

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
FACULDADES DE ENGENHARIA, FÍSICA E QUÍMICA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS - PGETEMA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE COBALTO,
NÍQUEL E PALÁDIO**

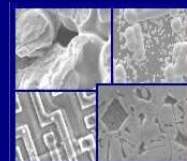
ROSSIMAY ESTIVALET GOMES
QUÍMICA

PORTO ALEGRE, MARÇO DE 2007.



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE COBALTO, NÍQUEL E PALÁDIO**

ROSSIMAY ESTIVALET GOMES
QUÍMICA

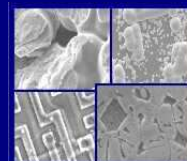
**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS.**

PORTO ALEGRE, MARÇO DE 2007.



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE COBALTO, NÍQUEL E PALÁDIO

ROSSIMAY ESTIVALET GOMES
QUÍMICA

Orientadora: Prof^a. Dra. Nara Regina de Souza Basso

Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Mara Lise Zanini

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais - PGETEMA, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

PORTO ALEGRE, MARÇO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Drª. Nara Regina de Souza Basso
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Profª. Dra. Mara Lise Zanini
Faculdade de Química
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Profª. Dra. Carla Maria Nunes Azevedo
Faculdade de Química
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Profª. Drª. Eleani Maria da Costa
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

“O mundo é mais complicado do que as verdades sobre ele.”

Stefan Themerson

AGRADECIMENTOS

Minha homenagem e gratidão a todos que, de uma certa forma, contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Meu muito obrigado:

- ao meu filho Leonardo pelos momentos que deixamos de estar juntos.
- ao meu marido Edgar , à minha mãe Eloá e a minha tia Esmeralda pelo carinho.
- ao meu irmão Ubiratã pelo incentivo.
- às professoras Nara Basso e Mara Zanini, por toda orientação, paciência e dedicação.
- às professoras Rosane, Giane e Sandra pelo interesse e carinho sempre demonstrado.
- ao pessoal do LOR: Tati, Vitória, Eliane, Leonardo e Deise por toda ajuda, companheirismo e amizade.
- ao Álvaro Gustavo por ter tido paciência em me ensinar e auxiliar em todas as etapas práticas desta pesquisa.
- em especial o meu agradecimento às amigas Viviane, Fernanda e Vanusca do LOR pelo apoio, solidariedade e por estarem sempre dispostas a ouvir minhas queixas e lamentações. E principalmente pela demonstração de carinho e amizade nos momentos que mais necessitei.

À Faculdade de Química da PUCRS, por permitir a utilização do Laboratório de Organometálicos e Resinas para realização desta pesquisa;

Ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, pelo ensino e oportunidade.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul por permitir que fossem realizadas as caracterizações por Ressonância Magnética Nuclear das amostras dos ligantes orgânicos sintetizados.

À Universidade Federal de Santa Maria, em especial ao profº Drº Robert por ter contribuído nesta pesquisa caracterizando os ligantes orgânicos sintetizados através da técnica de difração de raios-X.

RESUMO

O presente trabalho está relacionado com a síntese de ligantes orgânicos bipyridínicos e bitiofênicos e a posterior coordenação desses ligantes a sais de metais de transição, formando polímeros de coordenação ou polímeros em rede.

Os polímeros de coordenação são formados por estruturas orgânicas diferentemente substituídas coordenadas a metais de transição, repetindo-se continuamente. São compostos de grande interesse devido aos aspectos relacionados com o formato das estruturas em rede, apresentando algumas propriedades tais como, magnetismo, condutividade ou luminescência.

Os ligantes orgânicos foram obtidos a partir da condensação de aminas aromáticas e alifáticas, como a 1,2-fenilenodiamina ou 1,2-etilenodiamina, com piridinas e tiofenos diferentemente substituídos, em presença de ácido fórmico, formando os diferentes ligantes orgânicos, chamados também de espaçadores. Esses ligantes foram posteriormente coordenados a sais de cobalto, níquel e paládio, em um sistema bifásico THF / Etanol, visando à síntese dos polímeros de coordenação.

A caracterização dos ligantes foi feita por espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e difração de raios-X de monocristais. A análise morfológica dos polímeros sintetizados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, MEV, mostrando a presença de compostos com estruturas lamelares extremamente ordenadas, além da comprovação da presença dos metais níquel, cobalto e paládio.

Palavras-Chave: ligantes orgânicos; bipyridínicos; bitiofênicos; polímeros de coordenação; polímeros em rede.

ABSTRACT

The present study is related to the synthesis of bipyridine and bithiophen organic ligands, and to the subsequent coordination of these ligands to transition metal salts, which form coordination polymers or net polymers.

Coordination polymers—are formed by organic structures which are repeated in different ways and coordinated to transition metals through continuous repetition. Polymers are compounds of great interest due to the aspects related to the shape of net structures. They present some properties, such as magnetism, conductivity and luminescence.

The organic ligands were obtained from the condensation of 1,2-phenylenediamine or ethylenediamine with pyridine and thiophenes, in the presence of formic acid, forming different organic ligands, sometimes called spacers. Afterward, these ligands were coordinated with cobalt, nickel and palladium salts, and with biphasic system composed by THF/ethanol, in order to synthesize polymers of coordination.

The characterization of the ligands was made by spectroscopy of nuclear magnetic resonance of ^1H and ^{13}C , by infrared spectroscopy, and by dispersive of x-ray in single crystals. The morphological analysis of polymers was done by scanning electronic microscopy, which shows the presence of compounds with layered structures ordered, besides the presence of nickel, cobalt and palladium.

Key words: organic ligands; bipyridine; bithiophen; coordination polymers; net polymers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do ligante 2,2'-bipiridina (bipy) e do ligante terpiridina(tppz).....	05
Figura 2: Estrutura dos ligantes mais comumente utilizados para a preparação de complexos de rutênio polinucleares	06
Figura 3: (a)1,4-bis(3-piridil)-2,3-diaza-1,3-butadieno, (b) 1,4-bis(4-piridil)-2,3-diaza-1,3-butadieno	08
Figura 4: (a) Ligação do tipo T, (b) ligação distorcida do tipo T, (c) ligação distorcida do tipo F	09
Figura 5: Ligante nitrogenado 1,2-bis(4-piridil)etileno(bpe)	10
Figura 6: Fórmula da 1,4-pirazina (1,4-pyz)	10
Figura 7: Ligantes orgânicos rígidos	10
Figura 8: Estrutura do H ₃ BTC.....	11
Figura 9: Estrutura da TMD	12
Figura 10: Estrutura em grade hexagonal 2D do Cu(bpy)	13
Figura 11: Diagrama ORTEP do ligante L1	27
Figura 12: Empacotamento da estrutura L1, aparecendo como colunas alternadas do composto e duplo hélice de água na direção cristalográfica a	28
Figura 13: Estrutura do ligante 1	29
Figura 14: Diagrama ORTEP do ligante L2.....	30
Figura 15: Diagrama ORTEP do ligante L4.....	32
Figura 16: Estrutura do ligante L6 determinada a partir do espectro de RMN de ¹ H.34	
Figura 17: Diagrama ORTEP da estrutura L6	34
Figura 18: Diagrama ORTEP do ligante L8.....	36
Figura 19: (a) Imagem do polímero de cobalto obtido no MEV com aumento de 480X, (b) Imagem do polímero de cobalto, obtida no MEV com aumento de 450X. Mostando estruturas esféricas	37
Figura 20: Imagem do polímero formado entre o ligante 1 e sal de cobalto, na forma esférica, obtida no MEV	38
Figura 21: (a) Imagem no MEV do L1, (b) Imagem no MEV do Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, (c) Imagem no MEV do Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	39
Figura 22: EDS do polímero formado entre o ligante 1 e sal de Cobalto	40

Figura 23: (a) Imagem MEV do polímero formado entre o ligante 1 e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com aumento de 190X, (b) Imagem MEV da estrutura formada entre o ligante 1 e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com aumento de 2000X.....	42
Figura 24: EDS do polímero formado entre o ligante 1 e sal de níquel.....	43
Figura 25: (a) Difractogramas do ligante orgânico bipyridínico e (b) polímero com níquel.	43
Figura 26: (a) Imagem MEV do polímero formado entre o ligante 4 e Li_2PdCl_4 , com aumento de 520X, (b) Imagem MEV do polímero formado entre o ligante 4 e LiPdCl_4 , com aumento de 2000X.....	44
Figura 27: EDS do polímero formado entre o ligante 4 e sal de paládio.....	45

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Esquema de síntese dos ligantes bipyridínicos e bitiofênicos.....	26
Esquema 2: Característica dos Reagentes	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características dos Solventes	16
Tabela 2: Característica dos Reagentes	17
Tabela 3: Principais distâncias (Å) e ângulos (deg) de ligação da estrutura L1	28
Tabela 4: Principais distâncias (Å) e ângulos (deg) de ligação da estrutura L2	30
Tabela 5: Principais distâncias (Å) e ângulos (deg) de ligação da estrutura L4	32
Tabela 6: Principais distâncias (Å) e ângulos (deg) de ligação da estrutura L6	35
Tabela 7: Principais distâncias (Å) e ângulos (deg) de ligação da estrutura L8	36

LISTA DE ABREVIATURAS

RMN - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

IV - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

EDS – ENERGY DISPERSION SPECTROSCOPY

MEV - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

THF – TETRA-HIDROFURANO

DMSO – DIMETILSULFÓXIDO

EtOH - ETANOL

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS	03
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
4 MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1 Generalidades.....	15
4.1.1 Gases Utilizados.....	16
4.1.2 Solventes.....	16
4.1.3 Reagentes.....	16
4.1.4 Equipamentos Analíticos.....	17
4.2 Síntese dos Ligantes Diimínicos.....	18
4.2.1 Síntese do Ligantes 1.....	18
4.2.2 Síntese do Ligante 2.....	19
4.2.3 Síntese do Ligante 3.....	19
4.2.4 Síntese do Ligante 4.....	20
4.2.5 Síntese do Ligante 5.....	20
4.2.6 Síntese do Ligante 6.....	20
4.2.7 Síntese do Ligante 7.....	21
4.2.8 Síntese do Ligante 8.....	21
4.3 Obtenção dos Polímeros orgânicos-Inorgânicos.....	22
4.3.1 Ligante 1 com $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22
4.3.2 Ligante 1 com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22
4.3.3 Ligante 4 com PdCl_2	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
5.1 Síntese dos Ligantes dos Ligantes L1-L8.....	27
5.1.1 Síntese do Ligante L1.....	27
5.1.2 Síntese do Ligante L2.....	29
5.1.3 Síntese do Ligante L3.....	31
5.1.4 Síntese do Ligante L4.....	31

5.1.5 Síntese do Ligante L5.....	33
5.1.6 Síntese do Ligante L6.....	33
5.1.7 Síntese do Ligante L7.....	35
5.1.8 Síntese do Ligante L8.....	35
5.2 Síntese dos Polímeros de Coordenação.....	36
5.2.1 Ligante 1 com $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	37
5.2.2 Ligante 1 com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	41
5.2.3 Ligante 4 com PdCl_2	44
6 CONCLUSÕES.....	46
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
ANEXOS.....	55

1 INTRODUÇÃO

A necessidade da produção de polímeros para serem utilizados pelos seres humanos deverá ter um alto crescimento neste século. Essas necessidades deverão variar desde os polímeros utilizados em grande escala, até aqueles para aplicações específicas, o que implica na necessidade de se pesquisar novos processos de preparação, buscando obter polímeros com estruturas distintas. Recentemente, uma variedade de polímeros de coordenação baseados na ligação coordenativa entre metal-ligante tem atraído especial atenção devido à habilidade de combinar as propriedades orgânicas e inorgânicas dos compostos. A razão de tal interesse deve-se à obtenção de estruturas com flexibilidade e liberdade de conformação, que propicia a obtenção de fascinantes estruturas de redes com propriedades físico-químicas e funções específicas. Assim, é altamente promissora a aplicabilidade desses polímeros em várias áreas, tais como: absorção seletiva, óptica não-linear, magnetismo e catálise.

A construção de sólidos estendidos com estruturas específicas e propriedades pré-estabelecidas constitui o “Santo Gral” da engenharia de cristais, um caminho perseguido para a construção dos polímeros de coordenação.

Os polímeros de coordenação, devido a suas características, podem gerar materiais condutores e fotocondutores, estáveis e de baixo custo. As possíveis aplicações dos polímeros condutores serão em células foto eletroquímicas, células solares, baterias leves ou como sensores de fases. Poderão também atuar como condutores elétricos em substituição aos metais, os quais permitirão a confecção de dispositivos de dimensões menores e com maior eficiência na condução.

Este trabalho de pesquisa está relacionado com a síntese e caracterização de novos polímeros de coordenação obtidos a partir da complexação de ligantes bipyridínicos e bitiofênicos a sais de metais transição (cobalto, níquel e paládio).

A estrutura do trabalho apresenta primeiramente os objetivos da pesquisa, a revisão bibliográfica onde são abordadas a química supramolecular, a construção dos polímeros orgânico-inorgânicos, estruturas e pesquisas realizadas na área dos polímeros de coordenação.

Na seqüência, são apresentados materiais e métodos, resultados e discussões, conclusões e o último capítulo apresentam as sugestões para continuação da pesquisa.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como principais objetivos:

1º Sintetizar ligantes orgânicos bipyridínicos e bitiofênicos, a partir da condensação de diferentes diaminas e piridinas ou tiofenos diferentemente substituídos.

2º Complexar os ligantes sintetizados a diferentes metais de transição, como níquel, cobalto e paládio, a fim de se obter os polímeros de coordenação.

3º Caracterizar os ligantes por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , e os polímeros de coordenação sintetizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), energy dispersion spectroscopy (EDS) e por difração de raios-X de monocristais (XRD).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A habilidade de combinar compostos híbridos orgânico-inorgânicos é uma área em foco, pelo fato de associar propriedades de ambos dentro de um único padrão molecular, ou seja, combinam as propriedades de condutividade dos polímeros com as propriedades redox dos íons dos metais de transição,¹ exibindo diferentes estruturas cristalinas, e algumas propriedades especiais tais como óptica não linear²⁻⁷, que consiste na interação entre a luz e a matéria nas suas várias formas, magnetismo,^{3,7,8} luminescência, condutividade⁸ e propriedades multifuncionais.⁹

A compreensão da química de coordenação dos íons metálicos levou à síntese de materiais sólidos que vão desde ossos artificiais ao concreto (argamassa) organicamente modificados. Através do domínio da síntese e conhecimento das propriedades dos compostos metal-orgânicos voláteis é possível conceber moléculas que sob determinadas condições, podem se autodestruir de forma organizada. Uma aplicação deste conhecimento é a obtenção de filmes metálicos de cobre. Por outro lado, o uso de vapores de compostos metal-orgânicos obtidos pela decomposição térmica impulsionaram as pesquisas na área de deposição seletiva de filmes finos de dielétricos, semicondutores e condutores, que é altamente importante na obtenção de circuitos microeletrônicos.¹⁹

Os compostos orgânico-inorgânicos, também conhecidos como polímeros de coordenação são centros metálicos ligados a estruturas orgânicas diferentemente substituídas que se repetem continuamente. Esses polímeros têm emergido como uma excitante área da química supramolecular. Tal tendência deve-se às interessantes propriedades apresentadas,^{10,11} em particular, a formação de estruturas porosas em materiais que são candidatos para aplicações em catálise,¹²⁻¹⁵ identificação de materiais de absorção seletiva,¹¹ aplicação na nanotecnologia e às diferentes topologias^{5,16} de redes que podem apresentar, como por exemplo a rede adiamantada.^{17,18} Os compostos de coordenação apresentam outras características favoráveis que são: a possibilidade de se obter várias geometrias, números de coordenação e a obtenção de supermoléculas por meio de reações de

automontagem,¹⁸ isto é, associação espontânea de diversos componentes moleculares que apresentam uma estrutura bem definida.¹⁹

Distinguem-se duas formas de obtenção de polímeros de coordenação, uma é pela introdução do complexo metálico a fim de promover a automontagem coordenativa, onde o complexo metálico é introduzido com a finalidade de promover a associação entre as moléculas, sem participar ativamente da formação do complexo supramolecular; ou então a utilização dos complexos metálicos como componentes ativos das supermoléculas,²⁰ onde os complexos metálicos participam efetivamente da formação do complexo supramolecular resultante, conferindo-lhe maior estabilidade.

Embora vários íons metálicos possam ser utilizados na obtenção de supermoléculas, os complexos de rutênio, paládio e platina têm sido mais utilizados devido à sua estabilidade. Pode-se destacar como exemplo a obtenção de complexos estáveis resultantes da união dos complexos de rutênio²¹ com ligantes polipiridínicos como a 2,2'-bipiridina (bipy) e a terpiridina (tppz), cujas estruturas são apresentados na Figura 1.²⁰

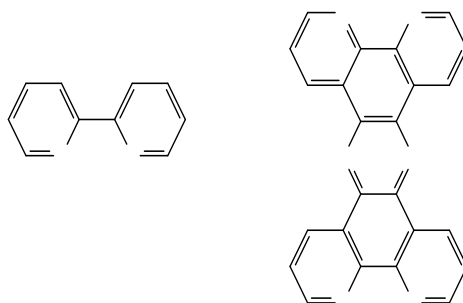


Figura 1: Estrutura do ligante 2,2' - bipiridina (bipy) e do ligante terpiridina (tppz).²⁰
Fonte: Adaptação de Henrique Eisi Toma e Koiti Araki

Balzani, Sauvage e colaboradores^{22,23} contribuíram para o desenvolvimento da química inorgânica supramolecular. Em sua pesquisa, foram utilizados ligantes contendo dois sítios de coordenação (ditópicos) como o 2,3-dipiridilpirazina (2,3-dpp) e 2,5-dipiridilpirazina (2,5-dpp), para a preparação dos complexos ponte ou complexos ligantes (os ligantes funcionam como elo de ligação entre os íons metálicos, formando o complexo supramolecular), e 2,2'-bipiridina (bipy), 2,2'-biquinolina (biq) ou 1,10-fenantrolina (phen) para a obtenção dos complexos terminais. Outros ligantes que têm sido utilizados como ponte são a

tetrapirido [3,2-a: 2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]fenazina (tppz), e 2,3,5,6-tetrakis(2-piridil)pirazina tpypz), cujas estruturas são mostrados na Figura 2.

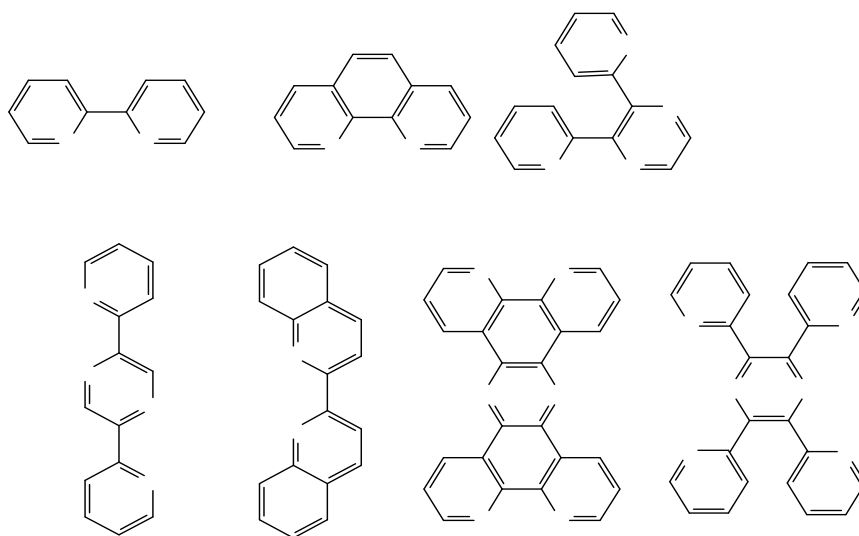


Figura 2: Estrutura dos ligantes mais comumente utilizados para a preparação de complexos de rutênio polinucleares²⁰.

Fonte: Adaptação de Henrique Eisi Toma e Koiti Araki

Para a formação da estrutura uni, bi ou tridimensional do polímero é essencial uma seleção apropriada do metal e do ligante,^{24,25} visando à obtenção de uma determinada propriedade ou funcionalidade, o que poderá levar a dispositivos baseados em sistemas químicos integrados em áreas como a eletrônica, ou a determinadas propriedades, tais como: automontagem (associação espontânea de diversos componentes moleculares para formar um agregado discreto, não covalentemente ligado e com uma estrutura bem-definida),¹⁹ reconhecimento molecular¹⁴ (quando a ligação entre as moléculas ocorre com uma finalidade específica),¹⁹ sinalização (capacidade das supermoléculas de compreenderem e responderem a sinais químicos, sendo capazes de executarem certas funções)^{26,27} e transporte.²⁰

O reconhecimento molecular, aspecto importante no desenvolvimento da química supramolecular,²⁰ é o meio pelo qual uma molécula é capaz de distinguir outra pela sua forma ou propriedade, e assim promover associações e trocas de informações que são facilitadas pela estrutura e a energia que apresentam os sistemas supramoleculares (grupos de duas ou mais moléculas discretas que interagem de maneiras específicas para formar um agregado organizado).¹⁹ Devido ao reconhecimento molecular, as estruturas das moléculas apresentam a capacidade

de agrupar, corrigir e regenerar espontaneamente, como no caso das micelas, vesículas e membranas.²⁰ As supermoléculas são geralmente constituídas por íons ou moléculas unidas umas às outras por ligações mais fracas, sendo essas interações geralmente da ordem de grandeza da energia de ligação¹⁹. É importante o conhecimento das forças intermoleculares, uma vez que as informações encontram-se armazenadas nos átomos e em suas ligações, na estereoquímica e conformações, na dimensão e topologia, bem como nos estados eletrônicos e redox das moléculas, uma vez que a linguagem química é inerentemente molecular. Esse conhecimento é essencial para que ocorra o reconhecimento molecular entre receptor e substrato, na construção de complicadas disposições supramoleculares e na automontagem de moléculas no campo da química supramolecular.^{15,20}

Em 1990, Fujita e colaboradores²⁸⁻³⁴ obtiveram compostos cíclicos pelo método de automontagem coordenativa de ligantes bipyridínicos com complexos de paládio, platina e cádmio. Demonstraram que as supermoléculas²⁰ cíclicas são produtos termodinamicamente mais estáveis, sendo obtidas preferencialmente em relação aos complexos mononucleares. Esse método provou ser adequado para a obtenção de polímeros e estruturas tridimensionais.

