

RAFAEL LILLI FERNANDES

**Síntese e caracterização de estruturas supramoleculares
organizadas a partir de sistemas de paládio(II)/ácidos
dicarboxílicos/ligantes lineares nitrogenados**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina Célia Galvão Frem

Co-Orientador(es): Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro

Prof. Dr. Adelino Vieira de Godoy Netto

Araraquara

2008

AGRADECIMENTOS

A Deus, por conceder-me a vida e por nortear o meu caminho.

Aos meus pais, Mário e Maria, pelo amor e incentivo incondicionais. Obrigado por toda formação, educação e caráter transmitidos. Nada disso seria possível sem vocês.

Ao meu irmão Ricardo por tudo aquilo que já passamos juntos. Você é, com certeza, o meu melhor amigo.

À minha namorada Priscila pelo carinho, compreensão e por estar sempre ao meu lado.

A toda minha família por estar ao meu lado durante os momentos bons e ruins. Obrigado pelo carinho e pelos momentos de descontração.

À minha orientadora, Prof^ª. Regina Célia Galvão Frem, pela orientação séria e competente. Obrigado por me aceitar como aluno, mesmo sem saber nada a meu respeito.

Aos meus co-orientadores, Prof. Adelino Viera de Godoy Netto e Prof. Antônio Eduardo Mauro, pela amizade, incentivo e indispensáveis conselhos. Além dos memoráveis “clássicos” de futebol disputados nas sextas-feiras.

Aos Professores Luiz Antonio Andrade de Oliveira e Vânia Martins Nogueira pela amizade e conversas animadas nos corredores do departamento.

A todos os amigos do laboratório de Organometálicos: Adriana, Adriano, Alessandra, Alexandre, Amadeu, Antônio, Carol, Francisco, Gislaine, Iolanda,

Irene, João Régis, Juliana, Katinha, Larissa, Meneah, Nathália, Natália, Patrícia, Pedro, Rodrigo, Silmar, Talita, Thayler, Thiago e Tiago, pelo convívio, colaboração e pelos momentos de descontração.

A todos os funcionários do Instituto de Química, pelo suporte e auxílio.

Ao São Paulo Futebol Clube por só me dar alegrias.

À CNPq pela bolsa concedida.

Moon river, wider than a mile,

Rio da Lua, mais largo do que uma milha,

I'm crossing you in style, someday.

Eu atravessarei você com elegância, algum dia.

Oh, you dream maker, you heart breaker,

Oh, fabricante de sonhos, você partiu meu coração,

Wherever you're goin, I'm goin your way.

Onde quer que você esteja indo, eu estarei seguindo seu caminho.

Two drifters, off to see the world,

Indo à sua deriva, poderei ver o mundo,

There's such a lot of world to see.

Há uma grande quantidade de mundo para se ver.

We're after the same rainbows end,

Nós procuraremos a extremidade do arco-íris,

Waiting round the bend,

Navegando através de suas curvas,

My huckleberry friend,

Meu amigo Huckleberry,

Moon river, and me.

Rio da Lua e eu.

(Frank Sinatra)

"A vingança nunca é plena, mata a alma e envenena"

(Seo Madruga)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. A Química Supramolecular	1
1.2. A Química Endo-supramolecular (Hóspede-Hospedeiro)	4
1.3. A Química de Coordenação do Paládio (II)	9
1.4. Ligantes exo-bidentados.....	10
1.5. Dicarboxilatos	12
1.6. Espécies supramoleculares de Pd(II) contendo ligantes lineares nitrogenados e ânions dicarboxilatos	14
1.7. Considerações sobre Espectroscopia Vibracional no IV dos grupos oxalato e fumarato	14
1.7.1. Investigação espectroscópica da coordenação do grupo oxalato.....	14
1.7.2. Investigação espectroscópica da coordenação do grupo fumarato.....	16
2. OBJETIVOS	18
3. METODOLOGIA.....	19
3.1. Reagentes e Solventes.....	19
3.2. Síntese do precursor $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$	19
3.3. Síntese dos Novos Compostos.....	20
3.4. Caracterização dos Compostos.....	22
3.4.1. Medida de Intervalos de Fusão	22
3.4.2. Análise Elementar	22
3.4.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	23
3.4.4. Espectroscopia Eletrônica na Região do UV-Vis.....	23
3.4.5. Espectroscopia de reflectância difusa	25
3.4.6. Espectroscopia de Emissão Eletrônica	36
3.4.7. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (^{13}C NMR).....	23
3.4.8. Análise Térmica (TG)	24
3.4.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	24
3.4.10. Experimentos de Adsorção de Nitrogênio - ASAP.....	24

3.4.11. Porosimetria de mercúrio	25
3.4.12. Difractometria de Raios-X – Método do Pó	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
4.1. <i>Composto de Partida: [PdCl₂(CH₃CN)₂]</i>	25
4.2. <i>Análise dos compostos obtidos</i>	28
4.2.1. Compostos contendo o grupo oxalato: [Pd(μ-ox)(ox)(4,4'-bipy)] (1); [Pd(μ-ox)(ox)(bpe)] (2) e [Pd(μ-ox)(ox)(pz)] (3)	28
4.2.2. Compostos contendo o grupo fumarato: [Pd(μ-fum)(μ-4,4'- bipy)] _n .2nH ₂ O (4); [Pd(μ-fum)(μ-bpe)] _n .nH ₂ O (5) e [Pd(μ-fum)(μ-pz)] _n .3nH ₂ O (6) .	52
4.2.3. Tentativas de obtenção de monocristais	67
5. CONCLUSÃO.....	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Troca iônica de ClO_4^- por PF_6^- na estrutura do $[\text{Ni}_2(\text{bipy})_{2,5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2] \cdot 1,5(\text{bipy}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9].	2
Figura 2. Supramolécula auto-montada de Maverick [10].	2
Figura 3. Auto-organização macrocíclica; metal = Pd, ligante polidentado = ligante baseado no núcleo piridínico (4,4'-bipiridina) [11].	3
Figura 4. Preparação do metalociclofano $[\text{Pd}(\text{en})(4,4'\text{-bpy})]_4(\text{NO}_3)_8$ [12].	4
Figura 5. (a) Representação ORTEP do monômero $[\text{Cu}(\text{trf})(\text{bipy})]$; (b) empacotamento cristalino do polímero de coordenação mostrando a oclusão de moléculas de ácido tereftálico [19].	5
Figura 6. (a) Redes poliméricas quadradas formadas por $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2\}_n$; (b) vista da unidade quadrada do composto $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2)_2\}_n$. [20].	6
Figura 7. Redes poliméricas quadriculares formadas por $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{pyz})_2]_n$ (a) e $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]_n$ (b) [21].	7
Figura 8. Representação esquemática de uma rede bidimensional com distribuição regular de poros [22].	7
Figura 9. Topologia do polímero $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]_n$ (BDC=1,4-dicarboxilatobenzeno) [23].	8
Figura 10. Estrutura proposta para o polímero de coordenação $[\text{Pd}_3(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-Pz})_5]_n$ [28].	10
Figura 11. Auto-montagem dos <i>building blocks</i> $[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{HdmPz})_2]$ [29].	10
Figura 12. Ligantes orgânicos rígidos empregados como espaçadores lineares na construção de espécies inorgânicas supramoleculares: pz (a); 4,4'-bipy (b); bpe (c).	11
Figura 13. Estrutura supramolecular do $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ [36].	11
Figura 14. Estrutura cristalina do poli[diaquo(μ_2 -esquarato- O, O')(μ_2 -4,4'-bipiridina- N, N')manganês(II)] trihidratado: (a) amostra na qual a água foi removida completamente; (b) após armazenagem da amostra em atmosfera saturada de ar [38].	12

Figura 15. Alguns modos de coordenação dos ânions dicarboxilatos [39].	13
Figura 16. Modos característicos de coordenação do grupo oxalato: (a) quelante-bidentado; quelante terminal (b).	16
Figura 17. Modos de coordenação do grupo fumarato no composto [Ce ₂ (fum) ₃ (H ₂ fum)(H ₂ O) ₂] [62].	18
Figura 18. Espectro de absorção na região do IV do [PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂].	26
Figura 19. Espectro de RMN de ¹ H, em CDCl ₃ , do composto [PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂].	27
Figura 20. Estrutura do [PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂].	28
Figura 21. Espectros vibracionais na região do infravermelho de 1-3 .	29
Figura 22. Espectro eletrônico do precursor [PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂].	32
Figura 23. Espectros eletrônicos de 4,4'-bipy, bpe e pz.	33
Figura 24. Espectros eletrônicos dos dicarboxilatos oxalato e fumarato.	34
Figura 25. Espectros de reflectância difusa dos compostos 1-3 .	35
Figura 26. Espectro de RMN de ¹³ C para o composto 1 .	38
Figura 27. Espectro de RMN de ¹³ C para o composto 2 .	38
Figura 28. Curvas TG para os complexos 1-3 (atmosfera dinâmica de ar sintético, 100mL.min ⁻¹ , razão de aquecimento de 20°C.min ⁻¹).	39
Figura 29. Curvas DSC para os complexos 1-3 obtidas sob atmosfera de nitrogênio (100mL.min ⁻¹) e razão de aquecimento de 20°C.min ⁻¹ .	40
Figura 30. Difratoograma de raios-X, método do pó, obtido para o resíduo final da termodecomposição do composto 1 .	43
Figura 31. Micrografias obtidas das superfícies dos compostos 1-3 , com ampliação de 200 vezes.	44
Figura 32. Micrografia obtida da superfície do composto 3 , com ampliação de 5000 vezes.	45
Figura 33. Difratoograma de Raios-X de pó do complexo 1 .	49
Figura 34. Estrutura proposta para os compostos 1-3 .	50
Figura 35. Estrutura da droga antitumoral de Pt(II), oxaliplatina.	51
Figura 36. Estrutura alternativa proposta para os compostos 1-3 .	51
Figura 37. Estrutura alternativa proposta para os compostos 1-3 .	52
Figura 38. Espectros vibracionais na região do IV dos compostos 4-6 .	53

