

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

José Rafael Costa Ferreira

**Síntese e caracterização de polímeros de coordenação envolvendo o ácido 1,2,4,5-
benzenotetracarboxílico, ligantes nitrogenados e metais de transição**

Juiz de Fora

2019

José Rafael Costa Ferreira

Síntese e caracterização de polímeros de coordenação envolvendo o ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, ligantes nitrogenados e metais de transição

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

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Charlane Cimini Corrêa

Juiz de Fora

2019

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ferreira, José Rafael Costa.

Síntese e caracterização de polímeros de coordenação envolvendo o ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, ligantes nitrogenados e metais de transição / José Rafael Costa Ferreira. -- 2019.

67 f. : il.

Orientadora: Charlane Cimini Corrêa

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós Graduação em Química, 2019.

1. Polímeros de Coordenação. I. Corrêa, Charlane Cimini , orient.
II. Título.

José Rafael Costa Ferreira

Síntese e caracterização de polímeros de coordenação envolvendo o ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, ligantes nitrogenados e metais de transição

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

Aprovada em 30 de agosto de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Dra Charlane Cimini Corrêa - Orientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dra. Vanessa End de Oliveira
Universidade Federal Fluminense, Rio das Ostras

Dr. Luciano Honorato Chagas
Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro

Dedico esse trabalho ao nosso sofrido povo e a todos aqueles que acreditam e apoiam a educação e a ciências brasileiras nesses difíceis momentos de intolerância e perseguição em que vivemos.

AGRADECIMENTOS

Com toda a sinceridade, tenho o prazer de agradecer a todos que possibilitaram a realização desse trabalho.

Primeiramente a Deus e à Santa Luzia que me permitem enxergar todas as belezas desse maravilhoso universo e a quem todos os dias recorro por proteção.

Ao sofrido povo brasileiro, sempre humilhado por nossos governantes, mesmo com todas suas carências patrocinaram toda minha formação acadêmica nas nossas Universidades Públicas.

À pessoa mais linda e inteligente que conheço, minha mãe, Vilma Magaly, ao meu pai, Sr. Renato (*in memorian*), aos meus irmãos, em especial à minha grande e amiga irmã Flávia, à Dafne por sua grande e fiel amizade e aos sobrinhos Ana Flávia, Antônio e Pedro pela proteção e amizade.

À minha orientadora Charlane Cimini Corrêa por todos ensinamentos, dedicação, carinho e incentivo para que eu não desistisse desse trabalho.

Aos amigos do GPQMAP, em especial Leonã, Filipe e Carlos por todos os ensinamentos e conselhos sem os quais esse trabalho jamais seria concluído.

A todos os meus professores em especial Flávia Cavaliere, Luíz Fernando, Maribel Navarro e Alexandre Cuin do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora pelos ensinamentos nesses últimos anos.

A todos os técnicos e secretárias do Programa de Pós Graduação em Química da UFJF em especial Mariana, Maristela e Maria pela eficiência e dedicação.

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

Ao professor Eduardo Tonon de Almeida (Universidade Federal de Alfenas) pelas medidas de análise elementar.

À Universidade Federal de Juiz de Fora, a Capes, ao CNPQ e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

A todos meus alunos que são os grandes responsáveis pela minha humilde busca de conhecimentos sempre pensando em melhor ajudá-los e contribuir para uma sociedade mais justa e em que todos tenham direito e acesso à educação de qualidade e às conquistas científicas.

“A educação é um ato de amor, por isso, um ato de coragem. Não pode temer o debate. A análise da realidade. Não pode fugir à discussão criadora, sob pena de ser uma farsa” (PAULO FREIRE).

RESUMO

Este trabalho de dissertação de mestrado descreve a síntese e caracterização de polímeros de coordenação com os íons metálicos Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} da primeira série de transição utilizando o ácido 1,2,4,5-benzetracarboxílico (H_4BT) e as aminas 1,3-diamino propano (PA), 1,4 –diamino butano (BA), ácido 4-aminobenzóico (Hpaba) e pirazina (PZ). São relatados três produtos inéditos que foram caracterizados por técnicas analíticas e espectroscópicas, tais como, análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia vibracional no infravermelho (IV) e Raman. Esses compostos foram obtidos e isolados na forma de monocristais e tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X por monocristal (DRXM) que permitiu também a comparação com os difratogramas obtidos pela técnica de difração de raios X por policristais (DRXP). A análise termogravimétrica mostrou que esses compostos apresentam - se hidratados com moléculas de água de coordenação e/ou estabilizando a rede cristalina. Os modos de coordenação dos grupos carboxilatos puderam ser inferidos através do cálculo de $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{assim COO}^-} - \nu_{\text{sim COO}^-}$). Nesses compostos observou-se a grande versatilidade do ligante BT^{4-} e variados modos de coordenação (monodentado, bidentado em ponte e bidentado quelato) de seus grupos carboxilatos na formação de polímeros de coordenação. A técnica de difração de raios X por monocristal revelou que dois compostos são polímeros de coordenação tridimensionais aniônicos e isoestruturais enquanto o terceiro composto é um polímero de coordenação aniônico e bidimensional. As aminas utilizadas nas sínteses, embora não coordenadas aos centros metálicos, estabilizaram as cargas de suas redes e formaram arranjos supramoleculares por ligações de hidrogênio com átomos de moléculas coordenadas ao centro metálico. Os polímeros multidimensionais obtidos tiveram suas estruturas simplificadas e classificadas topologicamente.

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

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of coordination polymers with Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} from the first row transition using 1,2,4,5-benzenetracarboxylic acid (H_4BT) and 1,3-diamino propane (PA), 1,4-diamino butane (BA), 4-aminobenzoic acid (Hpaba) and pyrazine (PZ) Amines. Three previously unpublished products have been characterized by analytical and spectroscopic techniques such as elemental analysis (CHN), thermogravimetric analysis (TG) and infrared (IV) and Raman vibrational spectroscopies. These compounds were obtained as single crystals and had their structures determined by single crystal X-ray diffraction (MXRD) which also allowed comparison with the diffractograms obtained by powder X-ray diffraction (PXRD). The thermogravimetric analysis showed that these compounds are hydrated with coordination water molecules and/or stabilizing the crystalline lattice. The coordination modes of the carboxylate groups could be inferred by calculating $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{assim COO}^-} - \nu_{\text{sim COO}^-}$). In these compounds the great versatility of the BT^{4-} ligand and various coordination modes (monodentate, bridged bidentate and chelate bidentate) of its carboxylate groups were observed in the formation of coordination polymers. The single crystal X-ray diffraction technique revealed that two compounds are anionic and isostructural three-dimensional coordination polymers while the third compound is anionic and two-dimensional coordination polymer. The amines used in the syntheses, although not coordinated to the metallic centers, stabilize the charges of their networks and form supramolecular arrangements by hydrogen bonds with atoms of molecules coordinated to the metallic centers. The multidimensional polymers obtained had their structures simplified and topologically classified.

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

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Representação simplificada da síntese de supermoléculas e dispositivos supramoleculares.....	14
Figura 2 –	Polímeros de coordenação uni-, bi- e tridimensionais.....	15
Figura 3 –	Automontagem de moléculas discretas e polímeros de coordenação por ligantes orgânicos e íons ou clusters metálico.....	16
Figura 4 –	Exemplos de SBUs de MOFs baseadas nos ligantes carboxilatos.....	17
Figura 5 –	Sistematização simplificada dos compostos de coordenação mostrando a síntese da MOF-5 e a pós-síntese a partir da MOF-5.....	18
Figura 6 –	Representação esquemática de um monocristal.....	18
Figura 7 –	Gerações de Polímeros de Coordenação Porosos.....	19
Figura 8 –	Construção de um polímero tridimensional poroso baseado em dois diferentes ligantes e a funcionalização de seus poros.....	21
Figura 9 –	Linha do tempo das principais metodologias desenvolvidas para a síntese de polímeros de coordenação.....	22
Figura 10 –	Princípio de Pearson e Design de MOFs estáveis.....	23
Figura 11 –	Potenciais aplicações dos polímeros de coordenação.....	24
Figura 12 –	Fórmula estrutural plana do ácido 1,2,4,5--benzenotetracarboxílico (H ₄ BT).....	26
Figura 13 –	Principais modos de coordenação dos grupos carboxilatos do ligante H ₄ BT.....	26
Figura 14 –	Influência do pH na síntese de redes metalorgânica com o ligante H ₄ BT.....	27
Figura 15 –	Fórmula estrutural plana do ácido 4-aminobenzóico (Hpaba), e suas formas ZH-paba , paba ⁻ e H ₂ paba ⁺	28
Figura 16 –	Síntese da MOF-902.....	28
Figura 17 –	Fórmulas estruturais planas das aminas, heterocíclica e alifáticas, utilizadas nas sínteses.....	29
Figura 18 –	Síntese e modificação pós sintética do polímero [Ag(PZ)]NO ₃	29
Figura 19 –	Curva termogravimétrica do composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	34
Figura 20 –	Curva termogravimétrica do composto $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	34

Figura 21 –	Espectros vibracionais IV dos compostos Na_4BT , $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$, $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ e do ligante PA.....	36
Figura 22 –	Espectros vibracionais Raman/IV comparativo do composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	37
Figura 23 –	Espectros vibracionais Raman/IV comparativo do composto $\{(Co)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	37
Figura 24 –	Esfera de coordenação do íon Zn1 no polímero $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	40
Figura 25 –	Esfera de coordenação do íon Co1 no polímero $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	40
Figura 26–	Poliedros de Coordenação dos íons Zn^{2+} e Co^{2+} nos compostos $\{(PA)_2[M_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	42
Figura 27 –	Representação de fragmento da estrutura polimérica dos compostos $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ e $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	42
Figura 28 –	Estrutura cristalina tridimensional dos compostos $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ e $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	43
Figura 29 –	Principais Ligações de Hidrogênio presentes no composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	44
Figura 30 –	Principais Ligações de Hidrogênio presentes no composto $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	44
Figura 31 –	Difratogramas de policristal experimental (vermelho) e simulado (preto) dos composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	45
Figura 32 –	Difratogramas de policristal experimental (vermelho) e simulado (preto) dos composto $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	46
Figura 33 -	Representação em modo padrão da rede polimérica para os compostos $\{(PA)_2[M_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ ao longo do plano <i>ab</i>	46
Figura 34 –	Curva termogravimétrica do composto $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$	47
Figura 35 –	Espectros vibracionais IV dos compostos Na_4BT , $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$ e BA.....	48
Figura 36 –	Espectro IV/Raman comparativo para o composto $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$	48
Figura 37 –	Representação do fragmento da estrutura polimérica do composto	

	{BA[Co(BT)(H ₂ O) ₂]} _n . e do poliedro de coordenação do íon Co1.....	50
Figura 38 –	Rede polimérica bidimensional {BA[Co(BT)(H ₂ O) ₂]} _n visualizada a partir do plano <i>ab</i>	53
Figura 39 –	Ligações de hidrogênio presentes no composto {BA[Co(BT)(H ₂ O) ₂]} _n	54
Figura 40 –	Expansão tridimensional supramolecular do composto {BA[Co(BT)(H ₂ O) ₂]} _n	55
Figura 41 –	Representação em modo padrão da rede polimérica para o composto {BA[Co(BT)(H ₂ O) ₂]} _n ao longo do plano <i>bc</i>	55
Figura 42 –	Difratogramas de policristal experimental (vermelho) e simulado (preto) do composto {BA[Co(BT)(H ₂ O) ₂]} _n	56
Figura 43 –	Representação de fragmento da estrutura polimérica dos compostos [Zn(H ₃ BT) ₂ (PZ)(H ₂ O) ₂] _n	58
Figura 44 –	Representação de fragmento da estrutura cristalina do polímero unidimensional.....	59
Figura 45 –	Representação da estrutura do sal [Mn(H ₂ O) ₆](H ₂ BT).....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para os compostos $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$, $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ e seus respectivos ligantes em cm^{-1}	38
Tabela 2 –	Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos de refinamento para os compostos $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ e $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	39
Tabela 3 –	Distâncias e ângulos de ligação para o composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}$	41
Tabela 4 –	Distâncias e ângulos de ligação para o composto $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	41
Tabela 5 –	Distâncias e ângulos de ligações de hidrogênio para o composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	44
Tabela 6 –	- Distâncias e ângulos de ligações de hidrogênio para o composto $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	45
Tabela 7 –	Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para o composto $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$ e seus respectivos ligantes em cm^{-1}	49
Tabela 8 –	Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos de refinamento para o composto $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$	50
Tabela 9 –	Distâncias e ângulos de ligação para o composto $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$	52
Tabela 10 –	Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio presentes no composto $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D –	Unidimensional
2D –	Bidimensional
3D –	Tridimensional
CHN –	Análise percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio
DRXM –	Difração de raios X por monocristal
DRXP –	Difração de raios X por policristal
IV –	Infravermelho
TG –	Análise termogravimétrica
Z –	Zwitterión

LISTA DE SÍMBOLOS

BA –	1,4 –Butanodiamina
BT ⁴⁻ –	1,2,4,5 –Benzenotetracarboxilato
D – H ... A: D –	Átomo ligado covalentemente ao átomo de hidrogênio
A –	Átomo receptor que participa da ligação de hidrogênio
H ₄ BT –	Ácido 1,2,4,5 – benzenotetracarboxílico
Hpaba –	Ácido 4 – aminobenzóico
PA –	1,3 –Propanodiamina
PZ –	Pirazina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	QUÍMICA DE COORDENAÇÃO E QUÍMICA SUPRAMOLUCULAR...	14
1.2	POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO.....	15
1.3	REDES METALORGÂNICAS.....	16
1.4	LIGANTES ORGÂNICOS.....	20
1.5	SÍNTESES DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO.....	21
1.6	APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS DE COODENAÇÃO.....	23
2	OBJETIVOS.....	25
3	DESENVOLVIMENTO.....	26
3.1	ESCOLHA DOS REAGENTES UTILIZADOS NAS SÍNTESES DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO.....	26
3.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	30
3.2.1	Materiais e métodos.....	30
3.2.2	Sínteses dos polímeros de coordenação.....	32
3.2.2.1	<i>Síntese solvotérmica do polímero tridimensional</i> $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	32
3.2.2.2	<i>Síntese solvotérmica do polímero tridimensional</i> $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	33
3.2.2.3	<i>Síntese solvotérmica do polímero bidimensional</i> $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$...	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS $\{(PA)_2[M_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$. (M = Co^{2+} e Zn^{2+}).....	34
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$	47
5	PERSPECTIVAS DE CONTINUAÇÃO DESTE TRABALHO.....	57
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	59
	REFERÊNCIAS.....	60

1 INTRODUÇÃO

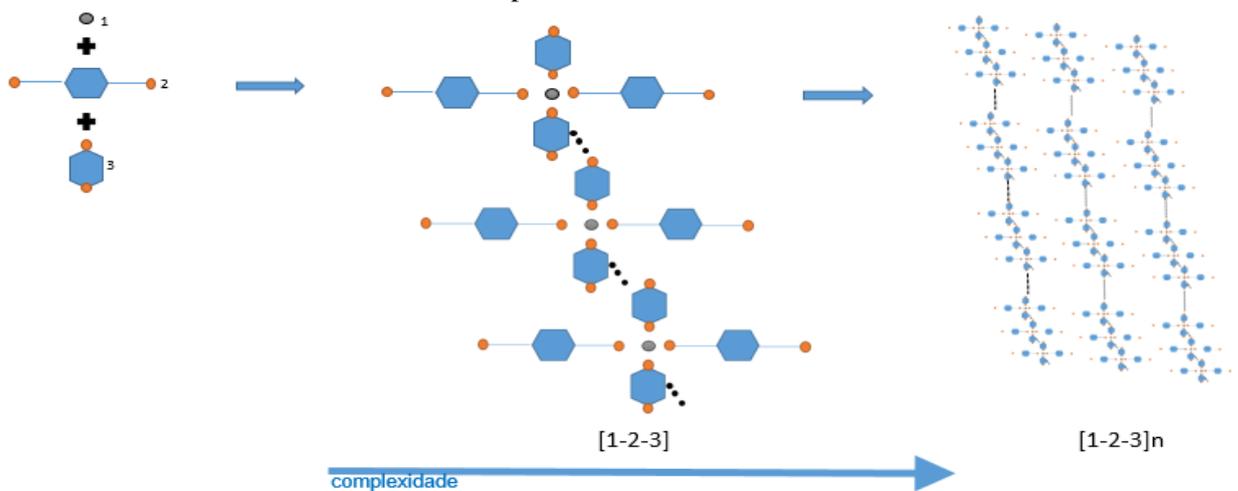
1.1 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO E QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

A originalidade da teoria de coordenação proposta por Alfred Werner, em 1893, possibilita nos dias atuais, a partir de ligações coordenadas fortes e previsíveis, posicionarmos diferentes componentes de uma estrutura polimérica, além da manipulação dessas estruturas de notável beleza, impactando assim em muitas áreas da ciência.

A síntese não covalente é estratégia poderosa para geração espontânea e programada de novos materiais tecnologicamente úteis baseados em supermoléculas e dispositivos supramoleculares (LEHN, 2017), como representado na Figura 1.

Com reconhecimento das informações armazenadas em seus componentes de construção e interações que os vinculam como ligações de hidrogênio, interações de empilhamento π - π , de van der Waals, entre outras. Tais interações são muito mais fracas que as interações covalentes, porém, podem ser alcançadas arquiteturas bastante estáveis pelo conjunto de várias interações simultâneas (BHALLA, 2018). Sendo assim, tais entidades supramoleculares são caracterizadas pelos arranjos espaciais de seus componentes, arquiteturas e ligações intermoleculares não covalentes que as unem e possuem propriedades estruturais, conformacionais, termodinâmicas, cinéticas e dinâmicas bem definidas (LEHN, 2009).

Figura 1 - Representação simplificada da síntese de supermoléculas e dispositivos supramoleculares.



Legenda: Espécies discretas: 1, 2 e 3, como moléculas e íons, na formação de supermoléculas [1-2-3] que podem se associar para formação de dispositivos supramoleculares $[1-2-3]_n$, também por ligações não covalentes.

Fonte: Adaptada de (WILSON, 2007).