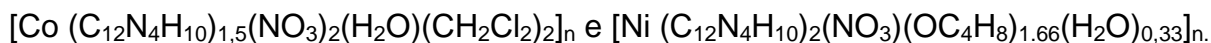
É importante ressaltar que o controle sobre a estrutura topológica obtém-se pela seleção adequada dos fatores que influenciam a reação, tais como: o espaçador orgânico também chamado de ligante,³⁵ geometria preferencial de coordenação do metal,^{5,36,37} contra-íon inorgânico,^{35,38} temperatura, concentração³⁹, solvente⁵, comprimento da porção orgânica. Esses fatores apresentam significativa influência na geometria e estrutura final do polímero.³⁹⁻⁴¹

Os espaçadores têm sido amplamente empregados e têm impulsionado a síntese de novas redes com várias formas, tamanhos dos poros e canais.^{11,12,41} Os ligantes bipyridínicos, por exemplo, podem ser separados por diferentes espaçadores, tais como $-N=N-$, $-C\equiv C-C\equiv C-$, etino, etano ou propano.^{3,10,41}

Até o momento, vários esforços têm sido feitos a fim de encontrar a chave dos fatores para o desenvolvimento de extensas estruturas e o domínio da estratégia de síntese.³⁸ Na busca desse domínio, muitos trabalhos têm sido realizados, como é o caso da síntese de novos polímeros de coordenação descrito a seguir.

Dong, Y-B. et al⁴² descrevem a síntese, estrutura cristalina e a análise termogravimétrica de quatro novos polímeros de coordenação orgânicos-inorgânicos. Os ligantes bipyridínicos, 1,4-bis(4-piridil)-2,3-diaza-1,3-butadieno; 1,4-bis(3-piridil)-

2,3-diaza-1,3-butadieno; 2,5-bis(4-piridil)-3,4-diaza-2,4-hexadieno e 2,5-bis(3-piridil)-3,4-diaza-2,4-hexadieno, Figura 3, em presença de sais de cobalto e níquel, originaram polímeros de coordenação com diferentes estruturas. Dois polímeros de coordenação foram obtidos a partir da reação entre o ligante 4-bis (4-piridil)-2,3-diaza-1,3-butadieno e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivamente:



Dois outros polímeros de coordenação foram sintetizados com o ligante 2,5-bis (4-piridil)-3,4-diaza-2,4-hexadieno: $[\text{Co} (\text{C}_{14}\text{N}_4\text{H}_{14})_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6)_{1,5}]_n$ e $[\text{Co} (\text{C}_{14}\text{N}_4\text{H}_{14})_2 (\text{NO}_3)(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2]_n$.

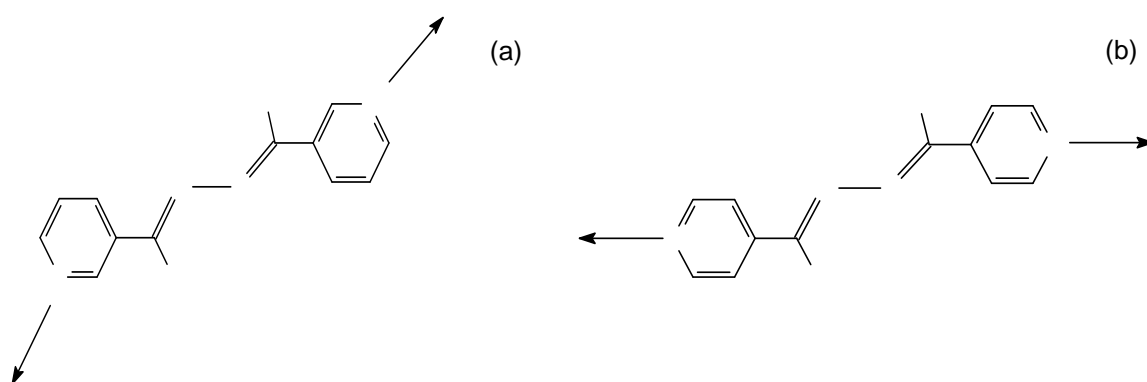


Figura 3: (a) 1,4-Bis (3-piridil)-2,3-diaza-1,3-butadieno (R=H), ou 2,5-bis(3-piridil)-3,4-diaza-2,4-hexadieno (R=CH₃); (b) 1,4-bis(4-piridil)-2,3-diaza-1,3-butadieno (R=H), ou 2,5-bis(4-piridil)-3,4-diaza-2,4-hexadieno (R=CH₃).^{25,42}

Fonte: Adaptação de Dong, Y-B.; Smith, M.D.; Zur Loye, H-C.

São mostradas na Figura 3 (a) as orientações não lineares do N-doador em 1,4-Bis (3-piridil)-2,3-diaza-1,3-butadieno (R=H) e 2,5-bis (3-piridil)-3,4-diaza-2,4-hexadieno (R=CH₃) e também a capacidade de direção na formação de estruturas complexas de rede. A relativa orientação do nitrogênio doador do piridil pode ser modificada, e neste contexto foi relatada a síntese e a estrutura cristalina de dois novos ligantes: 1,4-bis (3-piridil)-2,3-diaza-1,3-butadieno, Figura 3b, com o espaçador - HC=N-N-CH-, cuja piridina está na posição meta. Homologamente tem-se o 2,5-bis (3-piridil)-3,4-diaza-2,4-hexadieno com espaçador -(CH₃)C=N-N=C(CH₃)-.⁴²

Os polímeros bi ou tridimensionais tem estruturas de rede abertas com grandes poros parcialmente preenchidos com moléculas de solvente. As análises termogravimétricas dos polímeros sintetizados mostraram uma acentuada estabilidade térmica acima de 260°C.¹¹

Dong, Y-B. et al,⁴² destacam que a preparação de novos ligantes orgânicos biperidínicos, com diferentes grupos funcionais e diferentes orientações do átomo de nitrogênio doador no anel piridínico, permite a construção de novos polímeros de coordenação com variados padrões de rede uni, bi ou tridimensionais.

Na preparação dos polímeros de coordenação, Dong et al,⁴² utilizaram o ânion nitrato para a preparação dos polímeros de coordenação por estimular a formação da configuração T (que é mais estável), Figura 4, construindo blocos, com reuniões muitas vezes diferentes das estruturas comumente observadas: escada, parede de tijolo e estrutura 3D. Na adição, o formato T pode algumas vezes converter em hélice, que propicia a formação de construção de blocos,⁴³ em formato estendida, rede quadrada e modelo de rede romboedro.¹¹

Foi observada a construção de blocos com ligações tipo T ou tipo F, Figura 4, com heptacoordenação ao redor do centro metálico. Os grupos piridina dos ligantes são coplanares, exceto por composto contendo cádmio, com dois ou três ligantes em configuração T.^{11,44}

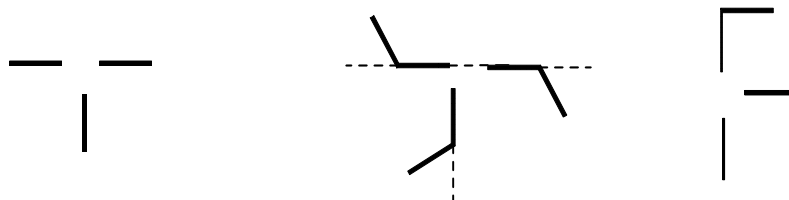


Figura 4: a) ligação do tipo T b) uma ligação distorcida do tipo T - ligação c) ligação distorcida do tipo F⁴²

Fonte: Adaptação de Dong, Y-B.; Smith, M.D.; Zur Loye, H-C.

Para Li Xiao-Jue colaboradores⁴⁴ o uso de ligante longo resulta em interpenetração e estruturas notáveis, tais como o ligante nitrogenado 1,2-bis (4-piridil) etileno (bpe),^{10,45} Figura 5. Usando esse ligante ou sua mistura com outros ligantes orgânicos, interessantes redes de interpenetração metal-orgânico têm sido construídas.

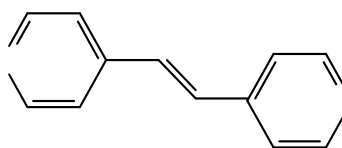


Figura 5: Ligante nitrogenado 1,2-bis (4-piridil) etileno(bpe).^{10,44}
 Fonte: Adaptação de Knaust, M.J. et al and Li, X.-J. et al

Muitos trabalhos têm se voltado para o estudo da complexação com metais de transição,^{36,40} com o objetivo de obter polímeros com grandes canais e cavidades. Um exemplo é o uso dos ácidos policarboxílicos, que por serem bons conectores orgânicos, tem sido usado na síntese de polímeros de coordenação com lantanídeos,⁴⁶ outro exemplo é a formação de polímeros com íons de metais do grupo 11 e 12⁴⁷ com a pirazina,⁴⁶ que por apresentar rigidez e comprimento tem sido usado na construção modular, Figura 6.

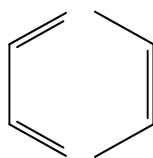


Figura 6: Fórmula da 1,4- Pirazina (1,4-pyz).³⁹
 Fonte: Adaptação de Wang, Y-B; Zhuang, W-J ;Jin, L-P;Lu, S-Z.

Na Figura 7, são apresentadas diferentes estruturas orgânicas rígidas utilizadas como espaçadores nas construções das redes de polímeros de coordenação.

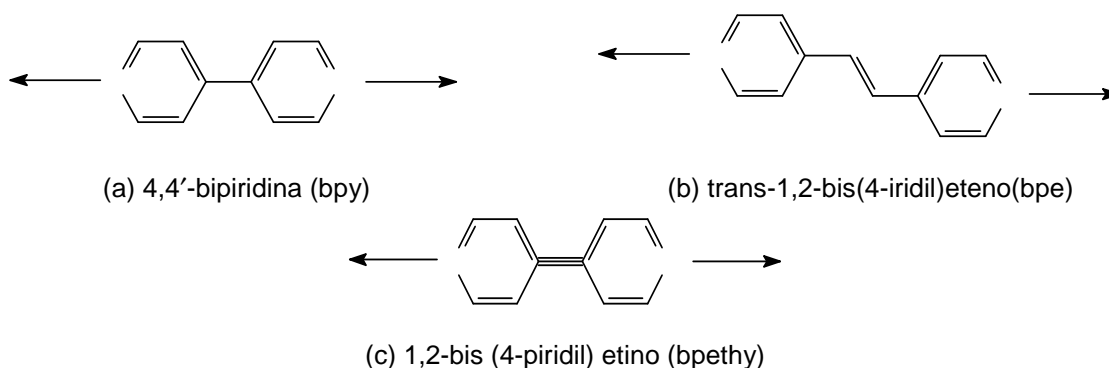


Figura 7: Ligantes orgânicos rígidos⁴²
 Fonte: Adaptação de Dong, Y-B; Smith, Mark and Loye, H-C.Zur.

Para Adachi et al,⁴⁸ a habilidade da pirazina (pyz) e 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy)^{13,49} Figura 7a, de funcionarem como ligantes bidentados, originam complexos oligoméricos e poliméricos do metal mais estáveis. Além disso, a química supramolecular e a automontagem com a pyz; 4,4'-bpy e seus derivados são a fronteira da ciência molecular, evidenciado pelo grande interesse e crescimento das publicações nesta área nas últimas décadas. Tem-se utilizado a pyz e 4,4'-bpy,⁵⁰ atuando como espaçadores lineares entre centros metálicos para formar polímeros de cadeias 1D, 2D e 3-D.⁵¹

A geometria específica dos ligantes biperidínicos, incluindo as diferentes orientações relativas ao N-doadores e a conformação zig-zag dos espaçadores (-RC=N-N=CR-) entre dois grupos piridínicos, Figura 7, podem resultar em polímeros de coordenação com novos padrões de rede.³⁹ O grupo funcional -CR=N-N=CR- é um tipo de ligante que apresenta ligações de hidrogênio (agindo como acceptor) e como grupo doador para gerar sistemas supramoleculares.⁴²

Em seu artigo, Klinowski e Paz⁵² colocam que os ligantes N, N'-doadores, tal como o tradicional 4,4'-bipidina (4,4'-bpy), e moléculas contendo dois ou mais grupos ácidos exo-carboxílicos, por coordenação com alguns centros metálicos, propiciam a formação de vários modelos de rede. Esses têm sido sistematicamente usados na síntese de redes metal-orgânico multidimensional. Em particular, o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H₃BTC)^{52,53} apresentado na Figura 8, que é intensamente empregado por ser um ligante tridentado¹³ e multifuncional, favorecendo a formação de polímeros de coordenação.¹³

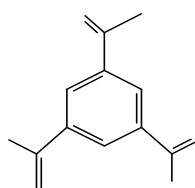


Figura 8: Estrutura do H₃BTC⁵²
Fonte: Adaptação de Klinowski; Paz, F.A.

O H₃BTC, tem sido usado na síntese de rede metal-orgânico multifuncional contendo uma grande variedade de centros metálicos.⁵² Quando agregados químicos, tal como grupos metílenos, são seletivamente introduzidos entre dois anéis 4-piridil do 4,4'-bpy, o ligante resultante adquire variável flexibilidade e funcionalidade,

podendo direcionar interessantes propriedades de redes (dimensionalidade, grau de interpenetração e topologia). Nesse contexto 1,2-bis (4-piridil) etileno (bpe) (Figura 3 e 7) e 4,4'-trimetilenopiridina (TMD) Figura 9, são bons candidatos para o estudo do efeito de sua flexibilidade na propriedade estrutural redes metal-orgânico .^{2,52}

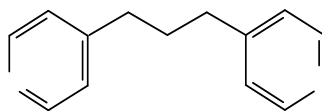


Figura 9: Estrutura da TMD⁵²
Fonte: Adaptação de Klinowski; Paz, F.A.

Klinowski et al,⁵² relatam três novas redes bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) formadas por cádmio-ligante orgânico, incorporando resíduos H₃BTC, Figura 8, e ligante TMD: [Cd (HBTC)(TMD)₂]_{8,5} H₂O (rede 2D com (4,4)topologia) [Cd(HBTC) (TMD)(H₂O)]_{4,5} H₂O (3D) e Cd₂(BTC)(TMD)₂ (NO₃).3H₂O. A flexibilidade do TMD, Figura 9, quando comparado com o BPE, possibilita uma grande variedade de possíveis estruturas.

Controlar a topologia dos complexos de coordenação variando a estequiometria do metal ligante é ainda um desafio devido não somente às várias possibilidades da construção dos blocos,^{15,54} mas também devido à influência das fracas interações supramoleculares, tais como as ligações de hidrogênio⁵⁵ e interações eletrostáticas.⁴²

As pesquisas mostraram que as interações C-H... π e π-π,⁵⁰ tem papel importante no encadeamento linear das cadeias para formar estruturas porosas.⁵⁶

O desenho na construção de extensas redes porosas vindas de moléculas solúveis construindo blocos (construção modular), reuniões discretas de moléculas que podem ser modificadas na sua função, resulta numa reunião de entrelaçamento que possibilita obter inúmeras redes com diferentes topologias e arquiteturas.⁵⁷

Alguns desafios surgiram nesta área, como a dificuldade de controlar a orientação e estereoquímica na construção de blocos e também a impossibilidade de caracterização pela técnica de difração de raios X, uma vez que o produto obtido pode ser pouco cristalino ou amorfo.

Apesar de todos os desafios que se enfrenta nessa área, muitos pesquisadores persistem nesse caminho. Um exemplo do desafio da química sintética é a construção modular⁵⁸ de redes porosas por ligação do grupamento

metal-sulfeto e moléculas orgânicas com íons de transição, foco das pesquisas de Groy e colaboradores.⁵⁹ Reações de polimerização por adição-condensação têm sido utilizadas para a preparação de materiais porosos de moléculas orgânicas, grupamentos de metal e íons de metal de transição. Groy⁵⁹ relata em seu artigo a preparação de uma classe de redes catiônicas abertas por reações com íons de metais do sal com 4,4'-bipiridina (BPY). Observou que a geometria do centro metálico tem um tremendo impacto na arquitetura dos poros e na função, como mostra a Figura 10.

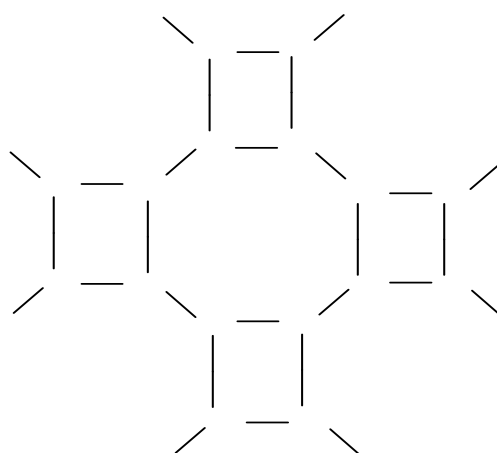


Figura 10: Estrutura em grade hexagonal 2D do Cu(bpy)⁵⁹
 Fonte: Adaptação de Groy, T.L. et al

A construção de grandes redes, com topologias e propriedades controladas pela natureza química dos compostos e suas interações no estado sólido, são uma das muitas metas da engenharia de cristais orgânicos moleculares e redes metal-orgânico (MoFs).^{52,55,59} Outra meta é a obtenção de monocristais, os quais se pensava ser possível prever antecipadamente sua estrutura, o que segundo Danitz^{9,60} não é possível.

Embora muitos esforços tenham sido devotados na direção dos ligantes bidentados, tal como o bpa (1,2-bis (4-piridil) etano e bpen (trans-bis (4-piridil) eteno) os quais são coordenados covalentemente aos centros metálicos e são capazes de gerar redes poliméricas de coordenação com interessante arquitetura supramolecular, mais atenção foi dada às interações frágeis,⁵⁶ que geram uma unidade discreta com estrutura e dinâmica bem-definida.¹⁹ O interesse da química

organometálica está em conhecer a estrutura molecular e estereoquímica e suas características.⁶¹

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Generalidades

Durante a síntese, vários fatores que influem na obtenção do ligante e do polímero de coordenação foram levados em consideração, tais como a escolha do ligante^{5,35,42,52}, do metal de transição^{35,38,42,46,47,52}, do solvente,^{5,39,42} temperatura^{39,58} e tempo de reação³⁹. Como a escolha do ligante influencia na topologia final do polímero,^{11,12,39,58} optou-se pelo ligante bipyridínico por permitir a construção de polímeros de coordenação com variados padrões de rede uni, bi ou tridimensionais, uma vez que os nitrogênios doadores no anel piridínico podem apresentar diferentes orientações⁴², por sua estabilidade e propriedades fotoquímicas.²⁰ Também foi levado em consideração a importância do espaçador, capaz de proporcionar novas redes com vários formatos, tamanhos dos poros e canais.^{11,12,48} O solvente, por ter uma significativa influência na geometria do composto e na estrutura final do polímero.^{6,39,40} Foram usados os seguintes solventes: etanol para a síntese dos ligantes e solubilização dos sais de cobalto, níquel e paládio e THF para solubilizar os ligantes na obtenção dos polímeros de coordenação. O ácido fórmico foi utilizado como catalisador.⁴² A escolha do metal e dos ligantes é essencial para formação da estrutura uni, bi ou tridimensional do polímero.^{24,25} Os sais de cobalto e níquel, foram escolhidos por originarem polímeros de coordenação com diferentes estruturas⁴² enquanto que o Pd(II) foi escolhido por formar complexos com relativa estabilidade.²⁰

As sínteses dos ligantes orgânicos bipyridínicos e bitiofênicos foram realizadas sob atmosfera inerte, utilizando gás argônio e vidraria do tipo Schlenk. A vidraria foi lavada com acetona, seca em estufa e submetida a várias seqüências de vácuo/argônio para inertização das mesmas. As soluções de o-fenilnodiamina, 4-carboxialdeidopiridina, 3-carboxialdopiridinas, 4-acetilpiridina, 2-carboxialdeidotiofeno, 3-carboxialdeidotiofeno e etilenodiamina e os solventes utilizados na síntese dos ligantes orgânicos foram manuseados sob atmosfera de argônio e transferidas com seringas e cânulas previamente purgadas com o mesmo gás.

4.1.1 Gases Utilizados

O argônio com grau de pureza 4.8 e o nitrogênio, com grau de pureza 4.6 foram fornecido pela empresa White Martins. O gás argônio foi utilizado durante a síntese dos ligantes e o nitrogênio na linha de vácuo e na concentração do solvente, uma das etapas de obtenção dos ligantes.

4.1.2 Solventes

As características dos solventes utilizados são apresentadas na tabela abaixo:

Tabela 1: Características dos Solventes Utilizados.

Solvente	Fórmula	Origem	Especificações
Tetrahidrofurano - THF	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3$	Nuclear	P.A
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Merck	P.A
Ácido Fórmico	HCOOH	Synth	P.A

O etanol foi seco com magnésio metálico e destilado com os mesmos gases inertes.

4.1.3 Reagentes

Todos os reagentes foram utilizados, sem prévia purificação, sendo suas especificações apresentadas na tabela a seguir.

Tabela 2: Característica dos Reagentes Utilizados.