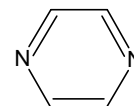
Figura 39. Espectros de reflectância difusa dos compostos 4-6	55
Figura 40. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto 4	57
Figura 41. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto 5	58
Figura 42. Curvas TG para os complexos 4-6 obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	58
Figura 43. Curvas DSC para os complexos 4-6 obtidas sob atmosfera de nitrogênio ($100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	59
Figura 44. Micrografias obtidas para os compostos 4-6 com ampliação de 200 vezes.....	62
Figura 45. Micrografias obtidas das superfícies dos compostos 5 e 6 com ampliação de 5000 vezes, respectivamente.	63
Figura 46. Difratoograma de raios-X para o composto 6	65
Figura 47. Estrutura proposta para os compostos 4-6	66
Figura 48. Representação esquemática da obtenção do composto $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}$	67
Figura 49. Representação esquemática para os experimentos via rota hidrotérmica.	69
Figura 50. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para o sólido obtido no 5º teste.	72

LISTA DE TABELAS

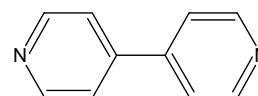
Tabela 1. Freqüências vibracionais (cm^{-1}) do grupo oxalato em alguns complexos de metais de transição.	15
Tabela 2. Freqüências vibracionais (cm^{-1}) do grupo fumarato em alguns complexos de metais de transição.	17
Tabela 3. Lista dos reagentes e solventes utilizados.	19
Tabela 4. Fusão e dados analíticos para os complexos 1-3	29
Tabela 5. Principais modos vibracionais observados nos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos 1-3 e atribuições.	30
Tabela 6. Bandas observadas nos espectros de absorção do precursor, dos ligantes livres e dos complexos 1-3 e transições eletrônicas associadas.	35
Tabela 7. Dados de RMN de ^{13}C para $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(4,4'\text{-bipy})]_n$ (1) e $\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(\text{bpe})]_n$ (2)	37
Tabela 8. Resultados obtidos a partir da termoanálise dos compostos 1-3	41
Tabela 9. Dados da avaliação textural realizada para os compostos 1-3	46
Tabela 10. Dados de porosimetria de Hg para o composto 2	48
Tabela 11. Fusão e dados analíticos para os complexos 4-6	53
Tabela 12. Principais modos vibracionais observados nos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos 4-6 e atribuições.	54
Tabela 13. Bandas observadas nos espectros de reflectância difusa dos complexos 4-6 (nm) e transições eletrônicas associadas.	55
Tabela 14. Dados de RMN de ^{13}C para $[\text{Pd}(\mu\text{-fum})(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (4) e $[\text{Pd}(\mu\text{-fum})(\mu\text{-bpe})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (5).	57
Tabela 15. Resultados obtidos a partir das termoanálises dos compostos 4-6	60
Tabela 16. Dados da avaliação textural dos compostos 5 e 6	64

ABREVIÇÕES E FÓRMULAS ESTRUTURAIS

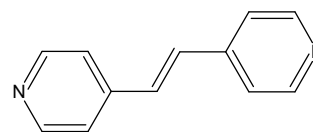
- pirazina (pz)



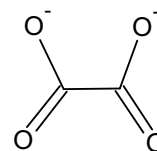
- 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy)



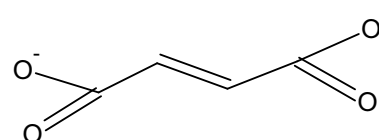
- *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno (bpe)



- oxalato (ox).....



- fumarato (fum)



CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Nome: Rafael Lilli Fernandes
Endereço: Rua Diadema, 263.
Parque Flamingo – CEP: 15803-175
Telefone: (17) 3523-4856
(17) 9707-9321

Formação Acadêmica/Titulação

- 2006** Mestrado em Química Inorgânica junto ao Instituto de Química de Araraquara. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Construção de estruturas supramoleculares organizadas a partir de sistemas paládio(II)/ácidos dicarboxílicos/ligantes lineares nitrogenados
Orientadora: Regina Célia Galvão Frem
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)
- 2002 - 2005** Graduação em Bacharelado em Química.
Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, São Carlos, Brasil

Formação complementar

- 2005 - 2005** Curso de curta duração em Ressonância Magnética Nuclear 1D Experimental.
Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, São Carlos, Brasil

- 2006 - 2006** Curso de curta duração em Ensinando Química a partir da Tecnologia.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2006 - 2006** Curso de curta duração em Meio Ambiente e Biocombustíveis.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2007 - 2007** Extensão universitária em Estágio de Docência.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2007 - 2007** Curso de curta duração em Estratégias para Amostragem e Análises de Água.
30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil

Produção em C, T & A

Produção bibliográfica

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (resumo)

1. SILVA, P. B., FERNANDES, R. L., NEVES, T. P. C., NETTO, A. V. G., Mauro, A. E., FREM, R. C. G. Síntese, Caracterização e Investigação da Atividade Antimicrobiana do Complexo $[CuSO_4(INH)]_n$ In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ., 2007, Águas de Lindóia. **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ.**, 2007.

2. FERNANDES, R. L., Mauro, A. E., FREM, R. C. G., NETTO, A. V. G., SILVA, P. B., NEVES, T. P. C. Síntese e Caracterização de Compostos de Coordenação de Paládio(II) Contendo Ligantes Lineares Nitrogenados e Oxalato In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ., 2007, Águas de Lindóia. **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2007.

3. NEVES, T. P. C., SILVA, P. B., FERNANDES, R. L., NETTO, A. V. G., Mauro, A. E., FREM, R. C. G., Oliveira, L. A. A. Síntese e Caracterização de Compostos de Coordenação de Rutênio(II) Contendo Ligantes Pirazólicos In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ., 2007, Águas de Lindóia. **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ.** , 2007.

4. FERNANDES, R. L., TAKAHASHI, P. M., FREM, R. C. G., NETTO, A. V. G., MAURO, A. E., MATOS, J. R. Synthesis, spectral and thermal studies on oxalate and fumarate-bridged palladium(ii) coordination polymers. (a ser submetido)

RESUMO

Este trabalho contempla a preparação e a caracterização estrutural, térmica e morfológica de novas espécies de paládio (II), discretas e multidimensionais, usando o complexo $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ como material de partida. Visando obter sólidos de coordenação porosos, foram utilizados como ligantes os espaçadores lineares nitrogenados 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy), *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno (bpe) e pirazina (pz), além dos grupos dicarboxilatos oxalato e fumarato. Foram obtidas duas séries de compostos, $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(\text{L})]_n$ (**1-3**) e $[\text{Pd}(\mu\text{-fum})(\mu\text{-L})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**4-6**) (ox = oxalato; fum = fumarato; L = 4,4'-bipy, bpe, pz). As hipóteses estruturais mais prováveis para essas metalosupramoléculas envolvem a formação de espécies octanucleares contendo cavidades quadradas e grades 2D retangulares, respectivamente.

Curvas TG/DSC permitiram o estabelecimento da ordem de estabilidade térmica e a confirmação das estequiometrias propostas para os compostos obtidos.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu averiguar as características morfológicas das partículas dos compostos, bem como inferir a presença de poros nos mesmos. Foram realizados, então, ensaios de adsorção de nitrogênio e de porosimetria de mercúrio, onde pode ser observado que as dimensões das cavidades ou canais formados nas estruturas das supramoléculas podem ser manipuladas pela escolha adequada do tamanho ou funcionalidade do espaçador.

Palavras-chave: paládio(II), espaçadores lineares nitrogenados, dicarboxilatos, sólidos de coordenação porosos, química supramolecular.

ABSTRACT

This work deals with the synthesis and structural, thermal and morphological characterization of novel, discrete and multidimensional, palladium(II) species using the complex $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ as starting material. In order to obtain porous coordination solids, the linear N-based spacers, 4,4'-bipyridine (4,4'-bipy), *trans*-1,2-bis(4-pyridil)ethylene (bpe) and pyrazine (pz), as well the dicarboxylate groups, oxalate and fumarate, were utilized as ligands. Two series of compounds were obtained, $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(\text{L})]_n$ (**1-3**) and $[\text{Pd}(\mu\text{-fum})(\mu\text{-L})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**4-6**) (ox = oxalate; fum = fumarate; L = 4,4'-bipy, bpe, pz). The more probable structural hypothesis for these metallosupramolecules includes the formation of octanuclear species containing square cavities and 2D rectangular grids, respectively.

TG/DSC curves allowed the proposition of a thermal stability order and the confirmation of the proposed stoichiometric composition for the obtained compounds.

MEV micrographies permitted to investigate the morphologic characteristics of the particles of the compounds, as well to infer about the presence of the porous in these systems. Mercury porosimetry and nitrogen adsorption experiments were then carried out, in which it was possible to observe that the dimensions of the cavities or canals of the supramolecules can be manipulated by the convenient choice of the size or the functionality of the spacer.

Keywords: palladium(II), linear nitrogenated spacers, dicarboxylates, porous coordination solids, supramolecular chemistry.

1. INTRODUÇÃO

1.1. *A Química Supramolecular*

A química supramolecular é um campo da ciência altamente interdisciplinar envolvendo a química, física, bioquímica, processos biológicos e propriedades mecânicas de sólidos. Definida como a “química além da molécula”, a Química Supramolecular está relacionada a entidades organizadas de alta complexidade, resultante da associação de duas ou mais espécies químicas, moléculas e/ou íons, unidas por ligações metal-ligante e/ou por forças intermoleculares não-covalentes: interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, etc. [1]. A Química Supramolecular tem como sua essência a auto-montagem supramolecular, termo que figura constantemente na literatura e se refere a uma técnica na qual moléculas se auto-arranjam espontaneamente em estruturas organizadas e bem definidas. Os desafios apresentados pela tecnologia atual e aplicações futuras, como dispositivos em nanoescala, catálise e motores moleculares, impulsionam este novo campo de pesquisa [1-8]. Estas espécies são caracterizadas pelo arranjo espacial de seus componentes, sua arquitetura e pela natureza das ligações que unem estes componentes. Tais espécies possuem estruturas bem-definidas, discretas e/ou multidimensionais, propriedades conformacional, termodinâmica e cinética. [1,2].

A química supramolecular utiliza uma abordagem centrada na associação de espécies moleculares, visando a obtenção de compostos que apresentem uma determinada propriedade ou funcionalidade. Nesse sentido, supramoléculas têm sido projetadas com propriedades específicas, tais como reconhecimento molecular e troca iônica (ilustrada na Figura 1). [9].

