

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

FRANCIELLI SOUSA SANTANA

**COMPLEXOS SUPRAMOLECULARES BASEADOS EM
MANGANÊS(II): SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E
ESPECTROSCÓPICA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2014

FRANCIELLI SOUSA SANTANA

**COMPLEXOS SUPRAMOLECULARES BASEADOS EM
MANGANÊS(II): SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E
ESPECTROSCÓPICA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Química do Departamento de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Dayane Mey Reis.

CURITIBA

2014

FRANCIELLI SOUSA SANTANA

**COMPLEXOS SUPRAMOLECULARES BASEADOS EM
MANGANÊS(II): SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E
ESPECTROSCÓPICA**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Química pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF^a. DR^a. PAULA CRISTINE RODRIGUES
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Membro 2 – PROF. DR. FERNANDO MOLIN
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Orientadora – PROF^a. DR^a. DAYANE MEY REIS
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Coordenadora de Curso – PROF^a. DR^a. DANIELLE CAROLINE
SCHNITZLER

Curitiba, 17 de Dezembro de 2014.

Aos meus pais e minha irmã, com
carinho.

AGRADECIMENTOS

À Deus por proporcionar que eu crescesse em uma família que, apesar das dificuldades, sempre incentivou meus estudos, ajudando-me a perseverar nos momentos mais difíceis. Agradeço especialmente à minha irmã por todo incentivo.

À Universidade Federal do Paraná - UFPR por intermédio do servidor público Antônio Sérgio Diel, do Departamento de Química - DQ, pelo auxílio em relação à flexibilidade do meu horário de trabalho, sem a qual minha permanência como servidora pública desta instituição concomitante aluna em período integral da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR se tornaria impossível.

À minha orientadora, Profa. Dra. Dayane Mey Reis pelos ricos ensinamentos, paciência e, mesmo com as complicações dos meus horários de trabalho e estudo, ter me dado um voto de confiança e acreditado na realização deste projeto.

Ao Prof. Dr. Márcio Peres de Araújo do DQ-UFPR por me ajudar a escolher o segmento dentro da química no qual eu irei me especializar através da união do meu aprendizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná com minha função de técnica em química na Universidade Federal do Paraná.

À Profa. Dra. Jaísa Fernandes Soares do DQ-UFPR por viabilizar os equipamentos necessários para a realização das análises espectroscópicas, magnéticas e estruturais. Ao aluno Siddhartha Giese, do Programa de Pós-graduação em Química – PPGQ da UFPR, por me dar assistência no uso desses equipamentos.

Ao Prof. Dr. Ronny Ribeiro do DQ-UFPR pelo auxílio no uso e interpretação dos dados provenientes da técnica de ressonância paramagnética eletrônica.

Ao Prof. Dr. Fernando Molin do DQ-UTFPR por disponibilizar recursos do laboratório do qual é responsável para melhor andamento do presente trabalho.

À Prof. Dra. Giovana Gioppo Nunes e ao aluno André Rudigen, ambos do DQ-UFPR, pelo grande auxílio na resolução das estruturas dos produtos sintetizados.

Aos colegas de curso, em especial Luiz Schroeder e Gustavo Juliani Costa; e aos colegas de trabalho, em especial o Sr. Ivono dos Santos por todo apoio e incentivo.

Aos ignorantes, ensinem o máximo de coisas que puderam; a sociedade é culpada por não ministrar a instrução gratuita; ela é responsável pelas trevas que produz. Uma alma cheia de sombras é onde o pecado acontece. A culpa não é de quem pecou, mas de quem fez a sombra.

(HUGO, Victor, 1862).

RESUMO

SANTANA, Francielli Sousa. Complexos supramoleculares baseados em manganês(II): síntese, caracterização estrutural e espectroscópica. 2014. 102 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Complexos supramoleculares fazem parte de uma classe de materiais que resultam da associação de duas ou mais espécies químicas mantidas unidas por uma variedade de interações intermoleculares não covalentes, incluindo ligações de hidrogênio e ligações de coordenação. Tais complexos também podem ser obtidos a partir da associação intermolecular de cadeias de polímeros de coordenação de 1, 2 ou 3 dimensões os quais, por sua vez, também são formados pela associação de duas ou mais espécies químicas, porém essas espécies são mantidas unidas através de ligações covalentes. O interesse na preparação destes materiais deve-se à grande variedade de estruturas que podem ser formadas e suas aplicações potenciais em dispositivos ópticos, eletrônicos, como materiais hospedeiros, etc. Em relação aos complexos supramoleculares baseados em manganês(II) o interesse está relacionado principalmente às propriedades magnéticas destes materiais. Neste trabalho, a partir de uma rota sintética relativamente simples foram obtidos dois produtos cristalinos contendo manganês(II): um complexo iônico e um polímero de coordenação. Os produtos obtidos (**B1** e **C**) foram isolados e caracterizados através de técnicas químicas e físicas, dentre as quais, difratometria de raios X de monocristal, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica e espectroscopia de absorção na região do infravermelho; também foi realizado um ensaio qualitativo para cada produto a fim de confirmar a presença do íon manganês(II). O produto **B1** foi obtido tanto a partir de uma reação em refluxo a 90 °C, quanto em reator de Teflon® a 107 °C, sendo que a síntese em reator, além de ser mais rápida, resultou num rendimento, aproximadamente quatro vezes maior do que para a síntese realizada em refluxo. O produto **B1** corresponde a um polímero de coordenação constituído por centros de Mn^{II} coordenados ao ligante formato, gerando unidades aniônicas, que podem ser representadas por {Mn(OCHO)₃}⁻, sendo que o balanço de carga é feito por íons dimetilamônio, (CH₃)₂NH₂⁺, inseridos nos poros da rede polimérica. O produto **C**, obtido a partir de uma reação em refluxo a 95 °C, trata-se de um complexo de formulação [Mn(NO₃)₂(bpy)₂][Mn(NO₃)(bpy)₂(H₂O)]NO₃ o qual apresenta duas unidades mononucleares de coordenação contendo manganês(II), uma neutra e outra catiônica; na unidade neutra, o centro de manganês(II) encontra-se ligado a dois ligantes 2,2'-bipiridina e dois ligantes nitrato, enquanto que na unidade catiônica, o centro de Mn^{II} possui dois ligantes 2,2'-bipiridina, um ligante nitrato e uma molécula de água de coordenação; o balanço de carga da unidade catiônica é feito pelo contra-íon nitrato. A caracterização completa de ambos os sistemas está em andamento.

ABSTRACT

SANTANA, Francieli Sousa. Supramolecular complex based on manganese(II): synthesis, spectroscopy and structural characterization. 2014.102 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Supramolecular complexes are part of a class of materials which result is the result from the association of two or more chemical species held together by a variety of non-covalent intermolecular interactions including hydrogen bonds and coordination bonds. Such complexes can also be obtained from the intermolecular association of 1, 2 or 3 dimensions chains of coordination polymer which are also formed by the association of two or more chemical species, but these species are held together by covalent bonds. The interest in prepare these type of materials is due the variety of structures that can be formed and their potential applications in optics, electronics, as host materials, etc. About the supramolecular complex based on manganese(II) the interest is primarily related to the magnetic properties of these materials. In this work, from a relatively simple synthesis was obtained two crystalline products containing manganese(II): an ionic complex and a coordination polymer. The obtained products (**B1** and **C**) were isolated and characterized by chemical and physical techniques, like X-ray diffraction crystallography, electron paramagnetic resonance spectroscopy and absorption spectroscopy in the infrared region; was also carried out a qualitative test for each product in order to confirm the presence of manganese(II) ion. The **B1** product was obtained either from a reaction under reflux at 90 °C as for Teflon[®] reactor at 107 °C. The synthesis using reactor, in addition to being faster, resulted in a yield approximately four times greater than that for the synthesis using the reflux system. The **B1** product represents a coordination polymer comprising Mn^{II} centers coordinating formate ligand generating ionic unities which can be represented by {Mn(OCHO)₃}⁻, and the charge balance is done by dimethylammonium ion, (CH₃)₂NH₂⁺, embedded in the pores of the polymer network. The **C** product obtained from a refluxing reaction at 95 °C, is a complex of molecular formula [Mn(NO₃)₂(bpy)₂][Mn(NO₃)(bpy)₂(H₂O)]NO₃ which has two coordination units containing mononuclear manganese(II): one of them a neutral entity and other a cationic entity. In the neutral unit, the central manganese(II) is bound to two 2,2'-bipyridine ligands and two nitrate ligands, while in cationic unit the Mn^{II} center has two 2,2'-bipyridine ligand, a nitrate ligand and a coordinated molecule of water. The counter-ion nitrate makes the charge balance of cationic unit. The complete characterization of both systems is in progress.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Esquema 1	Representação estrutural dos ligantes ácidos utilizados na construção dos polímeros de coordenação representados na Figura 7.....	25
Esquema 2	Representação dos principais modos de coordenação de monocarboxilatos. (a) , (c) , (d) e (h) modo de coordenação ligante; (b) modo de coordenação quelante; (e-1) modo de coordenação ligante <i>cis</i> ; (e-2) modo de coordenação ligante <i>trans</i> ; (e-3) modo de coordenação ligante <i>cis-trans</i> ; (f) , (g) e (i) modo de coordenação quelato-ligante.	26
Esquema 3	Representação estrutural de alguns α -hidroxiácidos mono e policarboxílicos.....	27
Esquema 4	Representação dos principais modos de coordenação observados para os ácidos α -hidróxicarboxílicos. Coordenação de (a) um metal, (b) dois metais, (c) três metais, (d) quatro metais e (e) cinco metais.	28
Esquema 5	Representação estrutural dos ligantes ácidos e do ligante básico utilizados na construção dos polímeros de coordenação representados na Figura 11.	32
Esquema 6	Representação estrutural dos pré-ligantes utilizados nas sínteses dos produtos A , A1 , B , B1 e C	64
Esquema 7	Mecanismo da reação da hidrólise ácida do solvente dimetilformamida.....	76
<hr/>		
Figura 1	Representação esquemática do processo geral da formação de um polímero de coordenação baseado na química de coordenação metal-ligante. M: íon metálico; E: espaçador orgânico; X: contra-íon.	18
Figura 2	Exemplo de um PC unidimensional tendo como átomo central o manganês(II) e o 1,2-bis(imidazol)etano como ligante. Rosa: manganês; azul: nitrogênio; cinza: carbono. Os átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza.	19

Figura 3	Exemplo de uma rede de coordenação bidimensional formada por ligantes cruzados de pirazina, e tendo a prata(I) como átomo central. Cinza: prata; azul: nitrogênio; cinza escuro: carbono; verde: hidrogênio.20
Figura 4	Exemplo de uma rede de coordenação que pode ser considerada um quadro metal-orgânico e também um PC bidimensional. Possui como átomo central o cobre(I) e pirazina como ligante. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para clareza. Rosa: cobre; azul: nitrogênio; cinza: carbono.20
Figura 5	Representação esquemática das redes tridimensionais de zinco(II), em ambiente tetraédrico como mostram os tetraedros em verde, construídas a partir do ligante Hmtaz e ácidos carboxílicos similares, incluindo (a) H ₂ ox, (b) H ₂ sca, (c) H ₂ ada, (d) H ₂ sba, (e) H ₂ aza, e (f) H ₂ sea.25
Figura 6	Polímero de coordenação [Co(bpy)(bimb)(SCN) ₂] _n . (a) Vista do ambiente de coordenação em torno do Co ^{II} ; (b) quadro de interpenetração do polímero de coordenação.....29
Figura 7	Ilustração do PC [Zn(tp)(bpy)] _n mostrando sua forma como quadro cúbico com os pilares formados por 4,4'-bipiridina ligados ao metal em ambiente tetraédrico, como mostram os tetraedros em verde.30
Figura 8	Representação esquemática da formação do PC [Cd(Hpa) ₂ (bpy)] _n . À esquerda da seta é representado o ligante ftalato ligado ao centro metálico formando uma hélice (cinza: carbono; vermelho; oxigênio; azul: cádmio); as hélices são conectadas através do ligante 4,4'-bipiridina formando uma camada bidimensional. À direita da seta a representação da formação do PC de estrutura tridimensional quiral destacando os centros de cádmio, em vermelho, comuns entre as camadas homoquirais verticais adjacente.....31
Figura 9	Representação dos PCs formados a partir de cádmio(II) em ambiente octaédrico. (a) Arranjo molecular de {[Cd(ip)(3,3'-abpt)(H ₂ O)](H ₂ O) _{1,5}] _n no formato de escada molecular; (b) arranjo estrutural bidimensional de Cd ₂ (nip) ₂ (3,3'-abtp) ₂ (H ₂ O) ₄ (H ₂ O) ₂] _n ; (c) arranjo unidimensional de {[Cd(Htma)(3,3'-abpt)(H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₂] ₂ . Vermelho: oxigênio; azul: nitrogênio; cinza: carbono.33

- Figura 10** Dois diferentes PCs de cádmio(II) gerados por diferentes sistemas de solventes. **(a)** EtOH-H₂O, à esquerda da seta PC formado pelas camadas catiônicas e aniônicas, Cd₂(sip)(bpy)₃(H₂O)₃]_nⁿ⁺ e [Cd(sip)(bpy)(H₂O)]_nⁿ⁻ respectivamente; à direita da seta a arquitetura interpenetrada dessas camadas; **(b)** H₂O, à esquerda da seta formação do PC de {[Cd₃(sip)₂(bpy)₄(H₂O)₂]}·3H₂O]_n; à direita da seta padrão de autopenetração do PC.34
- Figura 11** **(a)** Representação da estrutura tridimensional de {[Cd₃(sip)₃(3-bpo)₂(H₂O)₆](H₂O)_{4,5}]_n obtida pelas interações das ligações de hidrogênio. **(b)** Representação da estrutura tridimensional de Cd(sip)(3-Hbpo)(H₂O)](H₂O)₂]_n obtida via ligação N-H···O entre as camadas bidimensionais. Os octaedros representam o ambiente octaédrico do centro metálico.35
- Figura 12** Três diferentes PCs isolados em diferentes valores de pH. **(a)** pH 3, representação da estrutura rômica aberta de [Cu(H₂bptc)(bpea)(μ₂-H₂O)]_n. **(b)** pH 4, empilhamento padrão das cadeias catiônicas unidimensionais e cadeias aniônicas bidimensionais de {[Cu₃(Hbptc)₂(bpea)₃(H₂O)₈](H₂O)₄]_n. **(c)** pH 7, auto penetração das redes unitárias tridimensionais de {[Cu₂(bptc)(bpea)₂(H₂O)](H₂O)_{6,5}]_n. Verde: cobre; cinza: carbono; azul: nitrogênio; vermelho: oxigênio. ...37
- Figura 13** Representação esquemática de PCs arranjados a partir de diferentes íons metálicos com ligantes H₂tbtp e 4-bpo. **(a)** Cadeia polimérica unidimensional de níquel(II), zinco(II), prata(I) ou cádmio(II). **(b)** Redes bidimensionais em camadas de coordenação tipo (4,4) de Cu^{II}. **(c)** Interpenetração de três quadros tridimensionais de Pb^{II}. Verde: metal; azul: nitrogênio; vermelho: oxigênio; cinza: carbono.....39
- Figura 14** Pares de spins **(a)** com interação ferromagnética; **(b)** sem interação; **(c)** com interação antiferromagnética.....42
- Figura 15** Representação esquemática dos alinhamentos dos spins paralelos para material **(a)** ferromagnético, **(b)** antiferromagnético, **(c)** antiferrimagnético.43
- Figura 16** **(a)** Enantiômeros do complexo [Mn(acac)₃]. **(b)** Configurações absolutas dos complexos M(L-L)₃. Usa-se Δ para indicar uma rotação

	no sentido horário da hélice e \wedge para indicar uma rotação no sentido anti-horário.....	45
Figura 17	(a) Vista do ambiente de coordenação em torno do Mn(II) de $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6)_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (b) Representação esquemática da camada bidimensional em forma de grade retangular.	46
Figura 18	Representação esquemática do quadro metal-orgânico BioMIL-1 tridimensional construído a partir de unidades triméricas de $\text{Fe}_3\text{NO}_3\text{O}_{13}$ ligadas através de moléculas de nicotinato. Cinza: carbono; azul: nitrogênio; vermelho: oxigênio; octaedros alaranjados: ferro.....	48
Figura 19	Representação dos processos que contribuem para a geração de raios X característicos. Um elétron do feixe colide com um elétron do átomo (camada K) e o arranca do átomo. Outro elétron do átomo, por exemplo, da camada L, ocupa a vacância e no processo é emitido um fóton de raio X.....	49
Figura 20	Esquema de um difratômetro de quatro círculos.....	51
Figura 21	Quando um elétron desemparelhado está num campo magnético suas duas orientações (α , $m_s = +1/2$ e β , $m_s = -1/2$) têm diferentes energia. A ressonância é atingida quando a energia de separação corresponde à energia dos fótons de micro-ondas incidente.....	54
Figura 22	Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para os materiais de partida, ácido 4-hidróxibenzóico e dimetilglioxima e para o produto A1	66
Figura 23	Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para o material de partida dimetilglioxima e para o sólido A	67
Figura 24	Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o sólido A1 , pulverizado.....	70
Figura 25	Representação esquemática do arcabouço molecular de B1 , $\{\text{Mn}(\text{CHOO})_3[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\}_n$. As esferas incolores representam os átomos de hidrogênio.....	72
Figura 26	Representação tridimensional de porção da estrutura polimérica formadora do produto B1 . Lilás: manganês; vermelho: oxigênio; cinza:	

	carbono; azul: nitrogênio. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.....	72
Figura 27	Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para os reagentes de partida pirazina e ácido fumárico, e o produto B1	77
Figura 28	Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para os cristais B1 obtidos nas Reações de 1 a 5 . .	79
Figura 29	Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para o sólido B . .	80
Figura 30	Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o sólido B1 , pulverizado.....	81
Figura 31	(a) Representação esquemática das três entidades formadoras do complexo $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2][\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ nos cristais verdes musgo, produto C (b) Representação esquemática da interação de hidrogênio que une as três entidades. Lilás: manganês; vermelho: oxigênio; cinza: hidrogênio; cinza escuro: carbono; azul: nitrogênio..	84
Figura 32	Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para os materiais de partida, pirazina e 2,2'-bipiridina, e o produto C . .	85
Figura 33	Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o sólido C , pulverizado.....	88
Figura 34	Exemplificação do efeito que ligantes de campo forte e fraco provocam em relação à ocupação dos elétrons para um complexo d^5	89
Figura 35	Ilustração do efeito Zeeman para o sistema $S = 5/2$ na presença de um campo magnético externo.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Reagentes e condições sintéticas empregadas nas preparações de B e de B1	58
Tabela 2	Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho (cm^{-1}) registradas para os reagentes ácido 4-hidróxibenzóico e dimetilglioxima e para o produto A1	66
Tabela 3	Dados de coleta e refinamento da estrutura do polímero de coordenação $\{\text{Mn}(\text{CHOO})_3[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\}_n$, produto B1	73
Tabela 4	Parâmetros geométricos selecionados para o polímero de coordenação $\{\text{Mn}(\text{CHOO})_3[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\}_n$, produto B1 . Distâncias são expressas em Å; ângulos em graus. Desvios-padrões têm seus valores entre parênteses.....	74
Tabela 5	Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho (cm^{-1}) registradas para os reagentes ácido fumárico e pirazina e para o produto B1	78
Tabela 6	Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho (cm^{-1}) registradas para o sólido B	80
Tabela 7	Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho (cm^{-1}) registradas para os reagentes 2,2'-bipiridina e pirazina e para o produto C	86

LISTA DE ABREVIATURAS

3,3'-abpt	4-amino-3,5-bis(3-piridina)-1,2,4-triazol
3-bpo	2,5-bis(3-piridina)-1,3,4-oxadiazol
4,4'-abpt	4-amino-3,5-bis(piridina)-1,2,4-triazol
4-bpo	2,5-bis(4-piridina)-1,3,4-oxadiazol
bimb	1,4-bis(imidazol-1-il)-butano
bpe	1,2-bis(4-piridil)etileno
bpea	1,2-bis(4-piridina)etano
bpg	1,2-bis(4-piridina)glicol
bpy	4,4'-bipiridina
CLAE	cromatografia líquida de alta eficiência
dabco	diazabicyclo[2.2.2]octano
DMF	N,N'-dimetilformamida
DMSO	dimetil sulfóxido
EtOH	etanol
glu	glutarato
H ₂ ada	ácido adípico
H ₂ aza	ácido azelaico
H ₂ ip	ácido isoftálico
H ₂ mmal	ácido 2-metilmalônico
H ₂ nip	ácido 5-nitroisoftálico
H ₂ oba	ácido 4,4'-oxibis(benzóico)
H ₂ ox	ácido oxálico
H ₂ pa	ácido ftálico
H ₂ pydc	ácido piridina-2,3-dicarboxílico
H ₂ pzdc	ácido pirazina-2,3-dicarboxílico
H ₂ sba	ácido subérico
H ₂ sca	ácido succínico
H ₂ sea	ácido sebácico
H ₂ tbt	ácido tetrabromotereftálico
H ₂ tp	ácido tereftálico

H ₃ tma	ácido trimésico
H ₄ bptc	ácido 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico
Hamta	ácido 3-amino-1H-1,2,4-triazol
Hdhbc	ácido 2,5-dihidroxibenzóico
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NaH ₂ sp	ácido 5-sulfoisoftálico sal monossódico
oep	octaetilporfirinato
pc	ftalocianinato
PCS	polímeros de coordenação
pyz	pirazina
UCS	unidade de construção secundária

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 JUSTIFICATIVA	22
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1 FATORES QUE INFLUENCIAM A CONSTRUÇÃO DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	23
3.1.1 Ligantes	24
3.1.2 Solvente	33
3.1.3 Condições de pH	35
3.1.4 Íon Metálico	37
3.1.5 Rota Sintética	39
3.2 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO ..	40
3.2.1 Adsorção gasosa e Separação	40
3.2.2 Magnetismo	41
3.2.3 Quiralidade	44
3.2.4 Transporte de Fármacos	47
3.3 MÉTODOS FÍSICOS DE ANÁLISE PARA POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	48
3.3.1 Difração de raios X de Monocristal	49
3.3.2 Espectroscopia de absorção	51
3.3.3 Técnicas de Ressonância	53
4 OBJETIVOS	55
4.1 OBJETIVO GERAL	55
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	55
5 METODOLOGIA	56
5.1 REAGENTES	56
5.2 MATERIAIS	56
5.3 SÍNTESES	56
5.3.1 Sistema envolvendo $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, dimetilgloxima e ácido 4-hidroxibenzóico – Produtos A e A1	57
5.3.2 Sistemas Envolvendo os Reagentes Fixos $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ e Dimetilformamida e os Reagentes Variáveis Ácido Fumárico e Pirazina – Produtos B e B1	57
5.3.2.1 Reação 1	58
5.3.2.2 Reação 2	59
5.3.2.3 Reação 3	60
5.3.2.4 Reação 4	60
5.3.2.5 Reação 5	60
5.3.2.6 Reação 6	61

5.3.3 Reação entre $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 2,2'-bipiridina – $C_{10}H_8N_2$ e pirazina – $C_4H_4N_2$; Produto C	61
5.4 ANÁLISE QUALITATIVA - DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS.....	62
5.5 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS	62
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS A E A1	64
6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS B E B1	71
6.3 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO C	82
7 CONCLUSÕES	92
REFERÊNCIAS	94

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da pesquisa de polímeros de coordenação está intimamente relacionado com o desenvolvimento de outra grande área: a química supramolecular. O objetivo da química supramolecular é criar conjuntos de moléculas de tal forma que quando essas moléculas forem combinadas através de interações intermoleculares não covalentes, tais como ligação de hidrogênio, força dipolo-dipolo, dipolo induzido etc., elas gerem espontaneamente, por auto empacotamento, uma arquitetura de maior dimensão¹.

Por sua vez polímeros de coordenação, PCs, segundo Batten *et al.*, podem ser vistos como um composto de coordenação que possui as entidades de coordenação estendidas num arranjo infinito de uma, duas, ou três dimensões, sendo que tal arranjo só é considerado polimérico quando mantido por ligações covalentes, e não por forças intermoleculares (como nos complexos supramoleculares). A entidade de coordenação, por sua vez, pode ser um íon ou molécula neutra composta por um átomo central, geralmente um íon metálico, o qual é circundado por átomos ou grupo de átomos, sendo que cada um desses é chamado de ligante. Portanto, polímeros de coordenação podem formar complexos supramoleculares através de interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas. Um esquema geral destes PCs é dado na Figura 1, e um exemplo clássico de um polímero de coordenação unidimensional é mostrado na Figura 2².

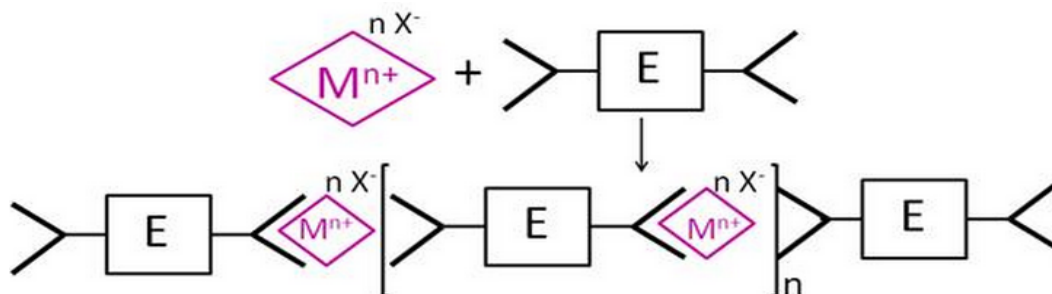


Figura 1. Representação esquemática do processo geral da formação de um polímero de coordenação baseado na química de coordenação metal-ligante. M: íon metálico; E: espaçador orgânico; X: contra-íon.

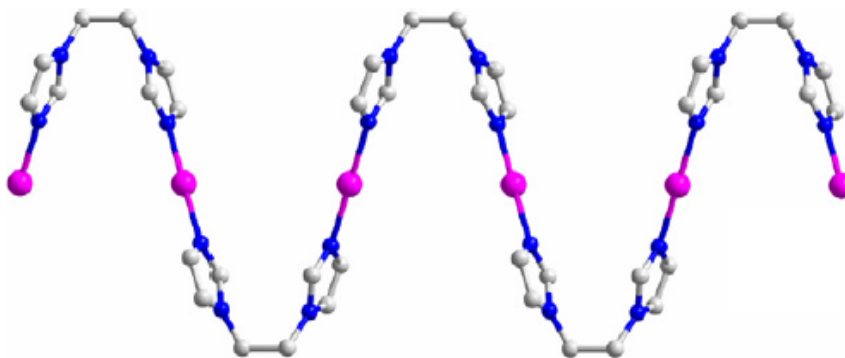


Figura 2. Exemplo de um PC unidimensional tendo como átomo central o manganês(II) e o 1,2-bis(imidazol)etano como ligante. Rosa: manganês; azul: nitrogênio; cinza: carbono. Os átomos de hidrogênios foram omitidos para maior clareza².

Na literatura é possível encontrar diversas nomenclaturas as quais seriam possíveis sinônimos para polímeros de coordenação, tal fato que pode gerar grande confusão. Como pela *IUPAC* ainda não há uma recomendação consolidada para a definição destes materiais, pois não foram encontradas recomendações definitivas no *Red Book – Nomenclature of Inorganic Chemistry*, assim como no *Gold Book – Compendium of Chemical Terminology*, através de vasta pesquisa na literatura foi possível observar que cada autor utiliza a nomenclatura que melhor ressalta determinada propriedade físico-química de seu material (colocar ref). A fim de esclarecer à existência destas diferentes nomenclaturas as principais terminologias serão diferenciadas nos próximos parágrafos.

Dentre estas terminologias, as mais utilizadas são: rede de coordenação e quadros metal-orgânicos mais conhecidos pela sigla MOF (*metal-organic framework*). Segundo Batten *et al.*, redes de coordenação são compostos de coordenação estendidos através de entidades de coordenação repetidas em uma dimensão, porém, com uma espécie química, no caso um ligante, que conecte essas cadeias poliméricas através de ligações covalentes estendendo a nova rede em 2 ou 3 dimensões, como mostra a Figura 3³.