Reagente	Fórmula	Origem	Especificações
1,2-Fenilenodiamina	$C_6H_8N_2$	SIGMA	P.A.
Etilenodiamina	$C_2H_8N_2$	Grupo Química	P.A.
3-carboxialdeídopiridina	C_6H_5NO	ACROS	P.A.
4-carboxialdeídopiridina	C_6H_5NO	ACROS	P.A.
4-acetilpiridina	C_7H_7NO	ACROS	98%
3-acetilpiridina	C_7H_7NO	ACROS	98%
2-tiofenocarboxialdeídopiridina	C_6H_5SO	ACROS	98%
3--tiofenocarboxialdeídopiridina	C_5H_5SO	ACROS	98%
Cloreto de Paládio	$PdCl_2$	Nuclear	P.A.
Nitrato de Cobalto hexahidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	MERCK	P.A.
Nitrato de Níquel hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	VETEC	P.A.

4.1.4 Equipamentos Analíticos

As análises por RMN 1H e ^{13}C dos ligantes orgânicos bipyridínicos e bitiofênicos foram obtidos em um Varian 300MHz. A observação da morfologia dos polímeros sintetizados foi realizada através microscopia eletrônica de varredura (MEV), no equipamento modelo PHILIPS-XL30 com tensão de aceleração de 20 xV. As medidas de difração de raios-X (DRX) foram obtidas no difratômetro PHILIPS X'PERT MRD. Os padrões de difração foram coletados em uma geometria Bragg-Brentano, a radiação utilizada foi $Cu K\alpha$ e o comprimento de onda foi 1,5405 Å. O equipamento foi operado com uma tensão de 40 kV e corrente 30 mA, o intervalo angular de contagem foi de 10° a 100°, o passo angular foi de 0,05° e o tempo de

contagem foi de 5 segundos/ponto. A área de exposição foi padronizada em 1,0 cm². A seguir estão relacionadas as sínteses dos ligantes diimínicos realizadas.

4.2 Síntese dos Ligantes Orgânicos Diimínicos e Bitiofênicos

Os ligantes orgânicos foram sintetizados através da condensação de diaminas aromáticas ou alifáticas com piridinas ou tiofenos diferentemente substituídos, em presença de ácido fórmico como catalisador e etanol como solvente sob agitação magnética e em temperatura ambiente. Após foi adicionado água para a formação do precipitado e foi levado ao refrigerador.

4.2.1 Síntese do Ligante 1

Em frasco Schlenk foi preparada solução de *o*-fenilenodiamina (1,03 g, 11,0 mmol) em de etanol absoluto (15 mL). A solução obtida foi adicionada lentamente sobre uma solução de 4-carboxialdeidopiridina (2,3 g, 22,0 mmol) em de etanol absoluto(15 mL). A seguir, foram adicionadas 2 gotas de ácido fórmico, como catalisador. O procedimento anteriormente descrito foi realizado sob agitação magnética e temperatura ambiente. Após 18h de reação foi adicionado 100 mL de água e levado à geladeira *mantido a 10 °C*. Observou-se a formação de um precipitado amarelo, que foi filtrado e seco sob vácuo. A estrutura molecular desse composto foi determinada por análise por difração de raios-X de monocristais. Os monocristais foram obtidos dissolvendo-se a amostra em etanol e deixando evaporar lentamente o solvente O rendimento da reação foi de: 1,32 g, 71%.

RMN de ¹H (CDCl₃): δ 8,75 (d, 2H, Ha Py, J³_{HaHb} = 6,20Hz), 8,75 (d, 2H, Ha Py, J⁵_{HaHb1} = 2,9Hz), 7,98 (d, 2H, Hb Py, J³_{HbHa} = 6,20Hz), 7,98(d, 2H, Hb, J⁵_{HbHa1} = 2,9Hz), 7,69 (d, 2H, Hc, J³_{HcHd} = 9,20Hz), 7,69 (d, 2H, Hc, J³_{HcHd1} = 2,90Hz), 7,34 (d, 2H, Hd, J³_{HdHc} = 9,30Hz), 7,34 (d, 2H, Hd, J⁴_{HdHc1} = 2,90Hz). RMN de ¹³C (CDCl₃): δ 150,6, 149,1, 137,8, 124,1, 120,9, 115,9 (Carom).

4.2.2 Síntese do Ligante 2

Em frasco Schlenk foi adicionado a solução de 4-acetilpiridina (2,12 g, 22 mmol) e 10 mL de etanol . Em outro SchlenK foi preparada solução de *o*-fenilenodiamina (1,03 g, 11 mmol) em de etanol(15 mL). Sob atmosfera de argônio foi adicionado a *o*-fenilenodiamina sobre a 4-acetilpiridina sob agitação magnética, colocam-se duas gotas de ácido fórmico. A solução ficou alaranjada, escurecendo rapidamente. Após 24h, o solvente foi concentrado, adicionou-se 15mL de água, formando-se um precipitado amarelo. O rendimento foi de: 1,12g, 37%.

RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: δ 9.15(m, Harom Py), 8.60(m, Harom), 6.60(s, 2H, CH₂), 3.40 (s, 3H, CH₃).

4.2.3 Síntese do Ligante 3

Em frasco Schlenk foi preparada a solução de 3-carboxialdeidopiridina (2,3 g, 22 mmol) em etanol(10 mL). Em outro Schlenk foi preparada a solução da *o*-fenilenodiamina (1,03 g, 11 mmol) em etanol(15 mL). Sob atmosfera de argônio foi adicionado a solução de *o*-fenilenodiamina sobre a solução de 3-carboxialdeidopiridina, adicionou-se duas gotas de ácido fórmico a solução resultante. A solução ficou alaranjada, escurecendo levemente ao ser adicionado HCOOH. Após 2h 30min de agitação magnética, o solvente foi concentrado, adicionou-se 15 mL de água, formando-se um precipitado amarelo.O rendimento foi de: 0,74g, 40%.

RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: δ 8.62-8.37 (m, Harom), 7.59 (s, Harom, NH), 7.39-7.22 (m, Harom).

4.2.4 Síntese do Ligante 4

Em frasco Schlenk foi preparada solução de 2-carboxialdeidotiofeno (0,85 g, 2,9 mmol) em etanol (10 mL). Sobre esse composto foi adicionado a *o*-fenilenodiamina (0,25 g, 2,3 mmol) em etanol e adicionado 2 gotas de HCOOH. A reação permaneceu em agitação por 5h. Observa-se a formação de um precipitado marrom, que após recristalização em etanol tornou-se amarelo, que foi filtrado e seco a vácuo. O rendimento foi de: 0,20g, 29%.

RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ δ 7.85 – 6.83 (m, 10H, Harom), 5.66 (s, 2H, CH_2). RMN de ^{13}C (CDCl_3): δ 147.83, 143.28, 139.07, 136.14, 132.13, 129.15, 128.25, 128.17, 127.48, 125.73, 125.67, 123.57, 123.25, 120.16, 110.18 (Carom), 44.30 (CH_2).

4.2.5 Síntese do Ligante 5

Em frasco Schlenk foi preparada solução de 3-carboxialdeidotiofeno (0,85 g, 2,9 mmol) em etanol (10 mL). Sobre esse composto foi adicionado a solução de *o*-fenilenodiamina (0,25 g, 2,3 mmol) em etanol e adicionado 2 gotas de HCOOH. A reação permaneceu em agitação magnética por 5h. Observou-se a formação de um precipitado marrom, que após recristalização em etanol tornou-se amarelo, que foi filtrado e seco a vácuo. O rendimento foi de: 0,18g, 26%.

RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ δ 7.86 – 7.25 (m, 10H, Harom), 5.50 (s, 2H, CH_2). RMN de ^{13}C (CDCl_3): δ 149.62, 143.20, 137.74, 136.03, 131.12, 128.42, 127.69, 126.80, 126.61, 125.86, 123.32, 122.99, 121.83, 120.07, 110.21 (Carom), 44.87 (CH_2).

4.2.6 Síntese do Ligante 6

Em frasco Schlenk foi preparada solução de 4-carboxialdeidopiridina (2,3 g, 22 mmol) em etanol (10 mL). Sobre a solução de 4-carboxialdeidopiridina foi adicionado a solução de etilenodiamina (0,66 g, 11 mmol) em etanol (10 mL) e 2

gotas de HCOOH. Observou-se que ao adicionar a etilenodiamina, a solução tornou-se amarelo-esverdeada. A reação permaneceu em agitação, em banho de gelo, por 3h. Observou-se que após 1h de agitação, a solução anteriormente esverdeada, tornou-se leitosa com coloração amarelada. Após 24h formou-se um precipitado claro, que foi filtrado e seco a vácuo. O rendimento foi de: 0,62 g, 24%.

RMN de ^1H (CDCl_3): δ 8,60 (d, 2H, Ha Py, $J^3_{\text{HaHb}} = 5.99\text{Hz}$), 8,60 (d, 2H, Ha Py, $J^5_{\text{HaHb1}} = 2,9\text{Hz}$), 7,48 (d, 2H, Hb Py, $J^3_{\text{HbHa}} = 5.99\text{Hz}$), 7,48(d, 2H, Hb, $J^5_{\text{HbHa1}} = 2,9\text{Hz}$), 8.19 (s, 2H, N=CH), 3.96 (s, 4H, CH_2). RMN de ^{13}C (CDCl_3): δ 160.9, 150.7, 142.8 (Carom), 122.0 (C=N), 61.4 (CH_2).

4.2.7 Síntese do Ligante 7

Em frasco Schlenk foi preparada solução de 3-carboxialdeidopiridina (2,3g,22 mmol) em etanol (10mL) . Em outro Schlenk foi preparada solução de etilenodiamina (0,66g, 11mmol) em de etanol (15 mL). Sob atmosfera de argônio foi adicionado a etilenodiamina sobre a 3-carboaldeidopiridina, colocou-se duas gotas de ácido fórmico. A solução ficou com coloração preta, não havendo formação do precipitado esperado.

4.2.8 Síntese do Ligante 8

Em frasco Schlenk foi preparada solução de 2-carboxialdeidotiofeno (0,85 g, 2,9 mmol) em etanol(10 mL). Sobre esse composto foi adicionada a solução de etilenodiamina (0,25 g, 4,2 mmol) em etanol e 2 gotas de HCOOH. A reação foi mantida sob agitação por 24h. Observou-se a formação de um precipitado marrom, que após recristalização em etanol tornou-se amarelo, que foi filtrado e seco a vácuo. O rendimento foi de: 0,38g, 37%.

RMN de ^1H (CDCl_3): δ 8.33 (s, 2H, CH=N), 7.36 - 7.35 (m, 2H, Harom), 7.25 -7.23(m, 2H, Harom),7.04 -7.01 (m, 2H, Harom), 3.89 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$).

4.3 Obtenção dos Polímeros Orgânicos-Inorgânicos

Os polímeros orgânicos-inorgânicos foram obtidos a partir das reações entre os ligantes orgânicos sintetizados anteriormente e diferentes sais de metais de transição como nitrato de cobalto hexa-hidratado, nitrato de níquel hexa-hidratado e cloreto de paládio. As reações foram executadas com os solventes orgânicos etanol/THF. O sistema foi deixado em repouso, a temperatura ambiente, até a formação do material polimérico, quando então é extraído, lavado com etanol e seco a vácuo.

4.3.1 Ligante 1 com $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Em um tubo de ensaio foi colocada uma solução do ligante 1 (0,0572 g, 0,2 mmol) em 8 mL de THF. Lentamente é adicionado uma solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0291 g, 0,1 mmol) em 6 mL de etanol absoluto. Observa-se a formação de um produto avermelhado na interface entre as duas soluções. O precipitado é transferido para Schlenk e seco a vácuo.

4.3.2 Ligante 1 com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Em um tubo de ensaio foi colocado uma solução do ligante 1 em THF. Lentamente é adicionado uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em de etanol absoluto. Observa-se a formação de um produto esverdeado na interface entre as duas soluções. O precipitado é transferido para Schlenk e seco a vácuo.

4.3.3 Ligante 4 com PdCl₂

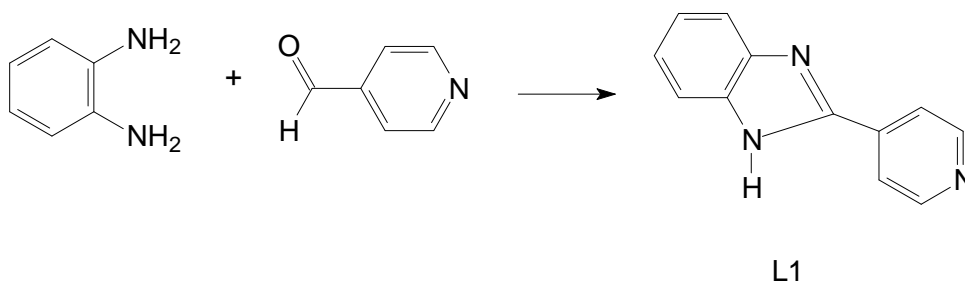
Em erlenmeyer foi adicionado LiCl (0,048 g) e PdCl₂ (0,103 g), que sob aquecimento com 5 mL de metanol, forma o sal solúvel Li₂PdCl₄. Esse sal, dissolvido em metanol, é adicionado sobre uma solução do ligante 4 (0,038 g) dissolvido em THF.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

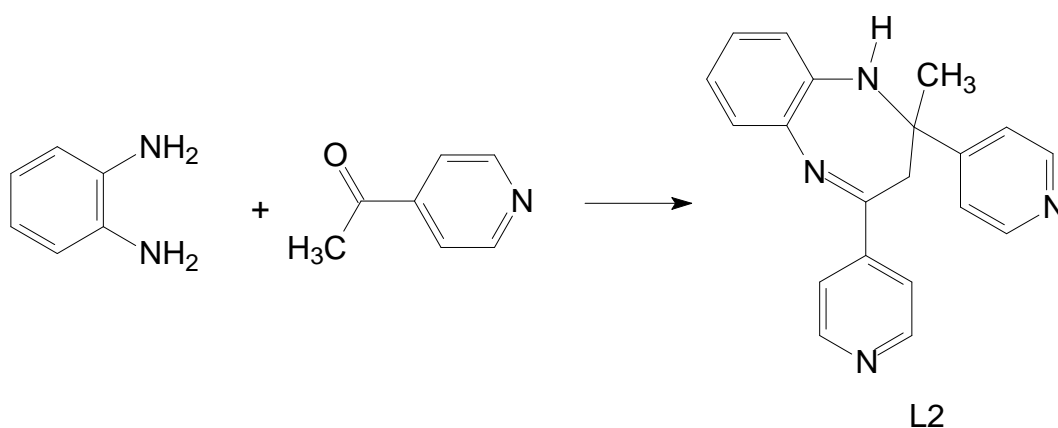
O esquema 1 apresenta a síntese dos ligantes bipyridínicos e bitiofênicos. Observou-se a ciclização da estrutura, como mostra o esquema 1a, 1b, 1c, 1d e 1e, dos ligantes obtidos da condensação de aminas aromáticas com piridinas e tiofenos que apresentavam as funções aldeídos ou cetonas. Diferentes das estruturas relacionadas nas referências bibliográficas.

Entretanto quando aminas alifáticas condensaram-se a piridinas e tiofenos que apresentavam funções aldeídos ou cetonas, o ligante obtido resultava numa estrutura de cadeia aberta, como mostra o esquema 1f, 1g, 1h. Constatou-se que as estruturas obtidas seguem as estruturas propostas para compostos análogos, segundo referências bibliográficas.

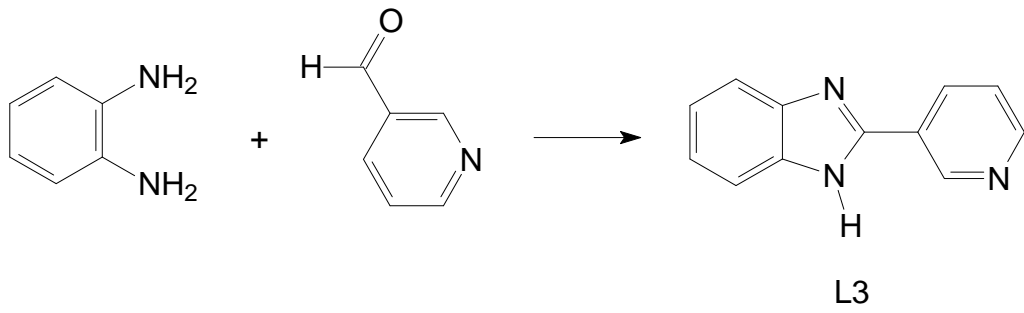
Esquema 1a:



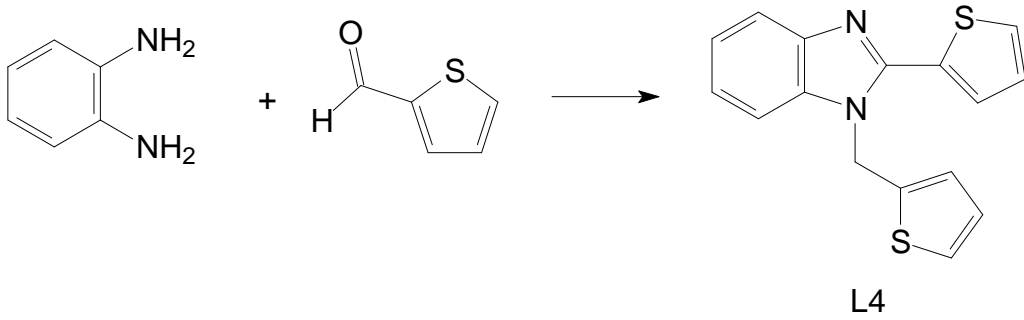
Esquema 1b:



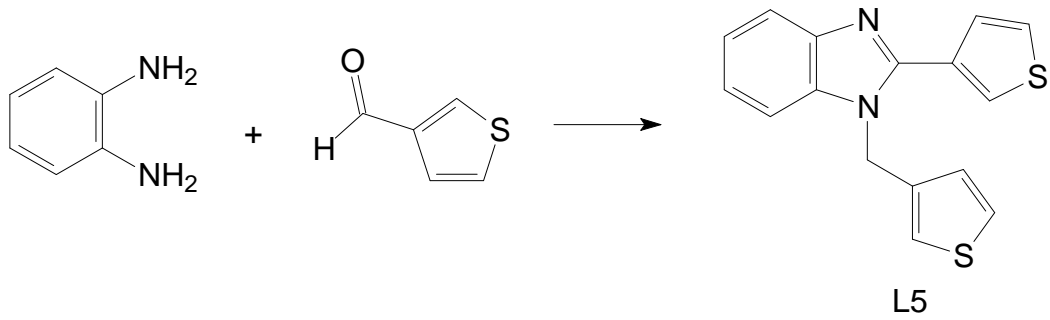
Esquema 1c:



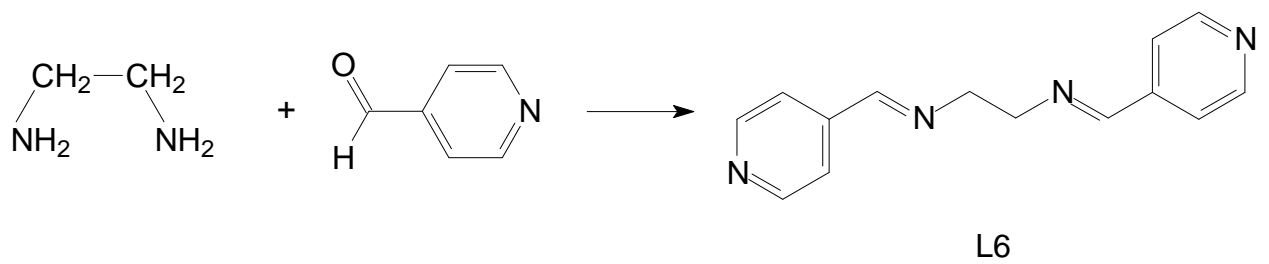
Esquema 1d:



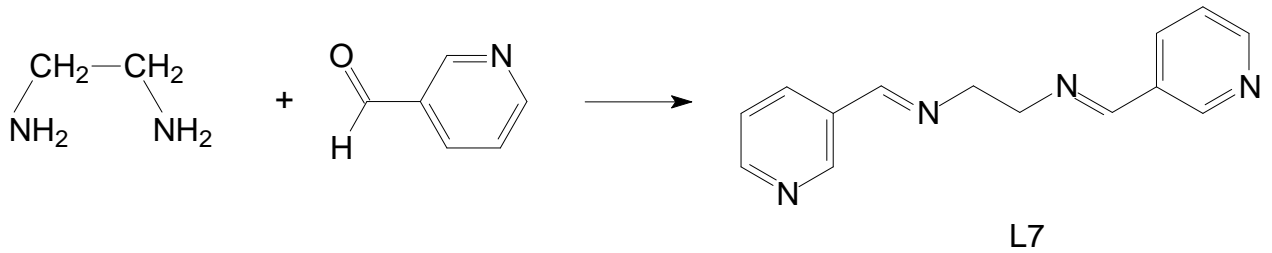
Esquema 1e:



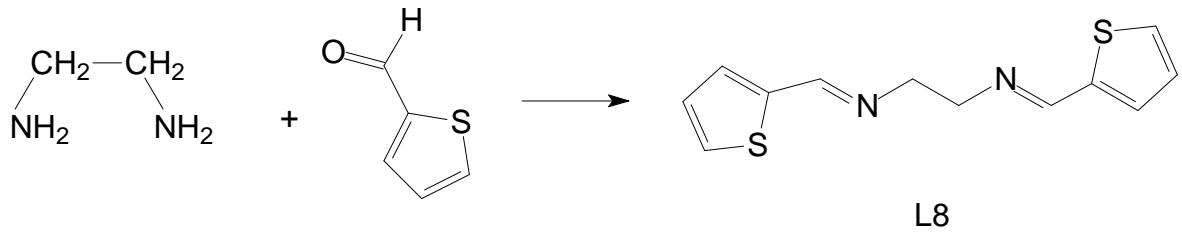
Esquema 1f:



Esquema 1g:



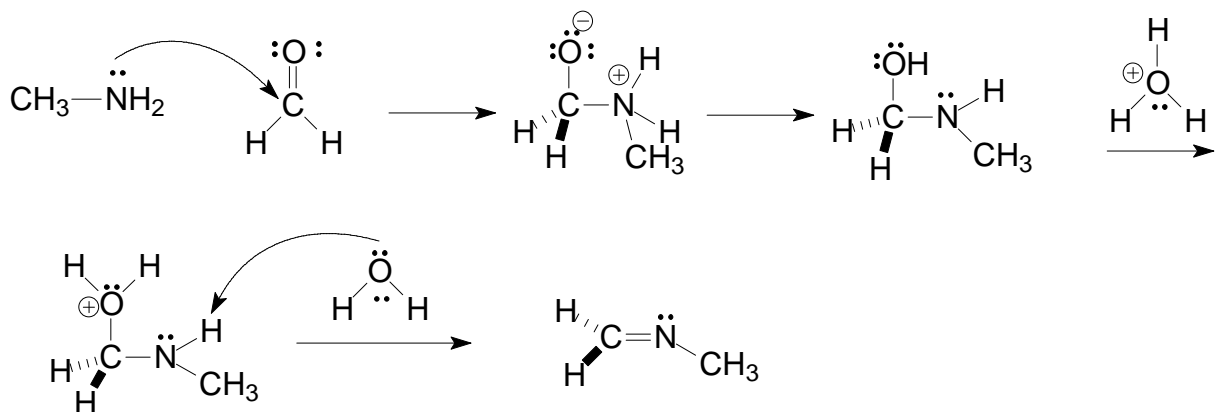
Esquema 1h:



Esquema 1: Esquema de síntese dos ligantes bipyridínicos e bitiofênicos.