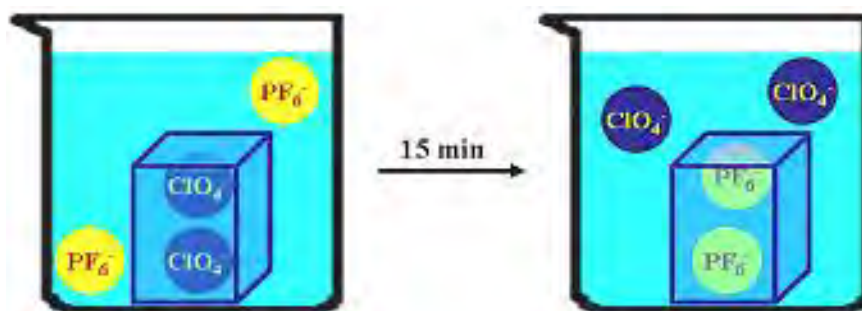


Figura 1. Troca iônica de ClO_4^- por PF_6^- na estrutura do $[\text{Ni}_2(\text{bipy})_{2,5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2] \cdot 1,5(\text{bipy}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9].

Um dos primeiros exemplos de auto-montagem molecular foi relatado por Maverick e colaboradores [10], a partir da interação entre o hospedeiro formado pelo íon cobre(II) e o ligante 3,3'-[2,7-naftalenodilbis(metileno)]bis(2,4-pentanonodiona) com a base de Lewis 1,4-diazobiciclo(2,2,2)octano, a que os autores chamaram de “coordenação interna” ou “complexação intramolecular” (Figura 2).

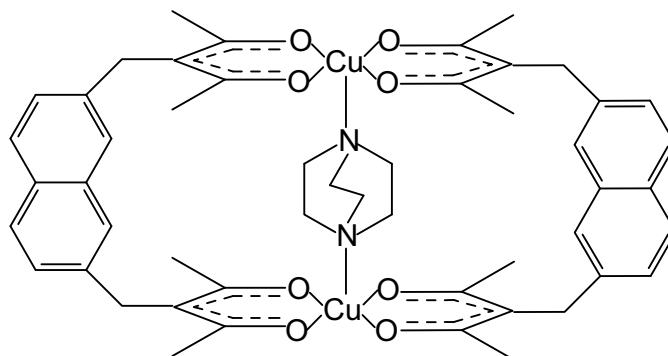


Figura 2. Supramolécula auto-montada de Maverick [10].

Os complexos contendo metais de transição do grupo 10, por serem muito estáveis ao ar e à água, são os melhores candidatos para a formação destes macrociclos. Em particular, os íons metálicos paládio e platina no estado de oxidação +2 tendem a formar complexos tetracoordenados quadrado-planares com ângulos adjacentes de ligação ao redor de 90° . Se dois sítios de coordenação

destes metais forem bloqueados com difosfinas ou diaminas quelantes, e os dois sítios de coordenação remanescentes forem ocupados por ligantes lábeis, como o íon nitrato ou triflato (CF_3SO_3^-), então, um quadrado molecular organizado será obtido [1,2]. Isto é claramente observado no modelo apresentado na Figura 3 [11].

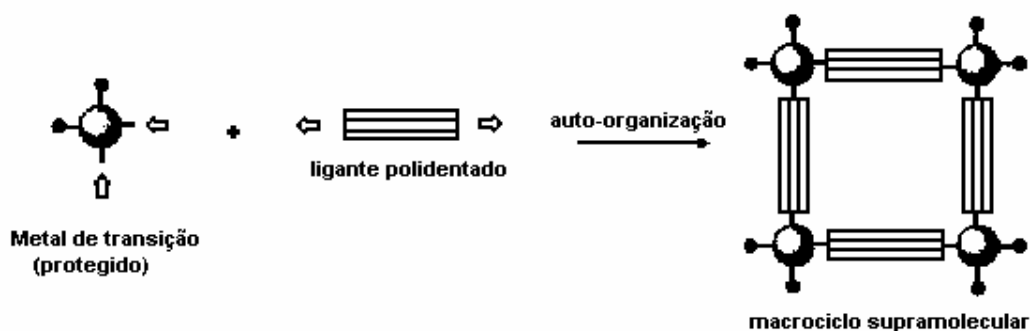


Figura 3. Auto-organização macrocíclica; metal = Pd, ligante polidentado = ligante baseado no núcleo piridínico (4,4'-bipiridina) [11].

Entre as espécies hospedeiras inorgânicas, os quadrados moleculares suscitam muito interesse devido ao seu formato e geometria bem definida, aliado à sua rigidez conformacional e às múltiplas cargas positivas nos seus vértices, tornando-os excelentes hospedeiros para moléculas hóspedes ricas em elétrons. O interesse na construção destes metalociclofanos iniciou-se em 1990 com o trabalho pioneiro de Fujita *et al.* [12], no qual foi descrita a obtenção de um tetrâmero cíclico através da reação entre 4,4'-bipiridina e o complexo $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$, conforme ilustrado na Figura 4.

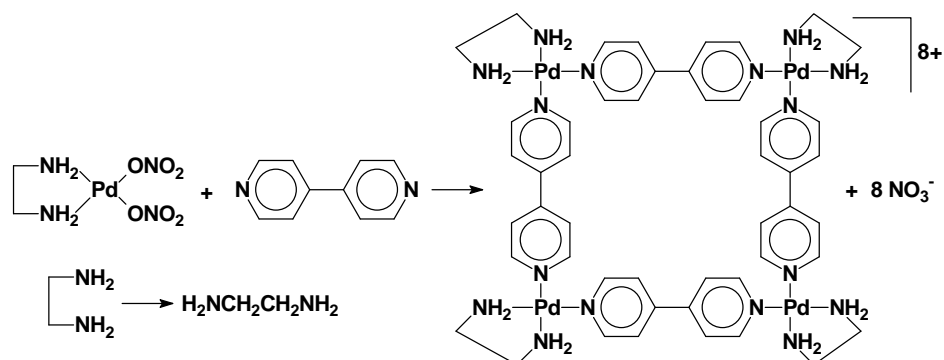


Figura 4. Preparação do metalociclofano $[Pd(en)(4,4'-bpy)]_4(NO_3)_8$ [12].

Desde então, os metalociclos polinucleares e outras arquiteturas supramoleculares discretas (ex. gaiolas moleculares) têm sido extensivamente investigados, proporcionando o aparecimento de um número expressivo de publicações e de trabalhos de revisão na área [13-17].

1.2. A Química Endo-supramolecular (Hóspede-Hospedeiro)

A complexação molecular altamente seletiva entre compostos orgânicos nas reações bioquímicas (ex. enzima-substrato, antígeno-anticorpo) desempenhou um papel fundamental na evolução molecular dos sistemas biológicos. Os químicos sintéticos logo reconheceram que o fenômeno de reconhecimento molecular natural das reações bioquímicas poderia ser mimetizado por sistemas orgânicos artificiais simples, resultando então no nascimento de uma das áreas mais excitantes da Ciência Moderna, a *Química Hóspede-Hospedeiro* [18].

A Química Hóspede-Hospedeiro se ocupa da síntese e do estudo de complexos moleculares orgânicos e inorgânicos altamente estruturados. Um complexo molecular é composto de, no mínimo, um componente hóspede e um hospedeiro. O hospedeiro trata-se de uma molécula ou íon orgânico/inorgânico capaz de acomodar em sua cavidade outras moléculas, denominadas hóspedes. Para ocorrer a associação, a cavidade do hospedeiro deve apresentar características estereo-eletrônicas complementares ao hóspede. Cabe mencionar

que o termo *endo-supramolecular* refere-se à presença de sítios de ligação no interior da cavidade do hospedeiro. As forças intermoleculares responsáveis pela associação dos componentes são ligações de hidrogênio, forças de van der Waals (dispersão de London, íon-dipolo, dipolo-dipolo, cátion- π , empilhamento $\pi - \pi$) e interações hidrofóbicas [18].

Muito esforço da comunidade científica tem sido direcionado à construção de estruturas supramoleculares cujas topologias apresentem cavidades ou canais capazes de alojar moléculas hóspedes. Dentre os ligantes orgânicos mais utilizados para este fim, destacam-se as diaminas aromáticas (ex. 4,4'-bipiridina) e os ácidos policarboxílicos (ex. ácido tereftálico). Por exemplo, a reação hidrotérmica entre o sal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, o ácido tereftálico (H_2trf) e 4,4'-bipiridina (bipy) conduziu à formação de um polímero de coordenação 2D de fórmula $[\text{Cu}(\text{trf})(\text{bipy})](\text{H}_2\text{trf})$ [19], cuja estrutura molecular está ilustrada na Figura 5a. Moléculas de ácido tereftálico encontram-se alojadas nos canais da rede polimérica, sendo mantidas principalmente por ligações de hidrogênio do tipo $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ (Figura 5b).

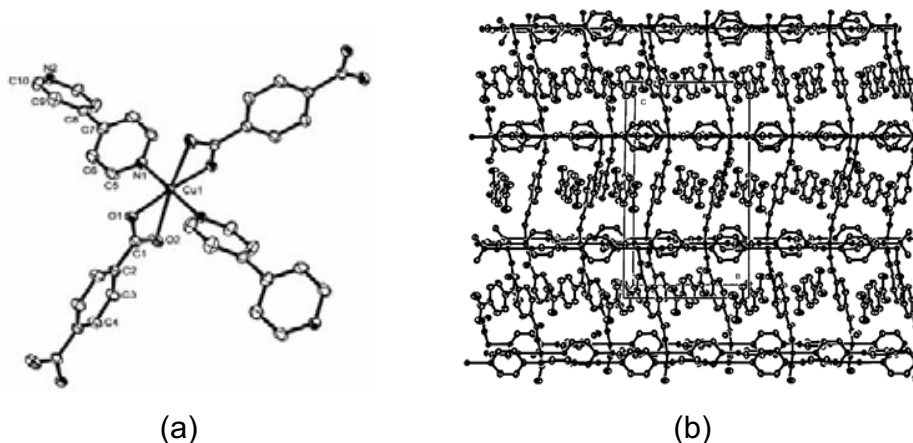


Figura 5. (a) Representação ORTEP do monômero $[\text{Cu}(\text{trf})(\text{bipy})]$; (b) empacotamento cristalino do polímero de coordenação mostrando a oclusão de moléculas de ácido tereftálico [19].

Espécies supramoleculares discretas ou multidimensionais portadoras de canais e/ou cavidades podem apresentar muitas aplicações tecnologicamente relevantes (troca iônica, peneiramento molecular, adsorção de hidrogênio, etc.), representando assim um novo e promissor campo de pesquisa. Fujita *et al.* [20] reportaram a preparação e a habilidade de oclusão de um material bidimensional constituído por Cd(II) e 4,4'-bipiridina. O polímero 2D $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2\}_n$ cristaliza a partir da dissolução em *o*-dibromobenzeno, formando o composto $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2)_2\}_n$ ilustrado na Figura 6.