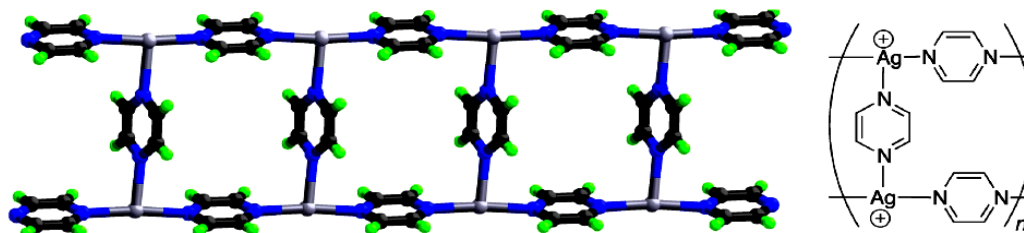


Figura 3. Exemplo de uma rede de coordenação bidimensional formada por ligantes cruzados de pirazina, e tendo a prata(I) como átomo central. Cinza: prata; azul: nitrogênio; cinza escuro: carbono; verde: hidrogênio³.

Sendo assim, se, por exemplo, ao invés do ligante pirazina, ligações de hidrogênio estivessem conectando as cadeias poliméricas unidimensionais, o composto da Figura 3 seria classificado como um complexo supramolecular formado por um PC unidimensional, e o caráter bidimensional da estrutura estaria relacionado com a interação intermolecular das ligações de hidrogênio. Como neste exemplo a união das cadeias poliméricas não é realizada a partir de alguma interação intermolecular o composto não pode ser chamado de complexo supramolecular.

Por sua vez, quadro metal-orgânico é uma rede de coordenação a qual possui poros capazes, por exemplo, de capturar moléculas de gases e solventes devido às extensas cadeias carbônicas dos ligantes utilizados, como mostra a Figura 4. Esta nomenclatura representa o fato de que muitos sistemas são dinâmicos e podem mostrar mudanças em sua estrutura/propriedade devido às alterações no grau de porosidade ou ao preenchimento dos espaços vazios por solventes e/ou moléculas hospedeiras, dependendo da temperatura, pressão ou outro estímulo externo⁴. VER ARTIGO DE PC POROSOS PARA VER SE EXPLICA A DINAMICA DO SISTEMA

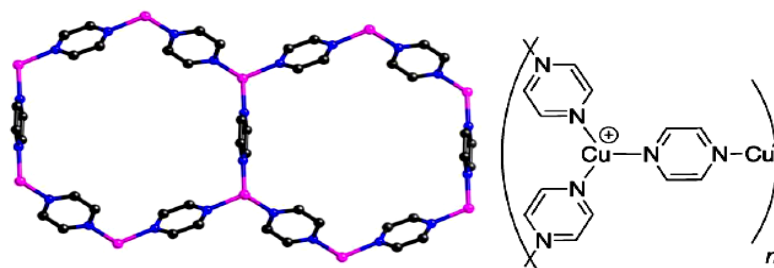


Figura 4. Exemplo de uma rede de coordenação que pode ser considerada um quadro metal-orgânico e também um PC bidimensional. Possui como átomo central o cobre(I) e pirazina como

ligante. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para claridade. Rosa: cobre; azul: nitrogênio; cinza: carbono⁴.

Tendo esclarecido as principais terminologias dos PCs é necessário agora entender o porquê do grande interesse na construção dos polímeros de coordenação. A incorporação de íons metálicos em sistemas macromoleculares e poliméricos cria uma gama de novos materiais com propriedades singulares não encontradas antes nos análogos puramente orgânicos, sendo que as diferentes estruturas e propriedades de um determinado polímero de coordenação, por exemplo, estão diretamente relacionadas aos átomos doadores dos ligantes orgânicos utilizados, assim como ao centro de coordenação escolhido.

Um dos intuitos dentro desta química é fazer a correlação entre estrutura e propriedade destes materiais. Para isso, é possível guiar a formação dos compostos supramoleculares através da escolha apropriada dos ligantes orgânicos e íons metálicos visando uma aplicação específica, às quais podem ser diversas: adsorção gasosa e separação molecular/iônica, magnetismo, quiralidade, catálise, biomarcadores, e transporte de fármacos, por exemplo^{5; 6; 7; 8; 9; 10}.

O interesse na preparação de polímeros de coordenação baseados em íons de metais do bloco *d*, como manganês(II) e ligantes polifuncionais *N*- e *O*-doadores deve-se ao seu potencial de aplicação como materiais magnéticos. Diferentes condições sintéticas e ligantes orgânicos serão utilizados com o intuito de se estudar a reatividade do íon metálico escolhido frente aos diferentes ligantes na formação de materiais supramoleculares.

Como visto anteriormente, a formação de estruturas supramoleculares ocorre através de um processo espontâneo de automontagem (*self-assembly*) e envolve o processo conhecido como "reconhecimento molecular". Sendo assim, a estratégia sintética que será empregada para a obtenção dos polímeros de coordenação, com possível obtenção também de complexos supramoleculares, consiste na reação de automontagem entre um sal do metal de interesse e os pré-ligantes *N*- e *O*-doadores. Relatos de literatura empregando condições sintéticas similares mostram que a estratégia escolhida é viável para a obtenção das espécies pretendidas. Os cristais obtidos terão suas estruturas determinadas através de difratometria de raios X de monocristal e também terão suas propriedades espectroscópicas e espectrofotométricas estudadas.

2 JUSTIFICATIVA

A literatura apresenta estudos abrangentes sobre a construção de polímeros de coordenação, apresentando diversos fatores que influenciam em sua construção, assim como as propriedades que estes polímeros podem possuir.

Uma das vantagens na construção dos polímeros de coordenação é a variabilidade de estruturas que podem ser formadas devido à grande quantidade de íons metálicos, e principalmente, aos inúmeros tipos de ligantes existentes. Essas estruturas geralmente apresentam propriedades físico-químicas variadas, o que proporciona potenciais aplicações em áreas como catálise, magnetismo, adsorção, quiralidade, e transporte de fármacos^{5; 6; 8; 10}.

Os resultados reportados em relação às propriedades magnéticas, mais precisamente os acoplamentos ferro e antiferromagnéticos, de polímeros de coordenação contendo manganês(II), mostram que há a necessidade do desenvolvimento de novas rotas sintéticas que permitam de maneira mais eficiente a interação dos centros metálicos que constituem o polímero, favorecendo assim melhores interações de troca e alta multiplicidade de spin (S_{total}). O grande diferencial das propriedades magnéticas dos polímeros de coordenação frente às das estruturas discretas dos compostos polinucleares é que de forma geral como esta propriedade é resultado das interações cooperativas de muitas células unitárias de um composto, ou seja, dos spins dos elétrons de muitos átomos ela pode se intensificar expressivamente quando se trata de estruturas estendidas como as dos PCs^{11; 12; 13; 14}.

Assim, o presente projeto visa contribuir para o estudo na área de química de coordenação, especificamente na construção de polímeros de coordenação contendo manganês utilizando estratégias sintéticas relativamente simples. Até o momento, não há relatos na literatura para as combinações metal-ligantes que serão utilizadas, o que garante também o caráter inédito deste trabalho.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Polímeros de coordenação, PCs, constituem um campo interdisciplinar que possui sua origem na química de coordenação e que, nas últimas duas décadas, têm atraído muito o interesse das indústrias químicas devido às propriedades intrínsecas destes materiais.

Apesar dos avanços na síntese de polímeros de coordenação, existem dificuldades em projetar e regular a construção de um cristal específico deste tipo de material. Isso ocorre devido ao fato de que o controle de sua estrutura é diretamente afetado pela natureza complexa e não covalente das interações secundárias, como ligações de hidrogênio e força de Van der Waals, assim como fatores físicos e químicos externos, que incluem temperatura, pressão, ação do solvente, pH etc. Sendo assim, com o intuito de propor metodologias sintéticas eficientes para a formação dos polímeros de coordenação é necessário compreender como esses fatores afetam a construção destes materiais¹.

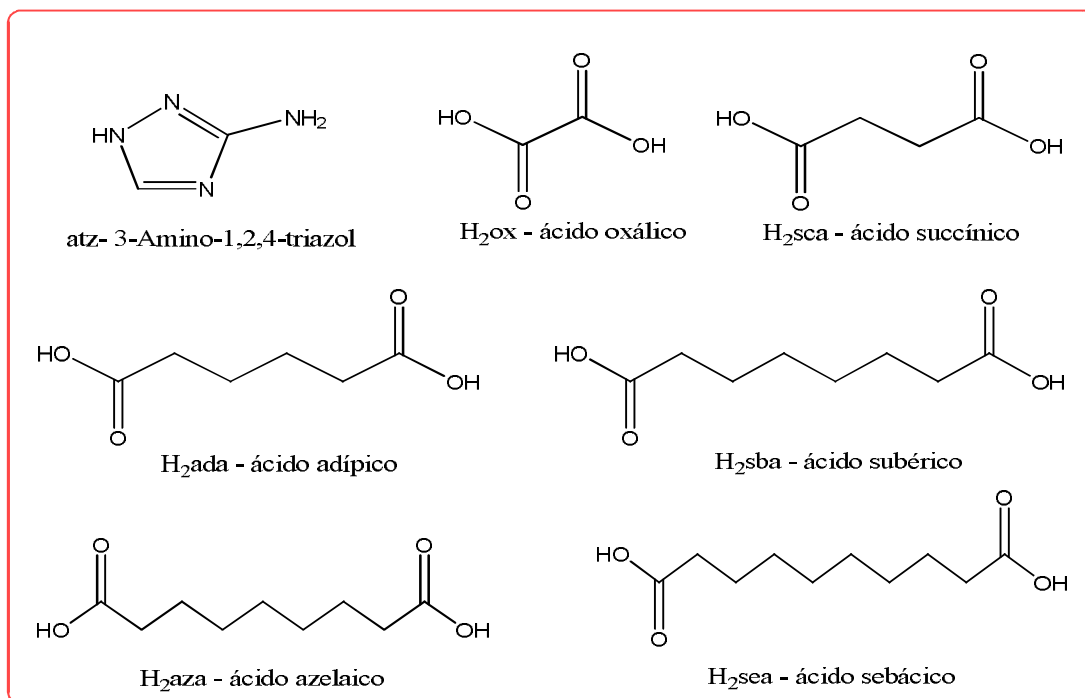
3.1 FATORES QUE INFLUENCIAM A CONSTRUÇÃO DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

A síntese ou auto-organização dos PCs é alcançada através da combinação de um sal de um metal apropriado e o(s) ligante(s) num solvente também adequado em diferentes condições: agitação em temperatura ambiente, sistema em refluxo, síntese hidrotérmica, síntese solvotérmica etc. Sendo assim, é perceptível que a formação dos polímeros de coordenação é sensível a fatores como solvente, pH do meio reacional, íon metálico, ligantes e rota sintética. Portanto, é necessário conhecer os efeitos que tais fatores provocam na construção dos PCs para que possa ser feita uma construção racional dos mesmos¹⁵.

3.1.1 Ligantes

O primeiro passo para a síntese racional de um polímero de coordenação está na escolha dos ligantes. Esta escolha é baseada no que se deseja em termos da estrutura que será formada. Neste sentido, ligantes do tipo bipyridina normalmente atuam como ligantes bidentados, por outro lado, ligantes policarboxilatos podem adquirir a forma aniônica ou protonada para promover diversos modos de coordenação após a ligação com o íon metálico. Portanto, ao utilizar estes dois tipos de ligantes torna-se possível ter uma previsão da estrutura de coordenação que será formada. O exemplo dado mostra um típico caso de síntese envolvendo ligantes mistos (misto no sentido da utilização de dois ou mais diferentes ligantes). Esta classificação é geralmente usada de acordo com a natureza do átomo doador presente nos mesmos, e há três combinações possíveis: ligantes ácido-ácido, ligantes ácido-básicos e ligantes básico-básicos¹⁶. A formação dos PCs a partir de ligantes mistos pode ser explicada por dois mecanismos: primeiramente cada ligante irá competir para interagir com o centro metálico e, em segundo lugar, ambos os ligantes servirão como doadores para se coordenarem com o mesmo centro metálico. Como resultado, o PC produzido poderá ser isolado e purificado por cristalização¹⁶.

Um exemplo de uma série que mostra o uso de ligantes mistos do tipo ácido-ácido é aquela que mantém fixo um ligante, o 3-amino-1*H*-1, 2,4-triazol, denominado atz, e varia o outro. As combinações foram feitas em uma reação com zinco(II) e empregaram como o segundo ligante ácido orgânico as seguintes espécies, separadamente, H₂ox, H₂sca, H₂ada, H₂sba, H₂aza, e H₂sea, conforme Esquema 1. As combinações produziram uma família de PCs tridimensionais que formam camadas de pilares. Devido à variação de um dos ligantes nas diferentes sínteses, as distâncias de ligação e conformações observadas na formação das redes de coordenação tridimensionais, a partir de camadas de pilares bidimensionais de [Zn(atz)]₂, são diferentes entre si, são, como mostra a Figura 5¹⁷.



Esquema 1. Representação estrutural dos ligantes ácidos utilizados na construção dos polímeros de coordenação representados na Figura 7.

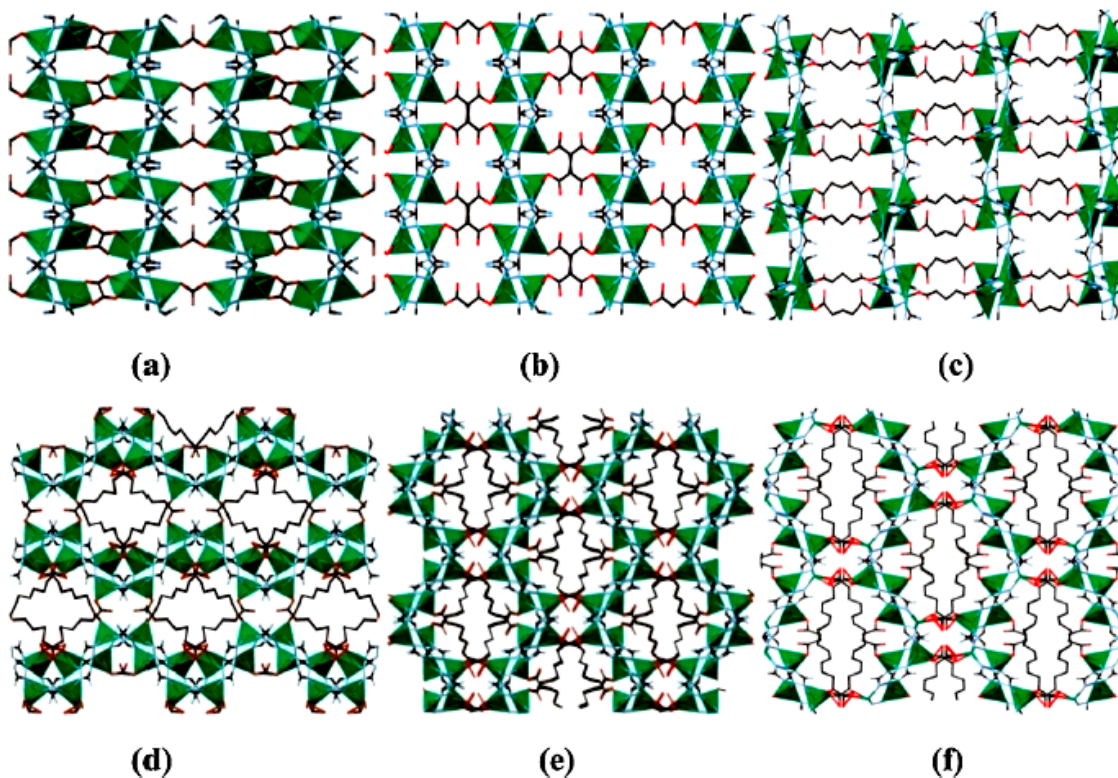
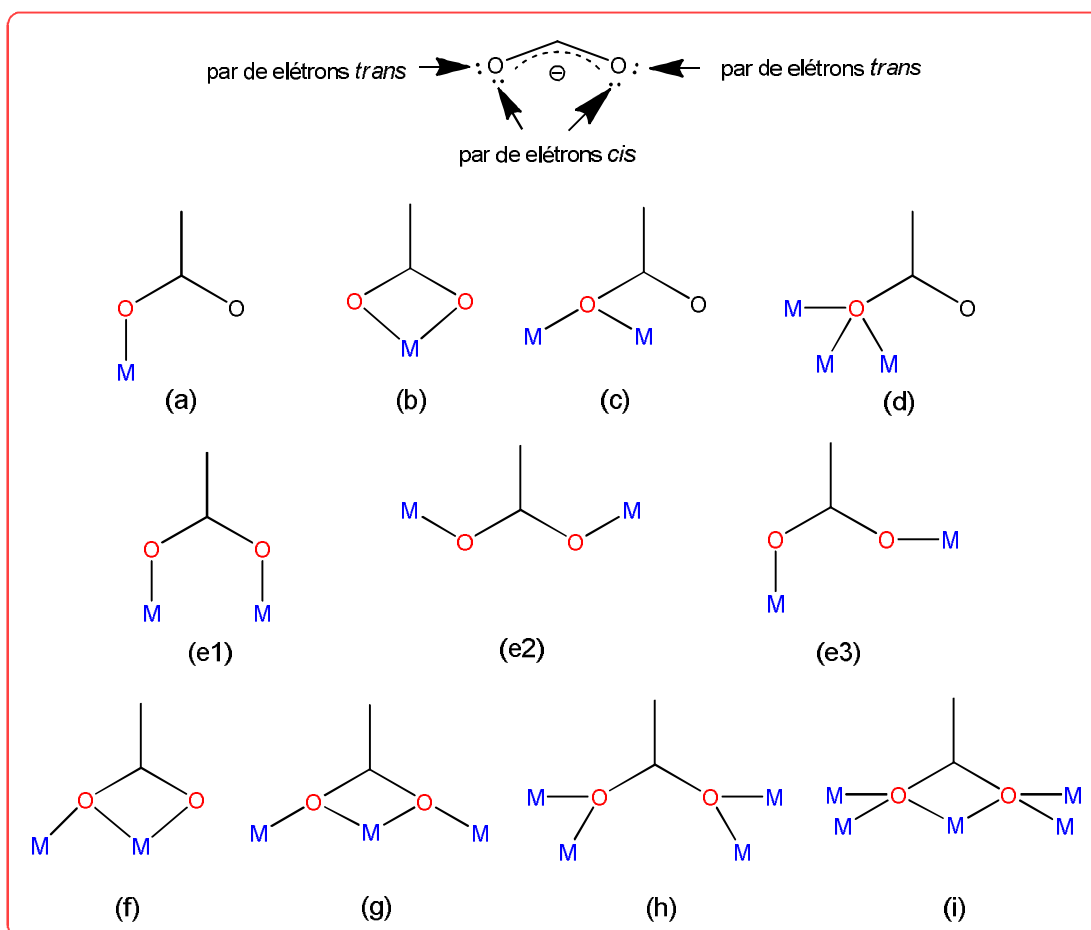


Figura 5. Representação esquemática das redes tridimensionais de zinco(II), em ambiente tetraédrico como mostram os tetraedros em verde, construídas a partir do ligante Hmtaz e ácidos carboxílicos similares, incluindo (a) H₂ox, (b) H₂sca, (c) H₂ada, (d) H₂sba, (e) H₂aza, e (f) H₂sea¹⁷.

Não há dúvidas de que a utilização dos ligantes ácidos proporciona uma grande versatilidade na formação das estruturas supramoleculares, porém é necessário fazer algumas considerações importantes sobre os modos de coordenação destes conectores orgânicos e como esses modos influenciam a formação dos PCs. Alguns dos modos de coordenação comumente observados são mostrados no Esquema 2¹⁸.

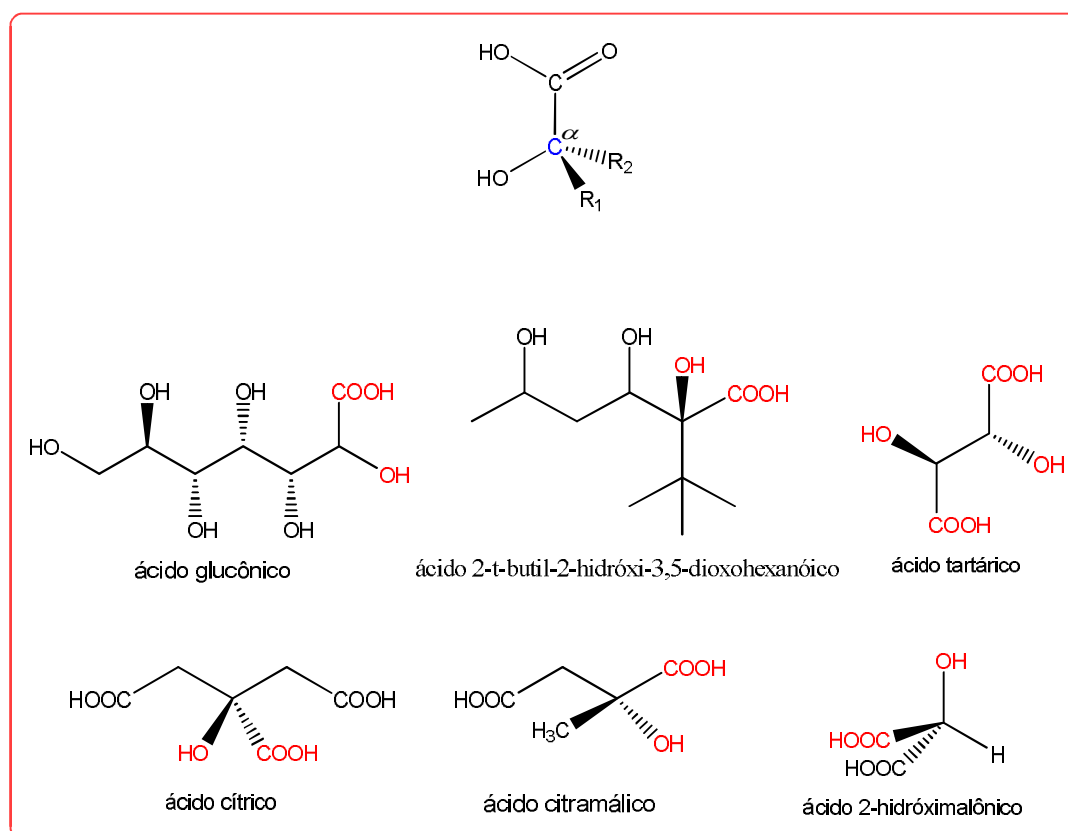


Esquema 2. Representação dos principais modos de coordenação de mono-carboxilatos. **(a)**, **(c)**, **(d)** e **(h)** modo de coordenação ligante; **(b)** modo de coordenação quelante; **(e-1)** modo de coordenação ligante *cis*; **(e-2)** modo de coordenação ligante *trans*; **(e-3)** modo de coordenação ligante *cis-trans*; **(f)**, **(g)** e **(i)** modo de coordenação quelato-ligante¹⁸.

Como é possível observar através do Esquema 2 há diversos modos de coordenação possíveis quando se fala apenas dos ácidos orgânicos contendo um grupo carboxílico. A formação desses modos depende não apenas do íon metálico e

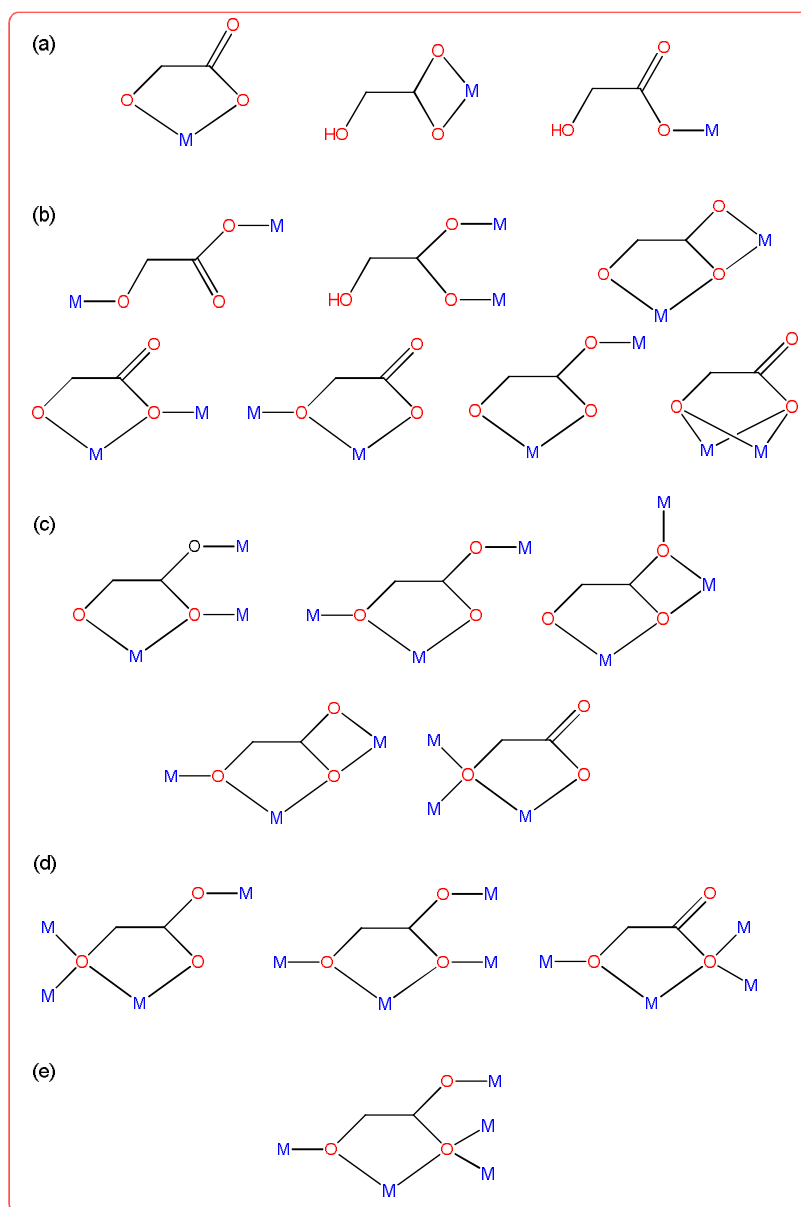
dos ligantes utilizados, mas também de fatores tais como a proporção molar dos reagentes, o procedimento da síntese e o pH do meio, como serão vistos nas próximas seções. Portanto, pensando nos polímeros de coordenação, há diversas formas possíveis de formação estrutural destes compostos supramoleculares utilizando os ácidos orgânicos como ligantes. Sendo que para uma mesma mistura de reação, pode ocorrer a formação concomitante de polimorfos: mais do que um produto obtido utilizando os mesmos íons metálicos, solventes e condições reacionais. Isso porque esses modos de coordenação não são necessariamente previsíveis. A utilização de ligantes volumosos, por exemplo, pode impedir a formação do modo de coordenação visto na Figura 8-d, mas ainda pode haver a formação dos outros modos de coordenação^{1; 19}.

A tentativa de criar uma rota sintética racional para a síntese dos PCs torna-se ainda mais complicada quando se utilizam os ácidos α -hidróxicarboxílicos. Alguns exemplos deste tipo de ligante são mostrados no Esquema 3¹⁹.



Esquema 3. Representação estrutural de alguns α -hidroxiácidos mono e policarboxílicos.

Os ácidos α -hidróxicarboxílicos são compostos orgânicos com dois grupos funcionais capazes de se coordenarem ao metal: um grupo carboxílico e um grupo alcoólico α em relação ao grupo carboxílico. Juntos, esses grupos permitem a coordenação de vários íons metálicos numa grande variedade de arranjos, como mostra o Esquema 4 e, conseqüentemente, criam inúmeras possibilidades para a formação de arranjos supramoleculares através das interações intermoleculares.



Esquema 4. Representação dos principais modos de coordenação observados para os ácidos α -hidroxicarboxílicos. Coordenação de **(a)** um metal, **(b)** dois metais, **(c)** três metais, **(d)** quatro metais e **(e)** cinco metais¹⁹.

Já em relação aos ligantes mistos do tipo básico-básico, um exemplo típico de polímero de coordenação preparado usando esta combinação de ligantes é o $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{bimb})(\text{SCN})_2]_n$ o qual é sintetizado pela reação hidrotérmica de uma mistura de ligantes bpy e bimb com tiocianato de cobalto(II). Nesta estrutura as camadas de pilares bidimensionais de $[\text{Co}_4(\text{bpy})_2(\text{bimb})_4]$ são construídas através das hastes de bpy para produzir um quadro tridimensional. Duas dessas redes ainda se entrelaçam para formar um padrão de interpenetração, como mostra a Figura 6²⁰.