O mecanismo de síntese de iminas a partir de aminas e carbonílicos está representado no esquema 2.

A síntese dos ligantes orgânicos utiliza a reação de condensação entre aminas alifáticas e aromáticas e aldeídos ou cetonas, catalisada por ácidos, com a formação da respectiva imina, esquema 2.



Esquema 2: Mecanismo de Síntese de Iminas a partir de aminas e carbonílicos.

5.1 Síntese dos Ligantes L1- L8

5.1.1 Síntese do Ligante L1

A utilização da *o*-fenilenodiamina com as piridinas e tiofenos diferentemente substituídos, resultou em ligantes que apresentavam estruturas ciclizadas, constatou-se a formação de produtos diferentes dos encontrados nas referências bibliográficas.

O diagrama ORTEP da estrutura obtida é apresentado na Figura 11.

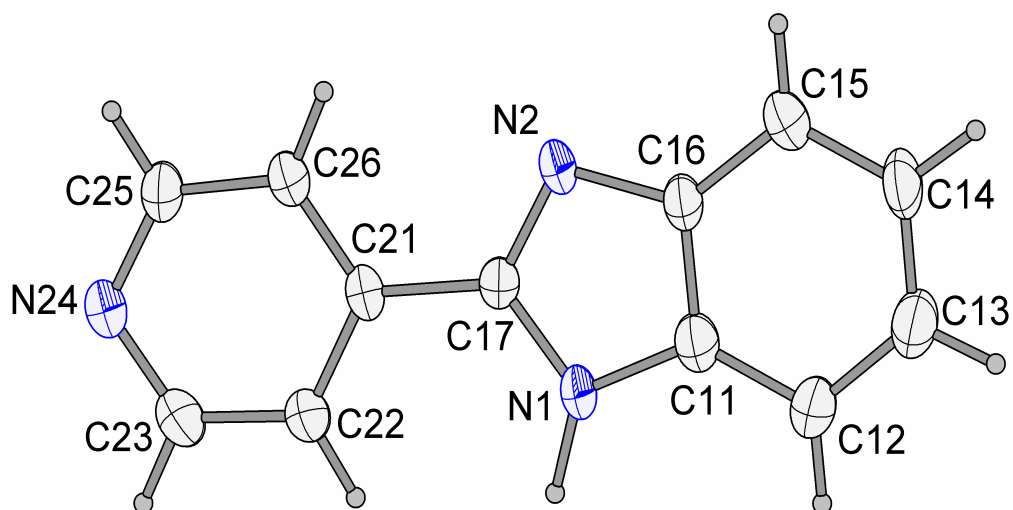


Figura 11: Diagrama ORTEP do ligante L1.

A análise do diagrama ORTEP mostrou a condensação de apenas uma piridina ao anel da *o*-fenilenodiamina, com a ciclização dos nitrogênios da amina e conseqüente formação de um anel tipo benzimidazol.

No caso do ligante L1, a análise de raios-X de monocristais mostrou também que a água utilizada na precipitação do composto, coordenou-se aos hidrogênios e nitrogênios do composto, por interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio. A estrutura se posiciona espacialmente empacotada, com os nitrogênios do anel piridínico em posição anti, um em relação ao outro, Figura 12.

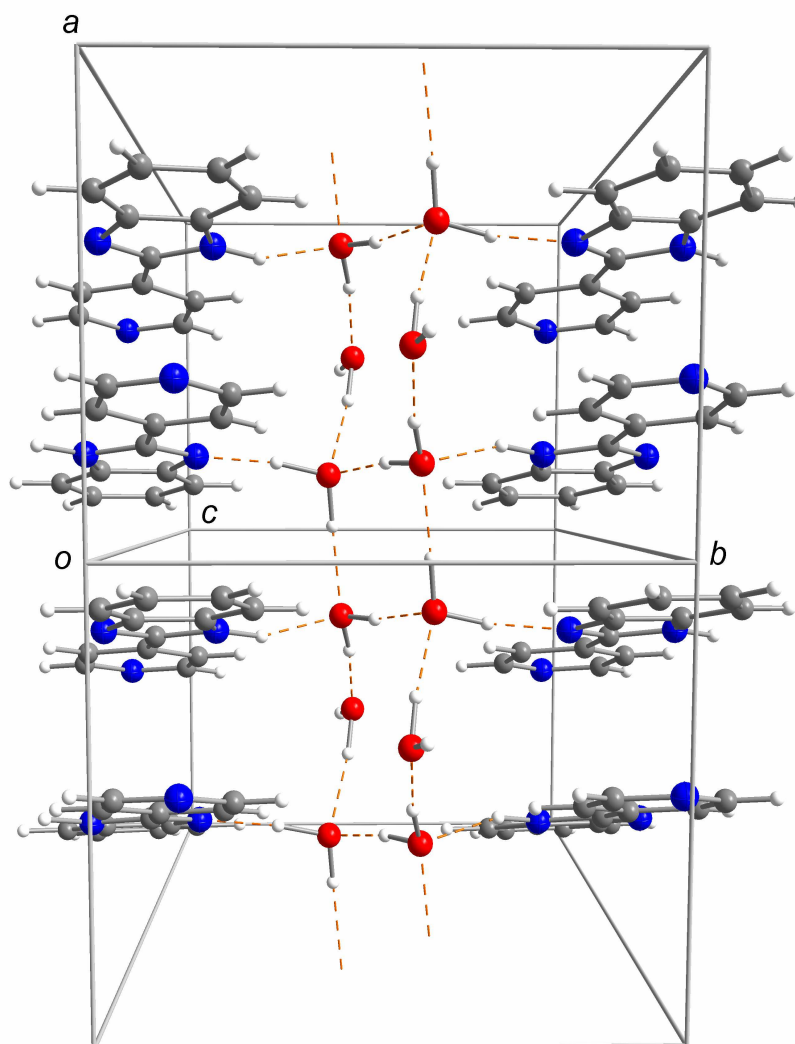


Figura 12: Empacotamento da estrutura L1, aparecendo como colunas alternadas do composto e duplo hélice de água na direção cristalográfica *a*.

A tabela 3 apresenta os principais ângulos e comprimentos de ligação obtidos por XRD. No Anexo A1 encontram-se dados da determinação da estrutura cristalina/molecular do composto L1 a partir do XRD.

Tabela 3: Principais distâncias (Å) e ângulos (deg) de ligação da estrutura L1.

C(11)-N(1)	1.370(3)	N(2)-C(16)-C(15)	129.8(2)
C(16)-N(2)	1.383(3)	N(2)-C(16)-C(11)	109.64(19)
C(17)-N(1)	1.361(2)	N(24)-C(23)-C(22)	124.5(2)
C(17)-N(2)	1.319(2)	N(24)-C(25)-C(26)	124.3(2)
C(25)-N(24)	1.326(3)	N(2)-C(17)-N(1)	112.37(18)

Os dados de RMN de ^1H e ^{13}C são coerentes com a estrutura, mostrando um grupo de picos do tipo duplo-dublete entre 7-8ppm, região característica de hidrogênios aromáticos. A estrutura do ligante 1, representada na Figura 13, indica no espectro de RMN de ^1H um duplo-dublete em 8,75 ppm, referentes aos acoplamentos J^3 e J^5 entre os prótons HaHb e HaHb1, da piridina, que estão mais desblindados.

Os acoplamentos dos prótons HbHa e HbHa1 aparecem em 7,98ppm, também como duplo-dublete, onde os acoplamentos $J^3_{\text{HaHb}} = 6,20\text{Hz}$, enquanto os acoplamentos HaHb1, mais distantes espacialmente, com uma menor interação, apresentam $J^5_{\text{HaHb1}} = 2,9\text{Hz}$.

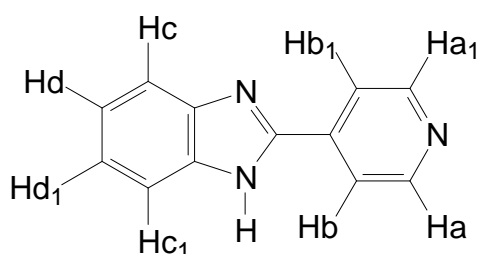


Figura 13: Estrutura do ligante L1.

Os prótons fenilênicos também mostram dois duplo-dubletos em δ 7,69ppm e δ 7,34ppm referentes aos acoplamentos HcHd e HcHd1. As integrais mostram a presença do hidrogênio do grupo NH junto aos picos a δ 7,34ppm. No Anexo A2 encontra-se o espectro de RMN do L1.

5.1.2 Síntese do Ligante L2

A reação entre a *o*-fenilenodiamina e a 4-acetilpirina, resultou na formação de um novo arranjo cíclico, diferente do anel tipo imidazol obtido anteriormente. Obteve-se um anel tipo benzodiazepina, formando um anel central contendo 7 átomos, e a inclusão de dois anéis de piridina. O diagrama ORTEP da estrutura obtida é apresentado na Figura 14.

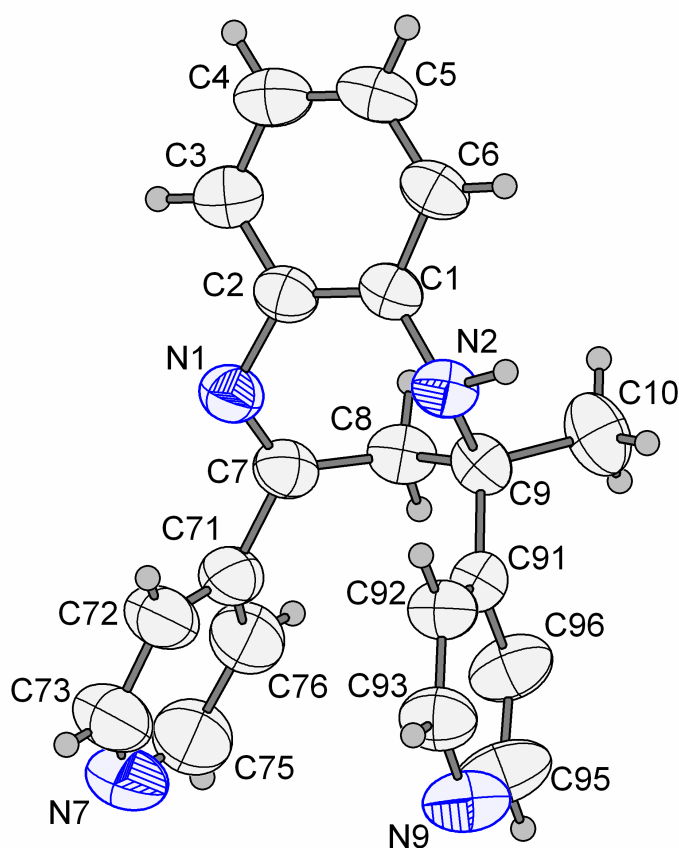


Figura 14: Diagrama ORTEP do Ligante L2

A tabela 4 mostra os principais ângulos e comprimentos de ligação. No Anexo A3 encontram-se dados da determinação da estrutura cristalina/molecular do composto L2.

Tabela 4: Principais distâncias (Å) e ângulos (deg) de ligação da estrutura L2.

C(1)-C(6)	1.3948(18)	C(7)-C(8)-C(9)	110.70(11)
C(1)-N(2)	1.3998(17)	N(1)-C(7)-C(71)	117.62(13)
C(2)-N(1)	1.4147(17)	N(1)-C(7)-C(8)	123.01(12)
N(1)-C(7)	1.2791(18)	N(7)-C(73)-C(72)	124.6(2)
N(2)-C(9)	1.4727(17)	N(7)-C(73)-H(73)	117.7

Essa estrutura é corroborada pela presença de dois grupos de multipletos no espectro de RMN de ^1H , um a 9.15ppm e outro a 8.60 ppm, referentes aos prótons da piridina e do anel fenilênico. Observa-se também dois singletos, a δ 6.60ppm e a δ 3.40ppm, do metileno e da metila, respectivamente.

Na cristalização do ligante L2, esquema 1b, não houve a coordenação com as moléculas de água, observadas na cristalização do ligante L1, apesar do procedimento ser igual na síntese de todos os ligantes obtidos.

5.1.3 Síntese do Ligante L3

Esse ligante foi obtido a partir da reação entre a *o*-fenilenodiamina e a 3-aldeidopiridina, à temperatura ambiente, e utilizando também ácido fórmico como catalisador. Não foi feita a análise por difração de raios-X, por não ter sido obtido um monocristal de tamanho adequado para esta caracterização, o que justifica a falta do diagrama ORTEP do L3.

Através dos dados de RMN de ^1H e ^{13}C observa-se a presença apenas de hidrogênios aromáticos, aparecendo os picos entre δ 7.22ppm e δ 9.20ppm, característicos de anéis aromáticos. O Anexo A4 mostra o espectro de RMN de ^1H do L3. No RMN de ^{13}C aparecem apenas carbonos sp^2 , entre 110 e 150ppm, característicos de carbonos aromáticos, levando a proposição de formação de uma estrutura de acordo com a representação no esquema 1c.

5.1.4 Síntese do Ligante L4

Na reação da *o*-fenilenodiamina com 2-carboxialdeidotiofeno, observa-se novamente a ciclização da estrutura, com a formação de uma estrutura tipo benzimidazol, porém agora com a inserção de dois anéis tiofênicos na formação do ligante L4, esquema 1d. O espectro de RMN de ^1H mostra um grupo de picos entre δ 7.85 – 6.83 referentes aos prótons aromáticos do anel do fenileno e dos anéis do tiofeno e um singlete a δ 5.66 integrando dois prótons referentes ao grupo metileno, o

Anexo A5 mostra o espectro de RMN e de ^1H . O espectro de RMN de ^{13}C , nesse caso, foi muito claro, mostrando todos os picos referentes aos 16 carbonos diferentes que aparecem no Ligante L4, aparecendo entre δ 147.83ppm e 110.18ppm os 15 carbonos aromáticos, e a δ 4.30ppm, o carbono do metileno.

O diagrama ORTEP da estrutura obtida é apresentado na Figura 15. e os principais ângulos e comprimentos de ligação são apresentados na tabela 5. No Anexo A6 encontram-se dados da determinação da estrutura cristalina/molecular do composto L4.

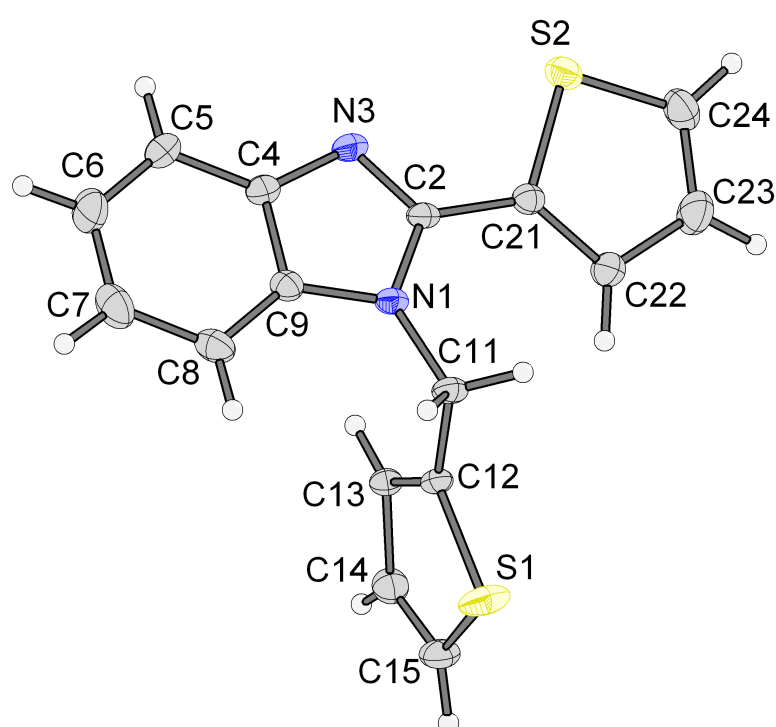


Figura 15: Diagrama ORTEP do ligante L4.

Tabela 5: Principais distâncias (Å) e ângulos (deg) de ligação da estrutura L4.

C(2)-N(3)	1.309(3)	N(3)-C(4)-C(5)	129.6(3)
C(2)-N(1)	1.379(3)	C(9)-C(4)-C(5)	120.0(3)
C(12)-S(1)	1.707(2)	N(1)-C(11)-C(12)	112.19(19)
C(15)-S(1)	1.678(3)	C(2)-N(1)-C(9)	105.74(19)
C(24)-S(2)	C(24)-S(2)	C(2)-N(3)-C(4)	104.8(2)

5.1.5 Síntese do Ligante L5

Na síntese desse ligante, esquema 1e, foi utilizado o anel do tiofeno substituído com o grupo formila na posição 3, e através dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , observa-se a formação de um produto semelhante ao ligante L4, com a inserção de dois anéis tiofênicos e formação de uma estrutura tipo benzimidazol.

O espectro de RMN de ^1H mostra também um multiplete entre δ 7.86 - 7.25ppm, referente aos hidrogênios aromáticos e um singleto a δ 5.50ppm, referente ao metileno. O Anexo A7 mostra o espectro de RMN de ^1H do L5.

No RMN de ^{13}C aparecem os 16 carbonos diferentes, onde os 15 carbonos aromáticos encontram-se na faixa característica dos aromáticos, que, para essa estrutura encontram-se entre 149.62 e 110.21ppm. O carbono alifático do metileno aparece em 44.87ppm.

5.1.6 Síntese do Ligante L6

A utilização da etilenodiamina como amina de partida, leva a formação de produtos bem diferentes dos sintetizados anteriormente, seguindo a estrutura de produtos semelhantes aos obtidos nas referências bibliográficas.⁴²

O ligante L6, esquema 1f, foi obtido pelo mesmo processo das reações anteriores, isto é, adição de uma solução etanólica da amina sobre uma solução etanólica da piridina. Nessa síntese a etilenodiamina e a 4-carboxialdeidopiridina foram utilizadas como reagentes.

O espectro de RMN de ^1H e de ^{13}C mostra claramente a formação de uma molécula muito simétrica, com a adição de dois anéis da piridina, mas sem a ciclização da molécula. Isso se deve ao fato que a etilenodiamina possui a ligação σ C-C, que ao girar no espaço, permite que os grupamentos amino fiquem na conformação anti no espaço, gerando um menor impedimento estérico e permitindo um ataque mais fácil das piridinas.

Tabela 6: Principais distâncias (Å) e ângulos (deg) de ligação da estrutura L6.

N(1)-C(2)	1.2553(12)	N(1)-C(2)-C(3)	122.68(9)
N(1)-C(1)	1.4521(11)	N(1)-C(2)-H(2)	118.7
N(2)-C(5)	1.3228(14)	N(2)-C(5)-C(4)	123.80(9)
N(2)-C(6)	1.3387(14)	N(2)-C(6)-C(7)	123.86(9)
N(1)-C(1)-C(1)	109.84(10)	N(2)-C(6)-H(6)	118.1

5.1.7 Síntese do Ligante L7

A reação efetuada entre a etilenodiamina e a 3-carboxialdeidopiridina, com o objetivo de sintetizar o ligante L7, não levou a síntese desse novo ligante, havendo a decomposição dos reagentes ao longo da reação. Como não foi possível obter o produto esperado, que possibilitaria o conhecimento da estrutura através da caracterização por difração de raios-X e análise do espectro de RMN, a estrutura proposta para o L7 (esquema 1g), se deu pela semelhança com o L6 (esquema 1f).

5.1.8 Síntese do Ligante L8

O espectro de RMN de ^1H indica a formação de molécula simétrica, sem a ciclização da mesma, semelhante ao ocorrido com o L6. O Anexo A10 mostra no espectro de RMN de ^1H um singleto em 8,33 ppm, referente ao hidrogênio olefínico, mostra também multiplete entre σ 7.36-7.01 ppm, referente aos hidrogênios aromáticos e um singleto em σ 3.89 ppm, referente ao metileno.