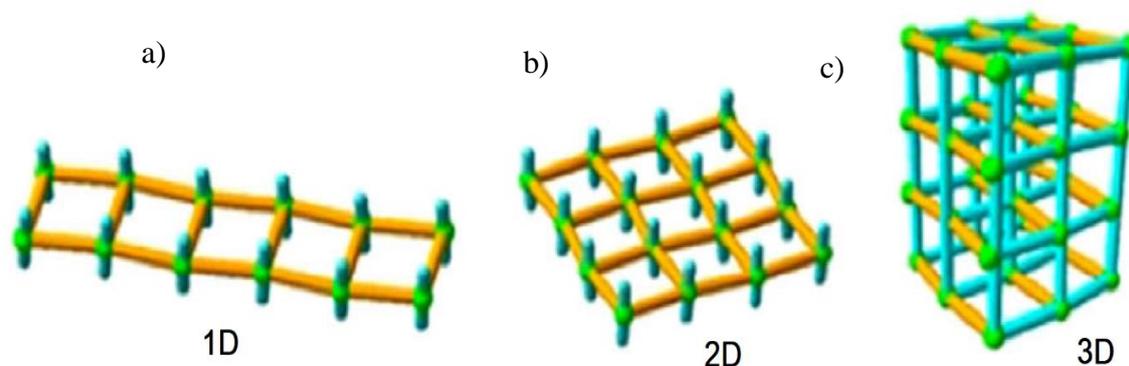
Os polímeros de coordenação, formados por metais e ligantes orgânicos, precisamente projetados são produtos da automontagem supramolecular dirigida (KIRCHON et al., 2018) estão segundo Kurihara e colaboradores (KURIHARA et al., 2018) entre as plataformas mais promissoras para interações com biomoléculas, criando sistemas moleculares únicos.

O design racional e construção de polímeros de coordenação (PCs), principalmente a classe de redes metalorgânicas (MOFs), em ciência de materiais e química supramolecular são áreas de pesquisa em crescimento significativo sendo umas das mais investigadas ao longo de um período de 25 anos (BATTEN et al., 2016). Lehn (LEHN et al., 2017) salienta que a química “além da molécula”, multidisciplinar e interdisciplinar, tem por objetivos projetar e programar sistemas funcionais baseados em componentes moleculares mantidos por forças intermoleculares não covalentes, proporcionando assim terreno fértil para a criatividade de muitos cientistas.

1.2 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Entende-se por polímeros de coordenação as entidades que se estendem, como ilustram as Figuras 2a, 2b e 2c, repetidamente em uma, duas ou três dimensões, através de ligações coordenadas (BATTEN et al., 2013) como aqueles formados por meio de interações reversíveis entre unidades de metais, normalmente do bloco *d* ou *f*, e ligantes inorgânicos ou orgânicos capazes de formar ligações entre eles. Essas ligações são geralmente fortes, com energia variando de 50-400 kJ.mol⁻¹, dependendo da seleção dos ligantes orgânicos e íons metálicos (BADJIC et al., 2005).

Figura 2 - Polímeros de coordenação uni-, bi- e tridimensionais.

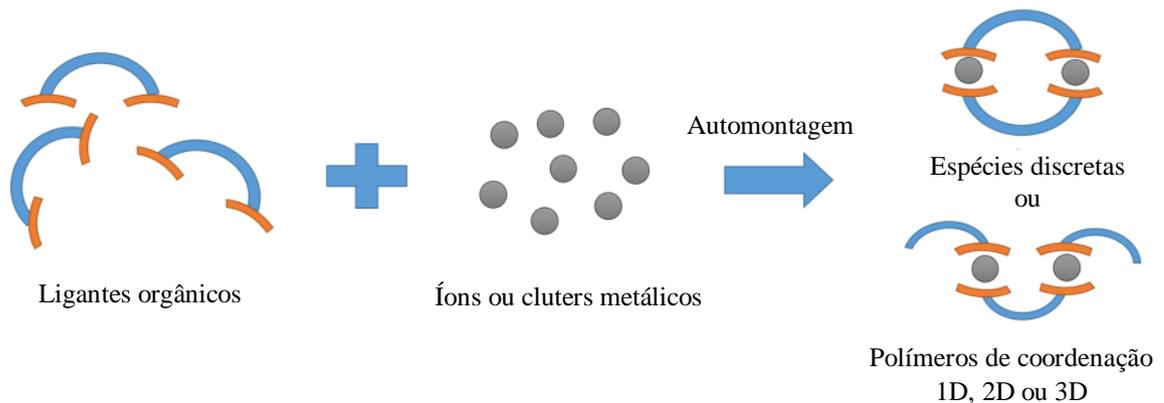


Legenda: Representação de polímeros de coordenação 1D- unidimensional, 2D- bidimensional e 3D- tridimensional vistos a partir de eixos cristalográficos específicos.

Fonte: (PETTINARI, 2017).

Várias estratégias sintéticas são exploradas para formação de um polímero de coordenação a partir de grande diversidade de íons ou clusters metálicos e ligantes orgânicos, que atuam como conectores, proporcionando diversidade estrutural notável de produtos. A carga do íon metálico, seu raio iônico, diferentes modos de coordenação e afinidades com os ligantes são fatores determinantes nesse processo associativo espontâneo que envolve automontagem e auto-organização, como mostrado de forma simplificada na Figura 3.

Figura 3 - Automontagem de moléculas discretas e polímeros de coordenação por ligantes orgânicos e íons ou clusters metálicos.



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

A partir de 1990, o trabalho pioneiro de Hoskins e Robson (HOSKINS; ROBSON, 1990) que propõe as sínteses de materiais tridimensionais na forma de andaimes, formados por centros metálicos e conectores orgânicos, contribuiu gerando progressos notáveis na área de compostos híbridos, inorgânicos e orgânicos.

1.3 REDES METALORGÂNICAS

Segundo Ockwig e colaboradores (OCKWIG et al., 2005, o termo rede metalorgânica (MOF) começa a aparecer na literatura em 1995 a partir dos trabalhos de Yaghi e, posteriormente, Li e colaboradores relataram o primeiro caso de sucesso na síntese de um polímero de coordenação de Zn_4O e ácido tereftálico (bdc) como ligante, $[Zn_4O(bdc)_3]$, a icônica MOF-5, tendo características tridimensionais de estrutura porosa cúbica e significativa capacidade de adsorção, mantendo suas propriedades estruturais mesmo quando totalmente dessolvatada e aquecida até 300 °C.

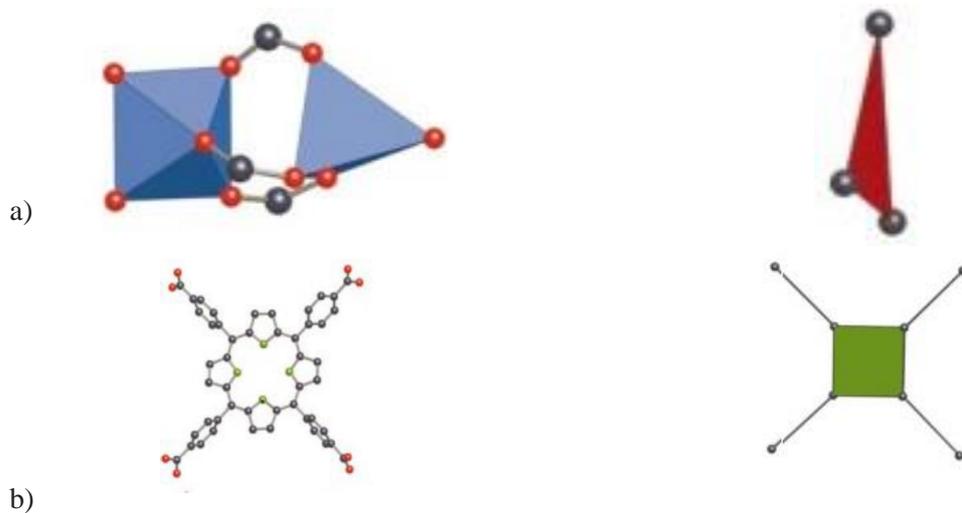
As redes metalorgânica compreendem os materiais poliméricos que se estendem em

cadeias unidimensionais que interagem por ligações cruzadas, laços ou espiros e aqueles que se estendem em duas e três dimensões, formando redes de coordenação (BATTEN, 2013).

Essas estruturas possuem vértices ou nós ocupados por íons metálicos, clusters de íons metálicos ou unidades secundárias de construção – SBUs ou blocos supramoleculares de construção (SBBs), maiores e de alta simetria (GUILLERM et al., 2014) e ligantes orgânicos como conectores ou espaçadores contendo vazios potenciais ou poros que mantêm suas estruturas quando moléculas convidadas são removidas.

O’Keeffe e Yaghi (O’KEEFFE; YAGHI, 2012) consideram a SBU de um polímero de coordenação, como uma figura geométrica, baseada nas SBUs de sólidos inorgânicos como as zeólitas, Figura 4-a, definidos a partir dos pontos de extensão dessas redes, como os átomos de carbono dos grupos carboxilatos na Figura 4-b.

Figura 4 - Exemplos de SBUs de MOFs baseadas nos ligantes carboxilatos.



Legenda: Os pontos em vermelho, verde e cinza correspondem a, respectivamente, átomos de oxigênio, nitrogênio e carbono. a) o poliedro metal-oxigênio é azul e o polígono definido por átomos de carbono do ligante carboxilato (SBU) é vermelho; b) para a unidade orgânica, o polígono (SBU) é ilustrado em verde.

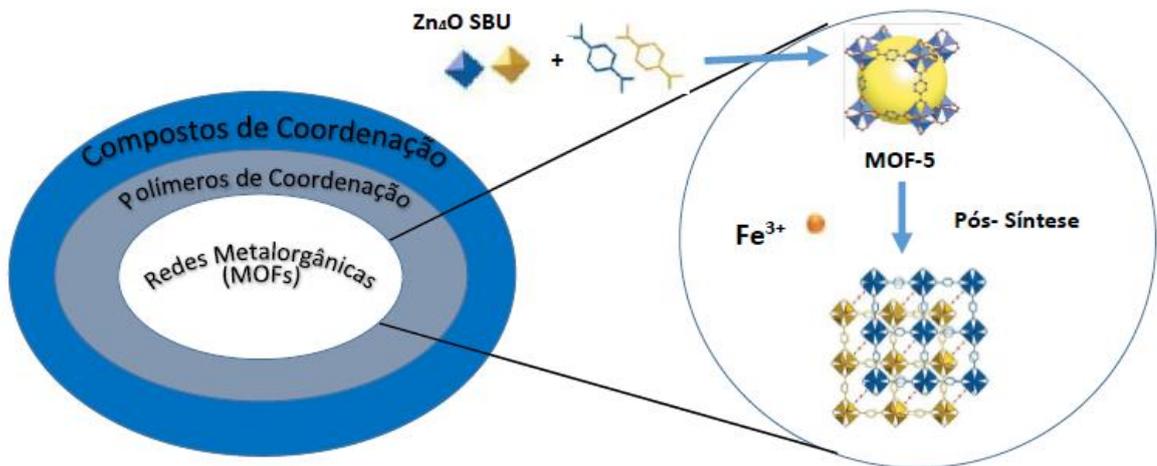
Fonte: (O’KEEFFE e YAGHY, 2012).

O controle preciso das características do espaçador como comprimento, flexibilidade, modos de coordenação e simetria e ainda a utilização de nós com múltiplas geometrias, proporcionam poros com diferentes tamanhos e funcionalidades químicas em suas superfícies internas. A abordagem geral para a síntese desses materiais é geralmente a fabricação de unidades de construção de íons metálicos e ligantes orgânicos politópicos em solventes apropriados em condições hidro (solvo) térmicas.

A pós-síntese é uma abordagem que permite gerar uma série de MOFs de um material

parental ao incorporar funções químicas (VALTCHEV et al., 2013). A substituição de íons metálicos ou a incorporação de íons ou outras moléculas nessas redes, como representado na Figura 5, pode levar a propriedades notáveis (HOLMBERG et al., 2016).

Figura 5 - Sistematização simplificada dos compostos de coordenação mostrando a síntese da MOF-5 e a pós-síntese a partir da MOF-5.

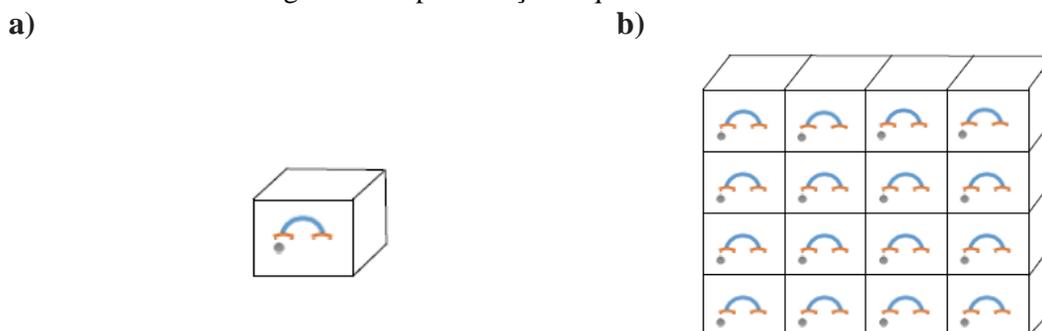


Legenda: À Esquerda: Classificação dos compostos de coordenação e à Direita: síntese da MOF-5 e pós-síntese a partir da MOF-5.

Fonte: Da direita: Elaborada pelo autor, 2019 e da Esquerda: Adaptada de (VALTCHEV, 2013).

As MOFs, materiais cristalinos preparados por auto-montagem com estruturas bem definidas, como exemplificado na Figura 6, podem ser totalmente caracterizadas por técnicas como espectroscopia vibracional e difração de raios X para compreensão da síntese reticular, propriedades e design desses materiais cujos poros ou “vazios moleculares” poderão ser altamente seletivos à inclusão de moléculas e a transformações químicas (EDDAOUDI et al., 2001).

Figura 6 - Representação esquemática de um monocristal.

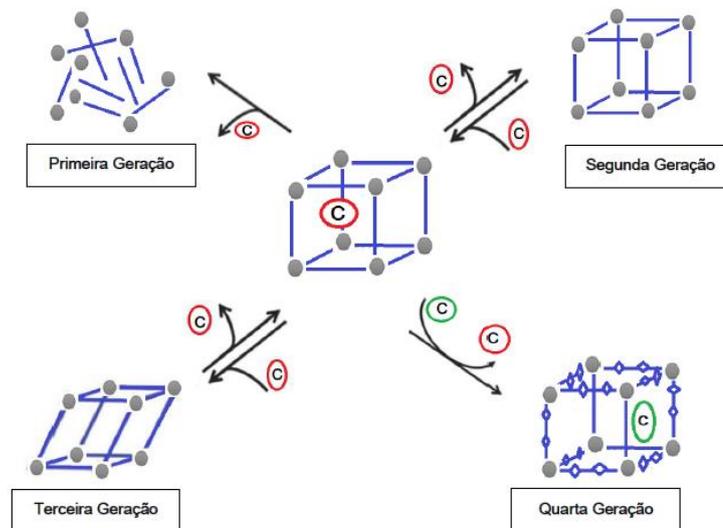


Legenda: a) Cella unitária contendo íons metálicos e ligantes orgânicos, b) Cristal formado a partir do empilhamento das células unitárias.

Fonte: Adaptada de (VAIDHYANATHAN, 2014).

Muitos polímeros de coordenação porosos colapsam com a remoção das moléculas do solvente ou aquecimento (ZHOU; LONG; YAGHI, 2012) e o grande número de estruturas relacionadas permite a sua classificação de acordo com a topologia de suas redes, com diferentes estabilidades, robustez e integridades estruturais em redes de primeira, segunda, terceira e quarta gerações (LIU et al., 2014) como representado na Figura 7

Figura 7 - Gerações de Polímeros de Coordenação Porosos.



Legenda: Representação das diferentes classes de polímeros de coordenação porosos de acordo com suas integridades estruturais em que C representa moléculas convidadas em seus poros.

Fonte: Adaptado de (LIU, 2014).

Enquanto os polímeros de coordenação porosos de primeira geração colapsam quando são removidas moléculas convidadas as demais gerações possuem porosidade permanente, sendo os de terceira geração flexíveis e capazes de responder à troca de moléculas convidadas ou à estímulos externos, enquanto que os polímeros porosos de quarta geração ainda suportam modificações pós-sintéticas como a introdução de funcionalidades aos ligantes orgânicos ou a substituição de moléculas convidadas em seus poros.

As superfícies destas redes variam tipicamente entre 1.000 a 4.000 m².g⁻¹ em área BET (Brunauer-Emmet-Teller) e volumes que podem chegar a 2 cm³/g (HERBST et al., 2014) funcionalmente ajustáveis, podendo aprisionar espécies convidadas (EVANS; SUMBY; DOONAN, 2014) a partir de várias interações supramoleculares principalmente interações hidrofóbicas e ao caráter complementar de forma e tamanho entre suas estruturas que podem ser previstos computacionalmente com grande precisão (HAO, 2015).

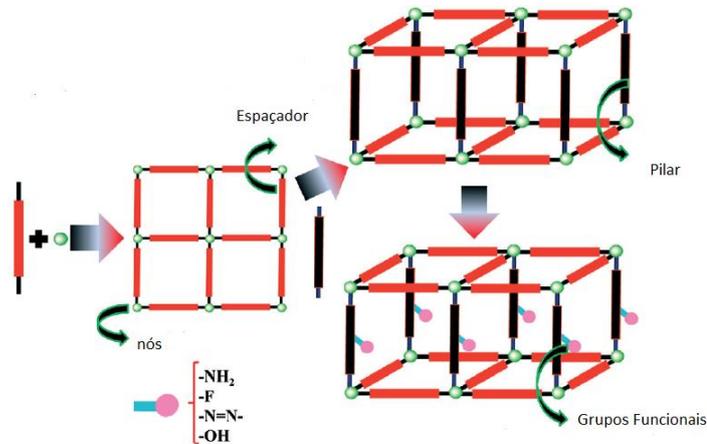
1.4 LIGANTES ORGÂNICOS

A escolha dos ligantes orgânicos para a síntese de polímeros de coordenação se dá pelo tamanho e flexibilidade de suas cadeias, da capacidade de coordenação de diversos modos com os centros metálicos em diferentes geometrias e potenciais aplicações dos polímeros de coordenação obtidos. Ligantes que possuem átomos N- e O- doadores, como policarboxilatos e aminas, em diferentes graus de protonação e carga iônica são muito versáteis para a síntese de novos polímeros de coordenação e outras estruturas supramoleculares por permitirem o empacotamento de cristais e formação de ligações de hidrogênio bem direcionadas. Normalmente os policarboxilatos aromáticos são os ligantes preferidos por gerarem estruturas tridimensionais cujos poros possuem volumes superiores aos de compostos puramente inorgânicos como as zeólitas e passíveis de integrar funcionalidades em suas partes orgânicas (VOLKRINGER et al., 2010a).

De acordo com Haldar e Maji (HALDAR; MAJI, 2013) há várias possibilidades e vantagens na síntese de MOFs com mais de um ligante, como ilustra a Figura 8, em comparação com aquelas sintetizadas com único espaçador, como, sintonizar em maior escala os tamanho e superfícies dos poros, a possibilidade de introdução de diferentes grupos funcionais modificando o ambiente químico desses espaços, a obtenção de estruturas com diferentes flexibilidades, controle racional das dimensões e topologias das redes obtidas e finalmente a possibilidade do controle da interpenetração dessas redes.

Gu e colaboradores (GU et al., 2018) salientam que quando são utilizados mais de um tipo de ligante, que possuem cargas, modos de coordenação e solubilidades distintas nos solventes utilizados, esses competem para coordenação com os centros metálicos na síntese de polímeros de coordenação, o que pode levar a formação de uma mistura de produtos mais simples em vez de compostos contendo ambos os ligantes.