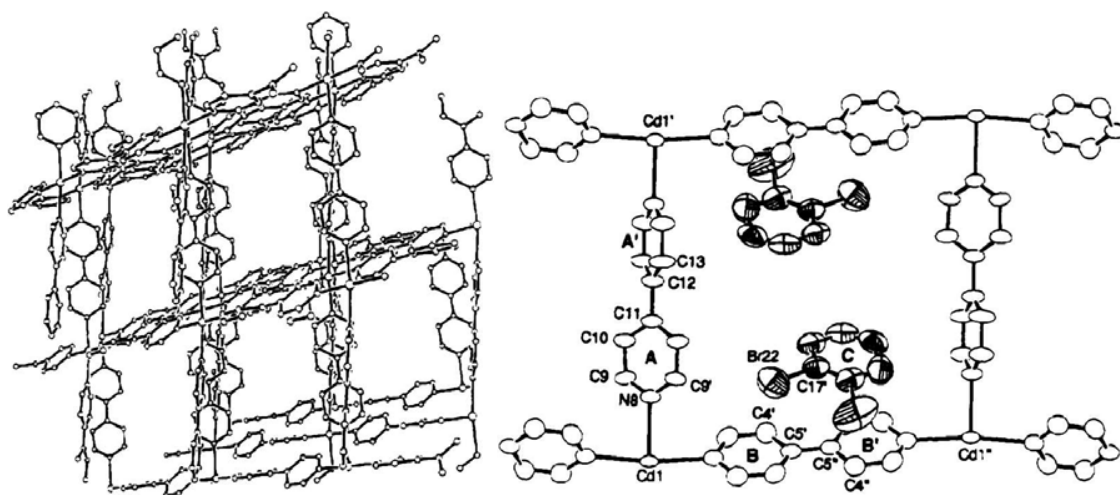


Figura 6. (a) Redes poliméricas quadradas formadas por $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2\}_n$; (b) vista da unidade quadrada do composto $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2)_2\}_n$. [20].

Cabe salientar que as dimensões das cavidades ou canais formados nas estruturas cristalinas dos polímeros de coordenação podem ser manipuladas, ao nível molecular, pela escolha adequada do tamanho ou funcionalidade do *building block*. Por exemplo, a auto-montagem entre $\text{Co}(\text{NCS})_2$ e ligantes lineares bidentados de diferentes comprimentos (pirazina e 4,4'-bipiridina) conduz à formação de redes poliméricas quadradas contendo cavidades com diâmetros distintos [21]. A Figura 7 mostra as estruturas estendidas dos compostos $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{pyz})_2]_n$ e $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]_n$.

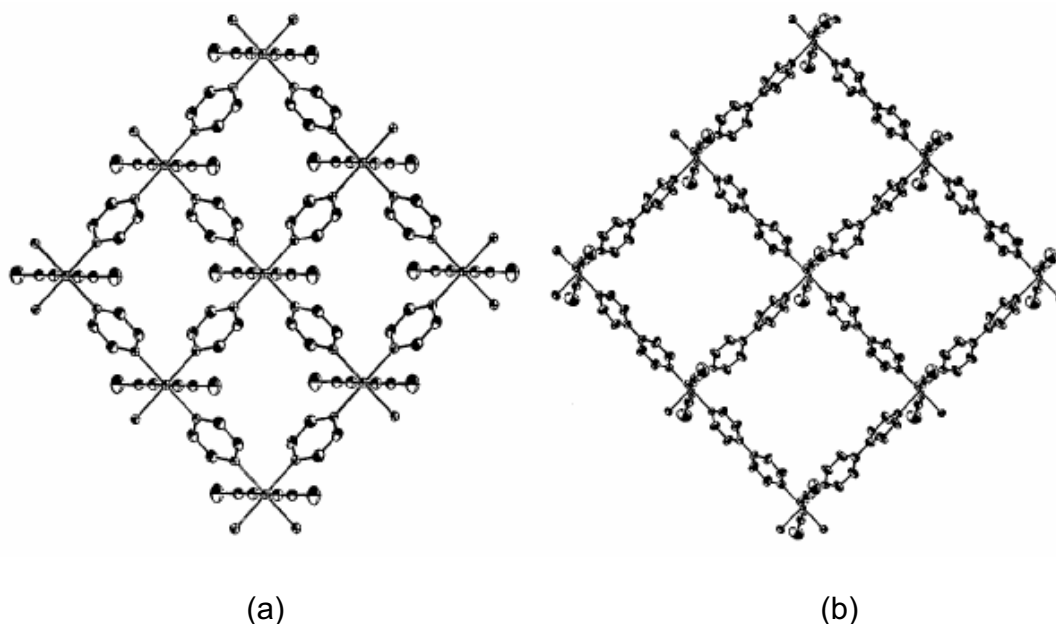


Figura 7. Redes poliméricas quadriculares formadas por $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{py})_2]_n$ (a) e $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]_n$ (b) [21].

A descoberta de moléculas com poros, de dimensões e formatos que podem ser modulados, tem propiciado, por exemplo, a criação de sistemas para adsorção e remoção de nitrogênio e monóxido de carbono da atmosfera [22], conforme esquema ilustrado na Figura 8.

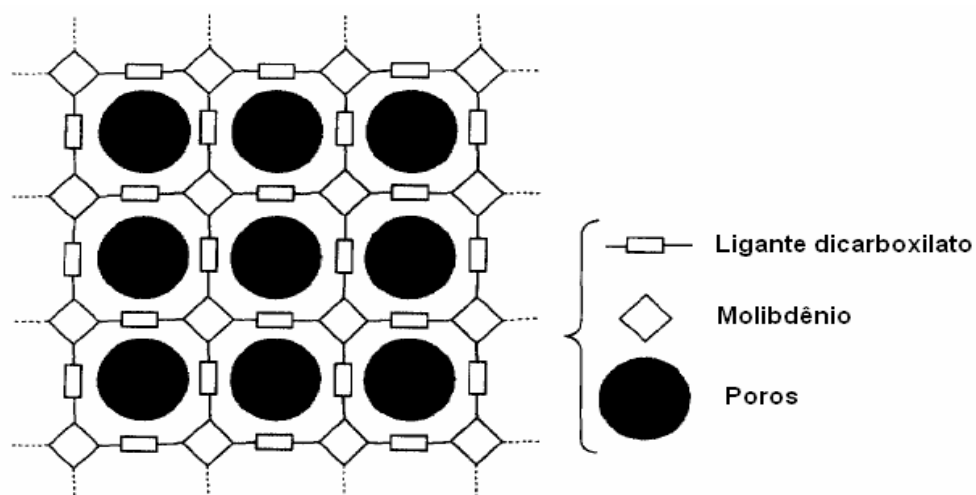


Figura 8. Representação esquemática de uma rede bidimensional com distribuição regular de poros [22].

Yaghi *et al.* [23] relataram que o complexo polimérico $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]_n$ (BDC=1,4-dicarboxilatobenzeno), de estrutura 3D cúbica estendida porosa (ver Figura 9), apresentou a capacidade de adsorver hidrogênio molecular em até 4,5% em massa (17,2 moléculas de H_2 por fórmula), a 78K, e 1,0 % em massa, a temperatura ambiente e pressão de 20 bar.

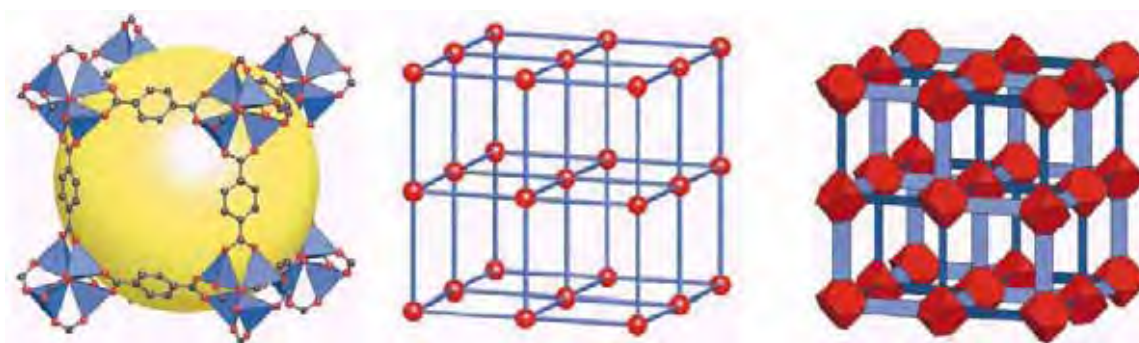


Figura 9. Topologia do polímero $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]_n$ (BDC=1,4-dicarboxilatobenzeno) [23].

Face ao exposto, é possível constatar que a química de coordenação desempenha um papel fundamental na química inorgânica supramolecular. Isso ocorre devido a características peculiares e inerentes aos compostos de coordenação, como a ocorrência de várias geometrias e números de coordenação para os centros metálicos e a possibilidade de interação com uma gama de ligantes bastante versáteis do ponto de vista da coordenação. Reações de auto-montagem (*self-assembly*) que ocorrem espontaneamente entre esses *building blocks* conduzem, então, à formação de supramoléculas que podem apresentar, em alguns casos, arquiteturas bastante sofisticadas, e exibir propriedades redox, catalíticas e fotoquímicas únicas [24,25].

1.3. A Química de Coordenação do Paládio (II)

Desde a sua descoberta, no início do século XVIII, os complexos de paládio são extensamente investigados, desempenhando papel direto na química organometálica e de coordenação [26].

Os principais estados de oxidação do paládio são II e IV, ainda que estados I e III possam ser encontrados, especialmente em compostos contendo ligações metal-metal; o estado zerovalente é também viável para esse metal, e nesse caso, os complexos são estabilizados por ligantes π -ácidos como PR_3 , CO e olefinas. Por outro lado, estados de oxidação negativos podem ocorrer em certos ânions carbonílicos e os estados mais altos V e VI são observados raramente, em compostos contendo flúor. Há, também, compostos apresentando mais de um estado de oxidação, normalmente II e IV [27].

Os centros metálicos de Pd(II) têm sido amplamente empregados pelo nosso grupo de pesquisa em reações de auto-montagem [28-33], uma vez que formam ligações bastante estáveis e mantêm sua geometria quadrado planar praticamente inalterada após a coordenação.