A análise de monocristais por difração de raios-X mostra que a estrutura obtida é a representada no esquema 1h, onde o diagrama ORTEP da estrutura obtida é apresentado na Figura 18, e os principais ângulos e comprimentos de ligação são apresentados na tabela 7. No Anexo A11 encontram-se dados da determinação da estrutura cristalina/molecular do composto L8.

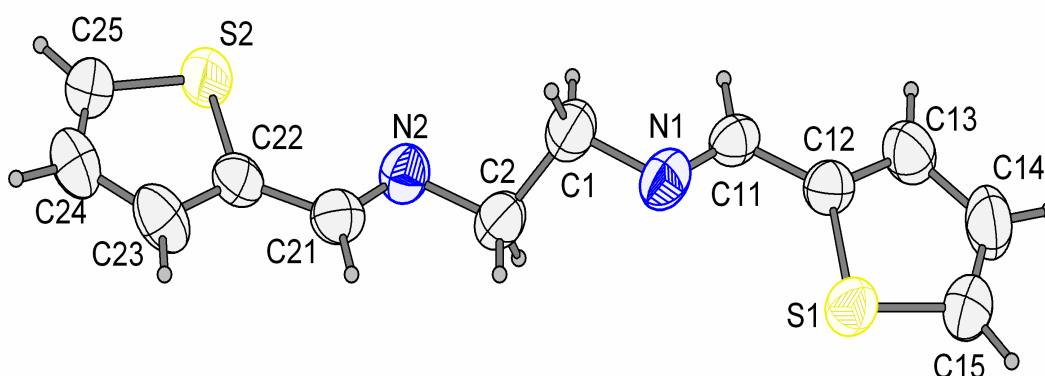


Figura 18: Diagrama ORTEP do ligante L8.

Tabela 7: Principais distâncias (Å) e ângulos (deg) de ligação da estrutura L8.

S(1)-C(15)	1.704(3)	N(2)-C(2)-C(1)	110.3(2)
S(1)-C(12)	1.717(3)	N(2)-C(2)-H(2A)	109.6
S(2)-C(25)	1.704(3)	C(24)-C(25)-S(2)	112.9(2)
C(1)-N(1)	1.456(3)	C(21)-C(22)-S(2)	121.1(2)
C(21)-N(2)	1.252(4)	C(13)-C(12)-S(1)	111.1(2)

5.2 Síntese dos Polímeros de Coordenação

As sínteses realizadas para obtenção dos polímeros seguem sempre o mesmo procedimento, pois ao se testar diferentes solventes para solubilizar os ligantes orgânicos, constatou-se que eram muito solúveis em THF, sendo por isso esse solvente utilizado em todos os procedimentos, bem como os sais de Co e Ni foram sempre dissolvidos em etanol. O procedimento a seguir será tomado como padrão para os demais.

5.2.1 Ligante 1 com $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

À medida que o sal de cobalto entra em contato com a solução do ligante, a solução começa a turvar, e após 3 dias, observa-se a formação de um composto vermelho, na interface das duas soluções. Através do RMN de ^1H observa-se o deslocamento dos prótons da piridina para a frequência mais baixa, mostrando que o metal está coordenado ao átomo de nitrogênio das piridinas. Devido provavelmente à presença do metal, os picos no espectro de RMN são mais baixos e alargados.

Verifica-se, por microscopia eletrônica de varredura, que a morfologia dos polímeros sintetizados são constituídos de estruturas lamelares, crescendo em várias direções. Este crescimento é isotrópico e ordenado, Figuras 19a e 19b, formando estruturas esferulíticas, como pode ser observado na Figura 20.



Figura 19 a: Imagem do polímero de cobalto obtido no MEV com aumento de 480X.

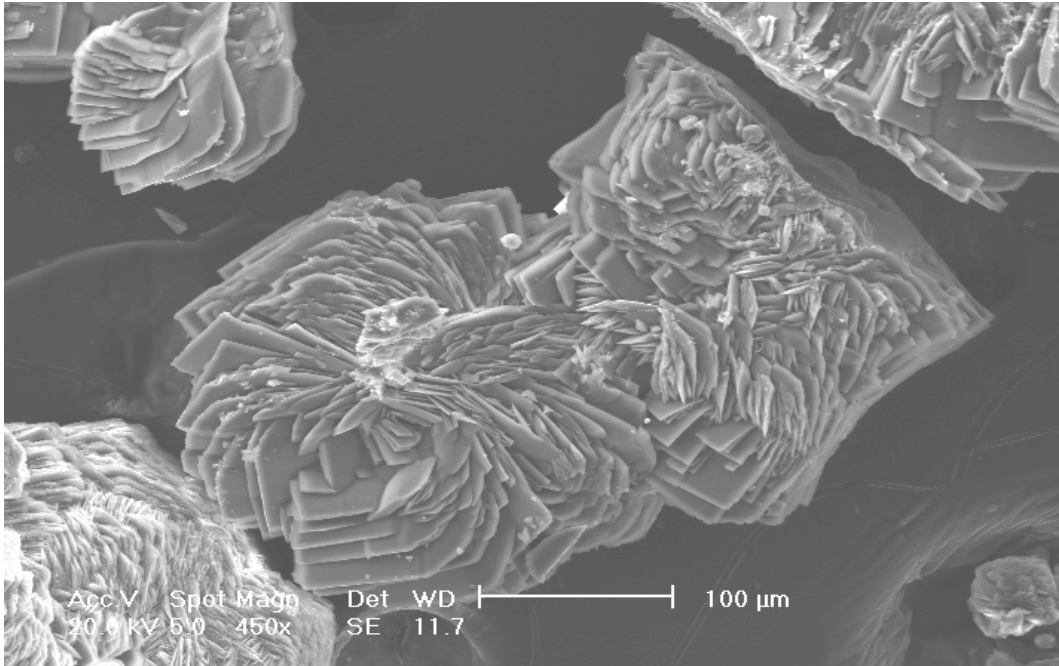


Figura 19b: Imagem do polímero de cobalto, obtida no MEV com aumento de 450X. Mostando estruturas esferulíticas.

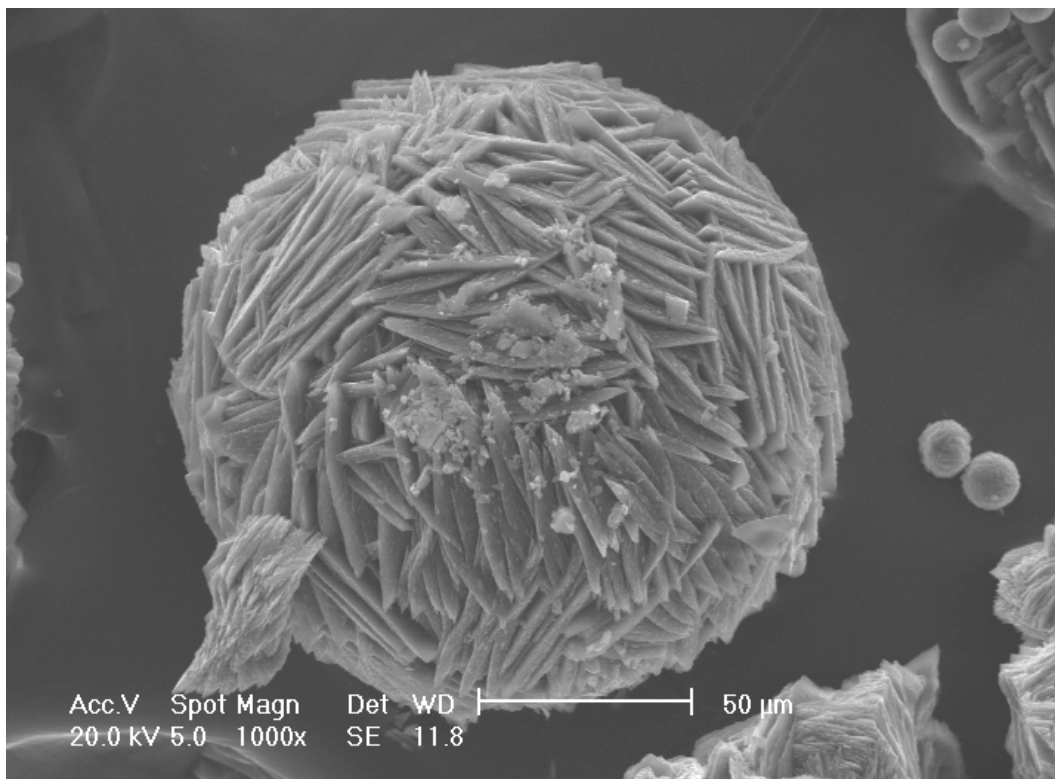


Figura 20: Imagem do polímero formado entre o ligante 1 e sal de cobalto, na forma esferulítica, obtida no MEV.

Para fins de comparação, as Figuras 21a, 21b e 21c, mostram as imagens no microscópio eletrônico de varredura dos reagentes utilizados nessas sínteses,

respectivamente Ligante 1, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mostrando que estes apresentam estruturas morfológicas muito diferentes.

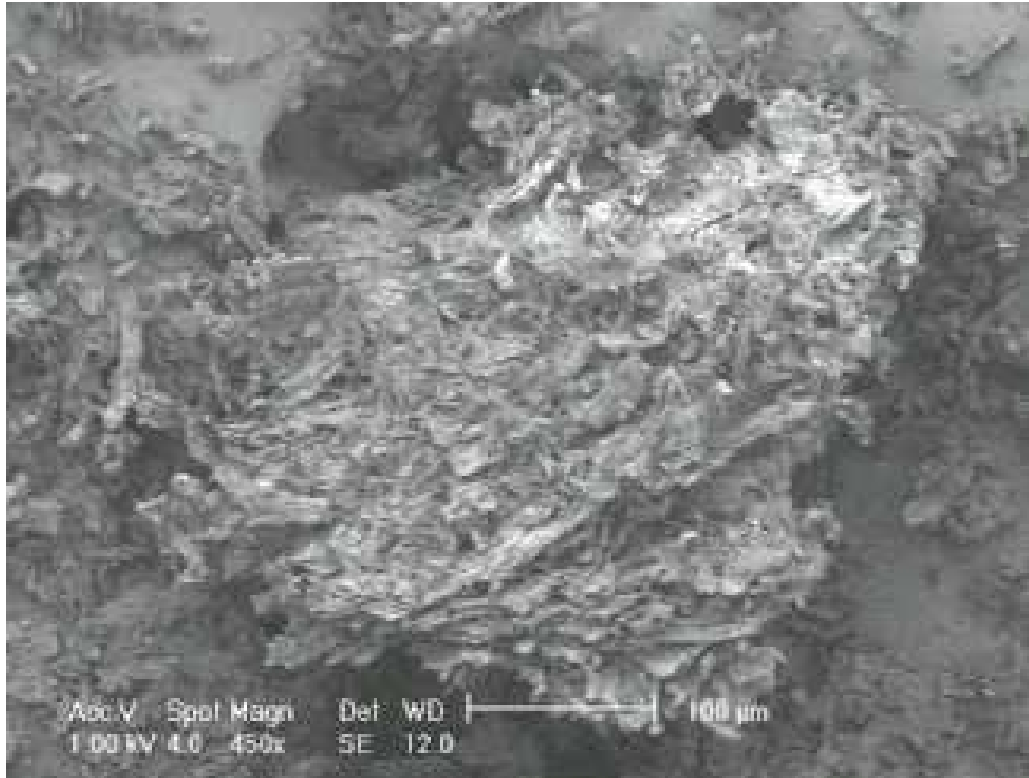


Figura 21 a: Imagem no MEV do L1.

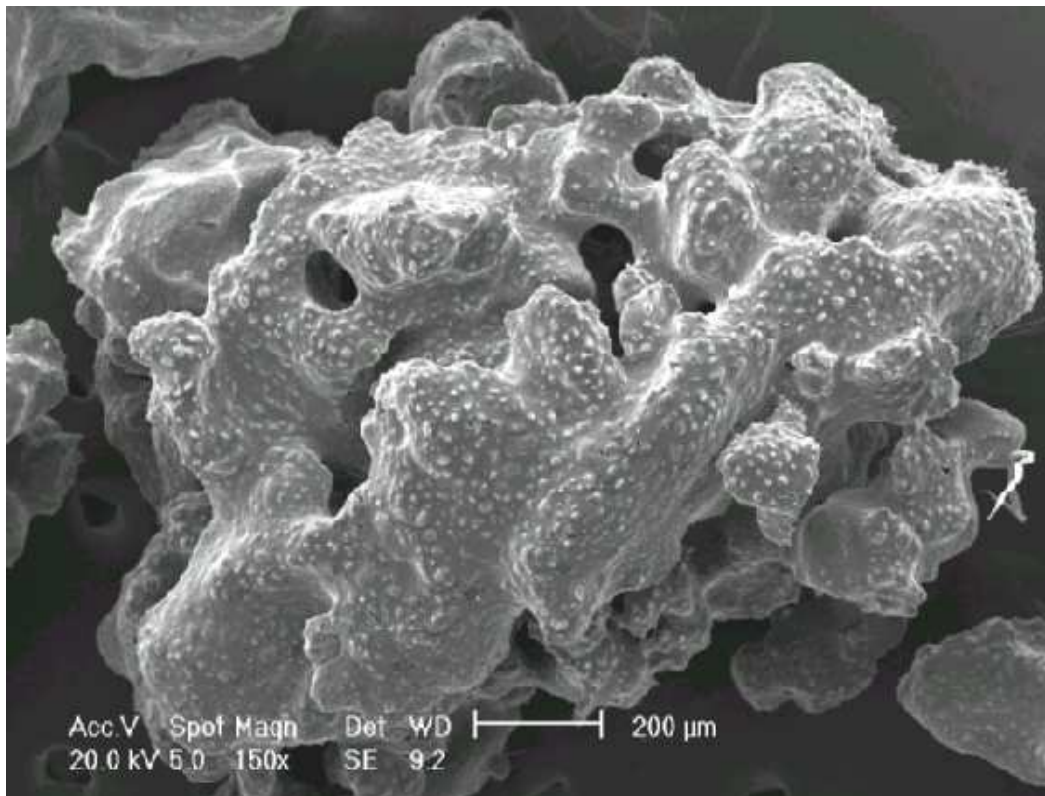


Figura 21 b: Imagem no MEV do $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

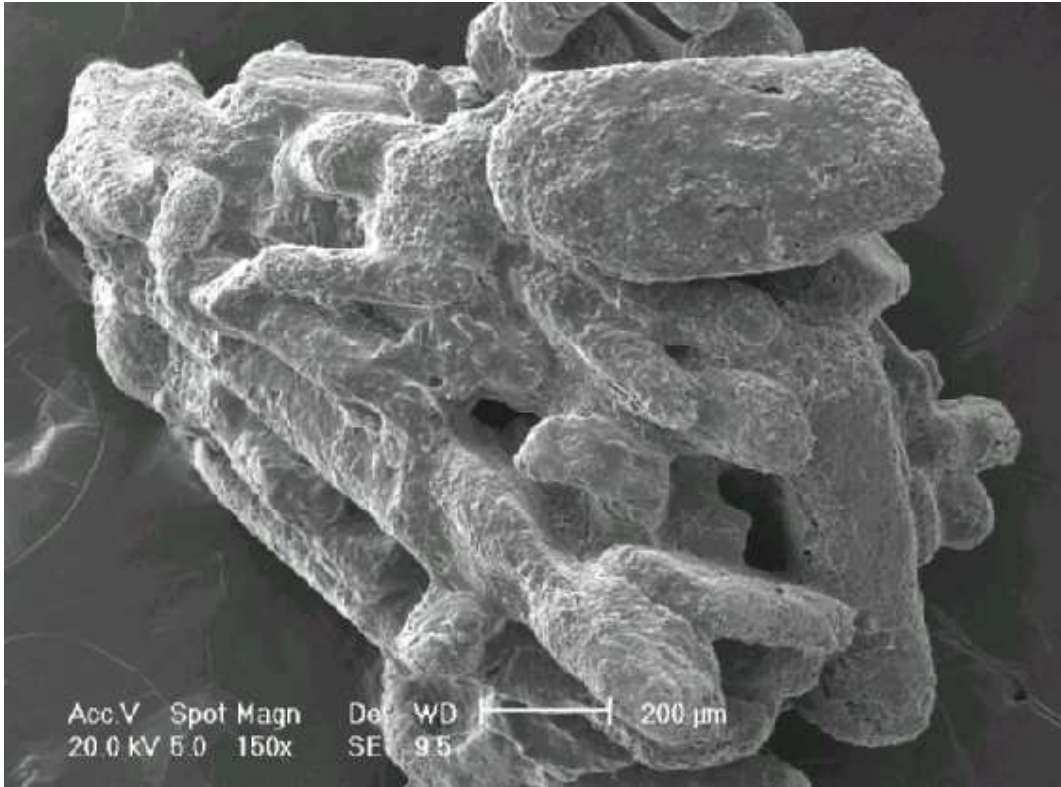


Figura 21c: Imagem no MEV do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A análise EDS realizada no MEV, Figura 22, confirma a presença de cobalto no polímero obtido da complexação do sal de cobalto com o L1

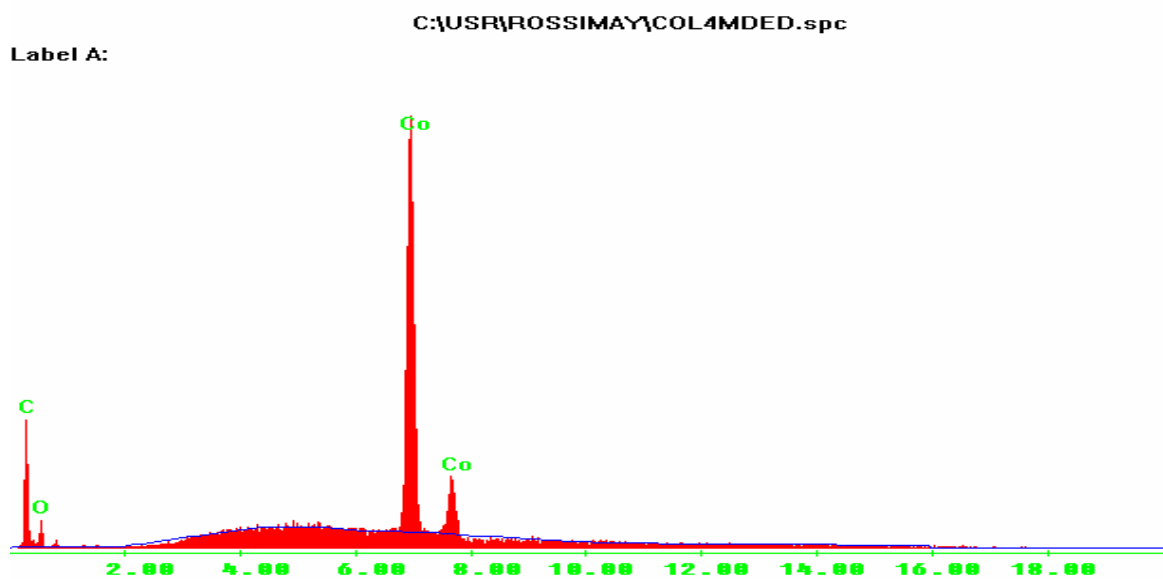


Figura 22: EDS do polímero formado entre o ligante 1 e sal de Cobalto.

A estrutura do polímero, isto é, como o metal está coordenado aos nitrogênios das piridinas, não pode ser determinado pela análise de raios-X de monocristais, pela dificuldade de formação dos monocristais. Como o polímero é solúvel apenas em DMSO, ao ser realizada a técnica de formação de monocristais através da troca de solvente, colocando-se o não-solvente, como CHCl_3 , acetona, metanol e etanol, provavelmente não se forma o monocristal, devido a dificuldade de evaporação do solvente DMSO.

Uma hipótese para justificar a não formação do cristal, talvez seja a provável rapidez da reação de polimerização. Sendo assim, se testou a reação em concentrações menores, com a solução do Ligante 1 e a solução do sal de cobalto reagindo apenas na superfície de dois tubos distintos, a fim de que o contato entre as duas soluções se desse por lenta difusão, o que supostamente levaria a formação do cristal desejado. Entretanto não se obteve o resultado esperado.

O espectro de RMN de ^1H do polímero obtido apresentou picos mais baixos e alargado quando comparados ao espectro obtido do L1, o que se deve provavelmente pela presença do cobalto no composto. O Anexo A12 mostra o espectro do produto obtido pela complexação entre o L1 e o sal de cobalto.

5.2.2 Ligante 1 com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

O produto obtido com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é verde, com rendimento de 0,05 g. Através do RMN de ^1H observa-se o deslocamento dos prótons da piridina para frequências mais baixas, mostrando novamente que o metal está coordenado ao átomo de nitrogênio das piridinas. O Anexo A13 mostra o espectro de RMN de ^1H acima mencionado.

A análise morfológica do composto mostrou novamente a formação de estruturas lamelares, extremamente ordenadas, que definem um arranjo esferulítico das estruturas. As micrografias desse polímero podem ser observadas nas Figuras 23 a e 23 b.

