar a existência de fragmentos oligoméricos. Sendo assim, a difração de raios X por monocristal ou policristal se fazem técnicas de grande importância na caracterização e determinação estrutural destes compostos.

A matéria no estado sólido tem como característica básica o arranjo tridimensional aproximadamente fixo das partículas que a constitui: átomos e moléculas (CULLITY; STOCK, 2001). Embora as partículas em um sólido possam ser distribuídas aleatoriamente no espaço (sólido amorfo), uma disposição ordenada e repetitiva (sólido cristalino) é mais favorecida, uma vez que é a situação de menor energia livre quando comparado a uma distribuição aleatória de átomos e moléculas interagindo fortemente. Denomina-se cristalito o arranjo espacial característico dos átomos e moléculas que formam um determinado sólido (CULLITY; STOCK, 2001).

Desde 1913, quando Bragg resolveu a estrutura do NaCl, as estruturas de milhares de cristais, orgânicos e inorgânicos, foram determinadas. Em 2014 foi divulgado que o CSD (sigla inglesa para *Cambridge Structural Database* -

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/>), banco de dados mantido pelo CCDC (sigla inglesa para *Cambridge Crystallographic Data Centre*) onde são depositadas as estruturas de compostos orgânicos, de coordenação e organometálicos publicadas em revistas indexadas, ultrapassou a marca de 800 mil estruturas (“The Cambridge Structural Database (CSD) - The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)”, [s.d.]) (Figura 14). É importante destacar que a maioria dessas estruturas foi determinada por técnicas de difração, principalmente a difração de raios X (DRX) pelo método de monocristal (MDRX).

Figura 14 - Número de entradas no CSD desde 1972.



Nota: As barras vermelhas mostram as estruturas adicionadas anualmente.

Fonte: Adaptada de “The Cambridge Structural Database (CSD) - The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).”

Além do CSD existem ainda bancos de dados específicos para compostos inorgânicos e minerais (ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database* - <http://icsd-usergroup.net/>) ou o banco de dados específico para proteínas (PDB – *Protein Data Bank* - <http://www.pdb.org/pdb/statistics/holdings.do>).

Este vasto corpo de conhecimento é de fundamental importância em campos, tais como, Química do estado sólido, Física da matéria no estado condensado, Mineralogia e, mais recentemente, Ciências biológicas e Ciências farmacêuticas, pois em uma grande extensão, as propriedades de uma substância dificilmente são

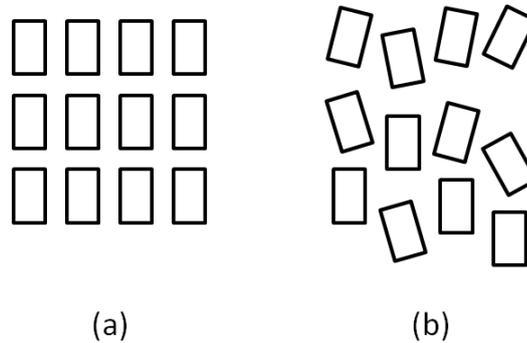
completamente conhecidas até sua estrutura ser determinada (CULLITY; STOCK, 2001).

2.3.1 Cristais

Os materiais sólidos podem ser classificados como amorfos ou cristalinos de acordo com a regularidade segundo a qual os átomos ou íons estão arranados em relação aos outros. Um material cristalino, também chamado de cristal, é aquele em que os átomos estão posicionados em um arranjo repetitivo e periódico ao longo de grandes distâncias atômicas, isto é, existe um alto grau de organização tridimensional e de longo alcance. Já os materiais amorfos possuem uma organização interna parcialmente ou inteiramente randômica, perdendo assim a organização tridimensional de longo alcance (Figura 15) (GLUSKER; TRUEBLOOD, 2010).

O estudo do estado cristalino é realizado desde a antiguidade, sendo embasado na morfologia e características externas de minerais (GLUSKER; TRUEBLOOD, 2010) e, somente no século XVIII, o abade Renné Just Haüy definiu cristal não pela sua morfologia externa, mas em termos de sua estrutura interna, antes mesmo da descoberta da radiação X por Wilhelm Conrad Röntgen em 1895. Em sua publicação “Tratado de Mineralogia”, Haüy descreve como cristal o sólido constituído de blocos elementares, chamados células unitárias, repetidos nas três direções do espaço por distâncias maiores que milhares de dimensões moleculares (HAÜY, 1822). Essa definição perdurou até os anos de 1960, quando foram encontrados compostos que apresentavam fases denominadas moduladas, ou seja, cristais que possuem fases que não apresentam simetria translacional (BROUNS; VISSER; DE WOLFF, 1964). Já nos anos de 1980, foram encontrados cristais com ordem de longo alcance, porém sem células unitárias, sendo estes materiais denominados quasi-cristais (SHECHTMAN et al., 1984).

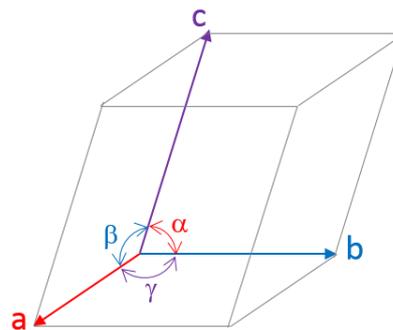
Figura 15 - Representação esquemática de um (a) arranjo ordenado – sólido cristalino e um (b) arranjo desordenado.



Fonte: Do autor.

Cristais podem ser construídos pela translação repetida nas três dimensões de algum padrão estrutural básico, sendo este padrão comumente chamado de célula unitária. Este bloco de construção estrutural é um paralelepípedo imaginário, definido por vetores não coplanares a , b e c que convenientemente seguem a regra da mão direita e os ângulos formados por estes vetores são denominados α , β e γ (Figura 16) (GLUSKER; TRUEBLOOD, 2010).

Figura 16 - Representação da célula unitária e seus eixos.



Fonte: Do autor.

Já a rede cristalina é o conjunto infinito de pontos no espaço periodicamente espaçados, todos com a mesma vizinhança, construída com base na propriedade de invariância translacional através do vetor:

$$T_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$$

Ambos os termos, célula unitária e rede cristalina são representações puramente matemáticas para descrição do cristal. As diversas combinações dos vetores a , b e c , iguais ou diferentes entre si, levam a sete sistemas cristalinos distintos. Estes sete sistemas cristalinos são redes primitivas, ou seja, possuem apenas um ponto de rede. Adicionando a cada uma destas redes primitivas pontos especiais de centragem obtemos, então, o que é denominado de “14 Redes de Bravais”. Na Tabela 1 estão explicitadas as 14 redes de Bravais e os sistemas cristalinos dos quais derivam.

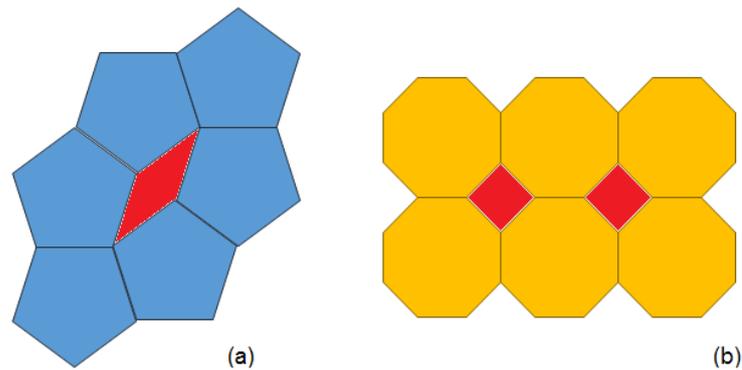
Tabela 1. Descrição das 14 Redes de Bravais e os sete sistemas cristalinos

Sistema Cristalino	Redes de Bravais	Restrições nos parâmetros de célula
Triclínica	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínica	P, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \gamma; \beta = 90^\circ$
Ortorrômbica	P, C, F, I	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal	R	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Cúbico	P, I, F	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Fonte: Do autor.

Como as estruturas cristalinas são objetos periódicos, as operações de simetria aplicadas a elas são simetrias translacionais e rotacionais, gerando as operações de simetria cristalográficas. Uma operação de simetria cristalográfica é uma operação de simetria que gera uma estrutura periódica de cristal para si mesmo, com isso severas restrições e condições são impostas, como proibição da existência de eixos de rotação de ordem cinco ou maiores que seis. Estes eixos são proibidos cristalograficamente, visto que a repetição periódica dos mesmos não preenche um espaço tridimensional (Figura 17) (GLUSKER; TRUEBLOOD, 2010).

Figura 17 – Representação das simetrias de rotação de ordem (a) 5 e (b) 8.



Nota: Os espaços em vermelho representam o não preenchimento do espaço como um todo.

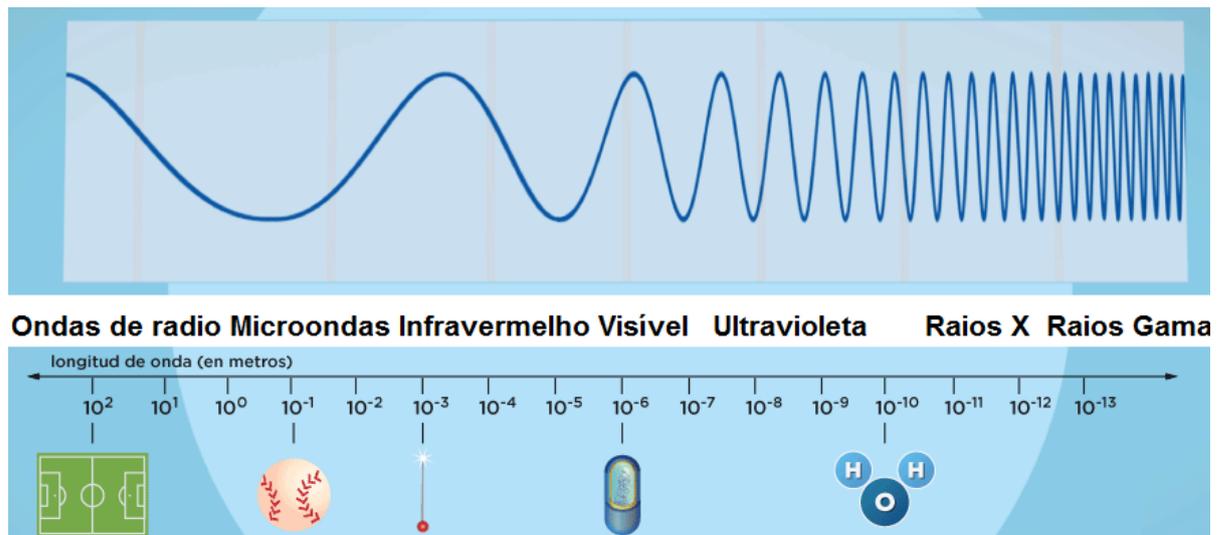
Fonte: Do autor.

Considerando os elementos de simetria cristalográficos rotacionais (os quais excluem o eixo de rotação de ordem 5 ou superior a 6), de inversão e reflexão chega-se aos 32 Grupos de Pontos permitidos na cristalografia. Quando são considerados, além das simetrias de ponto fixo, as simetrias translacionais, são gerados os grupos de espaço (ou grupos espaciais). Estes se constituem do conjunto de operações de simetria que descrevem o objeto espacialmente. Logo, os 230 grupos de espaço são obtidos combinando-se as operações de simetria de ponto fixo com simetrias translacionais.

2.3.2 Raios X

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen e assim foi chamado devido a sua natureza desconhecida naquela época (CULLITY; STOCK, 2001). Hoje está claro que o raio X é uma radiação eletromagnética, mesma natureza da luz visível, no entanto com comprimento de onda bem menor, na região do Angstrom (Å), que equivale a 10^{-10} m. Enquanto os raios X estão em uma faixa de 0,5-2,5 Å, a luz visível está na ordem de 6000 Å (Figura 18) (CULLITY; STOCK, 2001).

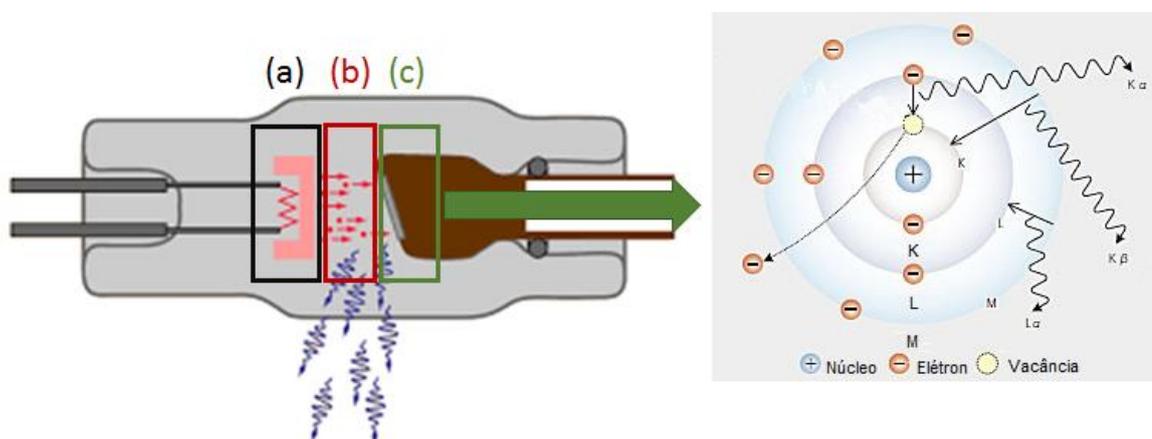
Figura 18 - Espectro eletromagnético.



Fonte: Adaptada de "Espectro Electromagnético".

Um tubo de raios X contém uma fonte de elétrons (geralmente um filamento de tungstênio) e dois eletrodos de metal (BLAKE; CLEGG; COLE, 2009; CULLITY; STOCK, 2001). A alta voltagem mantida entre os dois eletrodos metálicos rapidamente atrai os elétrons para o anodo, no qual estes colidem a altíssimas velocidades (BLAKE; CLEGG; COLE, 2009; CULLITY; STOCK, 2001). Nesta colisão, um elétron do caroço é retirado e como consequência um elétron da camada superior ocupa o orbital do elétron removido, liberando radiação X (Figura 19) (GLUSKER; TRUEBLOOD, 2010).

Figura 19 - Esquema do tubo de raios X e produção dos mesmos.

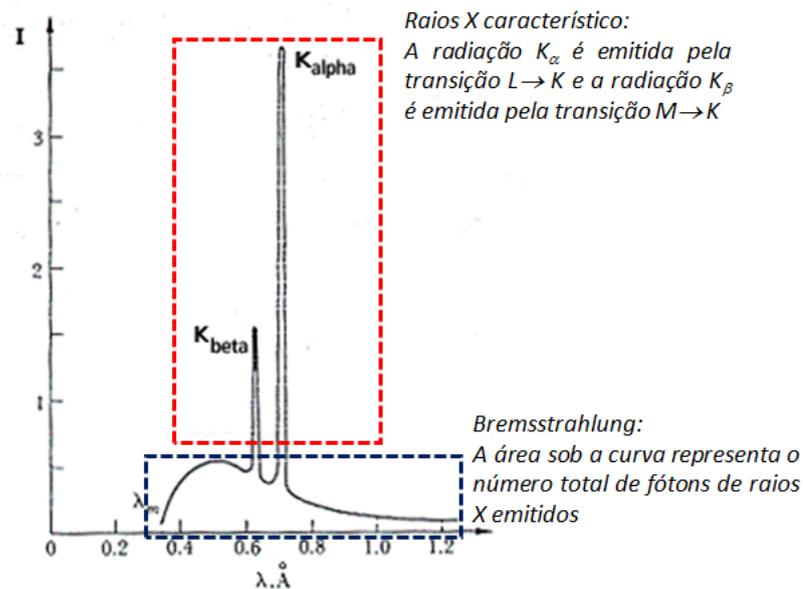


Nota: (a) Os filamentos aquecidos emitem elétrons por emissão termoiônica. (b) Os elétrons são acelerados por uma alta voltagem. (c) Os raios X são produzidos quando os elétrons acelerados colidem no alvo metálico.

Fonte: Adaptada de "HyperPhysics Concepts", e "SHIMADZU CORPORATION".

O espectro de raios X é constituído de uma curva contínua e linhas características. A curva contínua (*bremstrahlung*, do alemão “radiação de frenagem”) é relativa à radiação branca (radiação constituída de vários comprimentos de onda) emitida na desaceleração do elétron na colisão. Já as linhas características são oriundas da radiação emitida no decaimento do elétron, quando o elétron do caroço é removido. São assim chamadas, pois são linhas estreitas e de comprimento de onda característico do metal usado como alvo (anodo). Estas linhas pertencem a vários grupos, conhecidos com K, L, M, etc., em ordem crescente de comprimento de onda, todas as linhas juntas formando o "espectro característico" do metal usado como alvo. Há várias linhas no grupo K, mas somente as três mais fortes ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta_1$) são observadas normalmente (Figura 20) (BLAKE; CLEGG; COLE, 2009; CULLITY; STOCK, 2001; GLUSKER; TRUEBLOOD, 2010).

Figura 20 – Espectro de raios X.



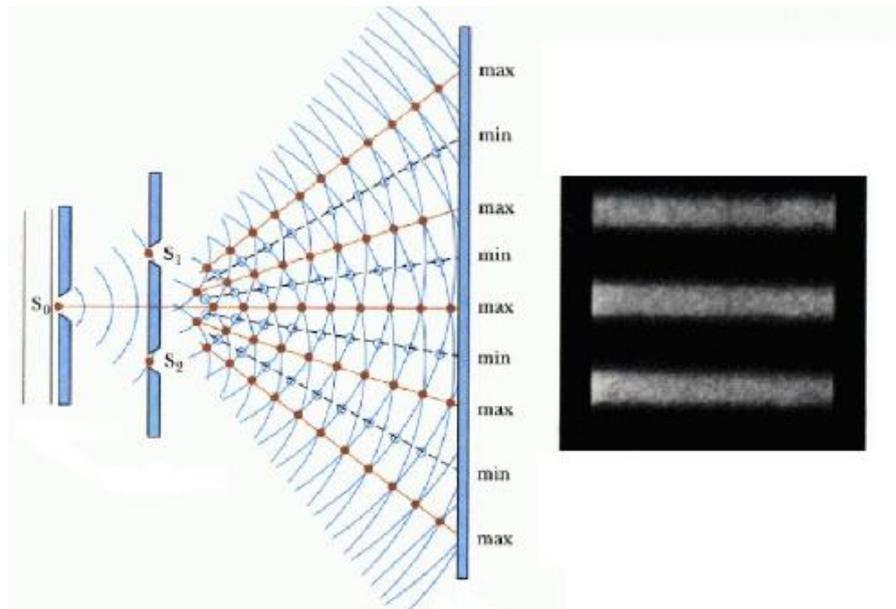
Fonte: Adaptada de “Produção de Raios X”.

2.3.3 Difração de raios X

O fenômeno de difração ocorre quando a frente de uma onda é obstruída de alguma maneira. Quando a luz de uma fonte pontual passa por duas ou mais fendas estreitas, a luz se espalha e se obtém um padrão de manchas claras e escuras.

Explicando este fenômeno, cada ponto na frente da onda dentro da fenda atua como uma fonte secundária, radiando em todas as direções. Essas ondas secundárias geradas interferem umas com as outras de modo construtivo e/ou, destrutivo, o que fornece o padrão citado (BLAKE; CLEGG; COLE, 2009; CULLITY; STOCK, 2001). O fenômeno de difração para um padrão regular bidimensional está ilustrado pela Figura 21.

Figura 21. Ilustração representando o fenômeno de difração por uma e duas fendas.



Fonte: Adaptada de “Young’s double slit experiment - Quantum mechanical behaviour”.

Há uma analogia entre os átomos em um cristal e as fendas em uma grade, ambos arranjados de maneira regular. Uma célula unitária representa uma montagem complexa de átomos, e cada espaçamento entre os átomos é comparável em dimensões lineares ao comprimento de onda dos raios X.

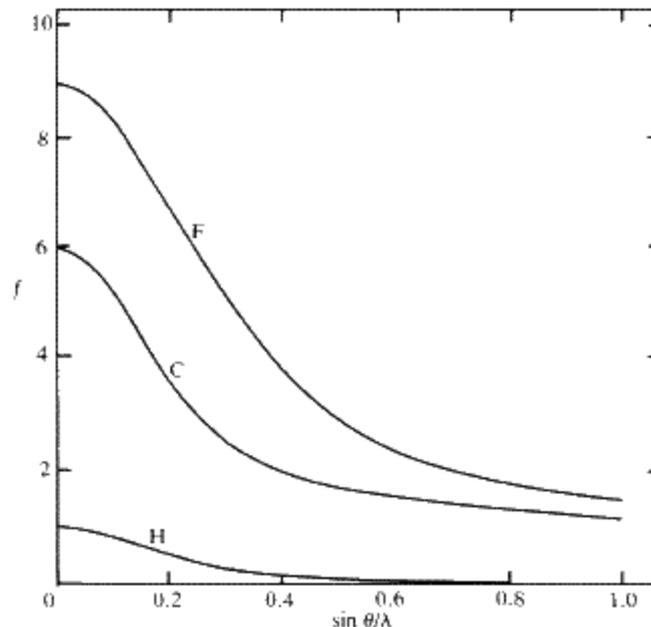
Os raios X espalhados por cada átomo na célula unitária contribuem para o padrão de espalhamento. Desde que cada átomo atue como uma fonte de espalhamento de raios X, as ondas irão adicionar-se construtiva ou destrutivamente dependendo da direção do feixe difratado e da posição atômica (BLAKE; CLEGG; COLE, 2009).

Na difração de raios X por cristais, assim como da luz visível por fendas, as intensidades do máximo de difração apresentam uma variação em diferentes direções e também varia significativamente com o ângulo de espalhamento (HAÜY, 1822). Considerando os átomos como objetos espalhadores de raios X, há uma diferença de

caminho entre os raios X espalhados por diferentes partes do mesmo átomo, resultando em interferências destrutivas que são dependentes do ângulo de espalhamento. A redução no espalhamento dos raios X por um átomo com o aumento do ângulo é descrito por um fator de espalhamento atômico (f_j), e este valor é igual ao número total de elétrons no átomo a um ângulo igual a zero (Figura 22) (BLAKE; CLEGG; COLE, 2009).

O fator de espalhamento atômico é a medida do “poder” de espalhamento da radiação por um átomo isolado, sendo que esta medida depende da amplitude de espalhamento de um átomo individual e também do ângulo de Bragg do espalhamento (BLAKE; CLEGG; COLE, 2009).

Figura 22. Gráfico do fator de espalhamento atômico.



Fonte: Adaptada de “X-Ray Crystallography Notes”.

A radiação X incidente sobre uma rede de difração é espalhada em uma determinada direção. O princípio físico do fenômeno de difração pode ser compreendido por meio do tratamento de Laue que, em 1912, juntamente com Friedrich e Knipping, descobriram a difração de raios X por um cristal de sulfato de cobre pentahidratado, confirmando a natureza ondulatória dos raios X e a natureza periódica e regular dos cristais.

Neste tratamento, Laue considera uma linha de centros espalhadores regularmente espaçados, onde ψ_2 é o ângulo de incidência e φ_2 é o ângulo de

espalhamento dos raios X. As ondas espalhadas apresentarão um máximo de interferência construtiva quando as diferenças de percurso entre elas forem um número inteiro de comprimento de onda de acordo com a Equação 1 (GLUSKER; TRUEBLOOD, 2010; BLAKE *et al.*, 2010; LADD; PALMER, 1994):

$$b(\cos \psi_2 - \cos \varphi_2) = k\lambda \quad \text{Equação 1}$$

A Equação 1 é satisfeita para um cone coaxial. Em um espaço bidimensional, o fenômeno de difração irá ocorrer na direção do espaço onde dois cones de Laue, gerados para cada dimensão, se interceptarem mutuamente, já para o espaço tridimensional, a difração resulta da intercepção de três cones, o que fornece as três equações de Laue (Equações 2a-2c) (BLAKE; CLEGG; COLE, 2009; GLUSKER; TRUEBLOOD, 2010):

$$a(\cos \psi_1 - \cos \varphi_1) = h\lambda \quad \text{Equação 2a}$$

$$b(\cos \psi_2 - \cos \varphi_2) = k\lambda \quad \text{Equação 2b}$$

$$c(\cos \psi_3 - \cos \varphi_3) = l\lambda \quad \text{Equação 2c}$$

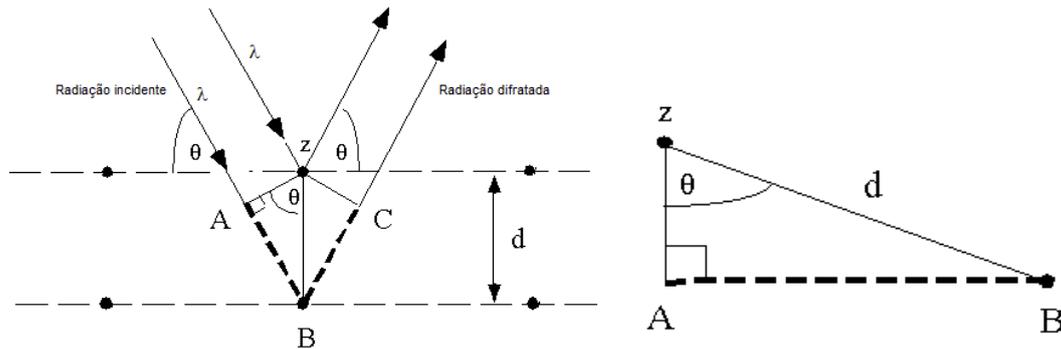
Outra descrição comumente aceita é a interpretação de Bragg. Em 1913, William Lawrence Bragg e seu pai, mostraram que a distribuição angular da radiação espalhada podia ser compreendida considerando que os feixes de raios X difratados comportavam-se como se eles fossem refletidos por planos que passam através dos pontos da rede cristalina. Ondas espalhadas por planos de redes cristalinas adjacentes estarão em fase em apenas alguns ângulos de espalhamento. A partir destas considerações, Bragg derivou a famosa equação (Equação 3) que recebeu seu nome (GLUSKER; TRUEBLOOD, 2010):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 3}$$

Nesta equação λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, n é um número inteiro, d é o espaço entre os planos e θ é o ângulo do feixe incidente. Na Figura 23 está apresentado o esquema que deu origem a esta equação. A radiação x incidente atinge os planos cristalográficos (hkl), cujo espaçamento é igual a d , com um ângulo θ . Assumamos que os raios X são refletidos como por um espelho, logo a radiação refletida também estará a um ângulo θ dos planos cristalográficos. O

requisito para interferências construtivas é muito simples, uma vez que a diferença do caminho entre a radiação incidente e difratada deva ser igual ao número de comprimento de ondas. O valor máximo de $\sin \theta$ é igual a 1, ou seja, quando θ igual a 90° e os raios X incidem perpendicularmente à face do cristal

Figura 23 - Diagrama de reflexão dos raios X por planos imaginários.



Fonte: Adaptada de "Difração de Raio X » Laboratório de Física Moderna".

A equação de Bragg pode ser derivada considerando as diferenças de caminhos entre as ondas espalhada dos planos adjacentes. A equação é satisfeita e o máximo de difração ocorre apenas quando a relação de comprimento de onda, espaço interplanar e ângulo incidente é apropriada. Ou seja, se esta condição for satisfeita, as ondas refletidas oriundas de planos de rede sucessivos estarão todas em fase e resultarão em feixes difratados fortes devido à periodicidade da rede cristalina (GIACOVAZZO et al., 2011).

2.3.4 Resolução de estrutura e problema de fase

Há vários fatores que afetam a intensidade do padrão de difração dos raios X, e um deles, que depende da estrutura do cristal, é chamado fator de estrutura, que é dado pela Equação 4:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

Equação 4

A equação do fator de estrutura (Equação 4) significa que cada reflexão no padrão de difração é uma onda com amplitude e fases relativas. Na equação, a posição do jésimo átomo é dado em termos de coordenadas fracionárias (x_j , y_j , z_j) da célula unitária e este possui um fator de espalhamento f_j .

Fisicamente, a Equação 4 descreve o processo quando os raios X são difratados por um cristal. Experimentalmente, obtemos somente as amplitudes das reflexões coletadas, sendo esta proporcional ao quadrado do fator de estrutura (Equação 5), no entanto informações sobre as fases relativas são perdidas e com isso o fator de estrutura torna-se incompleto, sendo este problema denominado problema das fases (GLUSKER; TRUEBLOOD, 2010).

$$I \propto F(h)^2 \quad \text{Equação 5}$$

A partir do fator de estrutura pode-se chegar à equação da densidade eletrônica, através de relações de transformadas de Fourier, da seguinte forma:

$$F(hkl) \xrightleftharpoons[-FT]{FT} \rho(xyz)$$

A equação da densidade eletrônica é expressa, matematicamente, da seguinte forma (Equação 6) (GLUSKER; TRUEBLOOD, 2010):

$$\rho(hkl) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad \text{Equação 6}$$

Esta equação é a base de toda a síntese de Fourier e, para chegar nesta fase, é necessário, a priori, resolver o problema das fases. Para resolver este problema vários artifícios matemáticos foram desenvolvidos, sendo chamados métodos de resolução estrutural. Neste trabalho foi utilizada basicamente o método direto que será descrito a seguir.

O termo método direto é utilizado para todos os métodos que operam no espaço recíproco, derivando as fases dos fatores de estrutura diretamente a partir das amplitudes observadas. Os métodos diretos foram criados na década de 20 e progrediu com o trabalho das desigualdades por David Harker e John Kasper em 1948 (GLUSKER; TRUEBLOOD, 2010).

Sabe-se que amplitude e fase são propriedades independentes entre si e para compreender como ambas se relacionam, é necessário compreender as duas premissas da densidade eletrônica (GIACOVAZZO et al., 2011):

- Positividade: a densidade é sempre positiva, ou seja, $\rho \geq 0$;
- Atomicidade: a densidade eletrônica é composta de átomos discretos.

Além das desigualdades de Harker e Kasper, outra relação capaz de dar informação de fase foi criado por Sayre em 1953. Esta relação foi baseada no princípio da atomicidade (o princípio de que as moléculas são compostas de átomos pontuais), sendo assim ele considerou que a estrutura era composto por átomos bem resolvidos e iguais, portanto as funções $\rho(r)$ e $\rho^2(r)$ são similares e apresentam máximos nas mesmas posições. A análise de Sayre dos fatores de estrutura e sua forma quadrática resultou na seguinte equação (GIACOVAZZO et al., 2011):

$$F_h = (f_h/g_h)G_h = \theta_h G_h \quad \text{Equação 7}$$

Onde f_h é o fator de espalhamento atômico, g_h é o fator de espalhamento considerando a mudança na forma do fator de estrutura (forma quadrática da densidade eletrônica). A partir da Equação 7 é possível, então, chegar à relação de Sayre, que é dada por (Equação 8) (GIACOVAZZO et al., 2011):

$$F_h = \frac{\theta_h}{V} \sum F_k F_{h-k} \quad \text{Equação 8}$$

Sendo esta equação válida para estruturas centrossimétricas ou não. Dessa equação são derivadas duas relações fundamentais (GIACOVAZZO et al., 2011):

- Para estruturas não centrossimétricas:

$$\varphi(-h) + \varphi(k) + \varphi(-h + k) \cong 0$$

- Para estruturas centrossimétricas:

$$S(-h).S(k).S(h - k) \sim +$$

Como as duas relações descritas acima são desigualdades, é necessária a realização de uma análise estatística para sua validação.

A determinação das fases é utilizada a partir da combinação de $\varphi(-h)$, $\varphi(k)$ e $\varphi(h-k)$. As intensidades vinculadas a estes tripletos não dependem da origem elegida, no entanto, as fases são completamente dependentes da escolha desta origem. Se a

estrutura é centrossimétrica, sumariamente é definida a origem no centro de simetria, no entanto, no caso de estruturas não centrossimétricas, a simetria de maior ordem aloca a origem. Esta dependência gera um problema, que é contornado com o uso das invariantes estruturais (GIACOVAZZO et al., 2011).

As mais simples invariantes estruturais são (GIACOVAZZO et al., 2011):

- $F(000) = \sum_{j=1}^N Z_j$ que fornece o número total de elétrons na célula unitária e possui fase sempre zero;
- $F(h)F(-h) = |F(h)|^2$ que não possui nenhuma informação de fase, sendo assim as amplitudes independentes da origem;
- $F(h)F(-h)F(-h-k)$ conhecido como tripleto invariante;
- $F(-h)F(k)F(l)F(-h-k-l)$ conhecido como quarteto invariante.

Desde que os módulos sejam independentes da origem, os termos tripleto, quarteto, etc, normalmente referem a soma das fases em vez de produtos de fatores de estrutura (GIACOVAZZO et al., 2011).

Além das invariantes, são presentes também os termos denominados semi-invariantes estruturais, que são fases singulares ou combinações lineares de fases que são invariantes com relação ao deslocamento de origem, ou seja, são independentes da origem. As invariantes e semi-invariantes estruturais tem sido tabeladas para todos os grupos espaciais (BLAKE; CLEGG; COLE, 2009).

O cálculo do conjunto de fases é realizado através de métodos probabilísticos, em que para cada fase é encontrado um conjunto numérico de fases, com isso gera-se um conjunto de fases que provém de várias indicações. Para cada reflexão h todos os pares h e $h-k$ são encontrados. Para relação de tripleto são dadas duas fases. Geralmente vários tripletos envolvendo a mesma reflexão h são encontradas e a combinação das mesmas leva a fórmula da tangente, que é dada por (GIACOVAZZO et al., 2011):

$$tg\beta(h) = \frac{\sum_k K(h,k)sen[\varphi(k) + \varphi(h-k)]}{\sum_k K(h,k)cos[\varphi(k) + \varphi(h-k)]} \quad \text{Equação 9}$$

Onde $K(h,k) = 2N^{-1/2}|E(h)E(k)E(h-k)|$. Sendo a equação acima utilizada na análise de estruturas cujos grupos são não centrossimétricos.

A escolha das reflexões é feita pelo método de convergência, que calcula os valores de vetores resultantes para todas as reflexões elegidas. As reflexões que possuem o mesmo vetor resultante são excluídas, e a cada exclusão uma nova análise estatística é realizada, até a fixação de uma origem (GIACOVAZZO et al., 2011).

3 OBJETIVOS

Considerando que a síntese de polímeros de coordenação pode levar a diferentes produtos, tem-se como objetivo verificar a influência das diferentes rotas sintéticas na obtenção do produto final. Para tanto, foram realizadas reações envolvendo os seguintes íons metálicos, Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , e os seguintes ligantes, os ácidos orgânicos dicarboxílicos adípico, 5-aminoisoftálico, 2,4-diidroxitereftálico, fumárico e tereftálico.

4 METODOLOGIA

A seguir será descrito a metodologia adotada para síntese e caracterização dos polímeros de coordenação estudados neste trabalho.

4.1 REAGENTES

Os ligantes, metais e solventes utilizados na realização das sínteses estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Lista de reagentes e solventes utilizados nas sínteses.

Tipo	Espécie	Fórmula	Procedência
Solventes	Dimetilsulfóxido (DMSO)	C ₂ H ₆ SO	Synth
	Dimetilformamida (DMF)	C ₃ H ₇ NO	Synth
Sais de Metais	Sulfato hidratado de manganês (II)	MnSO ₄ ·H ₂ O	Synth
	Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Synth
	Nitrato de cobre (II) trihidratado	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Synth
	Nitrato de zinco (II) hexahidratado	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Synth
	Sulfato de zinco (II) heptahidratado	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Synth
Ligantes	Ácido adípico	C ₆ H ₁₀ O ₄	Sigma-Aldrich
	Ácido 5-aminoisoftálico	C ₈ H ₇ N ₁ O ₄	Sigma-Aldrich
	Ácido 2,5-dihidroxitereftálico	C ₈ H ₆ O ₆	Sigma-Aldrich
	Ácido fumárico	C ₄ H ₄ O ₄	Sigma-Aldrich
	Ácido tereftálico	C ₈ H ₆ O ₄	Sigma-Aldrich

Fonte: do autor.

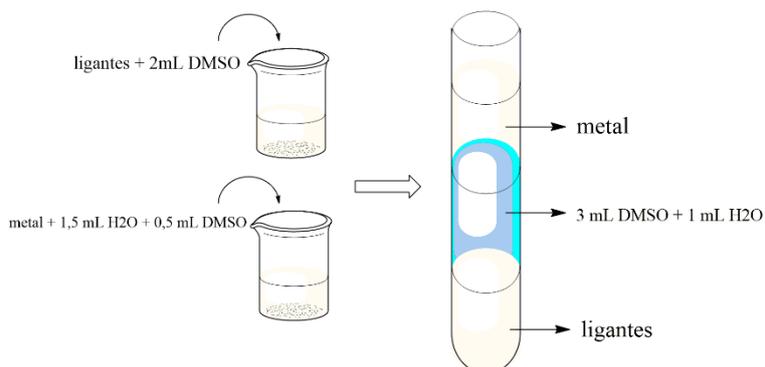
4.2 MÉTODOS DE SÍNTESE

Para obtenção de novos polímeros de coordenação foram utilizadas quatro metodologias de síntese, as quais estão descritas abaixo.

4.2.1 Método por difusão (método A)

A síntese foi conduzida com uma estequiometria 2:1 (metal:ligante), para tanto solubilizou os ligantes (0,1 mmol) em um total de 2,0 mL de DMSO e o sal de metal (0,2 mmol) em 2,0 mL de água. O objetivo desta síntese é a reação lenta entre o metal e o ligante, havendo a coordenação, através da difusão entre os mesmos e, para que o processo seja lento, coloca-se uma coluna entre as duas soluções. Tal coluna é composta de 3,0 mL de DMSO e 1,0 mL de água, permitindo assim a separação das duas fases, como representado na Figura 24.

Figura 24 - Representação da síntese por difusão.



Fonte: Do autor.

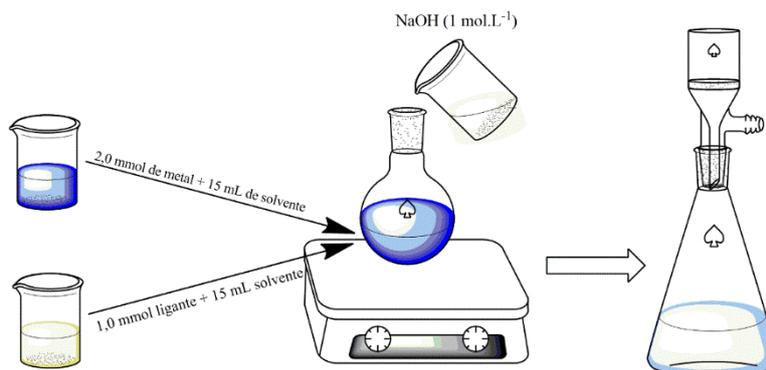
4.2.2 Método convencional com controle de pH (método B)

A síntese convencional baseia-se na mistura de reagentes para a obtenção de um produto, sendo tal processo realizado em condições ambientes, sob agitação constante e pH corrigido (para desprotonação do ligante).

A síntese foi conduzida com uma estequiometria 2:1 (metal:ligante), solubilizando, separadamente, os ligantes (1,0 mmol) em 25,0 mL de solvente e o sal do metal (2,0 mmol) em 5,0 mL de água.

Em seguida, as soluções foram transferidas para um balão de fundo redondo de 50 mL, sob agitação constante. Para desprotonação do ácido orgânico utilizado, adicionou-se NaOH ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) para corrigir o pH, deixando-o em torno de 7 (valor estabelecido visando o Kps do hidróxido do metal). Após a adição de base observou a formação de precipitado (produto de síntese). A reação permaneceu em agitação por 24 horas, sendo o produto filtrado a vácuo. Na Figura 25 está apresentado um esquema representativo da síntese.

Figura 25 - Esquema representando a síntese convencional.



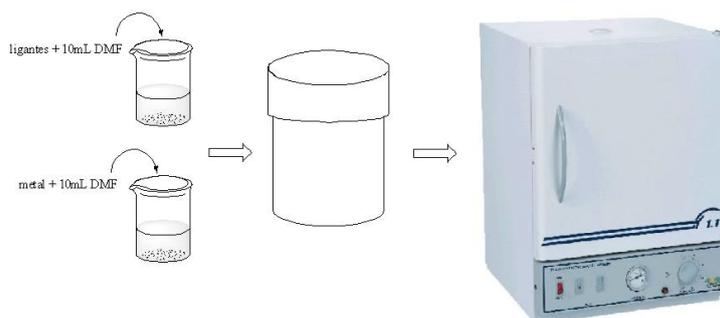
Fonte: Do autor.

A desvantagem deste método sintético é a obtenção de, somente, produtos policristalinos, impossibilitando a elucidação estrutural pelo método de difração de raios X de monocristal.

4.2.3 Método solvotérmico (método C)

A síntese foi conduzida com uma estequiometria 2:1 (metal:ligante), solubilizando, separadamente, os ligantes (1,0 mmol) em 15,0 mL de DMSO e o sal do metal (2,0 mmol) em 5,0 mL de água. Em seguida, as soluções foram transferidas para um reator de Teflon e mantido em estufa, como apresentado na Figura 26, sendo a temperatura e o tempo de permanência variáveis dependendo do solvente e do ligante utilizado.

Figura 26 - Representação da síntese solvotérmica.

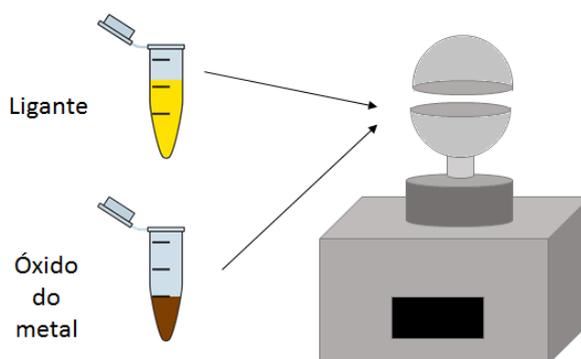


Fonte: Do autor.

4.2.4 Método mecanoquímico assistido por solvente (LAG – método D)

A síntese foi conduzida com uma estequiometria 2:1 (metal:ligante), em que 2,0 mmol de óxido do metal foi moído com 1,0 mmol do ligante na presença de 1,0 mL de DMSO, em um moinho de bolas por 30 minutos, como apresentado na Figura 27.

Figura 27 - Representação da síntese mecanoquímica.



Fonte: Do autor.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Os PCs são, geralmente, insolúveis devido a suas naturezas poliméricas, fazendo com que técnicas de caracterização em solução sejam inviáveis, sendo realizados somente para provar a existência de fragmentos oligoméricos. Sendo assim, neste trabalho, fez-se uso de técnicas de caracterização em estado sólido como Análise Termogravimétrica (TG), Análise Elementar (CHN) e Difração de Raios X por policristais (PDRX) e monocristal (MDRX).

4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

As medidas de infravermelho foram realizadas utilizando o equipamento Nicolet iS50 FT-IR – Thermo Scientific, pela técnica de refletância total atenuada (ATR

– sigla inglesa para *Attenuated total reflectance*) na região do infravermelho médio (faixa entre 650 a 4000 cm^{-1}) que compreende a região dos grupos funcionais (região de maior número de onda) e impressão digital da molécula (região de menor número de onda).

4.3.2 Análise termogravimétrica (TG)

As curvas TG e DTA foram obtidas através do módulo de análise térmica simultâneo, SDT Q600, fabricado pela TA Instruments. O sistema foi calibrado com relação ao peso TG e temperatura (usando Índio de alta pureza) e foi realizada a verificação da linha base do DTA.

Para todos os produtos fez-se uso das mesmas condições experimentais, como massa de amostra próximo de 10 mg, uso de cadinho de alumina, uma rampa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de ar sintético (100 mL/min) e intervalo de temperatura de 30-1000°C.

Os dados obtidos foram analisados utilizando o software TA Universal Analysis. A perda (ou ganho) de massa que ocorre durante o aquecimento foi determinado pela curvas de TG. Esta medida fornece diretamente a relação da perda (ou ganho) de massa que o sólido experimenta durante o aquecimento, que pode estar ligada a eventos como a dessolvatação e decomposição.

4.3.3 Análise elementar (CHN)

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados no Analisador Elementar da Leco Instruments LTDA – modelo TruSpec CHNS-O. As medidas foram realizadas em triplicata, utilizando aproximadamente 1,5 mg de amostra.

4.3.4 Difração de raios X por policristais (PDRX)

As medidas de difratometria de raios X por policristal foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV (com detector pontual) pertencente ao Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas e em um difratômetro modelo Empyrean fabricado pela PANalytical (com detector de linha) pertencente ao Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Minas Gerais. As medidas foram realizadas utilizando um comprimento de onda $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), geometria Bragg-Bretano e fenda dupla em um modo step-scan (medida passo a passo), entre 5 a $40^\circ 2\theta$, com passo de $0,02^\circ$ em 2θ . Para as medidas foi usado uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA .

4.3.5 Difração de raios X por monocristal (MDRX)

Os monocristais obtidos a partir das sínteses foram submetidos ao experimento de MDRX a fim de elucidar inequivocamente a estrutura intra e supramolecular dos compostos. A coleta de dados de difração de raios X por monocristal foi realizada no Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Minas Gerais (LabCri), utilizando um difratômetro Gemini-Oxford, com radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ou $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) monocromada com grafite, sendo toda a integração realizada com o auxílio do software CrysAlisPro (DIFFRACTION; CRYNALIS, 2003). As coletas foram realizadas a baixas temperaturas. Devido à presença de átomos metálicos na estrutura, foi necessária a correção de absorção dos compostos estudados. Para tanto foi utilizada a correção analítica utilizando-se o software CrysAlisPro (DIFFRACTION; CRYNALIS, 2003).

As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando-se os softwares Sir92 (ALTAMORE et al., 1994) e SHELXL-97 (SHELDRICK, 2015), respectivamente. Os átomos metálicos, de carbono, nitrogênio e oxigênio foram claramente identificados e refinados por mínimos quadrados de matriz completa em F^2 com os parâmetros térmicos anisotrópicos considerados. Os átomos de hidrogênio C-H foram

devidamente posicionados e refinados com parâmetros individuais [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{Csp}^2)$ e $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{Csp}^3)$], já os átomos de hidrogênio de grupos hidroxila e NH_2 foram localizados por análise de diferença de Fourier e foram tomados como isotrópicos [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{OH})$ e $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{NH}_2)$].

As tabelas foram geradas pelo WinGX (FARRUGIA, 1998) e os softwares Mercury (MACRAE et al., 2006) e Olex2 (DOLOMANOV et al., 2009) foram usados para gerar as representações gráficas dos dados cristalinos. As conformações e geometrias moleculares foram estudadas com o auxílio do software MOGUL (BRUNO et al., 2004), sendo este pertencente a base de dados estruturais da Cambridge (CSD) (ALLEN, 2002) que permite a comparação de fragmentos da molécula de interesse com fragmentos semelhantes de moléculas depositadas no banco de dados, podendo ser analisados comprimentos e ângulos de ligação, bem como ângulos de torção. A análise da topologia, bem como simplificação das redes foi realizada com o software TOPOS (BLATOV, 2006).

5 RESULTADOS

Os resultados obtidos para as sínteses e caracterizações conduzidas neste trabalho estão apresentados a seguir.

5.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SÍNTESE NA ESTRUTURA E DIMENSIONALIDADE DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO – VARIÂNCIA ESTRUTURAL EM DIFERENTES CONDIÇÕES SINTÉTICAS

Com o intuito de investigar o impacto do método sintético sobre a formação de polímeros de coordenação de Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} e Cu^{2+} com diferentes ligantes policarboxilados, duas diferentes estratégias foram adotadas: método de difusão (método A) e método convencional com controle de pH (método B).

5.1.1 Síntese de polímeros de coordenação de Co^{2+} e Zn^{2+} com ácido fumárico (*fum*) e ácido 2,5-diidroxitereftálico (*dtfo*)

A seguir, estão apresentados os resultados obtidos utilizando os ligantes ácido fumárico (*fum*), ácido 2,5-diidroxitereftálico (*dtfo*) (cujo texto se trata da transcrição em português do artigo *Influence of synthetic method in the structure and dimensionality of coordination polymers* publicado na *Crystal Growth and Design* (DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01716), anexado a esta tese, o qual é sugerido para leitura complementar ou alternativa).

Nesta seção, nós exploraremos os diferentes papéis do método sintético na construção de PCs de Zn^{2+} e Co^{2+} com *fum* e *dtfo*, compilando as sínteses, propriedades térmicas e estrutura cristalina dos compostos obtidos, discutindo isomorfismo e relações estruturais.

As reações dos íons metálicos com os ligantes através do método A levaram à formação dos produtos $[\text{M}(\text{dmsO})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})]$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$ (**1** e **3**) ou Zn^{2+} (**2** e **4**); $\text{L} = \textit{fum}$ (**1** e **2**) ou *dtfo* (**3** e **4**)), em que as moléculas de DMSO se coordenam ao íon metálico. Interessante notar que os pares dos novos polímeros de coordenação, **1** e **2**, e **3** e **4** são ditos isomorfos e isoestruturais, visto que eles apresentam dimensões e posições atômicas fracionárias comparáveis, diferindo apenas na natureza do cátion.

As reações dos íons Co^{2+} e Zn^{2+} com o ligante *fum* pelo método B levaram à formação, respectivamente, de um polímero de coordenação tridimensional, $[\text{Co}_3(\text{fum})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **5**, previamente reportado em literatura por Zheng et al. (ZHENG; XIE, 2004), e um novo composto **6**, o qual não forneceu monocristais para elucidação estrutural. Já as reações envolvendo os mesmos íons metálicos e o ligante *dtfo*, pelo mesmo método sintético, levaram à formação dos produtos $[\text{M}_2(\text{dtfo})]$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$ **7** e Zn^{2+} **8**), também denominados M-MOF-74, os quais foram reportados Dietzel et al (DIETZEL et al., 2005, 2008). É importante enfatizar que, em todos os complexos obtidos via método B, o solvente polar aprótico (DMSO) não se coordenou ao metal ou participou como solvato da estrutura cristalina. A identificação das estruturas mencionadas é comprovada pela concordância dos padrões de raios X de policristal.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados obtidos para a análise elementar dos produtos das sínteses citadas.

Tabela 3 - Teores de carbono e hidrogênio calculados para os compostos $[M(\text{dmsso})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})]$, $[\text{Co}(\text{fum})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{M}_2(\text{dtfo})]$, e encontrados experimentalmente para os produtos **1-8**

Composto	%C	%H
$[\text{Co}(\text{dmsso})_2(\text{fum})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (calculado)	26,30	4,97
1 (experimental)	26,47	4,95
$[\text{Zn}(\text{dmsso})_2(\text{fum})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (calculado)	25,71	4,97
2 (experimental)	25,33	4,98
$[\text{Co}(\text{dmsso})_2(\text{dtfo})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (calculado)	32,22	4,51
3 (experimental)	31,89	4,78
$[\text{Zn}(\text{dmsso})_2(\text{dtfo})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (calculado)	31,76	4,44
4 (experimental)	31,24	4,13
$[\text{Co}(\text{fum})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (calculado)	17,57	3,31
5 (experimental)	17,69	3,39
6 (experimental)	17,52	1,97
$[\text{Co}_2(\text{dtfo})]$ (calculado)	27,45	2,30
7 (experimental)	25,89	2,97
$[\text{Zn}_2(\text{dtfo})]$ (calculado)	23,78	3,49
8 (experimental)	23,51	3,97

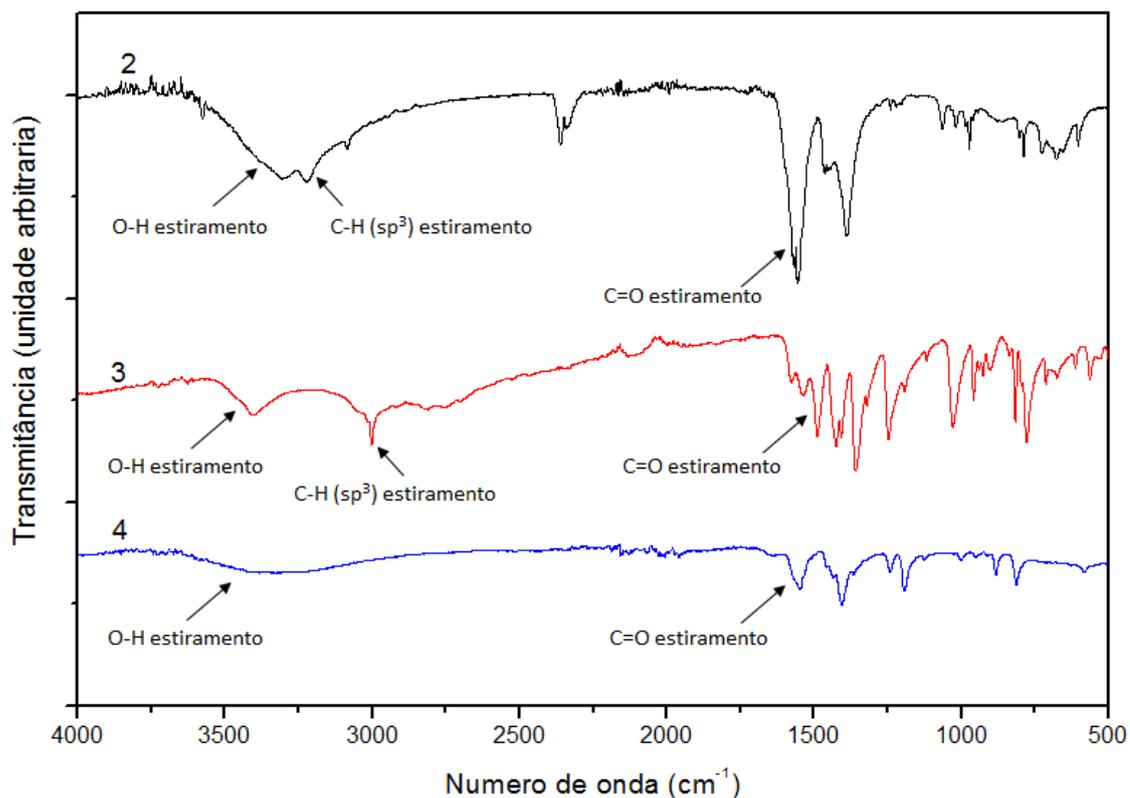
Fonte: Do autor.

Os produtos ainda foram caracterizados pela técnica de Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho. Nos espectros pode-se destacar três regiões importantes para análise: a região de 3500 a 3000 cm^{-1} , a qual compreende a região do estiramento da ligação O-H, sendo uma banda muito característica na presença de água na estrutura, a região de 3000 a 2800 cm^{-1} , a qual compreende a região do estiramento da ligação C-H (sp^3), indicando a presença de dimetilsulfóxido na estrutura e a região entre 1800 a 1600 cm^{-1} , a qual compreende a região do estiramento da ligação C=O da carbonila.

A análise dos espectros dos compostos inéditos (**2-4**) (Figura 28) indicou a presença de uma banda larga na região de 3500 cm^{-1} , sugerindo a presença de moléculas de água na estrutura e picos finos próximos a esta banda alargada (na região de 3000 cm^{-1}), indicando a presença de grupamentos C-H (sp^3), surgerindo a presença de dimetilsulfóxido. Além disso, observou-se a presença de uma banda intensa na região de 1550 cm^{-1} , indicando a presença de carbonila na estrutura. Esta banda aparece levemente deslocada para uma região de menor número de onda devido a efeitos de ressonância e ligações de hidrogênio envolvendo tal grupamento,

que leva ao enfraquecimento da ligação. No entanto, a presença desta ligação nesta região sugere que a mesma não está coordenada ao metal.

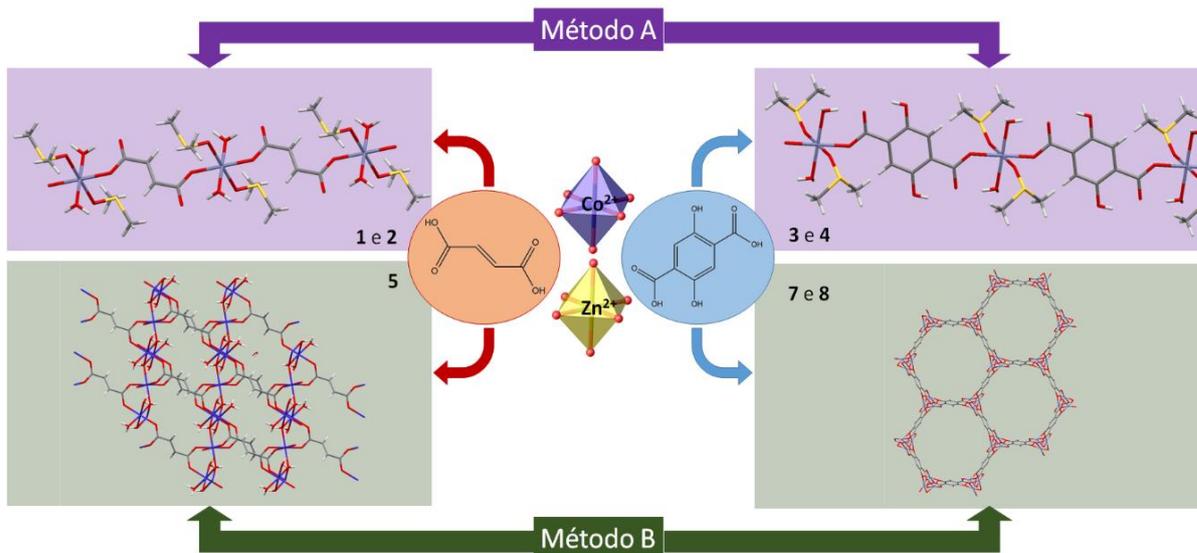
Figura 28 – Espectros na região do infravermelho dos compostos inéditos 2-4.



Fonte: Do autor.

Como mostrado no Esquema 1, o método sintético tem um importante papel na obtenção de novos polímeros de coordenação, visto que os mesmos reagentes de partida levaram a produtos distintos.

Esquema 1 - Representação das sínteses conduzidas nesta seção e seus respectivos produtos.



Nota: Os produtos **5**, **7** e **8** foram previamente relatados em literatura (Zheng, et al., 2004, Queen, et al., 2014).
Fonte: do autor.

Um pré-requisito para formação de polímeros de coordenação é a complexação das unidades metálicas pelos ligantes orgânicos, que é acompanhada pela desprotonação do ligante ácido precursor (YEUNG; CHEETHAM, 2014). Diversos fatores termodinâmicos afetam esta etapa, incluindo o equilíbrio ácido-base, a liberação do solvente coordenado pela complexação e, por fim, a cristalização do produto (YEUNG; CHEETHAM, 2014). A substituição da água na esfera de coordenação do metal, que leva à formação do complexo, é também governada por fatores termodinâmicos e cinéticos (EIGEN, 1963).

O método B, em que a base (NaOH) foi usada para controle de pH, levou à formação de produtos mais complexos e de maior dimensionalidade, devido ao fato de o ligante aprótico (DMSO) não ter atuado como ligante. Neste caso, a adição de base modificou o equilíbrio estabelecido para a metalação e afetou a hidrólise. Quando a velocidade de hidrólise é maior que a velocidade de substituição da água na esfera de coordenação do metal, essa substituição é reduzida (EIGEN, 1963), portanto as moléculas de DMSO não se coordenam ao metal.

No método A não se usa base, portanto o equilíbrio não é afetado, portanto obtêm-se os produtos mais estáveis termodinamicamente.

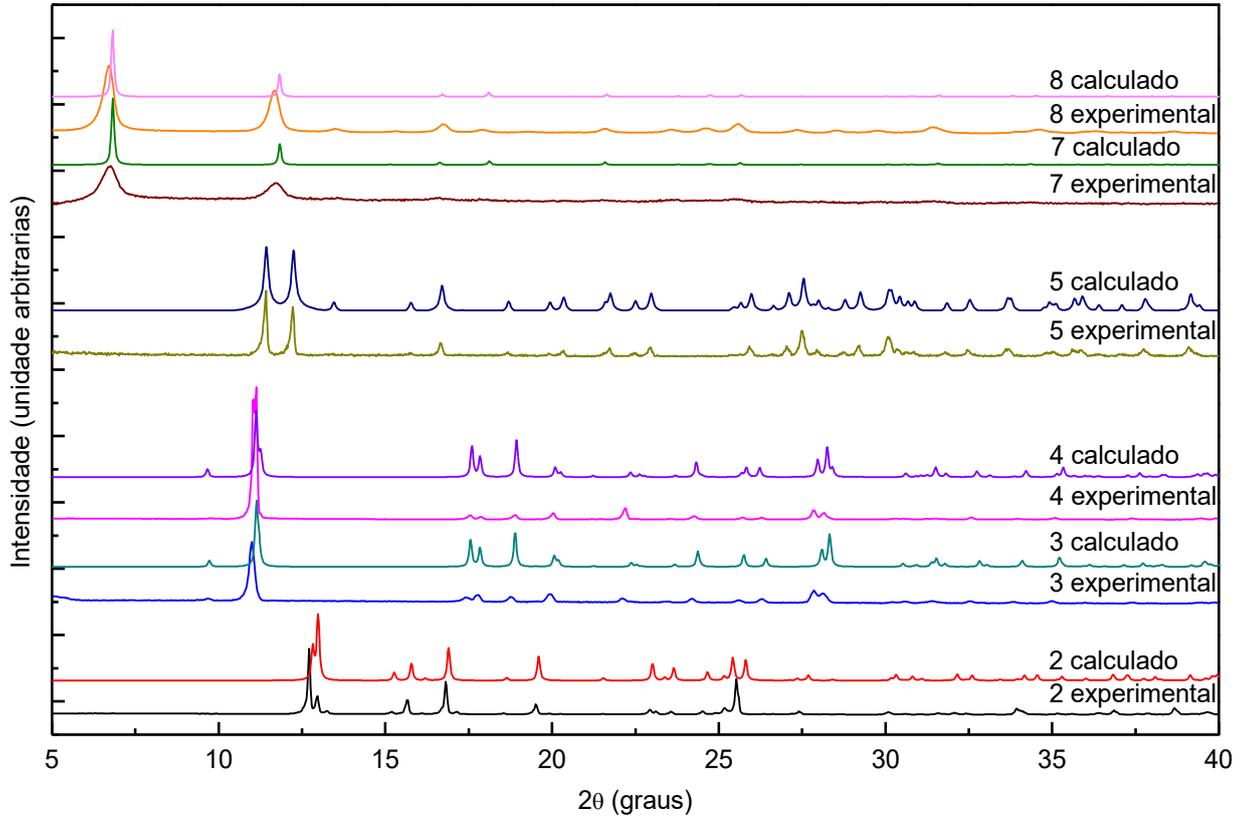
Os resultados aqui apresentados mostraram que o método sintético afeta diretamente na formação de polímeros de coordenação, desde que os mesmos

reagentes, quando reagidos por diferentes metodologias, fornecem diferentes produtos.

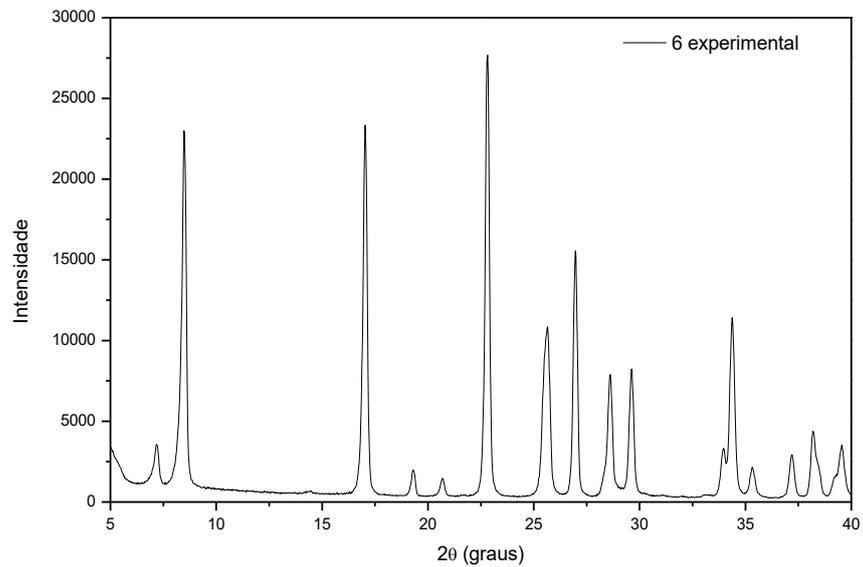
Os padrões de difração de raios X por policristais foram obtidos para avaliar a formação e pureza cristalina dos produtos obtidos, sendo que ambos os aspectos foram confirmados, visto que os padrões experimentais e calculados (a partir de dados de difração de raios X por monocristal) concordaram entre si, através da completa sobreposição dos picos de difração de Bragg, como mostrado na Figura 29 (o difratograma de raios X por policristais do produto **1** não foi apresentado devido ao baixo rendimento da reação, sendo que o mesmo é esperado ser muito semelhante ao do produto **2**, do qual é um par isomórfico, a exemplo do par **3** e **4**). Finalmente, o padrão de difração de raios X por policristal obtido experimentalmente para o produto **6** indicou a formação de um produto inédito, visto que não houve concordância com moléculas já depositadas no CSD (Allen, 2002).

A estabilidade térmica dos produtos inéditos (Figura 30) foi avaliada usando-se análise termogravimétrica no intervalo de temperatura de 30°C a 1000°C. Para o composto **2**, observa-se entre 40°C-215°C um evento endotérmico, com perda de massa relativa de 47,00% (calc. 51,72%), a qual pode ser atribuída a perda de dois mols de água e dois mols de DMSO. Após esta perda, o composto é estável até aproximadamente 380°C, sendo que entre 380°C-486°C é observado um evento exotérmico, com perda de massa relativa de 26,76% (calc. 26,37%), a qual pode ser atribuída a pirólise do ligante, fornecendo como resíduo ZnO (21,65%, calc. 21,83%). Para o composto **3**, observa-se entre 85°C-170°C um evento endotérmico, com perda de massa relativa de 23,22% (calc. 25,52%), a qual pode ser atribuída a perda de dois mols de água e um mols de DMSO, seguido por uma perda de massa relativa de 17,61% (calc. 17,46%), entre 200°C-290°C, a qual pode ser atribuída a perda de um mol de DMSO. Entre 290°C-460°C é observado um evento exotérmico, com perda de massa relativa de 41,66% (calc. 40,26%), a qual pode ser atribuída a pirólise do ligante, fornecendo como resíduo CoO (12,01%, calc. 16,75%). Para o composto **4**, observa-se entre 40°C-300°C uma perda de massa relativa de 35,32% (calc. 32,47%), a qual pode ser atribuída a perda de dois mols de água e dois mols de DMSO, seguido por uma perda de massa relativa de 46,57% (calc. 43,21%), entre 300°C-460°C, a qual pode ser atribuída a pirólise do ligante, fornecendo como resíduo ZnO (17,71%, calc. 17,94%).

Figura 29 - Difratogramas de pó experimentais obtidos para os produtos (a) 2-8 e (b) 6.



(a)

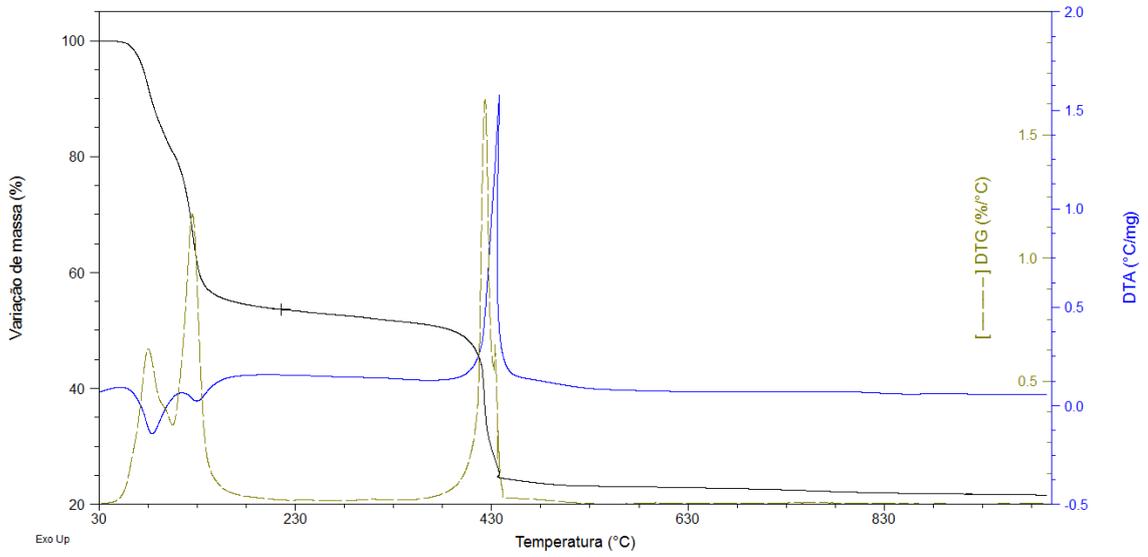


(b)

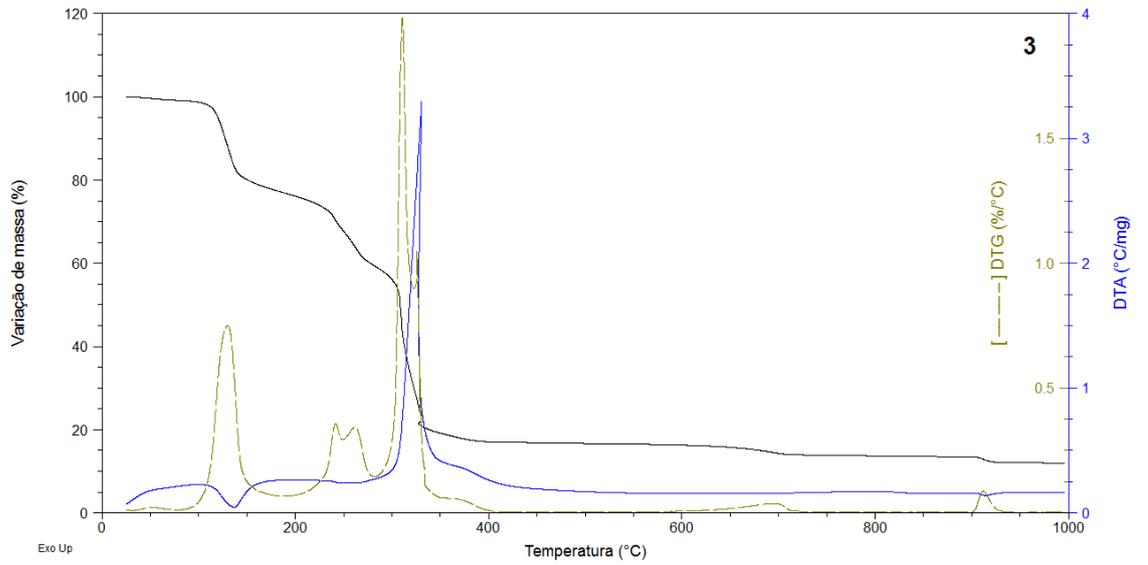
Nota: Os difratogramas experimentais são comparados com os padrões calculados a partir de dados de difração de raios X por monocristal das estruturas relacionadas na literatura [$\text{Co}_2(\text{fum})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (ZHENG; XIE, 2004), [$\text{M}_2(\text{dtfo})$] (DIETZEL et al., 2005, 2008).

Fonte: Do autor.

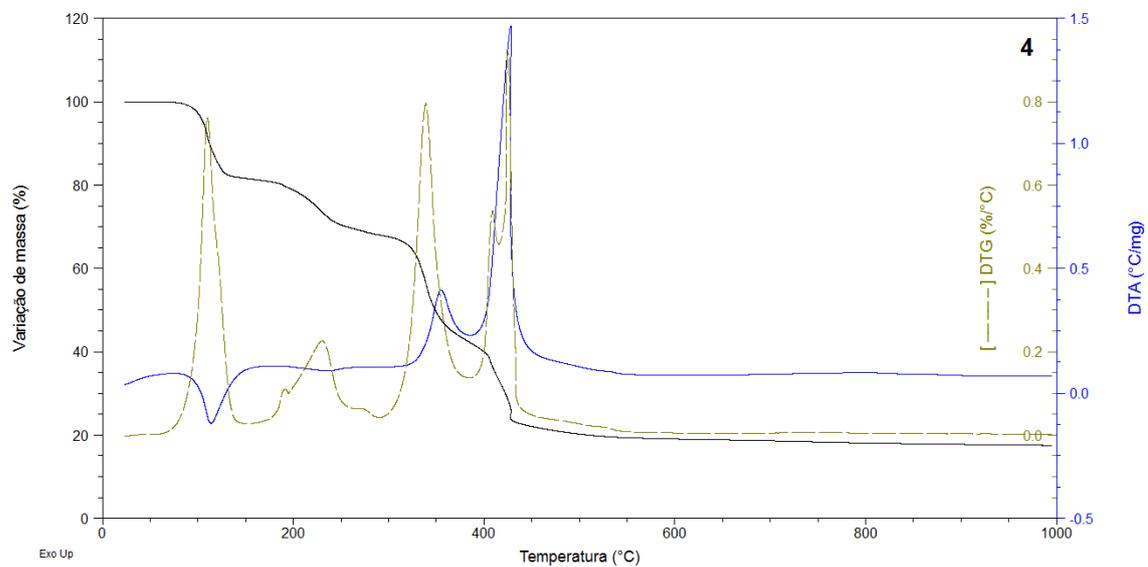
Figura 30 - Curvas TG obtidas experimentalmente e mecanismo de decomposição propostos para os compostos (a) 2, (b) 3 e (c) 4.



(a)



(b)



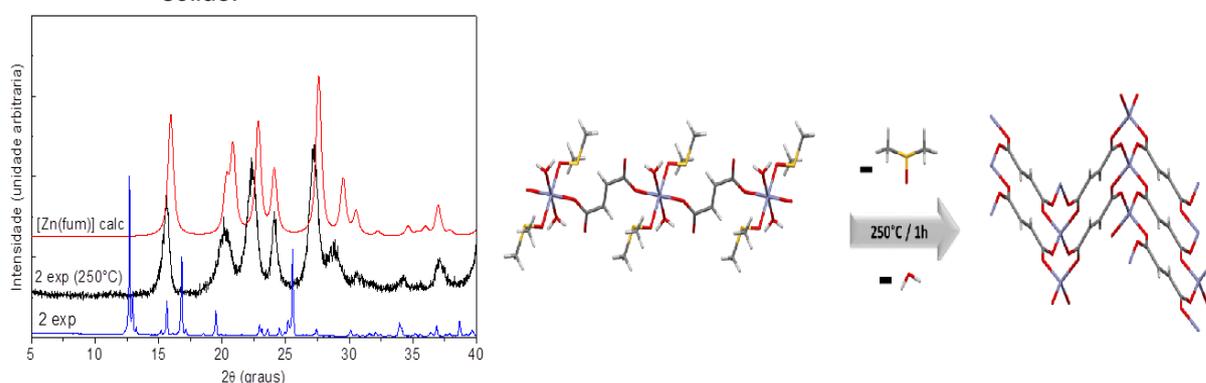
(c)

Fonte: Do autor.

A fim de estudar a reação em estado sólido dos novos PCs obtidos, padrões PXRD foram obtidos após o aquecimento *ex-situ* das amostras **2** e **4** até 250°C por um período de uma hora. A temperatura de aquecimento foi escolhida com base nas informações extraídas das curvas TG dos compostos.

Para o composto **2**, este aquecimento levou à remoção das moléculas de água e DMSO coordenadas ao metal, e posterior formação de uma fase cristalina identificada como [Zn(fum)], a qual já é reportada na literatura (FRIŠČIĆ; FÁBIÁN, 2009). Sendo assim, o crescimento de cristais de polímeros de coordenação unidimensionais pelo método de difusão seguido de aquecimento a fim de remover os solventes pode ser considerado um método alternativo para obter PCs mais complexos com estruturas tridimensionais porosas (Figura 31). O mesmo procedimento foi realizado para o composto **4**, mostrando que o seu aquecimento também leva-a a transformar-se em outra fase cristalina. No entanto, o padrão PXRD experimental obtido após o aquecimento não corresponde a qualquer um simulado gerado a partir de estruturas anidras relatadas de Zn²⁺ (ou Co²⁺) com dfo. Conclui-se, portanto, que o produto de degradação térmica de **4**, trata-se de um novo produto com estrutura desconhecida.

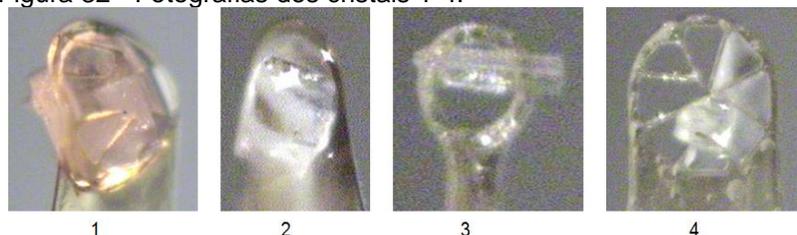
Figura 31 – Padrões de difração por policristal obtidos para os produtos **2** a 250°C e reação em estado sólido.



Nota: A fim de identificação, também são mostrados os padrões de difração de raios X de policristal simulados para as estruturas [Zn(fum)] (código CSD: VUJSAV). Fonte: Do autor.

O método B forneceu como produtos de reação monocristais dos produtos **1-4**, os quais foram submetidos ao experimento de difração de raios X por monocristal e tiveram suas estruturas devidamente elucidadas. As fotografias dos cristais e os principais dados cristalográficos destes compostos estão apresentados na Figura 32 e Tabela 4, respectivamente.

Figura 32 - Fotografias dos cristais 1-4.



Fonte: Do autor.

Tabela 4 - Principais dados cristalográficos obtidos para os produtos 1-4.

Composto	1	2	3	4
Fórmula	C ₈ H ₁₈ O ₈ S ₂ Co	C ₈ H ₁₈ O ₈ S ₂ Zn	C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀ S ₂ Co	C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀ S ₂ Zn
M. mol. /g mol ⁻¹	365,27	371,73	447,33	453,77
Sist. Crist.	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico
Grupo Espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a / Å	7,7340(4)	7,7905(4)	10,071(5)	10,0880(5)
b / Å	8,9892(4)	8,9725(4)	5,329(5)	5,3141(3)
c / Å	10,7320(5)	10,7445(6)	16,094(5)	16,1399(8)
β / °	102,108(5)	102,379(5)	99,047(5)	99,683(5)
V / Å ³	729,52(6)	733,58(7)	853,09(9)	852,91(8)
Z	2	2	2	2
λ / Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	150	150	150	100
ρ / g cm ⁻³	1,663	1,683	1,742	1,767
μ / mm ⁻¹	1,491	1,987	1,301	1,735
T _{min} ; T _{máx}	0,406; 0,559	0,629; 0,779	0,813; 0,965	0,323; 0,670
F(000)	378	384	462	468
2θ max. / °	29,65	26,42	29,66	29,55
Ref. Coletadas	12512	14391	7814	10833
Ref. Independ.	1909	1501	2175	2202
Ref. Obs.	1790	1405	1784	2047
Parâmetros	96	96	124	126
Completeza	100%	100%	99,95%	99,95%
R _{int} ^a	0,0324	0,0479	0,0557	0,0322
R1 (>2σ(I)) ^b	0,022	0,028	0,051	0,025
wR (>2σ(I)) ^c	0,056	0,075	0,127	0,066
S	1,12	1,21	1,07	1,10
Dens. Elet. res. / eÅ ⁻³	0,43 and -0,42	0,76 and -0,41	1,21 and -0,76	0,52 and -0,43

$${}^a R_{int} = [\sum |F_o^2 - F_o^2(\text{médio})|] / \sum F_o^2 \quad {}^b R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| \quad {}^c wR = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

Fonte: Do autor.

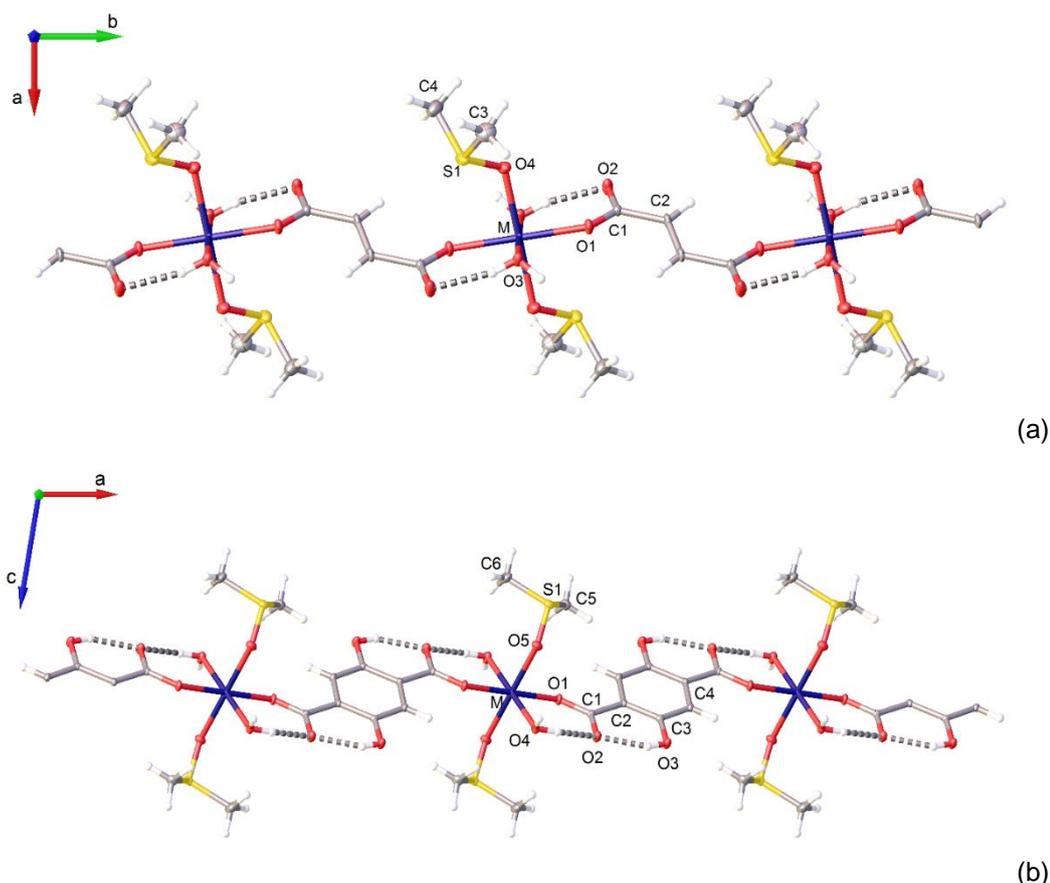
5.1.1.1 Estrutura cristalina e isomorfismo

As estruturas cristalinas dos compostos **1-4**, determinadas neste trabalho, tem fórmula geral [*trans*-M(dms_o)₂(H₂O)₂(L)], onde L = *fum* (**1** e **2**) e *dtfo* (**3** e **4**), e M = Co²⁺ (**1** e **3**) e Zn²⁺ (**2** e **4**). Todos eles contém na unidade assimétrica um íon M²⁺, uma molécula de DMSO, uma molécula de água e meia molécula de ligante (L). O íon metálico M²⁺ está localizado no centro de inversão e, esta simetria aplicada ao restante da unidade assimétrica, gera a geometria octaédrica distorcida em torno de M²⁺ (Figura 33). Todas as estruturas formam cadeias lineares unidimensional, em que os metais estão conectados pelos ligantes L, como será discutido posteriormente.

Os pares de estruturas cristalinas **1** e **2**, os quais serão denominados como **M-fum**, e **3** e **4**, os quais serão denominados como **M-dtfo**, apresentam a mesma composição química, exceto pelo íon metálico (Co²⁺ e Zn²⁺), e cada par cristaliza no mesmo grupo espacial (coincidentemente, o mesmo para todas as quatro estruturas), com celas unitárias e coordenadas atômicas muito similares (**1** = **2** e **3** = **4**). Portanto, **M-fum**, bem como **M-dtfo** podem ser considerados como pares de compostos/cristais isomórficos (Herbstein, 2005). Apesar de o termo “muito similar” não ter sido definido em termos quantitativos (HERBSTEIN, 2005), normalmente espera-se que as dimensões da cela unitária de cristais isomórficos sejam ligeiramente diferentes como consequência da diferença dos raios metálicos, iônicos ou covalentes, dos átomos substituídos. No entanto, para os dois pares de isomorfos aqui relatados, nenhuma tendência foi observada (

Tabela 4) o que se deve à similaridade dos raios iônicos das espécies divalentes de zinco (0,74 Å) e cobalto spin alto (0,745 Å) (SHANNON, 1976). A cela unitária invariante para ambos os pares **M-fum** e **M-dtfo** pode ser confirmada pela proximidade da posição dos picos de Bragg de seus respectivos padrões de PXRD experimentais e calculados (Figura 29).

Figura 33 - Representação em elipsoide com átomos rotulados de (a) **M-fum** e (b) **M-dtfo**.



Nota: A figura mostra a unidade assimétrica, o ambiente octaédrico do íon metálico e o fragmento da cadeia unidimensional com a indicação das ligações de hidrogênio intramoleculares (linhas pontilhadas). Os átomos de H são representados como esferas de raio arbitrário e os átomos não hidrogenóides como elipsoides a 50% de probabilidade.

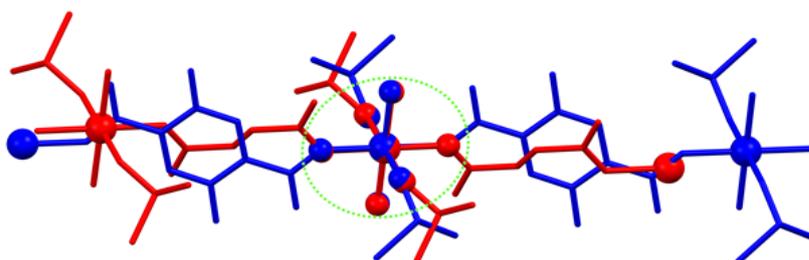
Fonte: Do autor.

É importante destacar que o isomorfismo pode ser considerado recorrente para PCs octaédricos aquo-coordenados de Zn^{2+} e Co^{2+} com *fum* e *dtfo*, como mostrado nos seguintes exemplos: i) Três compostos com fórmula [*trans*- $M(H_2O)_4(fum)$] ($M = Zn^{2+}$, Co^{2+} e Ni^{2+}) cristalizam como cristais isomórficos apresentando uma cadeia unidimensional linear (GUPTA; SAHU; MAULIK, 1983; KONAR; ZANGRANDO; CHAUDHURI, 2003a; PADMANABHAN et al., 2008; XIE; ZHENG; WU, 2003; XU; ZHENG, 2004; ZHENG; XIE, 2004). ii) Análogos monohidratados com fórmula [*cis*- $M(H_2O)_4(fum)$] $\cdot H_2O$ ($M = Zn^{2+}$ e Co^{2+}) mudam sua estrutura para uma arquitetura em ziguezague, apresentando cristais isomórficos de Zn^{2+} (BAIER; THEWALT, 2002; BEKÖ; BATS; SCHMIDT, 2015; GUPTA; SAHU; MAULIK, 1983; KONAR; ZANGRANDO; CHAUDHURI, 2003b; MARSH; SPEK, 2001; POROLLO et al., 1997; XU; ZHENG, 2004). iii) O PC tridimensional catena-(bis(μ^4 -fumarato)-bis(μ^3 -hidroxo)-tetraaqua-tri-M dihidratado), que apresenta isomorfos de

Zn²⁺ (GUPTA; SAHU; MAULIK, 1983) e Co²⁺ (KONAR; ZANGRANDO; CHAUDHURI, 2003b).

Os compostos **1-4** apresentam uma coordenação octaédrica em torno do íon metálico com distância média M–O de 2,098 Å e ângulo O–M–O próximo de 90° (Tabela 5). A similaridade envolvendo os átomos homólogos de **1-4** são devido a três razões principais: i) o isomorfismo apresentado pelos pares **M-fum** e pelos pares **M-dtfo**; ii) a ínfima diferença entre os raios iônicos das espécies divalentes de zinco e cobalto; iii) a similaridade da esfera de coordenação quando o ligante *fum* é substituído pelo *dtfo* (ambos os pares de estruturas apresentam o ligante em ponte em um modo de coordenação monodentado). A sobreposição das estruturas moleculares dos compostos **1** e **3**, selecionando como par de átomos homólogos os metais e os seis oxigênios coordenados, como mostrado na Figura 34, deixa clara a similaridade das esferas de coordenação dos compostos aqui apresentados.

Figura 34 - Sobreposição dos compostos **1** e **3** de modo a evidenciar a similaridade das esferas de coordenação de M-fum e M-dtfo.



Fonte: Do autor.