Figura 8 - Construção de um polímero tridimensional poroso baseado em dois diferentes ligantes e a funcionalização de seus poros.



Legenda: Síntese do polímero bidimensional e posterior pilarização em estrutura tridimensional e funcionalização.

Fonte: Adaptado de (HALDAR e MAJI, 2013).

1.5 SÍNTESES DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Embora existam vários métodos, tipicamente a síntese de polímeros de coordenação é realizada através da precipitação do produto a partir de soluções dos precursores. A labilidade das interações entre íons metálicos, classificados como ácidos de Lewis, e os ligantes orgânicos como bases de Lewis, além do lento crescimento desses cristais permitem que defeitos estruturais sejam removidos (KIRCHON et al., 2018). A cinética da cristalização deve ser apropriada para permitir a nucleação e o crescimento da fase desejada (STOCK; BISWAS, 2012). Vários parâmetros como pH, razão molar dos reagentes, temperatura e natureza dos precursores e solventes utilizados são levados em consideração para a síntese e design desses materiais, geralmente sensíveis às variações do meio reacional (HOWARTH et al., 2017) afetando consideravelmente as estruturas poliméricas obtidas.

Entre os solventes mais utilizados estão além da água, álcoois, dialquilformamidas e diaquilsulfóxidos. As moléculas de solvente além de meio reacional, podem controlar a topologia da estrutura resultante, uma vez que podem cocristalizar, atuar como uma molécula hóspede em polímeros porosos ou coordenar-se ao íon metálico (SAHA; MAITY; KONER, 2014).

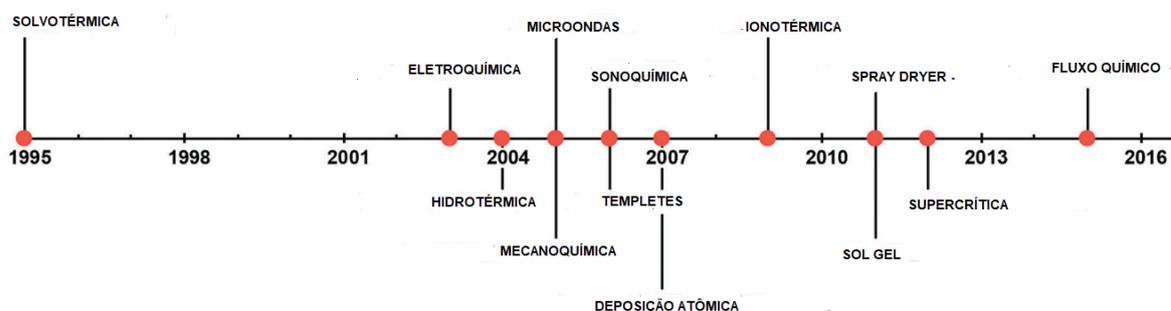
Moléculas que preenchem vazios potenciais ou “templates” podem ser utilizados na síntese desses materiais para evitar a catenação que consiste no entrelaçamento ou na

interpenetração de redes poliméricas, um fenômeno que embora seja controlado, impacta na estrutura, natureza dos poros e aplicações desses polímeros de coordenação (JIANG et al., 2013).

Na síntese por difusão ocorre a dissolução do sal metálico e do ligante orgânico em solventes apropriados e a mistura reacional é mantida num sistema aberto ou parcialmente aberto, à temperatura ambiente. A lenta evaporação dos solventes promove o crescimento de cristais. Apesar de ser um processo lento que pode durar de dias a semanas é muito eficaz para produção de monocristais com dimensões propícias para análises por difração de raios X. Por outro lado na síntese hidro(solvo) térmica, os reagentes solubilizados em água ou outro solvente, geralmente de alto ponto de ebulição, são colocados em recipientes de teflon e esses em autoclaves de estufas onde há o controle e uso de elevadas temperaturas e pressões, sendo um eficiente método para formação de sólidos cristalinos e proporcionando rendimentos consideráveis.

No entanto, apesar do interesse acadêmico que gerou milhares de novas estruturas de redes metalorgânicas, poucas são produzidas em larga escala e usadas em aplicações mundiais sendo as principais razões para isso a falta de estabilidade da maioria das estruturas em relação à temperatura e umidade, o alto custo das matérias primas e, acima de tudo, escalonar industrialmente a síntese e pós-síntese mantendo a qualidade e reprodutibilidade desses produtos. Esses fatores são motivadores para o desenvolvimento de rotas inovadoras e economicamente viáveis para síntese de MOFs como mostra a linha do tempo, Figura 9, das metodologias desenvolvidas nessas últimas décadas (RUBIO-MARTINEZ et al., 2017).

Figura 9 – Linha do tempo das principais metodologias desenvolvidas para a síntese de polímeros de coordenação.



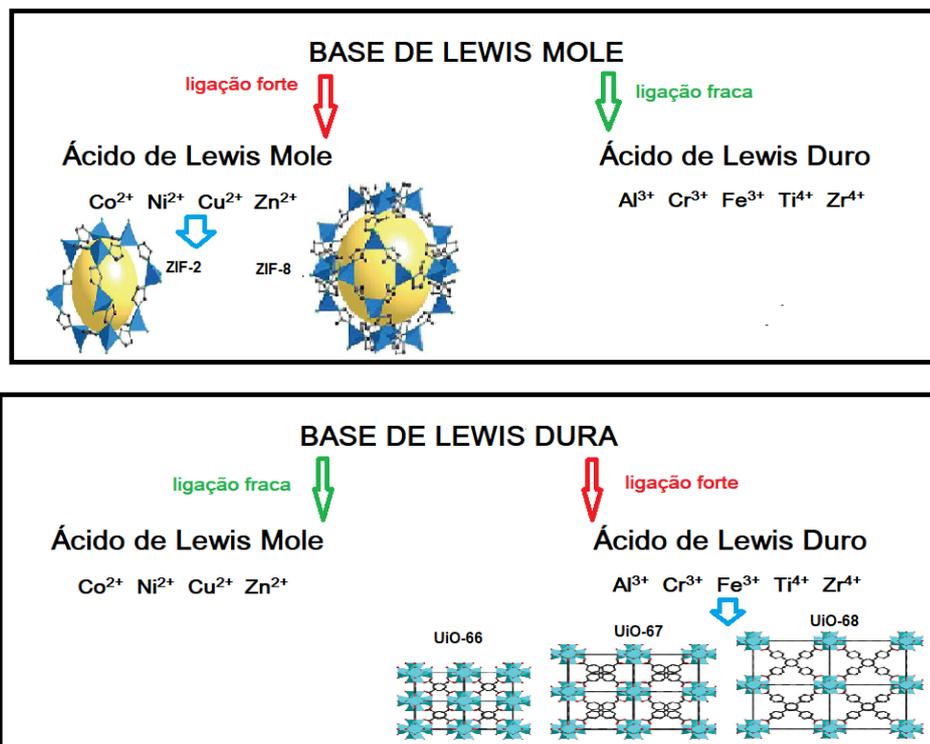
Legenda: Linha do tempo das abordagens sintéticas mais comuns patenteadas para a síntese de MOFs.
Fonte: Adaptada de (RUBIO-MATINEZ, 2017).

A estabilidade química de uma rede metalorgânica é descrita como a capacidade de manter sua estrutura ordenada em certos ambientes. Dependendo da funcionalidade desses

produtos em meios ácidos, básicos ou em soluções que contenham ânions coordenantes aos centros metálicos fatores estruturais como a alta conectividade dos centros metálicos e dos ligantes orgânicos, a rigidez dos ligantes e mesmo a presença de grupos hidrofóbicos nesses ligantes devem prevenir a decomposição desses materiais (YUAN, 2018).

Em consonância com o princípio de Pearson, a estratégia de se combinar ácidos e bases de Lewis moles bem como ácidos e bases de Lewis duros para o favorecimento termodinâmico das ligações coordenadas entre íons metálicos e ligantes orgânicos, muitos polímeros de coordenação porosos estáveis foram obtidos como exemplificado na Figura 10.

Figura 10 - Princípio de Pearson e Design de MOFs estáveis.



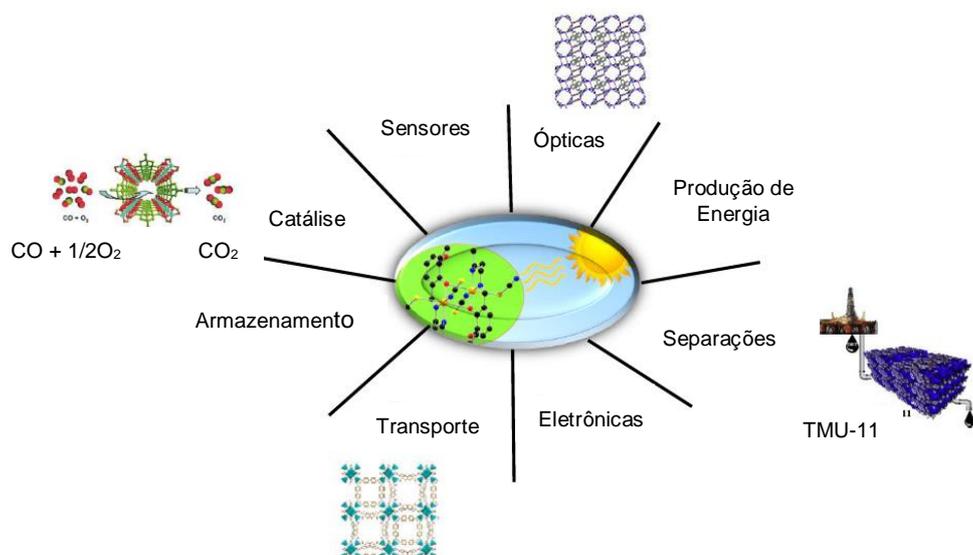
Legenda: Polímeros de coordenação porosos obtidos de acordo com o Princípio de Pearson.
Fonte: Adaptado de (YUAN, 2018).

1.6 APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Além de arquiteturas fascinantes, os polímeros de coordenação têm sido estudados para aplicações em diversos campos, como ilustrado na Figura 11. As aplicações mais estudadas são armazenamento de gases, como metano (WEN et al., 2018), hidrogênio (NIJEM et al., 2010), dióxido de carbono (SETH; SAVITHA; MOORTHY, 2015), cloro e bromo (TULCHINSKY et al., 2017), catálise (HERBST; KHUTIA; JANIAC, 2014), produção de energia (YU, 2017),

separação (BAGHERI; MASOOMI; MORSALI, 2017) e reconhecimento molecular (JIN et al., 2017), transporte de biomoléculas e fármacos (HORCAJADA et al., 2012) além de interessantes propriedades ópticas e eletrônicas (YU et al., 2017) e atraindo assim muita atenção de vários grupos de pesquisas.

Figura 11 – Potenciais aplicações dos polímeros de coordenação.



Legenda: Diversas aplicações dos polímeros de coordenação em destaque a catálise (Cu(mipt)), separação molecular (TMU-11), sensores ($[Zn(\mu_3\text{-pyip})(\text{bimb})\cdot(\text{H}_2\text{O})]_n$) e transporte (BIO-MOF 1).
 Fonte: Adaptado de (KHAN, 2018); (FALCARO, 2014); (HORCAJADA, 2012) e (ZOU, 2007).

2 OBJETIVOS

- Síntese de polímeros de coordenação formados por íons de metais da primeira série de transição, mais especificamente Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , com ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, os ligantes nitrogenados pirazina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina e ácido 4-aminobenzóico.

- Caracterização dos polímeros sintetizados por métodos físicos de análise de suas estruturas e propriedades.

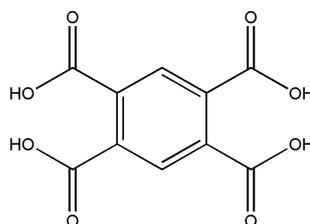
- Simplificação estrutural e estudo topológico das redes poliméricas obtidas.

3 DESENVOLVIMENTO

3.1 ESCOLHA DOS REAGENTES UTILIZADOS NAS SÍNTESES DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

O ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico ou piromelítico (H_4BT), foi escolhido nesse trabalho em todas as sínteses propostas devido a sua grande versatilidade, apesar de ser difícil prever a estrutura dos produtos que poderão ser obtidos por possuir, uma química estrutural muito sensível às condições sintéticas. Como mostra a Figura 12, sua molécula possui quatro grupos carboxílicos cuja desprotonação (parcial ou total), conseguida geralmente utilizando bases inorgânicas ou orgânicas e posterior coordenação com íons metálicos pode propiciar estruturas com dimensionalidade variável. A presença de oito átomos de oxigênio pode viabilizar a formação de ligações de hidrogênio em estruturas supramoleculares.

Figura 12 – Fórmula estrutural plana do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (H_4BT).



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Este ligante apresenta grande simetria molecular, característica útil para formação de cristais, é rígido, possui excelente estabilidade química (CAO et al., 2002) e pode se coordenar a metais de transição em diferentes modos de coordenação como monodentado, bidentado quelato e bidentado em ponte como ilustrado na Figura 13 a-c (ZHONG et al., 2015).

Figura 13 – Principais modos de coordenação dos grupos carboxilatos do ligante H_4BT .

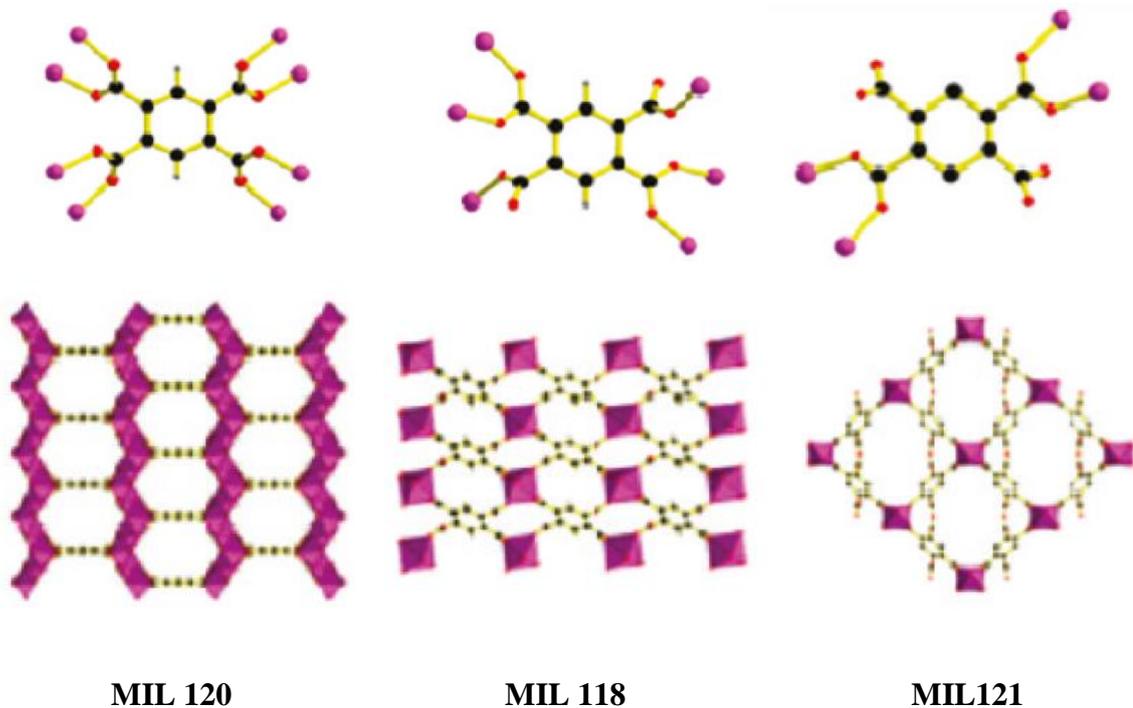


Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Devido ao impedimento estérico, alguns dos grupos carboxílicos podem não estar no plano do anel fenílico após a complexação com íons metálicos e, assim, podem se conectar a esses em diferentes direções (VALTCHEV et al., 2013).

Volkringer e colaboradores (VOLKRINGER et al., 2010) demonstram que o controle do pH é um importante parâmetro relacionado ao número de grupos carboxílicos livres e o número de grupos carboxilatos do ligante aromático H_4BT que são coordenados aos cátions de alumínio na formação de diversas redes metalorgânica, como representado na Figura 14.

Figura 14 – Influência do pH na síntese de redes metalorgânicas com o ligante H_4BT



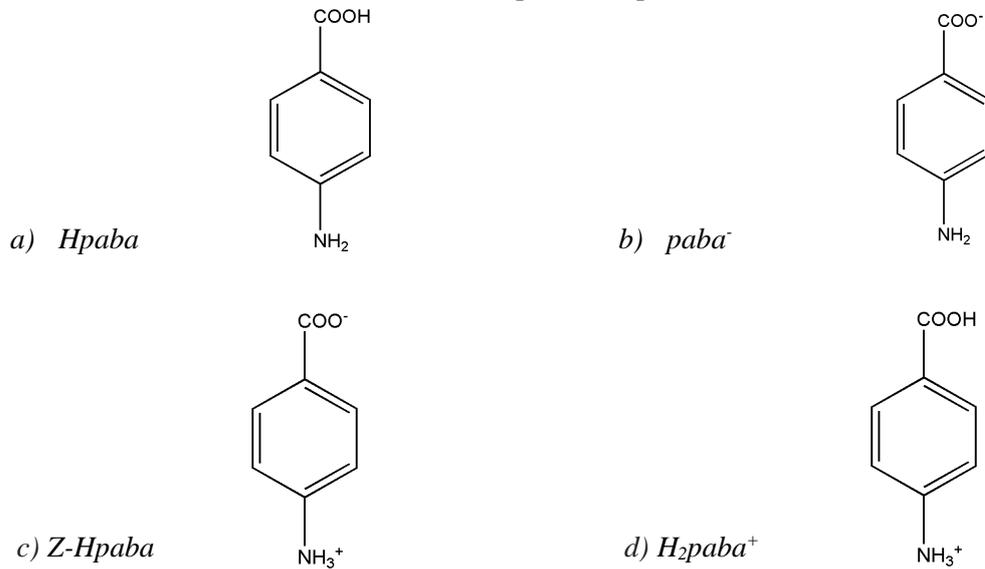
Legenda: octaedros roxos $AlO_4(OH)_2$. As esferas representam: em roxo: íon Al^{3+} , em vermelho: átomos de oxigênio; em preto: átomos de carbono; em branco: átomos de hidrogênio.

Fonte: Adaptado de (VOLKRINGER et al., 2010b)

Smith e colaboradores (SMITH et al., 1997) relatam a síntese de polímeros de coordenação e co-cristais preparados com o ácido 4-aminobenzóico ou ácido para-aminobenzóico (*Hpaba*), um aminoácido aromático de fórmula estrutural plana representada na Figura 15a, potencialmente propenso, através de processos de automontagem, às interações coordenadas em diferentes modos a íons metálicos e outras interações como ligações de hidrogênio com outras moléculas (ATHIMOOLAM; NATARAJAN, 2007), incluindo outros ácidos carboxílicos, bases de Lewis e espécies orgânicas neutras, tanto nas formas ZH-paba,

paba⁻ e H₂paba⁺ como representado na Figuras 15b, 15c e 15d.