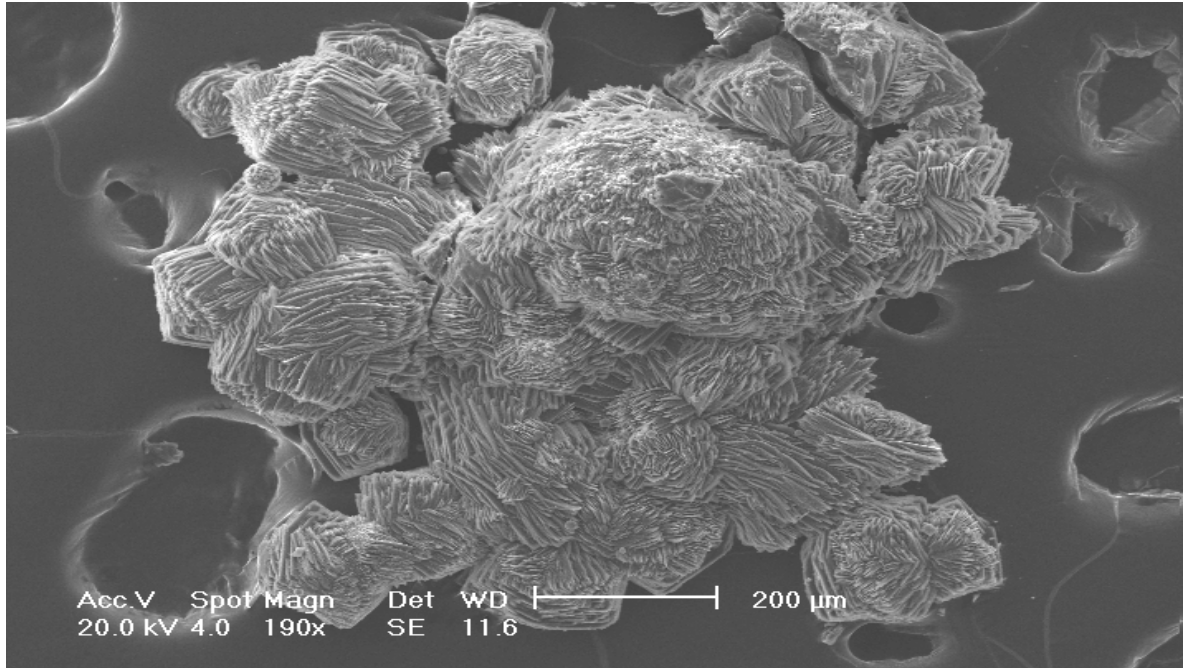


Figura 23 a: Imagem MEV do polímero formado entre o ligante 1 e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com aumento de 190X.

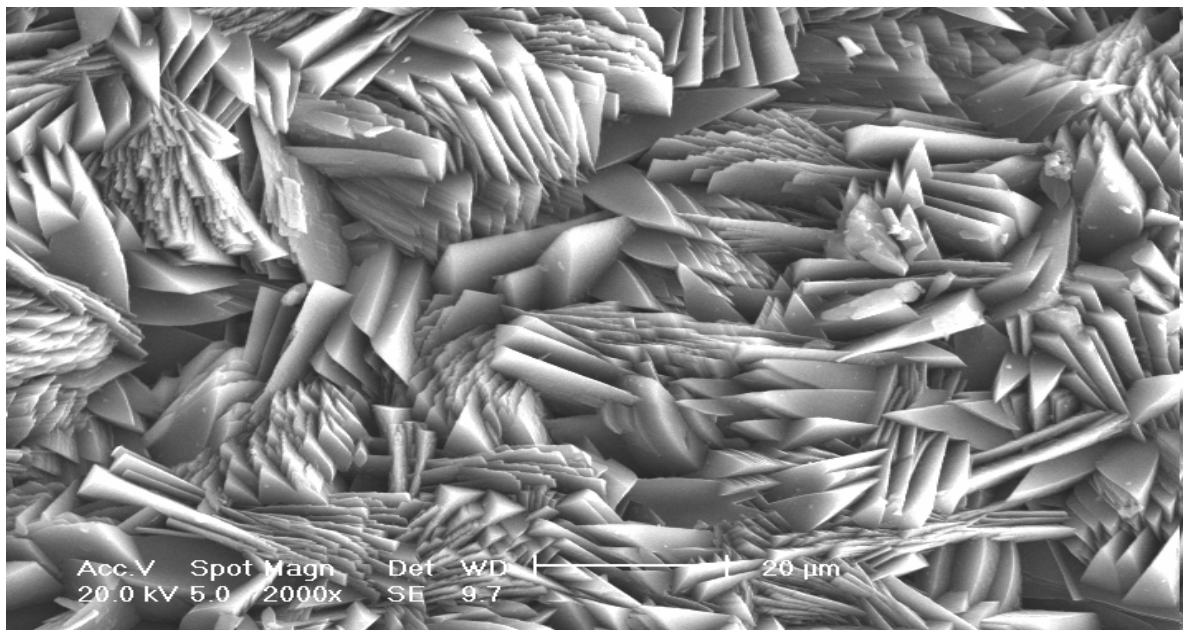


Figura 23 b: Imagem MEV da estrutura formada entre o ligante 1 e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com aumento de 2000X.

Observou-se que os polímeros de cobalto e níquel formados repetiram a cor do sal do metal, vermelho e verde, respectivamente. Porém, ao contrário dos seus sais, são praticamente insolúveis em solventes polares, como também solventes orgânicos apolares.

A análise do EDS realizada no MEV, Figura 24, confirma a presença do níquel na estrutura do composto obtido pela complexação entre o L1 e o sal de níquel.

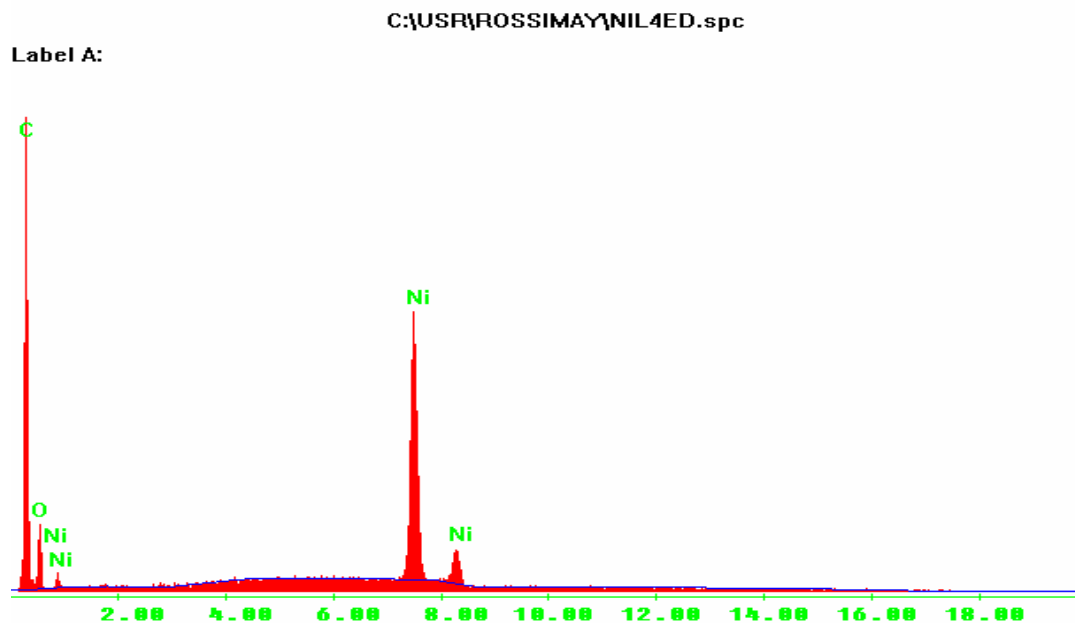


Figura 24: EDS do polímero formado entre o ligante 1 e sal de níquel.

Através da técnica de Difração de Raios-X (DRX), Figura 30a e 30b, verifica-se os difratogramas referente ao ligante orgânico biperidínico, Ligante 1, e ao polímero com níquel, respectivamente. Onde se observa que ambas estruturas são semicristalinas. Porém, no polímero com níquel, Figura 25 b este composto é um pouco mais cristalino que o ligante orgânico inicial, Figura 25 a, provavelmente devido ao melhor ordenamento das cadeias com a entrada do níquel na estrutura.

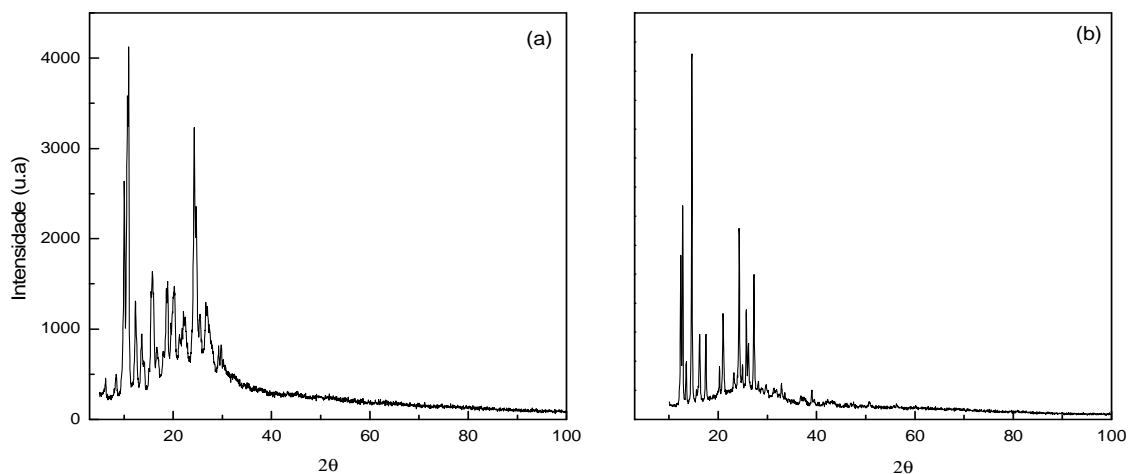


Figura 25: (a) Difratogramas do ligante orgânico biperidínico e (b) polímero com níquel.

5.2.3 Ligante 4 com PdCl₂

Após 3 dias constatou-se a formação de um produto marrom, cuja análise no MEV é mostrado na Figura 26 a e 26 b.

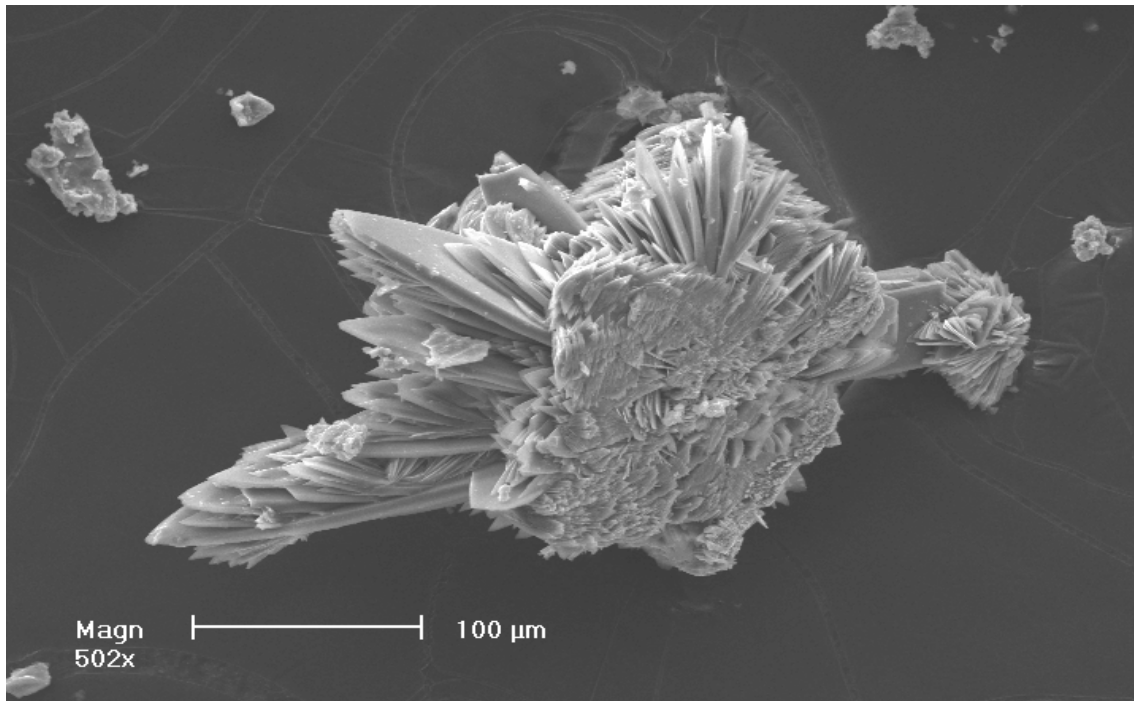


Figura 26 a: Imagem MEV do polímero formado entre o ligante 4 e Li₂PdCl₄, com aumento de 520X

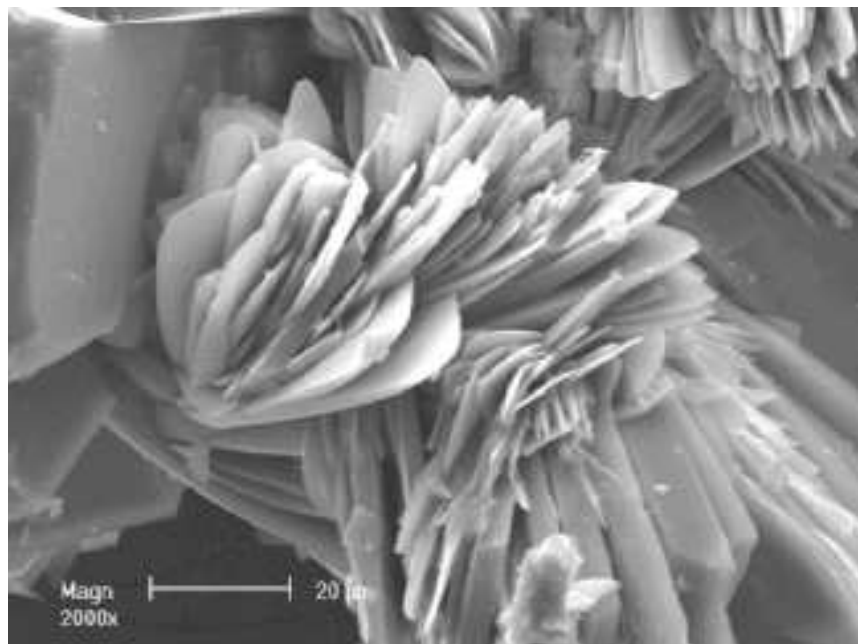


Figura 26 b: Imagem MEV do polímero formado entre o ligante 4 e LiPdCl₄, com aumento de 2000X

Os dados a seguir mostram o resultado da análise EDS, realizada no MEV, confirmando a presença do paládio no produto obtido pela complexação entre o L4 e o sal de paládio.

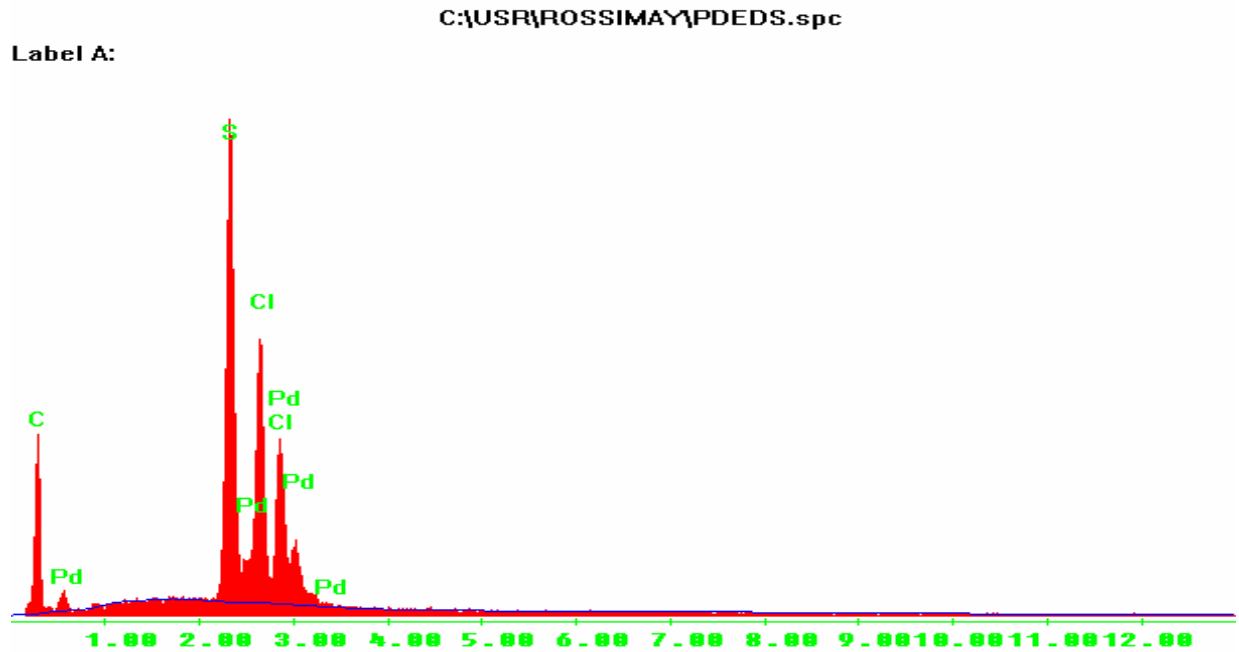


Figura 27: EDS do polímero formado entre o ligante 4 e sal de paládio.

No presente trabalho foram obtidos polímeros de coordenação apenas com os ligantes 1 e 4, os demais ligantes orgânicos sintetizados não formaram os compostos coordenativos. Na continuidade da pesquisa pretende-se investigar novas rotas sintéticas que favoreçam a formação dos polímeros.

6 CONCLUSÕES

Foram obtidos novos ligantes orgânicos bipyridínicos e bitiofênicos por meio da condensação de aminas alifáticas e aromáticas com piridinas e tiofenos diferentemente substituídos sob catálise ácida.

Os ligantes com cadeias alifáticas resultaram em estruturas de cadeia aberta, enquanto que cadeias aromáticas apresentaram a ciclização da estrutura. Constatou-se que os ligantes apresentaram estruturas morfológicas muito diferentes dos polímeros obtidos.

No presente trabalho foram obtidos polímeros de coordenação apenas com os ligantes 1 e 4. Os demais ligantes orgânicos sintetizados não formaram os compostos coordenativos através da metodologia empregada.

Os ligantes obtidos foram coordenados a sais de cobalto, níquel e paládio, resultando em um produto que por meio da análise morfológica obtida no MEV foi observado estruturas lamelares, extremamente ordenadas crescendo em várias direções, inclusive estruturas esferulíticas, o que caracterizam os polímeros segundo referências bibliográficas; a confirmação da presença do metal coordenado ao ligante orgânico através do EDS e a análise do espectro de RMN do produto obtido nos levam a concluir que obtemos os polímeros de coordenação, objetivo desta pesquisa.

Porém como ainda não foram obtidos monocristais de tamanho adequado para caracterização por difração de raios-X, não foi possível determinar como o metal está coordenado ao ligante orgânico.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da condutividade elétrica dos polímeros sintetizados.

- Estudo de outras rotas de síntese para aqueles ligantes orgânicos que não resultaram no produto desejado.

- Coordenação dos ligantes orgânicos sintetizados a diferentes metais, dentre os quais o cobre.

- Testar outros sistemas solventes para obtenção dos ligantes e dos polímeros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ANTOLINI, L. et al. Palladium(II) derivatives of alkylsulfanyl substituted thiophenes as precursors of inorganic polymers: Spectroscopic, electrochemical investigations and X-ray cristal structure of trans-PdCl₂[3-(butylsulfanyl) thiophene]₂. **Inorganic Chimica Acta**. v.358, p. 3033-3040, 2005.

- 2 XU H. & Li,Y. Two new microporous coordination polymers constructed by ladder-like and ribbon-like molecules with cavities. **Journal of Molecular Sturcture**. v. 693, p.11-15, 2004.

- 3 GANG Li et al. Novel Pb(II),Zn(II), and Cd(II) Coordination Polymers Constructed from Ferrocenyl-Substituted Carboxylate and Bipyridice-Based Ligands. **Inorganic Chemistry**. v. 42, p. 4995-5004, 2003.

- 4 FURLANI, A. et al. Organometallic polymers from N,N-diethylpropargylamine containing Ni coordination centers. **Polymer**. v. 39, n. 15, p. 3341-3344, 1998.

- 5 HAITAO, Xu & Yadong, Li. A novel microporous coordination polymer constructed by double-chain molecules. **Journal of Molecular Structure**. v. 749, p. 74-77, 2005.

- 6 ZHU, L.-N. et al. Topological control in coordination polymers by solvent: the synthesis and struture of a novel 1d coordination polymer {[CO (μ- 4,4'-BPY)(4,4'-BPY)₂ (NCS)₂.2DMF}_n. **Journal of Molecular Structure**, Republic of China, v. 649, p. 111-115, 2003.

- 7 MARINHO, M. V. et al. Synthesis, Crystal Sturcture, and Spectroscopic Characterization of trans-Bis(μ - (3-thiopheneacetate-O))-(3-thiopheneacetate-O)] dicopper(II), {[Cu₂(O₂CCH₂C₄H₃S)₄ μ-(BPPP)2]}_n° From a Dinucear Paddle-Wheel Copper(II) Unit to a 2-D Coordination Polymer Involving Monatomic Carboylate Bridges. **Inorg. Chem**. v. 43, p. 1539-1544, 2004.

- 8 LEZNOFF, D. B. et al. An aurophilicity-determined 3-D bimetallic coordination polymer: using [Au(CN)₂]⁻ to increase structural dimensionality through gold bonds in (tmeda) Cu[Au(CN)₂]₂. **Chem commun**. p. 259-260, 2001.

9 REN, P. et al. Solvothermal synthesis and crystal structure of an inorganic-organic hybrid compound $[\text{DAMS}]_2[\text{CDI}_4]$ (DAMS=4-DIMETHYLAMINOSTYRYL-1-methylpyridinium). **Journal of Chemical Crystallography**, Republic of China, v. 34, n. 4, p. 291, 2004.