Tabela 5 - Distâncias (Å) M–O e ângulos (°) O–M–O para os compostos **1-4**

Fragmento	1	2	3	4
M – O(L)	2,0602(9)	2,0471(15)	2,088(2)	2,0963(10)
M – O(H ₂ O)	2,1146(9)	2,1173(17)	2,132(3)	2,1094(10)
M – O(DMSO)	2,1027(10)	2,1323(16)	2,076(3)	2,1012(12)
O(L) – M – O(DMSO)	90,45(4)	89,64(7)	93,82(10)	91,54(4)
O(H ₂ O) – M – O(DMSO)	88,06(4)	91,77(7)	88,03(9)	86,41(4)
O(L) – M – O(H ₂ O)	90,46(3)	91,11(6)	88,09(10)	88,17(4)

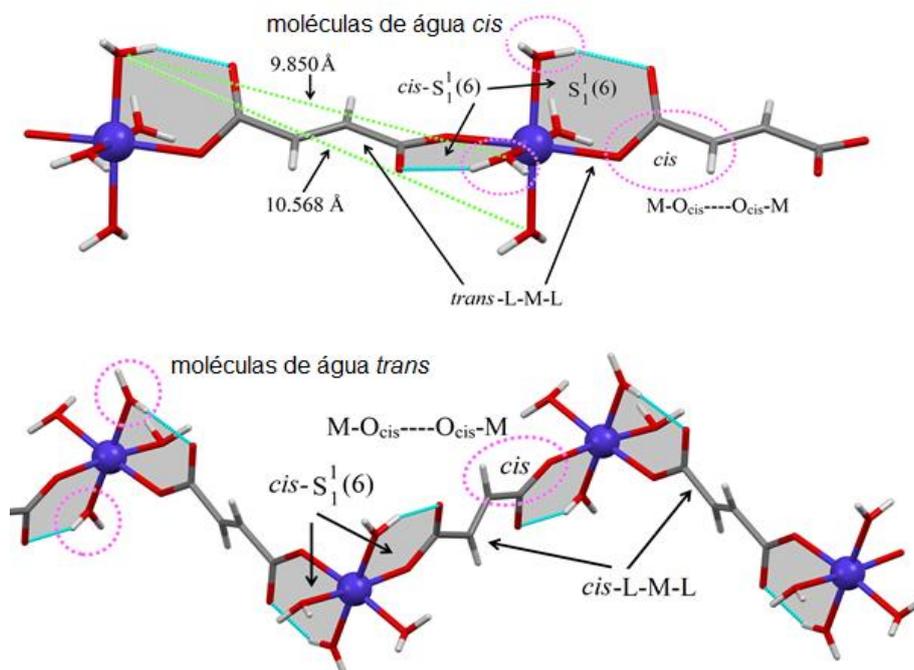
Fonte: Do autor

5.1.1.2 Comparação dos compostos **M-fum** com estruturas análogas

Diversos PCs unidimensionais de Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Mg^{2+} , ligados pelo ligante fumarato em um modo de coordenação monodentado, possuindo o ambiente octaédrico completado por quatro moléculas de água, têm sido reportados na literatura na última década (BAIER; THEWALT, 2002; BEKÖ; BATS; SCHMIDT, 2015; GUPTA; SAHU; MAULIK, 1983; KONAR; ZANGRANDO; CHAUDHURI, 2003a; MARSH; SPEK, 2001; PADMANABHAN et al., 2008; POROLLO et al., 1997; XIE; ZHENG; SHOU, 2003; XIE; ZHENG; WU, 2003; XU; ZHENG, 2004; ZHENG; XIE, 2004). Estes PCs tem formula geral $[M(H_2O)_4(fum)]$ e serão denominados, na discussão, como análogos tetra-aquo.

Os análogos *tetra-aquo* podem adotar cadeias lineares ou em ziguezague, sendo que as cadeias lineares possuem o ligante *fum*²⁻ coordenado ao metal de modo *trans* (**trans-L-M-L**), enquanto as cadeias em ziguezague possuem o ligante *fum*²⁻ coordenado ao metal de modo *cis* (**cis-L-M-L**). Observa-se que os ligantes formam ligação de hidrogênio intramoleculares intra-cadeia envolvendo os pares de água coordenados em *cis*- (para cadeias lineares) e *trans*- (para cadeias em ziguezague). Curiosamente, todos os análogos *tetra-aquo*, independente do tipo de cadeia (linear ou ziguezague), tem em comum um *sínton* supramolecular $S_1^1(6)$ (BERNSTEIN et al., 1995) não coplanar, *cis*-orientado em torno do metal (Figura 35). Como esperado, este *sínton cis*-orientado observado para os PCs unidimensionais lineares requer moléculas de água coordenadas em *cis*. Por outro lado, um par de moléculas de água coordenado em *trans* é obrigatório para se obter uma cadeia ziguezague. Conseqüentemente, os *síntons* supramoleculares para este tipo de cadeia estão torcidos para estruturas lineares. Portanto, é possível afirmar que todos os análogos *tetra-aquo* lineares exigem que os carboxilatos estejam torcidos um em relação ao outro.

Figura 35 - Representação dos análogos *tetra-aquo* $[M(H_2O)_4(fum)]_n$ com cadeia (a) linear e (b) ziguezague.

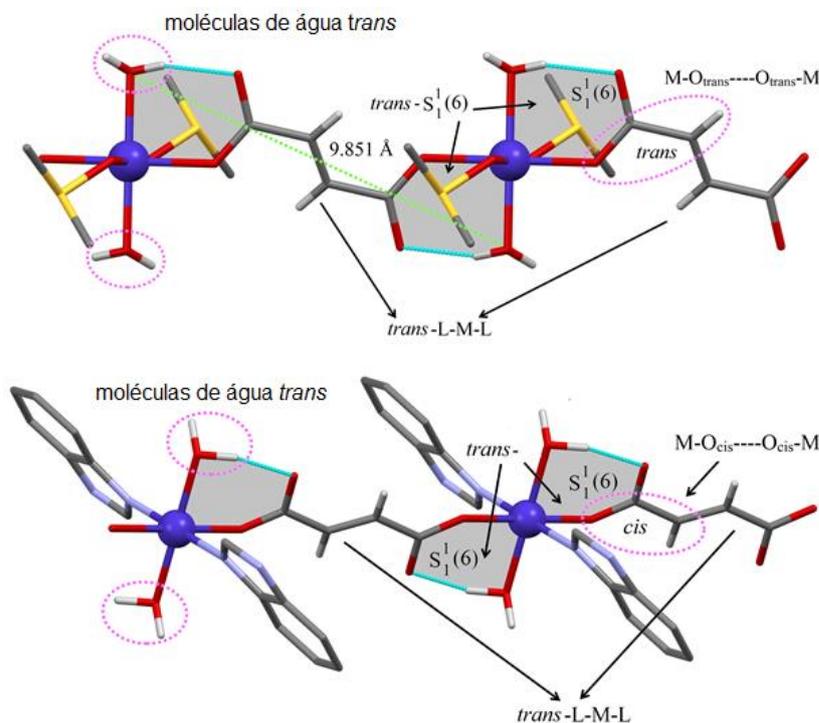


Nota: Nas cadeias estão destacados as isomerias *cis-trans* envolvendo as moléculas de água (círculos rosa), a coordenação do ligante fum^{2-} (indicado pelas setas), os *síntons* supramoleculares e o modo de ligação dos ligantes fum^{2-} (círculos laranjas). As estruturas encontradas no CSD, de códigos (a) UNAF0E02 (PADMANABHAN et al., 2008) e (b) AFUMCO05 (BORA; DAS, 2012b), foram usadas para gerar as representações.

Fonte: do autor.

Considerando agora os PCs unidimensionais com o metal *hexa*-coordenado em uma geometria octaédrica, com os ligantes exibindo um modo de coordenação monodentado e possuindo como ligantes fum^{2-} , duas moléculas de água e um par de ligantes (diferente de água e fum^{2-}) completando a esfera. Tais PCs possuem fórmula geral $[M(H_2O)_2(fum)(L)_2]$ e serão chamados, na discussão, de análogos *trans*-diaquo (este é o caso dos compostos **M-fum**, em que $L = DMSO$). É importante mencionar que, independente de qual é o ligante L nos análogos *trans*-diaquo, o modo de coordenação *trans* adotada pela água impede a formação de cadeias ziguezague. Portanto, os compostos **M-fum** e todos os análogos *trans*-diaquo conhecidos (BORA; DAS, 2011, 2012a; LIU et al., 2003a; LIU; XU, 2004; ZHANG; XU; YOU, 2005; ZHANG et al., 2010) formam cadeias lineares com coordenação *trans*-L-M-L. Desta forma, todos eles apresentam *síntons* supramoleculares $S_1^1(6)$ (BERNSTEIN et al., 1995) coplanares orientados em *trans* em torno do metal e, conseqüentemente, ligantes fum^{2-} mais planares (Figura 36).

Figura 36 - Representação dos análogos *trans*-diaquo ($[M(L)_2(H_2O)_2(fum)]_n$) com modos de ligação (a) $M-O_{trans} \cdots O_{trans}-M$ e (b) $M-O_{cis} \cdots O_{cis}-M$.



Nota: Estão destacados, nas cadeias, a isomeria *cis-trans* envolvendo as moléculas de água (círculos rosa), a coordenação do ligante fum^{2-} (indicado por setas) e o modo de ligação dos ligantes (círculos laranja). As estruturas (a) 1 e (b) IKIBUZ (LIU et al., 2003b).

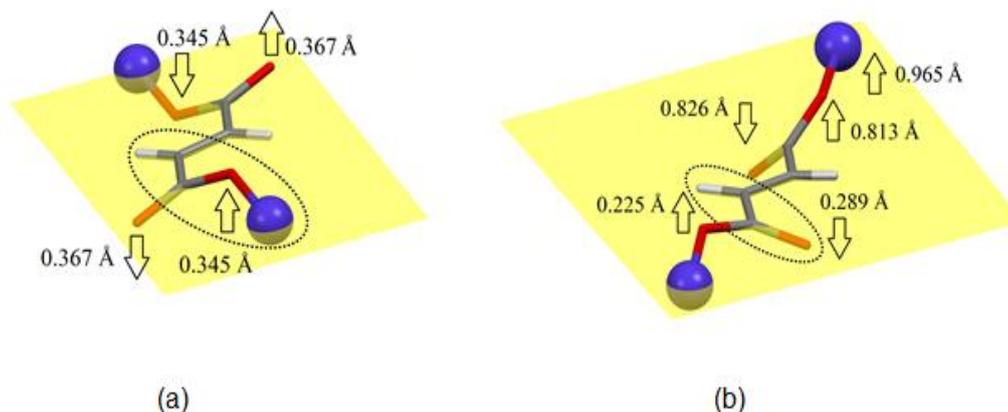
Fonte: do autor.

Como mencionado acima para os análogos *tetra*-aquo, a coordenação *cis-trans* das moléculas de água impacta diretamente na planaridade do fum^{2-} . De fato, esta afirmação pode ser estendida para os análogos *trans*-diaquo, incluindo os compostos **M-fum**. Moléculas de fum^{2-} mais planares são esperadas quando os *síntons* supramoleculares $S_1^1(6)$ (BERNSTEIN et al., 1995) são formados pela coordenação *trans* das moléculas de água. Essa situação ocorre para todos os análogos *tetra*-aquo (não lineares) ou *trans*-diaquo.

A Figura 37 compara o plano através dos átomos de carbono do ligante fum^{2-} do composto **1** e de um análogo *tetra*-aquo de Co^{2+} com estrutura linear (KONAR; ZANGRANDO; CHAUDHURI, 2003a; PADMANABHAN et al., 2008; ZHENG; XIE, 2004), que utiliza moléculas de água coordenadas em *trans* e *cis*, respectivamente, para formar os *síntons* supramoleculares $S_1^1(6)$ (BERNSTEIN et al., 1995) em torno do metal. Como esperado, o fragmento molecular contendo os átomos de carbono são muito planas em ambas as estruturas, devido à dupla ligação do ligante fum^{2-} . No

entanto, quando os demais átomos são considerados, observa-se que todo o ligante é significativamente mais planar em **1** do que nos análogos *tetra*-aquo com cadeia linear (Figura 37).

Figura 37 - Representação mostrando os planos através dos átomos de carbono do ligante fum^{2-} em (a) **1** e (b) nos análogos *tetra*-aquo de Co^{2+} com cadeia linear (UNAF0E02 (PADMANABHAN et al., 2008)).



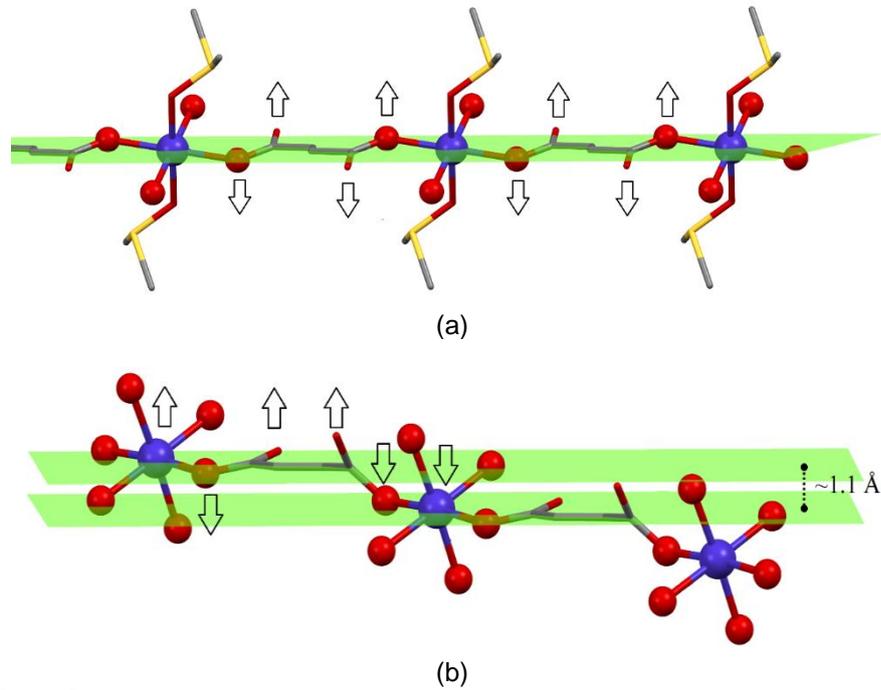
Nota: Os valores apresentados indicam a distância dos átomos diferentes de carbono ao plano calculado (oxigênio-vermelho e metal-azul) e as setas, a direção do deslocamento.

Fonte: do autor.

A planaridade do ligante fum^{2-} nos compostos **M-fum** contribui diretamente para a planaridade de suas cadeias individuais, como mostrado na Figura 38. Observa-se que os íons metálicos vizinhos dentro de uma mesma cadeia e os átomos de carbono do ligante são coplanares, enquanto para os análogos *tetra*-aquo os planos através dos átomos de carbono de ligantes vizinhos estão deslocados em aproximadamente 1,1 Å.

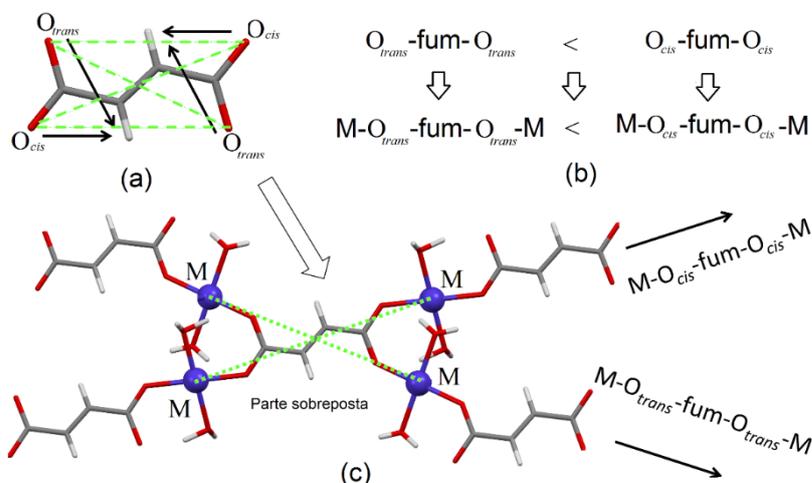
Os análogos *tetra*-aquo e *trans*-diaquo apresentam outra diferença importante. Desde que o ligante fum^{2-} apresenta um modo de coordenação monodentado, atuando como ponte entre dois átomos metálicos vizinhos, ele pode ser considerado um ligante ambidentado, que pode potencialmente fornecer (ou não) isomeria de ligação. Nota-se que os átomos de oxigênio do carboxilato podem ser diferenciados em termos da orientação relativa do C=O ou (C–O⁻) e ligações CH.

Figura 38 - Representação mostrando (a) as cadeias lineares de **1** e os planos através do átomos de uma mesma cadeia e (b) os análogos *tetra-aquo* de Co^{2+} com cadeia linear e os planos através do átomos, evidenciando o deslocamento de 1,1Å.



Fonte: Do autor.

Existem duas ligações C=O *cis* e duas ligações C=O *trans* para a ligação C-H mais próxima considerando o carboxilato do mesmo lado do fum²⁻. Desta forma, o ligante fum²⁻ pode conectar os metais através de três diferentes combinações de pares de carboxilatos opostos: $\text{M-O}_{\text{cis}}\text{----O}_{\text{trans}}\text{-M}$, OU $\text{M-O}_{\text{cis}}\text{----O}_{\text{cis}}\text{-M}$, OU $\text{M-O}_{\text{trans}}\text{----O}_{\text{trans}}\text{-M}$ (Figura 39).

Figura 39 -. Isomeria de ligação no ligante *fum*.

Nota: (a) Representação identificando os oxigênios do ligante fum^{2-} como *cis* ou *trans* à ligação C-H mais próxima e a distância dos oxigênios $\text{O}_{\text{trans}}\text{-O}_{\text{trans}}$ e $\text{O}_{\text{cis}}\text{-O}_{\text{cis}}$ dos carboxilatos diametricais. (b) Correlação das distâncias $\text{O}_{\text{cis}}\text{-O}_{\text{cis}}/\text{O}_{\text{trans}}\text{-O}_{\text{trans}}$ e $\text{M-O}_{\text{trans}}\text{---O}_{\text{trans}}\text{-M}/\text{M-O}_{\text{cis}}\text{---O}_{\text{cis}}\text{-M}$. (c) Sobreposição de uma cadeia $\text{M-O}_{\text{trans}}\text{-fum-O}_{\text{trans}}\text{-M}$ (composto 1) e $\text{M-O}_{\text{cis}}\text{-fum-O}_{\text{cis}}\text{-M}$ (IKIBUZ (Liu, et al., 2003)) usando o ligante fum^{2-} como homólogo

Fonte: Do autor.

Portanto, além da isomeria *cis-trans*, que depende da posição do ligante coordenado na esfera de coordenação do metal, os análogos *tetra-aquo* podem apresentar isomeria de ligação. Na verdade, todos os PCs unidimensionais que possuem o ligante fum^{2-} com modo de coordenação monodentado em ponte entre dois átomos metálicos vizinhos apresentam tal isomeria. É importante notar que os átomos de oxigênios opostos apresentam diferentes distâncias: **$\text{O}_{\text{trans}}\text{-fum-O}_{\text{trans}} < \text{O}_{\text{cis}}\text{-fum-O}_{\text{cis}}$** . Portanto, espera-se que a distância metal-metal nas cadeias com coordenação μ^2 no modo de ligação $\text{M-O}_{\text{cis}}\text{---O}_{\text{cis}}\text{-M}$ seja menor que em $\text{M-O}_{\text{trans}}\text{---O}_{\text{trans}}\text{-M}$.

Apesar das diferentes possibilidades de ligação, para os análogos *tetra-aquo* conhecidos somente são observadas estruturas com a ligação **$\text{M-O}_{\text{cis}}\text{---O}_{\text{cis}}\text{-M}$** . A ligação **$\text{M-O}_{\text{cis}}\text{---O}_{\text{cis}}\text{-M}$** usando os oxigênios diametricamente mais distantes parecem requerer o *sínton* supramolecular $S_1^1(6)$ (BERNSTEIN et al., 1995) *cis*-orientado de modo a permitir a ligação de hidrogênio intramolecular através do átomo de oxigênio da água que devem ser separados por $\sim 9,8 \text{ \AA}$. Isso significa que, quando os *síntons* supramoleculares são *cis* aos metais vizinhos, esta distância só é alcançada se o fum^{2-} se ligar como **$\text{M-O}_{\text{cis}}\text{---O}_{\text{cis}}\text{-M}$** .

Por outro lado, analisando os análogos *trans*-diaquo reportados, encontra-se tanto a isomeria de ligação **M-O_{cis}----O_{cis}-M** (LIU et al., 2003b; ZHANG et al., 2010) quanto **M-O_{trans}----O_{trans}-M** (BORA; DAS, 2011, 2012b; ZHANG; XU; YOU, 2005). Nota-se que para os compostos **M-fum**, o ligante fum²⁻ apresenta o modo de ligação **M-O_{trans}----O_{trans}-M**.

Discutindo agora o impacto dessas diferenças estruturais nas distâncias metal-metal dentro de uma mesma cadeia (intra-cadeia) observa-se à primeira vista que para **1** e **2** essas distâncias coincidem com seus respectivos eixos cristalográficos *b* (8.9892(4) e 8.9725(5) Å, respectivamente). Estes valores são similares aos análogos *trans*-diaquo com isomeria M-O_{trans}----O_{trans}-M (Bora, et al., 2011) (Bora, et al., 2012) (Zhang, et al., 2005). Por outro lado, elas são ~1 Å mais curtas que os análogos *tetra*-aquo e *trans*-diaquo com ligação M-O_{cis}----O_{cis}-M (Zhang, et al., 2010) (Liu, et al., 2004) (Liu, et al., 2003) (Gupta, et al., 1983) (Xu, et al., 2004) (Konar, et al., 2003) (Zheng, et al., 2004) (Padmanabhan, et al., 2008) (Beko, et al., 2009) (Baier, et al., 2002) (Xie, et al., 2003).

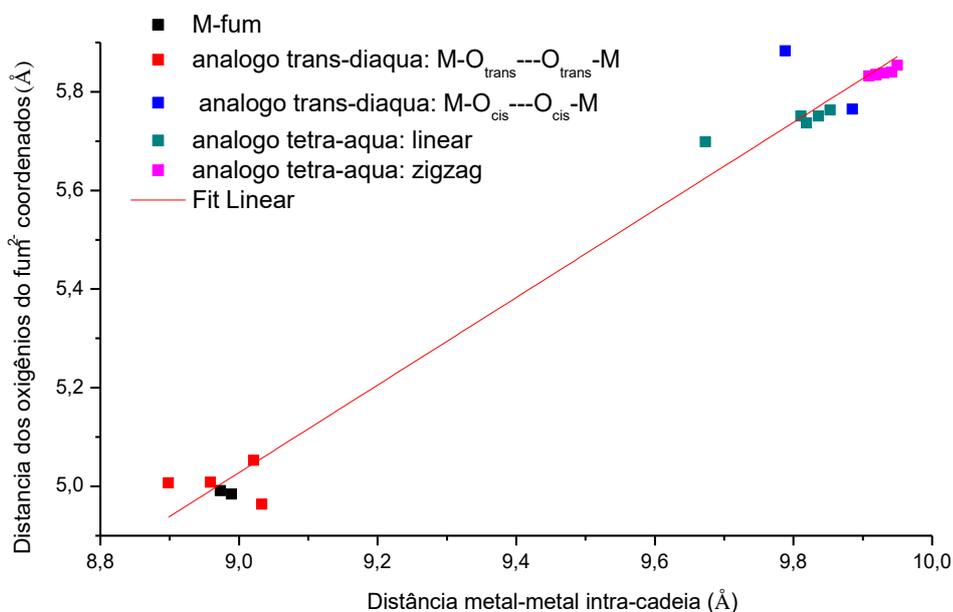
A Figura 40 mostra haver uma possível correlação linear das distâncias dos oxigênios diametricamente coordenados com as distâncias metal-metal intra-cadeia. Nota-se que a curva parece discriminar os análogos *tetra*-aquo de estrutura linear e ziguezague.

Em resumo, os análogos *trans*-diaquo formam apenas cadeias lineares (coordenação *trans*-L-M-L e *síntons* supramoleculares $S_1^1(6)$ *trans*-orientados), mas podem apresentar tanto modo de ligação M-O_{cis}----O_{cis}-M quanto M-O_{trans}----O_{trans}-M. Por outro lado, os análogos *tetra*-aquo podem formar cadeias lineares (coordenação *trans*-L-M-L e moléculas de água *cis*-coordenadas) ou ziguezague (*cis*-L-M-L e moléculas de água *trans*-coordenadas), mas apresentam somente *síntons* supramoleculares *cis*-orientados e modo de ligação M-O_{cis}----O_{cis}-M.

Além disso, interessantes mudanças estruturais correlacionadas dependem do número de moléculas de água coordenadas ao PC de fumarato. De fato, todas as diferenças geométricas apresentadas pelos PCs aqui discutidos estão associadas ao padrão de ligação de hidrogênio intramolecular: i) número de águas coordenadas; ii) posição *cis-trans* das moléculas de água participantes do *sínton* supramolecular em torno do metal; iii) geometria *cis-trans* do *sínton* supramolecular; iv) coordenação *cis-trans* do íon fumarato ao metal; v) isomeria de ligação do íon fumarato ao metal; vi)

distância metal-metal intra-cadeia; vii) planaridade do ligante; viii) estrutura de cadeia linear ou zigzague.

Figura 40 - Correlação linear das distância dos oxigênios diametricais coordenados e distância metal-metal intra-cadeia.

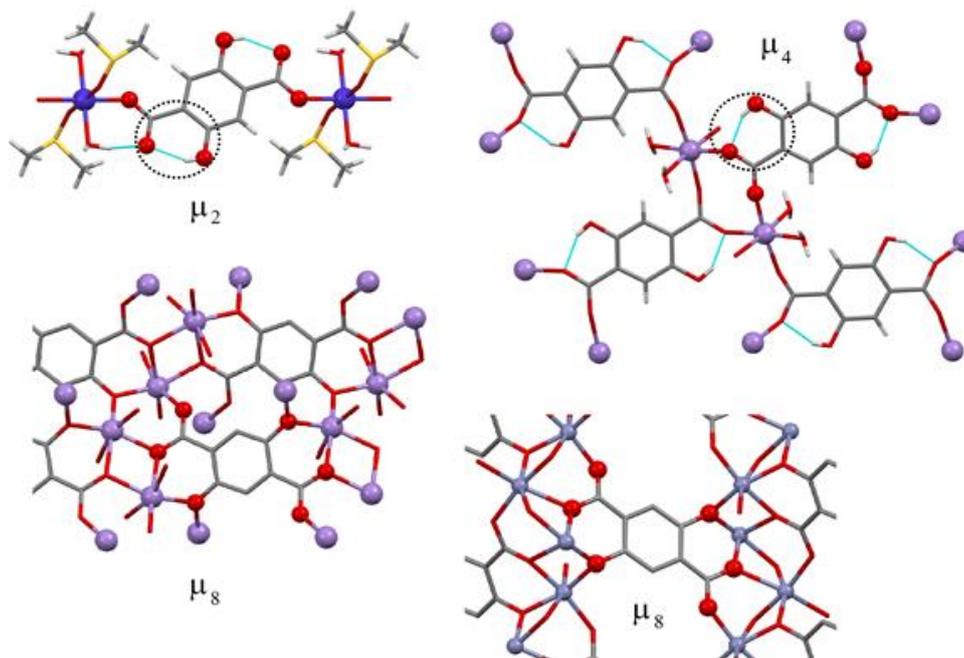


Fonte: Do autor.

5.1.1.3 Comparação dos compostos **M-dtfo** com estruturas análogas

Diferente do que foi observado para os compostos **M-fum**, não há estruturas aquo-octaédricas reportadas na literatura comparáveis aos compostos **M-dtfo**. De fato, os compostos **M-dtfo** são as primeiras estruturas octaédricas de aquo-dtfo reportadas com estrutura unidimensional. As estruturas aquo-dtfo conhecidas são todas PCs tridimensionais, em que o íon $dtfo^{2-}$ atua como um ligante polifuncional no modo quelato levando a uma coordenação μ^4 ou μ^8 (Figura 41) (Queen, et al., 2014) (Dietzel, et al., 2005) (Dietzel, et al., 2008) (Kano, et al., 2012) (Burrows, et al., 2013).

Figura 41. Representação dos modos de coordenação exibidos pelo ligante dtfo em PCs com, no mínimo, um metal com geometria octaédrica.



Nota: A primeira estrutura (a esquerda do topo) pertence ao composto **3**, seguida pelas estruturas dos compostos cujos códigos no CSD são QUJJUB, IQISEH e WOBHEB01.

Fonte: Do autor.

A formação de PCs de dtfo unidimensionais parece estar correlacionada ao modo de coordenação monodentado do tipo μ^2 adotada pelo ligante, e exemplos de tais estruturas são escassas na literatura. Um dos poucos exemplos, talvez o único, é o PC unidimensional ziguezague em que o metal está *tetra*-coordenado com uma geometria tetraédrica, *catena*-[$(\mu^2$ -2,5-Diidroxi-1,4-benzenedicarboxilato-O,O')-diaqua-zinco(II)] (GHERMANI et al., 2007).

O modo de coordenação monodentado dos compostos **M-dtfo** ocorrem através dos átomos de oxigênio que não estão ligados por ligação de hidrogênio às hidroxilas do anel aromático, que permanecem protonadas.

O carboxilato e as porções aromáticas do ânion dtfo^{2-} dos compostos **M-dtfo** são coplanares. Considerando os átomos não hidrogenóides, o maior desvio em relação aos mínimos quadrados do plano calculado para os átomos do íon dtfo^{2-} é igual a 0,0091 Å para **3** e 0,0101 Å para **4**. Esta é uma característica geométrica esperada considerando a ligação de hidrogênio intramolecular envolvendo os átomos O3 e O2. Íons dtfo^{2-} muito planares também são observados para os polímeros de coordenação 3D de Mn^{2+} (DIETZEL; BLOM; FJELLVA AG, 2009; GAO et al., 2010),

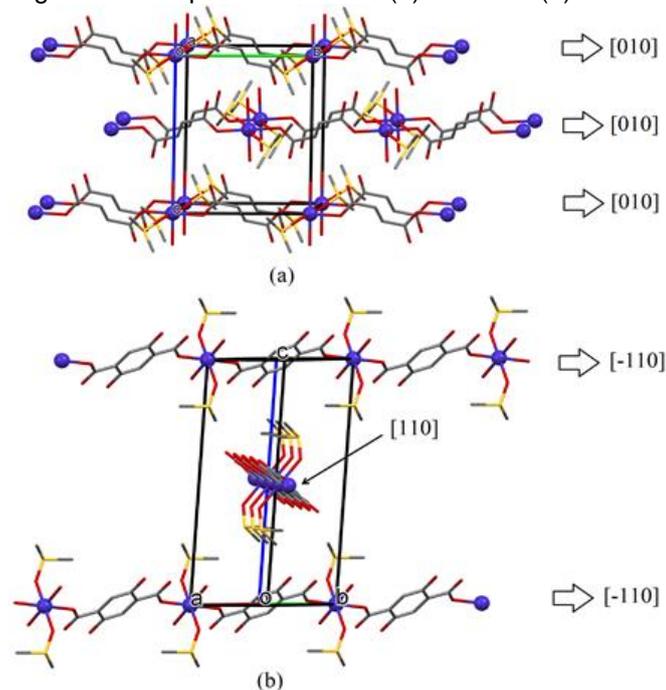
no qual as hidroxilas aromáticas também permanecem protonadas, permitindo a ligação de hidrogênio intramolecular, como observado nos compostos **M-dtfo**.

Para os polímeros de coordenação em que as hidroxilas aromáticas são desprotonadas, observa-se um grande desvio dos oxigênios da carboxila ao plano traçado sobre os átomos não hidrogenóides da fração aromática do ligante dtfo^{2-} (DIETZEL et al., 2005, 2008). Esta não coplanaridade pode ser atribuída à ausência da ligação de hidrogênio intramolecular. Esta característica resulta em diversos modos de coordenação para o ligante dtfo^{2-} , tais como quelato, ponte monoatômica, etc.

5.1.1.4 Empacotamento cristalino de **M-fum** e **M-dtfo**

Para os compostos **M-fum**, todas as cadeias crescem paralelas à direção [010], enquanto para os compostos **M-dtfo**, as cadeias crescem paralelas às direções [110] e [-110], ou seja, ao longo do plano (001) (Figura 42).

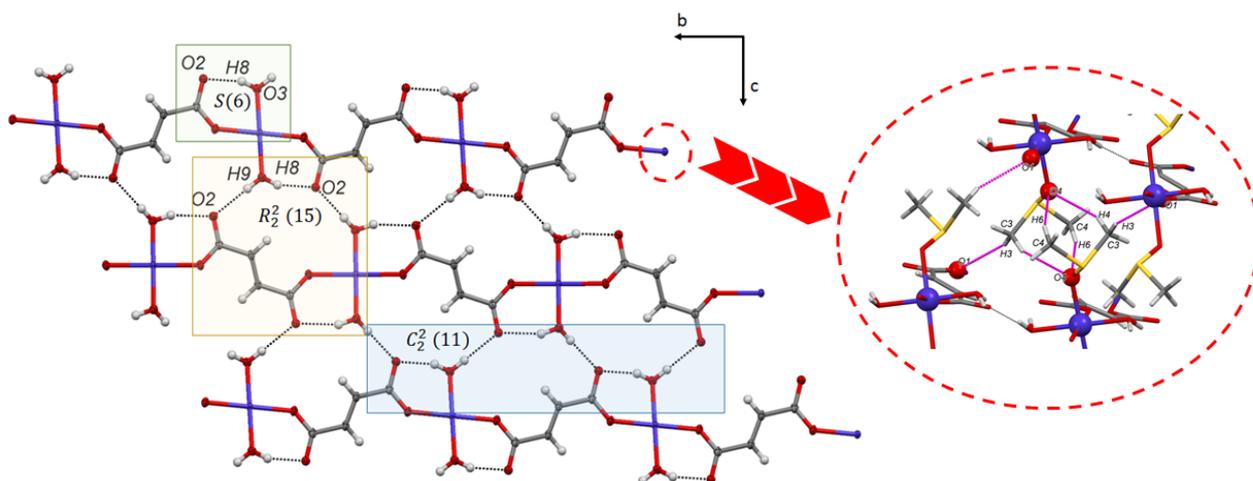
Figura 42 - Empacotamento de (a) **M-fum** e (b) **M-dtfo**.



Nota: Visão através de seus respectivos planos (100) e (110)
Fonte: do autor.

As cadeias lineares dos compostos **M-fum** são ligadas entre si, ao longo do plano [110], através de ligações de hidrogênio intermoleculares moderadas a fortes, formando uma rede supramolecular bidimensional paralela ao plano (-101) (Figura 43). Observa-se que o átomo de oxigênio não coordenado O(2) do grupo carboxilato atua como um acceptor de ligação de hidrogênio bifurcado, conectado a duas moléculas de água dependentes por simetria. Além da ligação de hidrogênio intermolecular, tais compostos apresentam uma ligação de hidrogênio intramolecular, o qual gera um *sínton* supramolecular $S_1^1(6)$ (Bernstein, et al., 1995), enquanto as ligações de hidrogênio intermoleculares geram dois *síntons* distintos, ($C_2^2(11)$ e $R_2^2(15)$) (Bernstein, et al., 1995) (Figura 43). Além das ligações de hidrogênio moderadas a fortes, o empacotamento cristalino de **M-fum** é estabilizado por ligações de hidrogênio intermoleculares fracas, envolvendo as moléculas de DMSO intercadeias e os átomos de oxigênio O(2) do ligante fum^{2-} ($\text{C3-H4}\cdots\text{O4}$, $\text{C4-H6}\cdots\text{O4}$, e $\text{C3-H3}\cdots\text{O2}$), formando uma unidade dimérica em formato de gaiola envolvendo as moléculas de DMSO.

Figura 43 - Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (linhas pretas pontilhadas), gerando uma rede supramolecular bidimensional paralela ao plano (-101).



Nota: Os *síntons* supramoleculares estão destacados para os compostos **M-fum**. Na figura da rede supramolecular, as moléculas de DMSO foram omitidas para melhor visualização. Na figura em destaque (círculo vermelho), representação Mercury das ligações de hidrogênio fracas interligando as camadas vizinhas dos compostos **M-fum**.

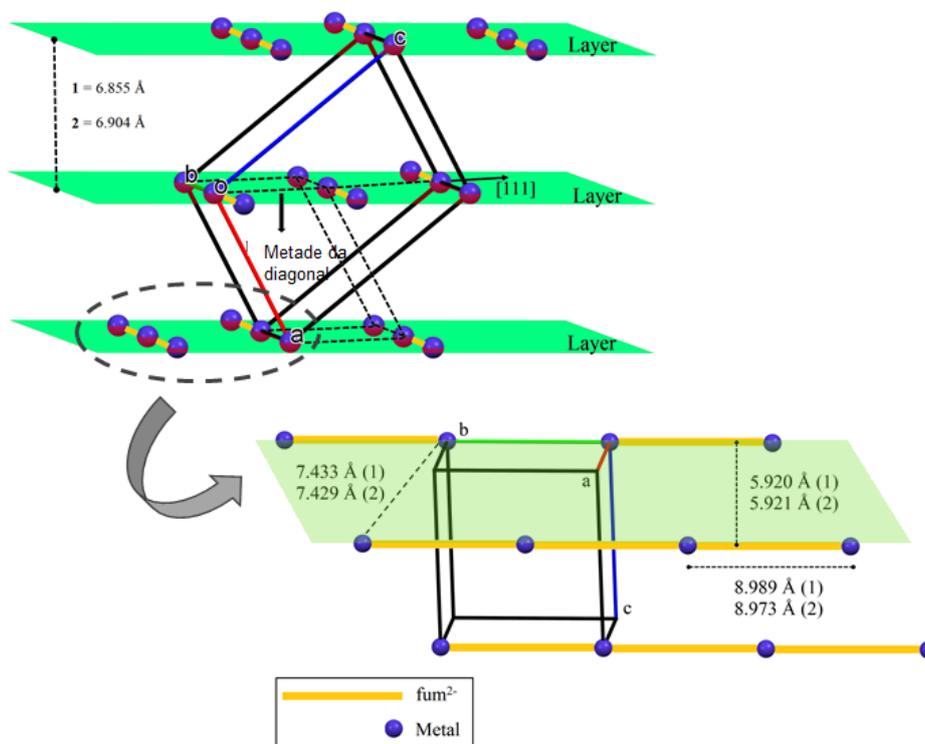
Fonte: Do autor.

As camadas dos compostos **M-fum** estão empilhadas ao longo da direção [-101] e possuem distâncias de 6,855 e 6,904 Å para **1** e **2**, respectivamente. Discutindo

as características intra-camada, observa-se que a distância entre as cadeias intra-camadas é igual a 5,920 Å para **1** e 5,921 Å para **2**, e a menor distância metal-metal para cadeias vizinhas dentro de uma mesma camada é exatamente igual a metade da distância da diagonal de cela unitária ao longo da direção [111]: 7,433 Å para **1** e 7,429 Å para **2**. Os valores correspondentes para os análogos *tetra*-aquo de Co^{2+} e Zn^{2+} são 7,346 Å e 7,305 Å (Padmanabhan, et al., 2008; Xu, et al., 2004) (Figura 44).

Agora, analisando as características inter-camadas, a menor distância metal-metal entre as camadas para **M-fum** é igual ao parâmetro do eixo cristalográfico *a*: 7,7340(4) Å para **1** e 7,7905(4) Å para **2** (Figura 44). Estes valores são maiores que os encontrados para os análogos *tetra*-aquo (Co^{2+} : 5,011 Å e Zn^{2+} : 5,014 Å (Padmanabhan, et al., 2008; Xu, et al., 2004)), devido ao maior efeito estérico das moléculas de DMSO comparadas às moléculas de água.

Figura 44 - Representação do empilhamento das camadas, visto ao longo do eixo cristalográfico *b*, mostrando as separações metal-metal inter e intra-camada.

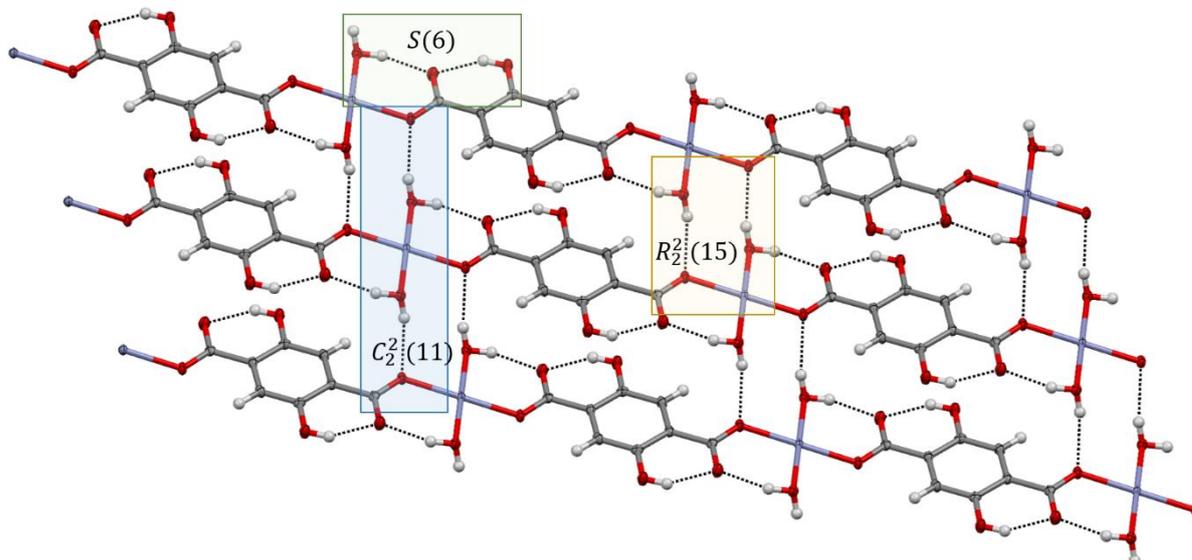


Fonte: Do autor.

Para os compostos **M-dtfo**, o átomo de oxigênio não coordenado O(2) do grupo carboxilato também atua como um aceptor de ligação de hidrogênio bifurcada, tendo dois diferentes doadores (um átomo de hidrogênio da molécula de água e outro

átomo de hidrogênio do grupo hidroxila do ligante) na mesma cadeia. As ligações de hidrogênio intramoleculares geram um *sínton* supramolecular $S_1^1(6)$ (Bernstein, et al., 1995), enquanto as ligações de hidrogênio intermoleculares geram, assim como os **M-fum**, dois *síntons* distintos, $C_1^1(4)$ and $R_2^2(8)$ (Bernstein, et al., 1995), como mostrado na Figura 45. Diferentemente dos compostos **M-fum**, em que o átomo de oxigênio O(1) não participa de ligações de hidrogênio, nos compostos **M-dtfo**, ambos os átomos de oxigênio do grupo a carboxilato contribuem para a estabilização do empacotamento cristalino atuando como receptores de ligação de hidrogênio.

Figura 45 - Rede supramolecular bidimensional formada a partir das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares.



Nota: Os *síntons* supramoleculares estão destacados para os compostos **M-fum**. Nas figuras, as moléculas de DMSO foram omitidas para melhor visualização.

Fonte: Do autor.

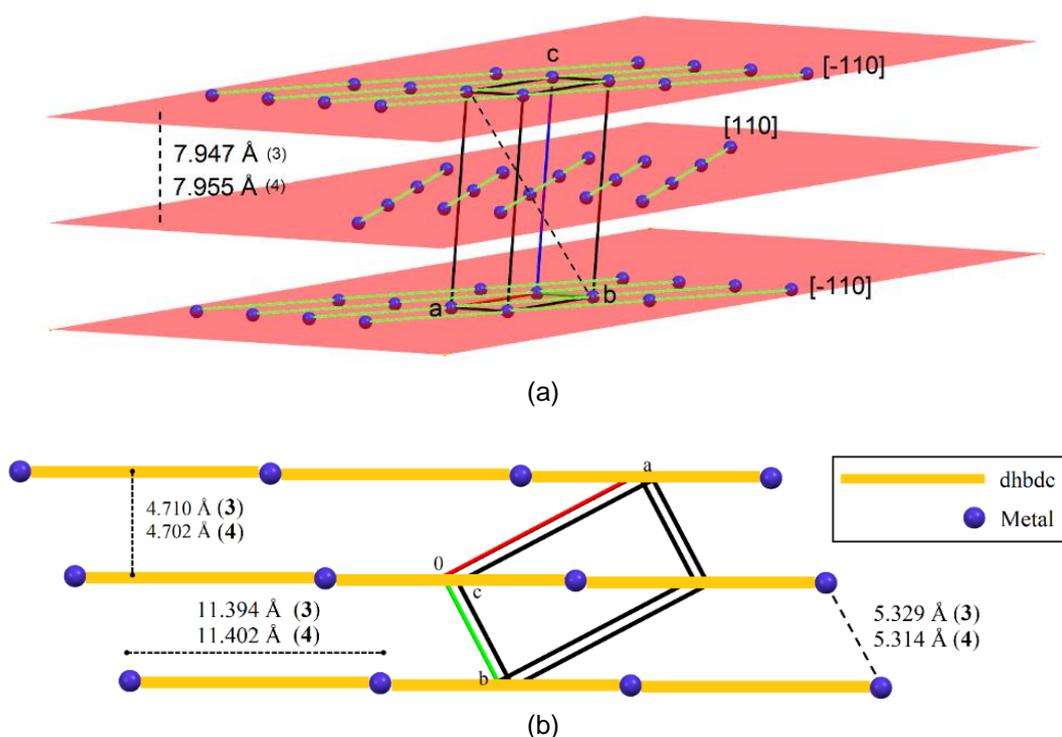
É importante lembrar que as cadeias dos compostos **M-dtfo** não são paralelas, possuindo duas direções distintas de crescimento (Figura 41). Sendo assim, os *síntons* supramoleculares $C_1^1(4)$ crescem ao longo da direção $[110]$ ou $[-110]$ para as camadas contendo cadeias que crescem ao longo das direções $[-110]$ e $[110]$, respectivamente. Portanto, as camadas nos compostos **M-dtfo** estão empilhadas ao longo da direção do eixo cristalográfico c , mas alternando a direção do crescimento das cadeias (Figura 45).