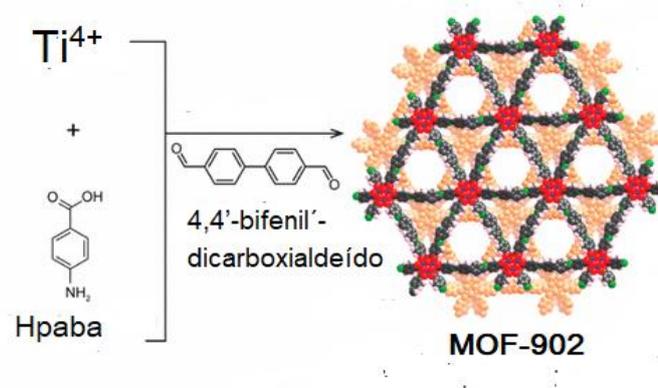
Figura 15 – Fórmula estrutural plana do ácido 4-aminobenzóico (Hpaba), e suas formas ZH-paba, paba⁻ e H₂paba⁺



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Nguyen (NGUYEN, 2017) combinou estratégia sintética de redes metalorgânicas e síntese covalente como mostra a Figura 16, para produzir uma estrutura em camadas bidimensionais com aberturas triangulares empilhadas, baseada em cluster de titânio (IV) e Hpaba, sensível à luz visível denominada MOF-902 com propriedades fotocatalíticas na polimerização de moléculas orgânicas como o estireno.

Figura 16 – Síntese da MOF-902

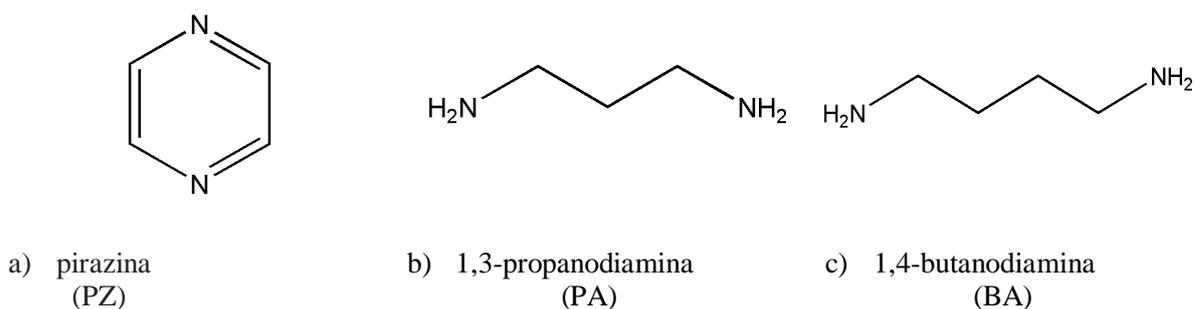


Legenda: As esferas representam: em azul: íon Ti⁴⁺, em vermelho: átomos de oxigênio; em preto: átomos de carbono; em roxo: átomos de hidrogênio; em verde átomos de nitrogênio. Em laranja uma segunda cadeia 2D.

Fonte: Adaptado de (NGUYEN, 2017)

A pirazina (PZ) é uma amina heterocíclica aromática, com dois átomos N-doadores em um anel de seis átomos e de estrutura rígida enquanto as aminas 1,3-propanodiamina (PA) e 1,4-butanodiamina (BA) possuem cadeias alifáticas flexíveis formadas por carbonos com hibridização sp^3 e ligações sigmas que podem girar no espaço de modo que seus átomos assumam posições variadas, como representado na Figura 17.

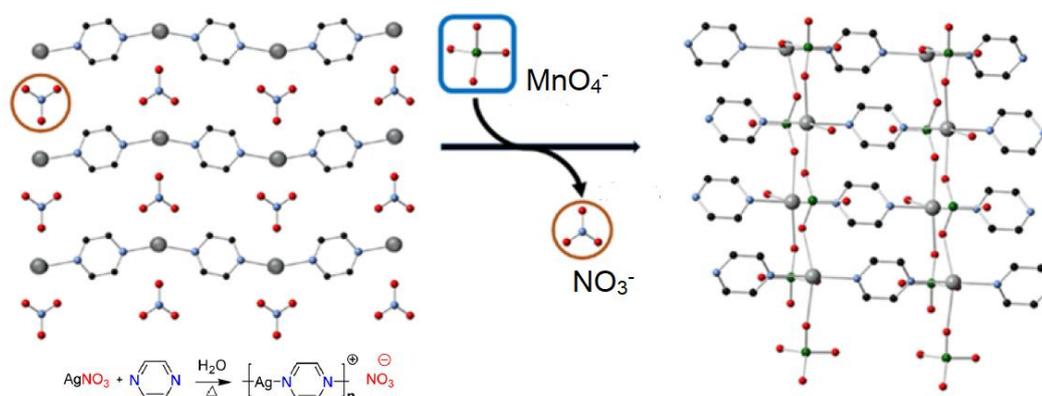
Figura 17 – Fórmulas estruturais planas das aminas: a) heterocíclica, b) e c) alifáticas, utilizadas nas sínteses.



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Na década de 1960 foram relatados os primeiros polímeros de coordenação envolvendo a molécula de pirazina, (SCHMIDT; TRIMBLE, 2007) e hoje muita atenção tem sido dada à polímeros de coordenação utilizando ligantes N-heterocíclicos como descreve Soe e colaboradores (SOE; EHLKE; OLIVER, 2019) o polímero catiônico, unidimensional de prata e pirazina representado na Figura 18 e estudado para troca de oxi – ânions, como o permanganato, em processo de purificação de água.

Figura 18 – Síntese e modificação pós sintética do polímero $[Ag(PZ)]NO_3$



Fonte: Adaptado de (SOE; EHLKE; OLIVER, 2019)

Emerson (EMERSON et al., 2018) relata diferentes abordagens sintéticas nas quais aminas podem ser incorporadas em polímeros de coordenação porosos, funcionalizando tais cavidades com propriedades notáveis como adsorção de várias substâncias.

Foram utilizados nesse trabalho diversos sais como nitratos, acetatos, cloretos e sulfatos de cátions divalentes da primeira série de transição. O tipo de nó metálico define a estrutura dos polímeros de coordenação que podem ser obtidos. Os cátions Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , possuem variadas geometrias de coordenação e podem constituir redes com diferentes topologias ou descrições estruturais quando coordenados aos ligantes que possuem átomos N- e O- doadores. Os contra- íons são necessários para o equilíbrio de cargas dos cátions metálicos (JANIAK, 2003) e desempenham importante papel na síntese, tanto no processo de cristalização quanto na estrutura do produto obtido.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Materiais e métodos

I- Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes utilizados foram adquiridos de fontes comerciais de diversos fabricantes e fornecedores, sendo especificados como de alto grau de pureza.

II- Equipamentos e Métodos Utilizados

Análise Elementar (CHN)

As medidas de análise elementar do percentual de C, H e N foram realizadas utilizando o equipamento TruSpec CHNS-O pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Alfenas, em colaboração com Prof. Dr. Eduardo Tonon.

Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram empregadas utilizando uma faixa de temperatura entre 25 a 600 °C para todos os compostos, com uma taxa de aquecimento de 10 °C / min sob

atmosfera de nitrogênio (N₂). Os experimentos foram realizados em um calorímetro DSC-60 termogravimetria DTG-60, utilizando o software modelo TA-60 WS da marca Shimadzu pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, em colaboração com a Professora Dra Maria Irene Yoshida.

Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

As análises espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro BRUKER ALPHA, na região compreendida do espectro eletromagnético de 4000 a 400 cm⁻¹, com um número médio de 128 varreduras e resolução espectral de 4 cm⁻¹, utilizando como suporte de amostras pastilhas de KBr do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Espectroscopia Vibracional de Espalhamento Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Bruker RFS 100, com laser Nd³⁺/YAG operando com uma linha de excitação de 1064 nm na região do infravermelho próximo, com potência variável para cada amostra, para a faixa de 100 a 3500 cm⁻¹, utilizando um detector CCD refrigerado por N₂ líquido, com razão sinal/ruído de 256 varreduras e resolução espectral de 4 cm⁻¹ e no espectrômetro Raman SENTERRA - Bruker, com excitações em 785, 633 e 532 nm, nas mais variadas faixas espectrais, utilizando um detector CCD, ambos equipamentos pertencentes ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Difração de raios X por Policristal

As medidas de difração por policristais foram realizadas no difratômetro Bruker D8 Advance DaVinci com geometria Bragg-Brentano θ - θ , tubo de cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), filtro de Ni e detector linear LynxEye, 40 kV de potência e 40 mA de corrente. Esse equipamento do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora permite uso de passo angular de 0,0001° e possui forno para aquecimento de amostras até 1400 °C.

Difração de raios X por Monocristal

As medidas de difração de raios X por monocristal foram realizadas em um difratômetro Supernova Agilent, com detector de área CCD ATLAS S2, contendo duas microfones de radiação X (Cu e Mo) e sistema de medidas à baixa temperatura utilizando N₂ líquido e pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora. As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando programas de cristalografia como o Olex2 (DOLOMANOV et al., 2009) como interface e o SHELX-2014 (SHELDRICK, 2015), um programa gratuito, que utiliza os métodos de Patterson (PATTERSON, 1934) e Diretos (LADD; PALME, 2003) para resolução e dos mínimos quadrados para refinamento (ROW; 1983). Para a construção das ilustrações das moléculas foram utilizados os programas ORTEP-3 (FARRUGIA, 1997) e Mercury (MACRAE et al., 2008). A análise topológica dos compostos, bem como a simplificação das redes foram realizadas com o auxílio do pacote de programas Topos 4.0 (TOPOS 4.0, 2012).

3.2.2 Sínteses dos polímeros de coordenação

A metodologia adotada nesse trabalho objetiva a obtenção de monocristais por sínteses hidro/solvotérmica, difusão e mistura lenta e ainda agitação com ou sem aquecimento. Vários parâmetros foram avaliados como pH, temperatura, propriedades de solventes, uso de substâncias para neutralização dos ligantes com grupos funcionais ácidos e principalmente a razão molar dos reagentes. Os produtos $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$, $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ e $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$, foram cristalizados à temperatura ambiente e analisados pelas técnicas de espectroscopia vibracional (Raman e Infravermelho), análise térmica (TG), análise elementar (CHN) e difração de raios X (monocristal e policristal).

3.2.2.1 Síntese solvotérmica do polímero tridimensional $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$

Foi realizada a síntese em única etapa, adicionando-se 0,5 mmol (127,0 mg) do ligante *BT*, 1,0 mmol (140,0 mg) de cloreto de zinco anidro e 0,5 mmol (37,1 mg) do ligante *PA* numa mistura 1:1 (v/v) de água e etanol num recipiente de teflon colocado em estufa a 80 °C por 48 horas. Após o resfriamento à temperatura ambiente, lavou-se os cristais incolores obtidos com etanol.

Rendimento 55 %

3.2.2.2 Síntese solvotérmica do polímero tridimensional $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$

Foi realizada a síntese em única etapa, adicionando-se 0,5 mmol (127,0 mg) do ligante *BT*, 1,5 mmol (436,5 mg) de nitrato de cobalto (II) hexahidratado e 0,5 mmol (37,1 mg) do ligante *PA* numa mistura 1:1 (v/v) de água e etanol num recipiente de teflon colocado em estufa a 100 °C por 48 horas. Após o resfriamento à temperatura ambiente, lavou-se os cristais obtidos de coloração violeta com etanol.

Rendimento 64 %

3.2.2.3- Síntese solvotérmica do polímero bidimensional $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$

Foi realizada a síntese em única etapa, adicionando-se 0,5 mmol (127,0 mg) do ligante *H₄BT*, 1,5 mmol (436,5 mg) de nitrato de cobalto hexahidratado e 0,5 mmol (44,0 mg) do ligante *BA* numa mistura 1:1 (v/v) de água e etanol num recipiente de teflon colocado em estufa a 100 °C por 48 horas. Após o resfriamento à temperatura ambiente, lavou-se os cristais obtidos de coloração rosa com etanol.

Rendimento 62 %

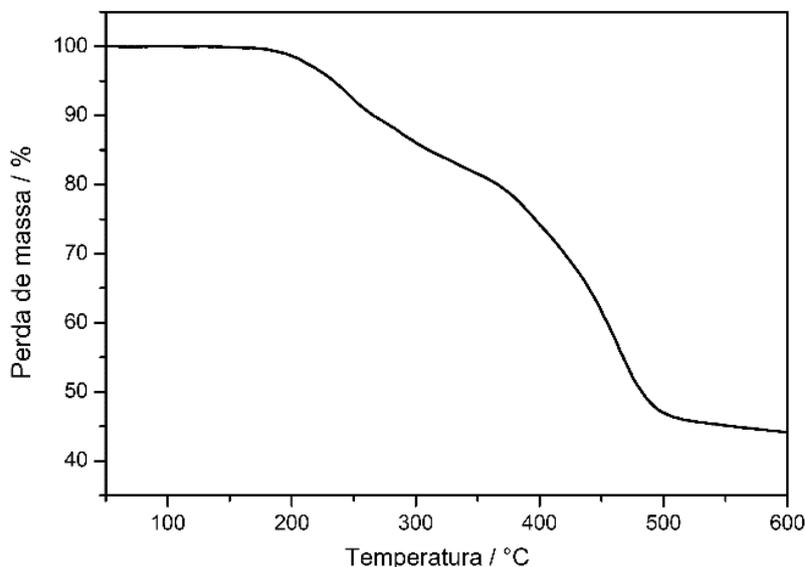
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS $\{(PA)_2[M_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ ($M = Co^{2+}$ e Zn^{2+}).

A análise elementar para o composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ revelou as porcentagens (calculada para a fórmula molecular $C_{36}H_{42}N_4O_{30}Zn_4$ / experimental) % C (33,98 / 33,68); % H (3,32 / 3,57) e % N (4,40 / 4,42) enquanto que para o composto $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ as seguintes porcentagens (calculada para a fórmula molecular $C_{36}H_{42}N_4O_{30}Co_4$ / experimental) % C (38,62 / 39,00); % H (4,79 / 4,00) e % N (6,03 / 6,00) foram obtidas.

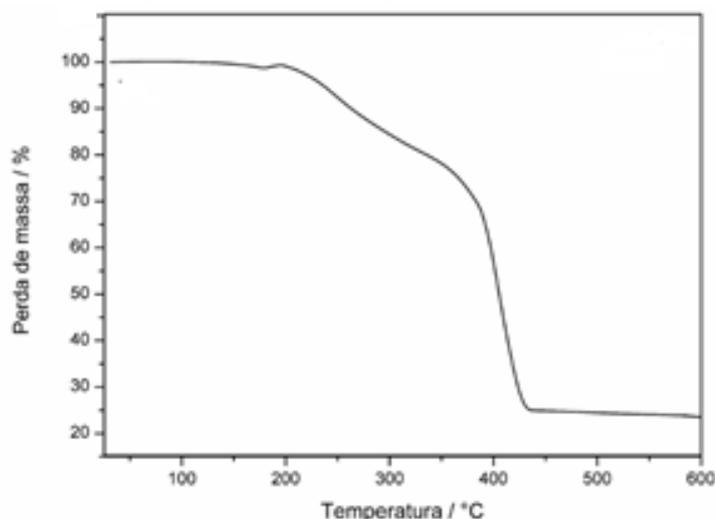
A estabilidade térmica dos produtos foi monitorada pela análise termogravimétrica em fluxo de gás inerte (N_2). Os perfis das curvas TG dos compostos $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ e $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ são apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

Figura 19 - Curva termogravimétrica do composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Figura 20. Curva termogravimétrica do composto $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Comparando-se as curvas TG pode-se observar que os compostos apresentam a primeira perda de massa na faixa de temperatura entre 140 e 315 °C que pode ser atribuída à saída de seis moles de moléculas de água coordenadas e de hidratação e dois moles de moléculas de amina. Para o composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ (Obs.: 21,66 %; Calc.: 20,44 %) e para $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ (Obs.: 17,46 %; Calc.: 20,85 %).

Posteriormente ocorre a termodecomposição do ligante BT^{4-} a partir de 350 °C para o composto de Zn^{2+} e 315 °C para o composto de Co^{2+} , condizente com três mols de fragmentos de BT para o composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ (Obs.: 21,66 %; Calc.: 20,44 %) e para $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ (Obs.: 17,46 %; Calc.: 20,85 %).

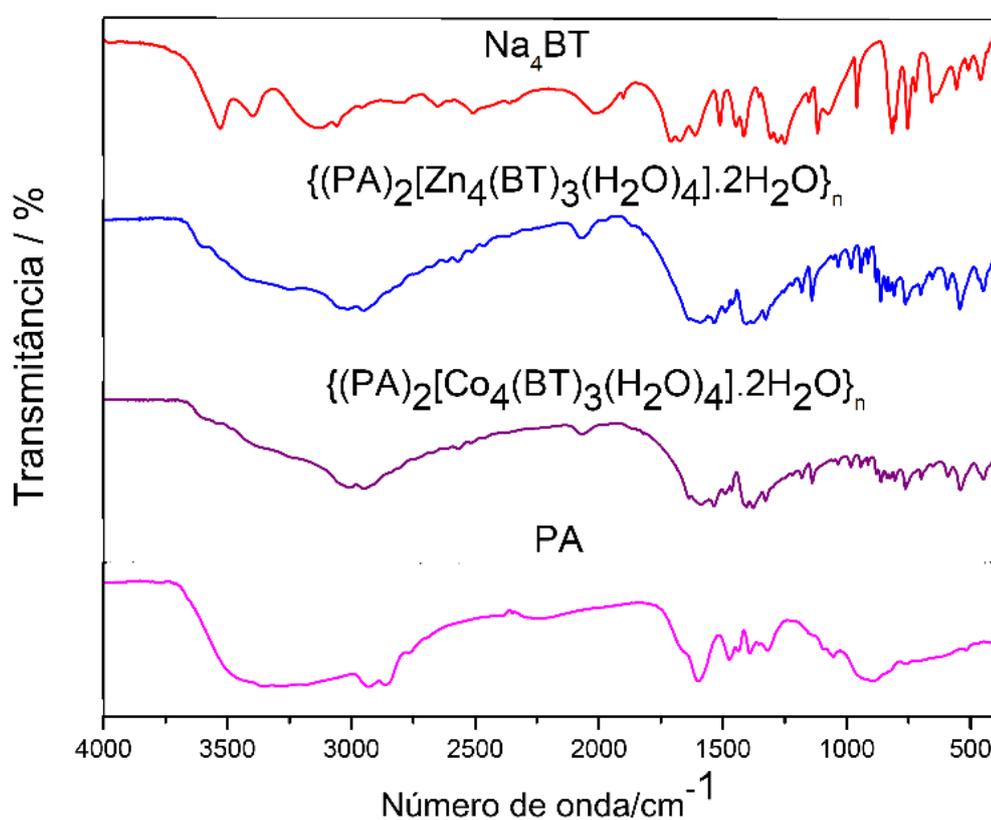
O resíduo final de 43,3 % atribuído à quatro moles de óxido de zinco (II) (calc.: 25,58%) e material carbonizado para o primeiro composto e para o segundo um resíduo de 24,90 % atribuído a quatro mols de óxido de cobalto (II) (calc.: 24,07 %) a 600°C.