10 KNAUST, J. M.; Lopez, S.; Keller, S.W. Dimensional control of Cu(I)-bis(4-pyridyl)ethylene coordination networks. **Inorganic Chimica Acta**. v. 324, p. 81-89, 2001.

11 CIURTIN, D.M. et al. Two versatile N,N'-bipyridine-type for preparing organic-inorganic coordination polymers: new cobalt-and nickel-containing framework materials. **Inorganic Chemistry**, U.S.A, v. 40, p. 2825-2834, 2001.

12 SEKI, K. & Mori, W. Syntheses and characterization of microporous coordination polymers with open frameworks. **J.Phys.Chem.B**, Japão, v. 106, p. 1380-1385, 2002.

13 TIMOTHY J. P & Rosseinsky, M.J. Crystal engineering of a 3-D coordination polymer from 2-D building blocks. **Chem comm**. p. 495-496, 2001.

14 GRAZIELE, C.C. et al. Síntese e Caracterização e Estudos Espectroscópicos dos Polímeros de coordenação $\text{Ln}_2(5\text{AIP})_5$ (Ln =Eu(III) e Gd(III)). **Sociedade Brasileira de Química(SBQ)-29ª Reunião**.

15 WANG, X. et al. Hydrothermal syntheses and structural characterization of a novel three-dimensional supramolecular framework constructed by zinc and pyridine-2,5-dicarboxylate. **Journal of Molecular Structure**. v. 698, p. 75-80, 2004.

16 ASHTON, P.R. et al. Supramolecular weaving. **Angewandte Chemie**. v.109, p. 760-763, 1997.

17 ZAWOROTKO, M.J., **Chem. Soc.**, 1866, 2002.

18 POWER, K.N. et al. Interlocked and interdigitated architecture from self-assembly of ion flexible ligands and cadmium. **Chem.Int.Ed.Engl.**, v. 36, p. 1725, 1997.

19 HALL, N. et al. Neoquímica – A química moderna e suas aplicações. In: Bookman (Ed.). **Química Supramolecular**. POA; Jean-Marie Lehn & Philip Ball, 2004, p.241-244; Malcom Chistolm.

20 ARAKI, K.; Toma, H.E. Química de sistemas Supramoleculares Constituídos por Porfirinas e Complexos Metálicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, nº ^a, p. 962-975, 2002.

21 TOMA, S.H. et al. { *trans*-1,4-Bis[(4-pyridyl) ethenyl]benzene}(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) Complexoes and Their Supramolecular Assemblies with β -Cyclodextrin. **Inorganic Chemistry**. v. 43, p. 3521-3527, 2004.

22 BARIGELLETI, F. et al. Luminescence properties of rigid, rod-like, dichromophoric species. Dinuclear Ru-Os terpyridine-type complexes with 2,4nm metal – to-metal distance. **New J. Chem**. v.19, p. 793-798, 1995.

23 SAUVAGE, J.P et al. Ruthenium(II) and Osmium(II) bis(terpyridine) complexes in covalently-linked multicomponent systems : synthesis, electrochemical behavior, absorption spectra, and photochemical and photophysical properties. **Chem.Rev.** v. 94, p. 993-1019, 1994.

24 XU, H. et al. Síntesis and studies on single cristal structure of [Ni(3,5-PDC).H₂O](3,5-PDC=3,5-pyridinedicarboxylic acid). **Journal of Molecular Structure**. Republic of China, v. 606, p. 117-122, 2002.

25 DAVIS, H. et al. Crystal structure and characterization of [co(saccharunato)₂(II)(H₂O)₂]_n solvate: a new microporous coordination polymer generated from 1,4-bis(3-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene(II) and [Co(saccharinato)₂.4H₂O].2H₂O. **Journal of crystallography**, v. 34, n. 5, May, 2004.

26 LEHN, J.-M. et al. Self-assembly and characterization of grid-type koper (I), silver(I), and zinc(II) complexes. **European journal of inorganic chemistry**. v. 2005, p. 4168-4173, 2005.

27 LEHN, J.-M. Supramolecular chemistry: concepts and perspectives, vch: New York. **Angew. Chem.**, 1995.

28 FUJITA, M. et al. Preparation of a macrocyclic polynuclear complex [(en) Pd(4,4'-BPY)₄(NO₃)₈, which recognizes an organic molecule in aqueous media. **Journal Chemistry Soc**. v. 112, p. 5645, 1990.

29 FUJITA, M. et al. Macrocyclic polynuclear complexes [(en)M(4,4'-BPY)₄(NO₃)₈ (M=Pd OR Pt) as inorganic cyclophane "their ability for molecular recognition. **Tetrahedron Lett**. v. 32, p. 5589, 1991.

- 30 FUJITA, M. et al. Palladium (II)-directed assembly of macrocyclic dinuclear complexes composed of (en) Pd²⁺ and bis(4-pyridil)-substituted bidentate ligands. remarkable ability for molecular recognition of electron-rich aromatic guests. **Journal Chemistry Soc.** v. 115. p. 1574, 1993.
- 31 FUJITA, M. et al. Self-assembly of a macrocyclic dinuclear Pd(II)- phosphine complex. **Chemistry Soc.** v. 66, p. 1837, 1993.
- 32 FUJITA, M. et al. On the structure of transition metal linked molecular square. **Journal Chemistry Soc. Chem. Commun.** p. 1535, 1996.
- 33 FUJITA, M. et al. Self-assembly of macrocyclic dinuclear complexes from (en) Pd(NO₃)₂ and pyridine-based bidentate ligands. **Inorganic Chemistry Acta.** v. 53, p. 246, 1996.
- 34 FUJITA, M. et al. One-dimensional coordinate polymer involving heptacoordinate cadmium (II) ions. **Journal Chemistry Soc., Chem. Commun.** p. 1977, 1994.
- 35 JUNG, O.-S. et al. Molecular Networks via Coordination Polymerization. Synthesis and Characterization of 2-D Polymeric Cobalt (II) Compounds Containing 3,3' – Dipyridyl Ether Series. **Bull Korean Chem. Soc.** v. 21, n. 1, p. 39-43, 2000.
- 36 LEE, Y.K. & Lee, S.W. Two-dimensional nickel coordination polymers Ni(OBC)(bipyen)].H₂O and [Ni(NDC)(bipyen)H₂O](NDC=2,6-Naphthalenedicarboxylate; OBC=4,4'Oxybis(benzoate); bipyen=*trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene). **Bull korean Chem.Soc.** v. 24, n°7, p. 906-910, 2003.
- 37 LEE, H.K. et al. 2-Dimensional Network Based on 50-Membered Rectangular Grids: Co-OBC-bipyen Coordination Polymer, [Co(OBC)(biipyen)].H₂O (OBC=4,4 – oxybis(benzoate); bipyen=*trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene)). **Korean J. Crystallography.** v.14, n°1, p. 39-43, 2000.
- 38 GONG, Y.-Q. Et al. Syntheses, crystal structures and photoluminescence of two cd (II) coordination polymers derived from a flexible bipyridyl ligand. **Journal of Molecular Structure.** China, v. 705, p. 29-34, 2004
- 39 LU, X.-Q. et al. 3D Coordination polymers with nitrilotriacetic and 4,4'-bipyridyl mixed ligands: structural variation based on dinuclear or tetranuclear subunits assisted by na-o and/or o-h....o interactions. **Inorganic Chemistry.** China, v. 44, p. 4515-4521, 2005.

- 40 HOLMAN, K.T. et al. one-dimensional coordination polymer $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (pyz=pyrazine) with intra- and inter-chain H-bonds: structure, electronic spectral studies and magnetic properties. **Polyhedron**. v. 24, p. 221-228, 2005.
- 41 HORIKOSHI, R. et al. Coordination polymers from $m(\text{hfac})_2[\text{M}=\text{Cu}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}]$ and 4,4'-dipyridyl disulfide. **Inorganic Chemistry**. v. 40, p. 2430-2433, 2001.
- 42 DONG, Y.-B. et al. New Inorganic/organic Coordination Polymers Generated From Bidentate SCHIFF-Base Ligands. **Inorganic Chemistry**. v. 39, p. 4927-4935, 2000.
- 43 KELLER, S.W. & Lopez, S.A. Two-Dimensional Geomimetic Coordination Polymer Containing Pentagonal Cavities. **J. Am. Chem. Soc.** v. 121, p. 6306-6307, 1999.
- 44 LI, X.-J. et al. Three interpenetrated frameworks constructed by long flexible N,N'-bipyridyl and dicarboxylate ligands. **Polyhedron**. v. 24, p. 2955-2962, 2005.
- 45 CORRÊA, J.R.A. et al. Síntese e caracterização de polímeros de coordenação de cobre (II) contendo ligantes nitrogenados lineares. Sociedade Brasileira de Química (SBQ)- 29ª reunião anual.
- 46 Wang, Y.-b. et al. New lanthanide coordination polymers of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid and 4,4'-bipyridine with 1D channels. **Journal of Molecular Structure**. v. 737, p. 165-172, 2005.
- 47 RUSSO, M.V.; Furlani, A. And Cuccu, M. Synthesis and characterization of poly (ethynyltrimethylsilane) containing Pd(II) coordination sites. **Polymer**. v. 37, p. 1715, 1996.
- 48 ADACHI, K. et al. crystal structure and magnetic properties of novel coordination polymers with rectangular lattice constructed from pyrazine. **Polyhedron**. v. 20, p. 1411-1415, 2001.
- 49 CHOUDHURY, C.R. et al. A pyrazine-Bridged Ni(II) Coordination Polymer. **Z. Naturforsch** 57b. p. 1191-1194, 2002.
- 50 TONG, M.-L.; Chen, H.-J. and Chen, X.-M. Molecular ladders with multiple interpenetration of the lateral arms into the square of adjacent ladders observed for $[\text{M}_2(4,4'\text{-BPY})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PHBA})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M=Cu²⁺ or Co²⁺; 4,4'-bpy=4,4'-bipyridine; phba=4-hydroxybenzoate). **Inorganic Chemistry**. v. 39, p. 2235-2238, 2000.

51 Suen, M.-C. Et al. Syntheses and structural characterization of transition metal (II) coordination polymers containing 4,4' –dipyridyldisulfide. **Polyhedron**. v. 24, n. 18, p. 2913-2920, 2005.

52 PAZ, F.A.A.& Klinowski, J. Two and three-dimensional cadmium-organic frameworks with trimesic acid and 4,4'-trimethylenedipyridine. **Inorganic Chemistry**. v. 43, n. 13, p. 3882-3893, 2004.

53 HUH, H. S et al. One-dimensional copper coordination polymer: preparation and structure of bis (1,3,5-benzenetricarboxylato)(4,4'-bipyridine) copper (II). **Bull.Korean.Chem.Soc**. v. 23, n. 4, p. 619, 2002.

54 LI, F. Et al. Design and syntheses of 1D and 2D coordination polymers resulting from flexible building blocks. **Journal of Molecular Structure**. v. 782, p. 120-125, 2005.

55 HAN, L. Et al. Hierarchical assembly of a novel luminescent silver coordination framework with 4-(4-pyridylthiomethyl) benzoic acid. **Journal of Molecular Structure**. v. 737, p. 55-59, 2005.

56 HU, H.-L. et al. Synthesis and structures of two new copper (II) coordination polymers with pyridyl ligands. **Polyhedron**. v. 24, p. 1497-1502, 2005.

57 ZHANG, C.-D. Et al. A new two-fold interpenetrated three-dimensional compound based on metal-organic coordination polymers and { V₄O₁₂ } clusters: [Cu(bipy)]₄V₄O₁₂·2 H₂O (bipy=4,4' – bipyridine). **Journal of Molecular Structure**. v. 753, p. 40-44, 2005.

58 HAYAMI, S. et al. 1-D Cobalt (II) spin transition compound with strong interchain interaction: [Co(pyterpy)Cl₂].X. **Inorganic Chemistry**. v. 43, p. 4124, 2004.

59 GROY, T.L. et al. Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids. **Acc. Chemistry. Res.** v. 31, p. 474-484, 1998.

60 DUNITZ, J.D. São as estruturas de cristal previsíveis?. **Chem Commun (Camb)**, v. 545, 2003.

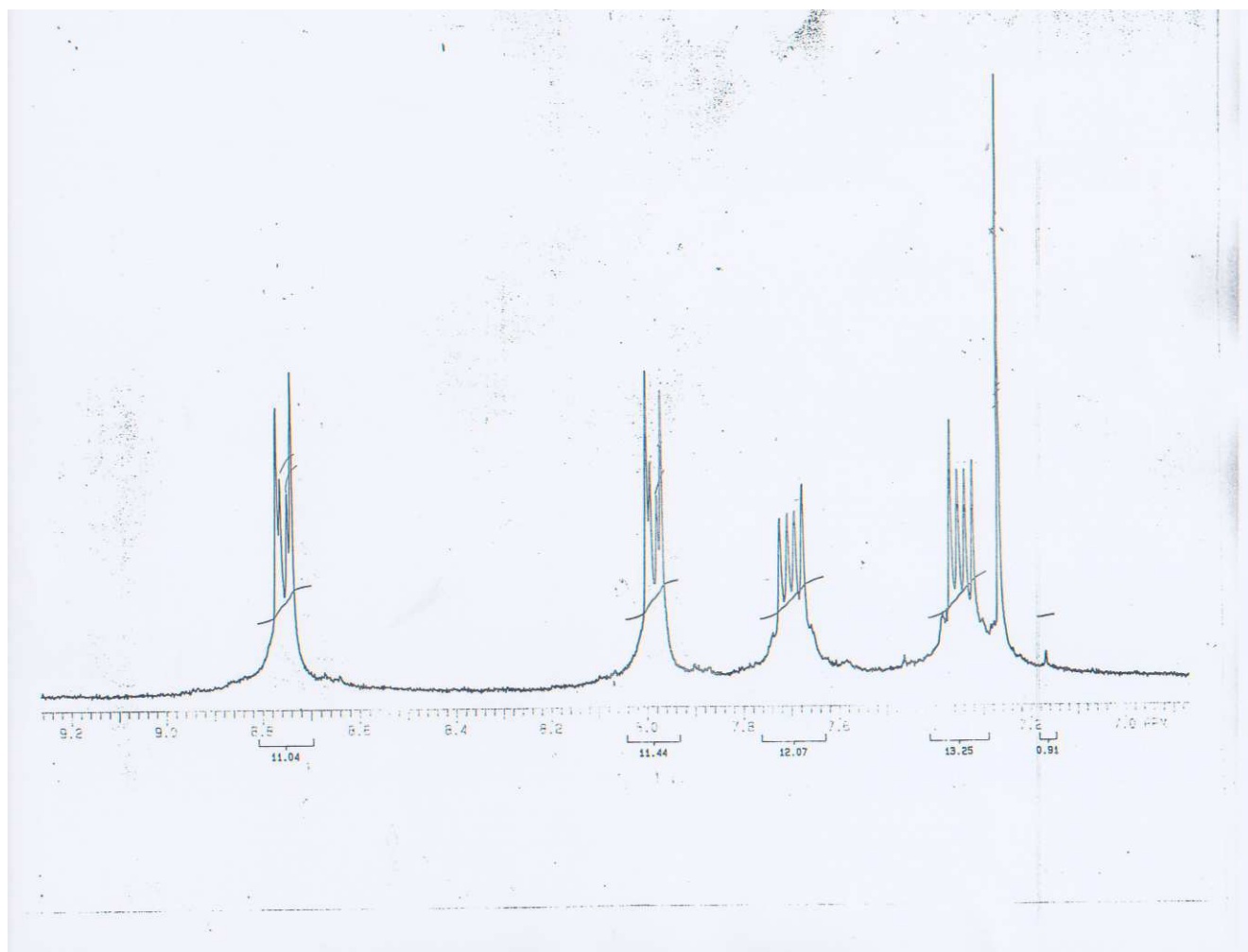
61 BRAGA, D. & Grepioni, F. Crystal engineering and organometallic architecture. **Chem Rev.**, v. 98, p. 1375, 1999.

ANEXOS

Anexo A1: Dados da determinação da estrutura cristalina/molecular do composto L1.

Fórmula Empírica	$C_{12}H_9N_3 \cdot 3H_2O$
Fórmula Molecular	249.27
Temperatura	100(2) K
Comprimento de Onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2(1)/c
Dimensões da Célula Unitária	a = 7.309(6) Å $\alpha = 90^\circ$
	b = 9.208(7) Å $\beta = 95.00(4)^\circ$
	c = 18.465(13) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1238.1(16) Å ³
Z	4
Densidade Calculada	1.337 Mg/m ³
Coeficiente de Absorção	0.098 mm ⁻¹
F(000)	528
Tamanho do Cristal	0.32 x 0.15 x 0.04 mm ³
Faixa Theta para Coleta de Dados	3.41 to 28.55°
Região de Varredura	-9 ≤ h ≤ 5, -12 ≤ k ≤ 12, -24 ≤ l ≤ 23
Número de Reflexões Coletadas	11963
Número de Reflexões Independentes	3109 [R(int) = 0.1179]
Correção de absorção	Semi-empíricos de equivalentes
Máx. e Mín. de Transmissão	1 and 0.4986
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Dados/Parâmetros Refinados	3109 / 7 / 191
Goodness-of-fit on F ²	0.78
Índice de Discordância Final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.051, wR2 = 0.1096
Largest diff. peak and hole	0.304 and -0.256 e.Å ⁻³

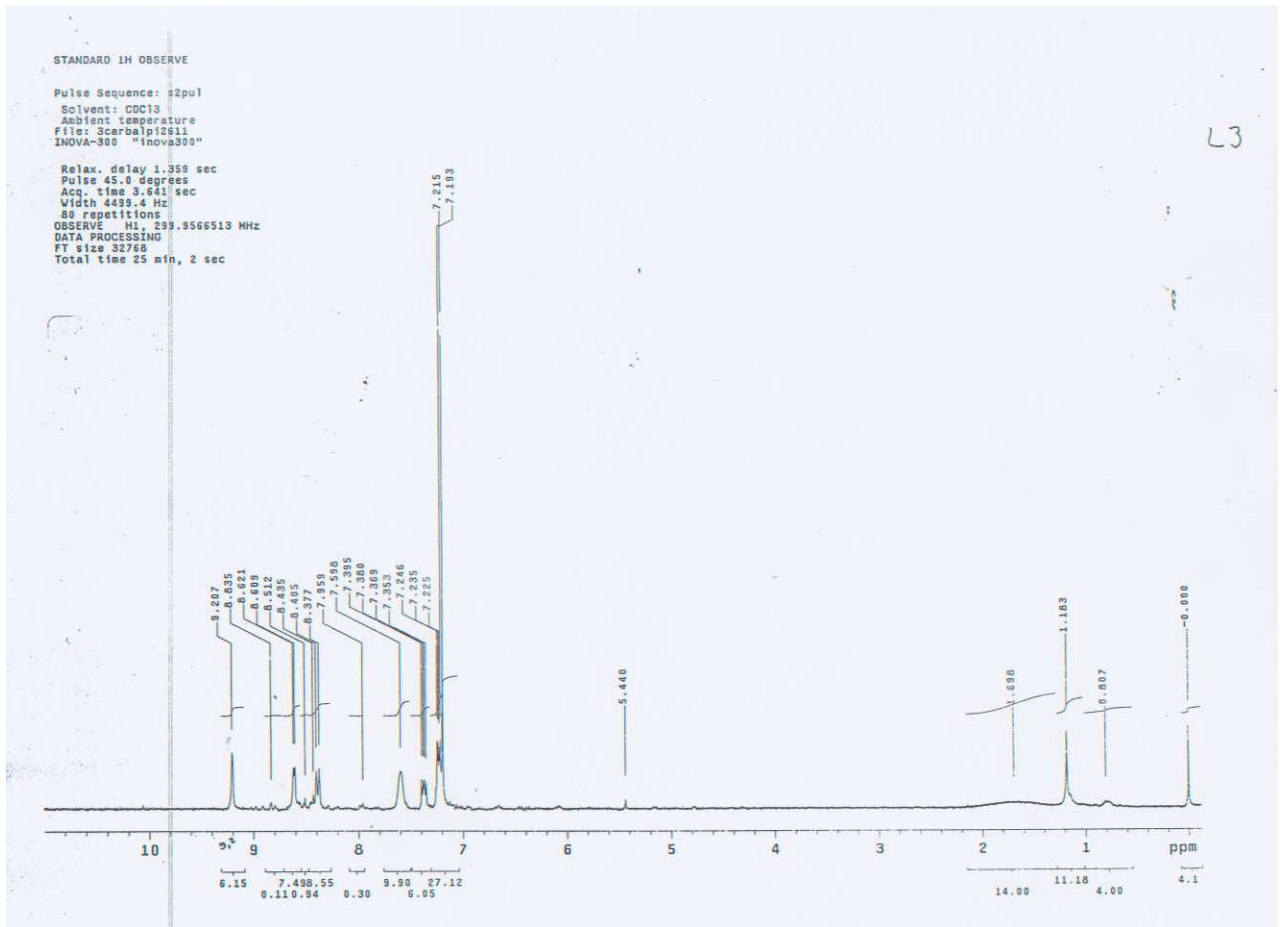
Anexo A2: RMN do Ligante 1



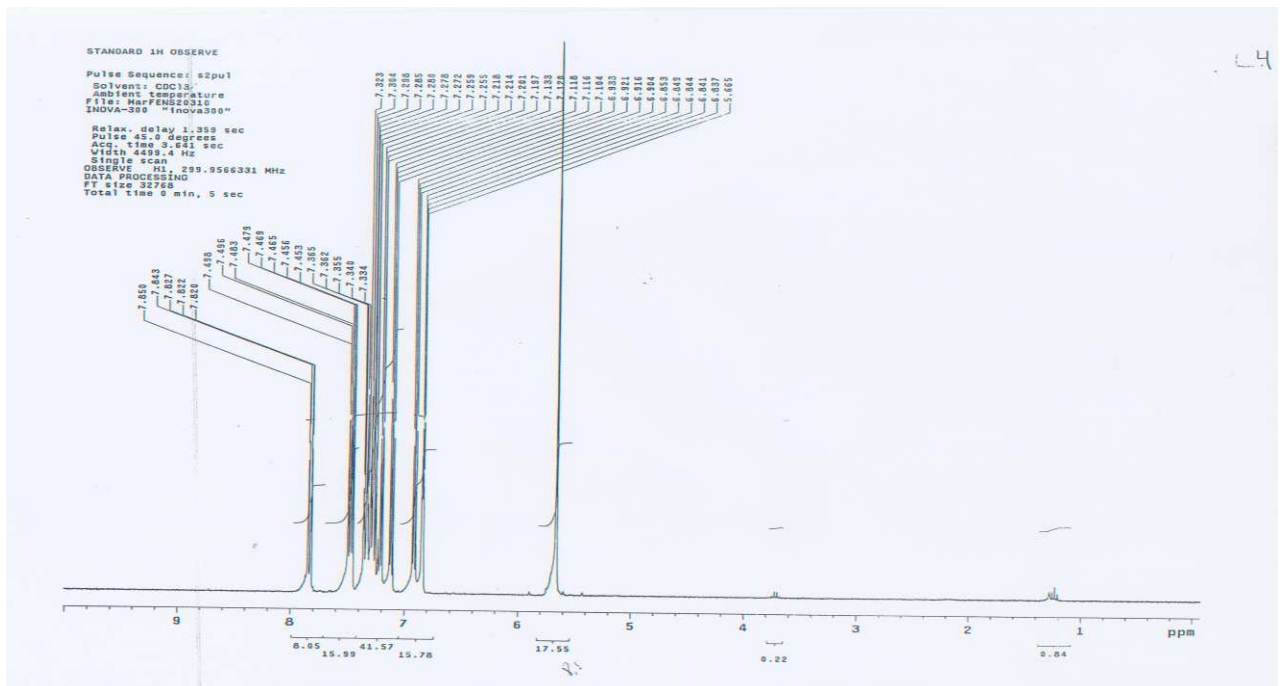
Anexo A3: Dados da determinação da estrutura cristalina/molecular do composto L2.