As distâncias metal-metal intra-cadeias são exatamente iguais às distâncias da diagonal da cela unitária ao longo da direção $[110]$: 11,394 Å para **3** e 11,402 para

4. Analisando as características intra-camadas dos compostos **M-dtfo**, observa-se que as distâncias entre as cadeias de uma mesma camada são iguais a 4,710 Å para **3** e 4,702 Å para **4**, e a menor distância metal-metal entre cadeias vizinhas de uma mesma camada é exatamente igual ao parâmetro do eixo cristalográfico *b*.

Discutindo agora as características inter-camadas, observa-se que a menor distância metal-metal entre camadas é igual 9,162 Å para **3** e 9,191 Å para **4**, enquanto a distância entre as camadas é igual a 7,947 Å para **3** e 7,955 Å para **4** (Figura 46).

Figura 46. (a) Representação do empilhamento de camadas nos compostos M-dtfo, evidenciando a mudança de direção do crescimento das camadas e a distância inter-camadas. (b) Representação da rede supramolecular bidimensional paralela ao plano (001).



Nota: Na figura, metal = esferas azuis e dtfo = linhas verdes. Em (b) estão apresentadas as distâncias entre as cadeias, bem como as distâncias metal-metal inter e intra-cadeias para **3** e **4**.
Fonte: Do autor.

A rede bidimensional supramolecular gerada, ao longo dos planos (-101) e (001), para **M-fum** e **M-dtfo**, respectivamente, através das ligações de hidrogênio intermoleculares, indicam que a molécula de água tem um papel crucial na extensão da dimensionalidade das estruturas. Enquanto os análogos *tetra*-aquo de PCs de fumarato apresentam uma rede supramolecular tridimensional, o mesmo não é

observado para os compostos aqui discutidos, visto que a molécula de DMSO não é um potencial doador ou receptor de ligações de hidrogênio.

Os detalhes geométricos das interações intermoleculares dos compostos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Ligações de hidrogênio para os compostos 1-4. (D = doador e A = receptor)

Sistema	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O3-H8...O2 ^a	0,83(2)	1.89(2)	2.6849(13)	161(2)
O3-H9...O2 ^b	0,82(2)	1.92(2)	2.7350(31)	174(2)
1 C3-H4...O4	0,960	2.607	3.498	154.63
C4-H6...O4	0,960	2.548	3.451	156.81
C3-H3...O1	0,960	2.628	3.458	144.91
O3-H8...O2 ^c	0,81(4)	1.90(4)	2.688(3)	164(4)
O3-H9...O2 ^d	0,83(4)	1.92(4)	2.740(3)	169(4)
2 C3-H5...O4	0,960	2.609	3.499	154.34
C4-H3...O4	0,960	2.543	3.446	156.69
C3-H6...O1	0,960	2.627	3.461	145.49
O4-H10...O1 ^e	0,85(6)	2.06(6)	2.888(4)	166(5)
3 O4-H9...O2	0,94(5)	1.75(5)	2.651(3)	161(5)
O3-H8...O2 ^f	0,82	1.84	2.554(3)	145
O4-H9...O2	0,85(3)	1.81(3)	2.640(2)	164(3)
4 O3-H1...O2	0,82	1.83	2.552(2)	146
O4-H10...O1 ^g	0,81(3)	2.09(3)	2.882(2)	168(2)

^a-x+2,-y,-z+2; ^bx+1/2,-y+1/2,z+1/2; ^c- x+2,-y,-z+2; ^d-x+1/2,-y+1/2,z+1/2; ^ex,y+1,z; ^f- x,-y,-z+1; ^gx,y+1,z
 Fonte: Do autor.

5.1.2 Síntese de polímeros de coordenação de Co²⁺ e Zn²⁺ com ácido adípico (adp)

Nesta seção, será abordada a influência do método sintético na construção de PCs de Zn²⁺ e Co²⁺ com *adp*, compilando as sínteses, propriedades térmicas e estruturas cristalinas dos compostos obtidos, discutindo isomorfismo e relações estruturais.

A reação entre os íons metálicos Co²⁺ e Zn²⁺ e *adp* através do método A levou à formação dos produtos [Co(adp)(dmsO)] (**9**), um polímero de coordenação unidimensional inédito, e [Zn(adp)] (**10**), um polímero de coordenação tridimensional, previamente reportado em literatura por Klaus et al. (Klaus, et al., 2011). Já a reação

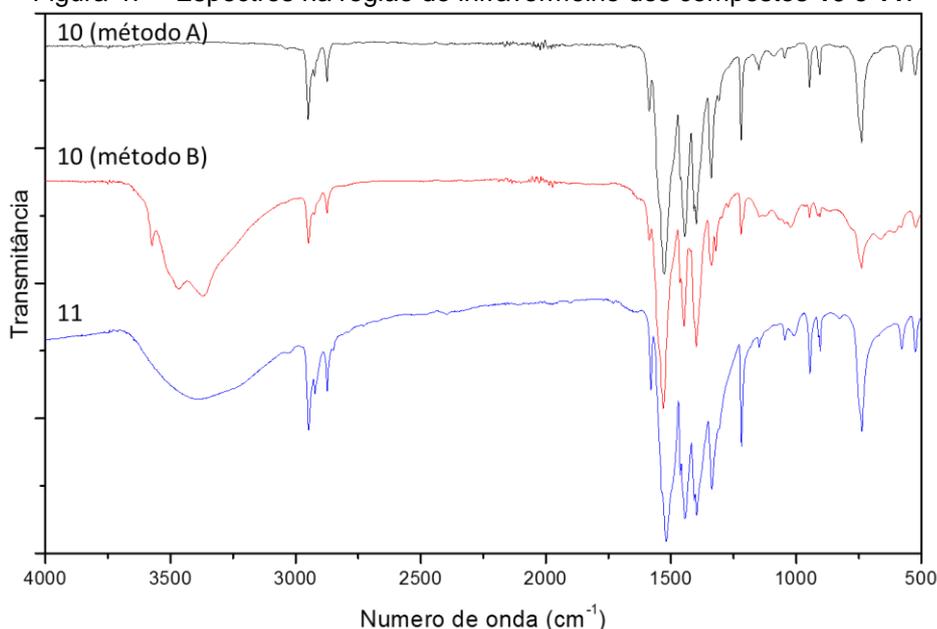
pelo método B, partindo dos mesmos reagentes, levou a formação de um polímero de coordenação tridimensional, [Co(adp)] (**11**), previamente reportado em literatura por Saines et al. (Saines, et al., 2012), e do composto [Zn(adp)] (Klaus, et al., 2011) (**10**), respectivamente. Na Tabela 7 estão apresentados os resultados obtidos para a análise elementar dos produtos das sínteses citadas e na Figura 47 os espectros na região do infravermelho dos mesmos.

Tabela 7. Teores de carbono e hidrogênio calculados para os compostos [Co(adp)] e [Zn(adp)], e encontrados experimentalmente para os produtos **9-11**

Composto	%C	%H
[Co(adp)(dmsu)] (calculado)	34,17	5,02
9 (experimental)	33,85	5,13
[Zn(adp)] (calculado)	34,39	3,85
10 (experimental)	34,12	3,79
[Co(adp)] (calculado)	35,49	3,97
11 (experimental)	33,98	3,65

Fonte: Do autor.

Figura 47 – Espectros na região do infravermelho dos compostos **10** e **11**.



Fonte: Do autor.

Como mostrado no Esquema 2, o método sintético tem um importante papel na obtenção de novos polímeros de coordenação de Co^{2+} , visto que os mesmos reagentes de partida levaram a produtos distintos.

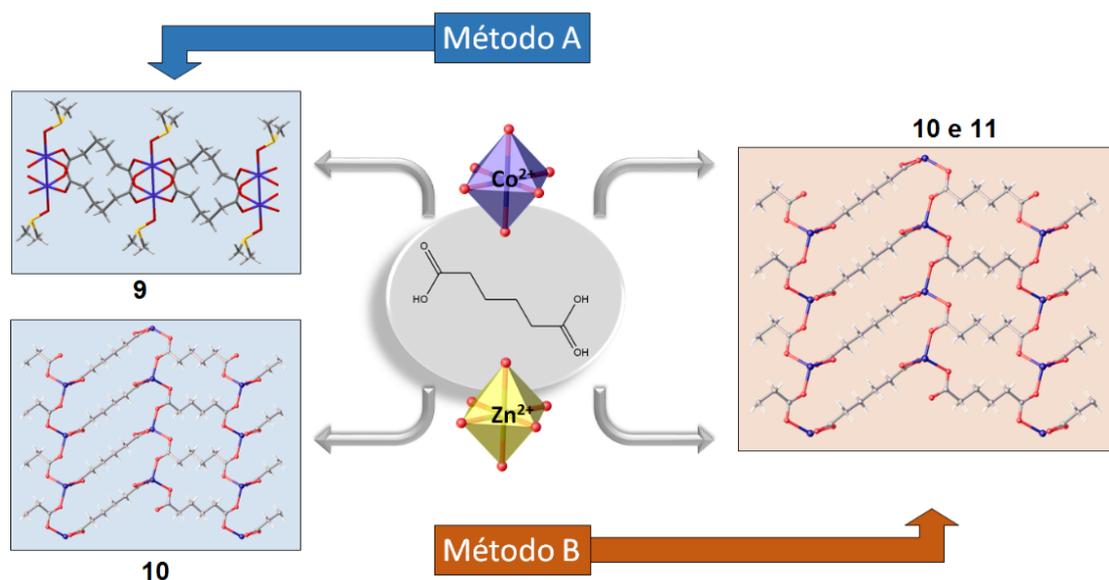
Interessante observar no método A que, ao contrário da tendência observada para a síntese de Zn^{2+} e Co^{2+} com *fum* e *dtfo*, em que se obtinham produtos isomórficos através deste método, as sínteses envolvendo os mesmos metais e adp como ligante

não fornece o mesmo efeito, visto que são obtidos dois polímeros de coordenação completamente distintos.

Por outro lado, o método B utilizando tais metal e *adp*, fornecem dois produtos isomórficos [M(*adp*)], os quais já foram reportados em literatura (KLAUS et al., 2011; SAINES et al., 2012), obtidos hidrotermalmente. Além disso, pode-se observar uma elevada estabilidade na estrutura do composto [Zn(*adp*)], visto que tal composto é obtido através da reação entre Zn^{2+} e *adp*, independente do método utilizado.

Seguindo a mesma tendência observada no tópico 5.1.1, o método A fornece um produto em que o solvente aprótico (DMSO) se coordena ao centro metálico, enquanto o método B não permite tal coordenação, fornecendo produtos mais complexos e de maior dimensionalidade.

Esquema 2. Representação das sínteses conduzidas nesta seção e seus respectivos produtos.



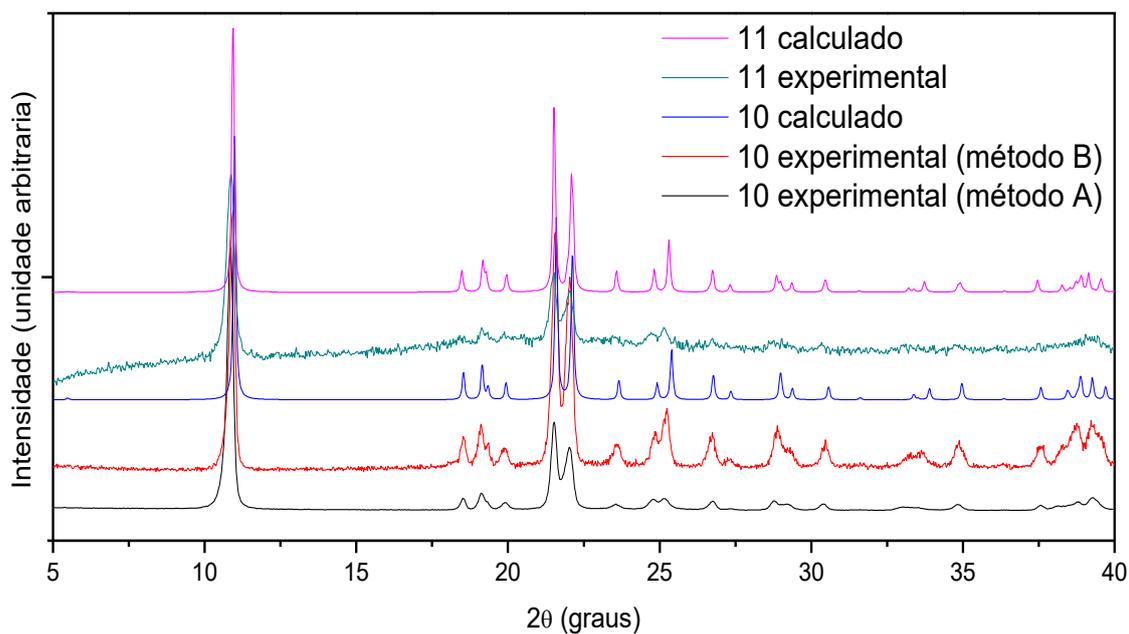
Fonte: Do autor.

A PDRX foi utilizada para avaliar a formação e a pureza cristalina dos produtos obtidos, sendo ambos confirmados, visto que os padrões de PDRX experimentais e calculados (a partir de dados de difração de raios X por monocristal) apresentaram boa concordância não havendo indícios de picos de Bragg de fases espúrias (Figura 48). Devido ao baixo rendimento do produto **9**, não foi possível obter dados experimentais de PDRX para o mesmo.

A estabilidade térmica dos produtos foi analisada usando TG (Figura 49). Para o composto **10**, as curvas TG/DTA mostraram que, no intervalo de temperatura de

40°C a 516°C, houve uma perda de 62,17% da massa inicial, correspondente a decomposição do ligante (calc. 61,15%) para formar o ZnO (36,56%, calc. 38,85%). Para o composto **11**, no intervalo de temperatura de 40°C a 660°C, ocorreu uma perda 57,12% da massa inicial,, correspondente a pirólise do ligante (calc. 63,09%), gerando dois mols de CoO (41,04%, calc. 36,91%).

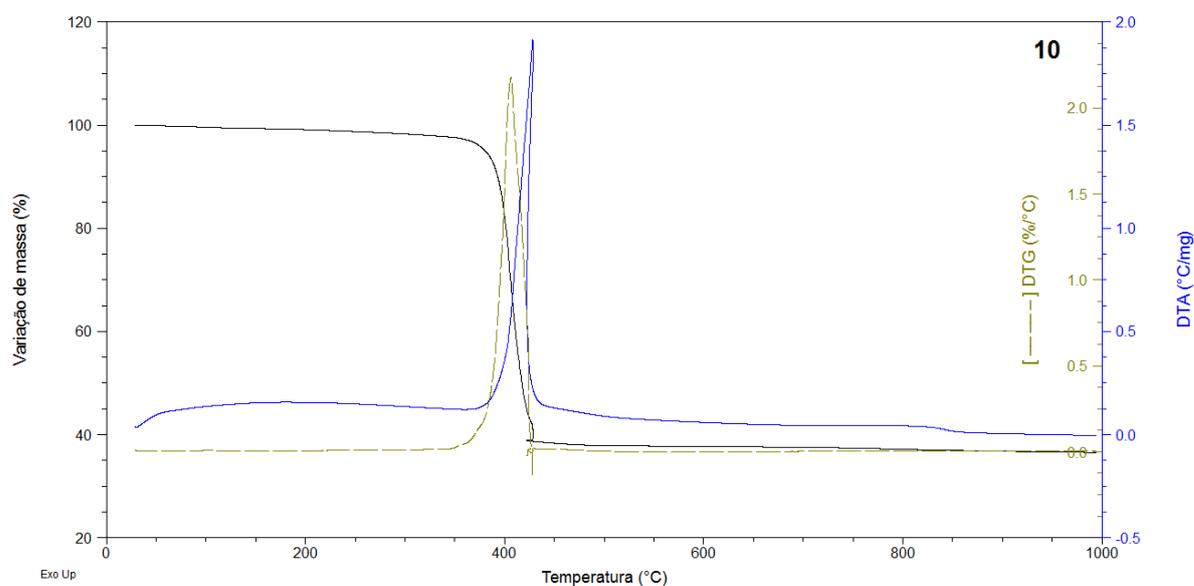
Figura 48 - Difratogramas de pó experimental obtidos para os produtos **10** (método A e método B) e **11**.



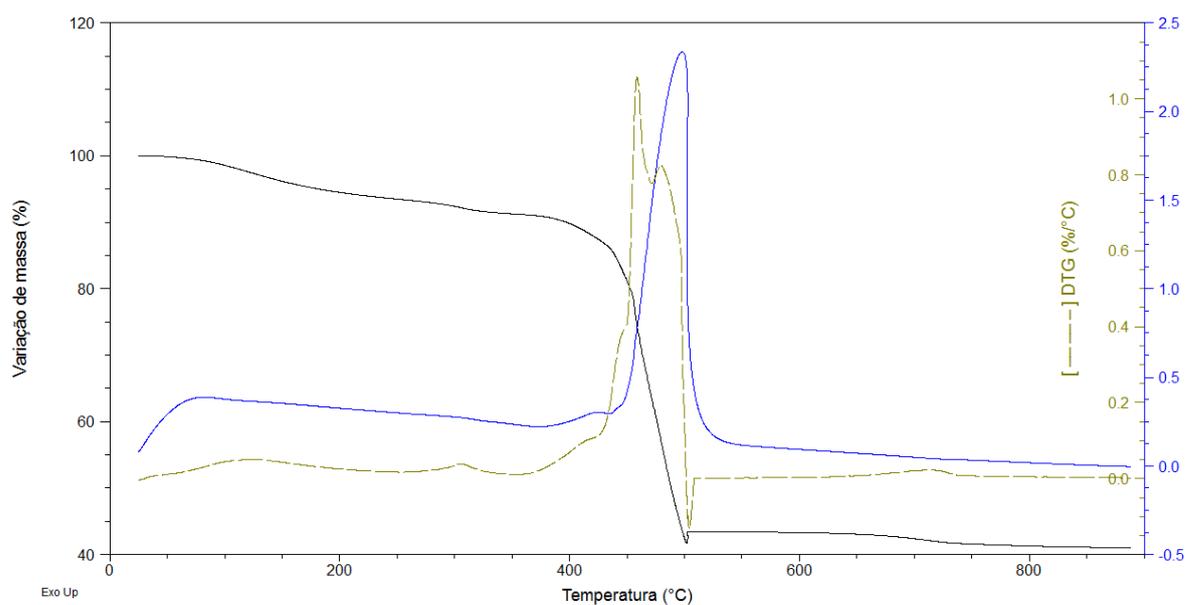
Nota: Para propósito de identificação, os difratogramas experimentais são comparados com os padrões calculados a partir de dados de difração de raios X por monocristal das estruturas relatadas na literatura [Co(adp)] (SAINES et al., 2012) e [Zn(adp)] (KLAUS et al., 2011).

Fonte: do autor.

Figura 49 - Curvas TG obtidas para os produtos (a) **10** e (b) **11**.



(a)



(b)

Fonte: Do autor.

A síntese por difusão forneceu como produto de reação entre Co^{2+} e *adp* um monocristal azul (Figura 49) de dimensão igual a 0,28 x 0,20 x 0,12 mm do produto **9**, o qual foi submetido ao experimento de difração de raios X por monocristal cujos dados obtidos permitiram elucidar sua estrutura. Os principais dados cristalográficos do composto **9** estão apresentados na Tabela 8.

Figura 50 - Foto do cristal do composto **9**.

Fonte: Do autor.

Tabela 8 - Principais dados cristalográficos do composto **9**.

Composto	9
Fórmula empírica	C ₈ H ₁₄ O ₅ S ₁ Co
Peso molecular / g mol ⁻¹	281,18
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
a / Å	9,143(5)
b / Å	8,420(5)
c / Å	14,706(5)
β / °	103,193(5)
V / Å ³	1102,2(10)
Z	4
T / K	150
λ / Å	1,5418
ρ / g cm ⁻³	1,694
μ / mm ⁻¹	2,195
T _{min} ; T _{máx}	0,245; 0,578
F(000)	580
Intervalo θ	5,22 a 66,53°
Reflexões coletadas	4683
Reflexões independentes	1907
Reflexões observadas [I>2σ(I)]	1238
Parâmetros	136
R _{int}	0,1590
Completeza	86,18%
R1 (I>2σ(I)) ^a	0,1035
wR (I>2σ(I)) ^b	0,2393
S	1,109
Dens. Elet. Residual / e.Å ⁻³	1,035 e -1,042

$${}^a R_{int} = [\sum |F_o^2 - F_o^2(\text{médio})|] / \sum F_o^2 \quad {}^b R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| \quad {}^c wR = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

Fonte: Do autor.

5.1.2.1 Estrutura cristalina e isomorfismo

A estrutura cristalina do composto **9**, determinada neste trabalho, tem fórmula geral [Co(adp)(dmsO)] e sua unidade assimétrica é constituída por um cátion Co^{2+} , uma molécula de DMSO e um ânion adp^{2-} . O íon metálico está localizado no centro de inversão e, esta operação de simetria, quando aplicada ao restante da unidade assimétrica, gera a geometria piramidal quadrada em torno do Co^{2+} , como apontado pelo índice de trigonalidade ($\tau = 0,11$) (Figura 49), em que as distâncias Co–O estão em torno de 1,956 Å para os ligantes nas posições equatoriais e 2,146 Å para o ligante apical, enquanto os ângulos O–Co–O estão em torno de 91,65°.

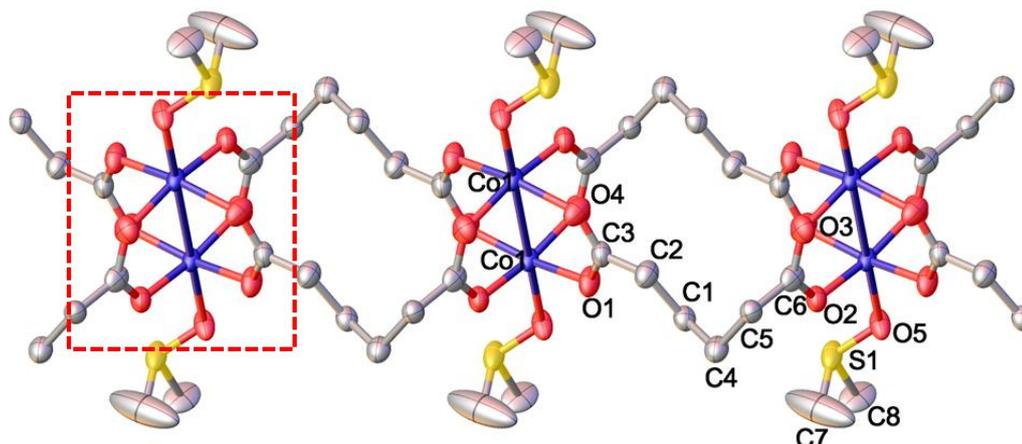
O índice de trigonalidade (τ) (ADDISON et al., 1984) é um parâmetro geométrico, que varia de 0 a 1, indicando a geometria de coordenação em torno do íon metálico, sendo calculado pela Equação 10, onde $\beta > \alpha$ são os dois maiores ângulos do centro de coordenação. Quando $\tau = 0$, o centro metálico apresenta uma geometria piramidal quadrada e quando $\tau = 1$, o centro metálico apresenta uma geometria bipirâmide trigonal.

$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60^\circ} \quad \text{Equação 10}$$

Este composto é baseado em uma unidade secundária de construção (SBU – sigla inglesa para *secondary building block*) do tipo gaiola (Figura 51), a qual se estende através de um espaçador linear formando uma cadeia unidimensional do tipo fita, como será discutido posteriormente. Ainda, neste composto, o ligante adp^{2-} apresenta um modo de coordenação bidentado (μ^4), atuando como ponte entre dois íons Co^{2+} , formando uma unidade binuclear com distância intermetálica igual a 2,618(3) Å.

Sua estrutura intermolecular foi estudada com o auxílio do software MOGUL e a análise apontou que todos os comprimentos e ângulos de ligação estão de acordo com o esperado para um bom refinamento e concordam estatisticamente com os demais fragmentos de moléculas depositadas na base de dados.

Figura 51. Representação em elipsoide com os átomos rotulados do composto **9**.

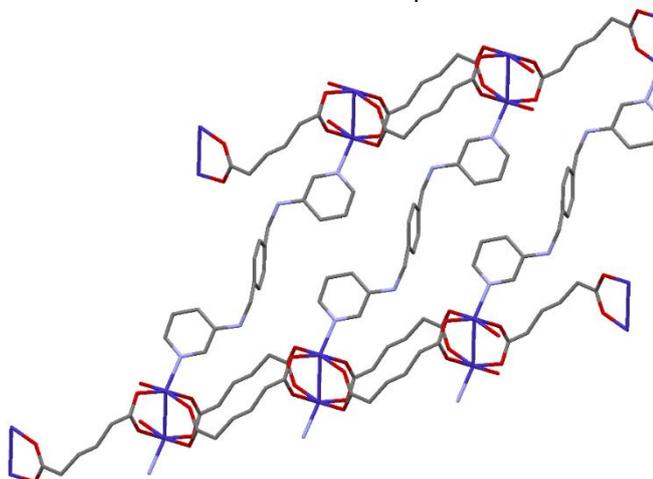


Nota: A figura mostra a unidade assimétrica, o arranjo piramidal quadrado do metal, o fragmento da rede unidimensional formada e a SBU gaiola em destaque. Elipsóides com 50% de probabilidade e átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Do autor.

A pesquisa no CSD (ALLEN, 2002) por estruturas unidimensionais análogas apontou para a existência de apenas um análogo de Cu^{2+} com fórmula geral $[\text{Cu}_2(\text{adp})_2(\text{dmf})_2]$, onde dmf = dimetilformamida (WU; NG, 2010). No entanto, existem diversas estruturas bidimensionais em que o ligante L (DMSO para o composto **9**) estende a dimensionalidade da rede através da coordenação com o metal (Figura 52) (GONG et al., 2013; SIDDIQI et al., 2012; ZHENG; KONG; LIN, 2002; ZHENG; LIN; PAN, 2000), afetando diretamente no que diz respeito à topologia da rede, comprimentos e ângulos de ligação e estrutura supramolecular.

Figura 52. Representação de um polímero de coordenação bidimensional de Co^{2+} e adp.



Fonte: Adaptada de GONG et al., 2013.

Observando a estrutura molecular e supramolecular do análogo de Cu^{2+} (WU; NG, 2010) e as dimensões de sua cela ($a = 9,4764(5) \text{ \AA}$; $b = 8,2618(5) \text{ \AA}$; $c = 15,0990(8) \text{ \AA}$ e $\beta = 106,259(1)^\circ$), pode-se afirmar que o composto **9** e seu análogo geram cristais isomórficos, efeito recorrente nas estruturas estudadas neste trabalho.

Assim como observado para o composto **9**, o análogo de Cu^{2+} (WU; NG, 2010) apresenta o ligante adp^{2-} com um modo de coordenação bidentado (μ^4), conectando em ponte dois íons metálicos, os quais possuem uma geometria piramidal quadrada ($\tau = 0,09$), formando uma cadeia unidimensional do tipo fita. Quando se compara as distâncias M–O e ângulos O–M–O do composto **9** com seu análogo, pode-se observar elevada similaridade, como esperado para um par isomórfico (Tabela 9).

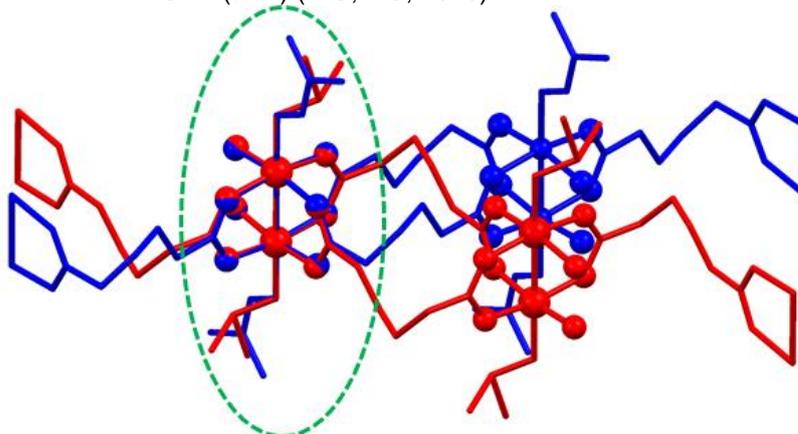
Tabela 9 - Distâncias (Å) M–O e ângulos ($^\circ$) O–M–O encontrados para o composto **9** e seu análogo $[\text{M}(\text{adp})(\text{L})]$.

Fragmento	9	$[\text{Cu}_2(\text{adp})_2(\text{dmf})_2]$
Co–O1	1,956(7)	1,9683 (14)
Co–O2	1,944(7)	1,9716 (14)
Co–O3	1,949(7)	1,9695 (13)
Co–O4	1,974(8)	1,9584 (14)
Co–O5	2,146(9)	2,1646 (15)
O1–M–O2 (ou O1–M–O4)	89,5(3)	90,48(6)
O1–M–O3	89,7(3)	89,05(6)
O1–M–O5	95,0(3)	95,97(6)
O2–M–O5	96,9(3)	94,89(6)
O3–M–O5	93,4(4)	94,76(6)
O4–M–O5	95,71(3)	96,03(6)
O2–M–O4	88,7(3)	89,23(6)
O3–M–O4 (ou O3–M–O2)	90,1(3)	89,19(6)

Fonte: Do autor.

Além do isomorfismo, contribui para a similaridade das distâncias M–O e ângulos O–M–O o fato do Co^{2+} no composto **9** e do Cu^{2+} em seu análogo terem valores de seus raios iônicos próximos ($0,745 \text{ \AA}$ para Co^{2+} alto-spin e $0,73 \text{ \AA}$ para Cu^{2+}) (SHANNON, 1976). A sobreposição das estruturas do composto **9** e seu análogo, selecionando como par de átomos homólogos os metais e os quatro oxigênios equatoriais a ele coordenados, como mostrado na Figura 53, deixa clara a similaridade de suas esferas de coordenação.

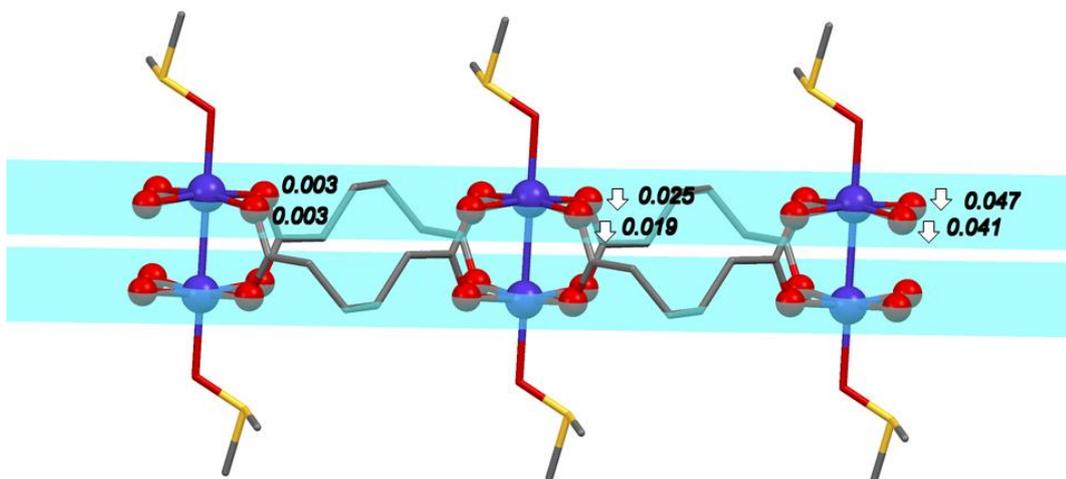
Figura 53 - Sobreposição do composto **9** (vermelho) e seu análogo de Cu^{2+} (azul) (WU; NG, 2010).



Fonte: Do autor.

Analisando o aspecto de planaridade da esfera de coordenação do metal e da cadeia individual formada para o composto **9**, observa-se que o íon metálico está bem próximo da planaridade quando comparado aos átomos de oxigênio coordenados nas posições equatoriais. O erro médio do plano traçado através do átomo metálico e átomos de oxigênios das posições equatoriais (RMSD = 0,072 Å) e a distância do átomo metálico do plano traçado ($d = 0,180(5)$ Å) corroboram essa afirmação. A planaridade se estende por toda a cadeia individual, visto que o plano não desvia de forma significativa dos átomos de oxigênio dos monômeros subsequentes (Figura 54). Como esperado, o análogo de Cu^{2+} possui características muito semelhantes (RMSD = 0,074 Å e $d = 0,1857(9)$ Å).

Figura 54 – Plano traçado sobre os átomos de oxigênio equatoriais da esfera de coordenação do íon Co^{2+} , estendendo por toda a cadeia individual, evidenciando a planaridade da mesma.

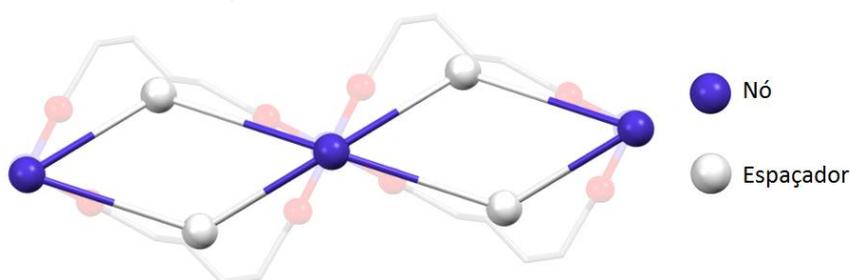


Nota: Os valores na figura são referentes às distâncias (Å) dos átomos de oxigênio ao plano traçado.
Fonte: Do autor.

5.1.2.2 Estrutura supramolecular e empacotamento

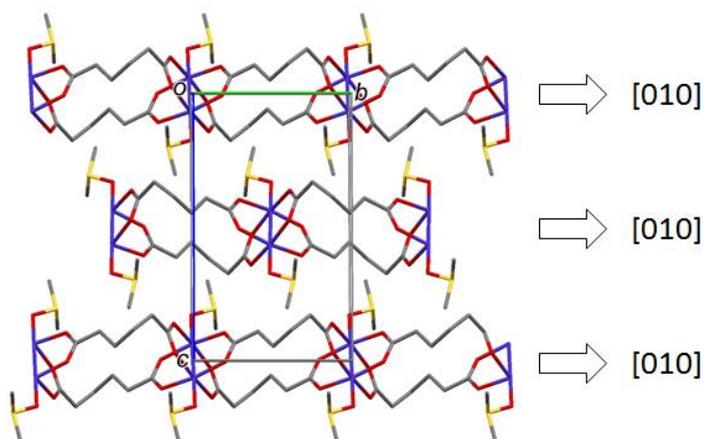
Como foi dito anteriormente, o composto **9** forma uma cadeia binuclear unidimensional do tipo fita (Figura 55) baseada em uma unidade secundária de construção do tipo gaiola, estendendo-se ao longo da direção [010] (Figura 56).

Figura 55 – Cadeia unidimensional do tipo fita simplificada para o composto **9**.



Fonte: Do autor.

Figura 56 – Empacotamento cristalino do composto **9**, evidenciando o crescimento das cadeias ao longo da direção [010].



Fonte: Do autor.

Ainda, este composto apresenta duas ligações de hidrogênio fracas, uma ligação intermolecular envolvendo o sistema C8–H12...O3, a qual vai estender as cadeias paralelo ao plano (101) (Figura 57-a), e uma intramolecular envolvendo o sistema C1–H1...O1 (Figura 57-b). Os comprimentos e ângulos dessas ligações estão descritas na Tabela 10.

A distância entre as cadeias ao longo do empacotamento cristalino (distância d_1) é igual 7,216 Å para o composto **9** (Figura 58), sendo este valor igual a 7,758 Å

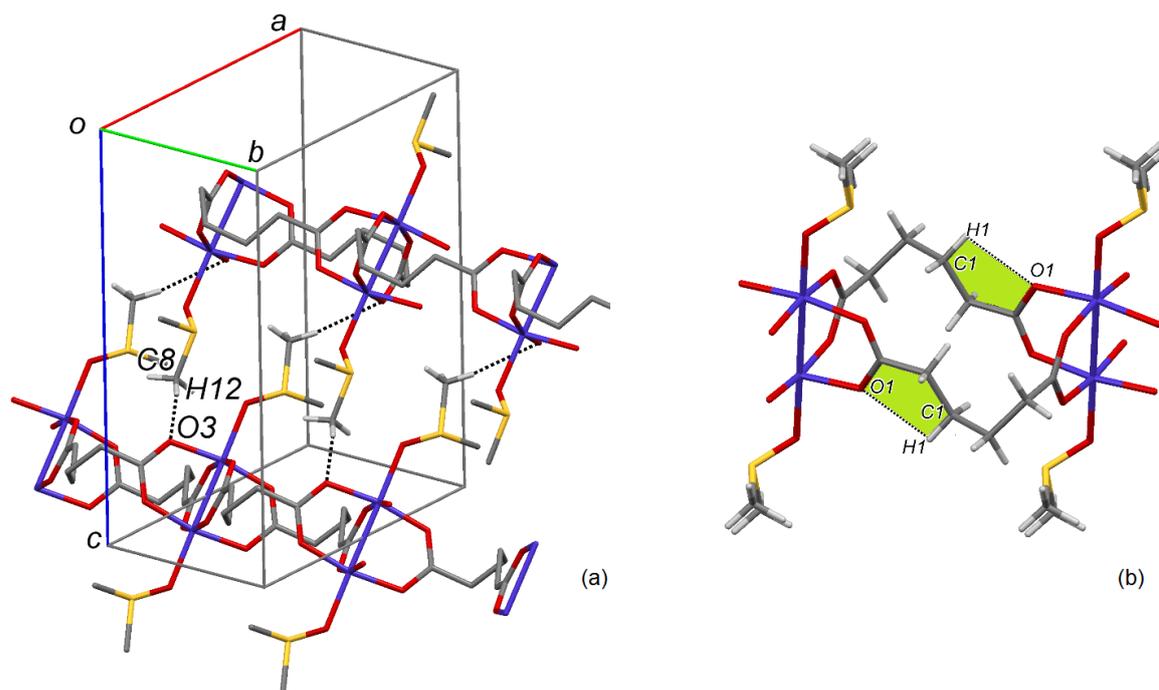
para seu análogo de Cu^{2+} . A diferença de $\sim 0,5 \text{ \AA}$ pode ser atribuída à diferença dos volumes moleculares dos ligantes L (L = DMSO para o composto **9** e DMF para o análogo de Cu^{2+}). Como o DMF tem um volume molecular superior ao do DMSO, espera-se que as distâncias entre as cadeias, separadas pelos menos, sejam maiores.

Tabela 10. Distâncias (\AA) e ângulos ($^\circ$) das ligações de hidrogênio presentes no composto **9**.

Sistema	$d(\text{D} - \text{A})$	$d(\text{H} \cdots \text{A})$	$d(\text{D} \cdots \text{A})$	$\angle(\text{D} - \text{A})$
C1 – H1 ... O1	0,97	2,51	2,840(13)	100
C8 – H12 ... O3	0,96	2,59	3,543(17)	170

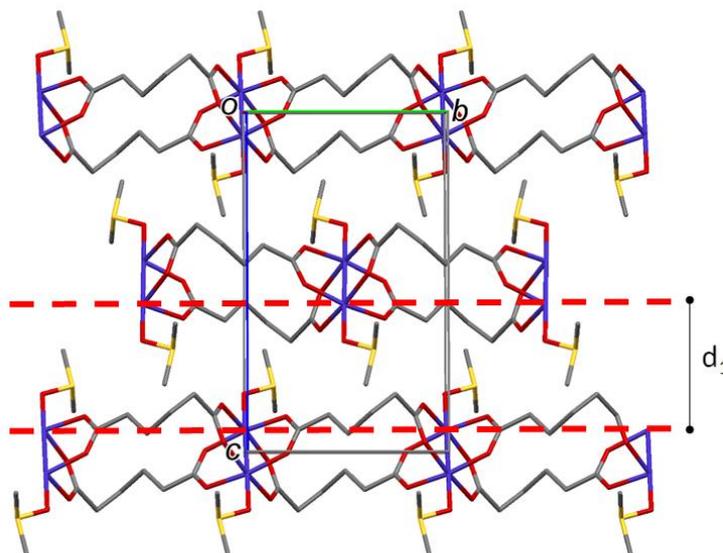
Fonte: do autor

Figura 57 – (a) Ligação de hidrogênio intermolecular fraca, arranjando as cadeias do composto **9** paralelas ao plano (101) e (b) ligação de hidrogênio intramolecular fraca.



Fonte: Do autor.

Figura 58 – Distância entre as cadeias (d_1) ao longo do empacotamento cristalino para o composto **9**.



Fonte: Do autor.

5.1.3 Síntese de polímeros de coordenação de Mn^{2+} e Cu^{2+} com ácido tereftálico (*tfo*)

Nesta seção, será abordado os diferentes papéis do método sintético na construção de PCs de Mn^{2+} e Cu^{2+} com ácido tereftálico (*tfo*), compilando as sínteses, propriedades térmicas e estrutura cristalina dos compostos obtidos.

A reação entre os íons metálicos Mn^{2+} e Cu^{2+} e *tfo* através do método A levou à formação dos produtos inéditos $[Mn_3(dmsO)_4(tfo)_3]$ **12** e $[Cu(tfo)(L)]$ **13**, respectivamente, sendo que L ainda não pode ser definido por problemas na resolução e refinamento da estrutura. Já a reação pelo método B, partindo dos mesmos reagentes, levou a formação do composto previamente reportado em literatura por Kaduk e seus colaboradores (KADUK, 2002), $[Mn(H_2O)_2(tfo)]$ **14** e de um produto inédito **15**, cuja estrutura não foi determinada por ausência de monocristais apropriados para o experimento de difração de raios X por monocristal. Na Tabela 11 estão apresentados os resultados obtidos para a análise elementar dos produtos obtidos.

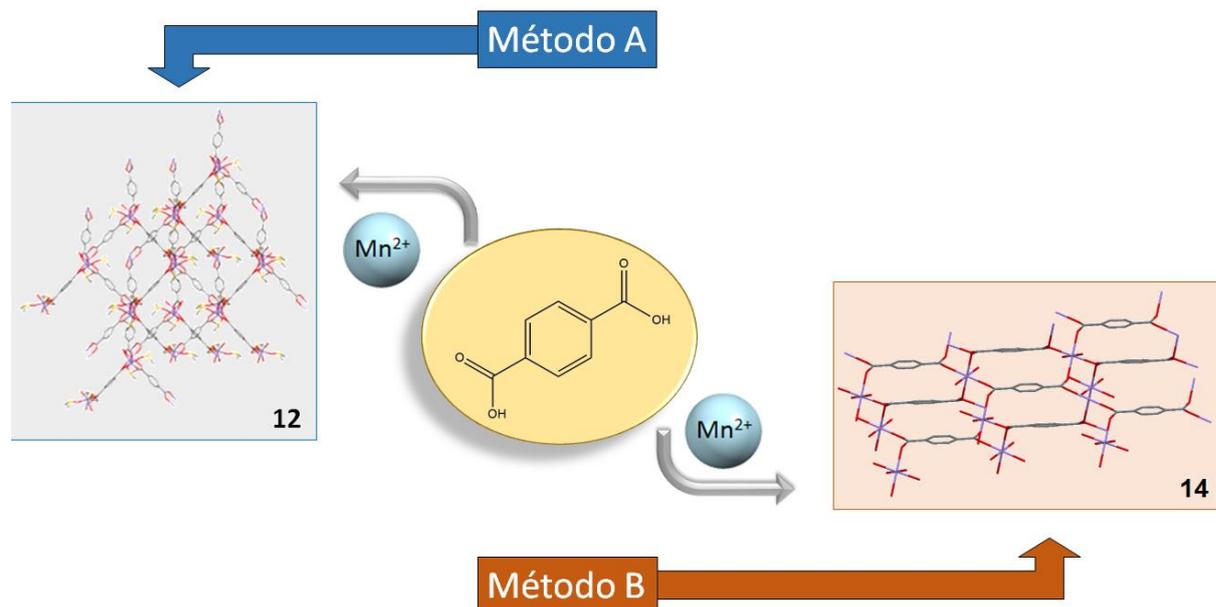
Tabela 11 - Teores de carbono e hidrogênio calculados para os compostos 12-14.