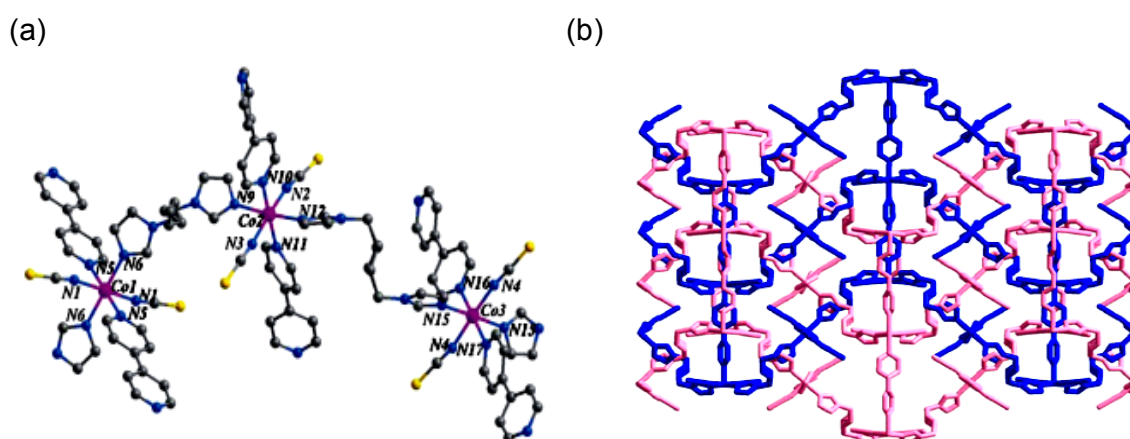


Figura 6. Polímero de coordenação $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{bimb})(\text{SCN})_2]_n$. (a) Vista do ambiente de coordenação em torno do Co^{II} (b) quadro de interpenetração do polímero de coordenação²⁰.

Já para os polímeros de coordenação de ligantes mistos do tipo ácido-básicos serão dados exemplos que levam em consideração alguns efeitos que regulam as redes de estruturas destes compostos.

I. Efeito de espaço: através da modulação da natureza dos espaçadores e dos grupos funcionais que participam da ligação com o centro metálico é possível ajustar a rede do polímero de coordenação sistemática e regularmente. Em princípio, ligantes rígidos, que são aqueles com elevado número de ligações C-C e ausência de grupos funcionais que permitam a formação de ligação de hidrogênio, tendem a construir redes tridimensionais abertas com cavidades disponíveis. Com o aumento do comprimento do espaçador, o entrelaçamento dessas redes geralmente ocorre visando à diminuição dos volumes de espaços vazios das redes cristalinas. Por outro lado, espaçadores flexíveis podem promover a geração de redes distorcidas, levando à formação de PCs microporosos e dinâmicos, que podem se expandir

através de um estímulo externo. Como exemplo, H_2tp e bpy são ligantes ácidos e básicos, respectivamente, que possuem um par de seus respectivos grupos funcionais (carboxila e piridina) nos dois lados da sua estrutura. A reação solvotérmica de H_2tp , bpy , e zinco(II) gera a interpenetração de duas camadas, formando o PC tridimensional $[Zn(tp)(bpy)]_n$ que contém folhas tipo paralelogramos de $[Zn(tp)]_n$ e pilares de bpy , como mostra a Figura 7^{21; 22}.

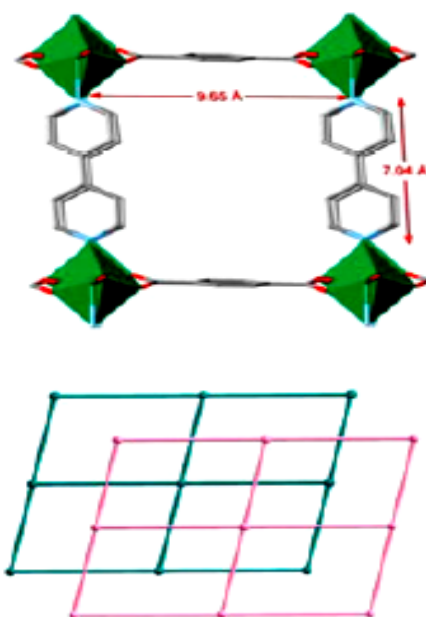


Figura 7. Ilustração do PC $[Zn(tp)(bpy)]_n$ mostrando sua forma como quadro cúbico com os pilares formados por 4,4'-bipiridina ligados ao metal em ambiente tetraédrico, como mostram os tetraedros em verde²¹.

II. Efeito do isomerismo posicional: ligantes com os mesmos grupos de coordenação, porém localizados em diferentes posições da molécula, podem levar a um isomerismo de posição significativo que afeta a estrutura dos polímeros de coordenação. Como exemplo, três ácidos dicarboxílicos aromáticos H_2pa , H_2ip e H_2tp possuem uma tendência de aumento do ângulo de ligação e são ativos em regular a formação da estrutura dos PCs. Reações de bpy e cádmio(II) com esta série de ligantes dicarboxílicos isoméricos resulta numa diversidade de estruturas. No PC $[Cd(Hpa)_2(bpy)]_n$, os centros de cádmio são conectados pelos ligantes Hpa para produzir estruturas únicas, que são estendidas pelos ligantes bpy , levando à formação de uma estrutura 3D quiral fascinante, conforme mostra a Figura 8²³.

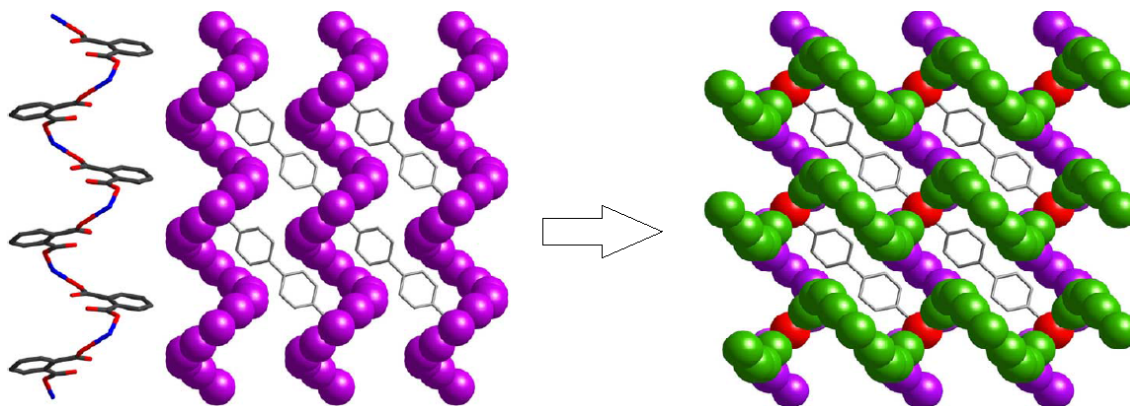
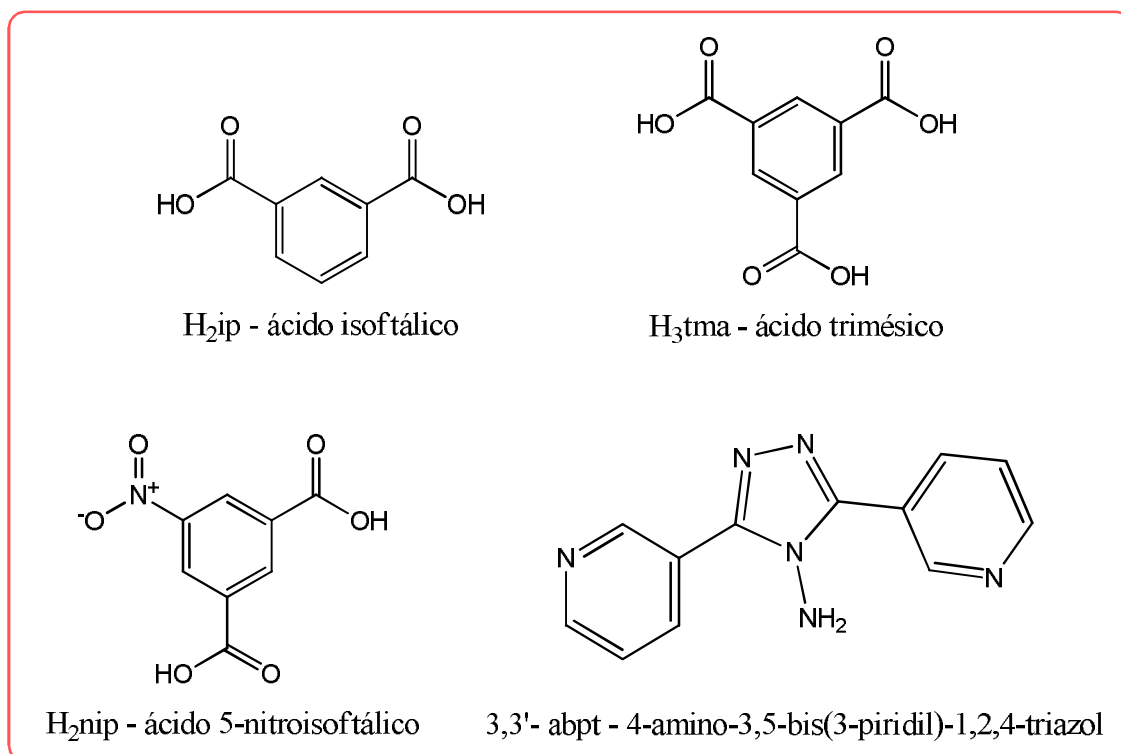


Figura 8. Representação esquemática da formação do PC $[Cd(Hpa)_2(bpy)]_n$. À esquerda da seta é representado o ligante ftalato ligado ao centro metálico formando uma hélice (cinza: carbono; vermelho; oxigênio; azul: cádmio); as hélices são conectadas através do ligante 4,4'-bipiridina formando uma camada bidimensional. À direita da seta a representação da formação do PC de estrutura tridimensional quiral destacando os centros de cádmio, em vermelho, comuns entre as camadas homôquiais verticais adjacentes²⁰.

III. Efeito do substituinte: o ataque dos grupos substituintes orgânicos provavelmente influencia as redes estruturais dos PCs em dois aspectos. Primeiramente, eles podem possuir funções adicionais interconectando as estruturas de coordenação para formar interações secundárias, como as ligações de hidrogênios. Por outro lado, os substituintes inertes podem impor efeitos estéreos ou eletrônicos notáveis nas propriedades de ligação dos ligantes orgânicos e, conseqüentemente, às estruturas de rede dos PCs resultantes. Polímeros de coordenação de cobalto(II), cobre(II), ou cádmio(II) têm sido construídos através da seleção de 3,3'-abpt incorporado com H_{2ip} , H_{2nip} e H_{3tma} , respectivamente, conforme Esquema 5. Por exemplo, $\{[Cd(ip)(3,3'-abpt)(H_2O)](H_2O)_{1,5}\}_n$ possui um arranjo unidimensional no formato de escada onde os ligantes mistos 3,3'-abpt e ip servem como degrau e linha, respectivamente, como mostra a Figura 9-a. Em comparação, embora o grupo nitro em H_{2nip} esteja raramente envolvido na coordenação com o íon metálico, ele mudará significativamente a densidade eletrônica do ligante, atuando como um forte grupo retirador de elétrons, e também pode ser considerado como um bom aceitador de ligações de hidrogênio. Assim, as camadas bidimensionais coordenadas em $\{[Cd_2(nip)_2(3,3'-abtp)_2(H_2O)_4](H_2O)_2\}_n$ são estendidas pelas interações da parte nitro do ligante com as ligações de hidrogênio para permitir a formação de redes de coordenação tridimensionais, como mostra a Figura 9-b. O grupo carboxila de H_{3tma} pode estar presente como regulador

desprotonado, sítio de coordenação ativo, e doador/aceptor de ligação de hidrogênio. Sendo assim, como resultado na cadeia unidimensional do PC $\{[\text{Cd}(\text{Htma})(3,3'\text{-abpt})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_2$, Figura 9-c, o ligante Htma adquire a forma de um diânion para permitir o balanço de carga com o grupo carboxila²⁴.



Esquema 5. Representação estrutural dos ligantes ácidos e do ligante básico utilizados na construção dos polímeros de coordenação representados na Figura 11.

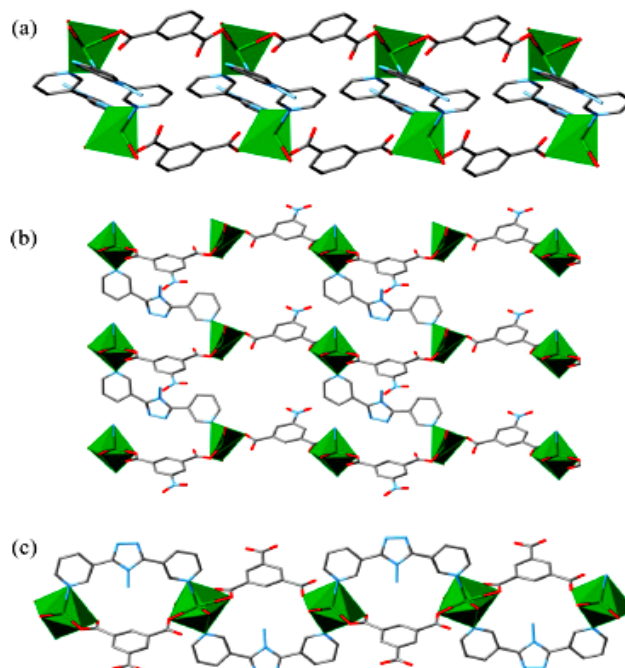


Figura 9. Representação dos PCs formados a partir de cádmio(II) em ambiente octaédrico. **(a)** Arranjo molecular de $\{[Cd(ip)(3,3'-abpt)(H_2O)](H_2O)_{1,5}\}_n$ no formato de escada molecular; **(b)** arranjo estrutural bidimensional de $Cd_2(nip)_2(3,3'-abtp)_2(H_2O)_4(H_2O)_2n$; **(c)** arranjo unidimensional de $\{[Cd(Htma)(3,3'-abpt)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_2$. Vermelho: oxigênio; azul: nitrogênio; cinza: carbono²⁴.

3.1.2 Solvente

O solvente também influencia na formação dos PCs, pois assim como os ligantes, também podem agir como base de Lewis coordenando-se ao centro metálico. O chamado efeito respirador dos poros de alguns PCs, ou seja, a expansão e o encolhimento dos poros dos quadros metal-orgânicos, também é considerado responsabilidade do solvente do meio, pois tal efeito é geralmente concomitante com os processos de hidratação ou desidratação do composto. A escolha do solvente também é crítica para efetuar o preparo de uma fase pura destes materiais cristalinos¹⁶.

Como exemplo, dois PCs provenientes de um sistema de solventes, etanol-água (EtOH-H₂O) e água, respectivamente, foram obtidos através da reação hidrotérmica de NaH₂sip e bpy com nitrato de cádmio(II). O PC bidimensional $\{[Cd_2(sip)(bpy)_3(H_2O)_3][Cd(sip)(bpy)(H_2O)](H_2O)_8\}_n$, preparado em EtOH-H₂O, consiste de camadas catiônicas de $[Cd_2(sip)(bpy)_3(H_2O)_3]_n^{n+}$ e aniônicas de

$[\text{Cd}(\text{sip})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]_n^{n-}$. Na camada aniônica, os centros de cádmio(II) são interconectados pelos ligantes sip e bpy para formar uma rede de coordenação bidimensional na forma de degrau, enquanto a camada catiônica apresenta um arranjo bidimensional, também na forma de degrau, com os terminais monodentados de bpy projetados de ambos os lados da estrutura. Os dois tipos de camadas de contra íons são arranjadas num modelo alternado, onde o bpy não coordenado da camada catiônica penetra em direção as cavidades das camadas aniônicas para formar treliças neutras que se mantêm firmemente empilhadas através de interações entre forças eletrostáticas e ligações de hidrogênio, conforme mostra a Figura 10-a. Na reação utilizando somente água como solvente, há a formação do PC tridimensional $\{[\text{Cd}_3(\text{sip})_2(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_3\}_n$. A dimensão de sua estrutura é devido à penetração de dois tipos de arranjos unidimensionais que consistem de subunidades de $[\text{Cd}_4(\text{sip})_4]$ e $[\text{Cd}_4(\text{bpy})_4]$, respectivamente, como pode ser visto na Figura 10-b²⁵.

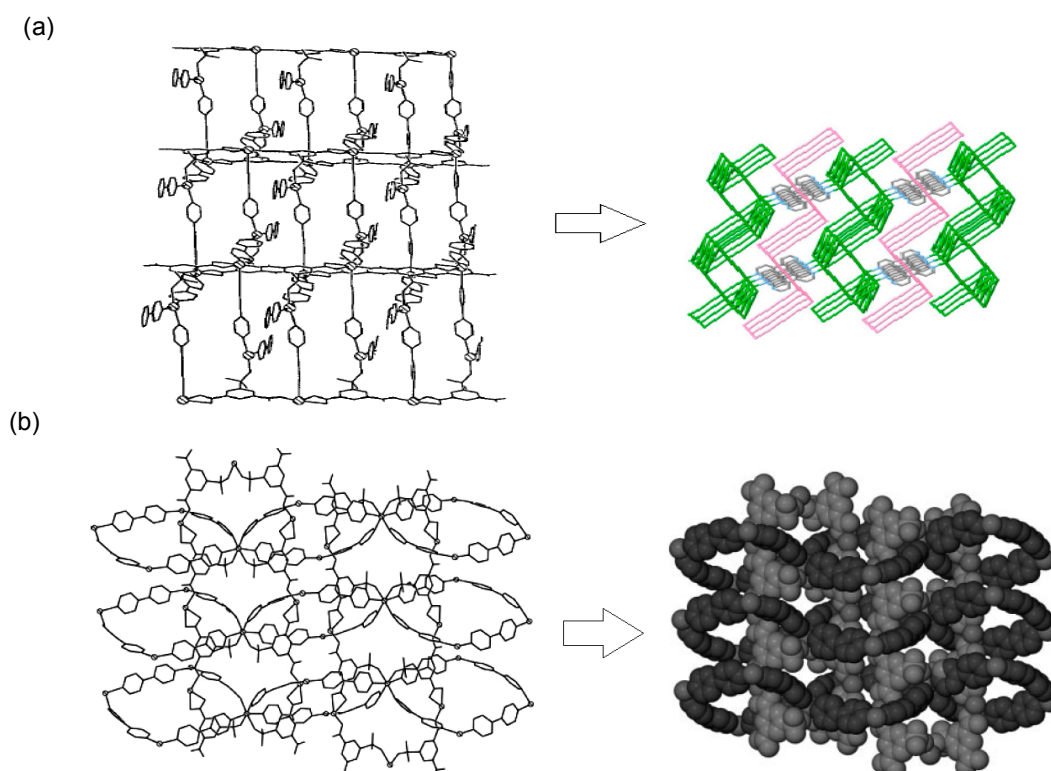


Figura 10. Dois diferentes PCs de cádmio(II) gerados por diferentes sistemas de solventes. **(a)** EtOH-H₂O, à esquerda da seta PC formado pelas camadas catiônicas e aniônicas, $\text{Cd}_2(\text{sip})(\text{bpy})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_n^{n+}$ e $[\text{Cd}(\text{sip})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]_n^{n-}$ respectivamente; à direita da seta a arquitetura interpenetrada dessas camadas; **(b)** H₂O, à esquerda da seta formação do PC de $\{[\text{Cd}_3(\text{sip})_2(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$; à direita da seta padrão de autopenetração do PC²⁵.

3.1.3 Condições de pH

Ao se considerar ligantes carboxilatos, o pH do meio de reação afeta sensivelmente o grau de desprotonação e as cargas destes ligantes. Esta condição também afeta as estruturas cristalinas dos polímeros de coordenação em relação ao ajuste do ambiente de coordenação e as formas de coordenação dos ligantes, criando pontes hidroxio e ativando as reações de automontagem. Além disso, considerando que os grupos carboxila e carboxilato estão sempre envolvidos ativamente na formação das ligações de hidrogênio, a otimização das condições de pH pode ser considerada também como um fator de direcionamento estrutural^{26; 27}.

Por exemplo, o pH da solução de reação entre cádmio(II), 3-bpo, e H₃sip é crítico para o rendimento do polímero de coordenação produzido. Dois PCs tridimensionais completamente diferentes são produzidos, $\{[\text{Cd}_3(\text{sip})_3(3\text{-bpo})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_{4,5}]_n\}$ (1), Figura 11-a, e $\{[\text{Cd}(\text{sip})(3\text{-Hbpo})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (2), Figura 11-b, a pH 2,5 e pH 4,0, respectivamente. O pH da solução mãe diminui consideravelmente depois da cristalização, sendo pH 1 para a solução resultante de (1) e pH 1,4 para a solução resultante de (2)²⁷.

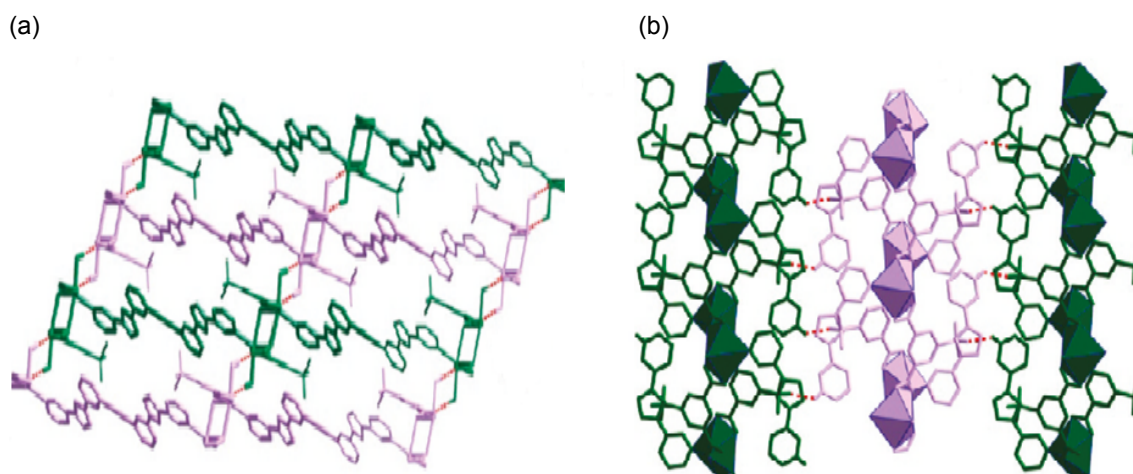


Figura 11. (a) Representação da estrutura tridimensional de $\{[\text{Cd}_3(\text{sip})_3(3\text{-bpo})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_{4,5}]_n\}$ obtida pelas interações das ligações de hidrogênio. (b) Representação da estrutura tridimensional de $\{[\text{Cd}(\text{sip})(3\text{-Hbpo})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ obtida via ligação N-H...O entre as camadas bidimensionais. Os octaedros representam o ambiente octaédrico do centro metálico²⁷.

A possível explicação para a diminuição do valor do pH na solução mãe é o isolamento dos dois PCs incorporando o componente sip³⁻, o que acarreta no aumento da concentração de íons hidrogênios em solução causado pela completa desprotonação de H₃sip. Um efeito similar é observado no sistema cádmio(II), 4-bpo, e H₃sip, mas não é válido quando outro íon metálico está presente, como cobalto(II), níquel(II) e chumbo(II), indicando que o efeito é seletivo para o cádmio(II)^{16; 27}.

Como já mencionado, o efeito do pH do meio se torna ainda mais significativo quando são utilizados no sistema de coordenação ligantes envolvendo ácidos carboxílicos, os quais podem ser racionalmente incorporados ao sistema através do ajuste da desprotonação e modos de ligação. Por exemplo, a montagem do sistema envolvendo H₄bptc, bpea, e cobre(II) a valores de pH de 3, 4 e 7, respectivamente, fornecem três diferentes PCs. Primeiramente, o PC [Cu(H₂bptc)(bpea)(μ₂-H₂O)]_n é isolado em um valor de pH igual a 3, valor no qual ocorre a desprotonação parcial dos ligantes em ponte μ-H₂bptc, que decoram as cadeias infinitas de água-metal que estão como pilares ligadas pelo ligante bpea para formar uma estrutura tridimensional aberta, como mostra a Figura 12-a. Quando o valor de pH aumenta para 4, ocorre a formação do PC {[Cu₃(Hbptc)₂(bpea)₃(H₂O)₈](H₂O)₄]_n, Figura 12-b, que compreende dois padrões poliméricos independentes no mesmo cristal, ou seja, uma cadeia unidimensional catiônica [Cu(bpea)(H₂O)₄]_n²ⁿ⁺ e uma cadeia bidimensional aniônica [Cu₂(Hbptc)₂(bpea)₂(H₂O)₄]_n²ⁿ⁻, onde os ligantes Hbptc se conectam aos íon cobre(II) como ligantes tridentados. O resultado é uma arquitetura tridimensional como um sanduíche. Por fim, com o aumento do valor do pH para 7 ocorre a formação do PC {[Cu₂(bptc)(bpea)₂(H₂O)](H₂O)_{6,5}]_n. Diferente dos outros dois PCs formados, neste caso, os ligantes bptc são completamente desprotonados, gerando um modo de coordenação com duas carboxilas como ligantes bidentados e outras duas como ligantes monodentados. Assim, os centro de cobre(II) são estendidos por ambos os conectores bptc e bpea, o que resulta numa complicada rede de auto interpenetração tridimensional, como mostra a Figura 12-c²⁸.

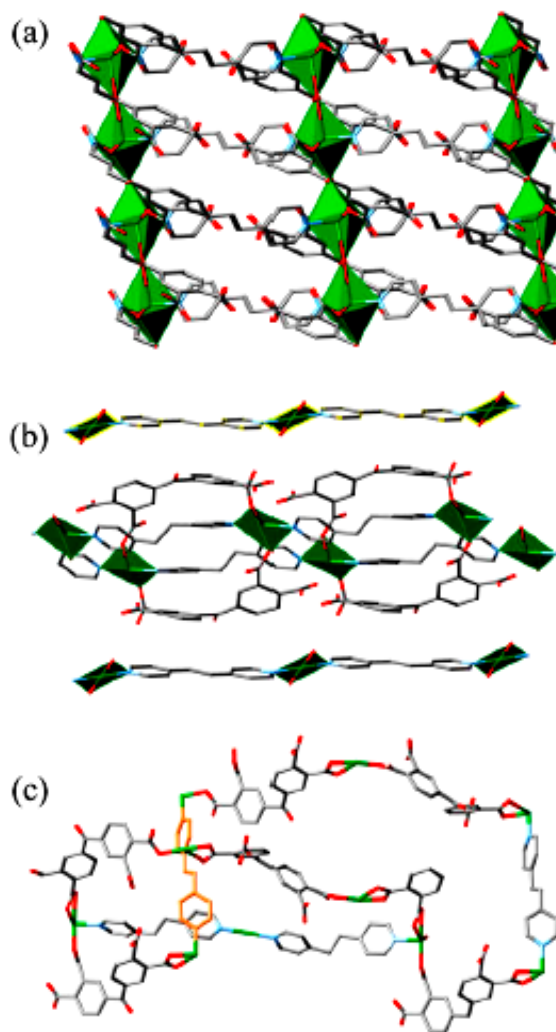


Figura 12. Três diferentes PCs isolados em diferentes valores de pH. **(a)** pH 3, representação da estrutura rômica aberta de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{bptc})(\text{bpea})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]_n$. **(b)** pH 4, empilhamento padrão das cadeias catiônicas unidimensionais e cadeias aniônicas bidimensionais de $\{[\text{Cu}_3(\text{Hbptc})_2(\text{bpea})_3(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_4\}_n$. **(c)** pH 7, auto penetração das redes unitárias tridimensionais de $\{[\text{Cu}_2(\text{bptc})(\text{bpea})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_{6.5}\}_n$. Verde: cobre; cinza: carbono; azul: nitrogênio; vermelho: oxigênio²⁸.

3.1.4 Íon Metálico

O uso de íons metálicos na construção dos polímeros de coordenação oferece diversas vantagens sobre as redes e cadeias puramente orgânicas, que são organizadas por interações não covalentes. A ligação covalente metal-ligante é mais forte do que as ligações de hidrogênio e também possui maior direcionamento do que as fracas interações π ²⁹.

Os íons metálicos em PCs atuam permitindo a formação de pontes envolvendo os ligantes orgânicos e facilitando a construção da rede. O arranjo da unidade de construção metálica pode ser controlado pelo sistema metal-ligante que exibe a geometria de coordenação desejada³⁰.