Por exemplo, o polímero de coordenação $[\text{Pd}_3(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-Pz})_5]_n$ (Pz = pirazolato) foi sintetizado [28] a partir de uma reação entre $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$, pirazol (HPz) e azida de sódio, na qual ocorre a auto-montagem entre os *building blocks* espaçadores quelantes em forma de "U" $(\text{Pz})_2\text{Pd}(\text{Pz})_2$ e os metalociclos planares $\text{Pd}(\mu\text{-Pz})(\mu\text{-N}_3)\text{Pd}$, gerando uma estrutura polimérica unidimensional de conformação senoidal (ver Figura 10).

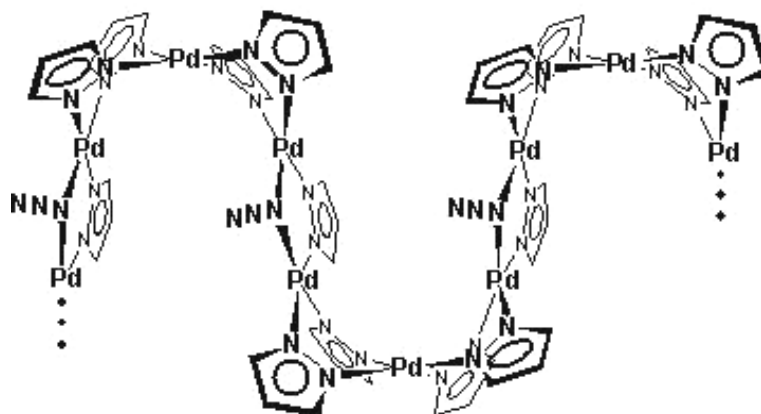


Figura 10. Estrutura proposta para o polímero de coordenação $[Pd_3(\mu-N_3)(\mu-Pz)_5]_n$ [28].

Outra classe de espécies supramoleculares obtida pelo nosso grupo envolve as cadeias 1D auto-montadas por ligações de hidrogênio [29] a partir do exo-reconhecimento molecular do grupo N-H do pirazol frente aos aceptores de ligações de hidrogênio NCS-Pd, conforme ilustrado na Figura 11.

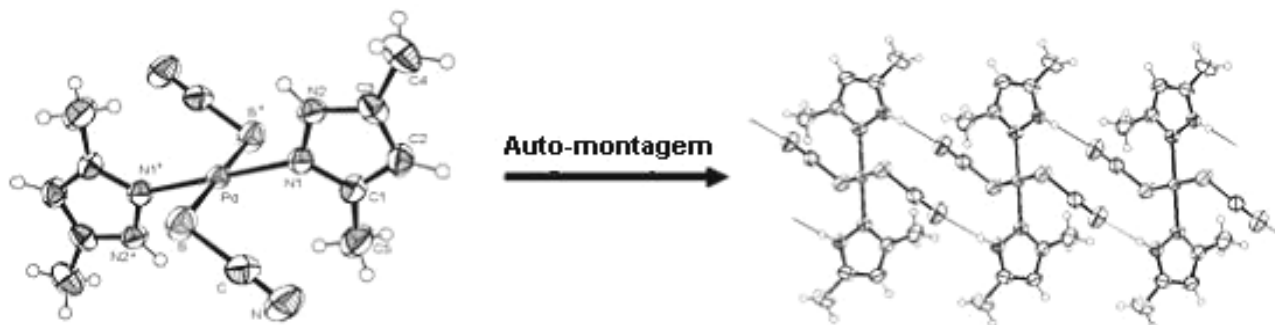


Figura 11. Auto-montagem dos *building blocks* $[Pd(SCN)_2(HdmPz)_2]$ [29].

1.4. Ligantes exo-bidentados

A utilização de moléculas orgânicas bidentadas do tipo N,N', tais como pirazina, 4,4'-bipiridina e *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno (bpe), ilustradas na Figura 12, como espaçadores lineares constitui uma excelente estratégia para a

preparação de novas espécies inorgânicas supramoleculares [34-36]. Estes ligantes apresentam dois sítios de coordenação e, portanto, podem atuar como ligantes-ponte que permitem uma maior ou menor interação eletrônica entre as subunidades.

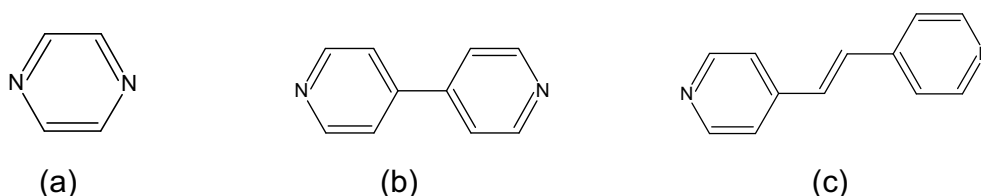


Figura 12. Ligantes orgânicos rígidos empregados como espaçadores lineares na construção de espécies inorgânicas supramoleculares: pz (a); 4,4'-bipy (b); bpe (c).

Em alguns casos, complexos tetranucleares de Pd(II) e Pt(II) têm sido sintetizados com 4,4'-bipiridina (ver Figura 13) bem como novas arquiteturas supramoleculares têm sido obtidas empregando o ligante bpe [34,35].

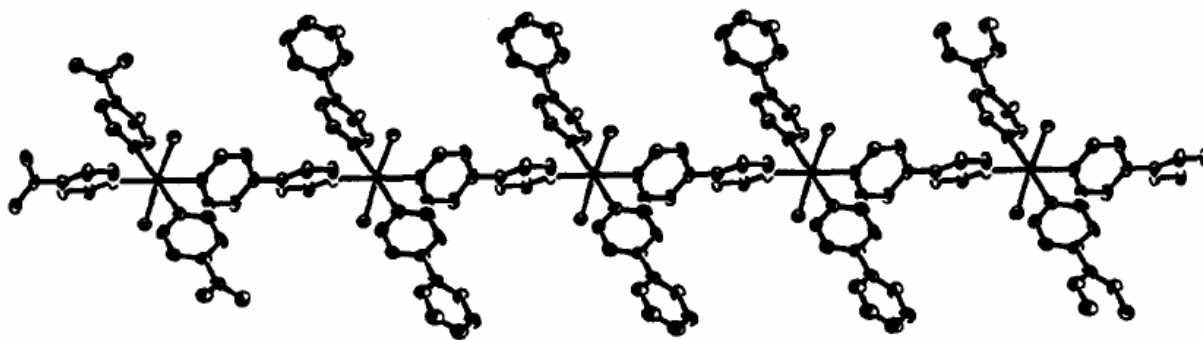


Figura 13. Estrutura supramolecular do $[Cd(4,4'-bipy)_3(H_2O)_2]$ [36].

As cadeias poliméricas destes compostos são extensas, e os centros metálicos são ligados em ponte por ligantes do tipo piridil-doadores [37]. Esses ligantes são de grande interesse na síntese de estruturas discretas e multidimensionais, podendo levar à obtenção de materiais com propriedades

interessantes como, por exemplo, sensores para compostos orgânicos voláteis (ver Figura 14) [38].



Figura 14. Estrutura cristalina do poli[diáquo(μ_2 -esquarato-*O,O'*)(μ_2 -4,4'-bipiridina-*N,N'*)manganês(II)] trihidratado: (a) amostra na qual a água foi removida completamente; (b) após armazenagem da amostra em atmosfera saturada de ar [38].

1.5. *Dicarboxilatos*

Outra classe de ligantes escolhida para a realização deste trabalho foi a dos dicarboxilatos, por sua flexibilidade conformacional, versatilidade de coordenação e habilidade em formar ligações de hidrogênio. A Figura 15 apresenta alguns

dentre os diversos modos de coordenação que esses ligantes podem apresentar [39].

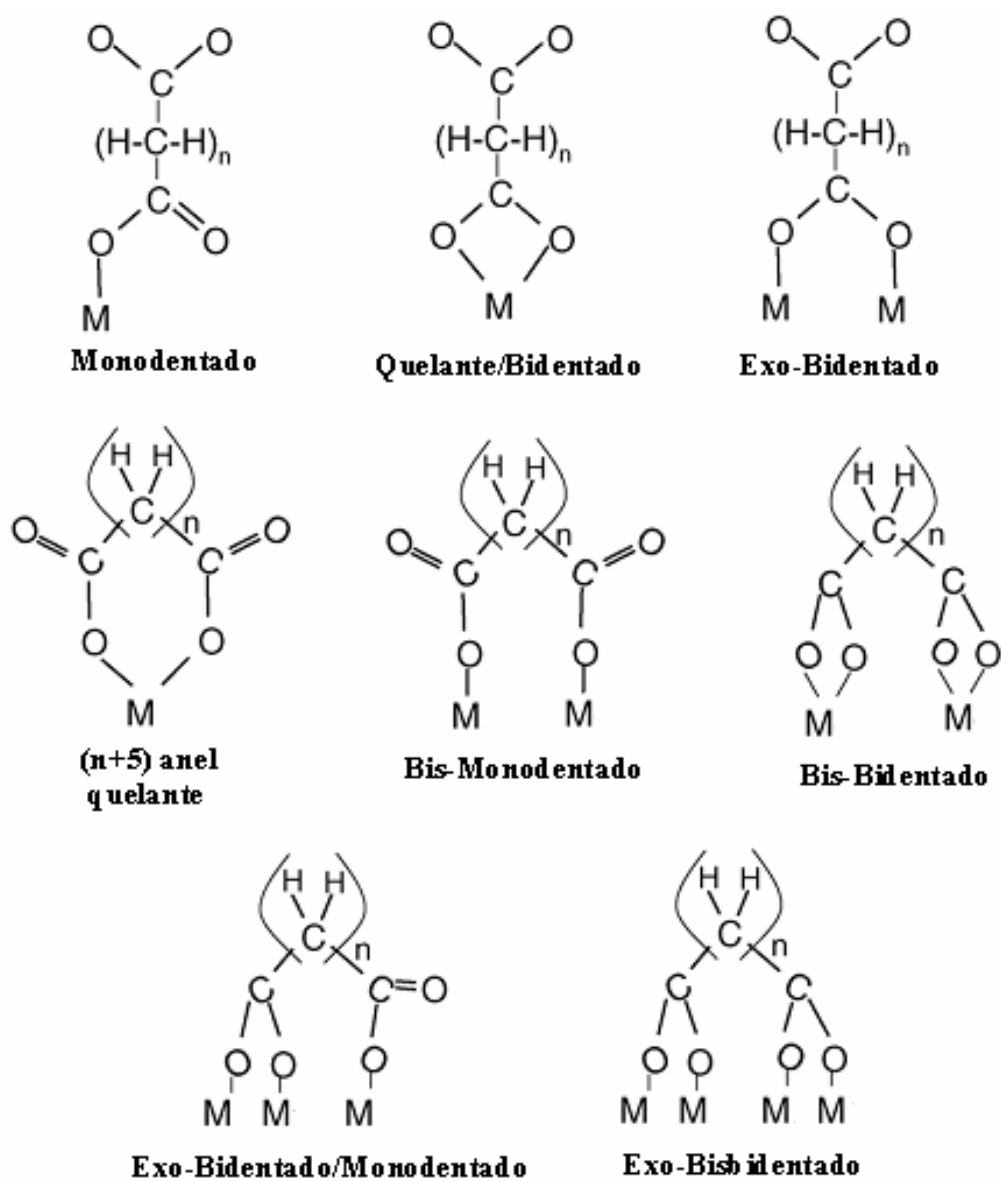


Figura 15. Alguns modos de coordenação dos ânions dicarboxilatos [39].