Composto	%C	%H
[Mn ₃ (dmsO) ₄ (tfo) ₃] (calculado)	38,67	4,86
12 (experimental)	37,98	4,14
[Mn(H ₂ O) ₂ (tfo)] (calculado)	37,52	3,54
14 (experimental)	36,13	3,96

Fonte: Do autor.

Como mostrado no Esquema 3, a síntese de polímeros de coordenação de Mn²⁺ e tfo pelos métodos A e B seguiu a mesma tendência observada para os casos apresentados anteriormente (5.1.1 e 5.1.2). Enquanto o método A permite a coordenação do solvente aprótico (DMSO) ao centro metálico, o método B não permite a substituição da água na esfera de coordenação do metal. Neste caso, em especial, a complexidade dos produtos não foi afetada, visto que, para os compostos de Mn²⁺, todos os métodos levaram a produtos tridimensionais.

Esquema 3. Representação das sínteses conduzidas nesta seção e seus respectivos produtos.



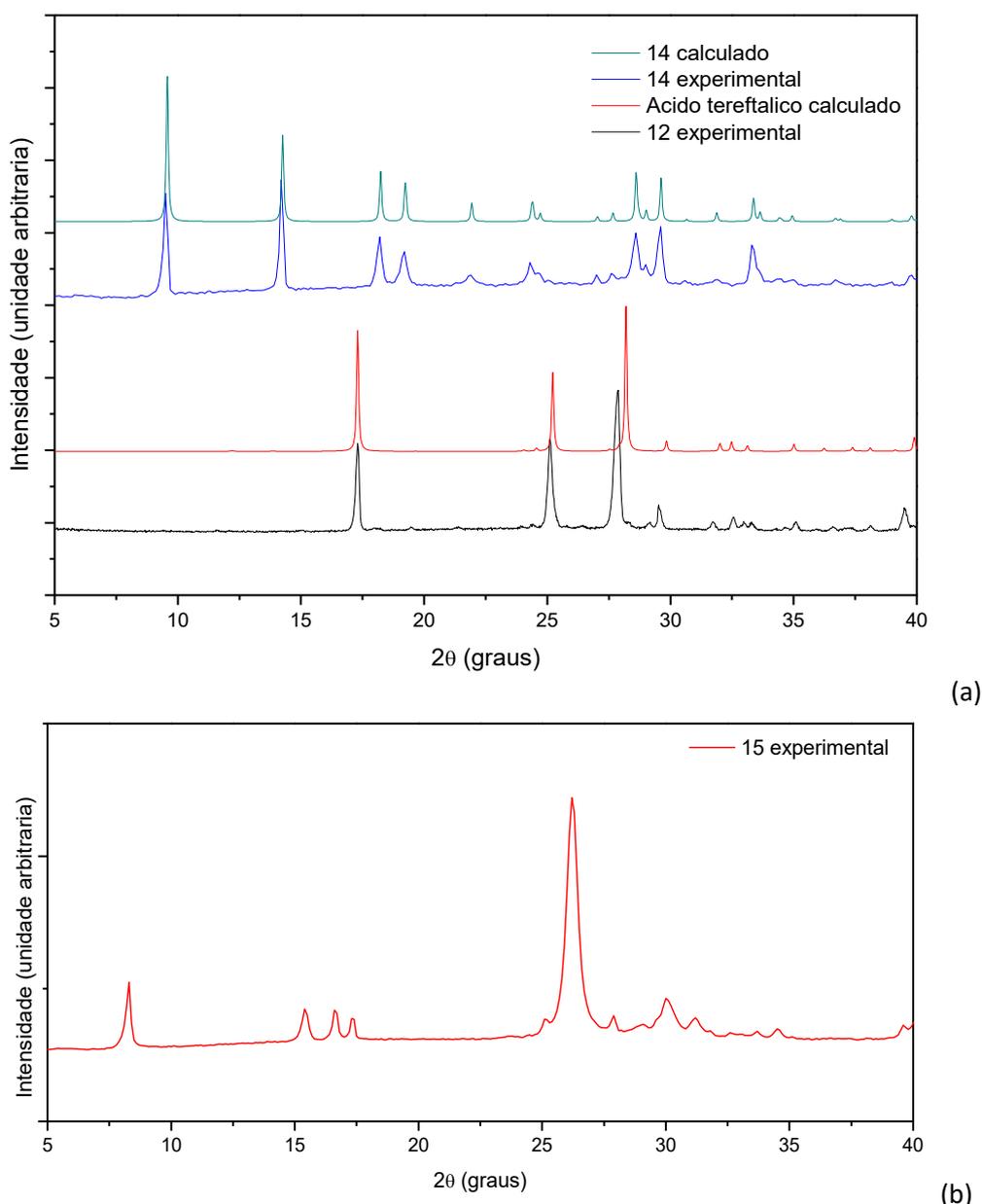
Nota: O produto **14**, [Mn(H₂O)₂(tfo)], foi reportado previamente em literatura por (KADUK, 2002).

Fonte: Do autor.

A comparação dos padrões de PXRD experimentais e calculados (a partir de dados de difração de raios X por monocristal) (Figura 59) para o composto **12** mostra a predominância de ligante não coordenado (ácido tereftálico) no *bulk*, sugerindo que apenas uma pequíssima quantidade de amostra trata-se do polímero de coordenação

obtido, ficando este omissos no difratograma experimental. Já a comparação realizada para o composto **14** mostra a ausência de picos de difração de Bragg no difratograma experimental não previstos no difratograma calculado permitindo inferir que o *bulk* de **14** é monofásico (Figura 59). Já o padrão de difração de raios X por policristal obtido experimentalmente para o produto **15** indicou a formação de um produto inédito, visto que não houve concordância com moléculas já depositadas no CSD (Allen, 2002).

Figura 59 - Difratogramas de pó experimental obtidos para os produtos (a) **12** e **14** e (b) **15**.

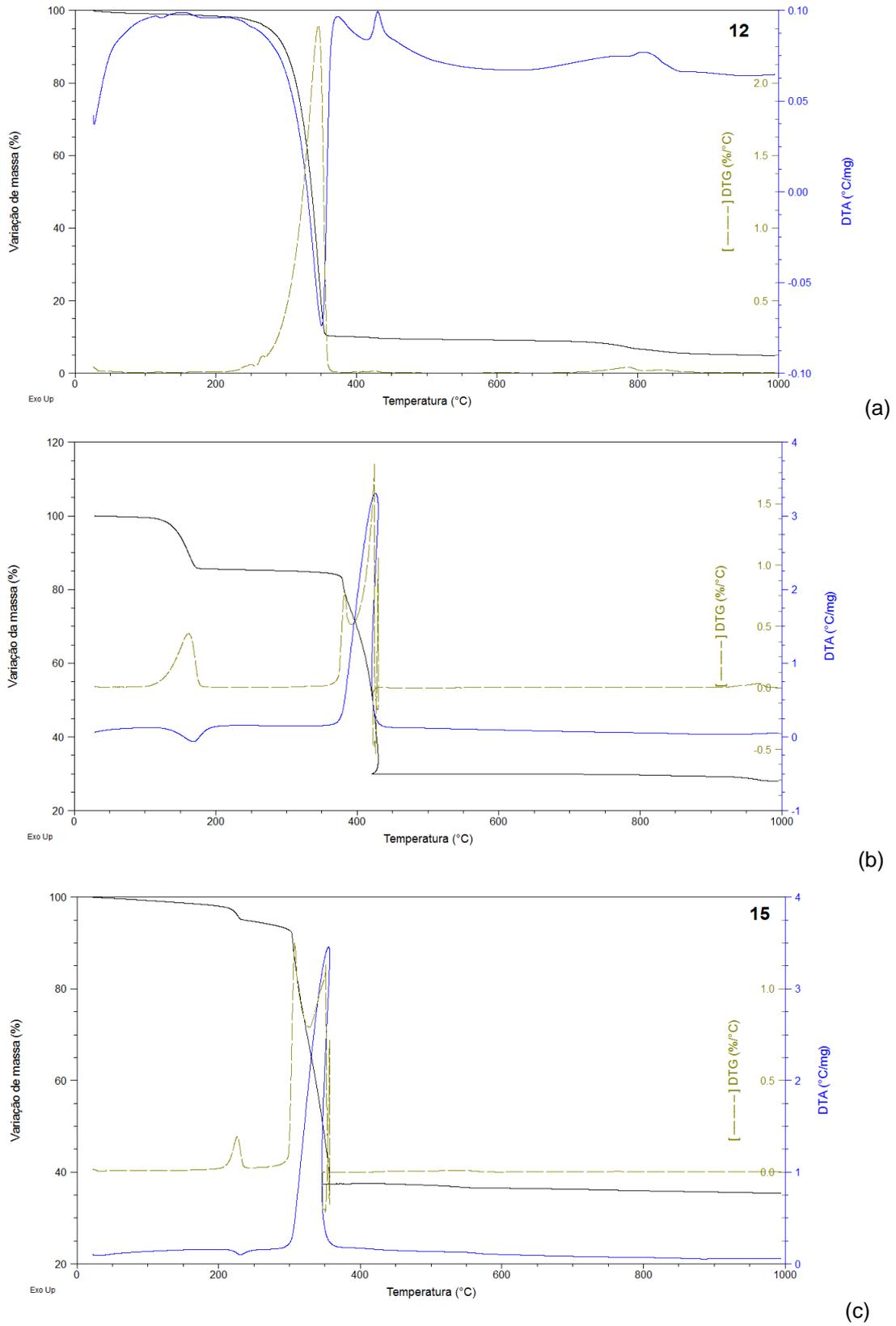


Nota: Para propósito de identificação, os difratogramas experimentais são comparados com os padrões calculados a partir de dados de difração de raios X por monocristal das estruturas relatadas na literatura [Mn(H₂O)₂(tfo)] (KADUK, 2002) e ácido tereftálico (BAILEY, BROWN, 1967).

Fonte: Do autor.

A estabilidade térmica dos produtos foi analisada usando TG (Figura 60). As curvas TG/DTA mostraram que o *bulk* do composto **12** (o qual foi identificado como sendo somente ligante pela difração de raios X por policristal) é estável até aproximadamente 230°C, sendo observado, entre 230°C a 376°C, perda de massa relativa a 89,87% do total da massa, correspondente a decomposição incompleta do ligante. O composto **14** é estável até aproximadamente 100°C e a partir dessa temperatura até 200°C, perde 14,50% do total da massa inicial, correspondente a perda de dois mols de água (calc. 14,12%). Após a desidratação, o composto continua estável até ~350°C, vindo a perder, até 450°C, 55,05% da massa inicial, o que é atribuído à decomposição do ligante (calc. 58,06%), fornecendo como resíduo MnO (28,05%, calc. 27,81%). Por fim, o composto **15** é estável até aproximadamente 165°C, sendo observado, entre 165°C a 260°C, perda de massa relativa a 6,53% do total da massa, correspondente a uma molécula de água coordenada em ponte (calc. 6,82%), seguido de uma perda relativa a 54,67% do total da massa, correspondente a pirólise do ligante (calc. 56,17%), fornecendo como resíduo CuO (35,46%, calc. 30,16%).

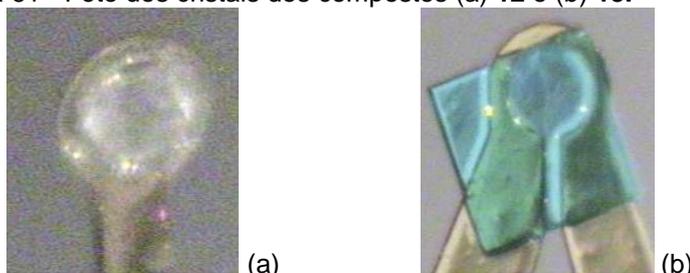
Figura 60 - Curvas TG obtidas para os produtos (a) **12**, (b) **14** e (c) **15**.



Fonte: Do autor.

A síntese por difusão forneceu como produto de reação entre Mn^{2+} e Cu^{2+} e tfo monocristais apropriados (Figura 61) para experimento de difração de raios X por monocristal e tais compostos tiveram suas estruturas elucidadas. Os principais dados cristalográficos dos compostos **12** e **13** estão apresentados na Tabela 12.

Figura 61 - Foto dos cristais dos compostos (a) **12** e (b) **13**.



Fonte: do autor.

Tabela 12 - Principais dados cristalográficos dos compostos **12** e **13**.

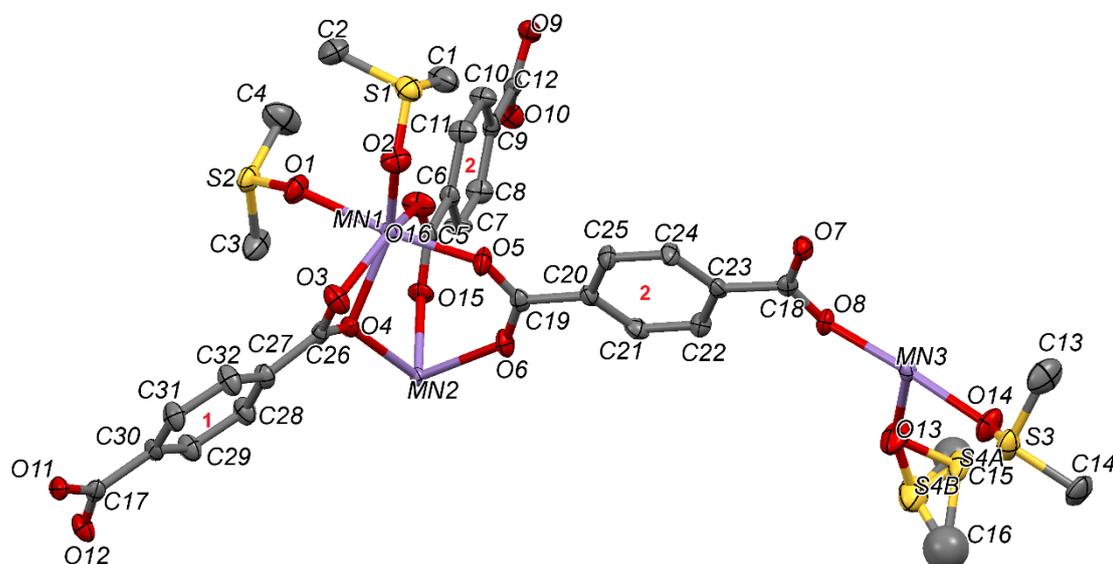
Composto	12	13
Fórmula empírica	$C_{32}H_{36}O_{16}S_4Mn_3$	Não determinado
Peso molecular / $g\ mol^{-1}$	969,67	Não determinado
Sistema cristalino	Monoclínico	Tetragonal
Grupo espacial	Cc	P-4
a / Å	14,279(5)	10,833(4)
b / Å	15,522(5)	10,833(4)
c / Å	17,576(5)	17,690(5)
$\beta / ^\circ$	100,350(5)	90
V / Å ³	3832(2)	2076,0(2)
Z	4	
T / K	150	150
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073
$\rho / g\ cm^{-3}$	1,540	Não determinado
μ / mm^{-1}	10,068	2,0598
T _{min} ; T _{máx}	0,935; 0,982	0,546; 0,969
F(000)	1980	Não determinado
Intervalo θ	1,95 a 29,99°	1,87 a 32,78°
Reflexões coletadas	25174	51913
Reflexões independentes	5754	7316
Reflexões observadas [$I > 2\sigma(I)$]		
Completeza	99,95%	99,97%
Parâmetros	496	Não determinado
R _{int} ^a	0,1588	Não determinado
R1 ($I > 2\sigma(I)$) ^b	0,0817	Não determinado
wR ($I > 2\sigma(I)$) ^c	0,2028	Não determinado
S	1,049	Não determinado
Dens. Elet. Residual / $e\text{Å}^{-3}$	1,035 e -1,042	Não determinado

^a $R_{int} = [\sum |F_o^2 - F_o^2(\text{médio})|] / \sum F_o^2$ ^b $R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ^c $wR = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$
 Fonte: Do autor.

5.1.3.1 Estrutura cristalina do composto **12**

Os dados de difração de raios X por monocristal indicam que o composto **12** cristaliza no grupo espacial Cc e tem fórmula geral $[\text{Mn}_3(\text{dmsso})_4(\text{tfo})_3]$ e sua unidade assimétrica é constituída por três moléculas de tfo^{2-} , quatro moléculas de DMSO (sendo uma molécula desordenada) e três íons Mn^{2+} , os quais estão envolvidos por uma geometria octaédrica distorcida (Figura 62).

Figura 62 – Representação em elipsoide com os átomos rotulados do composto **12**.



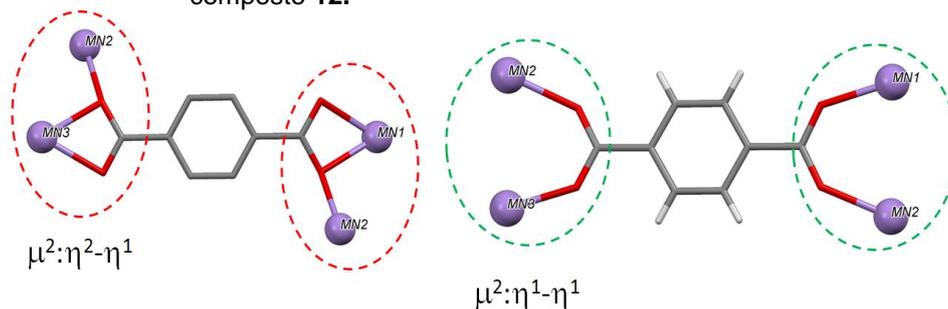
Nota: A figura mostra a unidade assimétrica com os ligantes identificados de acordo com seu modo de coordenação (modo quelato, ponte – 1, ponte syn syn – 2). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Do autor.

Pode-se observar para o composto **12** que cada íon Mn^{2+} está coordenado por seis átomos de oxigênio, sendo que os íons Mn(1) e Mn(3) estão coordenados por quatro átomos de oxigênio provenientes de três moléculas de tfo^{2-} e dois átomos de oxigênio provenientes de duas moléculas de DMSO.

O ligante tfo^{2-} , para este composto, apresenta dois modos de coordenação distintos, o ligante 1 apresenta ambos os carboxilatos com um modo quelato-ponte ($\mu^2:\eta^2-\eta^1$) e o ligante 2 apresenta ambos os carboxilatos com um modo de coordenação bidentado em ponte syn-syn ($\mu^2:\eta^1-\eta^1 Z/Z$), como mostrado na Figura 63.

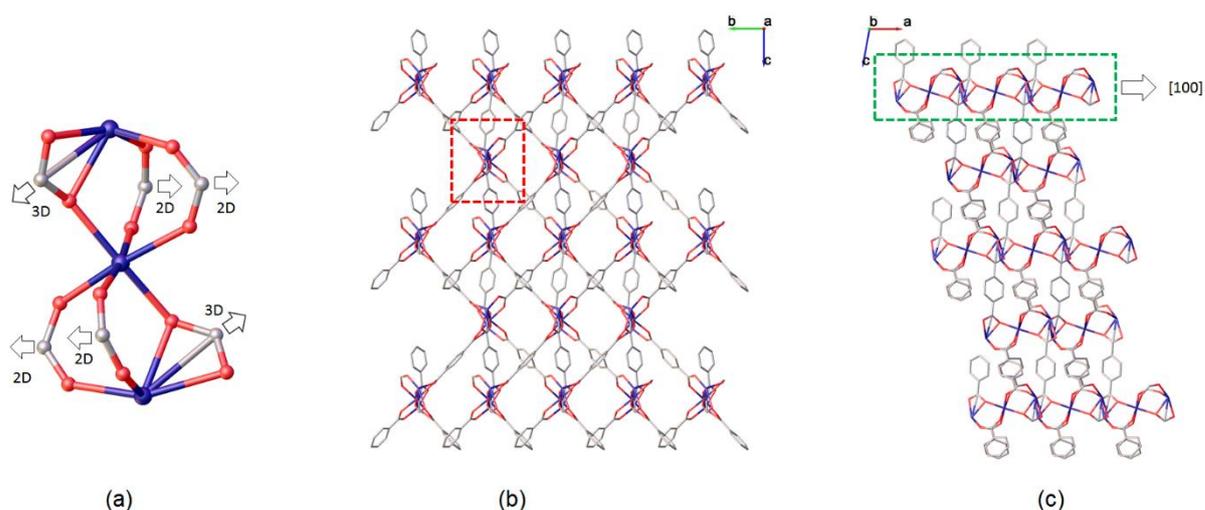
Figura 63 – Modos de coordenação apresentados pelos ligantes tfo^{2-} do composto **12**.



Fonte: Do autor.

A estrutura do composto **12** apresenta três átomos de manganês independentes por simetria, sendo que todos eles possuem a mesma geometria, octaédrica distorcida. Estes três íons Mn^{2+} hexa-coordenados formam um cluster $\text{Mn}_3(\text{COO})_6$ como uma unidade secundária de construção (SBU) pela coordenação com os ligantes tfo^{2-} (Figura 63). Como as moléculas de DMSO atuam como ligantes terminais, as SBUs são conectadas pelos ligantes TFO, formando uma rede microporosa tridimensional. Ainda, a coordenação infinita Mn-O gera uma cadeia unidimensional ao longo da direção [100] em que os átomos metálicos estão separados por uma distância igual a 3,650(3) Å (Mn1–Mn2) e 3,625(3) Å (Mn2–Mn3), como mostrado na Figura 64.

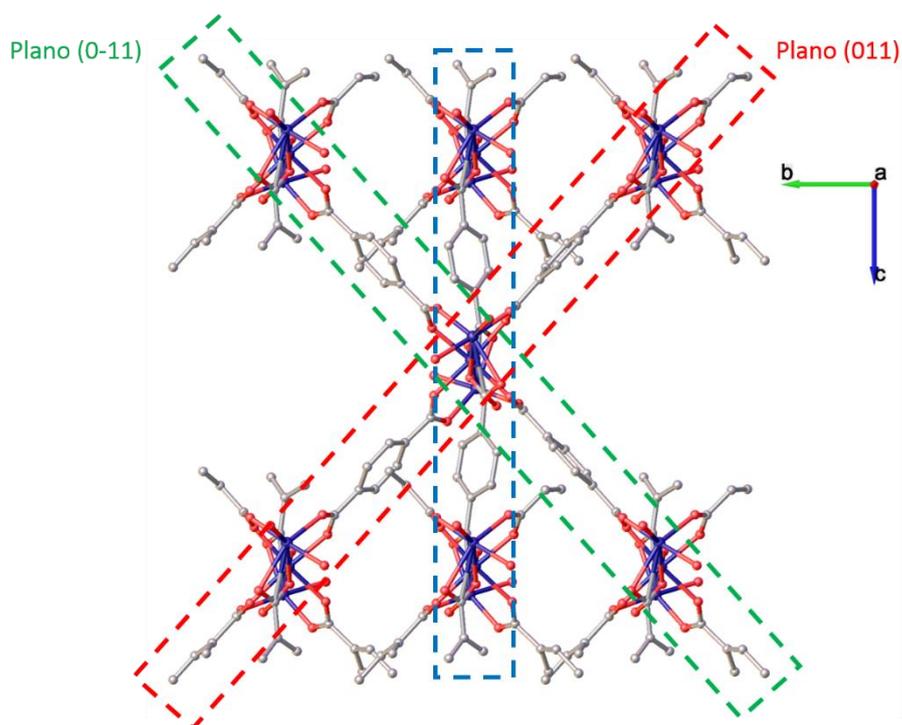
Figura 64 – (a) Cluster $\text{Mn}_3(\text{COO})_6$ como SBU. (b) Rede 3D microporosa. (c) Rede 3D microporosa com a cadeia 1D formada pela ligação Co-O.



Fonte: Do autor.

Existem três tipos de anéis benzênicos com diferentes orientações espaciais cristalizados no composto **12**, sendo: (a) um tipo paralelo ao eixo *c* da cela unitária; (b) um tipo paralelo ao plano (011); (c) um tipo paralelo ao plano (0-11), como mostrado na Figura 65.

Figura 65 – Representação mostrando as três diferentes orientações espaciais do anel benzênico do ligante tfo ao longo da rede.



Nota: Os ligantes destacados em vermelho são paralelos ao plano (011), os ligantes destacados em verde são paralelos ao plano (0-11) e os ligantes destacados em azul são paralelos ao eixo *c*.

Fonte: Do autor.

A estrutura intramolecular do composto **12** foi estudada com o auxílio do software MOGUL, e a análise apontou que todos os comprimentos e ângulos de ligação para as moléculas estudadas estão de acordo com o esperado para um bom refinamento e concordam estatisticamente com os demais fragmentos de moléculas depositadas na base de dados.

A pesquisa no CSD (ALLEN, 2002) por estruturas análogas não apontou nenhum análogo, sendo a estrutura mais semelhante um composto de Co^{2+} com fórmula geral $[\text{Co}_3(\text{dmf})_4(\text{tfo})_3]$, onde *dmf* = dimetilformamida (LEE et al., 2014).

Embora a fórmula empírica do composto **12** e da estrutura reportada por Lee e seus colaboradores seja igual, exceto pelo centro metálico, ambos apresentam diferenças estruturais marcantes, como a unidade assimétrica – o composto de Co^{2+}

apresenta somente dois íons metálicos independentes por simetria e a dimensionalidade – enquanto o composto **12** é uma rede tridimensional microporosa o composto de Co^{2+} é uma rede bidimensional.

No entanto, ambos os compostos possuem a mesma unidade secundária de construção constituída pelo cluster $\text{M}_3(\text{COO})_6$ (onde $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ para **12** e Co^{2+} para o análogo), o qual se estende ao longo do espaço conectados por ligantes *tfo*.

Assim como observado para o composto **12**, seu análogo apresenta dois ligantes *tfo*²⁻ distintos, com dois modos de coordenação diferentes, conectando em ponte os íons metálicos. Comparando as distâncias M–O dos dois compostos, pode-se observar que as distâncias não são similares e isso se deve a diferença de raio iônico quando se compara as espécies divalentes de Co (0,745 Å) e Mn (0,97 Å) (SHANNON, 1976) (Tabela 13).

Tabela 13 - Distâncias (Å) M–O encontrados para o composto **12** e seu análogo.

Fragmento	12	Fragmento	$[\text{Co}_3(\text{dmf})_4(\text{tfo})_3]$
Mn1–O4	2,094(7)	Co1–O1	2,059(4)
Mn1–O6	2,271(7)	Co1–O1 ^{#1}	2,059(4)
Mn1–O7	2,131(8)	Co1–O3 ^{#2}	2,063(4)
Mn1–O8	2,336(8)	Co1–O3 ^{#3}	2,063(4)
Mn1–O9	2,175(7)	Co1–O5 ^{#1}	2,117(4)
Mn1–O17	2,138(7)	Co1–O5	2,117(4)
Mn2–O2	3,498(5)	Co2–O2	2,040(4)
Mn2–O4	3,396(5)	Co2–O4	2,043(4)
Mn2–O5	3,404(5)	Co2–O5	2,134(4)
Mn2–O6	2,131(10)	Co2–O6	2,247(4)
Mn2–O12	1,958(11)	Co2–O7	2,189(5)
Mn2–O15	3,295(5)	Co2–O8	2,067(5)
Mn3–O1	2,113(6)		
Mn3–O11	2,305(7)		
Mn3–O12	2,248(8)		
Mn3–O13	2,168(8)		
Mn3–O14	2,101(8)		
Mn3–O16	2,149(9)		

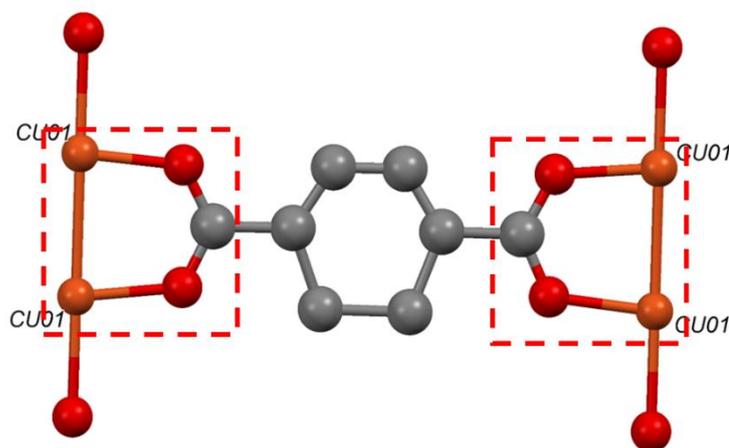
Fonte: Do autor.

Analisando a estrutura supramolecular do composto **12**, verifica-se a ausência de ligações de hidrogênio. A ausência de tais interações se deve ao fato de a estrutura possuir o solvente DMSO coordenado ao metal, visto que o mesmo não possui grupos potenciais doadores ou aceptores de ligações de hidrogênio.

5.1.3.2 Estrutura cristalina dos compostos 13

Devido a problemas estruturais, a estrutura cristalina do composto **13** pode ser, limitadamente, resolvida, no entanto, não foi possível realizar o refinamento da mesma. Os dados de difração de raios X por monocristal indicam que o composto **13** cristaliza no grupo espacial P-4 e apresenta o ligante tfo coordenado a dois íons Cu^{2+} , como um modo de coordenação bidentado em ponte syn-syn, como pode ser observado na Figura 66. Neste composto, os íons metálicos Cu^{2+} apresentam número de coordenação igual a cinco com uma geometria piramidal quadrada, como apontado pelo índice de trigonalidade ($\tau = 0,02$), com uma distância Cu-Cu igual a 2,632 Å. Devido aos problemas de refinamento e presença de uma densidade eletrônica residual alta, não foi possível determinar a natureza do ligante apical coordenado ao metal.

Figura 66 – Estrutura molecular do composto **13**.



Nota: Os ligantes estão destacados, de modo a evidenciar o modo de coordenação bidentado em ponte syn-syn.

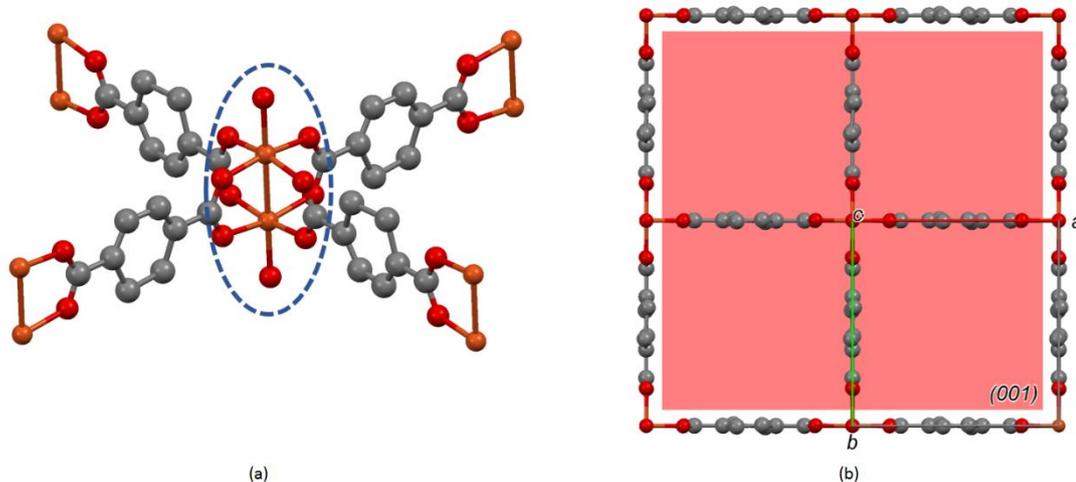
Fonte: Do autor.

Como o refinamento desta estrutura não foi finalizado, a estrutura molecular não foi estudada com o auxílio do software MOGUL, bem como a descrição não será aprofundada a nível de comparação com estruturas análogas.

Este composto é baseado em uma unidade secundária de construção (SBU – sigla inglesa para *secondary building block*) do tipo gaiola (Figura 67-a), a qual se estende através de um espaçador linear (tfo) ao longo das direções [100] e [010],

formando uma rede bidimensional quadrada (sql) de topologia (4,4), paralela ao plano (001), como mostrado na Figura 67-b.

Figura 67 – (a) Unidade secundária de construção do tipo gaiola presente no composto **13** e (b) rede quadrada (sql) (4,4) paralela ao plano (001).



Fonte: Do autor.

Como o refinamento não foi finalizado, os átomos de hidrogênio não foram posicionados, sendo assim, não foi possível a análise de possíveis ligações de hidrogênio.

5.1.4 Conclusão parcial

Foram sintetizados polímeros de coordenação de Co^{2+} e Zn^{2+} com ácido fumárico, ácido 2,4-diidroxitereftálico e ácido adípico, e um polímero de coordenação de Mn^{2+} com ácido tereftálico, empregando dois métodos de síntese: método por difusão (método A) e método convencional com controle de pH (método B), usando os mesmos solventes, estequiometria e contra-íon.

O uso da base para o controle de pH no método B aumentou a hidrólise, e quando a hidrólise é mais rápida que a troca da água na esfera de coordenação do metal, a velocidade de substituição da água para estes metais é reduzida, levando a compostos com maior número de moléculas de água na esfera de coordenação do metal. Por outro lado, como no método A não fez uso de base, a velocidade de substituição não foi afetada, levando aos produtos mais estáveis

termodinamicamente, em que o solvente aprótico (DMSO) substitui a molécula de água e atua como ligante.

Verificou-se ainda, com exceção do produto obtido para a reação entre Mn^{2+} e tfo, que a coordenação do solvente (DMSO) leva a produtos de menor dimensionalidade, visto que esta não pode ser estendida devido à incapacidade de estabelecimento de ligações de hidrogênio por esta molécula.

Ainda, quando usado o método por difusão para síntese de polímeros de coordenação, obteve-se produtos isomórficos, portanto os resultados aqui apresentados confirmam a tendência desta combinação metal-ligante em formar cristais isomórficos e isoestruturais.

5.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SÍNTESE NA ESTRUTURA E DIMENSIONALIDADE DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO – INVARIÂNCIA ESTRUTURAL EM DIFERENTES CONDIÇÕES SINTÉTICAS

Durante esse trabalho, verificou-se que algumas combinações de reagentes metal+ligante, independente do método de síntese empregado, temperatura de síntese, estequiometria, e solvente empregado, resultavam sempre em um mesmo produto, de mesma estrutura e dimensionalidade, apontando para a invariância e estabilidade estrutural de alguns PCs obtidos. Variou-se o método de síntese, utilizando quatro diferentes metodologias (método A, método B, método C e método D), combinando-os também com variações de temperatura e estequiometria dos reagentes/solventes durante as sínteses.

A influência do método sintético foi analisada utilizando quatro diferentes metodologias (métodos A, B, C e D), mantendo-se constante o solvente (DMSO/água 3:1 v/v), estequiometria (2:1 metal:ligante) e o contra-íon. O método A, baseado na difusão dos reagentes (solubilizados em solventes apropriados) através de um tubo de vidro, é o mais lento dos métodos utilizados, durando de semanas a meses, enquanto o método D é o mais rápido, durando de minutos a horas, e o mais ecologicamente correto, visto que faz uso de quantidade ínfima de solvente.

5.2.1 Síntese do polímero de coordenação de Zn²⁺ com ácido 5-aminoisoftálico (aif)

Realizou-se a síntese do composto [Zn(aif)(dmsu)] **16** através de quatro diferentes rotas sintéticas: difusão (método A) nas estequiometrias (metal:ligante) 1:1 (**a**), 2:1 (**b**), 3:1 (**c**) e 4:1 (**d**), solvotérmica (método B) nas temperaturas de 70°C (**e**) e 100°C (**f**), convencional com controle de pH (método C) (**g**) e mecanoquímica (método D) utilizando ZnO (**h**). Na Tabela 14 estão apresentados os resultados obtidos para a análise elementar dos produtos das sínteses citadas.

Tabela 14. Teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio calculados para o composto [Zn(aif)(dmsu)] e encontrados experimentalmente para os produtos **16a – 16g**.

Composto	%C	%H	%N
[Zn(aif)(dmsu)] (calculado)	37,23	3,44	4,34
16a (experimental)	36,78	3,51	4,73
16b (experimental)	36,51	3,34	4,33
16c (experimental)	36,15	3,46	4,73
16d (experimental)	36,15	3,46	4,73
16e (experimental)	37,21	3,76	4,73
16f (experimental)	36,24	3,46	4,25
16g (experimental)	36,78	3,52	4,68

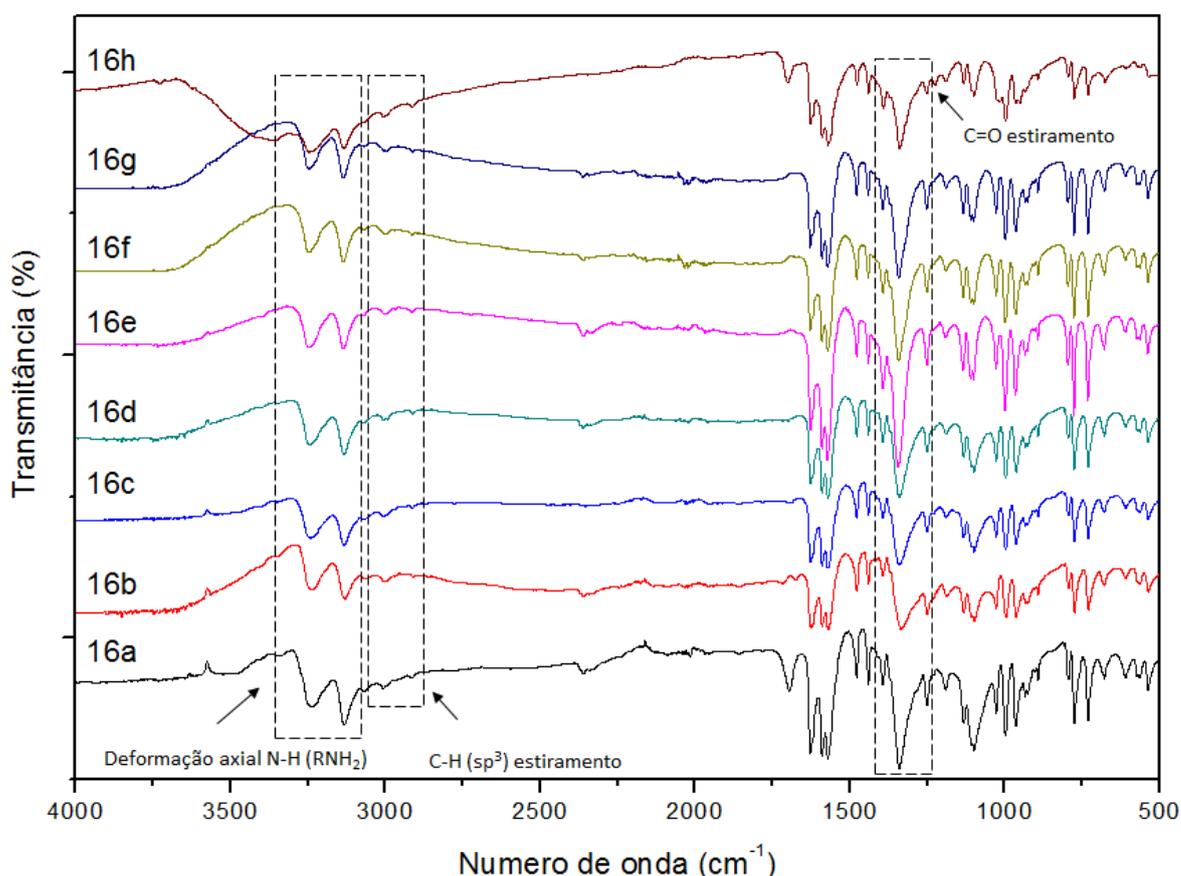
Fonte: Do autor.

Os produtos ainda foram caracterizados pela técnica de Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho. Nos espectros pode-se destacar três regiões importantes para análise: a região de 3400 cm⁻¹, a qual compreende a região de estiramento da ligação N-H de amins, a região de 3000 a 2800 cm⁻¹, a qual compreende a região do estiramento da ligação C-H (sp³), indicando a presença de dimetilsulfóxido na estrutura e a região entre 1800 a 1600 cm⁻¹, a qual compreende a região do estiramento da ligação C=O da carbonila.

Inicialmente, pode-se verificar que todos os produtos (**16a-16h**) apresentam o mesmo espectro vibracional na região do infravermelho, visto que se trata de um mesmo composto (**16**). A análise dos espectros dos compostos indicou a presença de um duplete intenso na região de 3200 cm⁻¹, devido ao estiramento simétrico e assimétrico da amina primáriae, e bandas fracas na região de 3000 cm⁻¹, indicando a

presença de grupamentos C-H (sp^3), surgindo a presença de dimetilsulfóxido na estrutura. Além disso, observou-se a presença de uma banda intensa na região de 1400 cm^{-1} , indicando a presença de carbonila na estrutura. Esta banda aparece levemente deslocada para uma região de menor número de onda devido a efeitos de ressonância e ligações de hidrogênio envolvendo tal grupamento, que leva ao enfraquecimento da ligação. No entanto, a presença desta ligação nesta região sugere que a mesma não está coordenada ao metal.

Figura 68 – Espectros na região do infravermelho dos compostos inéditos **16a-16h**.

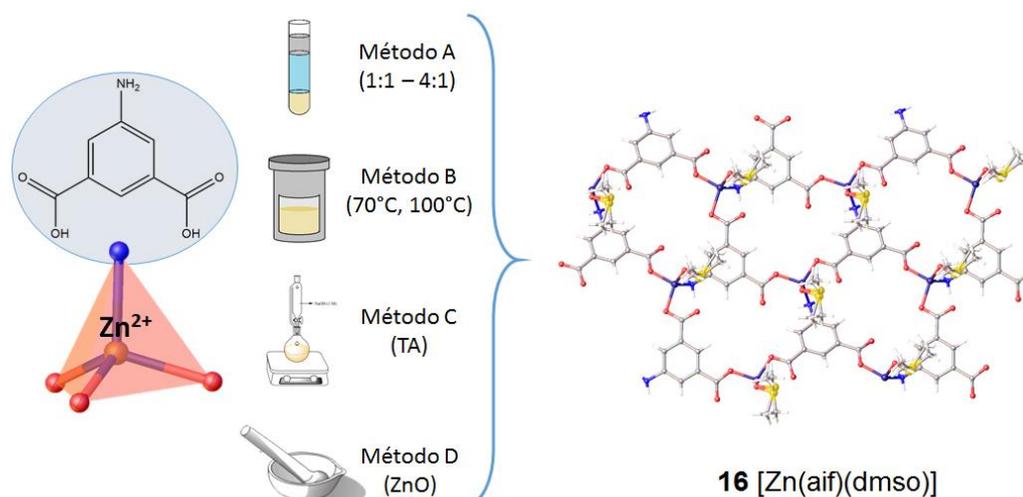


Fonte: Do autor.

Embora os métodos tenham significativas diferenças, todos eles levaram ao produto **16**, sendo que este pode ser considerado o produto mais estável tanto cineticamente quanto termodinamicamente. A influência da estequiometria foi avaliada apenas no método A, variando a razão estequiométrica de 1:1 até 4:1 (metal:ligante), mantendo constante as demais variáveis operacionais. Já a influência da temperatura foi avaliada apenas no método B a 70°C e 100°C por 24h, com as demais variáveis operacionais fixas. Esses resultados estão sumarizados no

Esquema 4, que mostra que as variações do método de síntese, temperatura e estequiometria realizadas nesse trabalho.

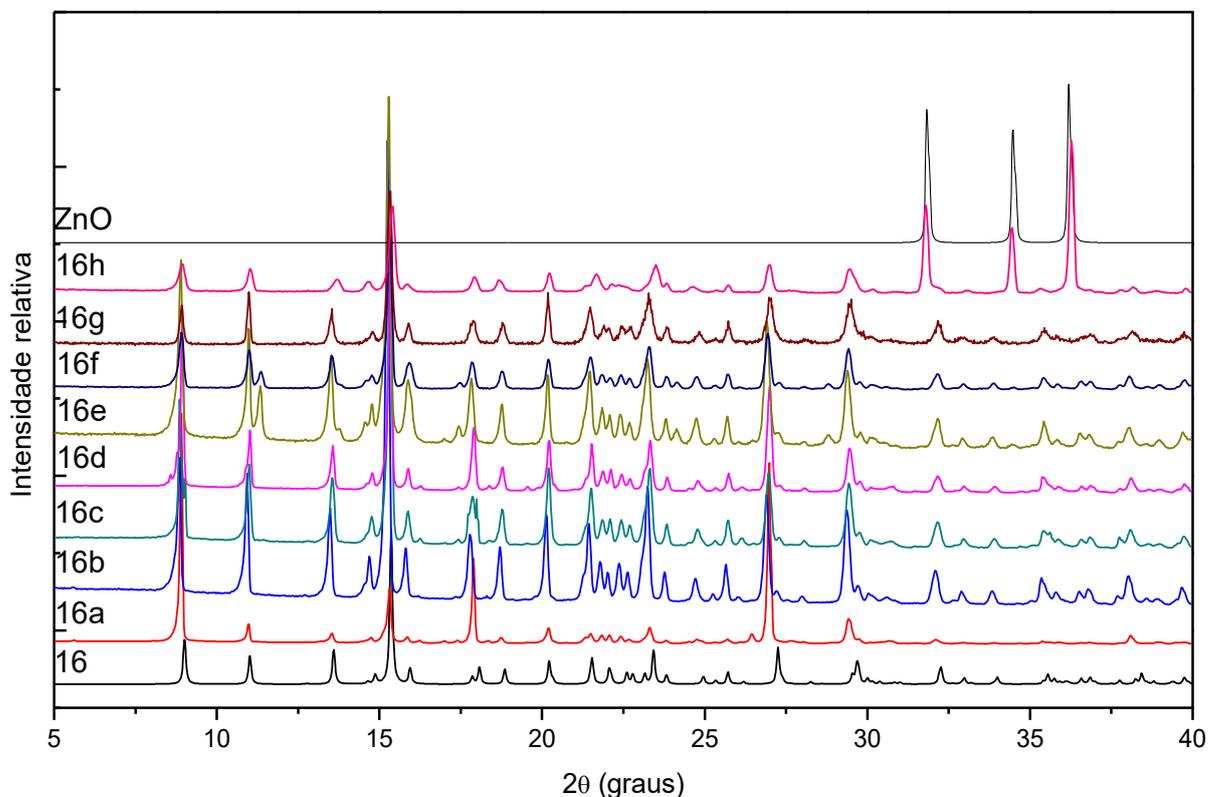
Esquema 4 - Representação das sínteses conduzidas nesta seção e seus respectivos produtos.