Neste contexto, uma série de PCs de ligantes mistos foram preparados em condições de difusão através da montagem do sistema envolvendo nitrato de níquel(II), zinco(II), cádmio(II), prata(I), cobre(II), ou chumbo(II) com H₂tbtp e 4-bpo. Esses PCs exibem estruturas que variam de unidimensionais até tridimensionais com diferentes geometrias de coordenação, indicando claramente que a montagem foi dirigida pelo íon metálico. Nos PCs de níquel(II), cádmio(II), zinco(II) e prata(I), embora os centros metálicos possuam diferentes números de coordenação (6 e 7) e diferentes geometrias (octaédrica e bipirâmide-pentagonal) eles são invariavelmente ligados por ligantes tbtp para gerar cadeias poliméricas unidimensionais com o ligante monodentado 4-bpo decorando como braços suspensos, como mostra a Figura 13-a. Em relação ao PC de cobre(II), o centro metálico adota uma geometria do tipo pirâmide de base quadrada distorcida e ambos os ligantes 4-bpo e tbtp são conectados aos íons cobre(II) como ligantes bidentados para formar uma camada de coordenação do tipo (4,4), como mostra a Figura 13-b. Já o PC de chumbo(II) apresenta esferas de coordenação tetraédricas distorcidas que são conectadas por ligantes 4-bpo e tbtp fornecendo uma estrutura tridimensional aberta, como mostra a Figura 13-c³¹.

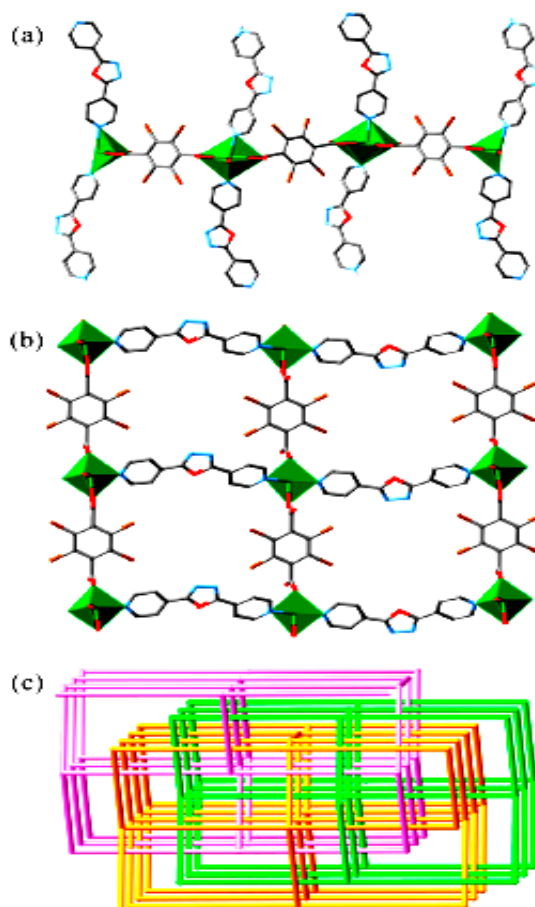


Figura 13. Representação esquemática de PCs arranjados a partir de diferentes íons metálicos com ligantes H₂tbt e 4-bpy; **(a)** Cadeia polimérica unidimensional de níquel(II), zinco(II), prata(I) ou cádmio(II); **(b)** Redes bidimensionais em camadas de coordenação tipo (4,4) de Cu^{II}; **(c)** Interpenetração de três quadros tridimensionais de Pb^{II}. Verde: metal; azul: nitrogênio; vermelho: oxigênio; cinza: carbono³¹.

3.1.5 Rota Sintética

Diferentes polímeros de coordenação podem ser obtidos utilizando os mesmos reagentes, porém, com rotas sintéticas diferentes, empregando, por exemplo, evaporação do solvente à temperatura ambiente, sínteses hidrotérmicas e camadas de difusão.

Reações empregando condições hidrotérmicas entre zinco(II) e bpy (140 °C) ou H₂nip (180 °C) produzem um PC de cadeia unidimensional em forma de fita e uma cadeia bidimensional, respectivamente. Já a rota que emprega camadas de difusão pode fornecer outro PC de zinco(II) de estrutura bidimensional. O arranjo de

nitrato de zinco(II) com os ligantes 4-bpo e H₂tbt, usando a rota de mistura direta seguida por evaporação do solvente, permite a formação de dois PCs distintos de cadeia unidimensional e camada bidimensional. O arranjo de cádmio(II) com 4,4'-abpt e H₃tma usando duas rotas sintéticas, evaporação do solvente à temperatura ambiente e reação hidrotérmica, fornece um par de diferentes PCs com camadas bidimensionais e estruturas de cadeias unidimensionais, respectivamente^{31; 32; 33; 34; 31; 35}.

3.2 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Dependendo de suas características estruturais, os polímeros de coordenação podem mostrar diferentes propriedades, podendo ser empregados como materiais adsorventes e em processos de separação, materiais transportadores de fármacos, magnéticos, quirais, catalíticos etc. Devido à possibilidade de emprego nestas diferentes áreas, o interesse na construção de polímeros de coordenação tem crescido muito nos últimos anos.

3.2.1 Adsorção gasosa e Separação

Os polímeros de coordenação com propriedades de adsorção são conhecidos como polímeros de coordenação porosos (PCPs). Eles possuem uma regularidade estrutural que fornece estruturas vazias de poros de tamanho e forma controlada, além de uma superfície porosa funcional, o que é uma vantagem em aplicações de separação, resultando em um maior potencial de aplicação do que o carvão ativado ou a zeólita³⁶.

O controle do pequeno tamanho dos poros ou janelas dos polímeros de coordenação é crucial pra permitir a alta eficiência de estocagem e separação de moléculas hospedeiras através do efeito de exclusão por tamanho, no qual somente os substratos abaixo do tamanho limite dos poros do PC podem passar através dos canais porosos²¹.

Alguns PCs de ligantes mistos flexíveis possuem poros muito pequenos para permitir a entrada de moléculas hóspedes, porém podem apresentar a propriedade de se expandir para que ocorra a adsorção gasosa. Por exemplo, o PC bidimensional $\{[\text{Cu}_2(\text{dhbc})_2(\text{bpy})](\text{H}_2\text{O})\}_n$, o qual possui duas camadas interligadas, passa por uma drástica transformação cristalina desencadeada pela dessorção das moléculas hóspedes de água, resultando numa contração do volume celular³⁷

O PC bidimensional $[\text{Zn}(\text{glu})(\mu_2\text{-bpe})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) teve sua ação de adsorção seletiva investigada para os seguintes gases N_2 , CO_2 , H_2 e CH_4 . As pontes de glutaraldeído (glu) se ligaram aos íons zinco(II) no modo monodentado para formar cadeias unidimensionais que foram conectadas pelos ligantes bpe para formar uma camada bidimensional do tipo grade distorcida. As moléculas de água se dispuseram entre as camadas bidimensionais e as conectaram através de ligações de hidrogênio, formando um quadro tridimensional. A análise termogravimétrica mostrou que o $1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ perdeu todas as suas moléculas de água de intercalação à temperatura próxima de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Depois de o polímero ter sido totalmente seco a $120\text{ }^\circ\text{C}$, sob alto vácuo por 2 horas, e mantido em contato com o gás N_2 a 77 K , não houve boa adsorção, apenas $16,2\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Assim também foi para H_2 e CH_4 a 77 K e a 196 K , com adsorções nulas. Porém, o PC mostrou uma boa seletividade do CO_2 frente aos outros gases, adsorvendo $76,0\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. O aumento da temperatura para 273 K e 298 K diminuiu em muito a adsorção de CO_2 o que mostra que a expansão dos poros para recebimento do hóspede só ocorre em baixas temperaturas, provavelmente devido às interações mais fortes entre a estrutura e o CO_2 adsorvido serem específicas para baixas temperaturas³⁸.

3.2.2 Magnetismo

Estudos magnéticos de polímeros de coordenação são incorporados na área de magnetismo molecular, sendo que o antiferromagnetismo, ferromagnetismo e ferrimagnetismo são fenômenos cooperativos. As propriedades paramagnéticas e diamagnéticas são características de átomos individuais ou de complexos. Já as propriedades como ferromagnetismo e antiferromagnetismo dependem das

interações entre os spins dos elétrons de muitos átomos e originam-se do comportamento cooperativo de muitas células unitárias de um cristal. A Figura 14 mostra esquematicamente o comportamento dos spins dos elétrons de acordo com a natureza da interação magnética¹¹.

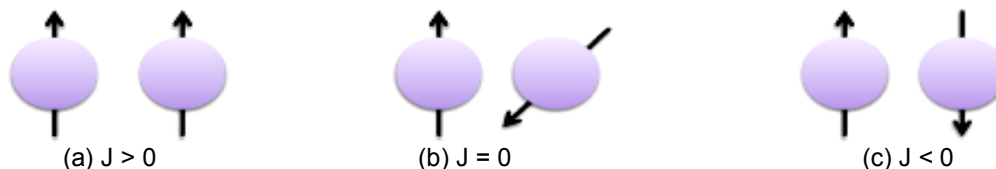


Figura 14. Pares de spins (a) com interação ferromagnética; (b) sem interação; (c) com interação antiferromagnética¹¹.

Em uma substância ferromagnética, os spins de centros metálicos diferentes encontram-se acoplados segundo um alinhamento paralelo que se mantém sobre milhares de átomos num domínio magnético, conforme Figura 15-a. O momento magnético total pode ser muito grande porque os momentos magnéticos dos spins individuais reforçam-se mutuamente. Uma vez estabelecida, e com a temperatura mantida abaixo da temperatura de Curie, T_c , (temperatura limite para que o material se mantenha ferromagnético. Acima dessa temperatura, um material deixa de ser ferromagnético e passa a ser paramagnético), a magnetização persiste porque os spins ficam travados em conjunto. O ferromagnetismo é exibido pelos materiais contendo elétrons desemparelhados em orbitais d ou f que se acoplam com elétrons desemparelhados em orbitais semelhantes nos átomos vizinhos¹¹.

Em uma substância antiferromagnética, os spins vizinhos estão travados em um alinhamento antiparalelo e a amostra possui um pequeno momento magnético, conforme mostra a Figura 15-b. O antiferromagnetismo é observado quando um material paramagnético é resfriado a uma baixa temperatura e é indicado pelo decréscimo da susceptibilidade magnética com a diminuição da temperatura. A temperatura crítica para o surgimento do antiferromagnetismo é chamada de temperatura Néel. O acoplamento de spin responsável pelo antiferromagnetismo geralmente ocorre por meio dos ligantes que participam por um mecanismo chamado de “super-troca”. Neste mecanismo, o spin de um átomo metálico induz a uma pequena polarização de spin em um orbital ocupado de um ligante; esta

polarização de spin resulta no alinhamento antiparalelo do spin no átomo metálico adjacente¹¹.

Para o ferrimagnetismo, o ordenamento magnético total é observado abaixo de T_c . Porém, os ferrimagnetos diferem dos ferromagnetos porque estão presentes íons com diferentes momentos locais, conforme Figura 15-c. Estes íons organizam-se com spins opostos, como no antiferromagnetismo, mas por causa das diferentes magnitudes dos momentos de spin individuais, há um cancelamento incompleto e a amostra apresenta um momento global. Da mesma forma que para o antiferromagnetismo, estas interações são geralmente transmitidas pelo ligante¹¹.

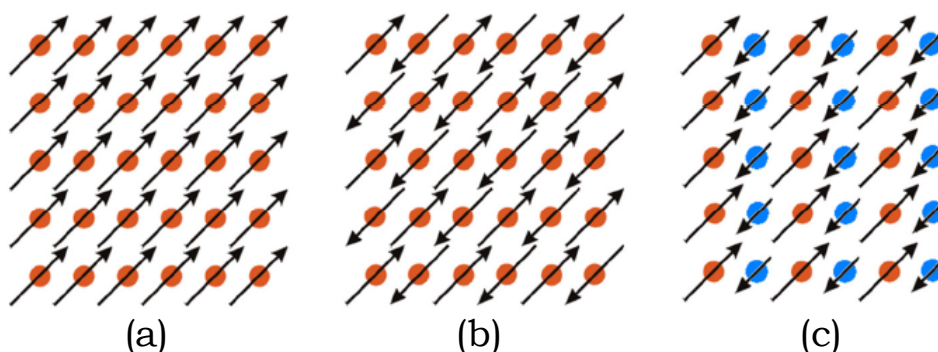


Figura 15. Representação esquemática dos alinhamentos dos spins paralelos para material (a) ferromagnético, (b) antiferromagnético, (c) antiferrimagnético³⁹.

Ligantes orgânicos que normalmente são usados em polímeros de coordenação fornecem apenas fracas interações magnéticas. A fim de se conseguir um forte acoplamento entre os centros metálicos paramagnéticos são necessárias pontes curtas envolvendo ligantes oxo, ciano ou azido^{8; 30}.

Quatro PCs heteroléticos isoestruturais bidimensionais, baseados em dicianoamida, tiveram suas interações magnéticas estudadas: $\text{Mn}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})_2$ (1), $\text{Fe}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})_2$ (2), $\text{Co}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})_2$ (3), e $\text{Ni}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})_2$ (4), nos quais o metal coordena os átomos de nitrogênio da nitrila de quatro ligantes dicianamidas no plano equatorial, e dois átomos de oxigênio do DMSO nas posições axiais para formar um octaedro distorcido. A interação magnética nestes compostos é devida aos cinco átomos em ponte do ligante dicianamida, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$, que tipicamente proporciona fracas trocas antiferromagnéticas. O valor da susceptibilidade magnética molar, $\chi_M T$, que é a grandeza que caracteriza um

material magnético segundo sua resposta a um campo magnético aplicado, a 300 K, para os compostos (1), (2) e (4) foi de 3,57, 2,88 e 0,91 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente, ligeiramente menores do que os valores de *spin-only* para centros desacoplados $S = 5/2$, 2 e 1, os quais foram 4,37, 3 e 1 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Os valores de $\chi_M T$ para os compostos (1) e (2) começam a diminuir a 50 K e, para o composto (4), a 40 K. Os valores relativamente baixos para a magnetização *spin-only* é resultado do desdobramento de campo zero devido à divisão dos estados fundamentais ${}^6A_{1g}$, ${}^5T_{2g}$ e ${}^3A_{2g}$ dos íons de manganês(II), ferro(II) e níquel(II) em alto-spin devido às suas geometrias octaédricas distorcidas. O valor de $\chi_M T$ a 300 K para o composto (3) foi 2,30 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ o qual é maior do que o valor *spin-only* de 1,875 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este alto valor de $\chi_M T$ a 300 K é comumente observado em complexos contendo íons cobalto(II) em geometria octaédrica, e é uma consequência da presença do momento angular orbital não extinto para este íon. O valor de $\chi_M T$ para o composto (3) diminui a 150 K devido aos efeitos de acoplamento spin-órbita⁶.

A reação entre cobre(II) e H_2mmal com pyz ou bpy produz dois PCs tridimensionais, $[\text{Cu}_2(\text{mmal})_2(\text{pyz})]_n$ (1) e $[\text{Cu}_2(\text{mmal})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (2), respectivamente. A medida da susceptibilidade magnética dos respectivos PCs no intervalo de temperatura de 2-300 K revela a ocorrência de dois tipos de interações magnéticas: acoplamento ferromagnético através das pontes do grupo carboxilato e interação de troca antiferromagnética através dos ligantes pyz (1) ou bpy (2). Os íons cobre(II) presentes nas camadas estão ligados por uma ponte μ -oxo e quatro ligantes malonato-carboxilato que irão induzir um comportamento ferromagnético⁴⁰.

3.2.3 Quiralidade

A quiralidade é considerada um elemento da vida, pois uma grande parte dos compostos constituintes dos organismos vivos são moléculas quirais. Tal razão por si só já desperta o interesse no estudo dos PCs quirais, os quais têm um grande potencial de aplicação na separação enantioseletiva e na catálise, por exemplo⁴¹.

De forma geral, vários arranjos de ligantes em um sítio octaédrico dão origem a um composto quiral. Para exemplificar de maneira clara, o primeiro exemplo trata-se de um complexo simples o $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$, Figura 16-a, no qual três ligantes bidentados acetilacetato (acac) levam à existência de enantiômeros. A configuração absoluta de um complexo octaédrico quiral é descrita imaginando-se uma vista ao longo de um eixo de rotação ternário de um octaedro regular e observando-se a direção da hélice formada pelos ligantes. Uma rotação da hélice no sentido horário é designada delta, Δ , já no sentido anti-horário é designada lambda, Λ . A designação da configuração absoluta deve ser distinguida na direção determinada experimentalmente na qual um isômero gira a luz polarizada. O isômero que gira o plano de polarização na direção horária num comprimento de onda específico é designado de isômero *d* ou isômero (+); aquele que gira o plano da luz no sentido anti-horário é designado isômero *l* ou isômero (-), como mostra a Figura 16-b¹¹.

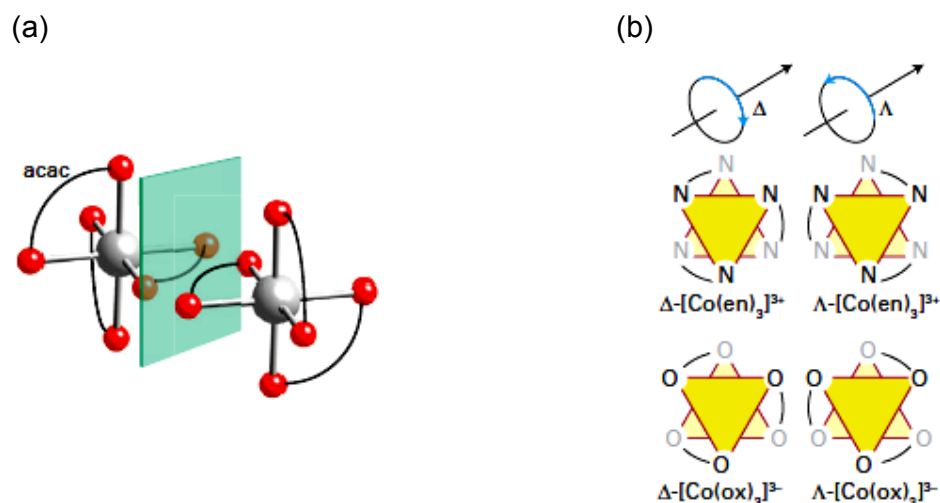


Figura 16. (a) Enantiômeros do complexo $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$. **(b)** Configurações absolutas dos complexos $\text{M}(\text{L-L})_3$. Usa-se Δ para indicar uma rotação no sentido horário da hélice e Λ para indicar uma rotação no sentido anti-horário³⁹.

Há também o caso de ligantes não-quirais os quais ao se coordenarem a um metal leva a um complexo quiral. Geralmente, o ligante não-quiral contém um átomo doador que inverte rapidamente quando o ligante está livre, porém que se torna aprisionado em uma configuração ao se coordenar¹¹.

Em relação aos PCs há o exemplo do PC quiral $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6)_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6 = 2,3\text{-O-isopropilideno-L-tartarato}$ diânion), o qual foi sintetizado a partir da mistura do ácido 2,3-O-isopropilideno-L-tartarato diânion sal dissódico ($\text{Na}_2\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$), bpy e acetato de manganês(II) tetrahidratado em solução aquosa de etanol num reator de aço a 80 °C por 50 horas⁷.

A Figura 17-a mostra a unidade assimétrica do PC quiral $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6)_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no qual há dois átomos de manganês independente e ligantes tartarato e bpy. Tanto o centro de Mn (1) como o (2) estão numa geometria octaédrica. O plano equatorial do centro de Mn (1) é ocupado por quatro átomos O-doadores do ligante carboxilato provenientes de dois ligantes tartaratos, enquanto as posições equatoriais de Mn (2) são opostamente ocupadas por duas moléculas de água e átomos O(4) e O(4)ⁱⁱ do carboxilato provenientes de diferentes tartaratos que também se coordenam ao Mn (1), formando, assim, um subpolímero de cadeia linear quiral infinita. Todas as posições axiais dos dois centros de Mn são ocupadas por átomos de nitrogênio provenientes do ligante bpy e, assim, as cadeias quirais adjacentes formam pontes para gerar a camada bidimensional na forma de grade retangular, como mostra a Figura 17-b⁷.

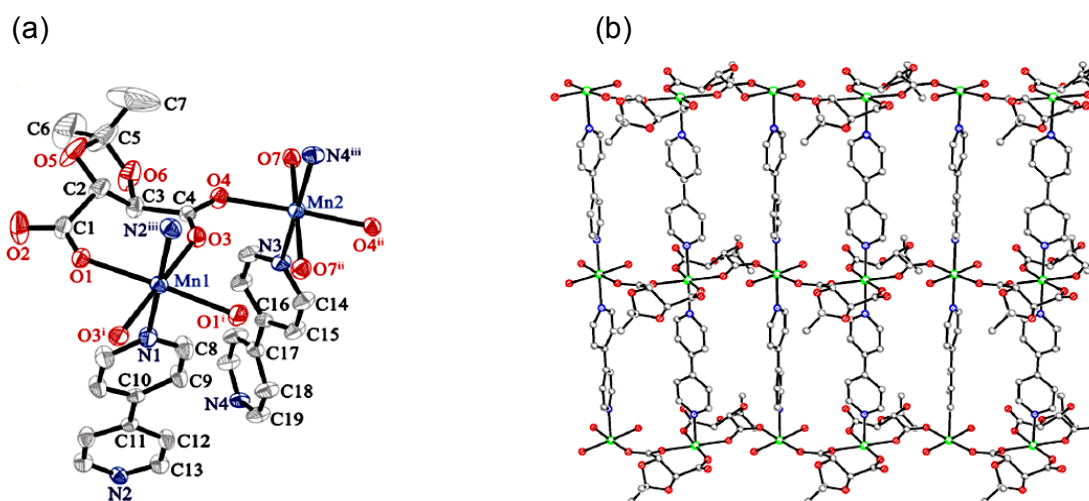


Figura 17. (a) Vista do ambiente de coordenação em torno do Mn(II) de $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6)_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (b) Representação esquemática da camada bidimensional em forma de grade retangular⁷.

3.2.4 Transporte de Fármacos

O transporte de fármacos é uma área de pesquisa ampla que abrange uma variedade de atividades, tais como, ajuste fino das propriedades físico-químicas de ingredientes farmacêuticos ativos, transporte específico da droga para o local correto de ação, controle da cinética de liberação da droga, e projetos de formulação de drogas. Particularmente, as aplicações de complexos de coordenação discretos e poliméricos no transporte de fármacos têm recebido crescente atenção de uma parte da comunidade científica, e grandes avanços foram alcançados nos últimos anos¹⁶.

As aplicações médicas envolvendo polímeros de coordenação necessitam que os mesmos sejam biocompatíveis e que envolvam as políticas de segurança ambiental e social. Sendo assim, foi construído um quadro metal-orgânico, BioMIL-1, o qual consiste na complexação direta de uma molécula bioativa com um metal. O metal utilizado foi o ferro não tóxico ($LD_{50} = 30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) e a molécula bioativa foi o ácido nicotínico (ácido piridina-3-carboxílico, conhecido como vitamina B3, que combate o colesterol ruim). A unidade de construção trimérica formada por três octaédros de ferro conectados por uma ponte $\mu_3\text{-O}$, é proveniente do precursor acetato de ferro(II), pois ocorreu uma troca dos ânions acetato por nicotinas. Um grupo residual acetato também permanece na estrutura. Cada trímico de ferro(II/III) está coordenado por um grupo acetato, oito ligantes nicotinato, com cinco deles ligados ao trímico através de terminações carboxilato e os outros três através de átomos de nitrogênio. Dois dos cinco ligantes nicotinato estão conectados ao trímico apenas pelas terminações carboxilato, deixando livre a terminação contendo nitrogênio, conforme mostra a Figura 18¹⁰.

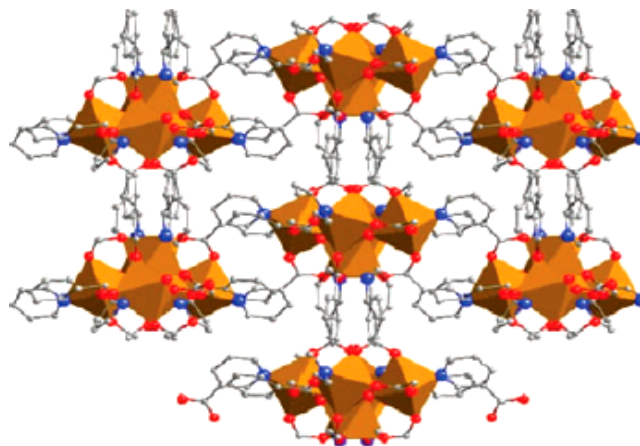


Figura 18. Representação esquemática do quadro metal-orgânico BioMIL-1 tridimensional construído a partir de unidades triméricas de $\text{Fe}_3\text{NO}_3\text{O}_{13}$ ligadas através de moléculas de nicotinato. Cinza: carbono; azul: nitrogênio; vermelho: oxigênio; octaedros alaranjados: ferro¹⁰.

O transporte do ácido nicotínico é função da degradação do quadro metal-orgânico, e a medida da degradação foi realizada em condições fisiológicas simuladas (tampão fosfato, pH 7,4, 37 °C). A degradação consiste, em primeiro lugar, da desprotonação do ligante nicotínico para nicotinato, sendo assim possível quantificar o nicotinato em solução por CLAE. A degradação do material ocorre em aproximadamente uma hora, permitindo a liberação do ácido nicotínico do BioMIL-1 no meio. Em segundo lugar, a degradação também ocorre através do contato do ferro(III) com o tampão fosfato em pH 7,4, formando fosfato de ferro insolúvel¹⁰.

3.3 MÉTODOS FÍSICOS DE ANÁLISE PARA POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

As técnicas utilizadas para análise de polímeros de coordenação, assim como de forma geral na química inorgânica, têm como objetivo investigar a natureza do material formado em relação às suas propriedades estruturais, espectroscópicas e magnéticas. A correlação entre estas propriedades também é objeto de estudo na maioria dos casos, pois o químico inorgânico sintético trabalha procurando por padrões entre estrutura e reatividade dos materiais formados visando os mais diversos tipos de aplicações. Nesta seção serão apresentados os principais métodos físicos utilizados na caracterização dos PCs, sendo que estes também foram

utilizados na análise dos produtos de síntese deste trabalho e que serão apresentados na seção dos Resultados e Discussões (seção 6).

3.3.1 Difração de raios X de Monocristal

Conceitualmente, difração é a interferência entre ondas, devido à presença de um objeto no caminho das mesmas. Os raios X são, normalmente, gerados pelo bombardeamento de um metal por elétrons de alta energia. Ao penetrar no metal os elétrons são desacelerados e geram radiação num intervalo contínuo de comprimento de onda. Superpostos ao espectro contínuo aparecem alguns máximos estreitos, de elevada intensidade. Esses máximos são resultados de colisões dos elétrons do feixe com os elétrons das camadas internas dos átomos. Quando a colisão arranca um elétron da camada interna, outro elétron do átomo, de mais alta energia, ocupa a vacância e emite o excesso de energia como um fóton de raios X, como exemplifica a Figura 19. Se o elétron ocupa um sítio na camada K os raios X correspondentes são conhecidos como raios X K^{11; 42}

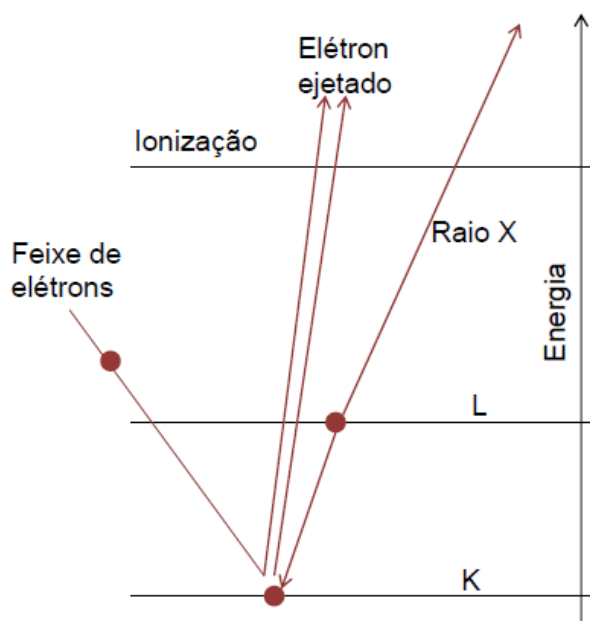


Figura 19. Representação dos processos que contribuem para a geração de raios X característicos. Um elétron do feixe colide com um elétron do átomo (camada K) e o arranca do átomo. Outro elétron do átomo, por exemplo, da camada L, ocupa a vacância e no processo é emitido um fóton de raio X⁴².