Ao representar a estrutura de Lewis de um grupo carboxilato ($-COO^-$) como um híbrido de ressonância, as duas ligações C-O possuem a mesma ordem e mesmo comprimento, assim esses grupos apresentam duas vibrações por estiramento, que são simétrica e a assimétrica e por possuir baixa simetria seus diferentes e variados tipos de coordenação podem ser distinguidos com base no número de vibrações ativas na região do infravermelho. Assim o modo de coordenação do ligante H_4BT ao sítio metálico, quando ocorrer, poderá ser inferido através dos modos de estiramento simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{as}) dos grupos $-COO^-$, geralmente atribuídos a bandas intensas que aparecem em região característica. Nessa classe de compostos, a diferença $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$ em comparação com as espécies iônicas, Na_4BT , é empregada para

determinar o modo de coordenação característico de tais grupos. Assim, técnicas de Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho e de espalhamento Raman foram utilizadas para elucidações estruturais dos produtos obtidos.

Os espectros de absorção no infravermelho da espécie iônica do ligante orgânico utilizado em todas as sínteses, o sal 1,2,4,5-benzenotetracaboxilato de sódio (Na_4BT), do ligante 1,3-propanodiamina e dos produtos $\{(\text{PA})_2[\text{Zn}_4(\text{BT})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ e $\{(\text{PA})_2[\text{Co}_4(\text{BT})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ são observados na Figura 21.

Figura 21- (a) Espectros vibracionais IV dos compostos Na_4BT , $\{(\text{PA})_2[\text{Zn}_4(\text{BT})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{(\text{PA})_2[\text{Co}_4(\text{BT})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ e do ligante PA.



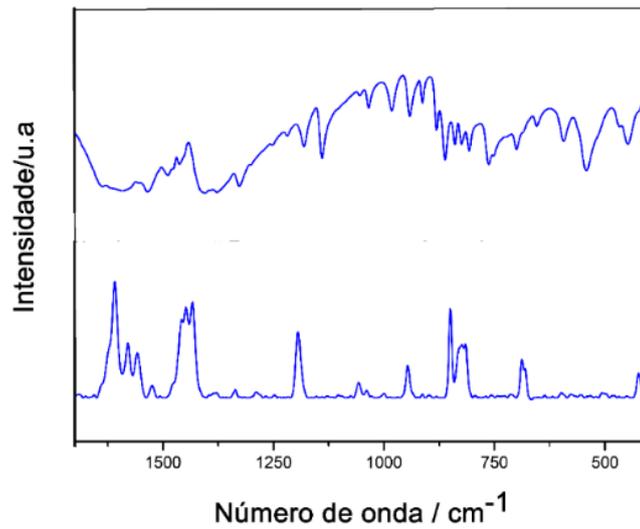
Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Bandas de absorção entre $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ podem ser relacionadas tanto ao ligante H_4BT quanto ao ligante PA, assim os principais modos que podem inferir a respeito da coordenação de ambos os ligantes ao sítio metálico aparecem na mesma região dificultando as atribuições.

As Figuras 22 e 23 mostram que os espectros de espalhamento Raman estão de acordo com os espectros vibracionais de infravermelho dos compostos de Zn^{2+} e de Co^{2+}

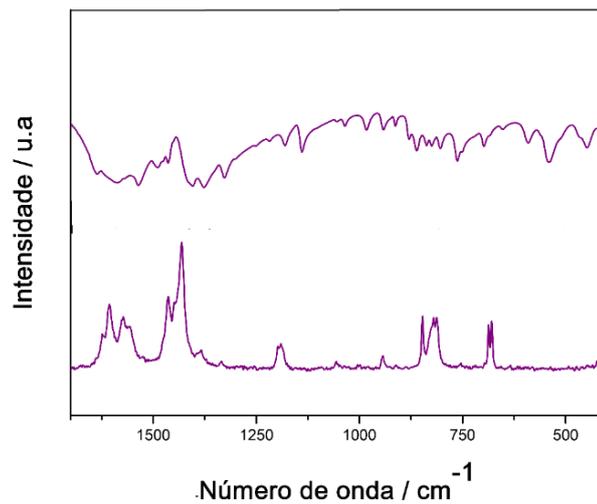
respectivamente, exibindo bandas similares na região de 1700-1400 cm^{-1} sendo os principais modos vibracionais e suas respectivas atribuições descritos na Tabela 1.

Figura 22- Espectros vibracionais Raman / IV comparativo do composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Figura 23 – Espectros vibracionais Raman/IV comparativo para o composto $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Tabela 1 - Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para os compostos $\{(PA)_2[M_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ em que $M = Zn^{2+}$ e Co^{2+} e seus respectivos ligantes em cm^{-1} .

Atribuições (cm-1)	Na4BT	PA	M = Zn ²⁺	M = Co ²⁺
v _{as} COO	1618	-----	1634,1585	1631,1588
v _s COO	1406	-----	1405,1371	1407,1376
vOH	-----	-----	3560	3550
vCH	-----	2928, 2853	3017, 2924	3008,2932
v _{as} NH ₂	-----	3350	-----	-----
v _s NH ₂	-----	3303	-----	-----
δNH ₂	-----	1615	-----	-----
v _{as} NH ₃ ⁺	-----	-----	3342	3338
v _s NH ₃ ⁺	-----	-----	3258	3257
δ NH ₃ ⁺	-----	-----	1595	1593
vZn –O*	-----	-----	424	-----
vCo –O*	-----	-----	-----	361

Legenda: * banda referente ao espectro Raman.

Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

No espectro de absorção IV do sal Na₄BT são atribuídos aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos, respectivamente, os números de onda 1618 e 1406 cm^{-1} sendo o valor de $\Delta\nu$ ($v_{as} - v_s$) igual a 212 cm^{-1} enquanto nos produtos obtidos podem ser calculados diferentes valores de $\Delta\nu$: 263, 229, 214 e 180 cm^{-1} para o composto de Zn^{2+} e 255, 224, 212 e 181 cm^{-1} para o composto de Co^{2+} sugere que os grupos carboxilatos do ligante H₄BT estão coordenados ao centro metálico em diferentes modos de coordenação, sendo eles monodentado, bidentado em ponte e bidentado quelato. No espectro Raman dos produtos os valores para os estiramentos $vZn - O$ e $vCo - O$ são, respectivamente, 424 e 361 cm^{-1} .

Dois bandas em 3350 e em 3303 cm^{-1} são atribuídas respectivamente aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação N-H do grupo $-NH_2$ sendo observadas no espectro de infravermelho da amina primária PA. A deformação angular da ligação N-H é atribuída ao número de onda 1615 cm^{-1} . Nos produtos obtidos observa-se o deslocamento dessas bandas para menores números de onda.

As bandas na faixa de absorção ente 1220 a 700 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento no plano e fora do plano de ligações C – H do anel fenílico presente na estrutura do ligante, que se mantém após a coordenação com os íons metálicos.

A difração de raios X por monocristal é considerada a técnica definitiva para determinação estrutural de materiais cristalinos e tem se tornado prontamente acessível e com melhorias instrumentais significativas, de forma que o sucesso das medidas depende quase inteiramente da qualidade do monocristal. Como o crescimento dos cristais de polímeros de coordenação ocorre durante a síntese, as condições devem ser otimizadas a fim de melhorar o tamanho e qualidade dos cristais, considerando que pequenas variações sintéticas podem resultar no aparecimento de outras fases cristalinas (GÁNDARA; BENNETT, 2014).

Os dados cristalográficos e os parâmetros estatísticos de refinamento dos produtos $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$, e $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ mostrados na Tabela 2 revelaram que são isoestruturais e se cristalizaram no sistema monoclinico e grupo espacial C2/m, sendo verificado também que possuem estruturas inéditas, mediante a busca em bancos de dados cristalográficos.

Tabela 2 - Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos de refinamento para os compostos $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$, $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.

	$\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$	$\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$
Fórmula empírica	$C_{36}H_{42}N_4O_{30}Zn_4$	$C_{36}H_{42}N_4O_{30}Co_4$
Massa molar / g mol ⁻¹	1272,20	1246,45
T / K	293(2)	294
Comprimento de onda / Å	0,71073 MoK α	0,71073 MoK α
Sistema cristalino	Monoclinico	Monoclinico
Grupo espacial	C2/m	C2/m
a / Å	15,9519(3)	15,8911(4)
b / Å	16,7432(3)	16,7830(4)
c / Å	8,0119(1)	7,9905(2)
β	92,848(2)	92,942(2)
V / Å ³	2137,22(6)	2128,24(9)
Z	2	2
Reflexões medidas / únicas	21218/2001	20633/1997
R _{int}	0,025	0,035
^a R[F ² > 2 σ (F ²)]	0,020	0,025
^b wR(F ²)	0,054	0,062
^c (GOF) sobre F ²	1,08	1,07
$\Delta\rho_{max}$ (e.Å ⁻³) / $\Delta\rho_{min}$ (e.Å ⁻³)	0,33/-0,31	0,52/-0,37

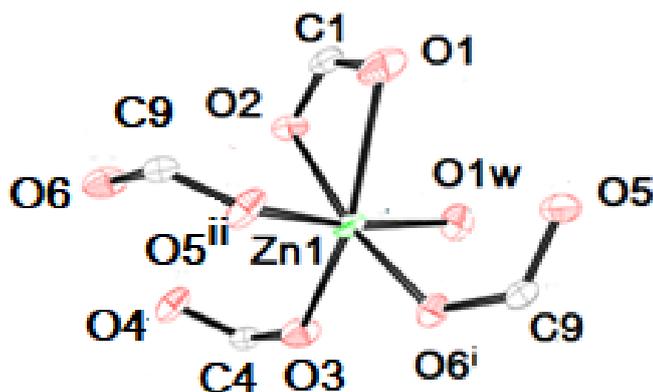
$${}^a R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, {}^b R_w = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}, {}^c S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$$

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

Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

O ambiente de coordenação em torno dos cátions Zn^{2+} é retratado na Figura 24, tais íons estão coordenados a um átomo de oxigênio de uma molécula de água (O1W) e a outros cinco átomos de oxigênio de grupos carboxilatos do ligante BT^{4-} (O1, O2, O3, O6ⁱ e O5ⁱⁱ).

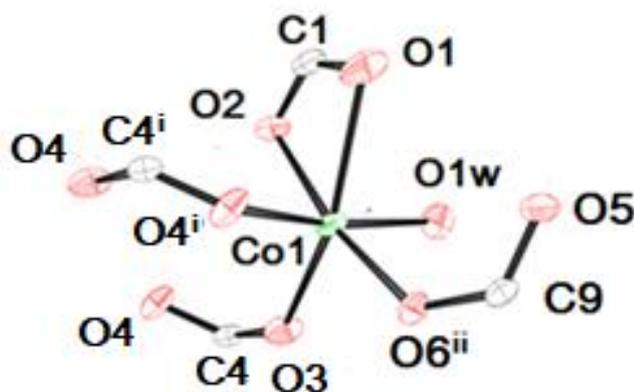
Figura 24 - Esfera de coordenação do íon Zn1 do polímero $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.



Legenda: (a) Diagrama ortep apresentando a esfera de coordenação do íon Zn1 no composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ (os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização). Código de simetria: (i) $x, y, z-1$; (ii) $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$
Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

De maneira semelhante o cátion Co^{2+} encontra-se também coordenado a cinco átomos de oxigênio de grupos carboxilatos (O1, O2, O3, O4ⁱ O6ⁱⁱ) de três ânions distintos do ligante BT^{4-} e ao átomo O13 de uma molécula de água como mostra a Figura 25.

Figura 25 – Esfera de coordenação do íon Co1 no polímero $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.



Legenda: Diagrama ortep apresentando a esfera de coordenação do íon Co1 no composto $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ (os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização). Código de simetria: (i) $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$; (ii) $x, y, z-1$
Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

As Tabelas 3 e 4 apresentam as principais distâncias e ângulos de ligação dos compostos $\{(PA)_2[M_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ permitindo verificar que os centros metálicos de Zn^{2+} e Co^{2+} possuem geometrias octaédricas distorcidas como representados pelos poliedros na Figura 26.

Tabela 3 - Distâncias e ângulos de ligação para o composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.

Comprimentos de ligação / Å			
Zn1-O6 ⁱ	2,0095(14)	Zn1-O1w	2,1704(16)
Zn1-O5 ⁱⁱ	2,0831(14)	Zn1-O1	2,1419(15)
Zn1-O3	2,0125(13)	Zn1-O2	2,3097(17)
Ângulos de ligação / °			
O6 ⁱ -Zn1-O5 ⁱ	101,16(6)	O3-Zn1-O5 ⁱⁱ	89,04(6)
O6 ⁱ -Zn1-O3	91,81(6)	O3-Zn1-O1w	89,57(6)
O6 ⁱ -Zn1-O1w	88,99(7)	O3-Zn1-O1	169,47(6)
O6 ⁱ -Zn1-O1	97,19(6)	O3-Zn1-O2	115,50(6)
O6 ⁱ -Zn1-O2	155,85(6)	O1w-Zn1-O2	85,12(6)
O5 ⁱⁱ -Zn1-O1w	169,80(6)	O1-Zn1-O1w	85,15(5)
O5 ⁱⁱ -Zn1-O1	94,53(6)	O1-Zn1-O2	59,01(4)
O5 ⁱⁱ -Zn1-O2	85,99(6)		

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

Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

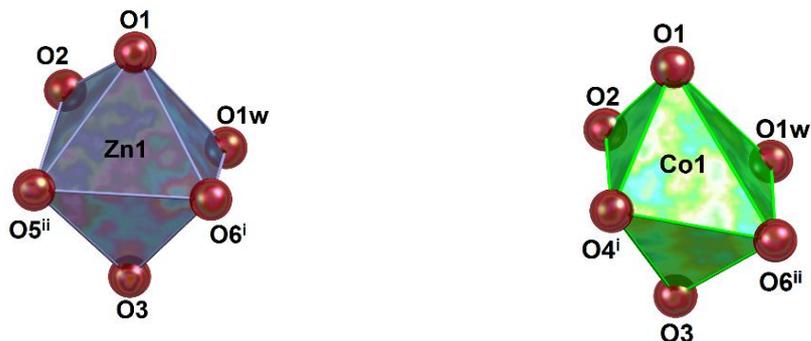
Tabela 4 - Distâncias e ângulos de ligação para o composto $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.

Comprimentos de ligação / Å			
Co1-O4 ⁱ	2,0714(15)	Co1-O1w	2,1348(16)
Co1-O6 ⁱⁱ	2,0477(14)	Co1-O2	2,1379(15)
Co1-O3	2,0365(15)	Co1-O1	2,2407(16)
Ângulos de ligação / °			
O4 ⁱ -Co1-O1w	172,17(7)	O3-Co1-O6 ⁱ	89,26(6)
O4 ⁱ -Co1-O2	96,61(6)	O3-Co1-O1w	88,36(7)
O4 ⁱ -Co1-O1	86,26(6)	O3-Co1-O2	97,59(6)
O6 ⁱⁱ -Co1-O4 ⁱ	89,46(6)	O3-Co1-O1	157,80(6)
O6 ⁱⁱ -Co1-O1w	89,58(6)	O1w-Co1-O2	86,36(7)
O6 ⁱⁱ -Co1-O2	171,92(6)	O1w-Co1-O1	86,92(7)
O6 ⁱⁱ -Co1-O1	112,37(6)	O2-Co1-O1	60,47(6)
O3-Co1-O4 ⁱ	99,40(7)		

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

Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

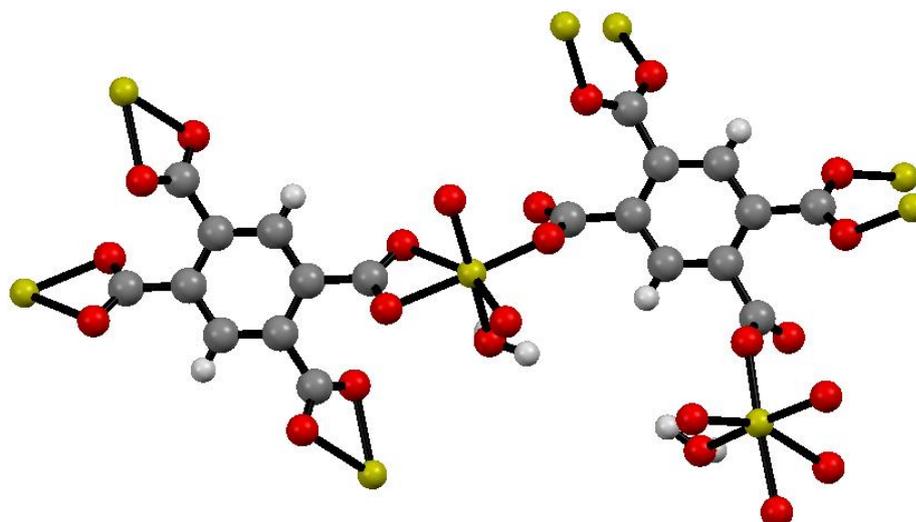
Figura 26 – Poliedros de Coordenação dos íons Zn^{2+} e Co^{2+} nos compostos $\{(PA)_2[M_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

O ligante H_4BT encontra-se totalmente desprotonado na forma de BT^{4-} , e com grupos carboxilatos coordenados aos centros metálicos de Zn^{2+} e Co^{2+} na forma monodentada e bidentada, em ponte entre dois íons metálicos ou formando anéis quelatos de quatro membros como previsto pela técnica de espectroscopia vibracional e que pode ser observado no fragmento de sua estrutura polimérica representado na Figura 27 além de estender a rede de coordenação aniônica estabilizada por cátions 1,3-propilenodiamônio, em três dimensões, como observado na Figura 28.

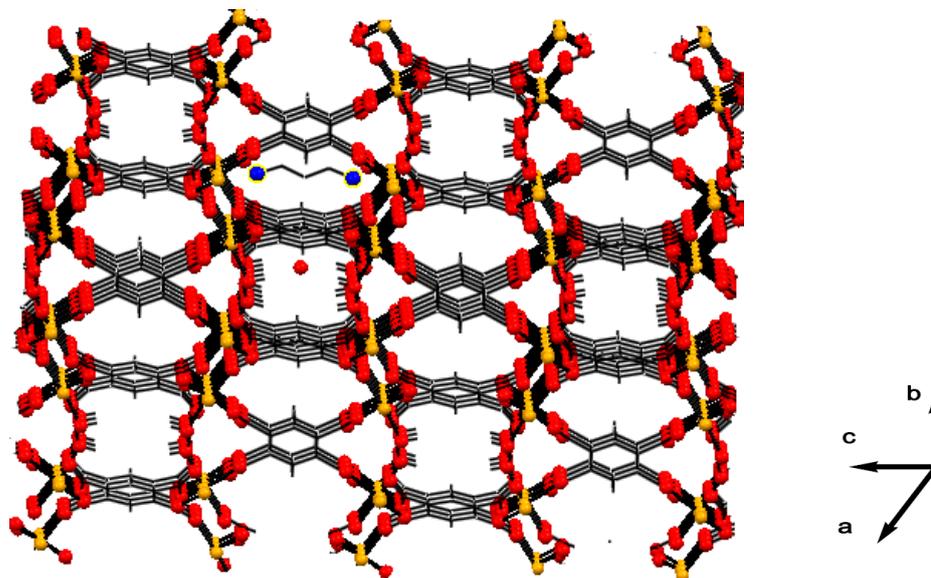
Figura 27 - Representação de fragmento da estrutura polimérica dos compostos $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ e $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.