Neste trabalho, os dicarboxilatos preferencialmente utilizados foram os ânions oxalato e fumarato.

1.6. Espécies supramoleculares de Pd(II) contendo ligantes lineares nitrogenados e ânions dicarboxilatos

Visto a versatilidade do íon paládio(II) como *building block* na construção de metalosupramoléculas discretas e multidimensionais bem como a experiência adquirida pelo grupo na área, iniciou-se então uma nova frente de pesquisa envolvendo sistemas de Pd(II) e essas duas classes de ligantes. Tentando explorar a capacidade dos ligantes nitrogenados exobidentados de atuarem como espaçadores lineares entre centros metálicos e a química de coordenação rica dos dicarboxilatos, o trabalho teve como finalidade obter novas estruturas metalo-orgânicas porosas (*Metal-Organic Frameworks* – MOFs) a partir de reações de auto-montagem entre íons Pd(II), *N*-ligantes exo-bidentados e dicarboxilatos.

1.7. Considerações sobre Espectroscopia Vibracional no IV dos grupos oxalato e fumarato

1.7.1. Investigação espectroscópica da coordenação do grupo oxalato

Os três principais modos vibracionais do grupo oxalato ($C_2O_4^{2-}$) ativos no infravermelho são estiramento assimétrico ($\nu_{as}COO^-$), estiramento simétrico (ν_sCOO^-) e deformação ($\delta O-C-O$). Em espectros no IV de complexos contendo esse dicarboxilato, dependendo da região onde são observadas as bandas associadas a esses modos vibracionais, pode-se inferir sobre o seu provável modo de coordenação.

Tabela 1 apresenta dados referentes às frequências vibracionais do grupo oxalato observadas nos espectros vibracionais de uma série de complexos de metais de transição compilados da literatura bem como o modo de coordenação a elas associado.

Tabela 1. Frequências vibracionais (cm^{-1}) do grupo oxalato em alguns complexos de metais de transição.

COMPOSTO	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	COORDENAÇÃO	REF.
$[\text{Co}(\text{im})_2(\text{ox})]$	1677	1318	Quelante-bidentado	40
$[\text{Fe}_2(\text{im})_4(\text{ox})_2]$	1677	1319	Quelante-bidentado	40
$\{[\text{Fe}(\text{salapn})]_2(\text{ox})\}$	1662	1303	Quelante-bidentado	41
$[\text{Mn}(\mu\text{-ox})(4\text{atr})_2]_n$	1620	1320	Quelante-bidentado	42
$[\text{Cr}(\text{bipy})(\text{HC}_2\text{O}_4)_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1670	1395	Quelante-bidentado	43
$[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{ox})]\text{ClO}_4$	1673	1379	Quelante-bidentado	43
$[\text{Cr}_2(\text{bipy})_4(\text{ox})](\text{SO}_4)(\text{bipy})_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1658	1351	Quelante-bidentado	43
$[\text{Cu}_2(\text{bpcam})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})]$	1636	-	Quelante-bidentado	44
$\text{K}_2\text{MnU}(\text{ox})_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1654	1303	Quelante-bidentado	45
$[\text{NaCr}(\text{pyim})(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1716	1387	Quelante-bidentado	46
$\{\text{Na}_2[\text{Cd}_2(\text{Htma})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$	1618	1322	Quelante-bidentado	47
$\{[\text{Cd}_2(2,2'\text{-bipy})_2(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	1649	1311	Quelante-bidentado	47
$\{\text{Cr}_3(4,4'\text{-trimetilenodipiridina})_3(\text{ox})\}_n$	1634	1303	Quelante-bidentado	47
$\{\text{Na}_2[\text{Cd}_4(\text{isonicotinato})_4(\text{ox})_3]\}_n$	1645	1322	Quelante-bidentado	47
$[\text{Cu}(\text{ox})(\text{pyOH})_2]_n$	1620	1365	Quelante-bidentado	48
$\{[\text{Cu}_2(\text{ox})(\text{ampy})_3] \cdot (\text{ampy})\}_n$	1660	1310	Quelante-bidentado	48
$[\text{Co}(\mu\text{-ox})(2\text{-ampy})_2]$	1630	1315	Quelante-bidentado	49
$[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(2\text{-ampy})_2]$	1630	1315	Quelante-bidentado	49
$[\text{Cu}(\mu\text{-ox})(2\text{-ampy})_2]$	1635	1315	Quelante-bidentado	49
$[\text{Co}(\mu\text{-ox})(3\text{-ampy})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	1660	1310	Quelante-bidentado	49
$[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(3\text{-ampy})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	1660	1315	Quelante-bidentado	49
$[\text{Cu}(\mu\text{-ox})(3\text{-ampy})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	1635	1305	Quelante-bidentado	49
$[\text{Co}(\mu\text{-ox})(4\text{-ampy})_2]$	1655	1315	Quelante-bidentado	49
$[\text{M}(\mu\text{-ox})(\mu\text{-bpe})]_n$, ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$)	1610-1625	1305-1315, 1350-1365	Quelante-bidentado	50
$[(\text{DACH})\text{Pt}(\text{ox})]$	1673	1384	Quelante-bidentado	51
$[(\text{DACH})\text{Pd}(\text{ox})]$	1673	1384	Quelante-bidentado	51
$\{[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2(\mu\text{-ox})[\text{Cu}(\text{phen})_2(\mu\text{-ox})\text{NbO}(\text{ox})_2]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}$	1647	1362	Quelante-bidentado	52
$\{[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2(\mu\text{-ox})[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\mu\text{-ox})\text{NbO}(\text{ox})_2]_2 \cdot 0.5\text{bpy} \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}$	1648	1376	Quelante-bidentado	52
$[\text{Cu}_2(\text{ox})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	1659	1354	Quelante-bidentado	53
$\text{Fe}_2(\text{ox})\text{Cl}_4(\text{DMF})_4$	1609	1367	Quelante-bidentado	54
$(\text{NBu}_4)_2\{[\text{ReCl}_4(\text{ox})]_2\text{M}(\text{Him})_2\}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)	1660-1667	-	Quelante-bidentado	55
$\{\text{Zn}(\text{L}1)(\text{ox})\} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}\}_n$	1568	1309	Bis-monodentado	56
$[\text{Pt}_4(\text{ox})_2(\text{antraceno})_2]$	1634	1276	Bis-monodentado	57

Pode-se verificar, de uma maneira geral, que há uma forte tendência em o grupo oxalato coordenar-se através do modo quelante-bidentado (ver Figura 16a), que tem a ele associado bandas no IV em aproximadamente 1609-1716 ($\nu_{as}COO^-$) e 1303-1395 (ν_sCOO^-) cm^{-1} .

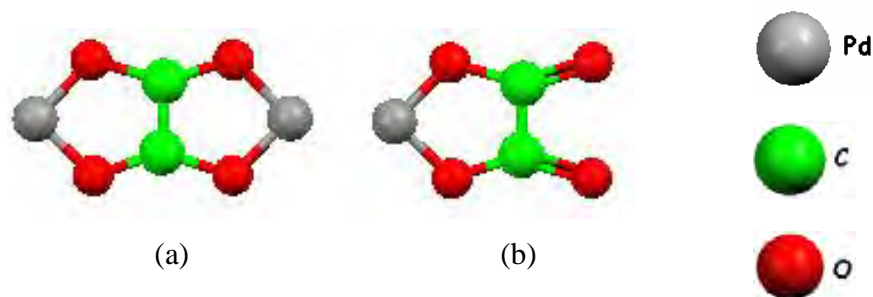


Figura 16. Modos característicos de coordenação do grupo oxalato: quelante-bidentado(a); quelante terminal (b).

1.7.2. Investigação espectroscópica da coordenação do grupo fumarato

A coordenação do grupo fumarato ($C_4H_2O_4^{2-}$) também caracteriza-se pela presença dos modos vibracionais estiramento assimétrico ($\nu_{as}COO^-$) e estiramento simétrico (ν_sCOO^-) nos espectros no IV.

A Tabela 2 lista as frequências vibracionais do grupo fumarato em alguns complexos de metais de transição e correlações com o modo de coordenação mais provável.

Tabela 2. Frequências vibracionais (cm^{-1}) do grupo fumarato em alguns complexos de metais de transição.