Os elétrons dos átomos espalham os raios X, liberados sobre esses átomos, e a difração pode ocorrer para um arranjo periódico de centros espalhadores separados por distâncias semelhantes à do comprimento de onda da radiação, que é de 100 picômetros, tais como os que existem nos cristais. O espalhamento é equivalente à reflexão gerada por dois planos paralelos adjacentes separados por uma distância d . Portanto, o ângulo que o cristal deve fazer, em relação ao feixe de raios X, para a ocorrência de uma interferência construtiva entre ondas de comprimento de onda λ é dado pela equação de Bragg, Equação 1⁴².

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (1)$$

A intensidade da difração depende de detalhes da estrutura do cristal e da identidade dos átomos. A facilidade de os átomos espalharem os raios X depende da quantidade de elétrons que eles possuem e das suas posições na célula unitária. Assim, um feixe de raios X incidindo sobre um composto cristalino com uma matriz ordenada de átomos irá produzir um conjunto de difrações máximas, denominadas de padrão de difração¹¹.

A difração de raios X de monocristal, onde o composto se apresenta como um monocristal com dimensões de várias dezenas de micrômetros ou maior é considerada uma das técnicas mais importantes para a determinação das estruturas de sólidos inorgânicos. A difratometria de raios X de monocristal pode fornecer ricas informações sobre a molécula ou a estrutura estendida da rede, desde que o cristal tenha tamanho e qualidade suficiente para tal¹¹.

Difratogramas de monocristais são obtidos utilizando-se um difratômetro de quatro círculos, como mostra a Figura 20¹¹.

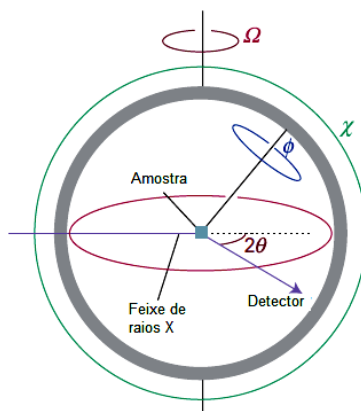


Figura 20. Esquema de um difratômetro de quatro círculos³⁹.

Um difratômetro de quatro círculos usa um detector de cintilação para medir a intensidade do feixe de raios X difratado em função dos quatro ângulos mostrados na Figura 20. Um computador acoplado ao difratômetro determina as dimensões da célula unitária e as posições angulares dos quatro círculos do difratômetro que são necessárias para que se observe um determinado pico de intensidade na figura de difração. O computador controla as posições e move o cristal e o detector alternadamente³⁹.

3.3.2 Espectroscopia de absorção

A espectroscopia vibracional é usada para caracterizar compostos em termos de força, rigidez e número de ligações presentes. Usada também para detectar a presença de compostos conhecidos (impressão digital), monitorar mudanças na concentração das espécies durante uma reação, determinar os componentes de um composto desconhecido, determinar a provável estrutura de compostos e para medir as propriedades de ligações, tais como suas constantes de força¹¹.

Como dito no parágrafo acima, esta espectroscopia trata das energias das vibrações moleculares. Uma ligação numa molécula se comporta como uma mola: o seu estiramento por uma distância x produz uma força de restauração F . Para deslocamentos pequenos F é proporcional ao seu deslocamento, ou seja, $F = -kx$,

onde k é a constante de força da ligação e, quanto maior o seu valor, mais rígida é a ligação. Esse sistema é conhecido como um oscilador harmônico e, a partir da resolução da equação de Schrödinger, se obtém as energias, conforme Equação 2¹¹.

$$E_v = (v + 1/2)\hbar\omega \quad \text{com } \omega = (k/\mu)^{1/2} \quad \text{e } v = 0,1,2,\dots \quad (2)$$

Onde v é o número quântico vibracional e μ é a massa efetiva do oscilador. Para uma molécula diatômica composta de massas m_A e m_B , a massa efetiva do oscilador é dado pela Equação 3¹¹.

$$\mu = (m_A m_B) / (m_A + m_B) \quad (3)$$

Se $m_A \gg m_B$, então $\mu = m_B$ e somente a massa do átomo B se move apreciavelmente durante a vibração. Portanto, para este caso, os níveis de energia vibracionais, v , são determinados principalmente por m_B , a massa do átomo mais leve. A frequência ω é, portanto, alta quando a constante de força é grande e a massa do oscilador é baixa. As energias vibracionais são expressas em termos do número de onda $\tilde{\nu} = \omega / 2\pi c$, que é o inverso do comprimento de onda¹¹.

Uma molécula consistindo de N átomos pode vibrar de $3N - 6$ maneiras diferentes, se ela não for linear, e de $3N - 5$ maneiras diferentes se for linear. Estas diferentes vibrações são chamadas de modos normais de vibração. Os modos são rotulados ν_1, ν_2 etc., e são comumente designados estiramento simétrico e estiramento assimétrico. Um ponto muito importante é que, somente os modos normais que correspondem a uma mudança no momento de dipolo elétrico podem interagir com a radiação de comprimento de onda na região do infravermelho, de forma que somente estes modos são ativos na produção do espectro de infravermelho¹¹.

Na espectroscopia de absorção na região do infravermelho, o espectro vibracional de um composto é obtido pela exposição da amostra à radiação infravermelha e pelo registro da variação da transmissão com a frequência. O espectro é extraído de um interferograma por transformada de Fourier, que converte a informação do domínio do tempo para o domínio da frequência. A faixa típica do espectro IV é entre 4000 e 400 cm^{-1} . A amostra deve estar contida num material que seja invisível à radiação infravermelha, o procedimento tradicional de preparação de amostra utiliza pastilha de KBr^{11} .

3.3.3 Técnicas de Ressonância

As técnicas de ressonância utilizam a aplicação de radiação eletromagnética, por um campo magnético, para fazer com que níveis de energia separados entrem em ressonância. Portanto, para uma dada frequência de irradiação a transição entre os níveis de energia só ocorrerá se a condição de ressonância for satisfeita.

Conhecida também como ressonância de spin do elétron, a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, RPE, é utilizada para estudar compostos que possuem elétrons desemparelhados, particularmente os elementos do bloco *d* da Tabela Periódica³⁹.

O princípio da técnica é a observação de absorção ressonante por elétrons desemparelhados no campo magnético. A absorção ressonante é a de energia eletromagnética na frequência que o fóton de energia é igual a uma energia de excitação quântica do sistema absorvente. Se a energia do campo de radiação for igual à diferença de energia, ΔE , que é a diferença de energia entre os dois novos estados energéticos, as transições entre os dois estados de spin, $s = \pm \frac{1}{2}$, podem ser induzidas, ou seja, cada spin pode ser levado a uma orientação diferente da do outro spin, e neste caso a condição de ressonância, Equação 4, é satisfeita. A Figura 21 esquematiza esta variação de energia^{39; 43}.

$$\Delta E = g\mu_B B_0 \quad (4)$$

Onde, μ_B é o magnéton de Bohr e g é um fator numérico conhecido simplesmente como *valor de g*³⁹.

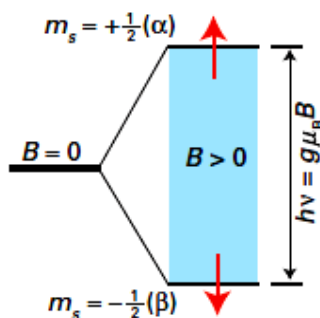


Figura 21. Quando um elétron desemparelhado está num campo magnético suas duas orientações (α , $m_s = +1/2$ e β , $m_s = -1/2$) têm diferentes energia. A ressonância é atingida quando a energia de separação corresponde à energia dos fótons de micro-ondas incidente³⁹.

Para um elétron livre o valor de g é de 2,0023, porém esse valor se altera em compostos, pois o acoplamento spin-órbita (interação entre o momento magnético do spin do elétron e o momento magnético angular do elétron) muda o campo magnético local experimentado pelo elétron³⁹.

O espectro do RPE é construído a partir do uso de um espectrômetro de onda contínua, no qual a amostra, à temperatura ambiente ou a 77 K (tanto para o estado sólido quanto em solução), é irradiada com uma frequência de microondas constante e o campo magnético aplicado é variado. O resultado é um espectro de RPE contendo uma estrutura hiperfina, onde a estrutura multiplete das linhas de ressonância é devido ao acoplamento do spin do elétron a qualquer núcleo magnético presente³⁹.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Conduzir reações entre materiais de partida de manganês e ligantes orgânicos *N*- e *O*-doadores visando à obtenção de novos polímeros de coordenação. Estudar as propriedades estruturais e físico-químicas dos produtos formados.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Promover a reação entre sais de manganês(II) e ligantes orgânicos *N*- e *O*-doadores polifuncionais, como o ácido 4-hidróxibenzóico, ácido fumárico, dimetilglioxima, pirazina e 2,2'-bipiridina;
- Caracterizar os produtos de síntese por técnicas espectroscópicas e estruturais incluindo espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR, ressonância paramagnética eletrônica, RPE, e difração de raios X de monocristal.

5 METODOLOGIA

5.1 REAGENTES

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem purificação prévia. Reagentes: cloreto de manganês(II) tetrahidratado (Vetec), nitrato de manganês(II) tetrahidratado (Vetec), dimetilglioxima (Sigma-Aldrich), ácido 4-hidróxibenzóico (Sigma-Aldrich), ácido fumárico (Sigma-Aldrich), 2,2'-bipiridina (Merck), pirazina (Sigma-Aldrich), bismutato de sódio (Synth), ácido nítrico (Synth). Solventes: metanol (Synth), dimetilformamida (Synth), etanol (Synth), acetonitrila (Synth), água deionizada.

5.2 MATERIAIS

Em relação às vidrarias e equipamentos foram utilizados béqueres de 50, 100 e 250 mL; pipetas graduadas de 10 mL, tubos de ensaio; vidro relógio; espátulas de aço; bastão de vidro; condensador de bolas; balão de fundo redondo de 100 mL; reator de Teflon[®] de 50 mL de capacidade; termômetro, agitador magnético com aquecimento AGM 20AQ ARSEC; estufa EL-1.0 ODONTOBRÁS; balança analítica BEL Engineering.

5.3 SÍNTESES

As estratégias sintéticas que foram empregadas basearam-se em relatos da literatura^{25, 44}.

5.3.1 Sistema envolvendo $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, dimetilglioxima e ácido 4-hidroxibenzóico – Produtos **A** e **A1**

Foram pesados 0,60 g (3,03 mmol) de cloreto de manganês(II) tetrahidratado, 0,50 g (4,31 mmol) de dimetilglioxima e 1,02 g (7,40 mmol) de ácido 4-hidroxibenzóico, o que gerou uma proporção de 1:1,4:2,4 desses reagentes, respectivamente. Primeiramente, foi preparada a solução incolor de dimetilglioxima em 20 mL de metanol; sobre esta solução foi adicionado o ácido orgânico. A solução resultante permaneceu incolor. Paralelamente, em 20 mL de água deionizada foi preparada uma solução incolor do sal de manganês(II), a qual foi adicionada, sob agitação, sobre a solução dos materiais de partida orgânicos gerando um total de 40 mL de solução-mãe incolor. A solução-mãe ficou sob agitação, à temperatura ambiente, por um período de 2 horas, sendo que neste período, nos primeiros minutos, houve a formação de um pó branco na forma de precipitado. Após o período de agitação, a solução foi filtrada e o sólido isolado recebeu o código **A** ($m = 0,89$ g). O filtrado (solução-mãe) foi deixado em repouso à temperatura ambiente e rendeu um produto cristalino (**A1**), no formato de pequenos retângulos incolores, após 6 dias de repouso. A massa obtida de **A1** foi 1,15 g.

5.3.2 Sistemas Envolvendo os Reagentes Fixos $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ e Dimetilformamida e os reagentes variáveis Ácido Fumárico e Pirazina – Produtos **B** e **B1**

Devido à natureza estrutural de **B1**, que será discutida na seção 6.2, seis reações foram conduzidas, empregando diferentes condições sintéticas, com o intuito de racionalizar e otimizar a formação dos produtos obtidos. A Tabela 1 traz um resumo sobre os reagentes utilizados em cada uma das sínteses que estão descritas nas próximas seis seções, assim como as condições sintéticas empregadas.

Tabela 1. Reagentes e condições sintéticas empregadas nas preparações de **B** e de **B1**.

Reações	Reagentes / Solventes						Condição sintética	Produtos
	Mn ^{II}	Ácido fumárico	Pirazina	DMF ^a	EtOH ^b	H ₂ O		
1	x	x	x	x	x	x	Reator de Teflon®, 107 °C, 2880 min	B e B1
2	x	x	x	x	x	x	Refluxo, 90 °C, 4000 min	
3	x	x		x		x	Reator de Teflon®, 107 °C, 2880 min	
4	x	x		x		x	Refluxo, 90 °C, 4000 min	
5	x			x		x	Reator de Teflon®, 107 °C, 2880 min	B1
6	x			x		x	Refluxo, 90 °C, 4000 min	Nenhum produto foi isolado

^a Dimetilformamida^b Etanol

5.3.2.1 Reação 1

Foram pesados 0,50 g (2mmol) de nitrato de manganês(II) tetrahidratado, 0,29 g (2,5 mmol) de ácido fumárico e 0,20 g (2,5 mmol) de pirazina, o que gerou uma proporção de 1:1,25:1,25 desses reagentes, respectivamente. Primeiramente, foi preparada uma solução incolor contendo o ácido fumárico em 6 mL de dimetilformamida; neste processo ocorreu um leve aquecimento da solução. Em seguida, foi preparada uma solução incolor do ligante pirazina em 4 mL de etanol. As soluções dos reagentes orgânicos foram misturadas, e a solução resultante permaneceu incolor. Paralelamente, em 10 mL de água deionizada, foi preparada uma solução do sal de manganês(II). A solução contendo os materiais de partida orgânicos foi adicionada em um reator de Teflon® de 50 mL de volume, e sobre ela

foi adicionada a solução contendo o sal de manganês(II), gerando um total de 20 mL de solução-mãe, a qual permaneceu incolor.

O reator foi cuidadosamente fechado e levado à estufa a 107 °C por um período de 48 horas (2880 minutos). Após este período, o reator foi retirado da estufa e mantido em repouso até retornar à temperatura ambiente. A solução-mãe foi retirada do reator e filtrada, pois houve formação de precipitado branco (sólido **B**) o qual ficou, em sua maior parte, preso à parede do reator. A solução-mãe (filtrado), de coloração amarela, foi mantida em repouso a 50 °C em estufa e após 8 dias houve a formação de cristais de coloração amarelo palha, produto **B1**, em formato de pequenos quadrados, os quais foram isolados por filtração e seu rendimento foi de 7,15 % ($m = 0,045$ g) em relação à quantidade de matéria de manganês(II).

5.3.2.2 Reação 2

Foram pesados 0,50 g (2mmol) de nitrato de manganês(II) tetrahidratado, 0,29 g (2,5 mmol) de ácido fumárico e 0,20 g (2,5 mmol) de pirazina, o que gerou uma proporção de 1:1,25:1,25 desses reagentes, respectivamente. Primeiramente, foi preparada uma solução incolor do ácido fumárico em 6 mL de dimetilformamida; neste processo ocorreu um leve aquecimento da solução. Em seguida, foi preparada uma solução incolor que continha a pirazina em 4 mL de etanol. As soluções dos reagentes orgânicos foram misturadas, e a solução resultante permaneceu incolor. Paralelamente, em 10 mL de água deionizada foi preparada uma solução incolor do sal de manganês(II). A solução dos reagentes orgânicos foi adicionada em um balão volumétrico de fundo redondo de 100 mL, e sobre ela foi adicionada a solução contendo o sal de manganês(II), gerando um total de 20 mL de solução-mãe, a qual permaneceu incolor.

A solução-mãe foi mantida em refluxo a 90 °C por 4000 minutos e, durante este processo, a mesma passou de incolor para uma coloração amarelo palha com concomitante formação de um precipitado branco o qual foi isolado por filtração e recebeu o código **B** ($m = 0,24$ g). O filtrado (solução-mãe) foi mantido em repouso a 50 °C em estufa. O produto **B1** foi obtido após 13 dias a partir do repouso, e possuía

aparência cristalina, de coloração amarelo palha e em formato de pequenos quadrados. Este sólido foi isolado por filtração e seu rendimento foi de 6,37 % (m = 0,040 g) em relação à quantidade de matéria de manganês(II).

5.3.2.3 Reação 3

A Reação 3 é análoga à Reação 1, exceto que não foi utilizado o ligante pirazina e o solvente etanol. O sólido branco (**B**) também foi gerado nesta reação, assim como os cristais amarelo palha e em formato de pequenos quadrados (**B1**), após 8 dias de repouso da solução-mãe nas mesmas condições descritas na Reação 1. O produto **B1** foi isolado por filtração e seu rendimento foi de 16,77 % (m = 0,11 g) em relação à quantidade de matéria de manganês(II).

5.3.2.4 Reação 4

A Reação 4 foi conduzida de modo semelhante à Reação 2, exceto que não foi utilizado o ligante pirazina e o solvente etanol. Nesta reação também houve formação de precipitado branco (sólido **B**) e do sólido cristalino amarelo palha no formato de pequenos quadrados, produto **B1**, após 8 dias de repouso da solução-mãe nas mesmas condições descritas na Reação 2. Os cristais foram isolados por filtração e o seu rendimento foi de 5,46 % (m = 0,034 g) em relação à quantidade de matéria de manganês(II).

5.3.2.5 Reação 5

A Reação 5 é análoga à Reação 1, exceto que não foram utilizados os ligantes pirazina e ácido fumárico, assim como o solvente etanol. Nesta reação

também houve formação de precipitado branco (sólido **B**) e do sólido cristalino amarelo palha no formato de pequenos quadrados, produto **B1**, após 8 dias de repouso da solução-mãe nas mesmas condições descritas na Reação 1. Os cristais foram isolados por filtração e seu rendimento foi de 30,12 % ($m = 0,19$ g) em relação à quantidade de matéria de manganês(II).

5.3.2.6 Reação 6

A Reação 6 é análoga à Reação 2, exceto que não foram utilizados os ligantes pirazina e ácido fumárico, assim como o solvente etanol. Nesta reação nenhum produto foi isolado.

5.3.3 Reação entre $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 2,2'-bipiridina – $C_{10}H_8N_2$ e pirazina – $C_4H_4N_2$; Produto C

Foram pesados 0,65 g (2,58 mmol) de nitrato de manganês(II) tetrahidratado, 0,61 g (3,87 mmol) de 2,2'-bipiridina e 0,31 g (3,87 mmol) de pirazina, o que gerou uma proporção de 1:1,5:1,5 desses reagentes, respectivamente. Primeiramente foram preparadas, separadamente, as soluções incolores dos reagentes pirazina e 2,2'-bipiridina em 15 mL de acetonitrila. Paralelamente, em 10 mL de água deionizada foi preparada uma solução incolor do sal de manganês(II). As soluções dos materiais de partida orgânicos foram adicionadas em um balão volumétrico de fundo redondo de 100 mL, e sobre elas foi adicionada a solução contendo o sal de manganês(II), gerando um total de 40 mL de solução-mãe, a qual possuía uma coloração amarela.

A solução-mãe foi mantida em refluxo a 95 °C por 2 horas. Após esse período, a mesma foi dividida em duas porções: uma porção foi mantida em repouso à temperatura ambiente e a outra à temperatura controlada de 50 °C em estufa. O produto **C**, para as duas porções, foi obtido em aproximadamente 2 horas, sendo

que para ambos os casos o mesmo era cristalino, em formato de pequenos quadrados e de coloração verde musgo. Ambas as porções formaram cristais, porém a porção que ficou à temperatura ambiente formou cristais irregulares. O produto **C** foi filtrado e o rendimento obtido foi de 44,13 % (massa obtida para a fração à temperatura ambiente e a 50 °C foi de 0,1268 g e 0,5150 g, respectivamente) em relação à quantidade de matéria de manganês(II).

5.4 ANÁLISE QUALITATIVA - DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS

Foi realizado um teste qualitativo para determinação da presença do íon manganês(II) nos produtos gerados a partir das sínteses relatadas. Para tal, foi utilizado como reagente o sal bismutato de sódio. O procedimento consistiu em adicionar sobre um vidro relógio uma pequena porção do material de interesse, sobre esse material foi adicionado de uma a duas gotas de ácido nítrico concentrado e, posteriormente, uma pequena porção do sal bismutato de sódio. Com a mudança ou não da coloração do meio é determinada a presença ou ausência do íon Mn^{II} ⁴⁴.

5.5 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS

As caracterizações estruturais e espectroscópicas foram realizadas em laboratórios do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

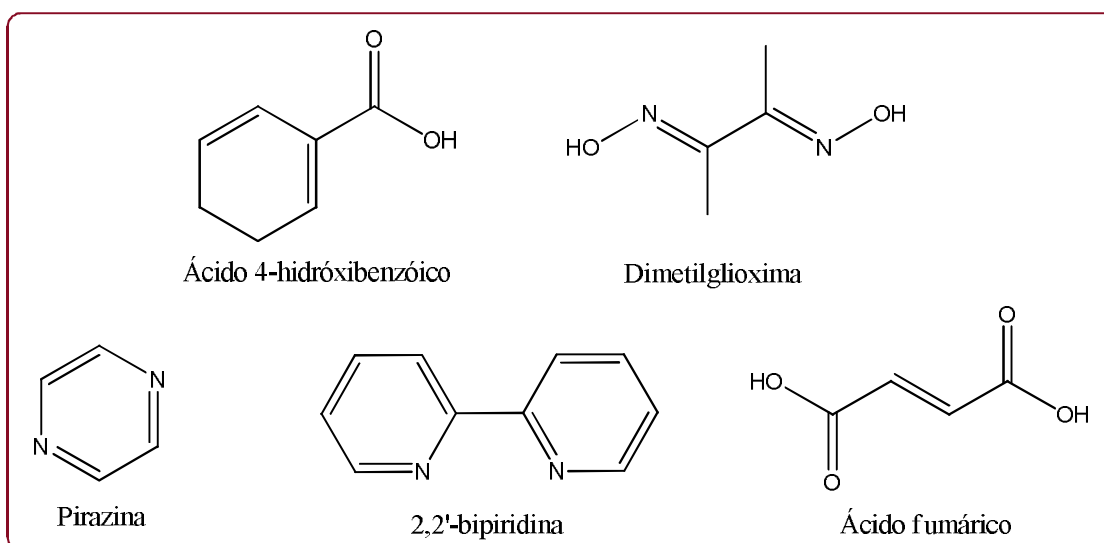
- Difractometria de raios X de monocristal: as análises foram realizadas em um difratômetro Bruker modelo D8 Ventura equipado com detector de área Photon 100, duas fontes de radiação monocromáticas de Mo- K_{α} ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) e Cu- K_{α} ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) e dispositivo Kryoflex II para realização de coletas de dados a temperatura de 100 K; o programa SHELX-97 foi utilizado nas determinações das estruturas⁴⁵.

- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): os dados foram registrados por um equipamento BIORAD FTS3500GX na faixa de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$;
- Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE): os espectros registrados das amostras em solução de acetonitrila a 77 K foram obtidos empregando um espectrômetro de onda contínua Bruker ELEXSYS E-500 operando em banda X (9,5 GHz).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As primeiras sínteses para obtenção dos complexos supramoleculares que foram realizadas durante este trabalho de TCC não alcançaram o resultado desejado, porém foi através das mesmas que se começou a aprimorar a linha de raciocínio através da compreensão dos motivos que levaram ao insucesso dos procedimentos e, a partir disto, decidir quais modificações seriam necessárias para contornar tal situação. Nos próximos tópicos serão discutidas as sínteses que mostraram melhores resultados neste trabalho.

O Esquema 6 mostra a fórmula estrutural de todos os pré-ligantes utilizados nas sínteses descritas na seção 5.3.



Esquema 6. Representação estrutural dos pré-ligantes utilizados nas sínteses dos produtos **A**, **A1**, **B**, **B1** e **C**.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS **A** E **A1**

Como já descrito na seção 3.1.1, a abordagem que emprega a combinação de ligantes *N*- e *O*-doadores é frequentemente chamada de abordagem mista ou

ácido-básica e a literatura mostra poucos dados sobre estruturas deste tipo frente às aquelas contendo somente ligantes ácidos ou básicos. Com o intuito de contribuir com esta química ainda pouco explorada e com base na metodologia sintética de sucesso já relatada por Lin *et al.*², conforme descrito na seção 5.3.1, foi realizada a tentativa de preparação de um complexo supramolecular a partir da reação entre o sal $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e os pré-ligantes O- e N-doadores ácido 4-hidróxibenzóico e dimetilglioxima, respectivamente.

A abordagem que emprega ligantes mistos é interessante em termos estruturais porque a combinação do cátion metálico com o carboxilato em proporção adequada pode evitar a necessidade de contra-íons para o balanço de carga, prevenindo a formação de agregados moleculares iônicos que poderiam se formar através de reações de *self-assembly*, o que impediria a formação da estrutura polimérica desejada. No entanto, se o cátion metálico requerer mais pontos de coordenação do que apenas aqueles necessários ao balanço de carga, feito por um número específico de moléculas do carboxilato, é possível que se forme um arcabouço metálico carregado negativamente e que necessitará de um contra-íon positivo. Para que isso seja evitado, ligantes nitrogenados neutros são usados em conjunto com os carboxilatos para que possam se coordenar ao íon metálico, completando sua esfera de coordenação e impedindo a formação de espécies aniônicas. Em muitas estruturas descritas, observa-se que moléculas do solvente também podem ajudar neste aspecto, prevenindo a coordenação de ligantes carregados quando o balanço de carga já foi estabelecido e, principalmente, auxiliando a completar a esfera de coordenação do íon metálico quando, por exemplo, a entrada de ligantes mais volumosos é impedida.

O espectro de FTIR registrado para o produto cristalino **A1**, assim como para os materiais de partida empregados na reação, é mostrado na Figura 22. A Tabela 2 traz as atribuições tentativas das bandas de absorção mais informativas.

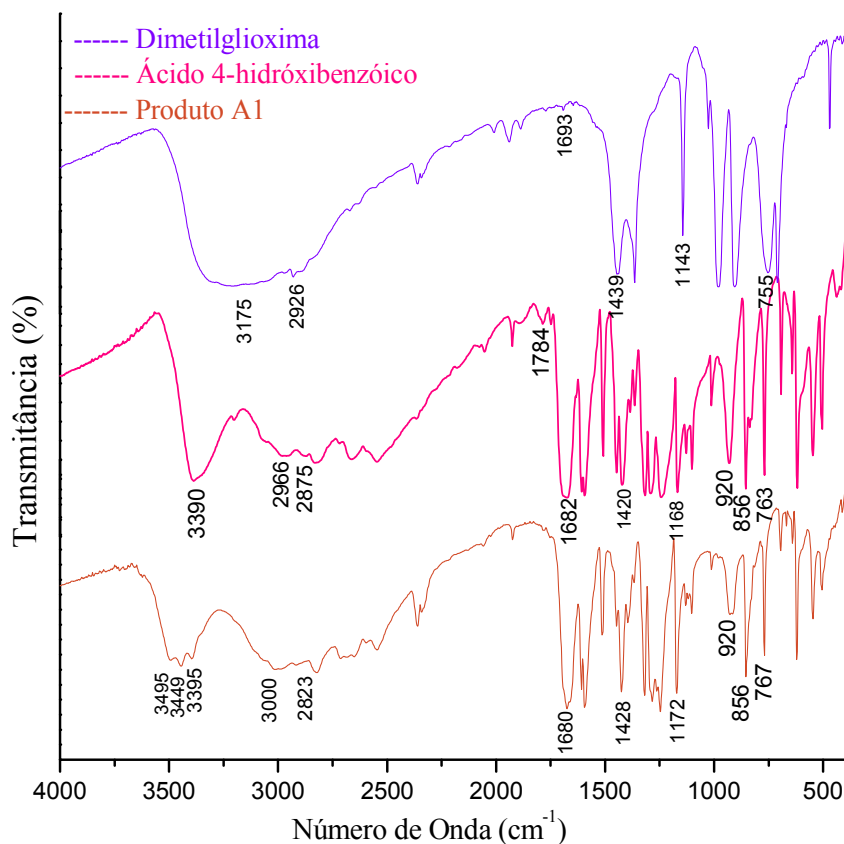


Figura 22. Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para os materiais de partida, ácido 4-hidróxibenzóico e dimetilglioxima e para o produto **A1**.

Tabela 2. Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho (cm^{-1}) registradas para os reagentes ácido 4-hidróxibenzóico e dimetilglioxima e para o produto **A1**.