Legenda: As esferas representam: em amarelo: íon Zn^{2+} e íon Co^{2+} dos respectivos compostos, em vermelho: átomos de oxigênio de grupos carboxilatos; em cinza: átomos de carbono; em branco: átomos de hidrogênio.

Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Figura 28 - Estrutura cristalina tridimensional dos compostos $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ e $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.



Legenda: (a) Perspectiva ao longo do plano bc , os átomos de hidrogênio das moléculas nas cavidades foram omitidos para melhor visualização, as esferas em amarelo simbolizam os centros metálicos de Zn^{2+} ou Co^{2+} , em cinza átomos de carbono, azul nitrogênio e vermelho oxigênio.

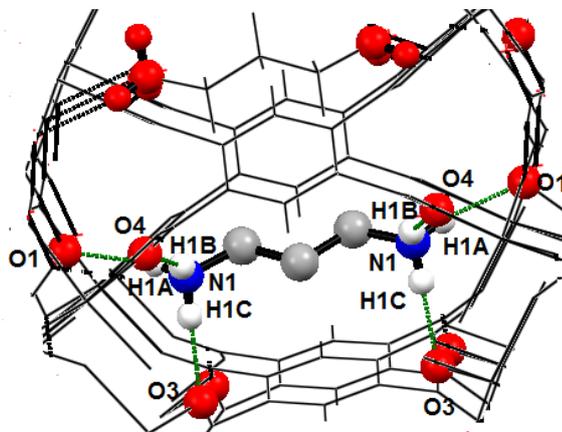
Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Em geral uma ligação de hidrogênio $D-H\cdots A$ representa uma interação intra ou intermolecular relativamente fraca na qual o átomo de hidrogênio com carga parcial positiva está ligado covalentemente ao átomo D doador de prótons e é atraído por cargas negativas do átomo receptor de elétrons A . Tipicamente A e D são átomos de elementos eletronegativos como oxigênio ou nitrogênio. Quando a ligação de hidrogênio é formada, a distância $D\cdots A$ é menor que a soma dos raios de van der Waals dos átomos individuais.

Nos dois compostos são formadas fracas ligações de hidrogênio (FREEDMAN, 1961), em que átomos de nitrogênio do cátion PA^{2+} ($R-NH_3^+$) são doadores de prótons enquanto átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos do ligante BT^{4-} atuam como receptores de prótons.

Como observado nas Figuras 29 e 30 nas quais forma-se um arranjo supramolecular que contribui para estabilização das estruturas tridimensionais desses, cujas as distâncias médias $N\cdots O$ são respectivamente 2,838 Å e 2,832 Å para os compostos $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ e $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$, como mostradas nas Tabelas 5 e 6, com os ângulos das interações entre os átomos envolvidos nessas ligações.

Figura 29– Principais Ligações de Hidrogênio presentes no composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.



Legenda: Ligações de hidrogênio em verde. As esferas em cinza representam átomos de carbono, azul nitrogênio, vermelho oxigênio e branco hidrogênio.

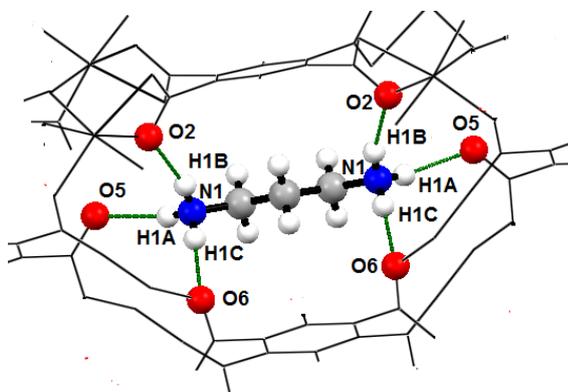
Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Tabela 5 - Distâncias e ângulos de ligações de hidrogênio para o composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.

D-H...R	$d(H\cdots R) / \text{Å}$	$d(D\cdots R) / \text{Å}$	$\angle(DHR) / ^\circ$
N1-H1A...O1	1,997(2)	2,856 (2)	152,9 (2)
N1-H1B...O4	1,995(2)	2,856 (2)	161,8(2)
N1-H1C...O3	1,914(1)	2,803 (2)	174,3(2)

Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Figura 30– Principais Ligações de Hidrogênio presentes no composto $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.



Legenda: Ligações de hidrogênio em verde. As esferas em cinza representam átomos de carbono, azul nitrogênio, vermelho oxigênio e branco hidrogênio.

Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Tabela 6 - Distâncias e ângulos de ligações de hidrogênio para o composto $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.

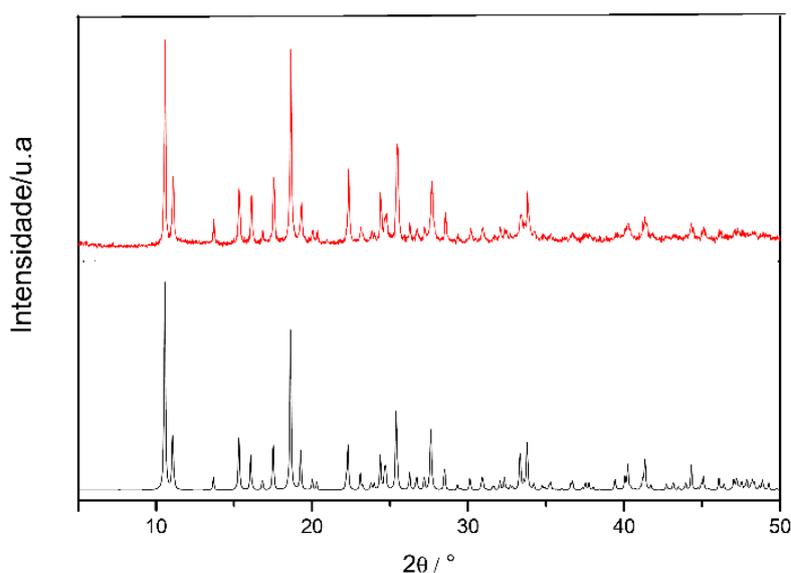
D-H...R	$d(H...R) / \text{Å}$	$d(D...R) / \text{Å}$	$\angle(DHR) / ^\circ$
N1-H1A...O5	2,013(2)	2,873 (3)	153,5 (1)
N1-H1B...O2	1,980(1)	2,841 (2)	162,2(1)
N1-H1C...O6	1,894(2)	2,782 (2)	174,9(1)

Legenda: **D** = doador; **R** = receptor e **H** = hidrogênio

Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

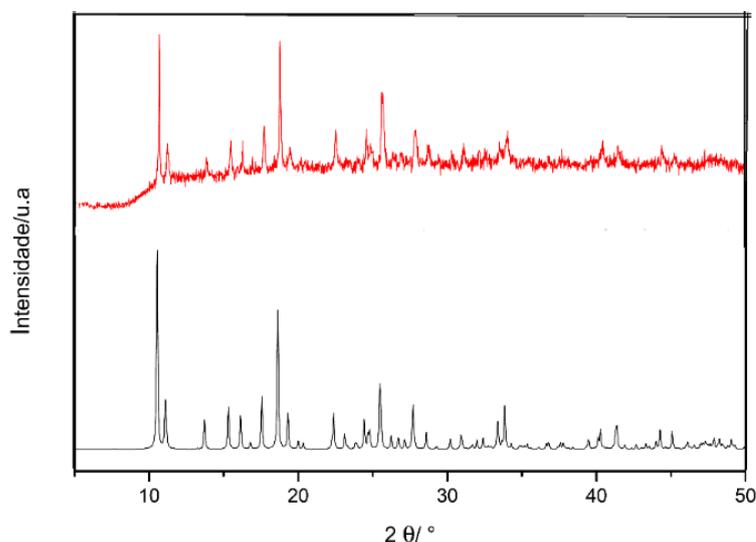
Quando o crescimento de monocristais não for possível, a solução estrutural pode ser realizada a partir de dados da difração de raios X por policristais, embora seja um processo muito complexo e desafiador. Como os produtos foram obtidos na forma de monocristais pôde-se comparar o perfil de difração de raios X de policristais experimental (em vermelho) e o difratograma simulado a partir de medidas de difração de raios por de monocristal (em preto) para o composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$, na Figura 31, e $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$ na Figura 32. Observa-se pelo perfil dos difratogramas e posição dos picos que indexam as faces desse sistemas, que de fato a amostra de monocristal é representativa de toda a amostra não observando a presença de outras fases.

Figura 31 - Difratogramas de policristal experimental (vermelho) e simulado (preto) do composto $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4].2H_2O\}_n$.



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

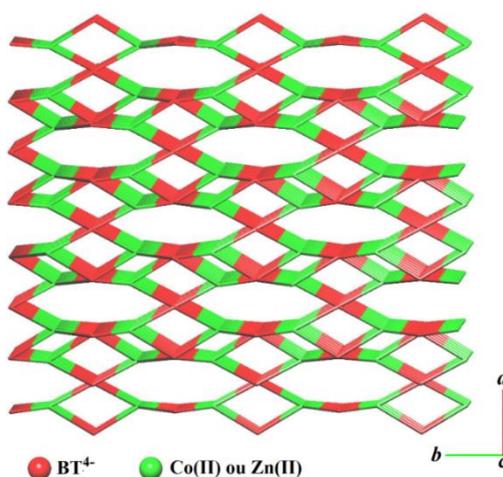
Figura 32 - Difratomogramas de polícristal experimental (vermelho) e simulado (preto) do composto $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O\}_n$.



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Como os produtos obtidos para esse sistema são polímeros de coordenação tridimensionais pode-se calcular suas topologias estruturais, particularmente útil à simplificação, compreensão, comparação e previsão de suas estruturas. A topologia da rede fundamental simplificada, dos compostos $\{(PA)_2[M_4(BT)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O\}_n$ mostrada na Figura 33, mostra que trata-se de uma rede 4,4,6-conectada na representação em modo padrão, com estequiometria $(4-c)(4-c)_4(6-c)_2$ e 3-nodal.

Figura 33– Representação em modo padrão da rede polimérica para os compostos $\{(PA)_2[M_4(BT)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O\}_n$ ao longo do plano ab .



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

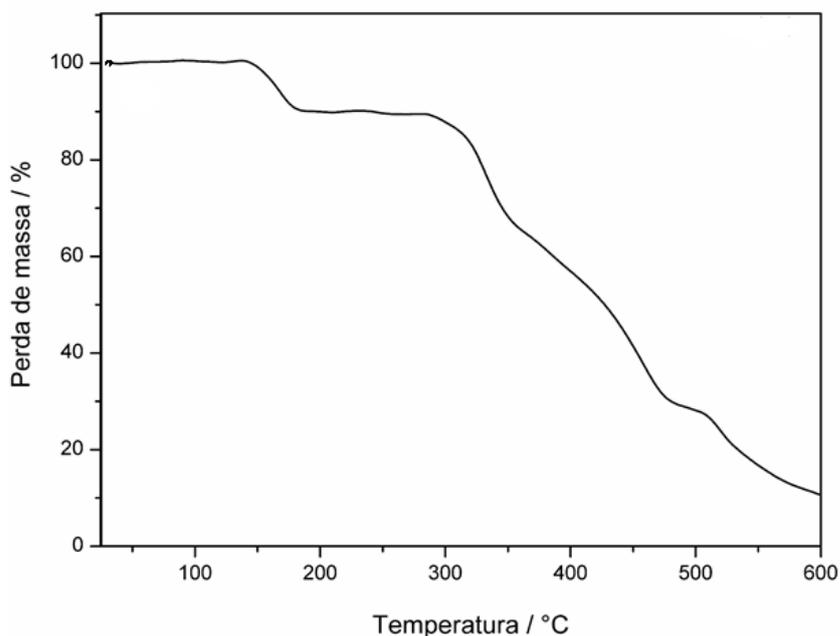
O símbolo de ponto para a rede é $(4^2 \cdot 8^4)(4^4 \cdot 6^2)_4(4^7 \cdot 6^6 \cdot 8^2)_2$. Essa rede é tridimensional, trinodal (4,4,6-conectada) do tipo **fsy**.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$

A análise elementar para o composto revelou as porcentagens (calculada para a fórmula molecular $C_{14}H_{20}CoN_2O_{10}$ / experimental) % C (34,6 / 32,0); % H (3,3 / 4,0) e % N (4,6 / 5,0).

O perfil da curva termogravimétrica na Figura 34, obtida para o composto $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$ em atmosfera de nitrogênio mostra a primeira perda de massa na faixa de 40 a 190 °C equivalente a 9,83 % da massa inicial do produto atribuída à dois moles de molécula de água coordenadas ao metal (Calc.: 8,28 %), posteriormente na faixa de 190 a 370 °C ocorre uma segunda perda de massa de aproximadamente 26,78 % atribuída à um mol da molécula de amina BA (Calc.: 20,68 %). A terceira e quarta perdas de massa (Exp.: 52,69%) estão relacionadas a termodecomposição do ligante H_4BT (Calc.:53,83%). O resíduo final equivalente a 10,70% a 600 °C pode ser atribuído à um mol de óxido de cobalto (Calc.:17,21 %).

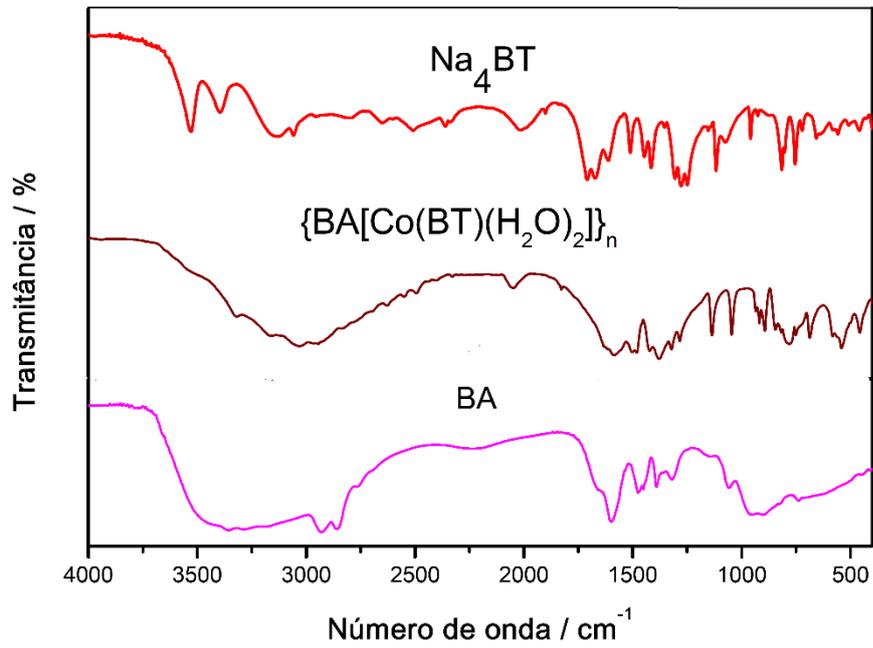
Figura 34 - Curva termogravimétrica do composto $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$.



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

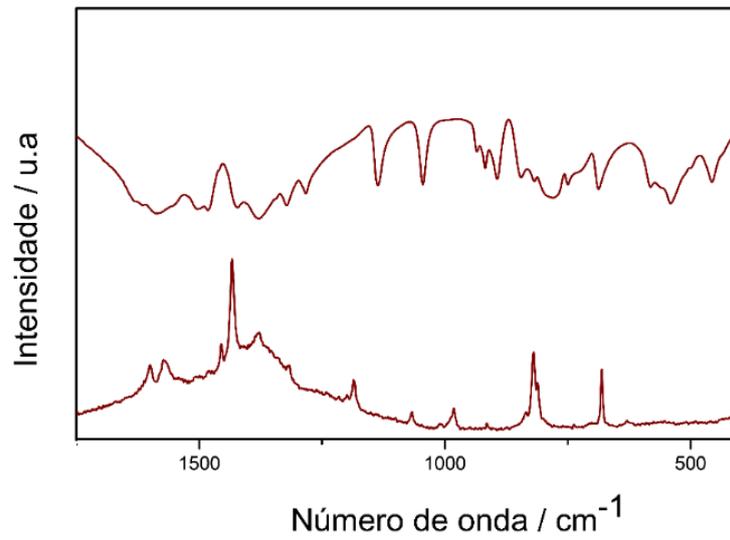
A partir da análise dos espectros na região do infravermelho (IV) dos ligantes precursores e do produto $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$ na Figura 35 e de espalhamento Raman e IV representados na Figura 36 foi realizada uma tentativa de atribuição das principais bandas referentes aos modos de vibração como pode ser visto na Tabela 7.

Figura 35 - Espectros vibracionais IV dos compostos Na_4BT , $\{\text{BA}[\text{Co}(\text{BT})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ e BA.



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Figura 36 - Espectro IV/Raman comparativo para o composto $\{\text{BA}[\text{Co}(\text{BT})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Tabela 7 - Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para o composto $\{\text{BA}[\text{Co}(\text{BT})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ e seus respectivos ligantes em cm^{-1} .

Atribuições (cm^{-1})	Na_4BT	BA	$\{\text{BA}[\text{Co}(\text{BT})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$
$\nu_{\text{as}}\text{COO}$	1618	-----	1626
$\nu_{\text{s}}\text{COO}$	1406	-----	1376
νOH	-----	-----	3530
νCH_2	-----	2925,2840	2922,2833
$\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$	-----	3358	-----
$\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$	-----	3277	-----
δNH_2	-----	1601	-----
$\nu_{\text{as}}\text{NH}_3^+$	-----	-----	3408
$\nu_{\text{s}}\text{NH}_3^+$	-----	-----	3301
δNH_3^+	-----	-----	1585
$\nu\text{Co}-\text{O}^*$	-----	-----	374

Legenda: * banda referente ao espectro Raman.

Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

No espectro de absorção na região do infravermelho são observadas duas bandas fortes: em 1626 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico dos grupos carboxilatos e em 1376 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico destes grupos. Esses valores são respectivamente deslocados para maiores e menores números de onda quando comparados aos estiramentos correspondentes ao sal Na_4BT inferindo a possível coordenação dos grupos carboxilatos ao centro metálico de Co^{2+} , fato confirmado pelo seu espectro Raman que mostra uma banda fraca em 374 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação $\text{Co}-\text{O}$. O valor de $\Delta\nu$ calculado para o composto é igual a 250 cm^{-1} e comparado ao do sal (212 cm^{-1}) indica que os grupos carboxilatos estão coordenados ao centro metálico no modo monodentado. Bandas atribuídas às vibrações de estiramento no plano e fora do plano das ligações $\text{C}-\text{H}$ do anel fenílico na faixa de 1250 a 750 cm^{-1} são observadas nos espectros do sal do ligante BT^{4-} e do produto $\{\text{BA}[\text{Co}(\text{BT})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.

Ao comparar os espectros da diamina primária (BA) utilizada na síntese e do produto obtido, observam-se que as bandas de estiramento assimétrico e simétrico do grupo $-\text{NH}_2$ deslocam-se para maiores números de onda, respectivamente de 3352 cm^{-1} para 3408 cm^{-1} e de 3277 cm^{-1} para 3301 cm^{-1} . Nos espectros também são observadas bandas de estiramento dos

grupos $-\text{CH}_2$ e a deformação angular dos grupos $-\text{NH}_2$ na região entre 1605 e 1580 cm^{-1} .

A banda larga e intensa em 3530 cm^{-1} observada no espectro no infravermelho (IV) do produto é atribuída ao estiramento $-\text{OH}$ de moléculas de água presentes na estrutura do composto.

A natureza polimérica do composto $\{\text{BA}[\text{Co}(\text{BT})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ foi revelada pela técnica de difração de raios X por monocristal. Os dados cristalográficos e os parâmetros de refinamento para tal composto são mostrados na Tabela 8, e possibilitaram além de sua elucidação estrutural, a busca em bancos de dados cristalográficos verificando que possui estrutura inédita.

Tabela 8 - Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos de refinamento para o composto $\{\text{BA}[\text{Co}(\text{BT})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{CoN}_2\text{O}_{10}$
Massa molar / g mol^{-1}	435,24
T / K	294
Comprimento de onda / Å	1.54184 CuK α
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2/n
a / Å	7,3599(2)
b / Å	7,0375(1)
c / Å	17,5690(3)
β	99.192(2)
V / Å ³	898,31(3)
Z	2
Reflexões medidas / únicas	1622/129
R_{int}	0,097
$^a R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,060
$^b wR(F^2)$	0,150
c (GOF) sobre F^2	1,05
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ($\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$) / $\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$)	0,56/-0.61

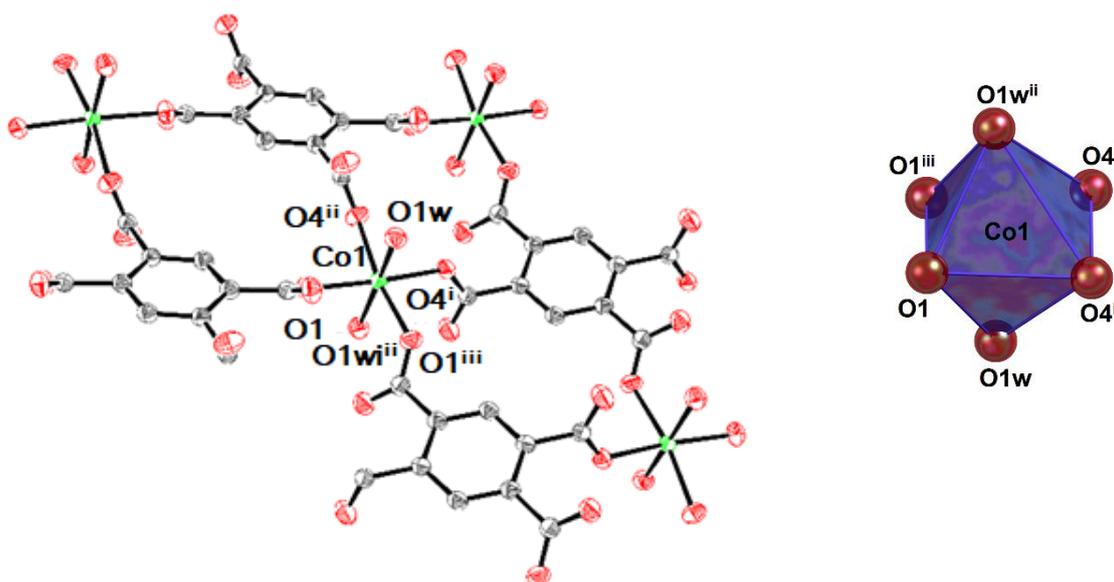
$$^a R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}, \quad ^b R_w = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}, \quad ^c S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{1/2}$$

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

Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

A Figura 37 representa o fragmento da estrutura polimérica do composto e descreve o ambiente de coordenação do centro metálico de cobalto (II), que está coordenado aos átomos de oxigênio O1, O1ⁱⁱⁱ, O4ⁱ e O4ⁱⁱ de quatro grupos carboxilatos de distintas moléculas do ligante BT⁴⁻ e aos átomos de oxigênio O1w e O1wⁱⁱⁱ de duas moléculas de água.

Figura 37 - Representação do fragmento da estrutura polimérica do composto $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$ e do poliedro de coordenação do íon Co1.



Legenda: Diagrama ortep apresentando fragmento da estrutura polimérica, a esfera de coordenação do íon Co1 e em azul poliedro de coordenação do íon Co1 no composto $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$ (os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização). Códigos de simetria: (i) $-x+3/2, y+1, -z+3/2$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x+3/2, y, -z+3/2$.
Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

A Tabela 9 apresenta as principais distâncias e ângulos de ligação do composto $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$ permitindo verificar que o centro metálico, Co1, possui geometria octaédrica distorcida com os átomos de oxigênio de moléculas de água nas posições axiais e os átomos de oxigênio do ligante BT⁴⁻ em posições equatoriais como observado pelo poliedro de coordenação observado na Figura 37.

Tabela 9. Distâncias e ângulos de ligação para o composto $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$.

Comprimentos de ligação / Å			
Co1-O4 ⁱ	2,131(2)	Co1-O1W ⁱⁱⁱ	2,132(3)
Co1-O4 ⁱⁱ	2,131(2)	Co1-O1	2,060(2)
Co1-O1W	2,131(3)	Co1-O1 ⁱⁱⁱ	2,060(2)
Ângulos de ligação / °			
O4 ⁱ -Co1-O4 ⁱⁱ	84,31(12)	O1 ⁱⁱⁱ -Co1-O4 ⁱⁱ	170,45(8)
O4 ⁱ -Co1-O1W	96,36(9)	O1-Co1-O4 ⁱⁱ	88,37(10)
O4 ⁱⁱ -Co1-O1W ⁱⁱⁱ	96,36(9)	O1-Co1-O1W	89,58(9)
O4 ⁱⁱ -Co1-O1W	88,64(9)	O1 ⁱⁱⁱ -Co1-O1W ⁱⁱⁱ	89,58(9)
O4 ⁱ -Co1-O1W ⁱⁱⁱ	88,64(9)	O1 ⁱⁱⁱ -Co1-O1W	86,07(9)
OW ⁱⁱⁱ -Co1-O1W	173,27(12)	O1-Co1-O1W ⁱⁱⁱ	86,07(9)
O1-Co1-O4 ⁱ	170,44(8)	O1 ⁱⁱⁱ -Co1-O1	99,54(13)
O1 ⁱⁱⁱ -Co1-O4 ⁱ	88,37(10)		

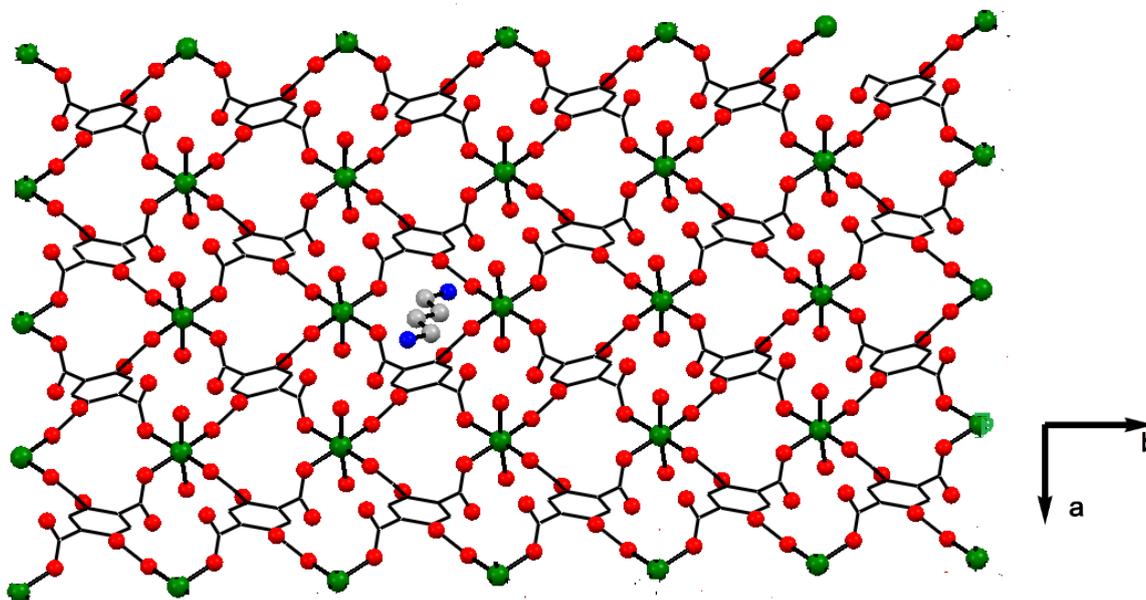
Legenda: *Códigos de simetria*: (i) $-x+3/2, y+1, -z+3/2$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x+3/2, y, -z+3/2$.

Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

O ligante H₄BT encontra-se totalmente desprotonado na forma de BT⁴⁻, tetra-coordenado através dos grupos carboxilato, cada um de modo monodentado, como previsto pela técnica de espectroscopia vibracional, fazendo ponte entre quatro centros metálicos de cobalto (II) e estendendo a rede polimérica em duas dimensões.

O composto $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$ é uma rede polimérica aniônica bidimensional que possui em sua rede cristalina moléculas de diamina primária protonada (R-NH₃⁺) que a estabiliza, como pode ser visto na expansão representada na Figura 38.

Figura 38. Rede polimérica bidimensional $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$ visualizada a partir do plano ab .

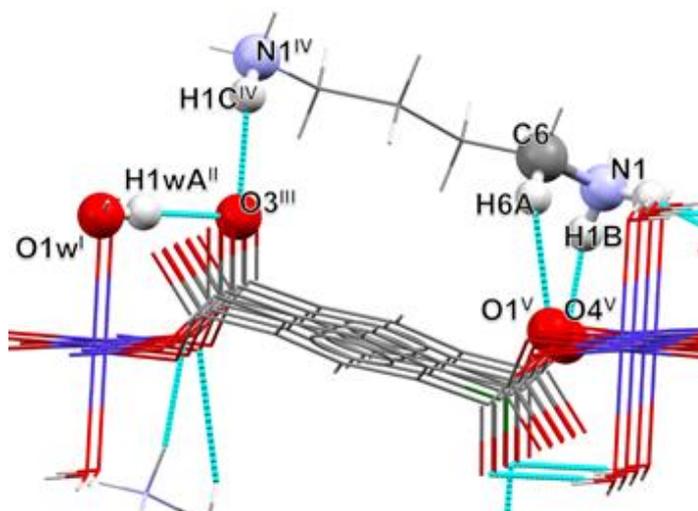


Legenda: Perspectiva ao longo do eixo c , os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

São observadas ligações de hidrogênio, classificadas como moderadas (DINIZ et al., 2002) formadas pelas moléculas de água coordenadas ao centro metálico e os grupos carboxilatos livres do ligante BT^{4-} , $O1w^i-H1wA^{ii}\cdots O3^{iii}$ (2,653 Å, 168°) e as fracas interações do tipo $N-H\cdots O$ (FREEDMAN, 1961), entre os grupos $-NH_3^+$ do cátion BA^{2+} que atuam como doadores de prótons e os átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos do ligante BT^{4-} que atuam como receptores de prótons e a distância $N\cdots O$ média de 2,859 Å. O empacotamento do cristal ainda conta com ligações não clássicas, $C6-H6A\cdots O1^v$, cuja distância $C\cdots O$ é 2,950 Å, como mostra a Figura 39 e as respectivas distâncias e ângulos descritos na Tabela 10.

Figura 39. Ligações de hidrogênio presentes no composto $\{\text{BA}[\text{Co}(\text{BT})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.



Legenda: Ligações de hidrogênio em azul. *Códigos de simetria*: (i) $1/2+x, 2-y, 1/2-z$; (ii) $1/2+x, 2-y, 1/2+z$; (iii) $1/2+x, 1-y, 1/2+z$; (iv) $1-x, 1-y, 2-z$ e (v) $3/2-x, y, 3/2-z$.

Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Tabela 10. Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio presentes no composto $\{\text{BA}[\text{Co}(\text{BT})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.

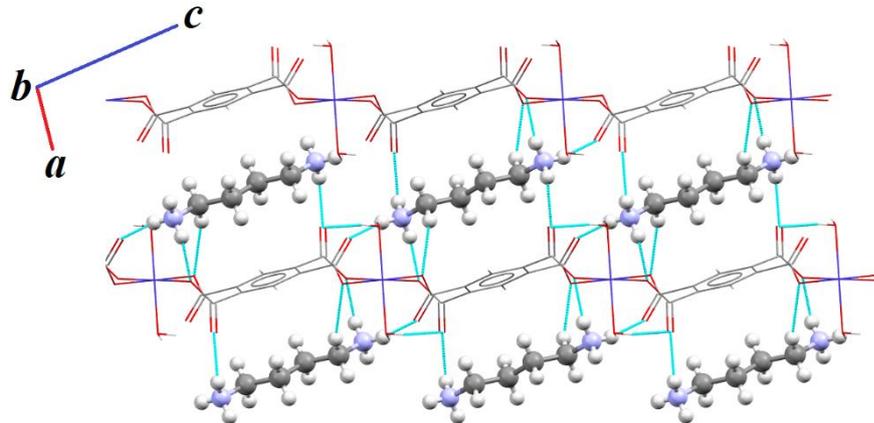
D-H...R	$d(\text{H}\cdots\text{R}) / \text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{R}) / \text{Å}$	$\angle(\text{DHR}) / ^\circ$
$\text{O1w}^{\text{i}}-\text{H1wA}^{\text{ii}}\cdots\text{O3}^{\text{iii}}$	1,8915	2,653 (3)	168 (5)
$\text{N1}-\text{H1A}\cdots\text{O2}$	1,923	2,785 (3)	162 (6)
$\text{N1}-\text{H1B}\cdots\text{O4}^{\text{v}}$	1,964	2,843 (4)	169,0
$\text{N1}^{\text{iv}}-\text{H1C}^{\text{iv}}\cdots\text{O3}^{\text{iii}}$	2,124	2,950 (4)	154,0
$\text{C6}-\text{H6A}\cdots\text{O1}^{\text{v}}$	2,542	2,950 (4)	158,0

Legenda: **D** = doador; **R** = receptor e **H** = hidrogênio. *Códigos de simetria*: (i) $1/2+x, 2-y, 1/2-z$; (ii) $1/2+x, 2-y, 1/2+z$; (iii) $1/2+x, 1-y, 1/2+z$; (iv) $1-x, 1-y, 2-z$ e (v) $3/2-x, y, 3/2-z$.

Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

O polímero de coordenação bidimensional forma um arranjo supramolecular tridimensional com os cátions BA^{2+} que estão intercalados às suas folhas paralelas, através de ligações de hidrogênio como mostra a Figura 40.

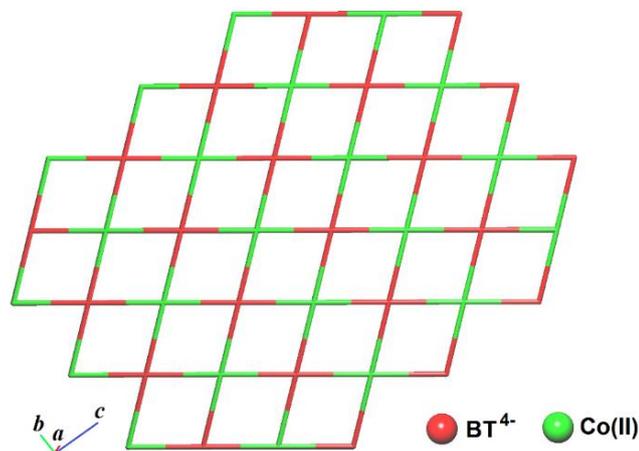
Figura 40. Expansão tridimensional supramolecular do composto $\{\text{BA}[\text{Co}(\text{BT})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.



Legenda: Arranjo tridimensional supramolecular visto ao longo do eixo *a*.
 Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

A topologia da rede fundamental, simplificada em modo padrão, Figura 41, é do tipo **sql**; uma das mais recorrentes e por isso conhecida como rede padrão. A rede é uninodal, onde o único tipo de nó se apresenta 4-conectado e o símbolo de ponto para a rede é $4^4.6^2$.

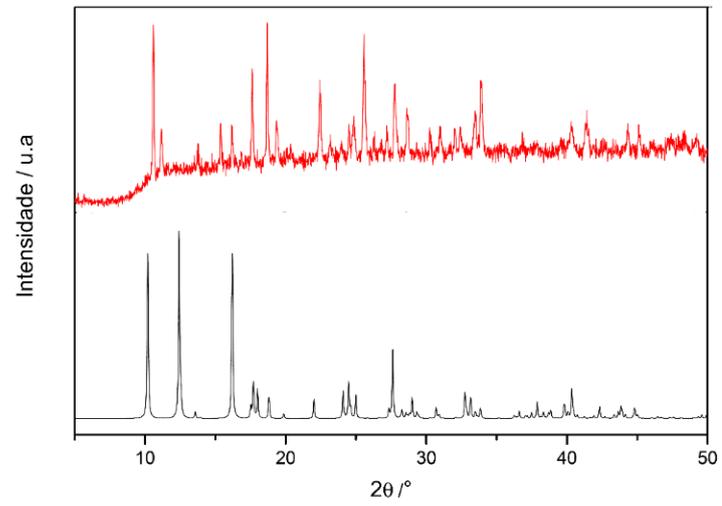
Figura 41– Representação em modo padrão da rede polimérica para o composto $\{\text{BA}[\text{Co}(\text{BT})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ ao longo do plano *bc*.



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019,

Observa-se pelos perfis dos difratogramas simulado de monocristal (preto) e o experimental (em vermelho) ilustrados na Figura 42 que os picos de difração não são bem posicionados, indicando que o monocristal não representa a amostra que possivelmente contém outras fases.

Figura 42 - Difratomogramas de policristal experimental (vermelho) e simulado (preto) do composto $\{\text{BA}[\text{Co}(\text{BT})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.