COMPOSTO	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	COORDENAÇÃO	REF.
$[\text{Eu}_2(\text{fum})(\text{malato})_2(\text{phen})_2]_{n,n} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$	1598	1389	Exo-bidentado	58
$[\text{Pr}_2(\text{fum})(\text{malato})_2(\text{phen})_2]_{n,n} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$	1594	1382	Exo-bidentado	58
$[\text{Gd}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1600	1402	Quelante e Exo-bidentado	59
$[\text{La}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	1575	1366	Quelante e Exo-bidentado	60
$[\text{Pr}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	1578	1397	Quelante e Exo-bidentado	60
$[\text{Er}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$	1597	1407	Quelante e Exo-bidentado	60
$[\text{Eu}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_{n,n} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1586	1435	Quelante e Exo-bidentado	61
$[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{fum})(\text{H}_2\text{O})_2]$	1682	1369	Bis-monodentado, Quelante e Exo-bidentado	62
$[\text{Nd}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{fum})(\text{H}_2\text{O})_2]$	1689	1389	Bis-Monodentado, Quelante e Exo-bidentado	62
$[\text{Sm}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_3$	1690	1396	Quelante e Exo-bidentado	62
$[\text{Yb}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2$	1558	1408	Quelante e Exo-bidentado	62
$\text{Cu}(\mu\text{-fum})(\text{NH}_3)_2]_n(\text{H}_2\text{O})_n$	1592	1370	Bis-monodentado	63
$[\text{Cu}_2(\text{SalNEt}_2)_2(\text{fum})]$	1586	1373	Bis-monodentado	64
$\text{Zn}_2(\text{fum})(\text{ina})_2$	1665,1645	1406	Quelante e Exo- bidentado	65
$[\text{cis-Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{fum})]_n(\text{H}_2\text{O})_n$	1563	1391	Bis-monodentado	66
$[\text{trans-Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{fum})]_n$	1564	1384	Bis-monodentado	66
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]_n(\text{fum})_n(4\text{H}_2\text{O})_n$	1609	1414	Bis-monodentado	66

Pode-se verificar que, do ponto de vista de coordenação, o grupo fumarato é muito mais versátil quando comparado ao grupo oxalato, como era de se esperar, já que se trata de um dicarboxilato de cadeia maior e que apresenta uma dupla ligação carbono-carbono, ainda que ela confira uma certa rigidez estrutural ao composto. De qualquer forma, pode-se verificar certa tendência em o ligante fumarato atuar como ponte entre centros metálicos, através dos modos bis-monodentado e exo-bidentado. Para complexos envolvendo metais de dimensões maiores, como os lantanídeos, modos de coordenação envolvendo a formação de anéis quelatos passam a ser importantes. Cabe salientar que tem sido observada, também, a presença destes diferentes modos de coordenação em um mesmo

composto, como no complexo de cério $[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{fum})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [62] representado na Figura 17.

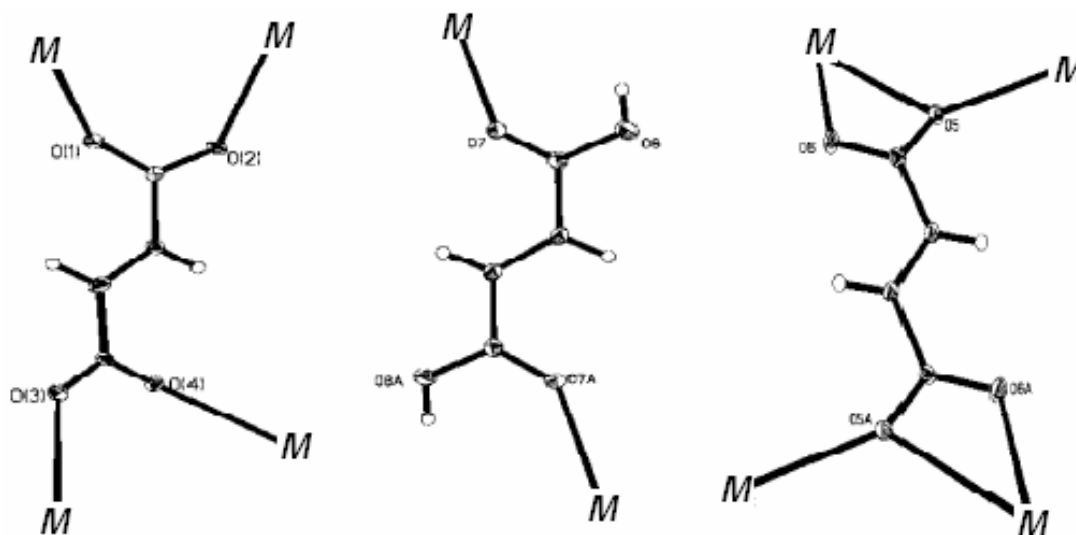


Figura 17. Modos de coordenação do grupo fumarato no composto $[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{fum})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [62].

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi sintetizar e caracterizar espectroscópica e morfologicamente compostos de coordenação de paládio(II) com os ligantes lineares 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy), *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno (bpe) e pirazina (pz), além dos grupos dicarboxilatos oxalato e fumarato, visando a obtenção de sólidos de coordenação porosos.

3. METODOLOGIA

3.1. Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes estão listados na Tabela 3, e foram utilizados sem purificação prévia.

Tabela 3. Lista dos reagentes e solventes utilizados.

<i>Reagente</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Procedência</i>
cloreto de paládio(II)	PdCl ₂	Merck
<i>trans</i> -1,2-bis(4-piridil)etileno (bpe)	C ₁₂ H ₁₀ N ₂	Merck
pirazina (pz)	C ₄ H ₄ N ₂	Merck
4,4'-bipiridina (bipy)	C ₁₀ H ₈ N ₂	Merck
fumarato de sódio	Na ₂ C ₄ H ₂ O ₄	Merck
oxalato de sódio	Na ₂ C ₂ O ₄	Merck
hidróxido de sódio	NaOH	Merck
etanol	H ₃ CCH ₂ OH	Merck
metanol	H ₃ COH	Synth
diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Merck
dimetilsulfóxido	DMSO	Merck
clorofórmio	CHCl ₃	Baker
pentano	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	Synth

3.2. Síntese do precursor [PdCl₂(CH₃CN)₂]

Em um erlenmeyer de 250 mL de capacidade foram colocados, pouco a pouco, 2,000 g (11,3 mmol) de cloreto de paládio anidro (PdCl₂) em 40 mL de acetonitrila (CH₃CN). A suspensão foi agitada vigorosamente e aquecida a aproximadamente 90°C. A solução resultante marrom avermelhada e límpida foi mantida sob agitação por 1h, havendo a formação de um sólido amarelo, o qual foi filtrado e seco sob vácuo. Obteve-se uma massa de 2,52 g do produto,

correspondente a aproximadamente 86% de rendimento. Análise elementar: %calc.(%enc): C: 18,5(18,0); H: 2,34(2,49); N: 10,8(10,4). Temperatura inicial de decomposição: $\geq 134,5^{\circ}\text{C}$.

3.3. Síntese dos Novos Compostos

As reações foram conduzidas em atmosfera aberta e a temperatura ambiente. Os compostos obtidos foram mantidos em dessecador e ao abrigo da luz.

- *Preparação do composto $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(4,4'\text{-bipy})]_n$*

Solubilizou-se 100 mg (38,5 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ em 8,0 mL de CH_3OH resultando em uma solução vermelho-alaranjada. Em seguida, solubilizou-se 120 mg (76,8 mmol) de 4,4'-bipy em 4,0 mL de CH_3OH e adicionou-se, gota a gota, à solução do precursor, obtendo-se uma solução amarelo clara. A seguir, solubilizou-se 51,6 mg (38,5 mmol) de oxalato de sódio em 3,0 mL de água destilada e adicionou-se esta, gota a gota, à mistura, não observando-se nenhuma modificação visual imediata. Após 1 hora de agitação magnética, observou-se a formação de uma suspensão amarela que foi filtrada sob vácuo. Lavou-se o sólido amarelo com água e metanol e, logo após, secou-se a vácuo (rendimento: 89%).

- *Preparação do composto $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(\text{bpe})]_n$*

Dissolveu-se 100mg (38,5 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ em 8,0 mL de CH_3OH . Em seguida, adicionou-se, sob agitação, 140mg (76,8 mmol) de bpe solubilizada em 4,0 mL de CH_3OH . A seguir, solubilizou-se 51,6mg (38,5 mmol) de oxalato de sódio em 3,0 mL de água destilada e adicionou-se esta, gota a gota, à mistura, não observando-se nenhuma modificação. A mistura permaneceu sob agitação por 1 hora, finda a qual o complexo amarelo claro formado foi filtrado, lavado com água e metanol e seco sob vácuo (rendimento: 84%).

- *Preparação do composto $[Pd_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(\text{pz})]_n$*

Adicionou-se 100mg (38,5 mmol) de $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ em 8,0 mL de CH_3OH , obtendo-se uma solução vermelho-alaranjada. Nesta solução, sob agitação, adicionou-se 61,7mg (77,0 mmol) de pirazina em 3,0 mL de CH_3OH e, depois, 51,6mg (38,5 mmol) de oxalato de sódio em 3,0 mL de água destilada. Manteve-se a mistura sob agitação magnética por 1 hora. Observou-se a formação de uma suspensão amarela que foi filtrada sob vácuo. Lavou-se o sólido amarelo com água e metanol e, logo após, secou-se este a vácuo (rendimento: 45%).

- *Preparação do composto $[Pd(\mu\text{-fum})(\mu\text{-4,4'-bipy})]_n \cdot 2nH_2O$*

Foram colocados 100mg (38,5 mmol) de $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ em 8,0 mL de CH_3OH . Nesta solução adicionou-se, sob agitação, 120,1mg (76,8 mmol) de 4,4'-bipy solubilizada em 4,0 mL de CH_3OH . A seguir, solubilizou-se 61,6mg (38,5 mmol) de fumarato de sódio em 4,0 mL de água destilada e adicionou-se esta, gota a gota, à mistura, não observando-se nenhuma modificação. A mistura permaneceu sob agitação por 1 hora. O complexo amarelo claro formado foi filtrado, lavado com água e metanol e seco sob vácuo (rendimento: 86%).

- *Preparação do composto $[Pd(\mu\text{-fum})(\mu\text{-bpe})]_n \cdot nH_2O$*

Solubilizou-se 100mg (38,5 mmol) de $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ em 8,0 mL de CH_3OH resultando numa solução vermelho-alaranjada. Solubilizou-se 140mg (76,8 mmol) de bpe em 4,0 mL de CH_3OH e adicionou-se, gota a gota, à solução do precursor, obtendo-se uma solução amarelo clara. A seguir, solubilizou-se 61,6mg (38,5 mmol) de fumarato de sódio em 4,0 mL de água destilada e adicionou-se esta, gota a gota, à mistura, não observando-se nenhuma modificação. Após 1 hora de agitação magnética, observou-se a formação de uma

suspensão amarela que foi filtrada sob vácuo. Lavou-se o sólido amarelo com água e metanol e, logo após, secou-se este a vácuo (rendimento: 88%).