Fórmula Empírica	C ₂₀ H ₁₈ N ₄
Fórmula Molecular	314.38
Temperatura	291(2) K
Comprimento de Onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2(1)/c
Dimensões da Célula Unitária	a = 6.4044(2) Å α = 90°
	b = 24.4249(8) Å β = 100.855 (2)°
	c = 11.0513(3) Å γ = 90°
Volume	1697.79(9) Å ³
Z	4
Densidade Calculada	1.23 Mg/m ³
Coeficiente de Absorção	0.075 mm ⁻¹
F(000)	664
Tamanho do Cristal	0.36 x 0.34 x 0.32 mm ³
Faixa Theta para Coleta de Dados	2.51 to 30.06°
Região de Varredura	-9<=h<=9, -34<=k<=25, -15<=l<=15
Número de Reflexões Coletadas	19592
Número de Reflexões Independentes	4964 [R(int) = 0.0331]
Correção de absorção	Semi-empíricos de equivalentes
Máx. e Mín. de Transmissão	1 and 0.8749
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Dados/Parâmetros Refinados	4964 / 0 / 223
Goodness-of-fit on F ²	0.955
Índice de Discordância Final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1414
Largest diff. peak and hole	0.244 and -0.17 e.Å ⁻³

ANEXO A4: RMN do Ligante L3



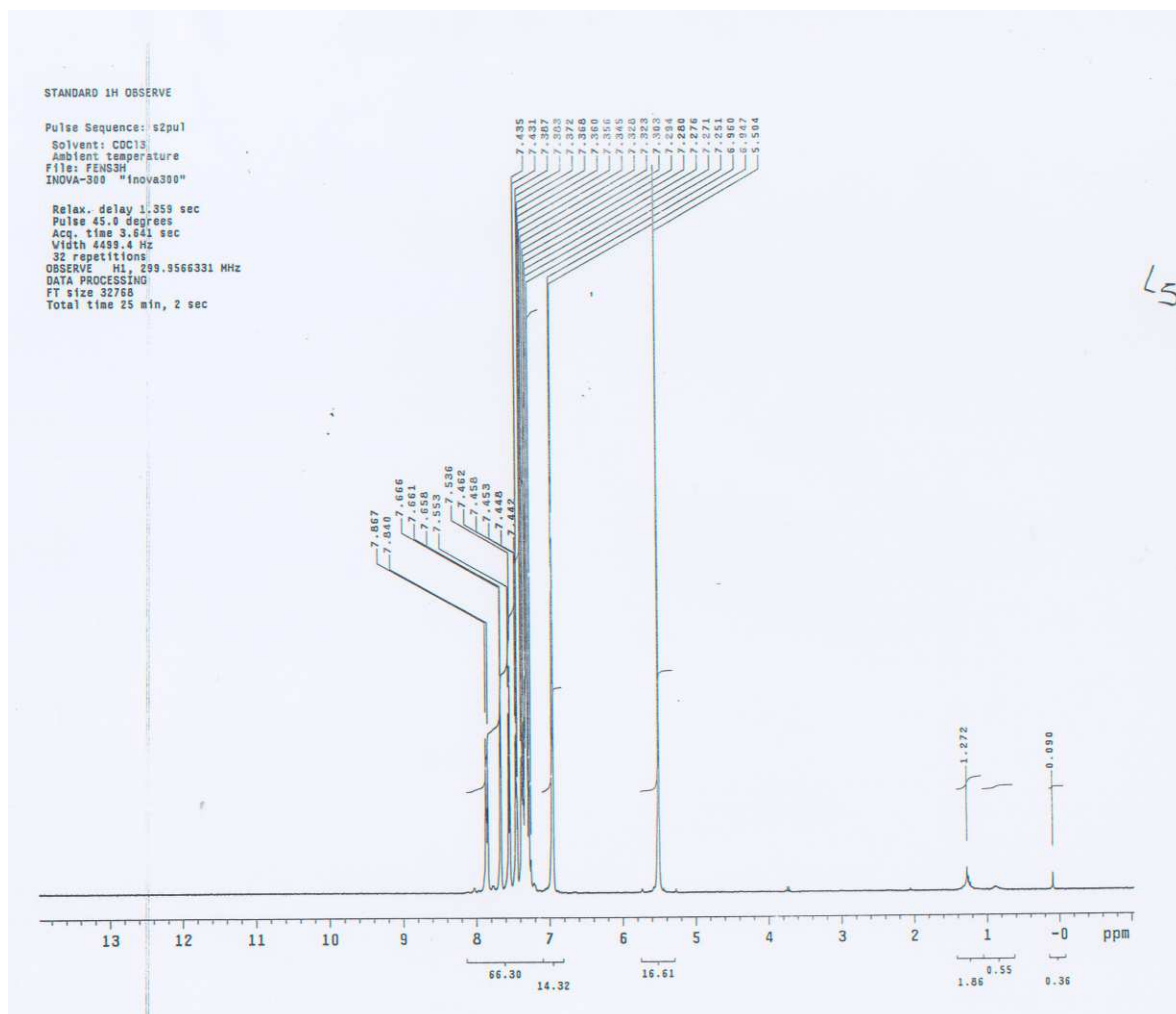
ANEXO A5: RMN do Ligante 4



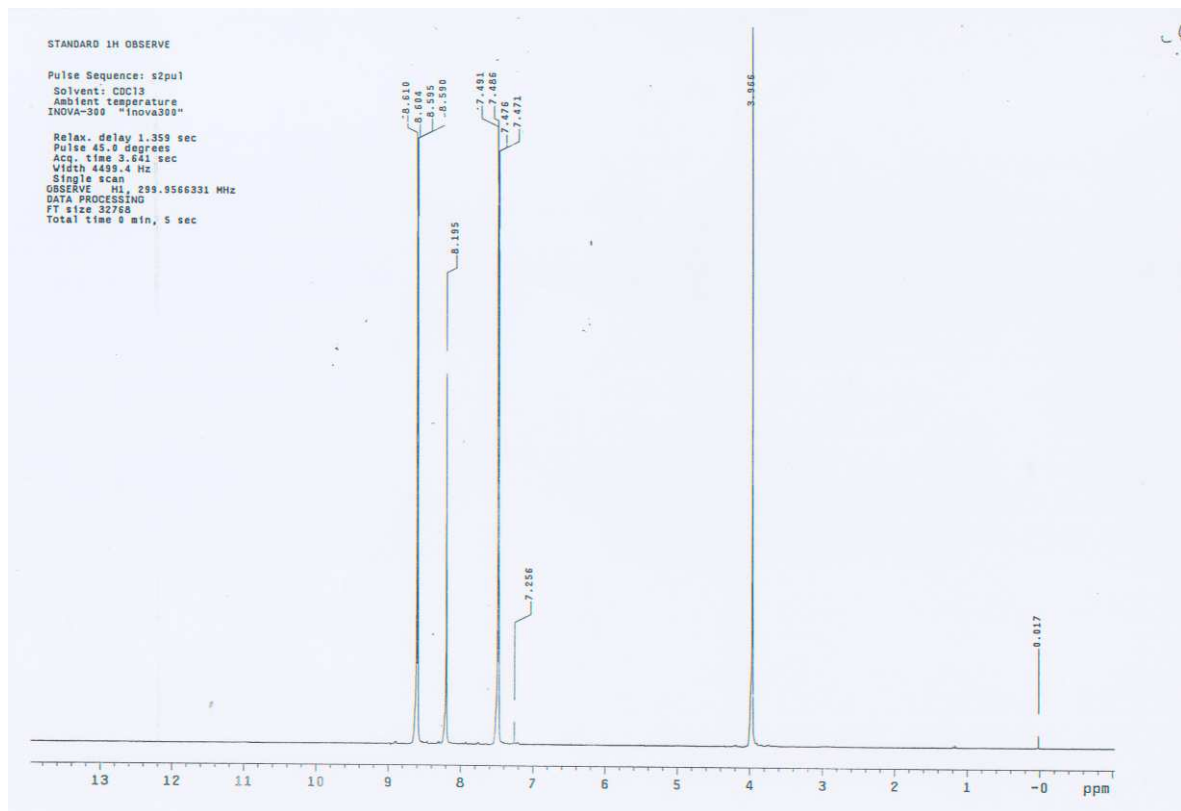
Anexo A6: Dados da determinação da estrutura cristalina/molecular do composto L4.

Fórmula Empírica	$C_{16}H_{12}N_2S_2$
Fórmula Molecular	296.40
Temperatura	294(2) K
Comprimento de Onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2(1)/n
Dimensões da Célula Unitária	a = 8.9559(5) Å $\alpha = 90^\circ$
	b = 9.1477(5) Å $\beta = 93.703(3)^\circ$
	c = 17.4443(8) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1426.16(13) Å ³
Z	4
Densidade Calculada	1.380 Mg/m ³
Coeficiente de Absorção	0.363 mm ⁻¹
F(000)	616
Tamanho do Cristal	0.55 x 0.45 x 0.35 mm ³
Faixa Theta para Coleta de Dados	2.34 to 30.14°
Região de Varredura	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -24 ≤ l ≤ 19
Número de Reflexões Coletadas	23624
Número de Reflexões Independentes	4202 [R(int) = 0.0384]
Correção de absorção	Semi-empíricos de equivalentes
Máx. e Mín. de Transmissão	1 and 0.914408
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Dados/Parâmetros Refinados	4202 / 0 / 181
Goodness-of-fit on F ²	1.092
Índice de Discordância Final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0576, wR2 = 0.1803
Largest diff. peak and hole	0.676 and -0.403 e.Å ⁻³

Anexo A7: RMN do Ligante 5



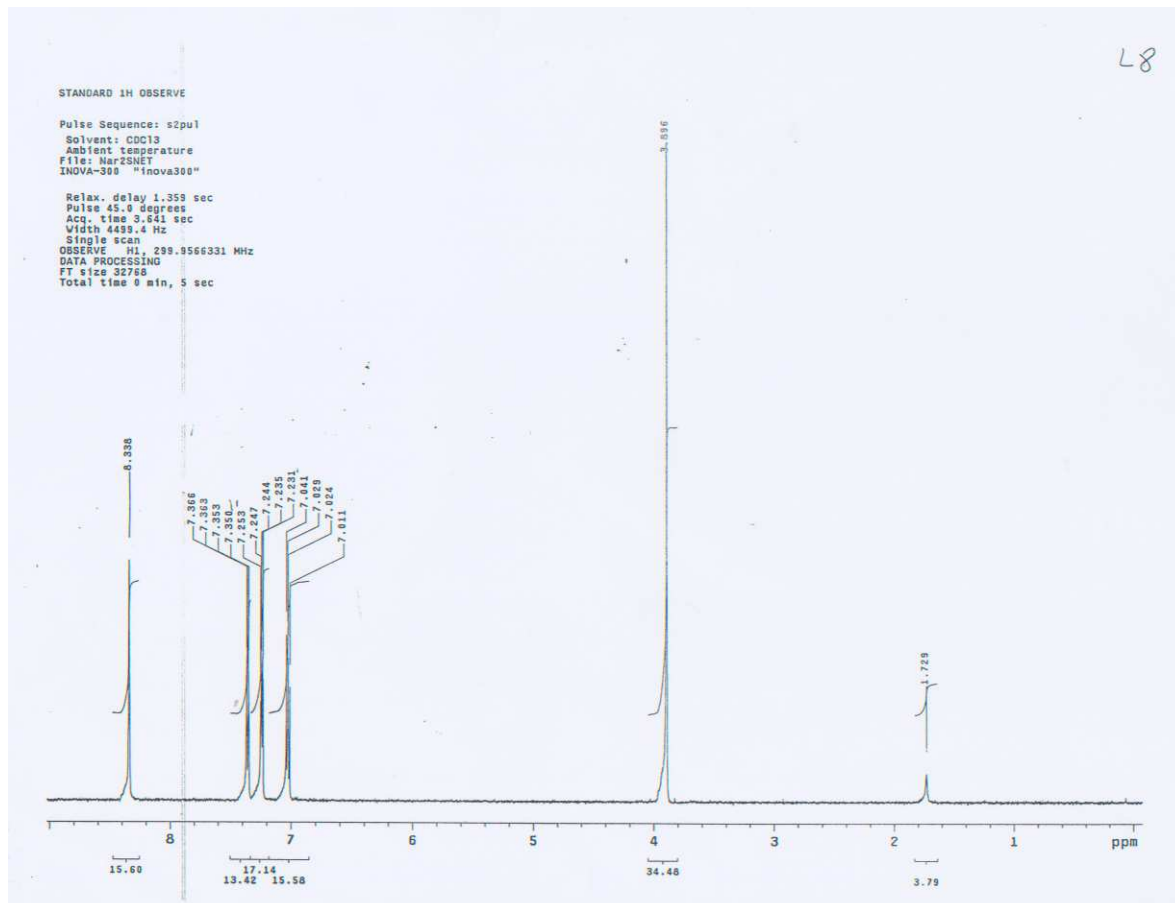
ANEXO A8: RMN do Ligante 6



Anexo A9: Dados da determinação da estrutura cristalina/molecular do composto L6.

Fórmula Empírica	$C_{14}H_{14}N_4$
Fórmula Molecular	238.29
Temperatura	292 (2) K
Comprimento de Onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	triclínico
Grupo Espacial	P1
Dimensões da Célula Unitária	$a = 6.0322(3)$ Å $\alpha = 101.308^\circ$.
	$b = 7.1833(4)$ Å $\beta = 99.374(4)^\circ$.
	$c = 7.8388(4)$ Å $\gamma = 106.082^\circ$.
Volume	$311.42(3)$ Å ³
Z	1
Densidade Calculada	1.271 Mg/m ³
Coeficiente de Absorção	0.08 mm ⁻¹
F(000)	126
Tamanho do Cristal	$0.51 \times 0.3 \times 0.24$ mm ³
Faixa Theta para Coleta de Dados	3.92 to 33.19°
Região de Varredura	$-9 \leq h \leq 9$, $-11 \leq k \leq 11$, $-12 \leq l \leq 12$
Número de Reflexões Coletadas	9927
Número de Reflexões Independentes	2336 [R(int) = 0.023]
Correção de absorção	Semi-empíricos de equivalentes
Máx. e Mín. de Transmissão	1 and 0.58902
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Dados/Parâmetros Refinados	2336 / 0 / 83
Goodness-of-fit on F ²	1.041
Índice de Discordância Final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1367
Largest diff. peak and hole	0.279 and -0.173 e.Å ⁻³

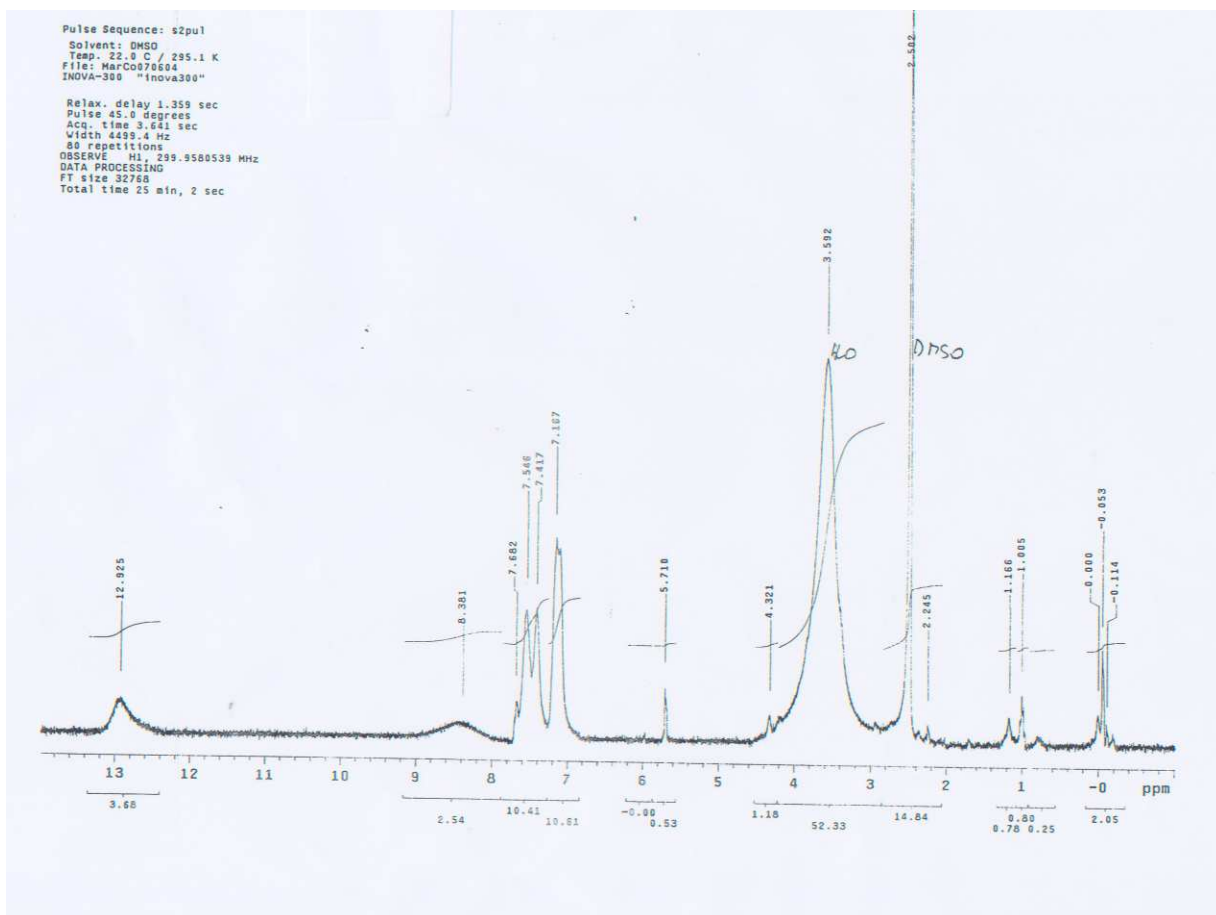
ANEXO A10: RMN do Ligante 8



Anexo A11: Dados da determinação da estrutura cristalina/molecular do composto L8.

Fórmula Empírica	$C_{12}H_{12}N_2S_2$
Fórmula Molecular	248.36
Temperatura	292 (2) K
Comprimento de Onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2(1)
Dimensões da Célula Unitária	a = 6.4951(4) Å $\alpha = 90^\circ$
	b = 7.4225(4) Å $\beta = 101.497(4)^\circ$
	c = 13.1267(7) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	620.14(6) Å ³
Z	2
Densidade Calculada	1.33 Mg/m ³
Coeficiente de Absorção	0.403 mm ⁻¹
F(000)	260
Tamanho do Cristal	0.6 x 0.42 x 0.09 mm ³
Faixa Theta para Coleta de Dados	1.58 to 30.13°
Região de Varredura	-9<=h<=9, -10<=k<=10, -18<=l<=18
Número de Reflexões Coletadas	9793
Número de Reflexões Independentes	3652 [R(int) = 0.0364]
Correção de absorção	Semi-empíricos de equivalentes
Máx. e Mín. de Transmissão	1 and 0.8458
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Dados/Parâmetros Refinados	3658 / 1 / 146
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Índice de Discordância Final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0468, wR2 = 0.1176
Largest diff. peak and hole	0.338 and -0.163 e.Å ⁻³

ANEXO A12: RMN do Polímero de Coordenação de Cobalto



ANEXO A13: RMN Polímero de Coordenação de Níquel