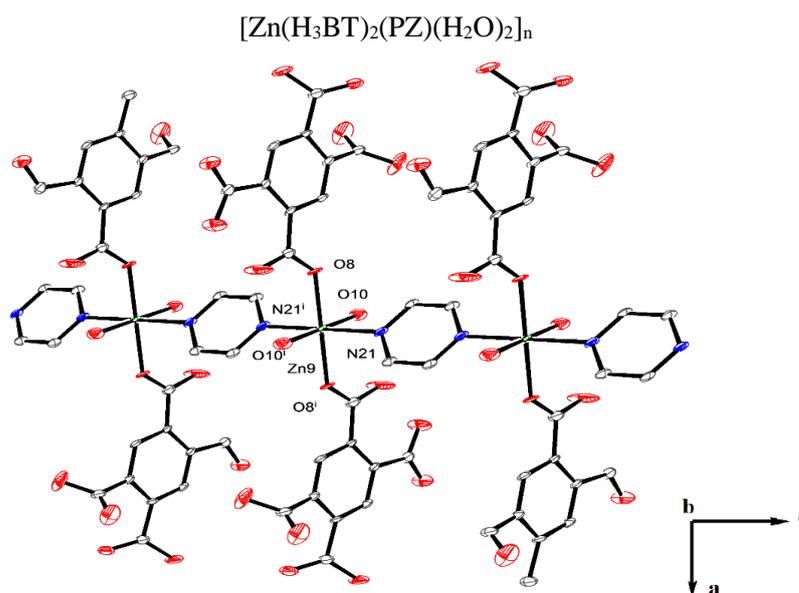
Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

5 PERSPECTIVAS DE CONTINUAÇÃO DESTE TRABALHO

A continuação deste trabalho tem como perspectivas a realização de medidas de adsorção para determinações de propriedades como área superficial e volume dos poros dos produtos relatados, a tentativa de obtenção de produtos com outros cátions metálicos, iso-estruturais a esses, bem como a publicação de artigo científico.

A técnica de difração de raios X de monocristal possibilitou a elucidação estrutural de outros compostos como o polímero unidimensional inédito, $[\text{Zn}(\text{H}_3\text{BT})_2(\text{PZ})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ em que o centro metálico Zn1 coordena-se ao grupo carboxilato do ligante H_3BT^- de modo monodentado, ao ligante nitrogenado pirazina que é responsável pela extensão dessa rede polimérica e à duas moléculas de água, como pode ser observado na Figura 43.

Figura 43 - Representação de fragmento da estrutura polimérica dos compostos

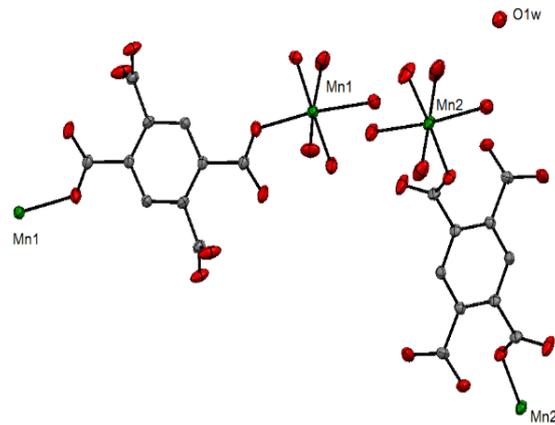


Legenda: Diagrama ortep apresentando fragmento da estrutura cristalina visto ao longo do eixo b (os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização); Códigos de simetria: (i)-x+1, -y+1, -z+2.

Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

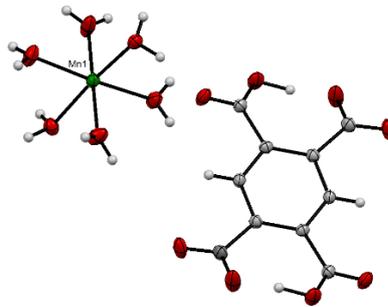
. A Figura 44 mostra o fragmento da estrutura do polímero de coordenação unidimensional com dois centros metálicos de Mn^{2+} que se cristalizou com moléculas de água na forma de agulhas de cor amarela enquanto a Figura 45 mostra a estrutura do sal $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{BT})$.

Figura 44- Representação de fragmento da estrutura cristalina do polímero unidimensional



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

Figura 45 - Representação da estrutura do sal $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{BT})$



Fonte: ELABORADO PELO AUTOR, 2019.

As sínteses de tais produtos deverão ser modificadas ou otimizadas para obtenção de maior rendimento e assim permitir suas caracterizações por técnicas analíticas e espectroscópicas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A realização de cento e sessenta e quatro sínteses com diferentes metodologias e variáveis, como esperado, devido à grande versatilidade do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico por possuir quatro grupos carboxílicos, que quando desprotonados, têm potencial de se coordenarem de variadas formas aos metais de transição em várias geometrias e a utilização de diferentes aminas que potencialmente aumentariam a flexibilidade ou estabilizariam os polímeros de coordenação levou à obtenção de diversificados produtos. Assim foi verificado que de fato a química de coordenação dos ligantes policarboxílicos aromáticos é muito sensível às condições sintéticas e sendo pouco previsíveis as estruturas dos produtos que poderiam ser obtidos ao utilizar o ligante H₄BT.

Os três polímeros de coordenação relatados são inéditos, aniônicos e estabilizados por moléculas de aminas protonadas (R-NH₃⁺). Os compostos $\{(PA)_2[Zn_4(BT)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O\}_n$ e $\{(PA)_2[Co_4(BT)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O\}_n$ são isomorfos, tridimensionais e se cristalizam no sistema monoclinico e no grupo espacial C2/m com moléculas de água em suas redes que estão simplificadas em modo padrão sendo do tipo **fsy**, enquanto o composto $\{BA[Co(BT)(H_2O)_2]\}_n$ é um polímero bidimensional que se cristalizou no sistema monoclinico e no grupo espacial P2/n com a topologia da rede do tipo **sql**. Tais produtos potencialmente poderão ser classificados como redes metalorgânicas, a partir da determinação de suas áreas superficiais e volumes de seus poros, por técnicas de adsorção e já estão sendo estudados para o encapsulamento de nanopartículas de ouro.

REFERÊNCIAS

- ATHIMOOLAM, S.; NATARAJAN, S. Hydrogen-bonding features in the 1:2 adduct of 4-amino-benzoic acid and L-proline. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, v. 63, n. 5, p. 283–286, 2007.
- BADJIĆ, J. D.; NELSON, A.; STUART J.; CANTRILL, W.; TURNBULL, B.; J. STODDART, J. F. Multivalency and cooperativity in supramolecular chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 38, n. 9, p. 723–732, 2005.
- BAGHERI, M.; MASOOMI, M. Y.; MORSALI, A. High organic sulfur removal performance of a cobalt based metal-organic framework. **Journal of Hazardous Materials**, v. 331, p. 142–149, 2017.
- BHALLA, V. Supramolecular Chemistry. n. March, p. 277–290, 2018.
- CAO, R.; RONG, C.; QUIAN, S.; DAOFENG, S.; MAOCHUN, H.; WENGHUA, B. and YINGIUM, Z. State. Syntheses and characterizations of copper(II) polymeric complexes constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid. **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 23, p. 6161–6168, 2002.
- DINIZ, R.; ABREU, H. A.; ALMEIDA, W. B.; SANSIVIERO, M. T. C. and FERNANDES, N. G. X-ray Crystal Structure of Triaquacopper (II) Dihydrogen 1 , 2 , 4 , 5- Benzenetetracarboxylate Trihydrate and Raman Spectra of Cu ²⁺, Co ²⁺, and Fe ²⁺ Salts of 1 , 2 , 4 , 5- Benzenetetracarboxylic (Pyromellitic) Acid. **Eur. J. Inorg. Chem.**, n. Ii, p. 1115–1123, 2002.
- DOLOMANOV, Oleg V. OLEX 2: a complete structure solution, refinement and analysis program. **Journal of Applied Crystallography**, v.42, n.2, p. 339-341,2009.
- EDDAOUDI, M.; MOLER, D. B; LI, H; CHEN, B.; REINEKE, T. B.; O'KEEFFE, M.; and YAGHI, O. M. Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 4, p. 319–330, 2001.
- EMERSON, A. J.; CHALINE, A.; BATTEN, R. S.; TURNER, D. R. Turner Synthetic approaches for the incorporation of free amine functionalities in porous coordination polymers for enhanced CO₂ sorption. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 365, p. 1–22, 2018.
- EVANS, J. D.; SUMBY, C. J.; DOONAN, C. J. Post-synthetic metalation of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5933–5951, 2014.
- FALCARO, P.; RICCO, R.; CARA, M. D.; KANG, L.; ANITA, J. H. and MARK, J. Styles. MOF positioning technology and device fabrication. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5513 - 5560, 2014.
- FARRUGIA, L. J. Ortep - 3 for Windows. **Journal of Applied Crystallography**, 1997.

FREEDMAN, H. H. Intramolecular H-Bonds. I. A Spectroscopic Study of the Hydrogen Bond between Hydroxyl and Nitrogen. **Journal of the American Chemical Society**, v. 83, n. 13, p. 2900–2905, 1961.

FREIRE, Paulo. **Pedagogia da esperança**. Rio de Janeiro, Paz e Terra, 1993.

GÁNDARA, F.; BENNETT, T. D. Crystallography of metal-organic frameworks. **IUCrJ**, v. 1, p. 563–570, 2014.

GU, J.; MIN, W.; XIAOXIAO, L.; ZIFA, S.; KIRILLOVA, M. A and KIRILLOVET, A. M. Multifunctional aromatic carboxylic acids as versatile building blocks for hydrothermal design of coordination polymers. **Crystals**, v. 8, n. 2, p. 83, 2018.

GUILLERM, V. DONGWOOK, K.; JARROD, F.E. RYAN, Y. L.; XINFANG, L. KARIM, A.; MYOUNG, S. L. and MOHAMED, E. In. A supermolecular building approach for the design and construction of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 6141–6172, 2014.

HALDAR, R.; MAJI, T. K. Metal-organic frameworks (MOFs) based on mixed linker systems: Structural diversities towards functional materials. **CrystEngComm**, v. 15, n. 45, p. 9276–9295, 2013.

HERBST, A.; KHUTIA, A.; JANIAC, C. Brønsted instead of lewis acidity in functionalized MIL-101Cr MOFs for efficient heterogeneous (nano-MOF) catalysis in the condensation reaction of aldehydes with alcohols. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 14, p. 7319–7333, 2014.

HOLMBERG, R. J.; BURNS, T.; SAMUEL, M. G.; LIBOR, K.; STOIAN, S. A. KOROBKOV, I. ; HILL, S.; BRYCE, D. L.; TOMK, W and MURUGESSU, M. Intercalation of Coordinatively Unsaturated Fe^{III} Ion within Interpenetrated Metal-Organic Framework MOF-5. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 23, p. 7711–7715, 2016.

HORCAJADA, P.; GREF, R.; BAATI, T. PHOEBE, K. A. MAURIN, G.; COUVREUR, P. FÉREY, G.; MORRIS, R, G. and SERRE, C. Metal-organic frameworks in biomedicine. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 1232–1268, 2012.

HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks [N(CH₃)₄][CuIZnII(CN)₄]and CuI[4,4',4'',4'''-tetracyanotetraphenylmethane]BF₄.x C₆H₅NO₂. **J. Am. Chem. Soc.** 1990, p. 112, p. 1546–1554.

JANIAC, C. Engineering coordination polymers towards applications. **Dalton Transactions**, n. 14, p. 2781, 2003.

JIANG, H. L.; MAKAL, T. A.; ZHOU, H. C. Interpenetration control in metal-organic frameworks for functional applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 15–16, p. 2232–2249, 2013.

- JIN, J.-C.; WU, J.; HE, Y.; LI, B.; LIU, J.; KUMAR, R. P. A. and BATTEN, S. R. A 3D luminescent Zn- MOF for the detection of high explosives and the degradation of organic dyes: an experimental and computational study. **CrystEngComm**, v. 19, n. 43, p. 6464–6472, 2017.
- KIRCHON, A.; FENG, A.; DRAKE, H.F. and ZHOU, H. From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 23, p. 8611–8638, 2018.
- LADD, Mark; PALMER, Rex.I. X-ray Diffraction, and Structure Factors. Structure Determination by X-ray Crystallography. Springer, Boston, MA, p. 117 - 211, 2003.
- LEHN, J. M. Towards complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization. **European Review**, v. 17, n. 2, p. 263–280, 2009.
- LEHN, J. M. Supramolecular chemistry: Where from? Where to? **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 9, p. 2378–2379, 2017.
- LIU, J.; CHEN, L.; CUI, H.; ZHANG, J.; ZHANG, L. and SU, H. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 6011–6061, 2014.
- MACRAE, Clare F. et al. Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 2, p 466 - 470, 2008.
- NGUYEN, H. L. The chemistry of titanium-based metal-organic frameworks. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 23, p. 14030–14043, 2017.
- NIJEM, N.; VEYAN, J.; KONG, L.; LI, K.;PRAMANIK, K.; ZHAO, Y.; LI, J.; LANGRETH, D.and CHABAL, Y. Department et al. Interaction of Molecular Hydrogen with Microporous Metal Organic Framework Materials at Room Temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 5, p. 1654–1664, 2010.
- O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Deconstructing the crystal structures of metal-organic frameworks and related materials into their underlying nets. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 675–702, 2012.
- O'CKWIG, N. W. YAGHI, O. M.; O 'KEEFFE, M.; CHAE, H. K.; EDDOUDI, M. & KIM, J. Materials . Reticular chemistry: Occurrence and taxonomy of nets and grammar for the design of frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 38, n. 3, p. 176–182, 2005.
- PATTERSON, Arthur Lindo. A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. **Physical Review**, v. 46, n. 5, p.372 - 376, 1934.
- ROW, T.N. Guru. Mathematical methods for the analysis of charge densities from X -ray diffraction. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences**. Springer India, p. 379 - 384, 1993.

PETTINARI, C.; MARCHETTI, F.; MOSCA, N.; TOSIA, G. and DROZDOVC, A. Abstract. Application of metal – organic frameworks. **Polymer International**, v. 66, n. 6, p. 731–744, 2017.

RUBIO-MARTINEZ, M.; CAMUR, C.A.; THORNTON, W.; IMAZ, I.; MASPOCHBC, D. and HILL, M. R. The New synthetic routes towards MOF production at scale. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 11, p. 3453–3480, 2017.

SAHA, D.; MAITY, T.; KONER, S. Alkaline earth metal-based metal-organic framework: Hydrothermal synthesis, X-ray structure and heterogeneously catalyzed Claisen-Schmidt reaction. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 34, p. 13006–13017, 2014.

SCHMIDT, J. G.; TRIMBLE, R. F. the Stability Constants of the Mono- and Dipyrazinesilver Complexes 1 . **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 6, p. 1063–1065, 2007.

SETH, S.; SAVITHA, G.; MOORTHY, J. N. Carbon Dioxide Capture by a Metal-Organic Framework with Nitrogen-Rich Channels Based on Rationally Designed Triazole-Functionalized Tetraacid Organic Linker. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 14, p. 6829–6835, 2015.

SHELDRIK, G.M. Crystal structure refinement with Shelx. *Acta Crystallographica Section C*, v. 71, p. 3 - 8, 2015.

SMITH, G.; LYNCH, D.E.; BYRIEL, K.A. and KENNARD, C. H. L. Received et al. The utility of 4-aminobenzoic acid in promotion of hydrogen bonding in crystallization processes: The structures of the cocrystals with halo and nitro substituted aromatic compounds, and the crystal structures of the adducts with 4-nitroaniline (1:1), 4-(. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 27, n. 5, p. 307–317, 1997.

SOE, E.; EHLKE, B.; OLIVER, S. R. J. A Cationic Silver Pyrazine Coordination Polymer with High Capacity Anion Uptake from Water. **Environmental Science and Technology**, v. 53, p. 7663–7672, 2019.

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 933–969, 2012.

TOPOS 4.0, 2012. Disponível em <http://www.topos.ssu.samara.ru/>.

TULCHINSKY, Y.; HENDON, C.H.; LOMACHENKO, K. A.; BORFECCHIA. E.; MELOT, B.C.; LOMBERTI, C.; BROWN, C. M.; DINCA, M.; HUDSON, M. R.; TARVER, J. D. ;KORZINSKI, M.D.; STUBBS, A. W. KAGAN, J.J. Reversible Capture and Release of Cl₂ and Br₂ with a Redox-Active Metal–Organic Framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 16, p. 5992–5997, 2017.

VALTCHEV, V.; MANJANO, G.; MINTOVAA, S. and PEREZ, J. R. Tailored crystalline microporous materials by post-synthesis modification. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 1, p. 263–290, 2013.

VAIDHYANATHAN, R. Metal organic framework. Crystalline Stacked Molecular Containers. **Ressonance**, v. 19, p.1147 - 1157, 2014.

VOLKRINGER, C.; LOISEAU, T.; GUILLOU, N.; FERREY, G. HAOUAS, M.; TAULELLE, F.; ELKAIM, E.; STOCK, N.. High-throughput aided synthesis of the porous metal-organic framework-type aluminum pyromellitate, MIL-121, with extra carboxylic acid functionalization. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 21, p. 9852–9862, 2010b.

WEN, H. M.; LI, B.; LIN, R.; ZHOU, W.; QUIAN, G.; CHEN, B. Metal–Organic Framework with Optimized Porosity and Functional Sites for High Gravimetric and Volumetric Methane Storage Working Capacities. **Advanced Materials**, v. 30, n. 16, p. 1–6, 2018.

WILSON, A. J. Supramolecular chemistry. **Annual Reports Section “B” (Organic Chemistry)**, v. 103, n. 0, p. 174, 2007

YU, F.; ZHOU, L.; YOU, T.; LIU, X.; WEN, Z. Preparation of Zn_{0.65}Ni_{0.35}O composite from metal-organic framework as electrode material for supercapacitor. **Materials Letters**, v. 194, p. 185–188, 2017.

YUAN, S.; FENG, L.; WANG, K.; PANG, J.; BOSH, M.; LOLLAR, C.; SUN, J.; QIN, J.; YANG, X.; ZHANG, P.; WANG, Q.; ZOU, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, L. FANG, Y.; LI, J.; CAI, H. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. **Advanced Materials**, v. 30, n. 37, p. 1–35, 2018.

ZHONG, D. C.; GUO, H.; DENG, H.; CHEN, Q.; ZHONG, X. L. Solvothermal et al. Two coordination polymers of benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid (H₄BTC): In situ ligand syntheses, structures, and luminescent properties. **CrystEngComm**, v. 17, n. 18, p. 3519–3525, 2015.

ZHOU, H. C.; LONG, J. R.; YAGHI, O. M. Introduction to metal-organic frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 673–674, 2012.

ZOU, R. Q.; SAKURAI, H.; HAN, S.; ZHONG, R. Q. and XU, Q. Probing the Lewis acid sites and CO catalytic oxidation activity of the porous metal - organic polymer [Cu(5-methylisophthalate)]. **Journal of American Chemical Society**, v. 129, p. 8402 - 8403, 2007.