Atribuições tentativas*	Dimetilglioxima ^{46; 47}	Ácido 4-hidroxibenzóico ^{47; 48}	Produto A1 ^{46; 47}
$\nu(\text{O-H})$	~ 3175	3390	3495, 3449, 3395
$\nu(\text{C-H, CH}_3^{**})$	2926	2966, 2875, 1420, 763	3000, 2823, 1428, 767
$\nu(\text{C-O})$	-	1168	1172
$\delta(\text{H-O-H})$	-	1682	1680
$\nu(\text{C=N})$	1693	-	-
$\nu(\text{C=C})$	1439	-	-
$\nu(\text{N-O})$	1143	-	-
$\rho(\text{O-H, COOH})$	-	920, 856	920, 856
$\nu(\text{C=N=O})$	755	-	-

* ν , estiramento simétrico ou assimétrico; δ , deformação angular no plano; ρ , "rocking".

** $\nu(\text{C-H})$ de CH_3 para o ácido 4-hidroxibenzóico.

A análise dos padrões espectrais mostrados na Figura 22 sugere que o produto **A1** não contém o pré-ligante dimetilglioxima e que seu espectro é praticamente sobreponível àquele registrado para o ácido orgânico, sugerindo que a reação não se procedeu conforme havia sido planejada. Uma vez que a dimetilglioxima é conhecida por ser um agente quelante muito eficiente, ela poderia ter sequestrado todo o íon metálico do meio reacional fazendo com que este não estivesse mais disponível para a coordenação com ácido orgânico⁴⁹. Os resultados de FTIR obtidos para o produto **A**, Figura 23, ajudam a esclarecer o que ocorreu nesta reação.

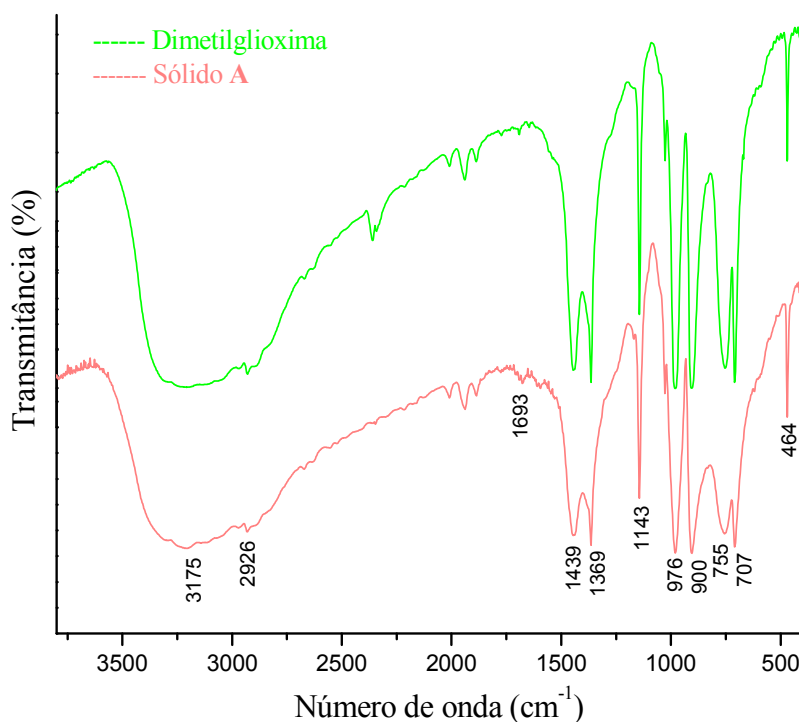


Figura 23. Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para o material de partida dimetilglioxima e para o sólido **A**.

O espectro do sólido **A**, Figura 23, foge do que era esperado (a quelação do íon Mn^{II}), pois **A** apresenta um espectro semelhante ao do ligante quelato livre (as atribuições tentativas são as mesmas apresentadas na Tabela 1). Isso porque no espectro de FTIR uma clara evidência da ocorrência da quelação do íon metálico

pelo ligante dimetilglioxima seria a diminuição da intensidade e o deslocamento das frequências de estiramento O-H do quelante (região alargada, centrada em 3175 cm^{-1}) causado pela formação de ligações de hidrogênio, as quais não existem no quelante livre. Especificamente, quando ocorre a quelação do íon manganês(II) a banda alargada do estiramento O-H deixa de existir, o estiramento C-H, em 2926 cm^{-1} , e o estiramento C=N, em 1693 cm^{-1} , se deslocariam para regiões de menor número de onda, ou seja, menor energia, sendo que nenhuma dessas evidências são observadas no espectro da Figura 23. A explicação para este resultado é que a dimetilglioxima é um quelante específico para alguns metais, como paládio(II), platina(II) níquel(II), cobre(II), cobalto(II) e zinco(II), mas não para manganês(II). Isso porque, segundo a literatura, os valores das constantes de equilíbrio para os sais formados a partir desses metais são relativamente altos, ou seja, a formação desses sais é bem favorecida; já para o íon manganês(II) os valores dessas constantes são baixíssimos. Em relação à precipitação da dimetilglioxima pura, a explicação está no fato de que, segundo a literatura, numa reação na qual a dimetilglioxima é utilizada com o intuito de promover a precipitação quantitativa do metal num meio aquoso, o uso de um pequeno excesso desse reagente, que para estas reações geralmente está a 1% em etanol, não exerce ação na precipitação, mas um largo excesso deve ser evitado, pois como a dimetilglioxima é praticamente insolúvel em água, $0,40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, ela pode vir a precipitar. O mesmo também ocorre se houver uma mistura álcool-água, que é o caso da síntese do produto **A** e **A1**, na qual a solução-mãe consistia de uma mistura metanol-água 1:1, como mostrado na seção 5.3.^{148; 50;47;51}.

O teste qualitativo para determinação do íon Mn^{II} a partir do forte agente oxidante bismutato de sódio foi mais um modo de confirmar o resultado mostrado nos espectros da Figura 23. Em meio ácido, a reação do sólido **A** com este sal, Equação Química 1, não indicou a presença do íon manganês(II), pois não correu sua oxidação à manganês(VII), fato que seria evidenciado através da mudança da coloração do meio de marrom (cor característica do sal bismutato de sódio) para violeta, cor característica do íon permanganato⁴⁴.



Os resultados discutidos até aqui indicam que o íon metálico não precipitou na forma quelada com a dimetilglioxima. Os cristais incolores **A1** também foram testados para a presença de manganês com o mesmo teste qualitativo empregado para o sólido **A**. Para **A1**, houve a formação do íon permanganato, evidenciado pela mudança da coloração do meio de marrom para violeta, comprovando que o produto **A1** contém manganês.

Com base nestes resultados, algumas considerações podem ser feitas em relação a este sistema. Primeiramente, como já dito, os dados de FTIR e o teste qualitativo para a presença de manganês indicam que a dimetilglioxima não sofreu reação com as outras espécies presentes em solução. No entanto, outros esforços devem ser concentrados neste sistema para que se possa melhor entender o que ocorreu entre os outros dois materiais de partida, o ácido 4-hidroxibenzoico e o sal de manganês(II). O sólido **A1** foi submetido à análise por difratometria de raios X de monocristal e o cristal analisado revelou a presença do ácido orgânico, o que pode sugerir que não houve interação desta espécie com o íon metálico. Porém, deve-se lembrar que, através desta técnica, um único monocristal da amostra toda é selecionado e analisado. Não se pode garantir que aquele cristal selecionado é representativo do todo e, para que isso possa ser confirmado, é altamente indicado que se faça uma análise de difração de pó do *bulk* e se compare o padrão de difração obtido com aquele teórico que pode ser gerado a partir da coleta de dados do monocristal. A amostra **A1** ainda não foi submetida à análise por difração de raios X de pó, sendo assim, ainda não se sabe se o dado da coleta do monocristal selecionado da amostra **A1** é representativo do todo ou se esta amostra contém uma mistura de duas ou mais espécies cristalinas. A observação visual da amostra, com o auxílio de microscópio, mostra que a mesma não possui nenhum material amorfo, que poderia conter manganês. Como o teste qualitativo para manganês na amostra **A1** foi positivo, não há dúvidas de que existe nesta amostra um sólido cristalino que contém este íon metálico. Sendo assim, a análise de **A1** por difratometria de raios X de pó irá auxiliar em muito nesta elucidação. Através desta técnica será possível observar se **A1** possui apenas uma mistura dos materiais de partida cristalinos ou uma mistura entre o ácido orgânico e um produto de reação contendo o íon metálico.

A análise por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, RPE, corrobora os dados já obtidos para **A1**, mostrando um espectro característico da presença do íon manganês(II) nesta amostra, Figura 24.

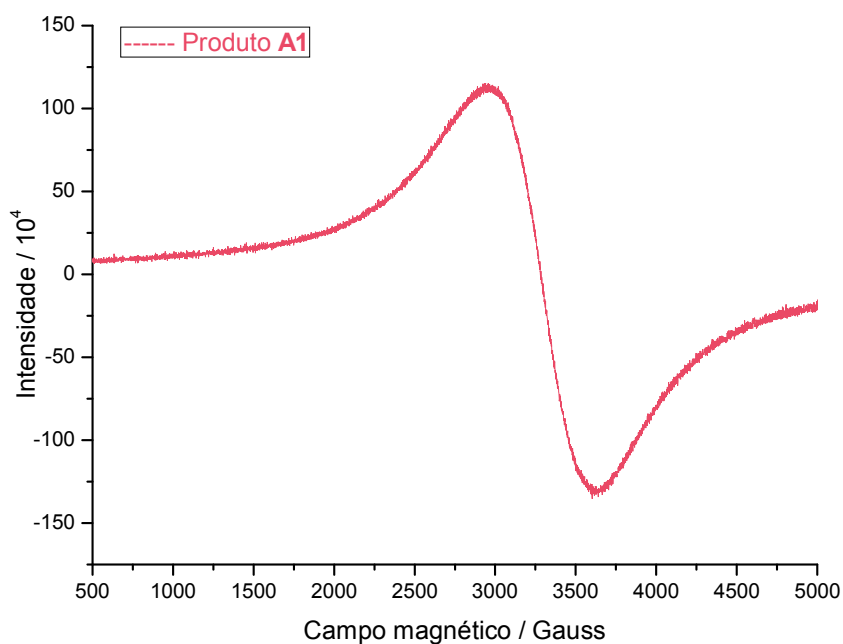


Figura 24. Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o sólido **A1**, pulverizado.

O espectro de RPE registrado para o produto **A1** pulverizado e a 77 K, Figura 24, revela a presença de um forte sinal. A formação de uma banda larga como esta previne a observação da estrutura fina esperada para o íon manganês(II), dificultando sua interpretação. Geralmente, tal sinal é provocado pelo aumento acumulativo da interação magnética de uma molécula contendo um ou mais centros metálicos com os centros magnéticos das moléculas vizinhas ou pela interação de troca entre espécies paramagnéticas unidas através de ligantes em ponte⁵².

Cabe aqui chamar a atenção para o fato de não terem sido atribuídas bandas de absorção relativas à presença do íon metálico no espectro de FTIR registrado para **A1**. Bandas de absorção relativas aos estiramentos característicos da ligação metal-oxigênio deveriam ser observadas na região abaixo de 500 cm^{-1} e como nesta região também existem bandas características do ácido 4-hidroxibenzóico, não é possível dizer se as mesmas são inexistentes no espectro

de **A1** ou se estão sobrepostas às bandas do ligante orgânico. Se o sólido **A1** contivesse cristais do sal de manganês, as frequências das ligações Mn-Cl seriam observadas na região do infravermelho distante ($\sim 300\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) e o equipamento utilizado para análises de FTIR deste trabalho fornece dados apenas na faixa do infravermelho médio⁵³.

6.2 PRODUTOS **B** e **B1**

A Reação **1** (seção 5.3.2.1), envolvendo uma nova combinação de ligantes *N*- e *O*-doadores, pirazina e ácido fumárico, respectivamente, em água, DMF e etanol, foi realizada também com o intuito de se obter um composto supramolecular de manganês(II) contendo ligantes mistos. Os dois ligantes que foram escolhidos são divergentes, o que poderia facilitar a formação de uma rede polimérica. No entanto, a caracterização dos cristais **B1** isolados desta síntese mostrou que a reação se procedeu através de um caminho não planejado inicialmente.

Os cristais incolores **B1** foram submetidos à análise por difratometria de raios X de monocristal. O arcabouço polimérico, assim como a representação da estrutura estendida do PC são representados nas Figuras 25 e 26, respectivamente. Os principais dados cristalográficos e os ângulos e distâncias de ligação selecionados são mostrados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Os valores finais dos índices *R* indicam uma boa correlação entre o modelo estrutural proposto e o mapa experimental de distribuição de densidade eletrônica na célula unitária.

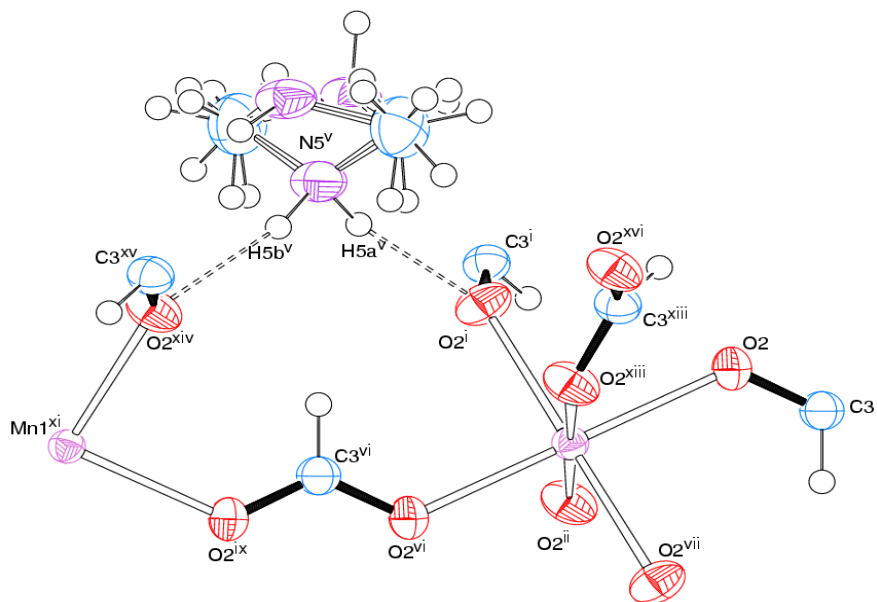


Figura 25. Representação esquemática do arcabouço molecular de **B1**, $\{Mn(CHOO)_3[NH_2(CH_3)_2]\}_n$. As esferas incolores representam os átomos de hidrogênio.

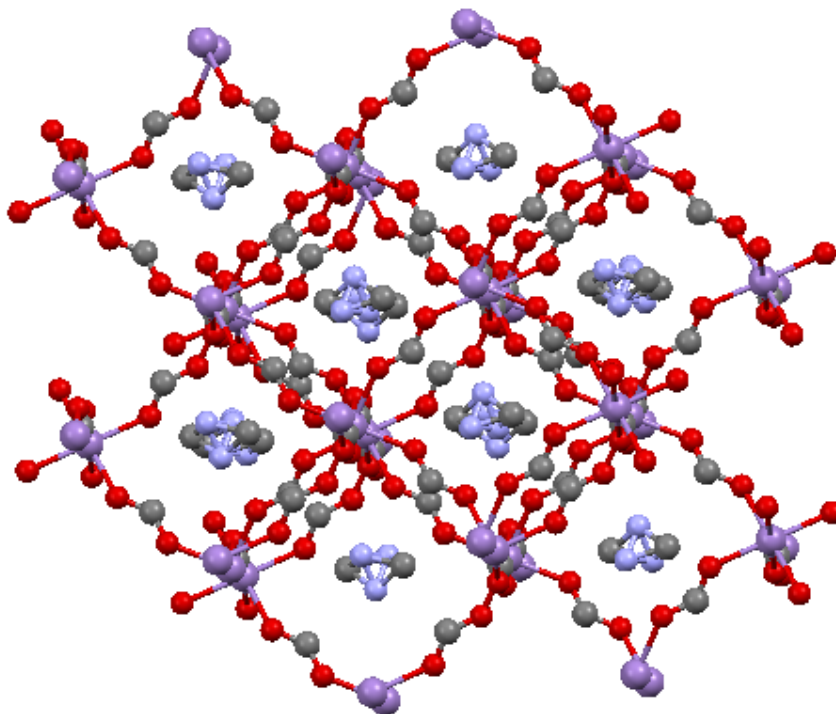


Figura 26. Representação tridimensional de porção da estrutura polimérica formadora do produto **B1**. Lilás: manganês; vermelho: oxigênio; cinza: carbono; azul: nitrogênio. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Tabela3. Dados de coleta e refinamento da estrutura do polímero de coordenação $\{[\text{Mn}(\text{CHOO})_3\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_n\}$, produto **B1**.

Fórmula unitária	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_6\text{Mn}$	
Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	236,09	
Sistema cristalino	Trigonal	
Grupo espacial	$R\bar{3}c$	
Parâmetros reticulares	$a = 8,3255$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8,3255$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 22,9002$	$\gamma = 120^\circ$
Volume da célula unitária (Å^3)	1374,64	
Número de fórmulas unitárias na célula, Z	6	
Densidade calculada ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,711	
$F(000)$	726	
Coefficiente de absorção (mm^{-1})	1,440	
Temperatura de coleta dos dados (K)	292	
Comprimento de onda da radiação (Å)	0,71073 (MoK_α)	
Faixa de coleta de dados (ângulo θ)	3,339° a 27,466°	
Faixa de coleta de dados (índices h, k, l)	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -29 ≤ l ≤ 29	
Número de reflexões coletadas	17916	
Número de reflexões independentes	353 ($R_{\text{int}} = 0,028$)	
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma_I$)	336	
Número de parâmetros refinados em F^2	26	
"Goodness-of-fit" em F^2	1,181	
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	0,19 e -0,16 e $\cdot \text{Å}^{-3}$	
Índice R final, para reflexões com $I > 2\sigma_I$	$R_1 = 0,015$	$wR_2 = 0,042$
Índice R final (todos os dados)	$R_1 = 0,016$	$wR_2 = 0,042$

Tabela 4. Parâmetros geométricos selecionados para o polímero de coordenação $\{[\text{Mn}(\text{CHOO})_3]\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\}_n$, produto **B1**. Distâncias são expressas em Å; ângulos em graus. Desvios-padrões têm seus valores entre parênteses.

Mn(1)-O(2)	2.1863(7)	Mn(1)-O(2)	2.1863(7)
Mn(1)-O(2)	2.1863(7)	O(2)-C(3)	1.2381(10)
Mn(1)-O(2)	2.1863(7)	C(3)-O(2)	1.2381(10)
Mn(1)-O(2)	2.1863(7)	C(4)-N(5)	1.415(3)
Mn(1)-O(2)	2.1863(7)	N(5)-C(4)	1.415(3)
O(2)-Mn(1)-O(2)	89.20(3)	O(2)-Mn(1)-O(2)	89.20(3)
O(2)-Mn(1)-O(2)	90.80(3)	O(2)-Mn(1)-O(2)	89.20(3)
O(2)-Mn(1)-O(2)	180.0	O(2)-Mn(1)-O(2)	90.80(3)
O(2)-Mn(1)-O(2)	89.20(3)	O(2)-Mn(1)-O(2)	90.80(3)
O(2)-Mn(1)-O(2)	90.80(3)	O(2)-Mn(1)-O(2)	89.20(3)
O(2)-Mn(1)-O(2)	180.00(3)	O(2)-Mn(1)-O(2)	180.0
O(2)-Mn(1)-O(2)	90.80(3)	C(3)-O(2)-Mn(1)	127.13(8)
O(2)-Mn(1)-O(2)	90.80(3)	O(2)-C(3)-O(2)	126.51(15)
O(2)-Mn(1)-O(2)	89.20(3)	C(4)-N(5)-C(4)	118.1(3)

Na estrutura homolética revelada, de geometria octaédrica levemente distorcida, os centros de manganês(II) são hexacoordenados e encontram-se conectados através dos ligantes formato, do tipo antiati, OCHO^- , os quais fazem ponte entre os centros de Mn^{II} , levando à formação de uma rede tridimensional. Apesar do comprimento da ligação Mn-O ser igual para cada um dos seis ligantes formatos, 2,1863 Å, a distorção de uma possível estrutura octaédrica, claramente visualizada nas Figuras 25 e 26, é determinada pela presença da ponte formato que leva a um ordenamento espacial no qual os ângulos de O-Mn-O possuem valores próximos a 90° ($89,20(3)^\circ$, $90,80(3)^\circ$) e o valor de $180,00(3)^\circ$. A unidade de repetição pode ser representada por um íon metálico coordenado a três unidades formato, o que leva ao ânion⁵⁴. O balanço de carga é feito pelo cátion dimetilamônio, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, que estão inseridos nos poros da rede formada pela conexão infinita das unidades aniônicas $\{\text{Mn}(\text{OCHO})_3\}^-$. Observa-se que os centros de nitrogênio dos cátions $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ se projetam em direção aos centros de oxigênio dos ligantes formato (Figura 25), indicando que os hidrogênios deste cátion fazem ligação com os centros de oxigênio dos ligantes formato de centros de manganês vizinhos

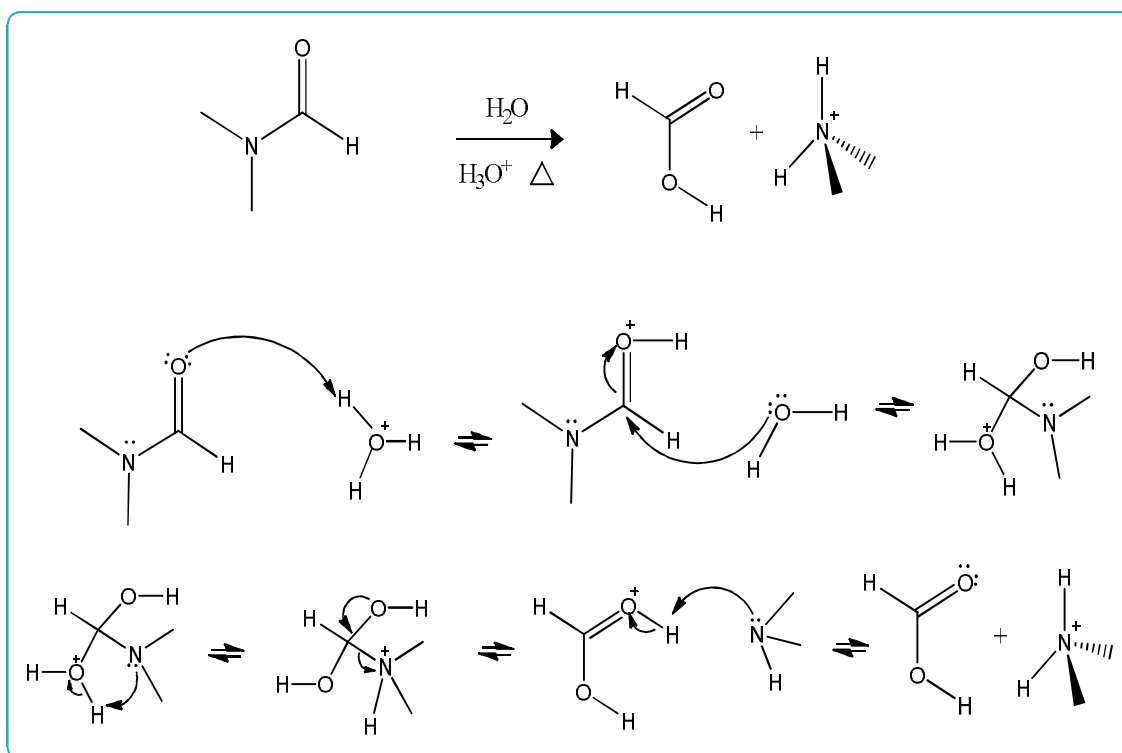
(Figura 25). As distâncias e ângulos de ligação envolvendo estas interações – $H5a-O2^i = 1,994 \text{ \AA}$ e $N5v-H5a-O2i = 160,45^\circ$ – estão de acordo com a presença desta interação entre o cátion e a cadeia polimérica e essas ligações podem ser consideradas relativamente fortes devido ao caráter eletronegativo do átomo de nitrogênio e do caráter doador do átomo de oxigênio^{39; 55; 56}.

A estrutura de **B1** já foi relatada por Gao e colaboradores também em uma reação não intencional onde houve hidrólise do DMF, porém os valores finais dos índices *R* para a estrutura descrita neste trabalho são melhores do que aqueles relatados⁵⁷. Neste mesmo artigo, estes autores descrevem estruturas análogas para cobalto(II) e níquel(II). Iversen e colaboradores também já relataram uma estrutura análoga para zinco(II)⁵⁸. Existem muitos relatos na literatura sobre a formação de compostos de coordenação dirigida pela hidrólise do DMF. Na grande maioria dos casos, os compostos gerados são iônicos e possuem o contra-íon dimetilamônio^{54; 58; 59; 60; 61; 62; 63; 64; 65; 66}, apesar de também já ter sido observado o relato da obtenção de um composto de cobre(II) contendo este cátion coordenado ao centro metálico⁶⁰. Embora seja menos comum, também são relatados diversos casos onde o íon formato foi incorporado no produto final^{58; 67; 68; 69}, assim como foi observado em **B1**.

Não existe um consenso na literatura sobre o mecanismo de hidrólise do DMF nestes sistemas. Alguns autores afirmam que a hidrólise é provocada pela presença de água no DMF e confirmam suas hipóteses conduzindo reações semelhantes em meio anidro, onde não se observa a formação de espécies contendo os fragmentos da quebra das moléculas DMF. Esta é a hipótese mais citada na literatura^{59; 60; 62; 66}. Já outros autores consideram que a quebra do DMF ocorre devido à presença de espécies básicas⁵⁷ ou ácidas⁶⁹ no meio de reação. E também existem aqueles casos onde os autores não discutem sobre um possível mecanismo de quebra do desta molécula^{58; 63}. Não existem distinções sobre quando a hidrólise pode ou não ocorrer, pois, os relatos incluem sínteses realizadas em condições amenas de temperatura e pressão ou em condições solvotérmicas.

Com o intuito de entender o mecanismo de quebra das moléculas de DMF para o sistema que gerou **B1**, foram conduzidas diferentes sínteses, variando a composição do meio reacional para que se pudesse verificar em quais casos haveria a formação de deste produto. As variações sintéticas realizadas podem ser vistas na seção 5.3.2 – Reações de **1** a **6** e Tabela 1. Observou-se que apenas para as reações contendo DMF, água e ácido fumárico houve a formação do produto **B1**,

com a concomitante formação do pó branco **B**, o qual não apareceu para as misturas de reação diferentes. Como não foi observada a formação de **B1** em reações que não continham o ácido fumárico, sugere-se que neste sistema a fragmentação do DMF foi provocada por este reagente. O Esquema 7 traz o mecanismo de reação proposto⁷⁰. De acordo com o observado na literatura e já discutido acima, a fragmentação do DMF nestes sistemas parece não ser fortemente influenciada pelas condições sintéticas. No entanto, neste sistema discutido aqui, observou-se um aumento considerável no rendimento de reação quando a mesma é conduzida em condições solvotérmicas.



Esquema 7. Mecanismo da reação da hidrólise ácida do solvente dimetilformamida⁷⁰.

O ácido fumárico atuou como um iniciador para esta reação, protonando a DMF. Em seguida ocorreu o do ataque nucleofílico da água presente no meio reacional à molécula de DMF protonada para se chegar à formação do cátion dimetilamônio, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, e do ácido fórmico, CHOOH ⁷⁰.

Apesar desta primeira proposta estar de acordo com o observado nas diferentes sínteses que foram conduzidas e também com base em alguns relatos que sugerem que a hidrólise pode ser provocada pela presença de espécies básicas no meio de reação, não se pode descartar a possibilidade de que a solução-mãe que não originou **B1** talvez necessitasse apenas de mais tempo para que este material fosse formado. Isso porque a grande maioria dos relatos sobre a hidrólise do DMF, como já discutido, diz que esta ocorre devido à presença de água no solvente. Sendo assim, só se poderá ter uma conclusão exata sobre o mecanismo de hidrólise observado neste trabalho após serem conduzidas reações semelhantes em meio anidro.

Os cristais **B1** foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e o espectro obtido é mostrado na Figura 27 em comparação com aqueles registrados para os materiais de partida sólidos empregados na síntese. As atribuições tentativas são listadas na Tabela 5.