Fonte: Do autor.

A comparação dos padrões de PXRD experimentais e calculados (a partir de dados de difração de raios X por monocristal de **16**) apresentado na Figura 69, mostra que os produtos de todas as sínteses contêm a fase cristalina de **16**. A ausência de picos não sobrepostos pelo difratograma calculado nos difratogramas experimentais de **16a-16d** e **16g**, indicam que o produto [Zn(aif)(dmsO)] é a única fase cristalina presente nessas amostras. Na amostra **16h** observam-se picos de difração de Bragg que apontam para coexistência do produto **16** com a fase cristalina do ZnO (KAUROVA; KUZ'MICHEVA; RYBAKOV, 2013), remanescente do processo de síntese mecanoquímica. Já os picos espúrios presentes nos difratogramas experimentais das amostras **16e** e **16f** são atribuídos a uma fase não identificada.

Figura 69 - Difratomogramas de pó experimentais obtidos para os produtos **16a** – **16h** comparado ao difratograma calculado a partir de dados de difração de raios X por monocristal do composto **16** e ao difratograma do óxido ZnO.

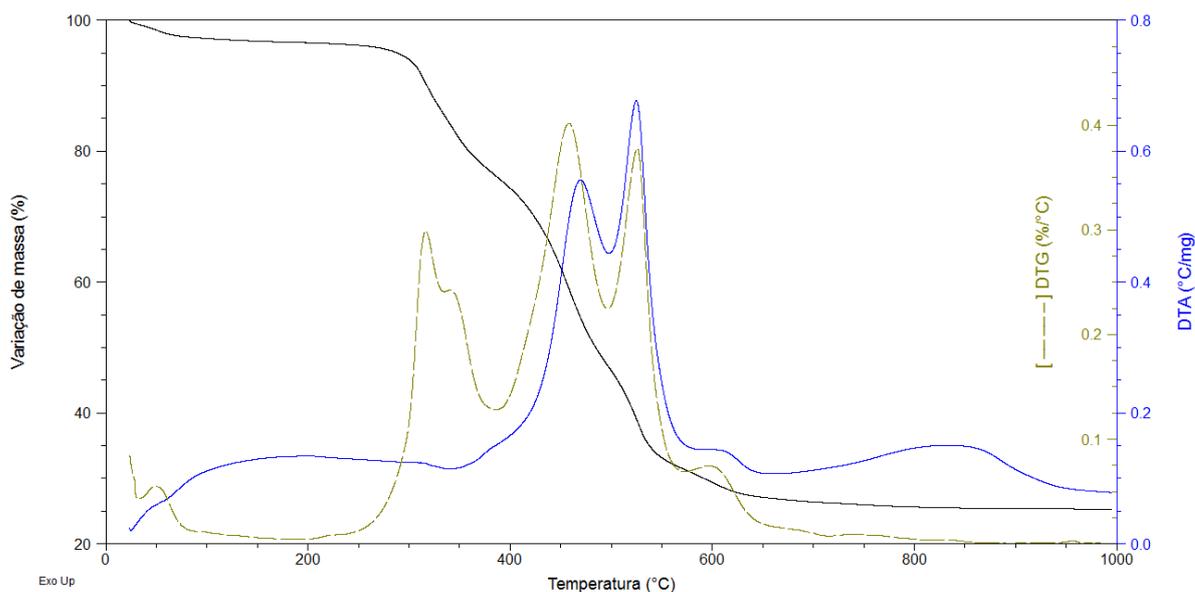


Nota: Os difratogramas experimentais são comparados aos difratogramas calculados a partir de dados de difração de raios X por monocristal do composto **16**.

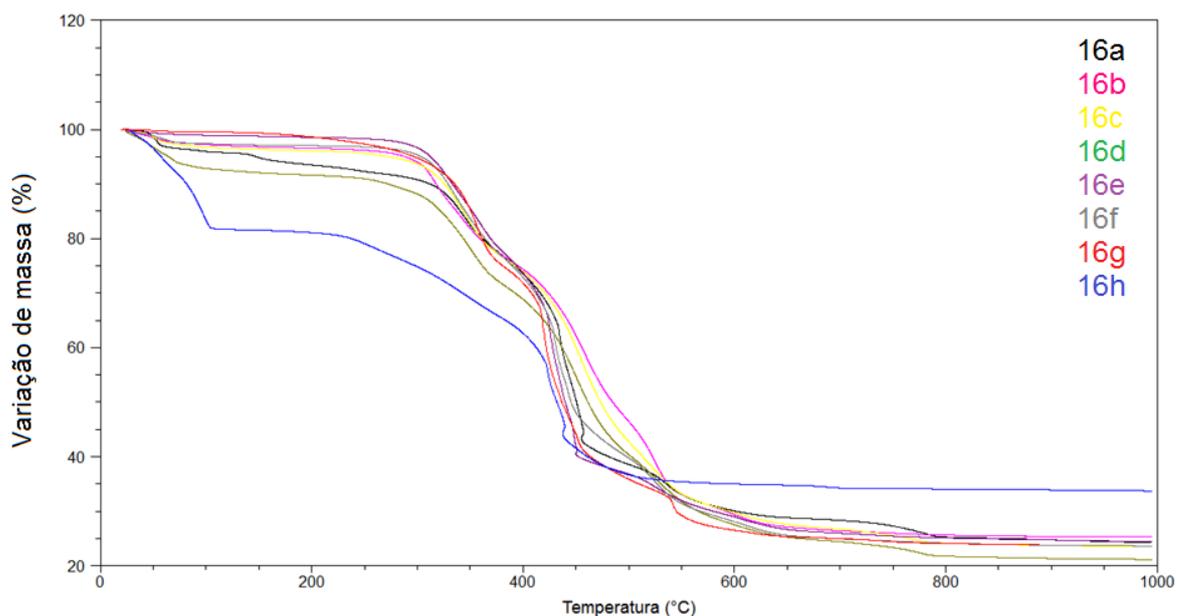
Fonte: do autor

A estabilidade térmica dos produtos foi avaliada usando TG (Figura 70). Observa-se pelas curvas TG (com exceção do composto **16h** por estar em uma fase impura) que todos os compostos possuem o mesmo perfil de perda de massa, pois se tratam do mesmo composto **16**. Para o composto **16a**, as curvas TG/DTA mostraram que, no intervalo de temperatura de 40°C a 386°C, observou-se uma perda referente a 23,82% ao total da massa, correspondente a perda de um mol de DMSO (calc. 24,21%), seguido pela pirólise do ligante coordenado, até uma temperatura próxima de 750°C, com perda referente a 50,22% ao total da massa (calc. 50,56%), fornecendo como resíduo ZnO (25,31%, calc. 25,23%).

Figura 70 - Curvas TG obtidas para os produtos (a) **16a**, (b) **16a – 16h**.



(a)



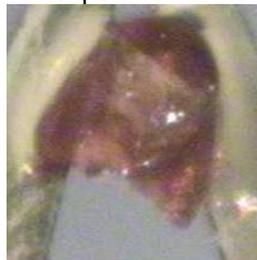
(b)

Nota: Apresentou-se a curva TG do composto **16a** separadamente, pois se trata da amostra utilizada para MDRX. Em seguida são mostradas todas as curvas sobrepostas para explicitar o mesmo perfil de perda de massa, por se tratar do mesmo.

Fonte: do autor.

A síntese por difusão (método A) forneceu monocristais de cor marrom, sendo escolhido um com formação e dimensões (0,28 x 0,20 x 0,12 mm) (Figura 71) adequados para o experimento de difração de raios X por monocristal. A partir dos dados obtidos a estrutura do composto **16** foi elucidada. Os principais dados cristalográficos são apresentados na Tabela 15.

Figura 71 - Fotografia do cristal de [Zn(aif)(dmsO)] utilizado no experimento de MDRX.



Fonte: Do autor.

Tabela 15 - Principais dados cristalográficos do composto **16**.

Composto	16
Fórmula empírica	C ₁₀ H ₁₁ N ₁ O ₅ S ₁ Zn
Peso molecular / g mol ⁻¹	322,63
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a / Å	9,8569(6)
b / Å	7,6800(4)
c / Å	16,1298(8)
β / °	95,220(5)
V / Å ³	1215,98(11)
Z	4
T / K	150
λ / Å	0,71073
ρ / g cm ⁻³	1,749
μ / mm ⁻¹	2,21
T _{min} ; T _{máx}	0,626; 0,793
F(000)	651
Intervalo θ	2,54 a 29,55°
Reflexões coletadas	10560
Reflexões independentes	3009
Reflexões observadas [I>2σ(I)]	2265
Parâmetros	164
Completeza	100%
R _{int} ^a	0,049
R1 (I>2σ(I)) ^b	0,043
wR (I>2σ(I)) ^c	0,098
S	1,07
Dens. Elet. Residual / Å ⁻³	0,98 e -1,15

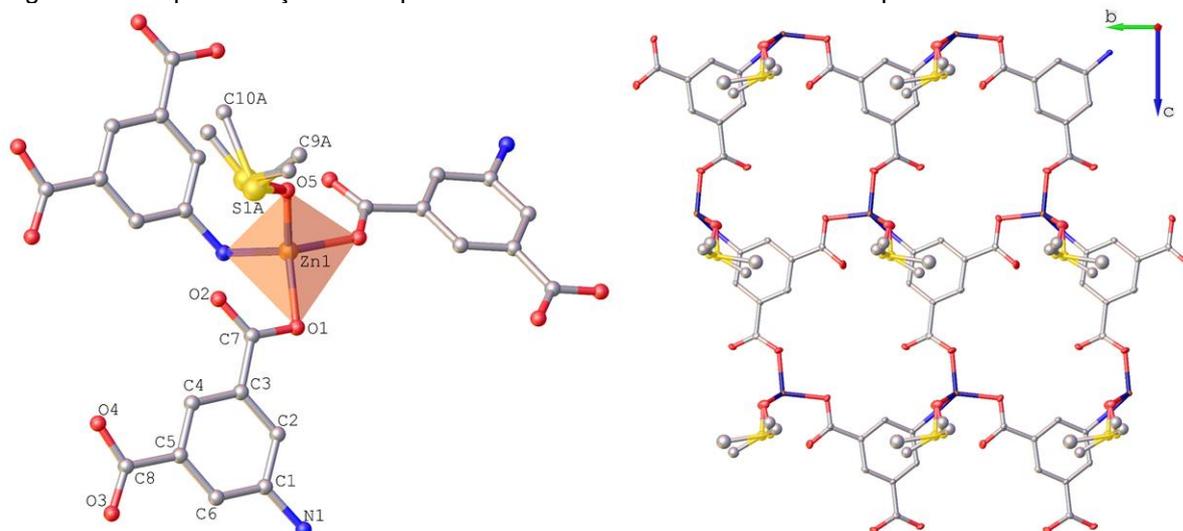
^aR_{int} = [Σ|F_o² - F_o²(médio)|] / Σ F_o² ^bR1 = Σ|F_o - |F_c|| / Σ|F_o ^cwR = [Σ w(F_o² - F_c²)² / Σ w(F_o²)²]^{1/2}
 Fonte: Do autor.

5.2.1.1 Estrutura molecular

O composto **16** cristaliza no grupo espacial $P2_1/c$ e sua unidade assimétrica é constituída por um íon Zn^{2+} , uma molécula de aif^{2-} e uma molécula de DMSO desordenada.

Neste composto, o ligante aif está conectando três centros metálicos através de seus carboxilatos, em um modo de coordenação monodentado, bem como pelo átomo de nitrogênio da função amina. Os íons Zn^{2+} estão ambientados em uma geometria tetraédrica distorcida (Figura 72). A estrutura do composto **16** tem fórmula geral igual a $[Zn(aif)(dmsO)]$ e se estende bidimensionalmente o que será discutido posteriormente. Sua estrutura intramolecular foi estudada com o auxílio do software MOGUL e a análise apontou que todos os comprimentos e ângulos de ligação estão de acordo com o esperado para um bom refinamento e concordam estatisticamente com os demais fragmentos de moléculas depositadas na base de dados.

Figura 72 - Representação em elipsoide com os átomos rotulados do composto **16**.



Nota: A figura mostra a unidade assimétrica, o arranjo tetraédrico do metal e fragmento da rede bidimensional formada. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Do autor.

5.2.1.2 Comparando composto **16** com estruturas análogas de Zn^{2+}

A fim de investigar a invariância da estrutura molecular e supramolecular do composto $[Zn(aif)(dmsO)]$, realizou-se a comparação desta estrutura com diversos

PCs bidimensionais de Zn^{2+} coordenados a três ligantes μ^3 -aif, com a esfera de coordenação completada por um ligante L arbitrário (KONGSHAUG; FJELLVÅG, 2006; KUAI; CHENG, 2011; WANG; BAO; CHEN, 2013; WU et al., 2002a; YANG et al., 2013a, 2007). Estes polímeros de coordenação com fórmula geral $[Zn(aif)(L)]$ serão denominados análogos **CPO-8-L**.

O composto **16**, bem como os análogos **CPO-8-L** conhecidos, possuem estruturas bidimensionais com redes do tipo favo de mel, em que três ligantes μ^3 -aif se coordenam a três íons metálicos pelos átomos de oxigênio dos carboxilatos (com modo de coordenação monodentado) e pelo átomo de nitrogênio da função amina de modo a formar um metalomacrociclo de 22 membros que se estende no espaço (Figura 68), tendo sempre o ligante L voltado para fora do plano formado pelos metais. As distâncias Zn–O e Zn–N para o composto **16** e seus análogos estão expostos na Tabela 16.

Tabela 16 - Distâncias (Å) Zn – O e Zn – N encontradas para o composto **16** e seus análogos CPO-8-L.

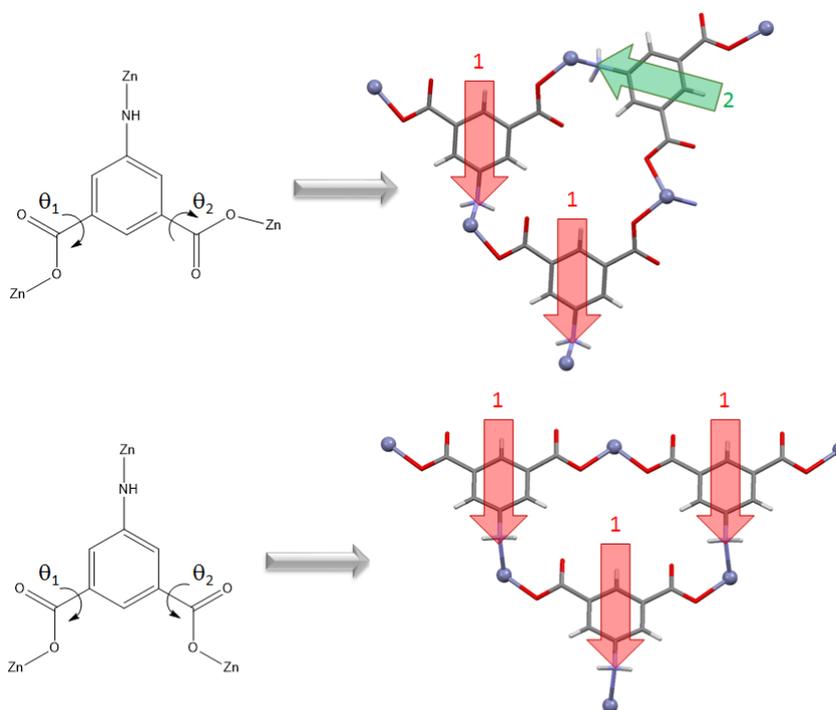
Fragmento	CPO-8-DMSO 16	CPO-8-H ₂ O (WU et al., 2002a)	CPO-8-DMA (YANG et al., 2013a)	CPO-8-DEF (KONGSH AUG; FJELLVÅG, 2006)	CPO-8-ATZ (ZHANG et al., 2007)	CPO-8-PHE (WANG; BAO; CHEN, 2013)	CPO-8-IMZ (KUI; CHENG, 2011)
Zn–O (ou N) (L)	1.970(2)	1.965(3)	1.9733(16))	1.983(5)	1.9979(19))	2.271(7) 2.176(6)	1.983(3)
Zn–O(1)	1.998(2)	1.954(4)	2.0158(15))	1.981(4)	1.9700(12))	2.140(4)	1.989(2)
Zn–O(4)	1.931(2)	1.973(4)	1.9458(16))	1.929(3)	1.9661(14))	2.136(5)	1.997(2)
Zn–N(1)	2.054(3)	2.031(4)	2.0408(19))	2.047(8)	2.0613(16))	2.255(6)	2.082(3)

Fonte: Do autor.

Analisando o ligante individualmente, observa-se que os carboxilatos podem ter seus ângulos de torção (θ_1 e θ_2) semelhantes ou suplementares em magnitude. Quando os carboxilatos apresentam ângulos de torção semelhantes ($\theta_1 \approx \theta_2$) (KUI; CHENG, 2011; WANG; BAO; CHEN, 2013), o ligante aif terá a mesma orientação ao longo de toda rede (**CPO-8-L1**), como mostrado na Figura 69 (orientação indicada pela seta vermelha). No entanto, quando os carboxilatos estão torcidos um em relação ao outro, ou seja, seus ângulos de torção são suplementares, ($\theta_2 \approx \theta_1 + 180^\circ$)

(KONGSHAUG; FJELLVÅG, 2006; WU et al., 2002a; YANG et al., 2013a; ZHANG et al., 2007), como é o caso do composto **16**, o ligante aif apresentará duas orientações distintas ao longo da rede (**CPO-8-L2**)), como mostrado na Figura 73 (orientações indicadas pelas setas vermelhas e verdes). Esta diferença está diretamente relacionada com a presença de ligações de hidrogênio intermoleculares e número de coordenação do centro metálico, apresentada pelos representantes de **CPO-8-L1**.

Figura 73 - Representação dos ângulos de torção adotados pelos ligantes aif no composto **16** e seus análogos CPO-8-L e sua consequência na orientação dos ligantes na formação do macrociclo.

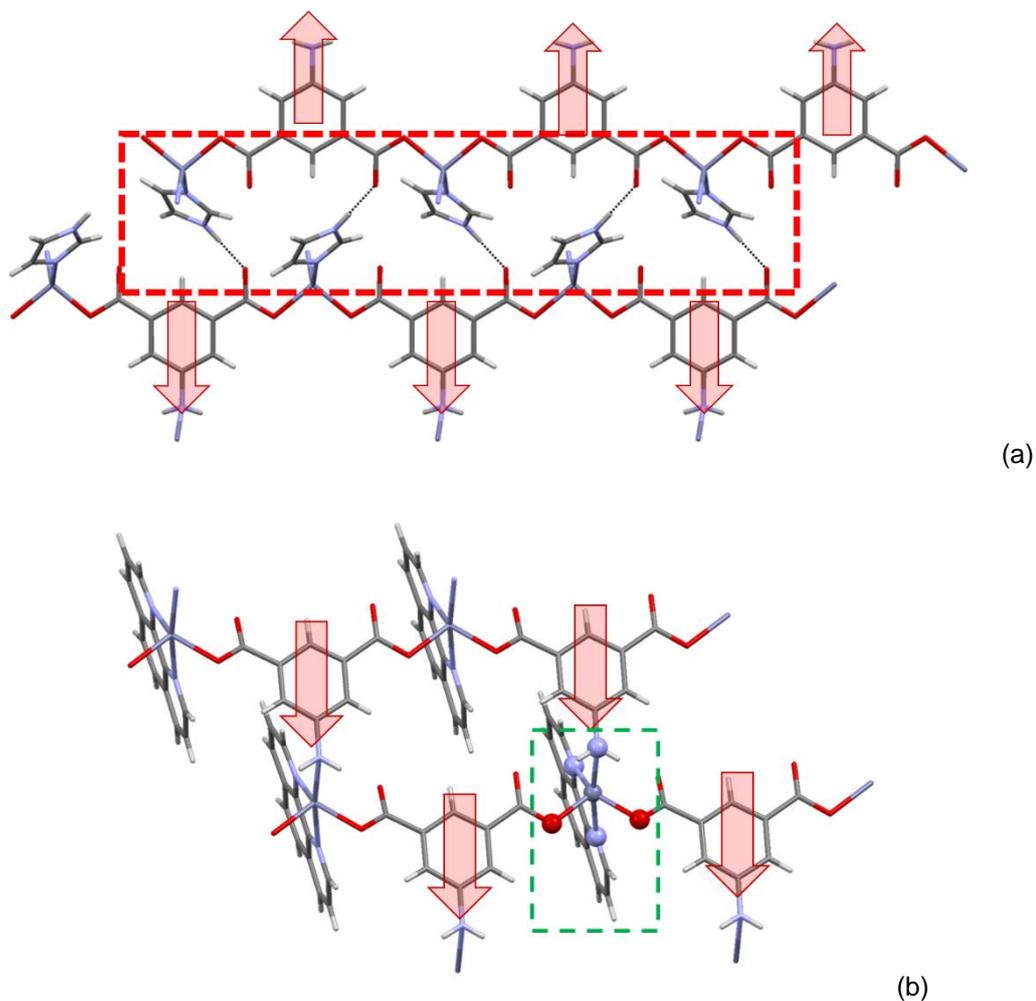


Fonte: Do autor.

O composto CPO-8-IMDZ (onde IMDZ = imidazol) (KUAI; CHENG, 2011) tem a molécula de imidazol ocupando a posição de L, e este ligante é responsável pela presença de uma ligação de hidrogênio intermolecular entre o grupo N-H com o átomo de oxigênio não coordenado da molécula de aif (Figura 70). Para que esta ligação de hidrogênio ocorra, estabilizando o empacotamento cristalino, os ligantes aif tem de estar orientados da mesma maneira ao longo da rede, portanto os ângulos de torção ficam similares. Já o composto CPO-8-PHE (onde PHE = fenantrolina) (WANG; BAO; CHEN, 2013) tem a molécula de fenantrolina ocupando a posição de L, e esta se trata de um ligante bidentado volumoso (com modo de coordenação quelato), sendo assim,

o centro metálico deixará de ter número de coordenação 4 como para os demais representantes CPO-8-L e passa a ter número de coordenação igual a 5. A combinação de mudança de número de coordenação, bem como efeito estérico do ligante afeta a torsão dos carboxilatos (Figura 74). Na ausência destas condições, os compostos envolvendo Zn^{2+} e aif se comportarão como o composto **16**.

Figura 74 – (a) Ligação de hidrogênio intermolecular do composto CPO-8-IMDZ e (b) número de coordenação igual a 5 do composto CPO-8-PHE.



Nota: Na figura (a), a ligação de hidrogênio intermolecular envolvendo o fragmento N-H do imidazol e o átomo de oxigênio não coordenado do ligante aif é representada pela linha tracejada preta e está destacada pelo quadro tracejado vermelho. Na figura (b), o número de coordenação igual a 5 em torno do íon metálico está destacado pelo quadro tracejado verde. Em ambas as figuras, a orientação do ligante está mostrada pela seta vermelha.

Fonte: Do autor.

Os ângulos de torsão encontrados para o composto **16** e seus análogos estão apresentados na Tabela 17.

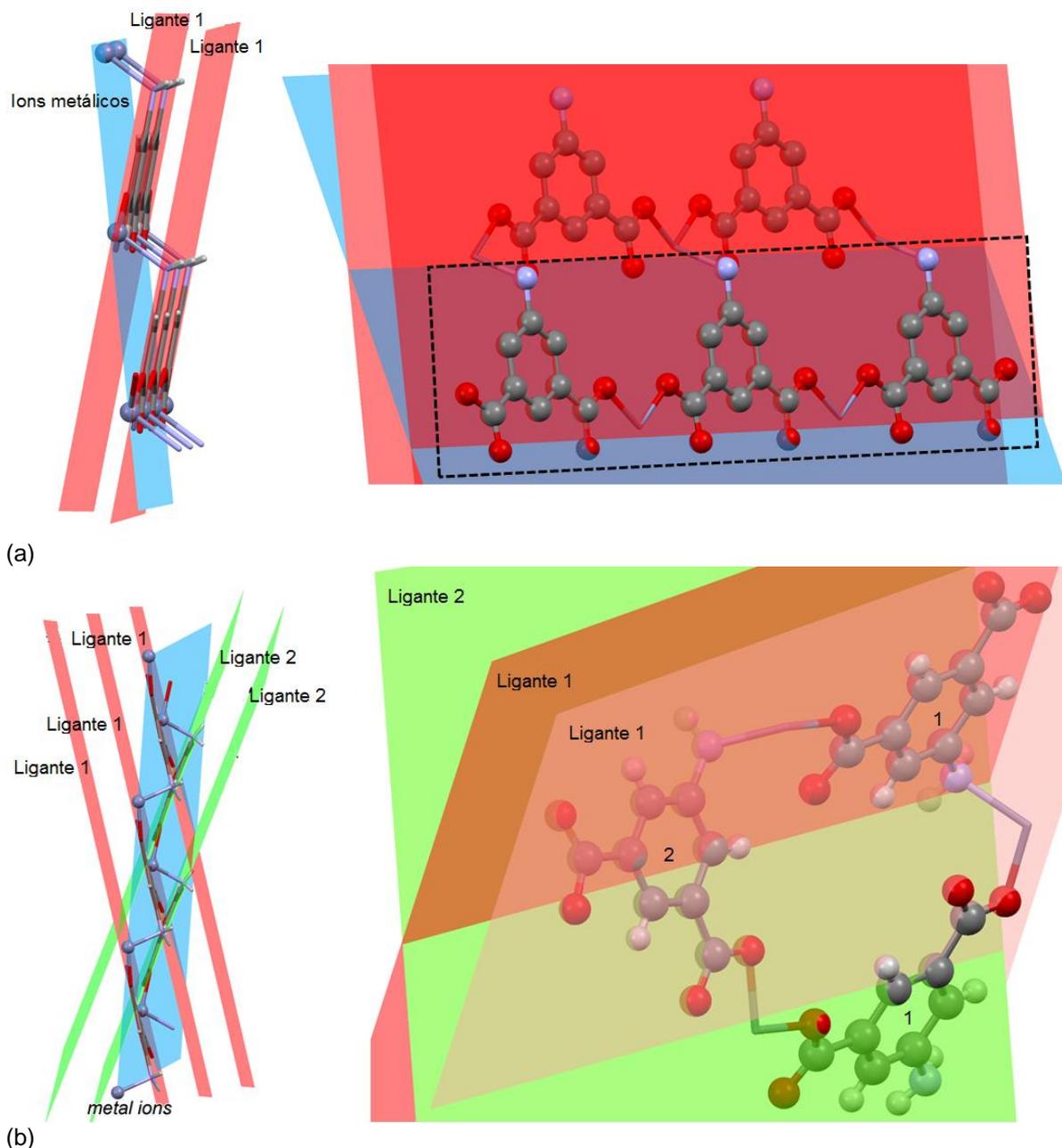
Tabela 17 - Ângulo de torção dos carboxilatos para o composto **16** e seus análogos **CPO-8-L**.

Composto	θ_1	θ_2
CPO-8-DMSO (16)	7,63	177,51
CPO-8-H ₂ O (WU et al, 2002)	8,02	-179,04
CPO-8-DMA (YANG et al.,	-6,86	179,19
CPO-8-DEF (KONGSHAUG; FJELLVÅG, 2006)	6,32	174,69
CPO-8-ATZ (ZHANG et al., 2007)	5,09	177,15
CPO-8-PHE (WANG et al., 2013)	-163,16	176,47
CPO-8-IMZ (KUAI; CHENG, 2011)	-176,06	-173,39

Fonte: Do autor.

A orientação dos ligantes ao longo da rede afeta diretamente na planaridade dos mesmos com relação ao plano formado pelos íons metálicos. Traçando um plano através dos íons metálicos e outro através dos fragmentos de átomos de carbono dos ligantes *aif*, observa-se que, nos análogos CPO-8-L1, os ligantes formam cadeias planares e todas estas cadeias estão inclinadas com o mesmo ângulo em relação ao plano contendo os átomos Zn²⁺ (Figura 75-a). Já para os análogos CPO-8-L2, os dois ligantes de orientações distintas estão inclinados de forma também distintas com relação ao plano contendo os átomos de Zn²⁺ e, ainda, os ligantes de mesma orientação não são coplanares, mas sim paralelos (Figura 75-b).

Figura 75 – Planos traçados através dos átomos de carbono e íons metálicos nos análogos (a) CPO-8-L1 e (b) no composto 16 (e análogos CPO-8-L2).



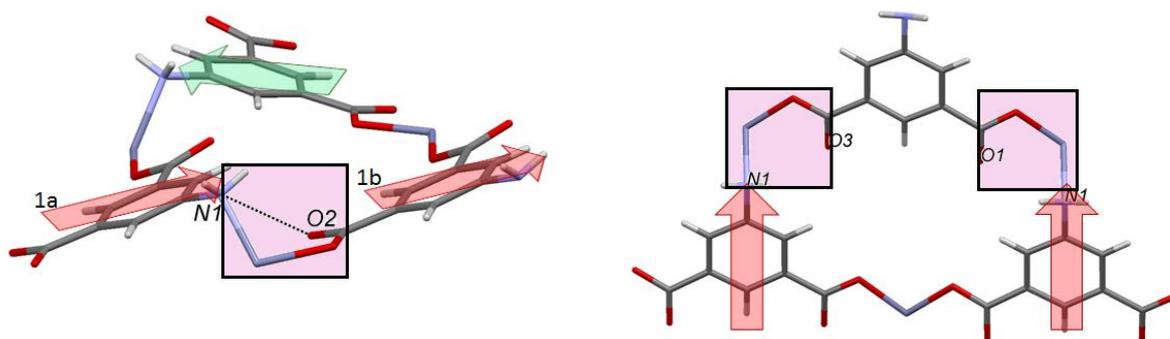
Nota: Plano vermelho traçado sobre ligantes com orientação 1, plano verde traçado sobre ligantes com orientação 2 e plano azul traçado sobre os íons metálicos.

Fonte: Do autor.

Todas as estruturas CPO-8-L2 têm em comum uma ligação de hidrogênio intramolecular do tipo $S(6)$, envolvendo o átomo de nitrogênio do grupo amina e o átomo de oxigênio não coordenado do carboxilato, sendo que tal interação não está presente nos análogos CPO-8-L1 (Figura 76). Esta característica estrutural pode ser explicada pela planaridade dos ligantes, discutida acima. Como para os análogos CPO-8-L2 os ligantes orientados em 2 não são coplanares, há uma aproximação entre

o átomo de oxigênio não coordenado do carboxilato e o átomo de nitrogênio do grupo amina, permitindo tal interação. O mesmo não ocorre para os análogos CPO-8-L1, visto que os ligantes estão orientados todos igualmente de forma coplanar, formando cadeias paralelas ao longo da rede.

Figura 76 – Ligação de hidrogênio intramolecular presente no composto **16** e análogos CPO-8-L2 e ausente nos análogos CPO-8-L1.



Fonte: Do autor.

Com base nas informações fornecidas, pode-se afirmar que o composto **16** é isoestrutural aos compostos CPO-8-L1. Segundo Fabian e Kalman (FABIAN; KALMAN, 2004), isoestruturalidade refere-se à similaridade do arranjo espacial das moléculas de diferentes compostos cristalinos, ou seja, cristais isoestruturais possuem o mesmo arranjo, ainda que as dimensões da cela unitária bem como composição química sejam diferentes. Em todos os compostos desta série, verifica-se o mesmo número de coordenação e arranjo do metal, mesmo modo de coordenação dos ligantes e distâncias interatômicas. Sendo assim, os estudos envolvendo a reação entre AIF e Zn^{2+} em DMSO através de diversos métodos e condições sintéticas podem ser consideradas relevantes para confirmar a tendência de isoestruturalidade para esta combinação metal-ligante.

5.2.1.3 Comparando composto **16** com estruturas análogas de M^{2+}

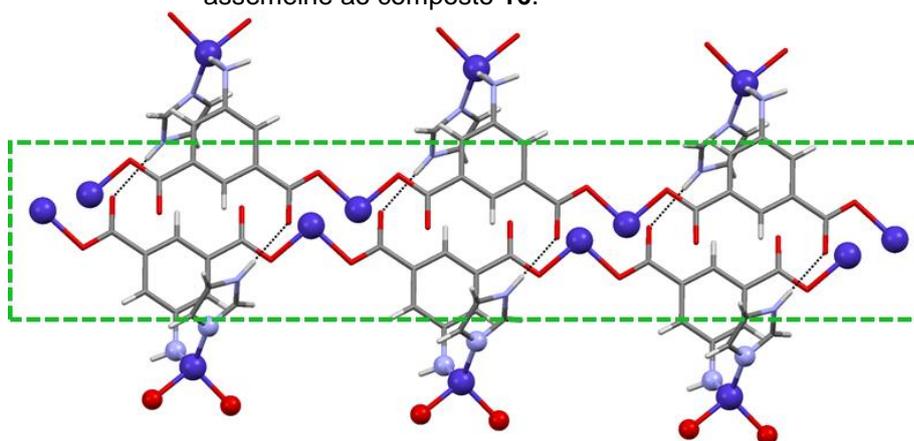
Quando se compara o composto **16** com polímeros de coordenação bidimensionais de íons divalentes de metais da primeira série de transição coordenados ao ligante aif (BANERJEE; SHANMUGAN; MURUGAVEL, 2007; DENG

et al., 2008; GÜNAY et al., 2012; LI et al., 2006; MCMANUS et al., 2007; SONG et al., 2008; TANG et al., 2006; WU et al., 2002b; XIAO et al., 2007; YANG et al., 2007, 2012), passa-se a observar variações estruturais. Essa constatação pode ser explicada pela mudança do ambiente de coordenação do metal, por exemplo, número de coordenação, geometria de coordenação e modo de coordenação do ligante. Estas características do ambiente de coordenação influenciam diretamente na topologia e na rede do produto formado.

Por exemplo, os polímeros de coordenação em que o ligante aif se coordena aos metais Co^{2+} (DENG et al., 2008) e Mn^{2+} (XIAO et al., 2007) formam redes topologicamente caracterizadas como $(4, \frac{3}{6})$, devido à geometria octaédrica distorcida adotada pelos metais.

Dentre os análogos **M-CPO-8**, o que mais se assemelha ao composto **16** é o polímero de coordenação catena- $[(\mu^3\text{-5-Aminoisofalato-N,O,O'})\text{-}(1\text{H-imidazol-N3})\text{-cobalto(II)}]$ (Co-CPO-8), reportado por Cong e seus colaboradores. No entanto, assim como acontece para os análogos CPO-8-L(1), este composto possui os ângulos de torção dos carboxilatos similares, devido à presença da ligação de hidrogênio discutida acima, levando a formação da rede com os ligantes aif orientados igualmente, como mostrado na Figura 77.

Figura 77 -. Ligação de hidrogênio intermolecular apresentada pelo composto Co-CPO-8, fazendo com que tal análogo se assemelhe ao composto **16**.

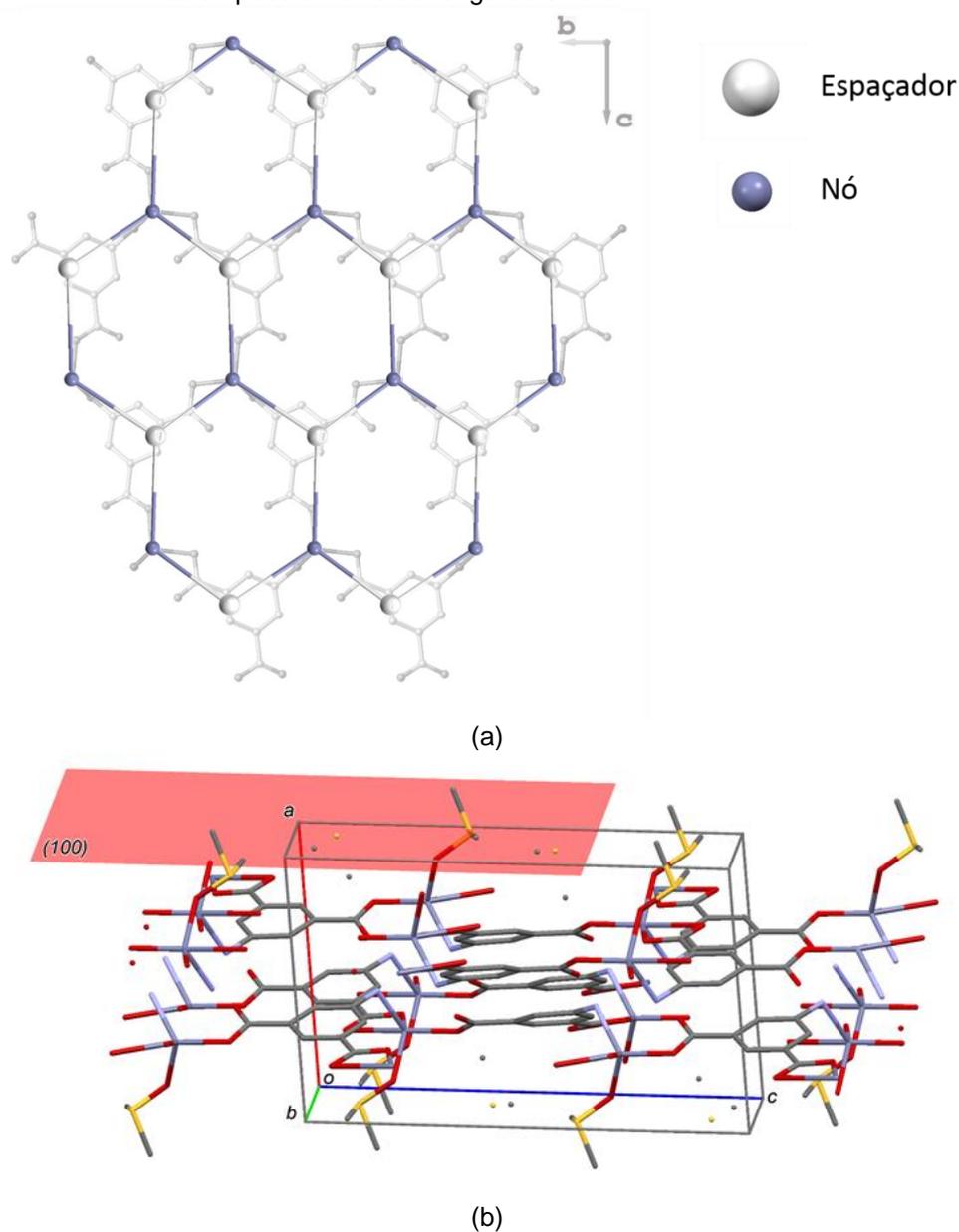


Fonte: Do autor.

5.2.1.4 Estrutura supramolecular e empacotamento

Do ponto de vista topológico, esta rede pode ser simplificada como uma rede 6^3 uninodal, do tipo favo-de-mel (*hcb net*), paralela ao plano (100), como mostrado na Figura 78.

Figura 78. (a) Rede favo-de-mel simplificada para o composto **(16)** e (b) visão do empacotamento ao longo do eixo *b*.

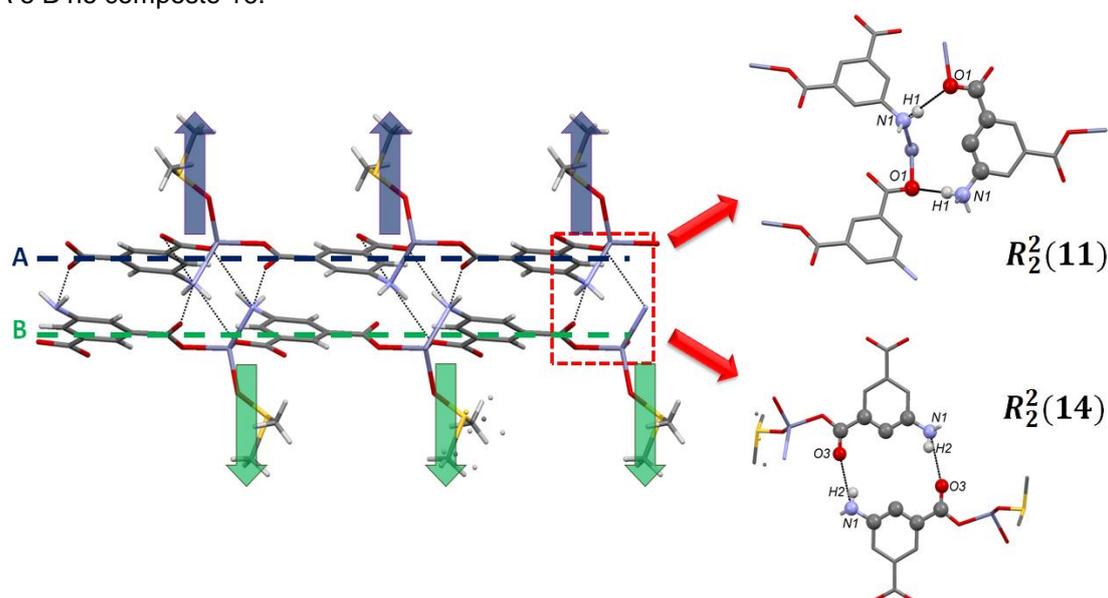


Fonte: Do autor.

As camadas do composto **16** se empilham formando bicamadas (camada A e camada B) conectadas por ligações de hidrogênio envolvendo os sistemas

N1–H1A...O1 e N1–H1B...O3 (Tabela 17), gerando dois *síntons* supramoleculares (BERNSTEIN et al., 1995): $R_2^2(14)$ e $R_2^2(11)$, respectivamente (Figura 79), sendo que estas bicamadas se estendem ao longo da direção [100]. Em uma mesma camada, todas as moléculas de DMSO estão orientadas na mesma direção, enquanto na camada subsequente do dímero, as moléculas estão orientadas para a direção oposta, como mostrado na Figura 79.

Figura 79 – Ligação de hidrogênio intermolecular (linhas tracejadas pretas) conectando as camadas A e B no composto 16.



Nota: Os *síntons* supramoleculares estão destacados e as moléculas de DMSO estão destacadas com setas verdes e azuis, mostrando suas direções opostas.

Fonte: do autor.

Tabela 18. Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio presentes no composto (16).

Sistema	$d(D - A)$	$d(H \cdots A)$	$d(D \cdots A)$	$\angle(D - A)$
N1 – H1A ... O1 [†]	0,88(4)	2,16(4)	3,019(3)	164(4)
N1 – H1B ... O3 [‡]	0,88(5)	2,20(5)	2,994(4)	154(4)

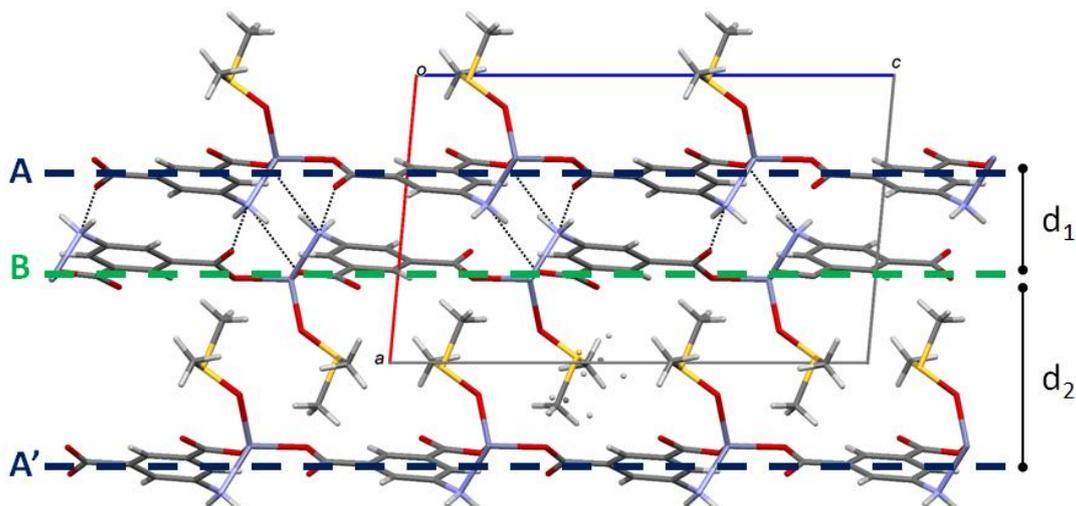
[†]-x+1,y+1/2,-z-1/2 [‡]-x+1,-y+1,-z

Fonte: Do autor

Para calcular a distância entre as camadas do composto 16 e seus análogos, traçou-se planos através dos átomos de Zn²⁺ pertencentes a cada camada. Comparando as distâncias das camadas encontradas para o composto (16) e seus análogos CPO-8-L, verificou-se que a distância entre as camadas A e B (d_1) (Figura 80) apresenta muito pouca variação entre os compostos (Tabela 19), a qual é governada pelas ligações de hidrogênio intermoleculares, que possuem mesmo

arranjo e magnitude para todos os compostos. No entanto, as distâncias entre as camadas B e A' (d_2) (Figura 80), variam de acordo com o volume molecular do ligante L coordenado ao metal (Tabela 19).