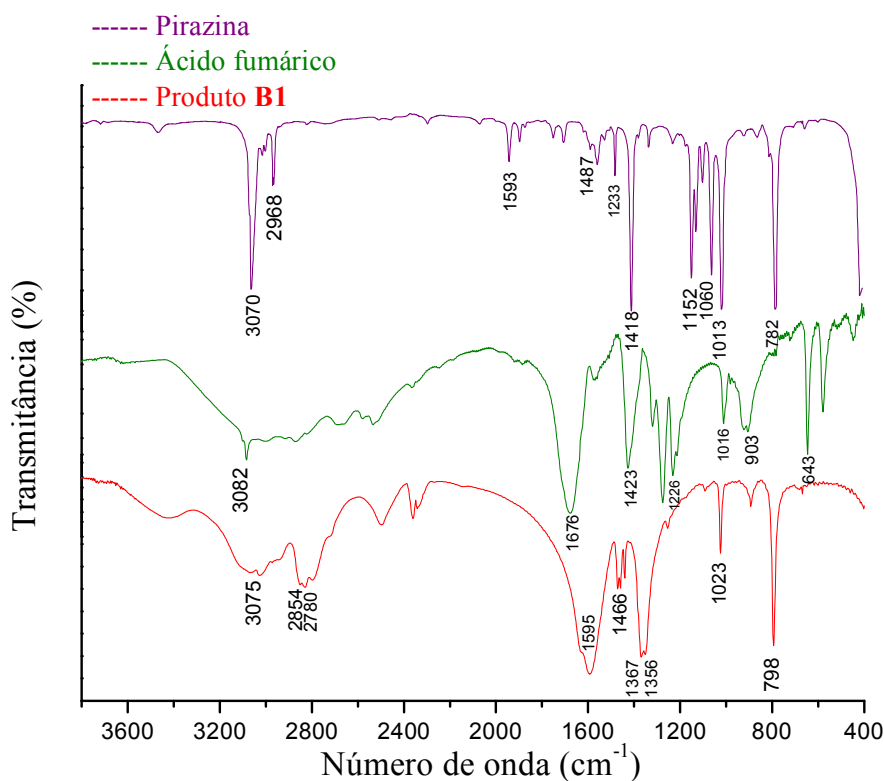


Figura 27. Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para os reagentes pirazina e ácido fumárico, e o produto **B1**.

Tabela 5. Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho (cm^{-1}) registradas para os reagentes ácido fumárico e pirazina e para o produto **B1**.

Atribuições tentativas*	Ácido fumárico ^{46; 47}	Pirazina ⁷¹	Produto B1 ^{72; 73; 74; 75}
$\nu(\text{O-H})$	3075; 2850-2780	-	-
$\nu(\text{C-H})$	3082	3070; 2968	2854-2780
$\nu(\text{C=O})$	1676	-	-
$\nu(\text{C-C})$	903	-	-
$\nu(\text{C-N})$	-	1230-1011	1023
$\nu(\text{C}\equiv\text{C}, \text{C}\equiv\text{N})$	-	1600-1400	-
$\nu(\text{N-H})$	-	-	3075-3016
$\nu(\text{O-C-O})$	-	-	1595; 1367-1356
$\rho(\text{C-H})$	1016	780	1466
$\rho(\text{CO-H})$	1226	-	-
$\rho(\text{C=O})$	643	-	-
$\rho(\text{CC-H})$	1423	-	-
$\rho(\text{N-H})$	-	-	798

* ν , estiramento simétrico ou assimétrico; ρ , “rocking”.

Os dados obtidos a partir da análise de **B1** e dos materiais de partida empregados na síntese corroboram o que foi observado na análise por DRX de monocristal, ou seja, os ligantes utilizados nesta síntese realmente não foram incorporados no produto da reação. Em **B1** as bandas de absorção relativamente alargadas na região de 1595 cm^{-1} e $1367\text{-}1356 \text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas a $\nu(\text{O-C-O})$ do ligante formato; as bandas de absorção bem alargadas na região de $3075\text{-}3016 \text{ cm}^{-1}$, a banda estreita na região de 798 cm^{-1} e a banda média na região de 1023 cm^{-1} podem ser atribuídas, respectivamente, a $\nu(\text{N-H})$, $\rho(\text{N-H})$ e $\nu(\text{C-N})$ do contra-íon dimetilâminio; as bandas alargadas e médias na região de $2854\text{-}2780 \text{ cm}^{-1}$ e a banda fraca na região 1470 cm^{-1} podem ser atribuídas, respectivamente, a $\nu(\text{C-H})$ e $\rho(\text{C-H})$ para ambos o ligante formato assim como para o íon dimetilamônio. Assim, tais resultados estão de acordo com a proposta de fragmentação do DMF proposta no Esquema 7.

A confirmação da formação de **B1** nas Reações de **1** a **5** foi feita pela comparação dos espectros de FTIR registrados para os sólidos obtidos nestas sínteses com aquele obtido na Reação **2** (das seis reações a Reação **2** foi a primeira

reação a ser realizada). Os dados podem ser vistos na Figura 28, que mostra a clara sobreposição de todas as bandas de absorção registradas para todos estes sólidos.

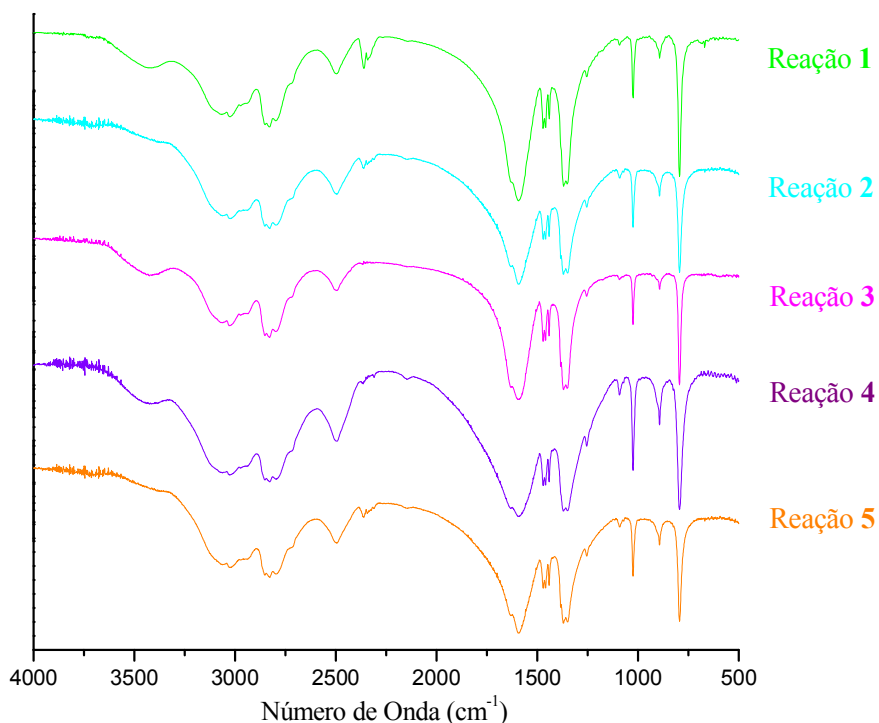


Figura 28. Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para os cristais **B1** obtidos nas Reações de **1** a **5**.

Inicialmente supunha-se que o sólido **B**, gerado nas Reações de **1** a **5**, pudesse se tratar do ácido fumárico uma vez que o mesmo não foi incorporado no produto **B1**. Porém, o teste qualitativo com bismutato de sódio deu um resultado positivo para a presença do íon manganês(II) em neste sólido. Sendo assim, **B** foi submetido à análise por FTIR a fim de se observar que tipos de grupamentos orgânicos existem no mesmo; o espectro obtido é mostrado na Figura 29. As atribuições tentativas das bandas de absorção mais informativas encontram-se na Tabela 6.

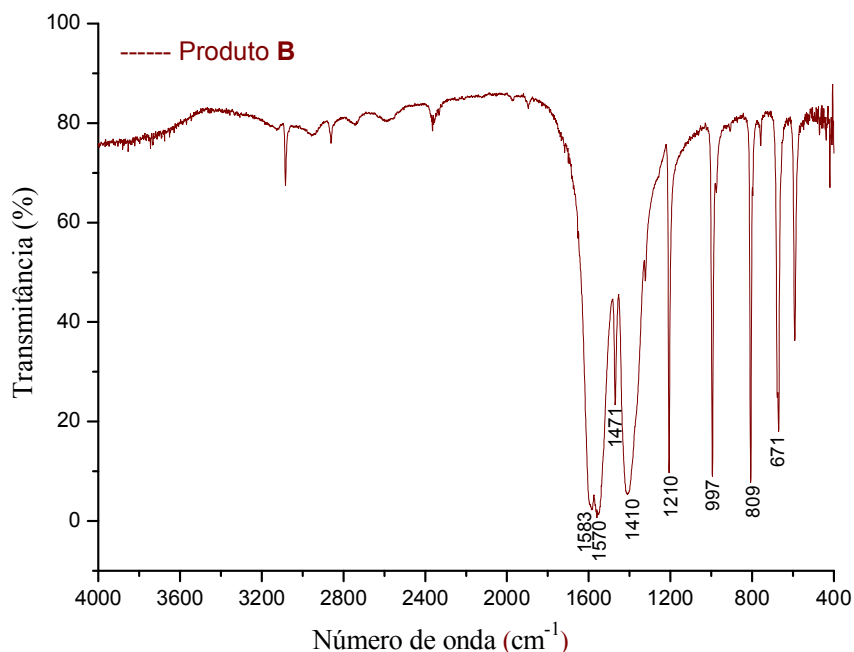


Figura 29. Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para o sólido **B**.

Tabela 6. Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho (cm⁻¹) registradas para o sólido **B**.

Atribuições tentativas*	Produto B ^{53; 74; 75}
$\nu(\text{N-H})$	1583-1570; 800-666;
$\nu(\text{C-H})$	1471
$\nu(\text{C-N})$	1410
$\nu(\text{N-O})$	997
$\rho(\text{N-H}; \text{C-N})$	1210

* ν , estiramento simétrico ou assimétrico; ρ , "rocking".

As bandas de absorção observadas no espectro de **B**, mostrado na Figura 29, indicam que este sólido pode ser um composto de coordenação que contenha fragmentos da DMF hidrolisada, devido às absorções na região de 1583-1570 cm⁻¹ e na região de 800-666 cm⁻¹, as quais podem ser atribuídas a $\nu(\text{N-H})$ do contra-íon dimetilamônia, sendo que as absorções na região de 1471 cm⁻¹ atribuída a $\nu(\text{C-H})$, 1410 cm⁻¹ atribuída a $\nu(\text{C-N})$ e 1210 cm⁻¹ atribuída a $\rho(\text{N-H}; \text{C-N})$ também podem ser

contribuições deste contra-íon. Este composto de coordenação pode conter o grupo nitrato coordenado ou como contra-íon, uma vez que a absorção em 997 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{N-O})$ deste íon. Já o estiramento característico da ligação Mn-NO_3 é registrado na região distante do infravermelho ($\sim 350\text{ cm}^{-1}$) e então, se **B** contiver o sal empregado como material de partida, sua identificação não pode ser feita através dos dados obtidos neste experimento. O que se sabe é que a formação de **B** sempre ocorre anteriormente à formação de **B1**, o que pode ser um indicativo de que a sua formação também seja dependente da fragmentação do DMF. Além disso, o fato de **B** possuir manganês em sua composição é um fator que justifica o baixo rendimento de **B1**⁵³.

O produto **B1** foi submetido à análise de RPE. O espectro obtido é mostrado na Figura 30.

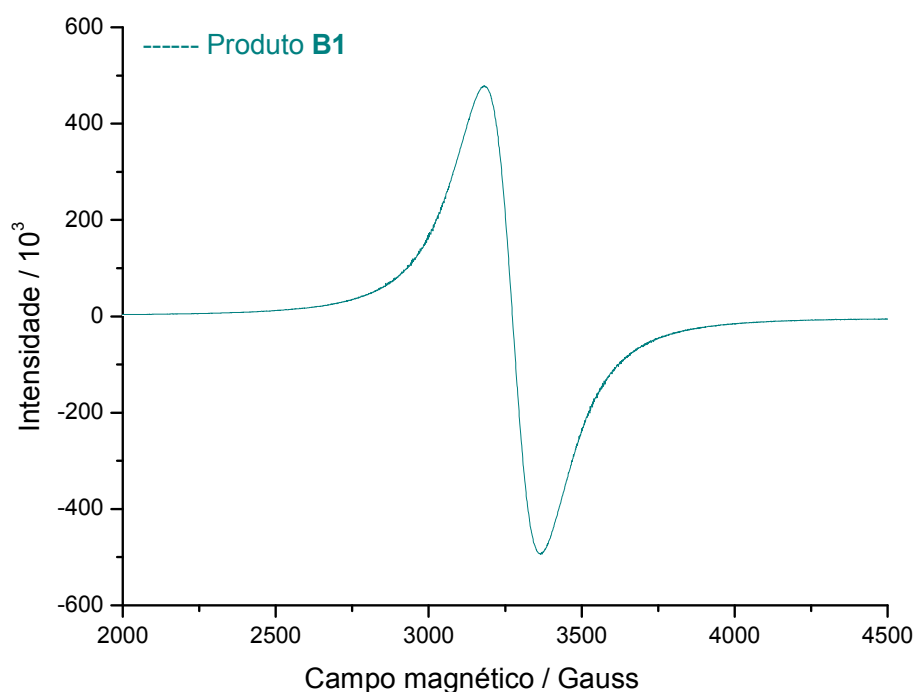


Figura 30. Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o sólido **B1**, pulverizado.

A dificuldade na interpretação dos espectros de RPE para materiais contendo Mn^{II} já é observada quando se trata de seus dímeros. Golombek *et al.* trabalharam com um dímero de Mn^{II} no qual os dois centros metálicos são acoplados por troca antiferromagnética através de três pontes acetato. Os centros dinucleares de Mn^{II} são geralmente identificados pela observação de um padrão hiperfino característico de 11 linhas no espectro de RPE. Porém, foi visto que a observação clara das 11 linhas no espectro de RPE só é possível a uma temperatura de trabalho baixíssima, 2 K, sendo que a 50 K, temperatura considerada alta pelos autores, a dificuldade na observação dessas linhas já é muito evidente devido à sobreposição dos sinais de ressonância, e o espectro observado pode ser facilmente interpretado como contendo somente um único sinal alargado. Considerando uma estrutura como a de **B1**, onde os centros paramagnéticos podem se comunicar através das pontes formato é entendível o resultado mostrado no espectro da Figura 30 registrado à temperatura de trabalho de 77 K, fazendo com que seja observada apenas uma linha alargada típica de interação magnética⁷⁶. O artigo que traz o primeiro relato da obtenção de **B1** mostra dados sobre a sua caracterização magnética. **B1** é um ferromagneto fraco, com temperatura crítica de $T_c = 8,5 K$ ⁵⁷. Estes autores não caracterizaram este material por RPE, porém, os dados mostrados neste trabalho estão de acordo com os já relatados para esta espécie, indicando uma comunicação entre estes centros paramagnéticos no estado sólido.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO C

As primeiras tentativas da utilização da 2,2'-bipiridina como ligante levaram à formação de, aparentemente, uma mistura de pelo menos dois produtos, uma espécie microcristalina misturada com outra em forma de pó. Os solventes utilizados até então eram o etanol e metanol. Através da análise de diferentes artigos que tratam da preparação de polímeros de coordenação^{25; 77; 78}, e da experiência adquirida pela síntese do produto **B1**, na preparação de **C** empregou-se o menor número possível de variáveis no sistema reacional. Sendo assim, optou-se por utilizar apenas um tipo de solvente, o qual solubilizasse bem todos os reagentes, e fosse aprótico para prevenir a formação de ligações de hidrogênio no meio,

impedindo assim também uma possível mistura de produtos. Isso porque as ligações de hidrogênio podem unir as cadeias poliméricas uni ou bidimensionais para formação de estruturas tridimensionais, porém se estas cadeias se unirem de modos diferentes, haverá uma mistura de conformações de cadeias no meio de reação, o que poderia impedir a cristalização adequada dos produtos formados ou, até mesmo, levar somente à formação de misturas de produtos cristalinos ou somente a sólidos amorfos¹. Assim, o solvente escolhido foi a acetonitrila, ACN. Um fato muito interessante é que para a mesma síntese que gerou **C**, quando realizada na presença de etanol ou metanol, uma aparente mistura de produtos se formava após 8 dias de repouso da solução-mãe, e em ACN os cristais verdes (produto **C**) começaram a se formar 30 minutos após o desligamento do sistema de refluxo.

Os cristais verdes musgo, produto **C**, foram submetidos à análise por difratometria de raios X de monocristal. A estrutura revelada pela análise é mostrada na Figura 30.

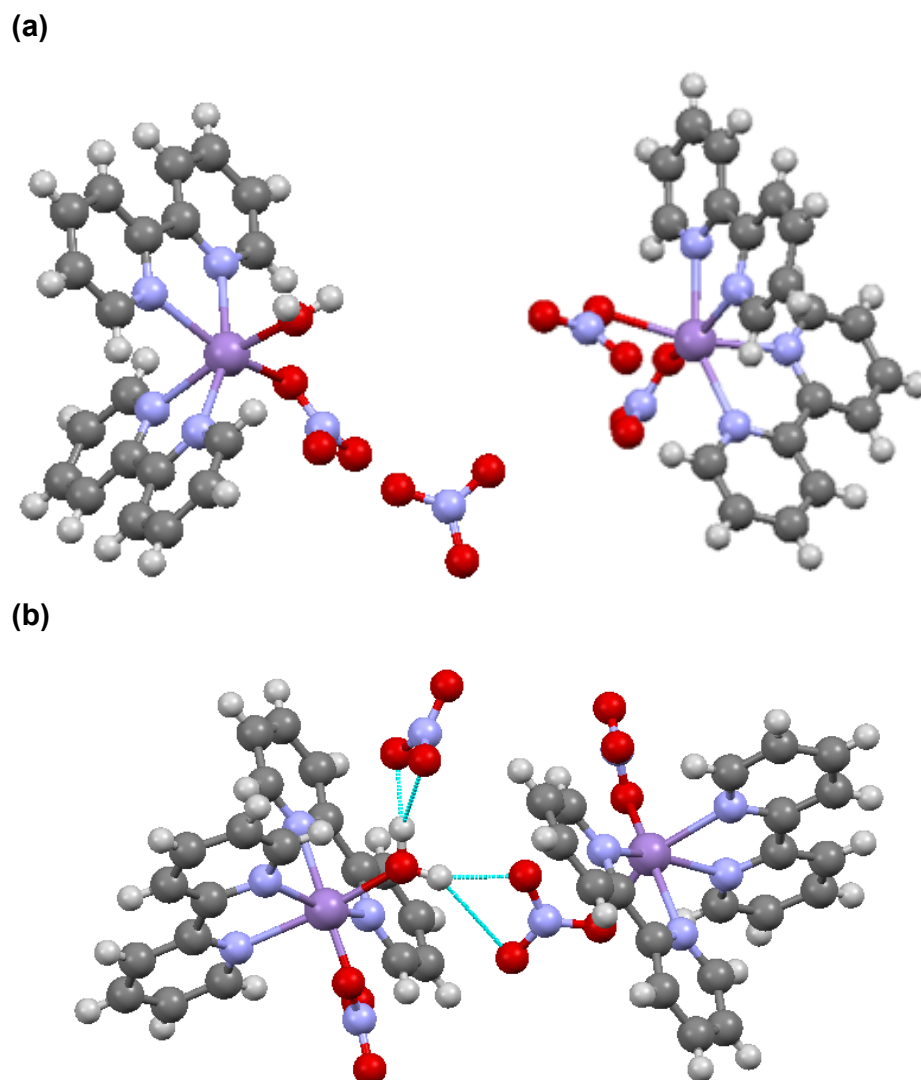


Figura 31. (a) Representação esquemática das três entidades formadoras do complexo $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2][\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ nos cristais verdes musgo, produto **C** (b) Representação esquemática da interação de hidrogênio que une as três entidades. Lilás: manganês; vermelho: oxigênio; cinza: hidrogênio; cinza escuro: carbono; azul: nitrogênio.

A estrutura obtida para **C** já foi relatada anteriormente por Fernández e colaboradores⁷⁹. Sendo assim, após a primeira coleta de dados para a comparação da célula unitária observada com aquela relatada, o experimento foi abortado e o refinamento não foi concluído. O produto **C** contém dois diferentes complexos de manganês(II) mononucleares, um neutro e outro catiônico (à direita e à esquerda na representação mostrada na Figura 31-a, respectivamente) levando à formulação $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2][\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$. O balanço de carga da espécie catiônica é feito com um contra-íon nitrato. No complexo neutro, o centro de manganês(II)

encontra-se ligado a dois ligantes nitrato, enquanto que no complexo catiônico o Mn^{II} possui um ligante nitrato e uma molécula de água de coordenação. Pela estrutura das entidades formadoras do produto **C** é perceptível que cada íon manganês(II) encontra-se coordenado a dois ligantes 2,2'-bipiridina em uma disposição *cis*, o que leva à formação de uma estrutura de coordenação octaédrica distorcida para este íon de metal de transição, distorção exemplificada pelos valores dos ângulos de ligação O_{nitrato}-Mn-O_{nitrato} [86,22°] para a entidade [Mn(NO₃)₂(bpy)₂] e O_{nitrato}-Mn-O_{água} [98,20°] para a entidade Mn(NO₃)(bpy)₂(H₂O)]NO₃. Provavelmente, tal distorção é devido ao efeito estéreo dos ligantes 2,2'-bipiridina na posição *cis* e também devido à disposição do ligante nitrato com o outro átomo de oxigênio perto do centro de manganês para ambas as entidades. Ainda, a presença da molécula de água coordenada ao centro de Mn^{II} leva à formação de ligação de hidrogênio com o ânion nitrato para a entidade Mn(NO₃)(bpy)₂(H₂O)]NO₃ e com o nitrato coordenado na entidade [Mn(NO₃)₂(bpy)₂], como é indicado na Figura 31-b. O valor do ângulo e o valor do comprimento da ligação O-H...O, [161,31°] e 1,950 Å, respectivamente, corroboram com esta proposta^{56; 79; 80}. O rendimento obtido em relação à quantidade de íon Mn^{II} foi de 44,13% (massa obtida para a fração à temperatura ambiente e a 50 °C foi de 0,1268 g e 0,5150 g, respectivamente).

Os espectros de infravermelho registrado para o produto **C**, assim como para os materiais de partida empregados na sua síntese, são mostrados na Figura 32. A Tabela 7 traz as atribuições tentativas das bandas de absorção mais informativas.

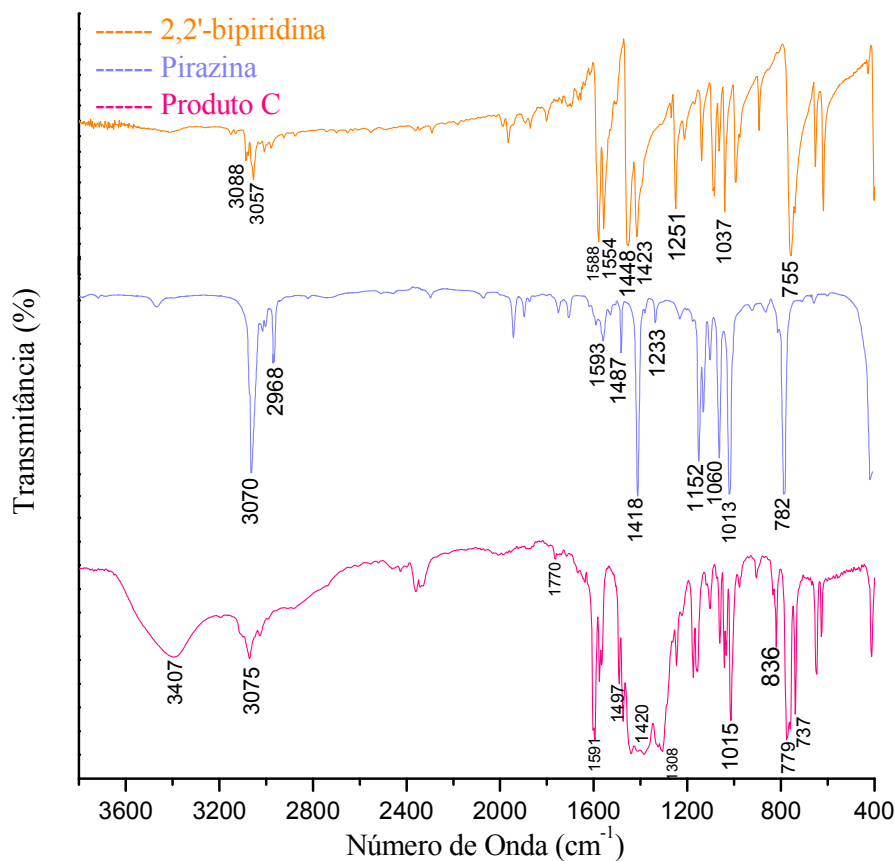


Figura 32. Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para os materiais de partida, pirazina e 2,2'-bipiridina, e para o produto **C**.

Tabela 7. Atribuições tentativas das bandas de absorção características na região do infravermelho (cm⁻¹) registradas para os reagentes 2,2'-bipiridina e pirazina, e para o produto **C**.

Atribuições tentativas*	2,2'-bipiridina ^{71; 73}	Pirazina ⁷¹	Produto C ^{75; 79}
v(O-H)	-	-	3407
v(C-H)	3088-3057	3070; 2968	3075
v(C-N)	1448; 1251-1020	1230-1011	1497; 1251-1015
v(C-C)	1588	-	1420
v(N-O)	-	-	1770; 1420; 1308; 1015
ρ(C-H)	755-707	780	779; 737
v(C=C, C=N)	1600-1420	1600-1400	1591-1497

* v, estiramento simétrico ou assimétrico; ρ, "rocking".

As bandas de absorção observadas no espectro de **C**, mostrado na Figura 32, assim como os dados da Tabela 7 indicam houve a formação de um produto contendo o ligante 2,2'-bipiridina devido à visualização clara de uma possível sobreposição de uma parte das absorções principalmente na região de 1150-730 cm^{-1} . A dificuldade na interpretação deste espectro está no fato de que grande parte das bandas de absorção, tanto para os reagentes quanto para o produto, aparecem na região conhecida como impressão digital, ou seja, na qual diversos compostos apresentam suas bandas de absorção. Assim, sendo para estudo do produto **C** foram consideradas mais importantes àquelas bandas de maior diferença em forma e frequência quando comparadas às dos reagentes. A banda alargada na região de 3407 cm^{-1} pode ser atribuída a $\nu(\text{O-H})$ da água coordenada à entidade $\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3$ do complexo. A banda estreita na região de 1591 cm^{-1} e a banda média na região de 1497 cm^{-1} podem ser atribuídas a $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$ do ligantes 2,2'-bipiridina, assim como as absorções na região de 1251-1015 cm^{-1} podem ser atribuídas a $\nu(\text{C-N})$ deste mesmo ligante. A banda fraca na região de 3075 cm^{-1} , as bandas fortes na região de 779 cm^{-1} e 737 cm^{-1} e a banda largada na região de 1420 cm^{-1} podem ser atribuídas, respectivamente, a $\nu(\text{C-H})$, $\rho(\text{C-H})$ e $\nu(\text{C-C})$ do ligante 2,2'-bipiridina. As absorções na região de 1420 cm^{-1} , 1308 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} e 1770 cm^{-1} podem ser atribuídas a $\nu(\text{N-O})$ dos ligantes nitrato. As bandas fortes na região de 1420-1308 cm^{-1} são devido à sobreposição dos estiramentos C-N e N-O que se encontram na mesma região do espectro⁵³.

O produto **C** foi submetido à análise por RPE. O espectro obtido para o sólido pulverizado a 77 K é mostrado na Figura 33.

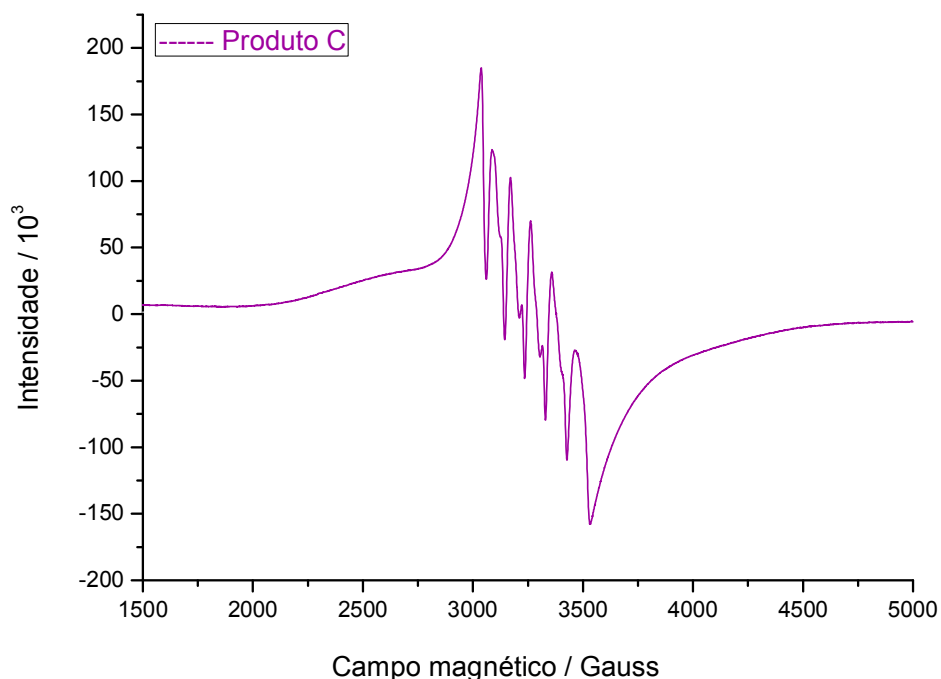


Figura 33. Espectro de RPE (banda X) registrado a 77 K para o sólido **C**, pulverizado.

O espectro mostrado na Figura 33 pode ser entendido a partir da interpretação do *efeito Zeeman* para o íon manganês(II). Porém, para melhor entendimento, a discussão do espectro será feita após a explicação de alguns conceitos fundamentais da química de coordenação. O parâmetro de desdobramento de campo ligante, no caso para o campo octaédrico (o parâmetro também existe para os demais tipos de geometria, mas diferentes relações devem ser levadas em consideração) surge quando os cinco orbitais d de um íon metálico, d_{x^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{zx} , d_{yz} , d_{xy} , são dispostos num campo octaédrico e estes orbitais são repelidos pelo campo. Como resultado os orbitais d_{x^2} e $d_{x^2-y^2}$, de simetria e_g , são direcionados sobre os eixos de aproximação dos ligantes e aumentam em energia; os orbitais d_{zx} , d_{yz} e d_{xy} , de simetria t_{2g} , são localizados entre os eixos de aproximação dos ligantes e, por isso, diminuem em energia. Resumidamente, se a ocupação for completa ou em maior parte nos orbitais t_{2g} o composto é denominado de spin-baixo, se ao contrário, houver povoamento dos orbitais e_g o composto é denominado de spin-alto, como é mostrado na Figura 34.

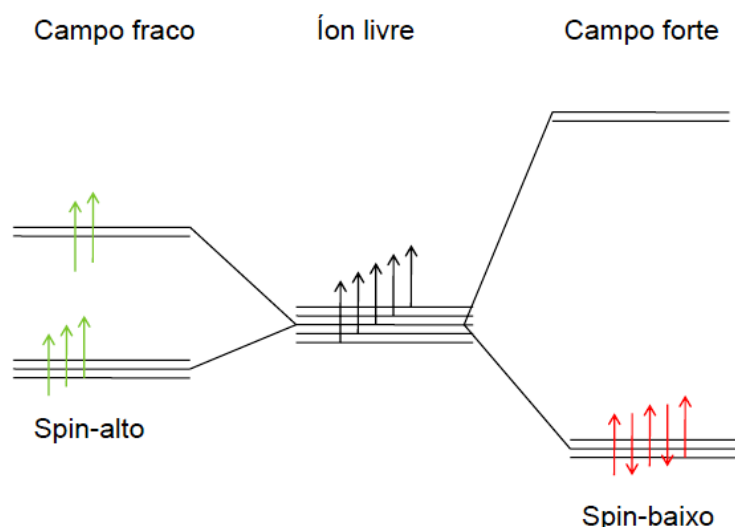


Figura 34. Exemplificação do efeito que ligantes de campo forte e fraco provocam em relação à ocupação dos elétrons para um complexo d^5 .

Assim, os cinco elétrons de Mn^{II} contidos nos orbitais d do íon metálico livre podem ocupar os orbitais e_g e/ou os orbitais t_{2g} , tal ocupação dependerá das características do metal e dos ligantes. No caso em questão o complexo $[Mn(NO_3)_2(bpy)_2][Mn(NO_3)(bpy)_2(H_2O)]NO_3$ é um complexo de spin-alto. Isto é devido à presença dos ligantes de campo relativamente forte, nitrato e a 2,2'-bipiridina (o ligante aquo é considerado intermediário em relação à força de campo). Estes ligantes possuem orbitais que interagem amenamente com os orbitais do metal não provocando, portanto, o aumento do valor do parâmetro de desdobramento do campo ligante levando ao povoamento energeticamente favorável dos orbitais e_g do metal. O povoamento de tais orbitais só seria impedido, ou seja, energeticamente desfavorável se a energia necessária para o pareamento dos elétrons fosse maior do que enviá-los para os orbitais e_g . Outro fator que favorece o não pareamento dos elétrons é a natureza do centro metálico: para metais da primeira série de transição, como o manganês, no geral, os complexos são de spin-alto, exceto por aqueles que contêm ligantes de campo muito forte como o ligante carbonila. Isto porque estar na primeira série de transição indica um menor tamanho do orbital, no caso, $3d$ e a conseqüente menor interação com os orbitais dos ligantes, quando comparado a um elemento, por exemplo, da segunda série de transição, no qual a interação com os

ligantes é mais favorecida devido ao aumento do tamanho dos orbitais atômicos ao se descer no grupo^{11; 39}.

Retomando a explicação do *efeito Zeeman*: na ausência de qualquer campo magnético, o momento magnético associado com o spin do elétron é aleatoriamente orientado e os dois níveis de energia são degenerados. A aplicação de um campo magnético externo resulta no desdobramento dos dois níveis de energia fazendo com que o spin do elétron (m_s) possa ser orientado apenas paralelo ou antiparalelo ao vetor do campo magnético (esta quantização dos níveis de energia é devido à natureza mecânica-quântica do spin do elétron). O desdobramento entre os dois estados de energia é denominado *efeito Zeeman* e é proporcional à magnitude do campo magnético aplicado. Como em $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2][\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ o íon Mn^{II} trata-se de um íon de spin alto ($[\text{Ar}]3d^5$) o qual possui seu estado eletrônico fundamental caracterizado por um estado eletrônico de spin $S = 5/2$ e um estado de spin nuclear $I = 5/2$, com base na explicação dada, era esperado que ocorresse o desdobramento de seu estado eletrônico de spin fundamental em seis níveis de energia, como mostra a Figura 35, e conseqüentemente, o resultado mostrado no espectro da Figura 33 com a formação do sexteto³⁹.

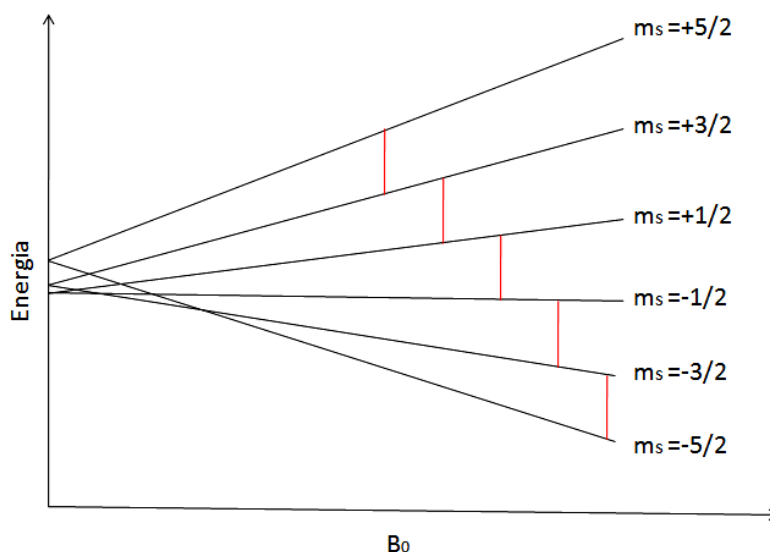


Figura 35. Ilustração do efeito Zeeman para o sistema $S = 5/2$ na presença de um campo magnético externo.

Diferentemente do que foi observado nos outros sistemas também contendo manganês(II) discutidos neste trabalho, para **C** é possível observar o sexteto de linhas esperado para este íon metálico. Isso porque em **C** estes centros paramagnéticos estão mais diluídos o que torna possível a observação da estrutura fina do espectro. No entanto, é preciso chamar a atenção ao fato de que estas linhas de ressonância se encontram sobrepostas a uma banda alargada que caracteriza que estes centros se comunicam, mesmo que de maneira pouco efetiva, pois a estrutura fina é bem resolvida, no estado sólido^{52; 76; 81}. Como dito anteriormente, a molécula de água coordenada à entidade $[\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ promove a formação de ligações de hidrogênio com o íon nitrato desta mesma entidade, assim como com o ligante nitrato da entidade $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$. Outro fato que corrobora esta proposta é que a distância da ligação Mn-O_{nitrato}, de 2,251 Å, na unidade neutra é maior do que aquela esperada para uma ligação Mn-O (1,787 Å) sem a presença da ligação de hidrogênio. Este aumento considerável na distância de ligação é um forte indicativo de que é a mesma que participa da ligação de hidrogênio fazendo a comunicação entre o centro de manganês(II) da entidade $[\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ com o centro de manganês(II) da entidade $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{bpy})_2]$ ^{55; 79}.

7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho, em sua maioria, corroboram e complementam os relatos da literatura sobre a construção de materiais supramoleculares baseados em manganês(II), principalmente no que se diz respeito a uma discussão mais aprofundada sobre a formação destas estruturas.

Em relação aos resultados propriamente ditos, apesar de não ser o esperado para a proposta inicial deste trabalho, que era a construção de estruturas supramoleculares com alguns diversos tipos de ligantes, eles estimularam ainda mais a busca científica para se compreender o que estava ocorrendo em cada um dos sistemas sintéticos, principalmente em relação à formação dos produtos **A1** e **B1**. Para estes dois produtos também houve a formação dos sólidos **A** e **B** os quais não estão totalmente caracterizados, e sendo assim não podem ser prematuramente considerados não interessantes ou apenas um subproduto de reação. Assim, a tentativa de recristalização destes sólidos com o intuito de se obter monocristais, para uma caracterização bem detalhada da estrutura dos mesmos para que se possa ter um melhor entendimento destes sistemas, está em andamento. De maior interesse é o produto **B**, devido ao fato deste possuir manganês em sua composição e mostrar um espectro de FTIR interessante, o que é um indicativo forte da formação de um composto de coordenação.

Em relação ao produto **C**, diferentemente do que consta na literatura, sua formação foi muito rápida. Aproximadamente duas horas após o desligamento do sistema de refluxo já se havia obtido monocristais bem formados, sendo que nos primeiros minutos a germinação de micro cristais no sistema era bem perceptível, além de que não houve a formação de precipitado. Esses fatos tornam este produto ainda mais interessante ao se pensar na sua utilização como bloco construtor *in-situ* de agregados de maior nuclearidade. O produto **C** também pode ser colocado para reagir com um ligante divergente com o intuito de se obter novos polímeros de coordenação que contenham as unidades formadoras de **C** em ponte.

Sendo assim, fica claro que toda a discussão dos resultados relatados neste trabalho foi baseada em um amplo estudo das medidas físicas utilizadas para interpretação da formação de tais compostos, o que levou a uma retomada

detalhada de conhecimentos interdisciplinares obtidos durante o período da graduação. Mais do que isso, levou a uma grande busca por novos conhecimentos em áreas antes não tão exploradas durante a graduação, como a espectroscopia e a difração de raios X e, conseqüentemente, ao enriquecimento científico. O trabalho também foi importante para que se aprendesse que os detalhes sutis dos resultados são muito importantes, extinguindo a tentativa, que pode ser considerada natural, de generalizá-los e deixá-los passar em branco.

Portanto, com toda a experiência adquirida nestes sistemas de produção de materiais supramoleculares, o trabalho realizado até aqui terá continuidade e novos enfoque num futuro, mas não distante, trabalho de mestrado. Isso porque, como visto neste trabalho esses materiais possuem diversas propriedades tecnológicas as quais ainda têm muito que ser exploradas, dentre elas catálise, adsorção molecular, transporte de fármacos, aplicação em dispositivos eletrônicos e magnéticos, etc. Neste futuro trabalho já se pensa em trabalhar com este tipo de material para modular de forma mais eficiente às duas últimas propriedades mencionadas. Já se pode dizer que para tal serão empregados elementos da primeira série de transição e ligantes *N*- e *O*-doadores não comerciais os quais são inéditos na construção dos polímeros de coordenação.

REFERÊNCIAS

- 1 BATTEN, S. R.; NEVILLE, S. M.; TURNER, D. R. **Coordination Polymers : Design, Analysis and Application**. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2009.
- 2 GUO, X et al. Construction of 3D supramolecular networks based on 1D chains from flexible bis(imidazolyl) and 4-hydroxybenzolate. **Journal of Molecular Structure**, v. 1008, p. 63-68, jan. 2012.
- 3 VENKATARAMAN, D et al. Coordination Networks Based on Multitopic Ligands and Silver(I) Salts: A Study of Network Connectivity and Topology as a Function of Counterion. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 2030-2040, jan. 1996.
- 4 KITAGAWA, S.; MUNAKATA, M.; TANIMURA, T. Synthesis of the novel infinite-sheet and -chain copper(I) complex polymers $\{[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_{3/2}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)\cdot 0.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\}_n$ and $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2)_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$ and their x-ray crystal structures. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 9, p. 1714-1717, abr. 1992.
- 5 DUAN, J et al. A Family of Rare Earth Porous Coordination Polymers with Different Flexibility for $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ and $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ Separation. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 14, p. 8244-8249, jul. 2013.
- 6 RAJAN, D et al. Structural and magnetic properties of four layered dicyanamide-based coordination polymers: $\text{M}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})_2$, [M = Mn, Fe, Co, Ni]. **Polyhedron**, v. 66, p. 142-146, dez. 2013.
- 7 ZHENG, S et al. Synthesis, structural analysis and magnetic property of a chiral Mn(II) coordination polymer. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 23, p. 31-36, set. 2012.
- 8 MAHATA, P.; MADRAS, G.; NATARAJAN, S. Novel Photocatalysts for the Decomposition of Organic Dyes Based on Metal-Organic Framework Compounds. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 28, p. 13759-13768, jul. 2006.

- 9 TAN, H et al. Nanoscaled lanthanide/nucleotide coordination polymer for detection of an anthrax biomarker. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 190, p. 621-626, jan 2014.
- 10 MILLER, S. R et al. Biodegradable therapeutic MOFs for the delivery of bioactive molecules. **Chemical Communications**, v. 46, n. 25, p. 4526-4528, 2010.
- 11 ATKINS, P.; SHRIVER, D. **Química Inorgânica**. 4. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- 12 LIU, S et al. Five new Mn(II)/Co(II) coordination polymers constructed from flexible multicarboxylate ligands with varying magnetic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 204, p. 197-204, ago. 2013.
- 13 WANG, J et al. Four new metal–organic coordination polymers with non-coordinating biphenyl groups: Synthesis, characterization, magnetic and luminescent properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 411, p. 30-34, fev. 2014.
- 14 HU, H et al. Synthesis, structure and magnetic properties of heterometallic coordination polymers constructed from Cu (II)/Mn (II), H₂bdc and H₄btec. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 40, p. 87-91, fev. 2014.
- 15 STEIN, A.; KELLER, S. W.; MALLOUK, T. E. Turning Down the Heat: Design and Mechanism in Solid-State Synthesis. **Science**, v. 259, n. 5101, p. 1558-1564, 1993.
- 16 DU, M et al. Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 7–8, p. 1282-1305, abr. 2013.
- 17 LIN, Y.-Y et al. Pillaring Zn-Triazolate Layers with Flexible Aliphatic Dicarboxylates into Three-Dimensional Metal–Organic Frameworks. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 10, p. 3673-3679, out.2008. I
- 18 ZHENG, Y.-Z.; ZHENG, Z.; CHEN, X.-M. A symbol approach for classification of molecule-based magnetic materials exemplified by coordination polymers of metal carboxylates. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 258–259, p. 1-15, jan. 2014.

- 19 BERMEJO, E et al. Coordination of α -hydroxycarboxylic acids with first-row transition ions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 19–20, p. 2639-2651, out. 2013.
- 20 QI, Y et al. Unprecedented trinodal 4-connected metal-organic frameworks (MOFs) with 2-fold interpenetration. **CrystEngComm**, v. 10, n. 8, p. 1027-1030, 2008.
- 21 KITAGAWA, S.; UEMURA, K. Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 2, p. 109-119, 2005.
- 22 TAO, J.; TONG, M.-L.; CHEN, X.-M. Hydrothermal synthesis and crystal structures of three-dimensional co-ordination frameworks constructed with mixed terephthalate (tp) and 4,4[prime or minute]-bipyridine (4,4[prime or minute]-bipy) ligands: [M(tp)(4,4[prime or minute]-bipy)] (M = Co^{II}, Cd^{II} or Zn^{II}). **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 20, p. 3669-3674, 2000.
- 23 WANG, X et al. A homochiral 3D covalent framework assembled from vertical chiral layers with achiral bridging ligands. **Journal of Molecular Structure**, v. 737, n. 1, p. 49-54, fev. 2005.
- 24 DU, M et al. R-Isophthalate (R = -H, -NO₂, and -COOH) as modular building blocks for mixed-ligand coordination polymers incorporated with a versatile connector 4-amino-3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-triazole. **CrystEngComm**, v. 10, n. 3, p. 306-321, 2008.
- 25 LI, X et al. Self-Assembly of 1D to 3D Cadmium Complexes: Structural Characterization and Properties. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2005, n. 15, p. 3156-3166, 2005.
- 26 LONG, L.-S. pH effect on the assembly of metal-organic architectures. **CrystEngComm**, v. 12, n. 5, p. 1354-1365, 2010.
- 27 LI, C.-P et al. Supramolecular Coordination Complexes with 5-Sulfoisophthalic Acid and 2,5-Bipyridyl-1,3,4-Oxadiazole: Specific Sensitivity to Acidity for Cd(II) Species. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 6, p. 2650-2660, jun. 2010.

- 28 WANG, H et al. A series of intriguing metal-organic frameworks with 3,3[prime or minute],4,4[prime or minute]- benzophenonetetracarboxylic acid: structural adjustment and pH-dependence. **CrystEngComm**, v. 10, n. 11, p. 1583-1594, 2008.
- 29 JANIÁK, C. A critical account on [small pi]-[small pi] stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 21, p. 3885-3896, 2000.
- 30 Engineering coordination polymers towards applications. **Dalton Transactions**, n. 14, p. 2781-2804, 2003.
- 31 LI, C.-P.; CHEN, J.; DU, M. Structural diversification and metal-directed assembly of coordination architectures based on tetrabromoterephthalic acid and a bent dipyridyl tecton 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole. **CrystEngComm**, v. 12, n. 12, p. 4392-4402, 2010.
- 32 XU, H.; LI, Y. Two new microporous coordination polymers constructed by ladder-like and ribbon-like molecules with cavities. **Journal of Molecular Structure**, v. 693, n. 1-3, p. 11-15, mai. 2004.
- 33 TAO, J et al. Syntheses and Crystal Structures of Two Novel Zinc(II) Coordination Polymers. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2003, n. 14, p. 2678-2682, 2003.
- 34 FUKUSHIMA, T et al. Solid Solutions of Soft Porous Coordination Polymers: Fine-Tuning of Gas Adsorption Properties. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 28, p. 4820-4824, 2010.
- 35 YAN, Y.; YU, W.-J.; CHEN, J. Bis[4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-4H-1,2,4-triazole- κ^2 N²,N³]bis(benzene-1,2-dicarboxylic acid- κ O)copper(II) bis(2-carboxybenzoate). **Acta Crystallographica Section E**, v. 68, n. 2, p. 129-130, 2012.
- 36 ARIGA, K et al. Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 21-24, p. 2562-2591, nov. 2007.
- 37 KITAURA, R et al. Porous Coordination-Polymer Crystals with Gated Channels Specific for Supercritical Gases. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, n. 4, p. 428-431, 2003.

- 38 HWANG, I. H et al. CO₂ selective dynamic two-dimensional Zn^{II} coordination polymer. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 44, p. 15645-15649, 2013.
- 39 ATKINS, P.; SHRIVER, D. **Inorganic Chemistry**. 5. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.
- 40 PASAN, J et al. Crystal engineering of 3-D coordination polymers by pillaring ferromagnetic copper(ii)-methylmalonate layers. **CrystEngComm**, v. 9, n. 6, p. 478-487, 2007.
- 41 JANIÁK, C. Functional Organic Analogues of Zeolites Based on Metal–Organic Coordination Frameworks. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 36, n. 13-14, p. 1431-1434, 1997.
- 42 ATKINS, P.; PAULA, J. D. **Físico-Química**. 8. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- 43 **Resonance Radiation/ Absorption**. Disponível em: < <http://www.fas.harvard.edu/~scdiroff/lids/QuantumRelativity/ResonanceRadiationAbsorption/ResonanceRadiationAbsorption.html> >. Acesso em: 01 set. 2014.
- 44 VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. 5. São Paulo: Mestre Jou, 1981.
- 45 SHELDRIK, G. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A**, v. 64, n. 1, p. 112-122, 2008.
- 46 NYQUIST, R. **Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra**. 1. EUA: Academic Press, 2001.
- 47 PANJA, P. K et al. Infrared spectroscopic studies of dimethylglyoxime chelates of nickel, cobalt, copper, palladium and platinum. **Journal of Molecular Structure**, v. 249, n. 2–4, p. 277-283, set. 1991..
- 48 JADHAV, S. Synthesis and characterization of mixed ligand complexes of salicylaldehyde, dimethylglyoxime and benzoin with Mn(II) and their biological activity. **International Journal of Pharma and Bio Sciences**, v. 4, n. 3, p. 45-54, jul. 2013.

- 49 CROUCH, S et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. São Paulo: Cengage, 2010.
- 50 VOGEL, A. **Vogel's textbook of quantitative chemical analysis**. 5. New York: Longman Scientific & Technical, 1989.
- 51 MARTELL, A.; SMITH, R. **Critical Stability Constants: other organic ligands**. New York: Springer, 1977.
- 52 BATRA, G.; MATHUR, P. Mononuclear and binuclear manganese(II) complexes with tridentate bis-benzimidazolyl ligands. **Transition Metal Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 160-164, abr. 1994.
- 53 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry**. 6. New Jersey: Wiley & Sons, 2009.
- 54 MURPHY, C. A et al. Synthesis and structure of trans-dimethylammonium bis(oxalato)diaquaruthenate(III) tetrahydrate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 305, n. 2, p. 225-229, jul. 2000.
- 55 FISCHER, P.; MIESSLER, G.; TARR, D. **Inorganic Chemistry**. 5. EUA: Pearson, 2014.
- 56 NUNES, G. G et al. New titanium(IV) and vanadium(IV) haloalkoxides: synthetic route and structural characterisation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 922-929, 2003.
- 57 WANG, X.-Y et al. Perovskite-like Metal Formates with Weak Ferromagnetism and as Precursors to Amorphous Materials. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 15, p. 4615-4625, jul. 2004.
- 58 CLAUSEN, H. F et al. Solvothermal synthesis of new metal organic framework structures in the zinc-terephthalic acid-dimethyl formamide system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 11, p. 3342-3351, nov. 2005.
- 59 BURROWS, A. D et al. Solvent hydrolysis and templating effects in the synthesis of metal-organic frameworks. **CrystEngComm**, v. 7, n. 89, p. 548-550, 2005.

- 60 HAWXWELL, S. M.; BRAMMER, L. Solvent hydrolysis leads to an unusual Cu(II) metal-organic framework. **CrystEngComm**, v. 8, n. 6, p. 473-476, 2006.
- 61 KELLY, N. R. et al. Synthesis and structural characterisation of lanthanide coordination polymers featuring 4,4[prime or minute],6,6[prime or minute]-tetra-carboxy-2,2[prime or minute]-bipyridine and rare network topology. **CrystEngComm**, v. 10, n. 8, p. 1018-1026, 2008.
- 62 PAPAEFSTATHIOU, G. S. et al. The first metal complex of 5-hydroxyorotic acid: dimethylammonium bis(N,N-dimethylformamide) bis(5-hydroxyorotato(-2))gallate(III). **Inorganic Chemistry Communications**, v. 7, n. 1, p. 69-72, jan. 2004.
- 63 CHEN, W. et al. Photoluminescent Metal-Organic Polymer Constructed from Trimetallic Clusters and Mixed Carboxylates. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 944-946, fev. 2003.
- 64 SUDIK, A. C. et al. Design, Synthesis, Structure, and Gas (N₂, Ar, CO₂, CH₄, and H₂) Sorption Properties of Porous Metal-Organic Tetrahedral and Heterocuboidal Polyhedra. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 19, p. 7110-7118, mai. 2005.
- 65 KAHROVIC, E. et al. Crystallographic evidence for decomposition of dimethylformamide in the presence of ruthenium(III) chloride. **Inorganica Chimica Acta**, v. 355, p. 420-423, nov. 2003.
- 66 BURROWS, A. D. et al. Syntheses, structures and properties of cadmium benzenedicarboxylate metal-organic frameworks. **Dalton Transactions**, n. 18, p. 2465-2474, 2008.
- 67 WANG, X.-Y. et al. Formate: The Analogue of Azide: Structural and Magnetic Properties of M(HCOO)₂(4,4'-bpy)·nH₂O (M = Mn, Co, Ni; n = 0, 5). **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 572-583, fev. 2005.
- 68 FAN, S.-R.; ZHU, L.-G. In situ 5-sulfosalicylate decarboxylation or dimethylformamide hydrolysis generating supramolecular assembly architectures. **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, n. 9, p. 2962-2976, jul. 2009.

- 69 HUANG, G et al. First lanthanide coordination polymers with N,N-dimethylformamide hydrolysis induced formate ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 384, p. 333-339, jan. 2012.
- 70 SCHORE, N.; VOLLHARDT, P. **Química Orgânica - estrutura e função**. 4. Porto Alegre: Bookman, 2004.
- 71 KIEMLE, D., ROBERTWEBSTER, FRANCIS. **Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2010.
- 72 SRINIVASAN, K.; GOVINDARAJAN, S.; HARRISON, W. T. A. A family of double-layered octahedral coordination networks built up from divalent metal ions, formate anions, and ethyl carbazate ligands: $M(\text{CHO}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$). **Journal of Coordination Chemistry**, v. 64, n. 20, p. 3541-3550, out. 2011.
- 73 GIBSON, D. H et al. Synthesis and characterization of ruthenium, rhenium and titanium formate, acetate and trifluoroacetate complexes. Correlation of IR spectral properties and bonding types. **Polyhedron**, v. 18, n. 8–9, p. 1189-1200, dez. 1999.
- 74 ADDISON, C. C et al. Structural aspects of co-ordinated nitrate groups. **Quarterly Reviews, Chemical Society**, v. 25, n. 2, p. 289-322, 1971.
- 75 NUNES, G. G et al. Synthesis, characterization and chemoprotective activity of polyoxovanadates against DNA alkylation. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 108, p. 36-46, mar. 2012.
- 76 GOLOMBEK, A. P.; HENDRICH, M. P. Quantitative analysis of dinuclear manganese(II) EPR spectra. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 165, n. 1, p. 33-48, nov. 2003.
- 77 DU, M et al. Direction of topological isomers of silver(I) coordination polymers induced by solvent, and selective anion-exchange of a class of PtS-type host frameworks. **Chemical Communications**, n. 38, p. 4836-4838, 2005.
- 78 CHEN, S.-C et al. Solvent-Controlled Assembly of Manganese(II) Tetrachloroterephthalates with 1D Chain, 2D Layer, and 3D Coordination Architectures. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 9, p. 3437-3445, set. 2008.

- 79 FERNÁNDEZ, G et al. A Comparative XAS and X-ray Diffraction Study of New Binuclear Mn(III) Complexes with Catalase Activity. Indirect Effect of the Counteranion on Magnetic Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 21, p. 6684-6698, out. 2004.
- 80 CHEN, C et al. Syntheses, structures and magnetic properties of mono- and di-manganese inclusion compounds. **Inorganica Chimica Acta**, v. 320, n. 1–2, p. 159-166, ago. 2001.
- 81 REED, G. H.; RAY, W. J. Electron paramagnetic resonance studies of manganese(II) coordination in the phosphoglucomutase system. **Biochemistry**, v. 10, n. 17, p. 3190-3197 ago. 1971.