Figura 80 – Distâncias (d_1 e d_2) entre as camadas formadas para o composto **16**.



Fonte: Do autor.

Tabela 19. Distâncias entre as camadas A e A-B para o composto (**16**) e seus análogos CPO-8.

Composto	$d(A - A) / \text{Å}$	$d(A - B) / \text{Å}$
[Zn(aif)(H ₂ O)] (Wu, et al., 2002)	4,031	2,426
[Zn(aif)(dma)] (Yang, et al., 2013)	3,965	6,139
[Zn(aif)(def)] (Kongshaug, et al., 2006)	3,995	7,251
[Zn(aif)(dmsO)] (16)	4,128	5,688

Fonte: Do autor.

5.2.2 Conclusão parcial

Um polímero de coordenação bidimensional do tipo favo-de-mel, composto **16**, de fórmula geral [Zn(aif)(dmsO)], foi sintetizado empregando diferentes condições de síntese. Sua estrutura foi determinada por difração de raios X por monocristal o que permitiu discutir e comparar suas estruturas intra e inter-moleculares.

Comparando a estrutura do composto **16** com a de análogos reportados em literatura, verificou-se que ele é isoestrutural aos PCs de formula geral [Zn(aif)(L)] em que L é um ligante arbitrário. Portanto, a estabilidade da estrutura adotada para o

composto **16**, comprovada nesse trabalho pela sua recorrência partindo de diferentes métodos e condições de síntese, é também corroborada pela não influência do tipo de ligante que ocupa a quarta posição de coordenação do Zn^{2+} . Essa característica não é observada para outros PCs de aif coordenados a outros metais de transição. Portanto, conclui-se que a estabilidade da estrutura adotada pelo composto **16** depende de fatores sinérgicos termodinâmicos e ou cinéticos do binômio metal-ligante em questão: Zn^{2+} -aif.

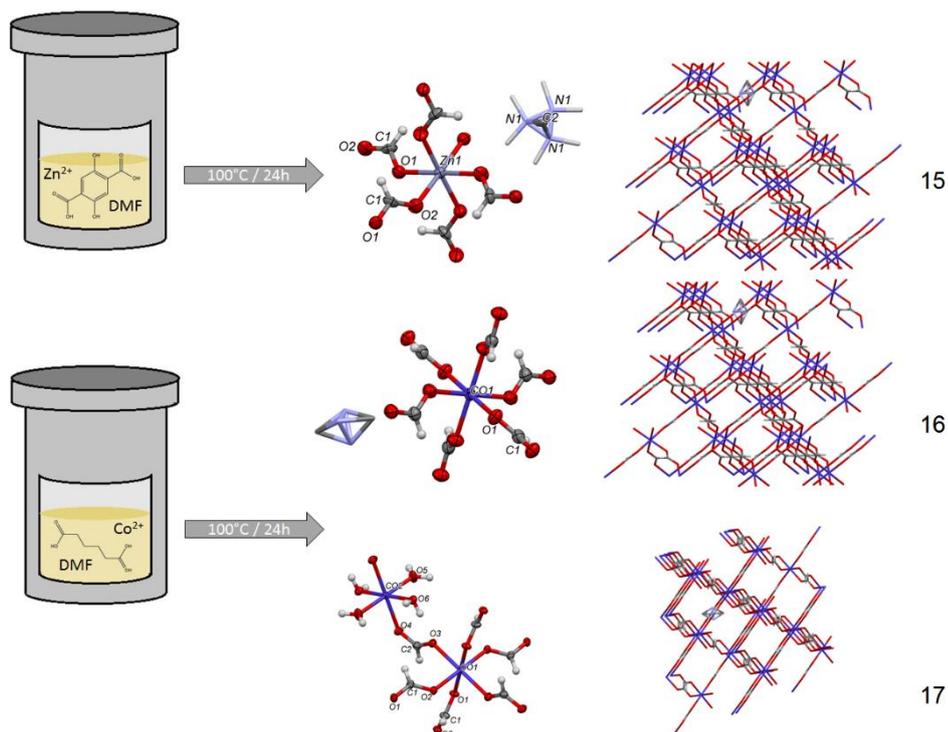
5.3 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COMO SUBPRODUTOS DE REAÇÃO

Este tópico irá tratar da formação de polímeros de coordenação como subprodutos de reação, como exemplo, origem de um novo ligante no meio reacional devido à degradação do solvente.

5.3.1 Síntese de polímeros de coordenação de Co^{2+} e Zn^{2+} com ácido fórmico

A fim de se investigar a formação de polímeros de coordenação de ácido 2,5-diidróxitereftálico (dtfo) e ácido adípico (adp) com Zn^{2+} e Co^{2+} , respectivamente, em condições solvotermiais (100°C por 24h), utilizando como solvente DMF, obteve-se três subprodutos de reação, sendo eles $[Zn(for)_3].nC_2H_8N^+$ (**17**), reportado previamente por Jain e seus colaboradores (CLAUSEN et al., 2005), $[Co(for)_3].nC_2H_8N^+$ (**18**), reportado previamente por Wang e seus colaboradores (WANG et al., 2004) e $[Co_2(for)_4(H_2O)_4]$ (**19**), reportado previamente por Huh e seus colaboradores (Esquema 5). Todos estes compostos relatados na literatura, bem como apresentado neste trabalho, foram obtidos em condições solvotermiais (140°C e 108°C) na presença de DMF.

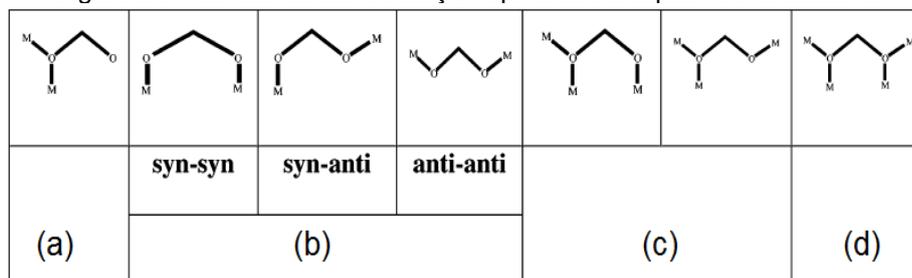
Esquema 5. Representação das sínteses conduzidas nesta seção e seus respectivos produtos.



Fonte: Do autor.

O ácido fórmico é o menor ácido carboxílico e seus grupos carboxilatos podem apresentar diversos modos de coordenação (WANG et al., 2004), como mostrado na Figura 81. Dentre estes modos, os modos destacados em (b) são os mais comuns, em (c) os mais frequentes e em (d) os não usuais.

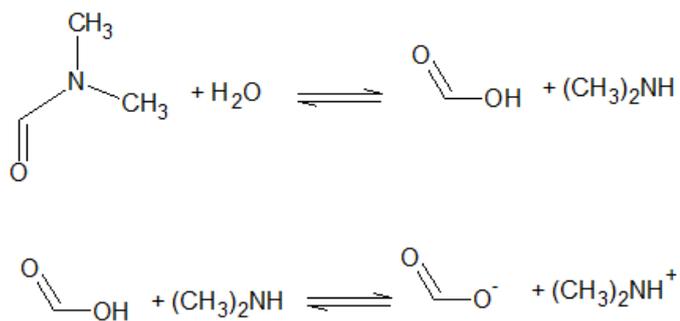
Figura 81 – Modos de coordenação apresentados para o íon formato.



Fonte: Adaptada de WANG et al., 2004.

O ácido fórmico e dimetilamina são as impurezas predominantes do DMF, pois este solvente sofre degradação térmica e fotoquímica, sofrendo uma hidrólise na presença de água, segundo a seguinte equação química (Figura 82).

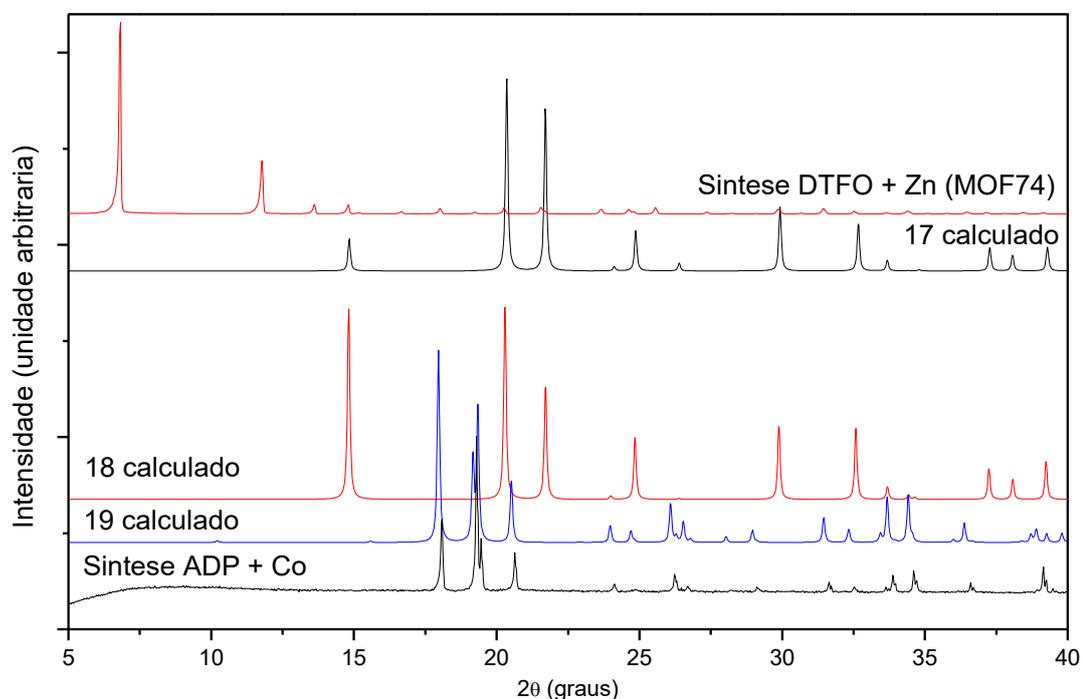
Figura 82 – Reação química mostrando a hidrólise do DMF.



Fonte: Do autor.

Os padrões de difração de raios X por policristal foram obtidos para avaliar a formação e pureza cristalina dos produtos obtidos, sendo que a presença dos PCs de ácido fórmico foram confirmados, visto que os padrões experimentais e calculados (a partir de dados de difração de raios X por monocristal) concordaram entre si, através da completa sobreposição dos picos de difração de Bragg, como mostrado na Figura 83.

Figura 83 - Difratomogramas de pó experimental e calculado obtidos para os produtos 17-19



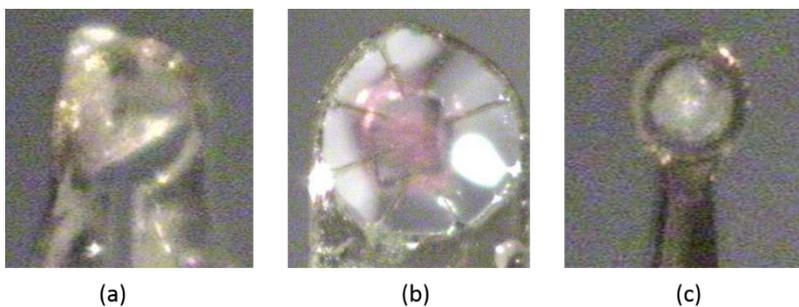
Nota: Os difratogramas calculados foram simulados a partir de dados de difração de raios X por monocristal dos compostos $[\text{Zn}(\text{for})_3].n\text{C}_2\text{H}_8\text{N}^+$ (CLAUSEN et al., 2005), $[\text{Co}(\text{for})_3].n\text{C}_2\text{H}_8\text{N}^+$ (WANG et al., 2004) e $[\text{Co}_2(\text{for})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Fonte: Do autor.

Como pode ser observado na Figura 83, não há picos referentes ao composto **18**, no entanto, sabe-se que o mesmo foi formado pela análise visual dos cristais formados, identificando uma pequeníssima porção de cristais rosas mais escuros, que após a difração de raios X de monocristal, foi identificado sendo tal composto.

A síntese forneceu monocristais de coloração alaranjada (composto **17**) e rosa (escuro para o composto **18** e claro para o composto **19**), (Figura 84) adequados para o experimento de difração de raios X por monocristal. A partir dos dados obtidos as estruturas destes compostos foi elucidada. Os principais dados cristalográficos são apresentados na Tabela 20.

Figura 84 - Fotografia do cristal do composto (a) **17**, (b) **18** e (c) **19**.



Fonte: Do autor.

Tabela 20 - Principais dados cristalográficos dos compostos **17-19**.

Composto	17	18	19
Fórmula empírica	C ₅ H ₃ N ₃ O ₆ Zn	C ₅ H ₃ N ₃ O ₆ Co	C ₄ H ₁₂ O ₁₂ Co ₂
Peso molecular / g mol ⁻¹	272,54	260,03	370,00
Sistema cristalino	Trigonal	Trigonal	Monoclínico
Grupo espacial	R-3c	R-3c	P2 ₁ /c
a / Å	8,180(5)	8,180(5)	8.6577(7)
b / Å	8,180(5)	8,180(5)	7.1265(5)
c / Å	22,234	22,125(5)	9.2589(9)
β / °	90	90	97.429(8)
V / Å ³	1288,4(12)	1282,1(4)	566.47(8)
Z	6	6	4
T / K	150	150	150
ρ / g cm ⁻³	2,108	2,021	2.169
μ / mm ⁻¹	2,877	2,023	2.988
F(000)	828	774	372
Intervalo θ	3,41 a 29,56°	3,42 a 29,48°	2,37 a 29,47°
Reflexões coletadas	8498	15243	5112
Reflexões independentes	764	395	1404
R _{int} ^a	0,063	0,115	0,067
R1 (I>2σ(I)) ^b	0,042	0,069	0,046
wR (I>2σ(I)) ^c	0,113	0,174	0,115
Conformidade de ajuste	1,109	1,196	0,956
Dens. Elet. Residual / Å ⁻³	0,837 e -1,160	0,757 e -1,372	1,770 e -0,740

^aR_{int} = [Σ|F_o² - F_o²(médio)|] / Σ F_o² ^bR1 = Σ|F_o - |F_c| / Σ|F_o| ^cwR = [Σ w(F_o² - F_c²)² / Σ w(F_o²)²]^{1/2}
 Fonte: Do autor.

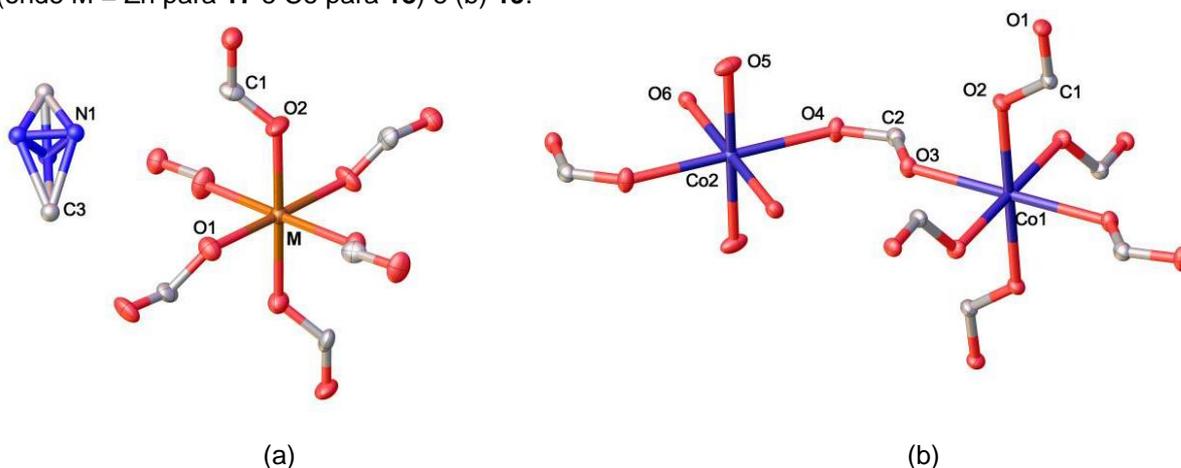
5.3.1.1 Estrutura molecular

Os compostos **17** e **18** são compostos isomórficos e cristalizam no grupo espacial R-3c e suas unidades assimétricas são constituídas por um íon M²⁺ (M = Zn para **17** e Co para **18**), meia molécula de for²⁻ e uma molécula de dimetilamina desordenada, em que o átomo de nitrogênio ocupa três posições. Possuem fórmula geral igual a [M(for)].n(CH₃)₂NH₂⁺ e cada centro metálico está ligado em ponte por seis ligantes for, gerando uma geometria octaédrica distorcida (Figura 81). Analisando a estrutura destes compostos, pode-se dizer que ambos possuem a arquitetura ABX₃ tipo perovskita, em que A é a molécula de dimetilamina protonada, B trata-se dos íons metálicos e C consiste no íons formato. Nesta estrutura tridimensional rígida, as moléculas de dimetilamina ocupam as cavidades formadas pela coordenação dos íons metálicos e os íons formatos.

Já o composto **19** cristaliza no grupo espacial $P2_1/c$ e sua unidade assimétrica é constituída por dois íons Co^{2+} , duas moléculas de for^{2-} e duas moléculas de água (as quais atuam como ligantes, coordenadas ao íon metálico) (Figura 85). Este composto possui fórmula geral igual a $[\text{Co}_2(\text{for})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, sendo que cada centro metálico independente por simetria tem diferentes ambientes de coordenação. O átomo $\text{Co}1$ está coordenado por seis moléculas de ligante for , enquanto o átomo $\text{Co}2$ está coordenado por duas moléculas do ligante for e quatro moléculas de água, também gerando uma geometria octaédrica distorcida em torno dos íons metálicos.

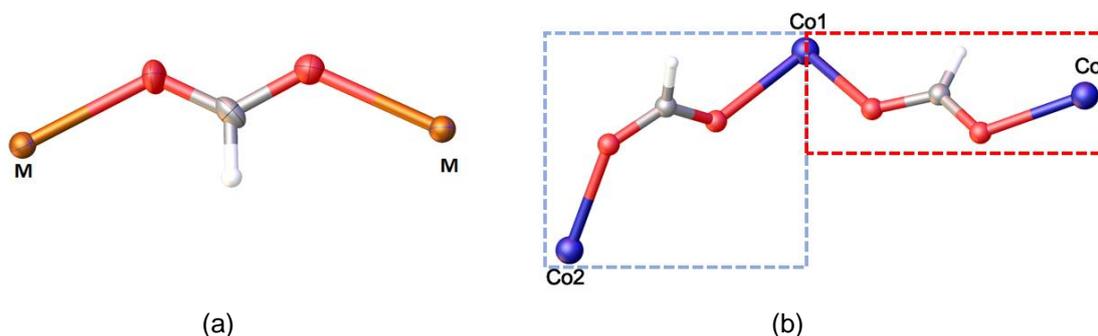
Em todos os compostos o ligante for apresenta o modo de coordenação bidentado em ponte, sendo anti-anti para os compostos **17** e **18**, e syn-anti para o ligante em ponte entre os átomos $\text{Co}1$ e $\text{Co}1$ e anti-anti para o ligante em ponte entre os átomos $\text{Co}1$ e $\text{Co}2$, para o composto **19**, como mostrado na Figura 86.

Figura 85 – Representação em elipsoide com os átomos rotulados para os compostos (a) **15** e **16** (onde $M = \text{Zn}$ para **17** e Co para **18**) e (b) **19**.



Nota: A figura mostra a unidade assimétrica e o arranjo octaédrico distorcido do metal. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Do autor.

Figura 86 – Modos de coordenação para o ligante for para os compostos (a) **17** e **18** e (b) **19**.

Nota: Para o composto **17**, o ligante destacado em azul apresenta um modo de coordenação bidentado em ponte syn-anti e o destacado em vermelho, bidentado em ponte anti-anti.

Fonte: Do autor.

A estrutura intramolecular dos compostos foi estudada com o auxílio do software MOGUL e a análise apontou que todos os comprimentos e ângulos de ligação estão de acordo com o esperado para um bom refinamento e concordam estatisticamente com os demais fragmentos de moléculas depositadas na base de dados. Analisando as distâncias M–O e ângulos O–M–O, percebe-se uma elevada similaridade entre eles quando se compara os compostos **17**, **18** e **19**, e isso se deve à pequena diferença entre os raios iônicos das espécies Co^{2+} (0,745 Å) e Zn^{2+} (0,740 Å) (SHANNON, 1976), sendo que as distâncias estão apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21 - Distâncias (Å) M–O e ângulos ($^{\circ}$) O–M–O encontrados para o composto **17-19**.

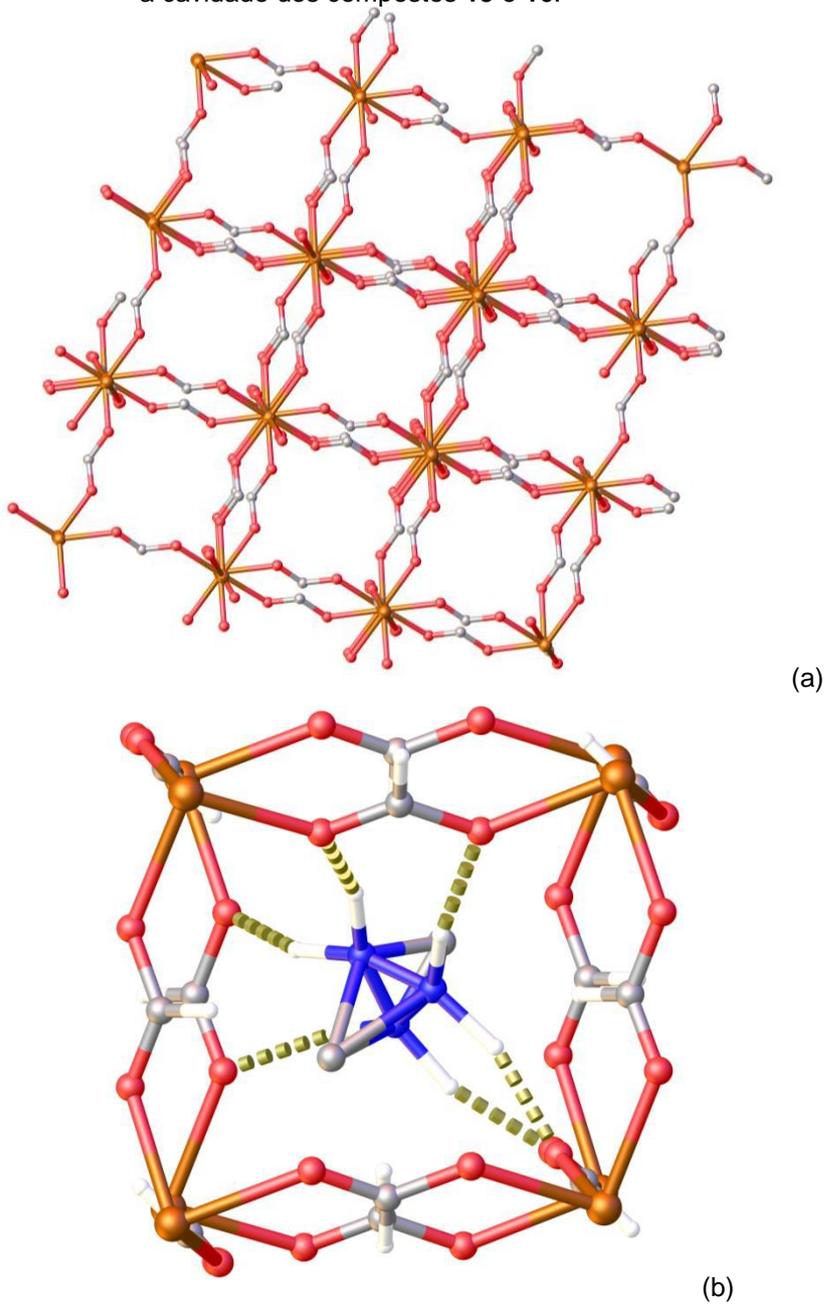
Fragmento	17	18	Fragmento	19
Co1–O1	2,099(3)	2,103(3)	Co1–O1	2,060(2)
O1–Co1–O1	91,7(2)	88,61(12)	Co1–O2	2,088(3)
			Co1–O3	2,128(3)
			Co2–O4	2,144(2)
			Co2–O5	2,042(3)
			Co2–O6	2,118(3)
			O1–Co1–O2	89,46(10)
			O1–Co1–O3	87,5(1)
			O2–Co1–O3	
			O4–Co2–O5	90,22(10)
			O4–Co2–O6	88,71(11)
			O5–Co2–O6	

Fonte: Do autor.

Analisando a estrutura supramolecular dos compostos **17** e **18**, verifica-se a formação de uma rede tridimensional quadrada, gerada a partir da coordenação dos íons metálicos com os ligantes formatos, que abrigam em suas cavidades as

moléculas de dimetilamina protonadas, as quais interagem com a rede através de ligações de hidrogênio moderadas envolvendo o sistema N1–H...O1 (Figura 87).

Figura 87 – (a) Estrutura supramolecular dos compostos **17** e **18**, evidenciando a rede quadrada formada e (b) dimetilamina interagindo via ligação de hidrogênio com a cavidade dos compostos **15** e **16**.



Fonte: Do autor.

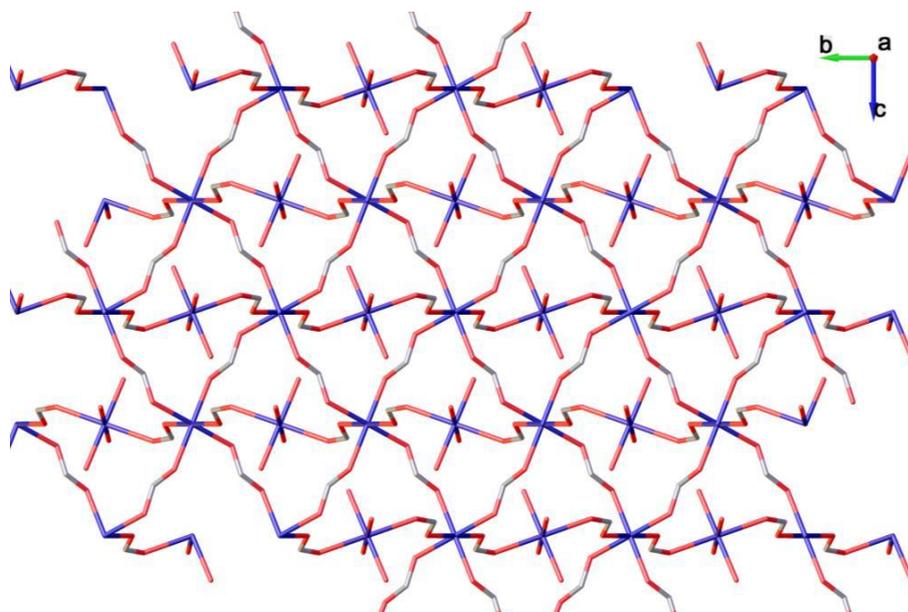
Assim como os demais compostos, o composto **18** também apresenta uma estrutura tridimensional rígida, porém neste caso, este composto apresentará uma rede quadrada interpenetrada, devido a presença de dois diferentes íons Co^{2+} na

estrutura. Por ser uma rede interpenetrada, as cavidades da rede não estarão disponíveis para acomodação de moléculas hóspedes, como verificou-se nos compostos **17** e **18**.

Devido à presença da molécula de água coordenada ao metal, nesta estrutura, o composto **18** apresentará ligações de hidrogênio intramoleculares moderadas a fortes envolvendo os sistemas O6–H3...O1, O6–H6...O2, O6–H4...O3 e O6–H5...O4, como mostrado na Figura 88.

Todos os aspectos geométricos das ligações de hidrogênio apresentadas pelos compostos **17-19** estão apresentados na Tabela 22.

Figura 88 –Estrutura supramolecular do composto 19, evidenciando a rede quadrada interpenetrada.



Fonte: Do autor.

Tabela 22. Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio presentes nos compostos (**17-19**).

Composto	Fragmento	d(D – A)	d(H .. A)	d(D.. A)	<(D – A)
17	N1 – H2 ... O1 ^a	1,161(4)	1,175(4)	2,286(3)	158,43(4)
	N1 – H3 ... O1 ^b	1,190(5)	2,379(5)	3,240(4)	127,14(4)
	O6–H3...O1 ^c	0,824(2)	1,951(2)	2,774 (2)	176
18	O6–H6...O2 ^d	0,758(2)	2,003(2)	2,759(2)	176
	O6–H4...O3 ^e	0,812(3)	1,967(2)	2,743(3)	160
	O6–H5...O4 ^f	0,872(5)	1,873(5)	2,727(5)	166

^a -y-2/3, -x-1/3, z+1/6; ^b x+1/3, x-y+2/3, z+1/6; ^c -x+3, y+1/2, -z+5/2; ^d x, -y+1/2, z-1/2; ^e -x+3, -y+1, -z+2; ^f -x+3, y+1/2, -z+3/2

Fonte: Do autor

6 CONCLUSÕES

A síntese de polímeros de coordenação foi conduzida utilizando ligantes orgânicos (ácidos policarboxílicos) – ácido fumárico, ácido 2,5-diidroxitereftálico, ácido adípico, ácido tereftálico e ácido 5-aminoisoftálico, devido aos numerosos modos de coordenação que estes podem adotar, aumentando a chance de obtenção de estruturas com dimensões e topologias diferentes. Os produtos obtidos mostraram essa diversidade, visto que foram observados modos de coordenação monodentado, bidentado em ponte e quelato-ponte.

Durante o desenvolvimento deste trabalho foram realizadas um total de 56 sínteses, utilizando quatro diferentes metodologias sintéticas amplamente relatadas em literatura: método por difusão, método convencional, método solvotérmico e método mecanoquímico. Estas metodologias foram utilizadas de modo a avaliar a influência do método sintético sobre a estrutura e dimensionalidade dos polímeros de coordenação.

Estas sínteses forneceram 24 diferentes produtos, dentre eles 9 com estruturas inéditas, envolvendo os metais Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} e os ligantes ácido adípico (adp), ácido 5-aminoisoftálico (aif), ácido 2,5-diidroxitereftálico (dtfo), ácido fumárico (fum) e ácido tereftálico (tfo), sendo 5 polímeros de coordenação unidimensionais, 2 polímeros de coordenação bidimensionais e 1 polímero de coordenação tridimensional. No entanto, não foi obtida nenhuma rede metalorgânica inédita, visto que o dimetilsulfóxido coordenado aos metais impede a presença de cavidades nas estruturas.

Os produtos foram caracterizados por análise elementar (para determinação da composição percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras), análise termogravimétrica (para avaliação da estabilidade térmica dos compostos, muito importante no caso de polímeros de coordenação e redes metalorgânicas, devido às propriedades almejadas para estes compostos), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (para identificação de grupos funcionais), difração de raios X por policristais (para análise da pureza cristalina do *bulk*, bem como identificação do produto obtido através da comparação de difratogramas experimentais e calculados para estruturas depositadas no CSD) e difração de raios X por monocristal (para elucidação estrutural do composto).

Através dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que, para a combinação metal-ligante aqui utilizadas, o método sintético possui grande influência sobre os produtos poliméricos, uma vez que o uso do método convencional e método solvotérmico não permitem a substituição da água na esfera de coordenação do metal, levando a produtos mais complexos e, devido às interações intermoleculares realizadas pelas moléculas de água, de maior dimensionalidade (a nível supramolecular), ao contrário do método por difusão, que promove a coordenação do solvente aprótico (DMSO), levando a produtos de dimensionalidade reduzida, devido à incapacidade de esta molécula realizar ligações de hidrogênio e, como consequência, estender a dimensionalidade a nível supramolecular.

BIBLIOGRAFIA

ADDISON, A. W. et al. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2[prime or minute]-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, n. 7, p. 1349–1356, 1984.

ALEZI, D. et al. MOF Crystal Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based soc-MOF for CH₄, O₂, and CO₂ Storage. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, n. 41, p. 13308–13318, 2015.

ALLEN, F. H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. **Acta Cryst. B: Structural Science**, v. 58, n. 3, p. 380–388, 2002.

ALTAMORE, A. et al. SIR92—a program for automatic solution of crystal structures by direct methods. **J Appl Cryst**, v. 27, p. 435, 1994.

BAIER, J.; THEWALT, U. Dicarboxylatgruppen als Liganden und Anionen in Aquamagnesiumkomplexen: Kristallstrukturen von [Mg (C₄H₂O₄)(H₂O) 4]· H₂O und [Mg (H₂O) 6](C₄HO₄) 2· 2H₂O ((C₄H₂O₄) 2—= Fumarat;(C₄HO₄)—= Hydrogenacetylendicarboxylat). **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 628, n. 8, p. 1890–1894, 2002.

BAILAR JR, J. C. Coordination polymers. **Interscience: New York**, v. 1, p. 1–25, 1964.

BANERJEE, S.; SHANMUGAN, S.; MURUGAVEL, R. Cobalt-5-aminoisophthalate: [Co (AIPA)(OH)₂]₂ · n · nH₂O a new one-dimensional rail-road polymer with occluded water molecules. **Struc. Chem.**, v. 18, n. 2, p. 165–169, 2007.

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

BEKÖ, S. L.; BATS, J. W.; SCHMIDT, M. U. One-dimensional zinc (II) fumarate coordination polymers. **J. Coord. Chem.**, v. 68, n. 1, p. 118–129, 2015.

BELCHER, W. J. et al. Channel-containing 1D coordination polymers based on a linear dimetallic spacer. **Chem. Commun.**, n. 15, p. 1602–1603, 2002.

BERNSTEIN, J. et al. Patterns in hydrogen bonding: functionality and graph set analysis in crystals. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 34, n. 15, p. 1555–1573, 1995.

BEYER, M. K.; CLAUSEN-SCHAUMANN, H. Mechanochemistry: The Mechanical Activation of Covalent Bonds. **Chem. Rev.**, v. 105, n. 8, p. 2921–2948, 2005.

BIRADHA, K.; RAMANAN, A.; VITTAL, J. J. Coordination polymers versus metal–organic frameworks. **Cryst. Growth Des.**, v. 9, n. 7, p. 2969–2970, 2009.

BLAKE, A. J.; CLEGG, W.; COLE, J. M. **Crystal structure analysis: principles and practice**. 2 Ed. Oxford University Press, 2009.

BLATOV, V. A. Multipurpose crystallochemical analysis with the program package TOPOS. **IUCr Comp. Comm. Newsletter**, v. 7, n. 4, 2006.

BORAH, B.; ZHANG, H.; SNURR, R. Q. Diffusion of methane and other alkanes in metal-organic frameworks for natural gas storage. **Metal-Organic Frameworks for Emerging Chemical Technologies**, v. 124, p. 135–143, 3 mar. 2015.

BORA, S. J.; DAS, B. K. Synthesis, structure and properties of a fumarate bridged Ni (II) coordination polymer. **J. Mol. Struct.**, v. 999, n. 1, p. 83–88, 2011.

BORA, S. J.; DAS, B. K. Synthesis and properties of a few 1-D cobaltous fumarates. **J. Solid State Chem.**, v. 192, p. 93–101, 2012.

BROUNS, E.; VISSER, J. W.; DE WOLFF, P. M. An anomaly in the crystal structure of Na₂CO₃. **Acta Cryst.**, v. 17, n. 5, p. 614, 1964.

BRUNO, I. J. et al. Retrieval of crystallographically-derived molecular geometry information. **J. Chem. Inf. Model.**, v. 44, n. 6, p. 2133–2144, 2004.

BU\S SKAMP, H. et al. Structural variations in rare earth benzoate complexes Part I. Lanthanum. **CrystEngComm**, v. 9, n. 5, p. 394–411, 2007.

CARLOS B. PINHEIRO; JOSÉ R. SABINO. **Curso de Cristalografia Estrutural**, 2011.

CHAMPNESS, N. R. Coordination Polymers: From Metal-Organic Frameworks to Spheres. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 48, n. 13, p. 2274–2275, 2009.

CHEN, X.-M.; TONG, M.-L. Solvothermal in situ metal/ligand reactions: a new bridge between coordination chemistry and organic synthetic chemistry. **Acc. Chem. Res.**, v. 40, n. 2, p. 162–170, 2007.

CLAUSEN, H. F. et al. Solvothermal synthesis of new metal organic framework structures in the zinc–terephthalic acid–dimethyl formamide system. **J. Solid State Chem.**, v. 178, n. 11, p. 3342–3351, nov. 2005.

COOK, T. R.; ZHENG, Y.-R.; STANG, P. J. Metal–organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal–organic materials. **Chem. Rev.**, v. 113, n. 1, p. 734–777, 2012.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. [s.l.] Prentice hall Upper Saddle River, NJ, 2001. v. 3

DENG, Q.-J. et al. Two supramolecular isomers of dimeric cobalt (II) 5-aminoisophthalate: 2D () vs 3D Rutile nets. **J. Mol. Struct.**, v. 876, n. 1, p. 162–169, 2008.

DIETZEL, P. C.; BLOM, R.; FJELLVA AG, H. Coordination Polymers Based on the 2, 5-Dihydroxyterephthalate Ion and Alkaline Earth Metal (Ca, Sr) and Manganese Cations. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 635, n. 12, p. 1953–1958, 2009.

DIETZEL, P. D. C. et al. An In Situ High-Temperature Single-Crystal Investigation of a Dehydrated Metal–Organic Framework Compound and Field-Induced Magnetization of One-Dimensional Metal–Oxygen Chains. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 44, n. 39, p. 6354–8, 2005.

DIETZEL, P. D. C. et al. Structural Changes and Coordinatively Unsaturated Metal Atoms on Dehydration of Honeycomb Analogous Microporous Metal–Organic Frameworks. **Chemistry - A European Journal**, v. 14, n. 8, p. 2389–2397, mar. 2008.

DIFFRACTION, O.; CRYALIS, P. R. O. Oxford Diffraction Ltd. **Xcalibur CCD system, CrysAlis Software system, Version**, v. 1, 2003.

Difração de Raio X» Laboratório de Física Moderna. , [s.d.]. Disponível em: <<http://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/>>. Acesso em: 29 jan. 2016

DOLOMANOV, O. V. et al. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. **J. Appl. Cryst.**, v. 42, n. 2, p. 339–341, 2009.

EDDAOUDI, M. et al. Zeolite-like metal–organic frameworks (ZMOFs): design, synthesis, and properties. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 1, p. 228–249, 2015.

EIGEN, M. Fast elementary steps in chemical reaction mechanisms. **Pure Appl. Chem.**, v. 6, n. 1, p. 97–116, 1963.

Espectro Electromagnético: El Tamaño de Longitud de Onda. Disponível em: <<http://www.tv411.org/node/1836>>. Acesso em: 10 dez. 2015.

FABIAN, L.; KALMAN, A. Isostructurality in one and two dimensions: isostructurality of polymorphs. **Acta Cryst. B**, v. 60, n. 5, p. 547–558, 2004.

FAN, S.-R.; ZHU, L.-G. Influence of the Reaction Conditions on the Self-assembly of Lead(II) 5-Sulfosalicylate Coordination Polymers with Chelating Amine Ligands. **Inorg. Chem.**, v. 45, n. 19, p. 7935–7942, ago. 2006.

FARRUGIA, L. J. WINGX, a windows program for crystal structure analysis. **University of Glasgow, Glasgow**, 1998.

FRIŠČIĆ, T.; FÁBIÁN, L. Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG). **CrystEngComm**, v. 11, n. 5, p. 743, 2009.

GAO, Q. et al. Crystal Structures, Topological Analyses, and Magnetic Properties of Manganese-Dihydroxyterephthalate Complexes. **Aust. J. Chem.**, v. 63, n. 2, p. 286–292, 2010.

GHERMANI, N. E. et al. Covalently bonded infinite zigzag chain structure in a novel Zn (II) complex of 2, 5-dihydroxy-1, 6-benzenedicarboxylic acid. **Polyhedron**, v. 26, n. 12, p. 2880–2884, 2007.

GIACOVAZZO, C. et al. **Fundamentals of Crystallography**. 3 Ed. Oxford University Press, 2011.

GLUSKER, J. P.; TRUEBLOOD, K. N. **Crystal Structure Analysis: A Primer**. 3 Ed. Oxford University Press, 2010.

GOESTEN, M. G.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J. Fascinating chemistry or frustrating unpredictability: observations in crystal engineering of metal-organic frameworks. **CrystEngComm**, v. 15, n. 45, p. 9249–9257, 2013.

GOGOLEVA, N. V. et al. Effect of geometric parameters of substituted malonate anions on coordination environment of CuII atoms coordinated with 2,2';6',2"-terpyridine. **Russ. Chem. B.**, v. 63, n. 12, p. 2741–2747, 2014.

GONG, Y. et al. Two novel Co (II) coordination polymers based on 1, 4-bis (3-pyridylaminomethyl) benzene as electrocatalysts for oxygen evolution from water. **Dalton Trans.**, v. 42, n. 34, p. 12252–12259, 2013.

GÜNAY, H. et al. Different dimensionality in Mn (II), Co (II) and Ni (II) aminoisophthalate metal–organic compounds: Synthesis, characterization and gas adsorption properties. **Polyhedron**, v. 48, n. 1, p. 199–211, 2012.

GUO, X.-G. et al. Stoichiometry, temperature, solvent, metal-directed syntheses of metal-organic frameworks based on flexible V-shaped methylenebis(3,5-dimethylpyrazole) and various aromatic dicarboxylate acids. **CrystEngComm**, v. 15, n. 18, p. 3654–3663, 2013.

GUPTA, M. P.; SAHU, R. D.; MAULIK, P. R. The crystal structure of zinc (II) fumarate tetrahydrate. **Z. Kristallogr.**, v. 163, n. 1-4, p. 151–154, 1983.

HAÜY, R.-J. **Traité de cristallographie...** [s.l.] Bachelier & Huzard, 1822.

HE, C.; LIU, D.; LIN, W. Self-assembled nanoscale coordination polymers carrying siRNAs and cisplatin for effective treatment of resistant ovarian cancer. **Biomaterials**, v. 36, p. 124–133, jan. 2015.

HERBSTEIN, F. H. **Crystalline molecular complexes and compounds: structures and principles.** [s.l.] Oxford University Press, 2005. v. 1.

HUANG, F.; ANSLYN, E. V. Introduction: Supramolecular Chemistry. **Chem. Ver.**, v. 115, n. 15, p. 6999–7000, 2015.

HyperPhysics Concepts. Disponível em: <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hph.html>>. Acesso em: 11 dez. 2015.

JAMES, S. L. et al. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 1, p. 413–447, 2012.

JANIAK, C. Engineering coordination polymers towards applications. **Dalton Trans.**, n. 14, p. 2781–2804, 2003.

KADUK, J. A. Terephthalate salts of dipositive cations. **Acta Cryst. B**, v. 58, n. 5, p. 815–822, 2002.

KAUROVA, I. A.; KUZ'MICHEVA, G. M.; RYBAKOV, V. B. Growth and structural, optical, and electrical properties of zincite crystals. **Crystallogr. Rep.**, v. 58, n. 2, p. 226–233, 2013.

KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, S. Functional Porous Coordination Polymers. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 43, n. 18, p. 2334–2375, 2004.

KLAUS, S. et al. Mechanistic Insights into Heterogeneous Zinc Dicarboxylates and Theoretical Considerations for CO₂–Epoxide Copolymerization. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 133, n. 33, p. 13151–13161, 2011.

KONAR, S.; ZANGRANDO, E.; CHAUDHURI, N. R. Combination of covalent and hydrogen bonding in the formation of 3D Co (II)–fumarate networks. **Inorg. Chim. acta**, v. 355, p. 264–271, 2003.

KONGSHAUG, K. O.; FJELLVÅG, H. Design of novel bilayer compounds of the CPO-8 type containing 1D channels. **Inorg. Chem.**, v. 45, n. 6, p. 2424–2429, 2006.

KUAI, H.-W.; CHENG, X.-C. Poly [[[3-5-aminoisophthalato-3O1: O3 N)(1H-imidazole-N3) zinc] 0.25-hydrate]. **Acta Cryst. E**, v. 67, n. 12, p. m1835–m1835, 2011.

LEE, K. J. et al. Preparation of Co₃O₄ electrode materials with different microstructures via pseudomorphic conversion of Co-based metal–organic frameworks. **J. Mat. Chem. A**, v. 2, n. 35, p. 14393, 2014.

LEHN, J. M. Cryptates: inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules. **Pure Appl. Chem.**, v. 50, n. 9-10, p. 871–892, 1978.

LEHN, J.-M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 27, n. 1, p. 89–112, 1988.

LEHN, J.-M.; SANDERS, J. K. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 34, n. 22, p. 2563, 1995.

LEONG, W. L.; VITTAL, J. J. One-dimensional coordination polymers: complexity and diversity in structures, properties, and applications. **Chem. Rev**, v. 111, n. 2, p. 688–764, 2010.

LIU, Y. et al. catena-Poly [[diaquabis (benzimidazole-N) cobalt (II)]-fumarato-2O1: O4]. **Acta Cryst. E**, v. 59, n. 9, p. m753–m755, 2003a.

LIU, Y.; XU, D.-J. catena-Poly [[diaquabis (1H-benzimidazole-N3) nickel (II)]-fumarato-2O: O']. **Acta Cryst. E**, v. 60, n. 7, p. m1002–m1004, 2004.

LI, X. et al. Synthesis, crystal structure and magnetic property of a three-dimensional manganese (II) complex. **J. Coord. Chem.**, v. 59, n. 9, p. 969–976, 2006.

MACRAE, C. F. et al. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. **J. Appl. Cryst.**, v. 39, n. 3, p. 453–457, 2006.

MARINESCU, G.; MADALAN, A. M.; ANDRUH, M. New heterometallic coordination polymers based on zinc(II) complexes with Schiff-base ligands and dicyanometallates: synthesis, crystal structures, and luminescent properties. **J. Coord. Chem.**, v. 68, n. 3, p. 479–490, 2015.

MARSH, R. E.; SPEK, A. L. Use of software to search for higher symmetry: space group C2. **Acta Cryst. B**, v. 57, n. 6, p. 800–805, 2001.

MAZAJ, M. et al. Control of the Crystallization Process and Structure Dimensionality of Mg–Benzene–1, 3, 5-Tricarboxylates by Tuning Solvent Composition. **Cryst. Growth Des.**, v. 13, n. 8, p. 3825–3834, 2013.

MCMANUS, G. J. et al. A novel metal–organic ternary topology constructed from triangular, square and tetrahedral molecular building blocks. **Chem. Commun.**, n. 48, p. 5212–5213, 2007.

MONDAL, S. S.; THOMAS, A.; HOLDT, H.-J. In situ synthesis of amide-imidate-imidazolite ligand and formation of metal-organic frameworks: Application for gas storage. **Special Issue: New Generations of Porous Metal-Organic Frameworks**, v. 216, p. 2–12, 1 nov. 2015.

NGUYEN, K. L. et al. Terahertz time-domain spectroscopy and the quantitative monitoring of mechanochemical cocrystal formation. **Nat. Mater.**, v. 6, n. 3, p. 206–209, 2007.

NISHAT, N.; HASNAIN, S.; ASMA, M. AND. Synthetic, spectroscopic, magnetic, thermal, and antimicrobial approach towards new biocidal coordination polymers. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 124, n. 5, p. 3971–3979, 2012.

ORITA, A. et al. Solventless reaction dramatically accelerates supramolecular self-assembly. **Chem. Commun.**, n. 13, p. 1362–1363, 2002.

PADMANABHAN, M. et al. Maleate–fumarate conversion and other novel aspects of the reaction of a Co (II) maleate with pyridine and bipyridine. **Dalton Trans.**, n. 21, p. 2809–2811, 2008.

PAN, L. et al. The Effect of pH on the Dimensionality of Coordination Polymers. **Inorg. Chem.**, v. 40, n. 6, p. 1271–1283, 2001.

PARK, H.-M. et al. Anion Effects on Crystal Structures of Cd II Complexes Containing 2, 2'-Bipyridine: Photoluminescence and Catalytic Reactivity. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 33, n. 5, p. 1517–1522, 2012.

PATEL, Y. S.; PATEL, K. D.; PATEL, H. S. Spectral and antimicrobial studies on novel ligand and its co-ordination polymers. **J. Saudi Chem. Soc.**, [s.d.].

PICHON, A.; LAZUEN-GARAY, A.; JAMES, S. L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. **CrystEngComm**, v. 8, n. 3, p. 211–214, 2006.

POROLLO, N. P. et al. Synthesis and reactivity of metal-containing monomers. **Russ. Chem. B.**, v. 46, n. 2, p. 362–370, 1997.

Produção de Raios X. Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s01.html>. Acesso em: 11 dez. 2015.

RAJA, D. S. et al. Solvothermal synthesis, crystal structures and properties of two new magnesium coordination polymers of (l)-malic acid. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 32, p. 22 – 27, 2013.

RAPTOPOULOU, C. P. et al. A 2D (4,4) network based on tetranuclear manganese(II)-terephthalato building units: Synthesis, crystal structure and magnetic studies. **Polyhedron**, v. 85, p. 783 – 788, 2015.

REINHOUDT, D. N.; CREGO-CALAMA, M. Synthesis Beyond the Molecule. **Science**, v. 295, n. 5564, p. 2403–2407, 2002.

ROBIN, A. Y.; FROMM, K. M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. **Coord. Chem. Rev.**, v. 250, n. 15–16, p. 2127 – 2157, 2006.

SAINES, P. J. et al. Structures and magnetic properties of Mn and Co inorganic-organic frameworks with mixed linear dicarboxylate ligands. **CrystEngComm**, v. 14, n. 8, p. 2711–2720, 2012.

SHANNON, R. T. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Cryst. A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.

SHAN, N.; TODA, F.; JONES, W. Mechanochemistry and co-crystal formation: effect of solvent on reaction kinetics. **Chem. Commun.**, n. 20, p. 2372–2373, 2002.

SHECHTMAN, D. et al. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. **Phys. Rev. Lett.**, v. 53, n. 20, p. 1951–1953, 1984.

SHELDRICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Cryst. C**, v. 71, n. 1, p. 3–8, 2015.

SHIMADZU CORPORATION. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com/>>. Acesso em: 11 dez. 2015.

SIDDIQI, Z. A. et al. Structural, electrochemical characterization and SOD mimic activities of 1D chain or 3D network encouraged by unique μ_2 -bridging by adipate ion in mixed ligand complexes containing α -diimine as auxiliary ligand. **Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.**, v. 93, p. 280–289, jul. 2012.

SONG, W.-D. et al. Poly [(4-5-aminoisophthalato) aquairon (II)] dihydrate]. **Acta Cryst. E**, v. 64, n. 4, p. m549–m549, 2008.

SONG, Y. et al. Solvent-assisted construction of diverse Mg-TDC coordination polymers. **CrystEngComm**, v. 17, n. 6, p. 1348–1357, 2015.

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chem. Rev.**, v. 112, n. 2, p. 933–969, 2011.

TANG, E. et al. Two cobalt (II) 5-aminoisophthalate complexes and their stable supramolecular microporous frameworks. **Inorg. Chem.**, v. 45, n. 16, p. 6276–6281, 2006.

The Cambridge Structural Database (CSD) - The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Disponível em: <<http://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/csd/>>. Acesso em: 10 dez. 2015.

WALTON, R. I. Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 31, n. 4, p. 230–238, 2002.

WANG, J.-J.; BAO, Q.-L.; CHEN, J.-X. Two 2-D layered coordination polymers based on 5-aminoisophthalate and 1, 10-phenanthroline. **J. Coord. Chem.**, v. 66, n. 14, p. 2578–2586, 2013.

WANG, X. et al. Two one-dimensional germanium(IV) coordination polymers based on macrocyclic tetraaza[14]annulene with notable semiconducting property. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 35, p. 45 – 49, 2013.

WANG, X.-Y. et al. Perovskite-like Metal Formates with Weak Ferromagnetism and as Precursors to Amorphous Materials. **Inorg. Chem.**, v. 43, n. 15, p. 4615–4625, 2004.

WEI, W. et al. Anion-controlled conformational variation: Structural modulation and anion exchange of Ag (I) coordination networks. **CrystEngComm**, v. 14, n. 5, p. 1693–1700, 2012.

WIECZOREK-CIUROWA, K.; GAMRAT, K. Some aspects of mechanochemical reactions. **Mater Sci Pol**, v. 25, p. 219–32, 2007.

WONG, N. et al. A proton-conducting cesium sulfonate metal organic framework. **Can. J. Chem.**, v. 93, n. 9, p. 988–991, 2015.

WU, C.-D. et al. Hydrothermal synthesis, structures, and magnetic properties of three novel 5-aminoisophthalic acid ligand bridged transition metal cation polymers. **Inorg. Chem.**, v. 41, n. 12, p. 3302–3307, 2002.

WU, G.-Y.; NG, S. W. catena-Poly [bis (μ_4 -adipato-1: 2' 1' 2' κ 4O1 O1' O4 O4') bis (N, N-dimethylformamide)-1 κ O, 2 κ O-dicopper (II)]. **Acta Cryst. E**, v. 66, n. 10, p. 1258–1258, 2010.

XIAO, H. et al. Copper (II) and Manganese (II) Coordination Polymers of 5-Aminobenzene-1, 3-dicarboxylic Acid (abdc) Ligand, Structural Studies of [Cu (μ_4 -abdc)(DMF)]_n and {[Mn (μ_4 -abdc)(H₂O)]·H₂O}_n. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 633, n. 7, p. 1107–1111, 2007.

XIE, H.-Z.; ZHENG, Y.-Q.; SHOU, K.-Q. Synthesis and crystal structure of [Zn (H₂O)₄ (C₄H₂O₄)]·H₂O. **J. Coord. Chem.**, v. 56, n. 15, p. 1291–1297, 2003.

XIE, H.-Z.; ZHENG, Y.-Q.; WU, Q.-S. Crystal structure of tetraaquafumaratonickel (II), Ni (H₂O)₄ (C₄H₂O₄). **Z. Kristallogr.**, v. 218, n. JG, p. 111–112, 2003.

X-Ray Crystallography Notes. Disponível em: <<http://xrayweb.chem.ou.edu/notes/crystallography.html>>. Acesso em: 11 dez. 2015.

XU, W.; ZHENG, Y.-Q. Refinement of the crystal structure of catena-tetraaquafumarato-O, O'-zinc (II), Zn (H₂O)₄ (C₄H₂O₄). **Z. Kristallogr.**, v. 219, n. 1-4, p. 255–256, 2004.

YAGHI, O. M.; LI, G.; LI, H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. **Nature**, v. 378, n. 6558, p. 703–706, 1995.

YANG, S.-Y. et al. Influential factors on assembly of first-row transition metal coordination polymers. **Inorg. Chim. Acta**, v. 403, p. 53–62, jul. 2013a.

YANG, S.-Y. et al. Influential factors on assembly of first-row transition metal coordination polymers. **Special Volume: Coordination Polymers**, v. 403, p. 53–62, 1 jul. 2013b.

YANG, Y. et al. catena-Poly [[diaquacobalt (II)]- μ -3-5-aminoisophthalato- κ 4O, O': O'' N]. **Acta Cryst. E**, v. 63, n. 8, p. 2056–2057, 2007.

YANG, Y. et al. Three coordination polymers of 5-aminoisophthalic acid with similar benzimidazole derivative ligands: synthesis, structure and DNA-binding studies. **Supramol. Chem.**, v. 24, n. 11, p. 810–818, 2012.

YEUNG, H. H.-M.; CHEETHAM, A. K. Phase selection during the crystallization of metal–organic frameworks; thermodynamic and kinetic factors in the lithium tartrate system. **Dalton Trans.**, v. 43, n. 1, p. 95–102, 2014.

Young's double slit experiment - Quantum mechanical behaviour. Disponível em: <http://psi.phys.wits.ac.za/teaching/Connell/phys284/2005/lecture-02/lecture_02/node3.html>. Acesso em: 23 jan. 2016.

YUE, Y. et al. Structure and luminescent properties of 2D Salen-type lanthanide coordination polymers from the flexible N,N'-bis(salicylidene)-1,4-butanediamine ligand. **Polyhedron**, v. 94, p. 90–95, 2015.

ZHANG, K.-L. et al. Self assembly of two novel three-dimensional supramolecular networks with blue photoluminescence. **Polyhedron**, v. 26, n. 12, p. 2461–2469, 2007.

ZHANG, K.-L.; XU, Y.; YOU, X.-Z. Synthesis, crystal and molecular structure and magnetic properties of an extended two-dimensional fumarato-bridged polymeric cobalt (II) complex [Co (μ -fumarato)(γ -methylpyridine) 2 (H₂O) 2] $^{\infty}$. **Transit. Metal Chem.**, v. 30, n. 3, p. 376–379, 2005.

ZHANG, S.-Y.; ZHANG, Z.; ZAWOROTKO, M. J. Topology, chirality and interpenetration in coordination polymers. **Chem. Commun.**, v. 49, n. 84, p. 9700–9703, 2013.

ZHANG, X.-H. et al. Crystal structure and magnetic properties of a nitronyl nitroxide complex {[Co₂ (NIT4Py) 4 (fum) 2 (H₂O) 4]·(H₂O) 2} n. **J. Coord. Chem.**, v. 63, n. 18, p. 3198–3206, 2010.

ZHENG, Y.-Q.; KONG, Z.-P.; LIN, J.-L. Supramolecular Assemblies via Hydrogen Bonding and π - π Stacking Interactions: Crystal Structures of

[Co(phen)(H₂O)₄]L·0.5H₂O and [Co₂(phen)₂(H₂O)₂L₂] with H₂L = Adipic Acid. **J. Coord. Chem.**, v. 55, n. 11, p. 1249–1257, 2002.

ZHENG, Y.-Q.; LIN, J.-L.; PAN, A.-Y. A Novel Adipate Bridged Supramolecular Layer: Crystal Structure of the Cobalt(II) Complex $[(\mu\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_4/2\text{Co}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 626, n. 8, p. 1718–1720, 2000.

ZHENG, Y.-Q.; XIE, H.-Z. Two fumarato-bridged Co(II) coordination polymers: syntheses, crystal structures and properties of Co(H₂O)₄L and [Co₃(H₂O)₄(OH)₂L₂]·2H₂O with H₂L = HOOCCH=CHCOOH. **J. Solid State Chem.**, v. 177, n. 4-5, p. 1352–1358, 2004.

ANEXO A

Isomorfismo, polimorfismo e isoestruturalidade

As definições de isomorfismo, isoestruturalidade e polimorfismo estão dadas abaixo, bem como um esquema comparativo é mostrado na Figura A1.

Isomorfismo:

Segundo Herstein (2005), dois cristais podem ser ditos isomórficos se (a) ambos possuem mesmo grupo espacial e dimensões de cela estatisticamente similares e (b) os tipos e posições dos átomos em ambos são os mesmos, exceto para a substituição de um ou mais átomos na estrutura, tais como átomos pesados.

Isoestruturalidade:

A isoestruturalidade refere-se à similaridade do arranjo espacial das moléculas de diferentes compostos em seus estados cristalinos (FABIAN, KALMAN, 1999). A descrição numérica de isoestruturalidade é definida como a razão percentual de sobreposição do volume de moléculas nas estruturas analisadas para a média dos volumes moleculares correspondentes (FABIAN, KALMAN, 1999).

Embora seja, geralmente, interpretada envolvendo toda a estrutura cristalina em três dimensões, em termos das três direções cristalográficas, é possível estender a interpretação deste fenômeno para apenas uma ou duas dimensões. Ou seja, se dois cristais de compostos distintos contêm uma rede bidimensional similar, tais cristais são ditos isoestruturais bidimensionais (FABIAN, KALMAN, 2004).

Polimorfismo:

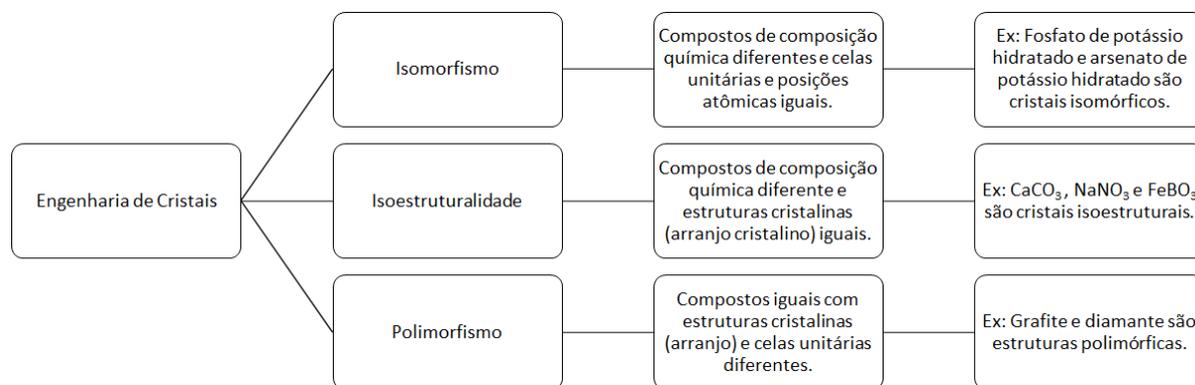
Enquanto isoestruturalidade implica na similaridade da estrutura cristalina de diferentes compostos, polimorfismo é definido como a existência de duas ou mais diferentes estruturas cristalinas para um mesmo composto (FABIAN, KALMAN, 2004).

Ou seja, polimorfismo é a habilidade de um material sólido cristalizar em, no mínimo, duas formas cristalinas diferentes (HALEBLIA, MCCRONE, 1969). Este é fenômeno é tão misterioso e “irritante” como quando um isômero errado é obtido numa sequência reacional, apesar do melhor planejamento e esforço (DESIRAJU, 1995). No entanto, embora seja um fenômeno, algumas vezes inconveniente, diferentes polimorfos de um mesmo material podem ser patenteados, agregando a si grande importância econômica (HENCK, GRIESSER, BURGER, 1997).

Crítérios sugeridos para avaliar polimorfos incluem dimensões das células unitárias estatisticamente diferentes, diferenças no empacotamento cristalino ou propriedades físicas (físico-químicas) diferentes (BERNSTEIN, HAGLER, 1978).

Os polimorfos podem ser classificados em duas categorias: (1) porções moleculares idênticas podem ser empacotadas em diferentes estruturas cristalinas, sendo chamado de polimorfismo de empacotamento e (2) porções moleculares com graus de liberdade de rotação podem adotar diferentes conformações, sendo chamado de polimorfismo conformacional (VIPAGUNTA, BRITAIN, GRANT, 2001).

Figura A1 – Esquema comparativo.



Fonte: Do autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERNSTEIN, J.; HAGLER, A. T. Conformational polymorphism. The influence of Crystal structure on molecular conformation. **J Am. Chem. Soc.**, v. 100, p. 673-681, 1978.

DESIRAJU, G. R. **Crystal Engineering. The Design of Organic Solids**; Elsevier: Amsterdam, 1989.

FABIAN, L.; KALMAN, A. Volumetric measure of isostructurality. **Acta Cryst. B**, v. 55, p. 1099-1108, 1999.

FABIAN, L.; KALMAN, A. Isostructurality in one and two dimensions: isostructurality of polymorphs. **Acta Cryst. B**, v. 60, p. 547-558, 2004.

HALEBLIAN, J.; MCCRONE, W. Pharmaceutical applications of polymorphism **J. Pharm. Sci.**, v. 58, p. 911–929, 1969.

HERBSTEIN, F. H. **Crystalline molecular complexes and compounds: structures and principles**. [s.l.] Oxford University Press, 2005. v. 1.

HENCK, J. O.; GRIESSER, U. J.; BURGER, A. **Pharm. Ind.**, v. 59, p. 165–169, 1997.

VIPPAGUNTA, S. R.; BRITAIN, H. G.; GRANT, D. J. W. Crystalline solids. **Adv. Drug Delivery Rev.**, v. 48, 3–26, 2001.

ANEXO B

Síntons supramoleculares

O pai da química supramolecular, J. M. Lehn, fez a seguinte analogia: “Para a Química Supramolecular, as interações intermoleculares estão para as moléculas assim como as ligações covalentes estão para os átomos” (LEHN, 1995). Sendo assim, a Química supramolecular e a Engenharia de cristais são áreas intimamente relacionadas (DESIRAJU, 1989; LEHN, 1995; AAKEROY, 1997), visto que ambas envolvem o estudo de interações não covalentes (SETHURAMAN et al., 2003).

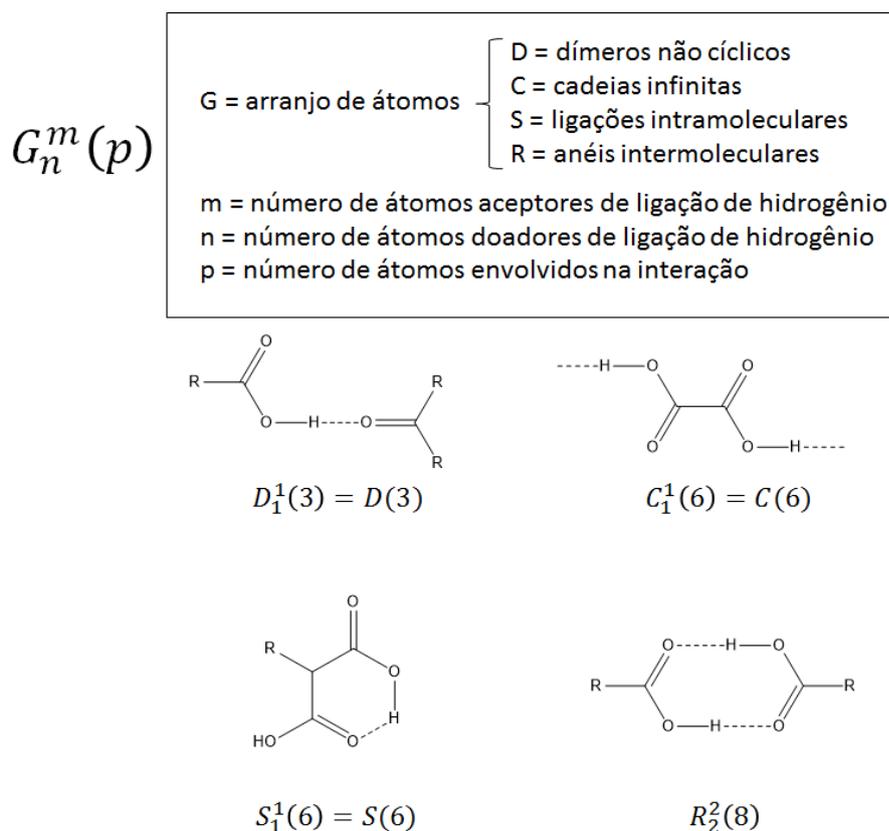
Todas as estruturas cristalinas de compostos orgânicos (ou orgânicos-inorgânicos) podem ser formalmente descritos como redes em que as moléculas são tidas como nós e as interações intermoleculares representam a conexão destes nós (REDDY et al., 1995). Sendo assim, o processo de auto-organização destas moléculas em uma, duas ou três dimensões é de extrema importância na Engenharia de Cristais e o conhecimento e estudo das interações intermoleculares se faz crucial no desenvolvimento da Química Supramolecular (DESIRAJU, 1995). Neste âmbito, as ligações de hidrogênio clássicas (bem como as não clássicas), tem sido consideradas as interações supramoleculares mais comuns (DESIRAJU, 1995).

Estas interações são direcionais e podem ser combinadas através do posicionamento de grupos funcionais no esqueleto molecular gerando síntons supramoleculares, que são unidades estruturais dentro das moléculas que podem ser formados por operações sintéticas conhecidas (Corey).

Os esforços dos químicos supramoleculares devem focar em encontrar padrões de empacotamento recorrentes adotados por certos grupos funcionais e depender da robustez destes motivos para criar novas estruturas no estado sólido (DESIRAJU, 2001).

Na Figura A2 estão mostrados os síntons supramoleculares mais comuns e como são descritos.

Figura A2 - Representação e descrição dos sintonos supramoleculares.



Fonte: Do autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAKEROY, C. B. Crystal Engineering: Strategies and Architectures. **Acta Cryst. B.**, v. 53, p. 569-586, 1997.
- COREY, E. J. General methods for the construction of complex molecules. **Pure Appl. Chem.**, v. 14, p. 19-38, 1967.
- DESIRAJU, G. R. **Crystal Engineering. The Design of Organic Solids**; Elsevier: Amsterdam, 1989.
- DESIRAJU, G. R. Chemistry beyond the molecule. **Nature**, v. 412, p. 397-xxx, 2001a.
- DESIRAJU, G. R. Supramolecular synthons in Crystal engineering – a new organic synthesis. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 34, p. 2311-2327, 1995.
- LEHN, J. M. **Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives**; VCH: Weinheim, 1995.
- REDDY, D. S.; CRAIG, D. C.; DESIRAJU, G. R. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, p. 339, 1995.

SETHURAMAN, V. et al. Isomorphism and Crystal engineering: organic ionic ladders formed by supramolecular motifs in pyrimethamine salts. **Cryst. Growth. Des.**, v. 3, p. 823-828, 2003.

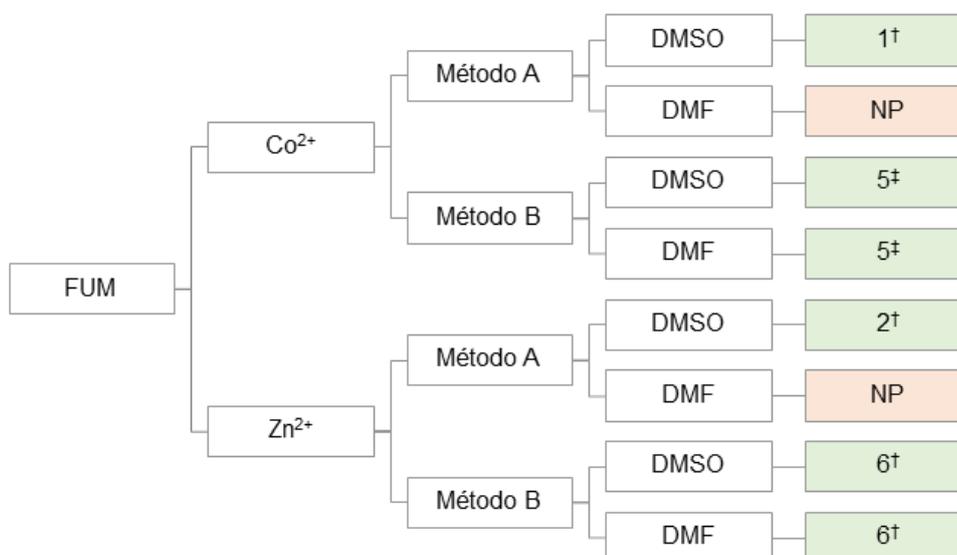
ANEXO C

Sínteses conduzidas entre ácido fumárico e os íons Co^{2+} e Zn^{2+}

Em ordem de investigar o impacto do solvente sobre a formação de polímeros de coordenação, dois diferentes solventes (DMSO e DMF) foram usados nas sínteses, sendo utilizados o método por difusão (método A) e o método convencional com controle de pH (método B).

A reação dos íons Co^{2+} e Zn^{2+} com o ligante *fum* pelo método A levou à formação dos produtos $[\text{M}(\text{dmsO})_2(\text{fum})_2]$ (onde $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ para **1** e Zn^{2+} para **2**) na presença de DMSO e não se obteve produtos para os demais solventes utilizados. Já a reação dos íons Co^{2+} e Zn^{2+} com o ligante *fum* pelo método B, em DMSO e DMF, levou à formação, respectivamente, de um polímero de coordenação tridimensional, $[\text{Co}_3(\text{fum})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **5**, previamente reportado em literatura por Zheng et al. (ZHENG; XIE, 2004), e um novo composto **6**, o qual não forneceu monocristais para elucidação estrutural. As sínteses realizadas e os produtos obtidos estão mostrados na Figura A3.

Figura A3 – Síntese conduzidas com o ligante *fum* e os íons metálicos Co^{2+} e Zn^{2+} .



† Produto inédito

‡ Produto reportado na literatura

Fonte: Do autor.

Sínteses conduzidas entre ácido 2,5-diidroxitereftálico e os íons Co^{2+} e Zn^{2+}

Em ordem de investigar o impacto do solvente sobre a formação de polímeros de coordenação, dois diferentes solventes (DMSO e DMF) foram usados nas sínteses, sendo utilizados o método por difusão (método A), o método convencional com controle de pH (método B) e o método solvotérmico (método C).

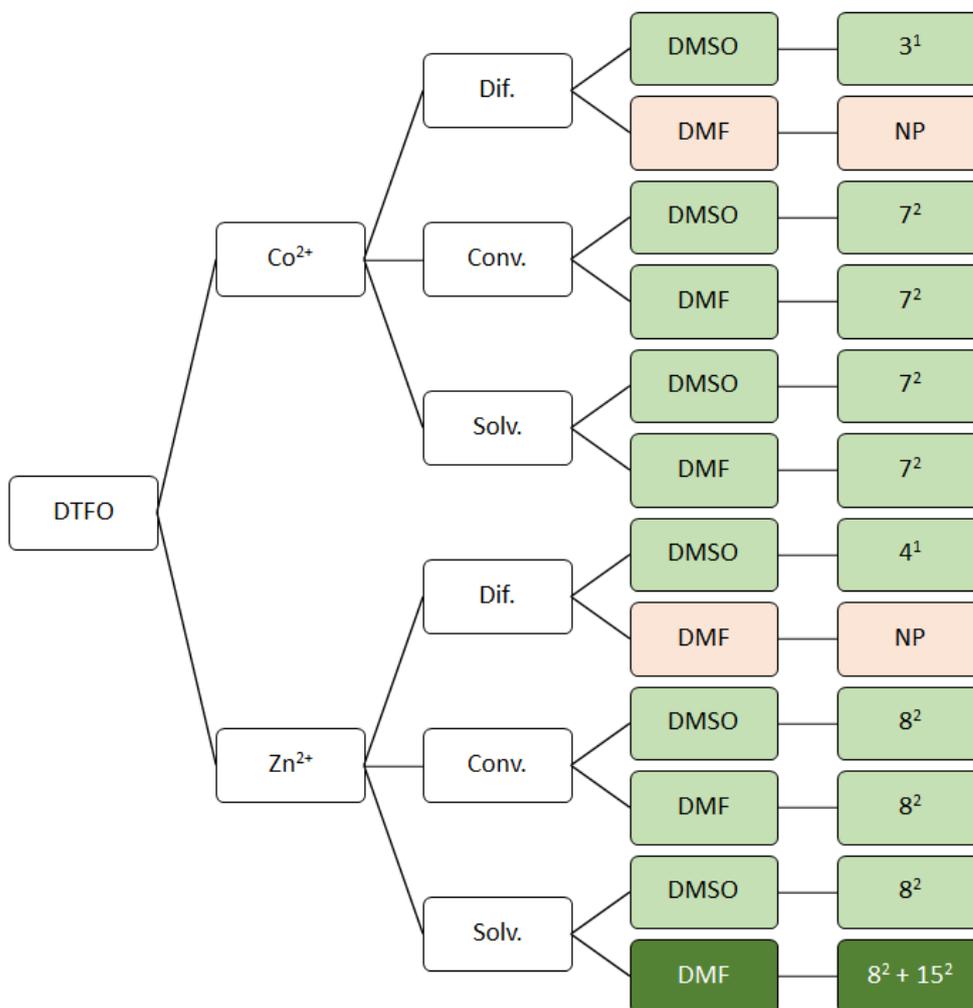
A reação dos íons Co^{2+} e Zn^{2+} com o ligante *dtfo* pelo método A levou à formação dos produtos $[\text{M}(\text{dmsO})_2(\text{dtfo})_2]$ (onde $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ para **3** e Zn^{2+} para **4**) na presença de DMSO e não se obteve produtos para os demais solventes utilizados.

Já a reação dos íons Co^{2+} e Zn^{2+} com o ligante *dtfo* pelo método B, em DMSO e DMF, levou à formação dos produtos isomórficos Co-MOF-74 (**7**) e Zn-MOF-74 (**8**), cuja fórmula geral é $[\text{M}_2(\text{dtfo})]$.

Por fim, o método C forneceu como produto para a reação entre Co^{2+} e *dtfo* em DMSO o mesmo produto da síntese convencional, **7**, enquanto em DMF a reação forneceu a MOF-74 com DMF na esfera de coordenação do metal. Já o método C forneceu como produto para a reação entre Zn^{2+} e *dtfo* em DMSO o mesmo produto da síntese convencional, **8**, enquanto em DMF a reação forneceu a MOF-74 com DMF na esfera de coordenação do metal, juntamente com um subproduto de reação, um polímero de coordenação de ácido fórmico com Zn^{2+} (**15**).

As sínteses realizadas e os produtos obtidos estão mostrados na Figura A4.

Figura A4 – Sínteses conduzidas com o ligante *dtfo* e os íons metálicos Co^{2+} e Zn^{2+} .



¹ Produto inédito

² Produto reportado na literatura

Fonte: Do autor.

Sínteses conduzidas entre ácido adípico e os íons Co^{2+} e Zn^{2+}

Em ordem de investigar o impacto do solvente sobre a formação de polímeros de coordenação, dois diferentes solventes (DMSO e DMF) foram usados nas sínteses, sendo utilizados o método por difusão (método A), o método convencional com controle de pH (método B) e o método solvotérmico (método C).

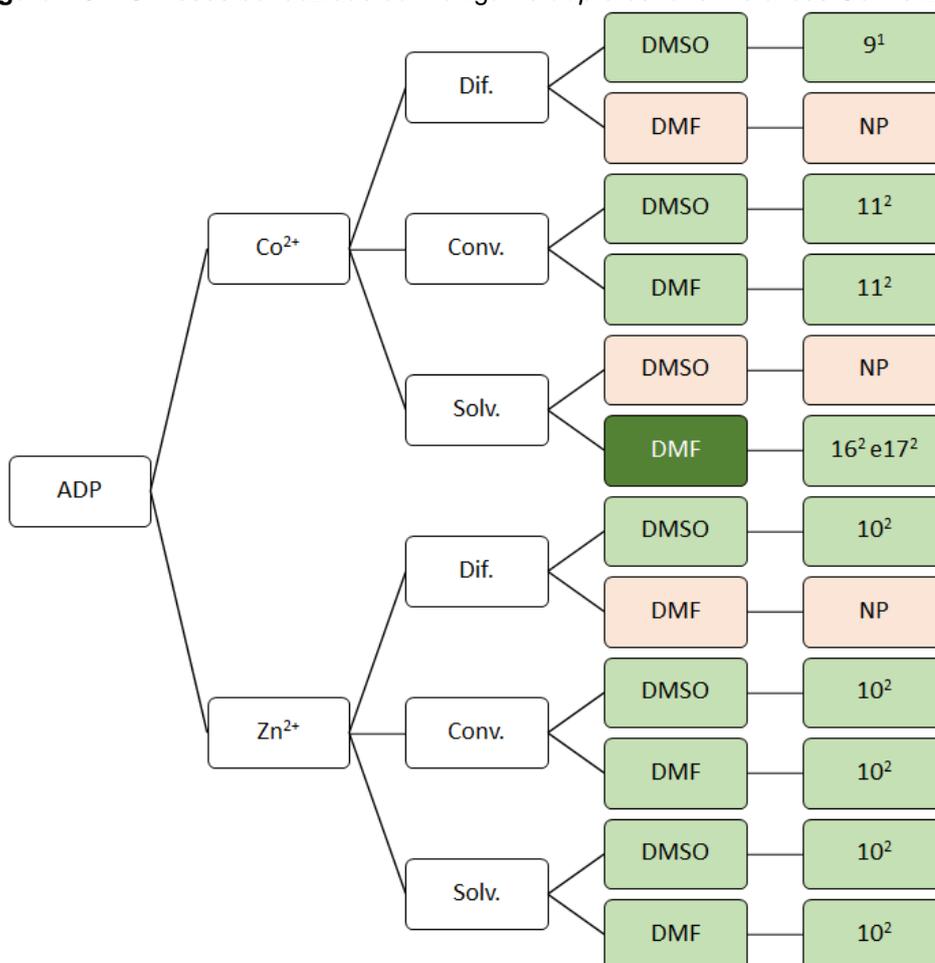
A reação dos íons Co^{2+} e Zn^{2+} com o ligante *adp* pelo método A levou à formação dos produtos $[\text{Co}(\text{adp})(\text{dmsso})]$ (**9**) e $[\text{Zn}(\text{adp})]$ (**10**), respectivamente. na presença de DMSO e não se obteve produtos para os demais solventes utilizados.

Já a reação dos íons Co^{2+} e Zn^{2+} com o ligante *adp* pelo método B, em DMSO e DMF, levou à formação dos produtos isomórficos $[\text{M}(\text{adp})]$ onde $\text{M}=\text{Co}$ para (**11**) e Zn para (**10**).

Por fim, o método C forneceu como produto para a reação entre Co^{2+} e *adp* em DMSO o mesmo produto da síntese convencional, **11**, enquanto em DMF a reação forneceu subprodutos de reação, gerando dois polímeros de coordenação de ácido fórmico com Co^{2+} (**16** e **17**). Já o método C forneceu como produto para a reação entre Zn^{2+} e *adp* em DMSO e DMF o mesmo produto da síntese convencional, **10**.

As sínteses realizadas e os produtos obtidos estão mostrados na Figura A5.

Figura A5 – Sínteses conduzidas com o ligante *adp* e os íons metálicos Co^{2+} e Zn^{2+} .



¹ Produto inédito

² Produto reportado na literatura

Fonte: Do autor.

Sínteses conduzidas entre ácido tereftálico e os íons Mn^{2+} e Cu^{2+}

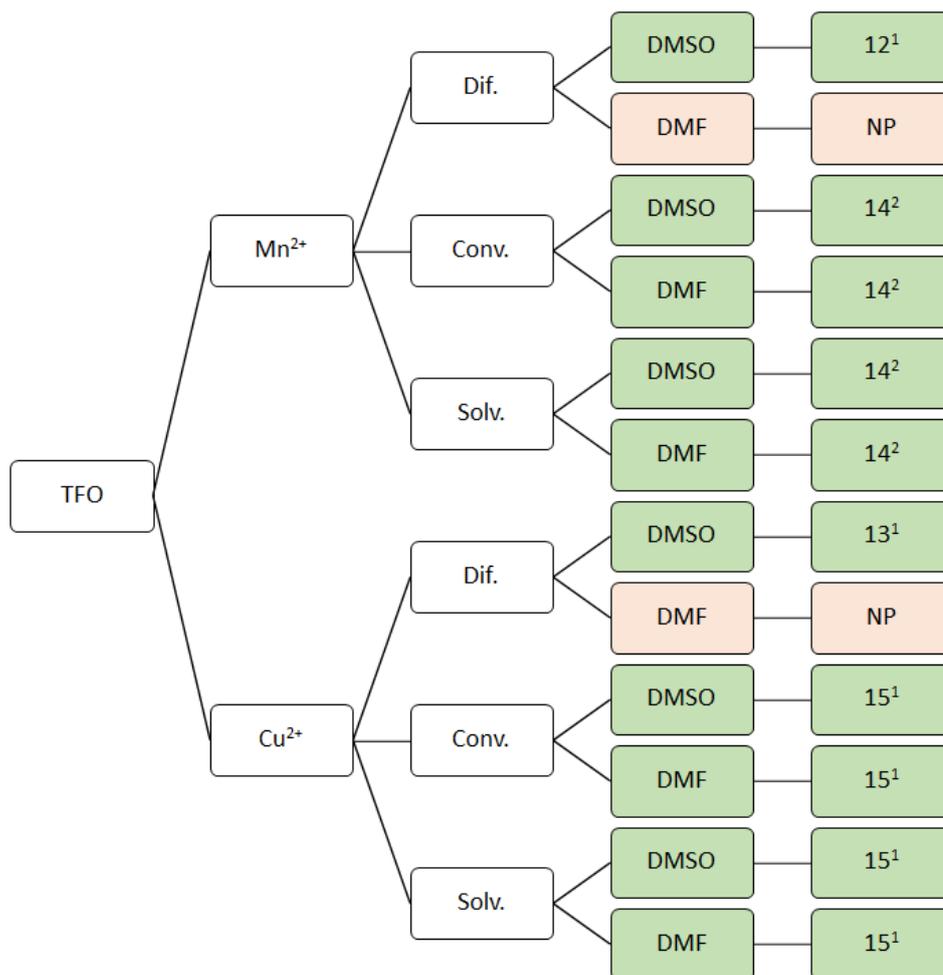
Em ordem de investigar o impacto do solvente sobre a formação de polímeros de coordenação, dois diferentes solventes (DMSO e DMF) foram usados nas sínteses, sendo utilizados o método por difusão (método A), o método convencional com controle de pH (método B) e o método solvotérmico (método C).

A reação dos íons Mn^{2+} e Cu^{2+} com o ligante *tfo* pelo método A levou à formação dos produtos inéditos $[Mn_3(dmsO)_4(tfo)_3]$ (**12**) e $[Cu(tfo)(L)]$ (**13**), respectivamente, na presença de DMSO, e não se obteve produtos para os demais solventes utilizados.

Já a reação dos íons Mn^{2+} e Cu^{2+} com o ligante *tfo* pelo método B e pelo método C, em DMSO e DMF, levou à formação do produto já relatado na literatura $[Mn(H_2O)_2(tfo)]$ (**14**) e um produto inédito de Cu^{2+} , cuja estrutura não pode ser (**15**). Por fim, o método C forneceu como produto para a reação entre Co^{2+} e *adp* em DMSO o mesmo produto da síntese convencional, **11**, enquanto em DMF a reação forneceu subprodutos de reação, gerando dois polímeros de coordenação de ácido fórmico com Co^{2+} (**16** e **17**).

As sínteses realizadas e os produtos obtidos estão mostrados na Figura A6.

Figura A6 – Sínteses conduzidas com o ligante *tfo* e os íons metálicos Mn^{2+} e Cu^{2+} .



¹ Produto inédito

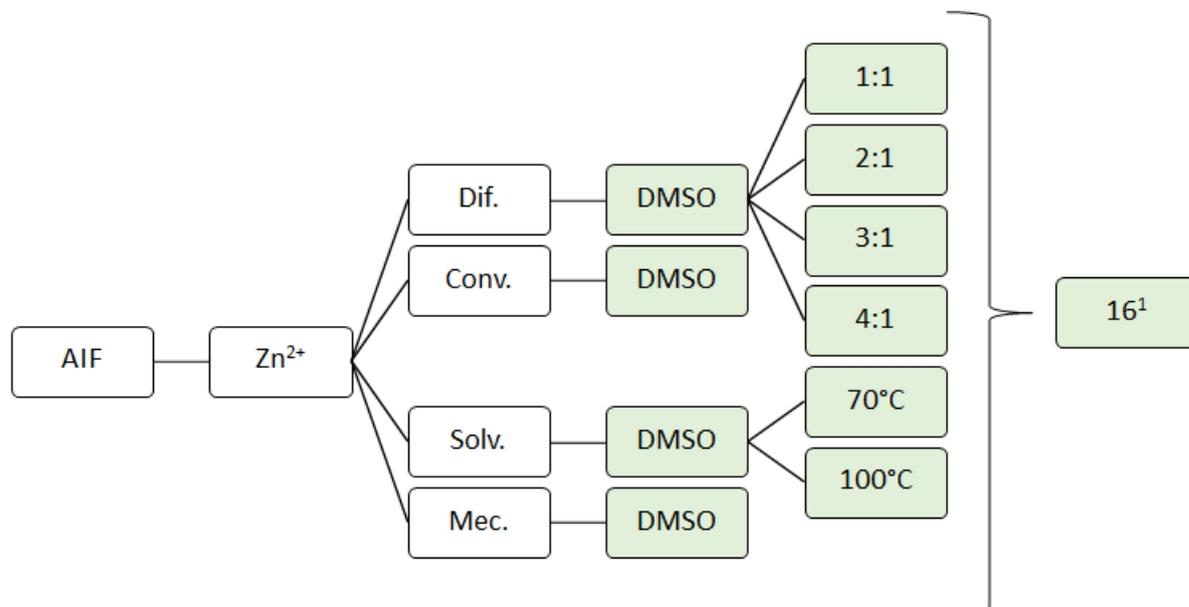
² Produto reportado na literatura

Fonte: Do autor.

Sínteses conduzidas entre ácido 5-aminoisoftálico e o íon Zn^{2+}

O ligante aifreagiu com o íon Zn^{2+} em diferentes condições sintéticas e métodos sintéticos, levando sempre à formação de um mesmo produto polimérico $[Zn(aif)(dmsO)]$ (**16**), como mostrado na Figura A7.

Figura A7 – Sínteses conduzidas com o ligante *aif* e o íon metálico Zn^{2+} .



¹ Produto inédito
Fonte: Do autor.