- Preparação do composto $[\text{Pd}(\mu\text{-fum})(\mu\text{-pz})]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$

Inicialmente foram colocados 100mg (38,5 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ em 8,0 mL de CH_3OH . Nesta suspensão adicionou-se, sob agitação, 61,7mg (77,0 mmol) de pirazina solubilizada em 3,0 mL de CH_3OH . A seguir, solubilizou-se 61,6mg (38,5 mmol) de fumarato de sódio em 4,0 mL de água destilada e adicionou-se esta, gota a gota, à mistura, não observando-se nenhuma modificação. A mistura permaneceu sob agitação por 1 hora, finda a qual o complexo amarelo formado foi filtrado, lavado com água e metanol e seco sob vácuo (rendimento: 49%).

3.4. Caracterização dos Compostos

3.4.1. Medida de Intervalos de Fusão

Intervalos de fusão foram determinados no aparelho MQAPF-301, que alcança a temperatura máxima de 280°C com resolução de 0,1°C.

3.4.2. Análise Elementar

As análises quantitativas dos elementos carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) foram realizadas no analisador automático EA 110 CHNS – O da CE – Instruments.

3.4.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do IV foram obtidos no espectrofotômetro Nicolet Impact 400, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando a técnica de pastilhas de KBr.

3.4.4. Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-Vis

Os espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis foram obtidos, em solução, no espectrofotômetro Lambda 14P, da Perkin Elmer (190 – 1100 nm), usando cubetas de quartzo de 1,00 cm de caminho óptico.

3.4.5. Espectroscopia de Reflectância Difusa

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos no espectrofotômetro Cary 5000, utilizando o acessório de reflectância difusa e como referência, óxido de magnésio.

3.4.6. Espectroscopia de Emissão Eletrônica

As propriedades luminescentes foram verificadas no aparelho da marca Tecnal, modelo TE – 540, em dois comprimentos de onda distintos, 254nm (curto) e 365nm (longo).

3.4.7. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (^{13}C NMR)

Os espectros de RMN de sólido foram obtidos em um espectrômetro multinuclear Varian, modelo Unity Inova, operando a 300 MHz para carbono, utilizando-se uma sonda CPMAS 7mm.

3.4.8. Análise Térmica (TG)

As curvas TG dos compostos foram obtidas na termobalança Mettler TG-50, ligada à unidade de processamento TC-15, utilizando cadinhos de α -alumina. Massas de aproximadamente 5 mg foram usadas e o aquecimento ocorreu desde a temperatura ambiente até 1200°C, a uma razão de 20°C.min⁻¹. Ar sintético foi usado como atmosfera de forno, com vazão de 100 mL.min⁻¹.

As curvas DSC foram obtidas em cadinhos de alumínio para amostra e referência, que foram aquecidos desde a temperatura ambiente até 600°C, obedecendo uma razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹ e nitrogênio foi utilizado como atmosfera do forno, com vazão média de 100 mL.min⁻¹.

3.4.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio de alta resolução (ZEISS DSM 940A) operando entre 10 e 20 KV. As amostras foram colocadas em suporte, cobertas com uma fina camada de ouro.

3.4.10. Experimentos de Adsorção de Nitrogênio - ASAP

Informações sobre a textura porosa das amostras foram obtidas através dos dados de adsorção-dessorção de N₂, usando o método volumétrico estático e intervalo de pressão relativa entre 0,002 e 0,998. Utilizou-se o equipamento ASAP 2010 – Micrometrics, equipado com transdutores para baixas ($p < 10$ mmHg) e altas pressões ($10 < p < 1000$ mmHg). As amostras foram pré-tratadas a 100°C sob vácuo da ordem de 10⁻³mmHg, durante 4 horas, para eliminar vapores adsorvidos na superfície das amostras.

3.4.11. Porosimetria de Mercúrio

Para a realização destes ensaios, foi utilizado um aparelho da marca Micromeritics Instrument Corp, modelo Autopore III 9410, utilizando-se um porta-amostra Penetrometer.

3.4.12. Difractometria de Raios-X – Método do Pó

Na difratometria de raios X, foi utilizado um Difrátômetro Siemens D 5000 utilizando-se tubo de cobre, submetido a 40 kV, corrente de 20 mA e $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.544$ Å monocromatizada por um cristal de grafite, no modo ω - 2θ . A amostra é colocada em suporte de vidro próprio do equipamento e exposta à radiação sob ângulos $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Composto de Partida: $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$

Este composto foi preparado com a finalidade de utilizá-lo como precursor para as sínteses dos compostos polinucleares de paládio(II).

O espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, mostrado na Figura 18, apresenta bandas de absorção em 2990 e 2921 cm^{-1} referentes aos modos de estiramentos assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ e simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$ da metila, respectivamente. A banda intensa em 2330 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico $\nu(\text{CN})$ da nitrila e as bandas observadas em 1409 e 1354 cm^{-1} são atribuídas à deformação assimétrica $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ e simétrica $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ do grupo metílico da nitrila [67-71]. Já a banda observada em 1012 cm^{-1} refere-se ao modo vibracional *rocking* do grupo metil [72]. No ligante livre, a banda correspondente ao

estiramento $\nu(\text{CN})$ aparece em 2254 cm^{-1} , o que sugere que no complexo a coordenação da acetonitrila se faz através do par de elétrons do nitrogênio [73,74].

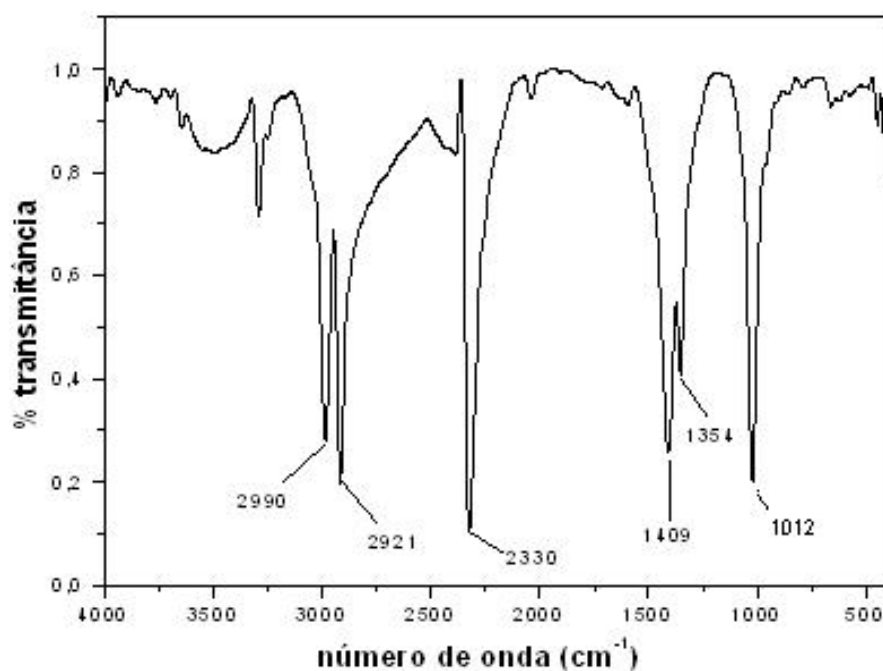
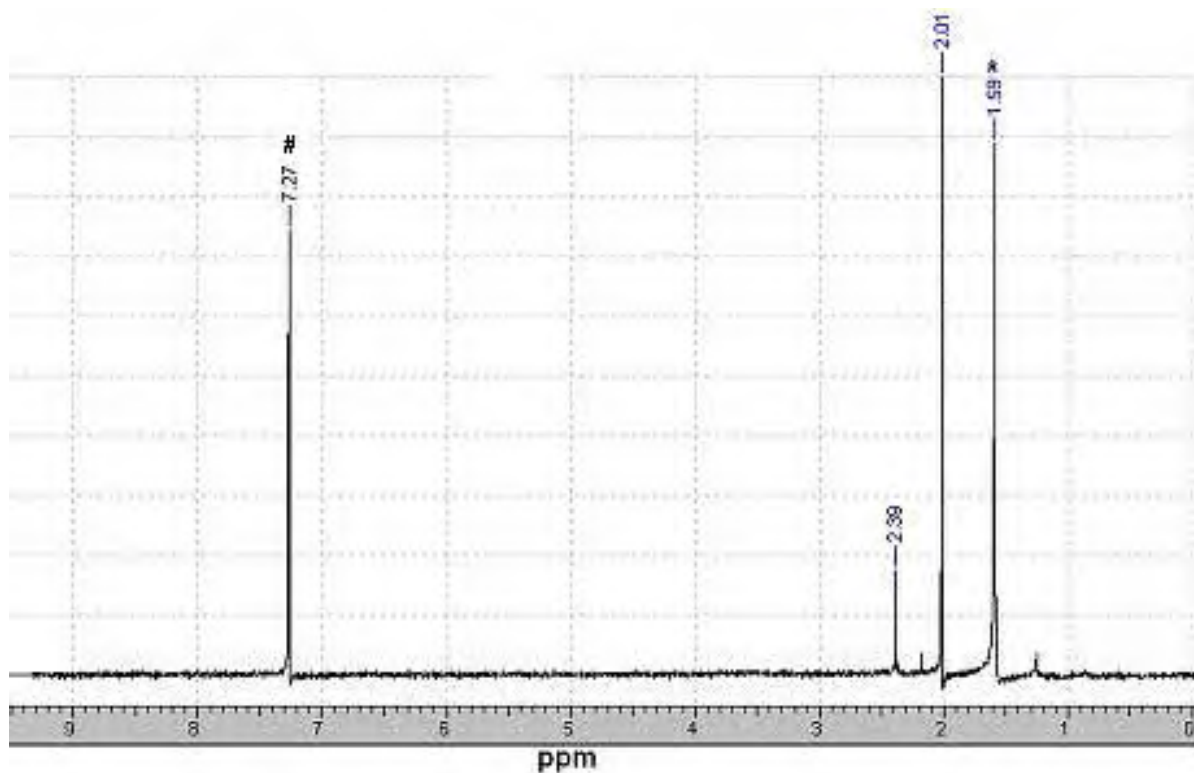


Figura 18. Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.

No espectro de RMN de ^1H deste precursor (Figura 19), observa-se um singlete correspondente aos hidrogênios metílicos da nitrila em δ 2,39 ocorrendo uma acentuada desproteção dos mesmos, devido à coordenação, visto que no ligante livre este sinal é observado em δ 2,00. Assim, o sinal em δ 2,01 refere-se à molécula de acetonitrila proveniente da síntese do composto.



*H₂O; #CHCl₃

Figura 19. Espectro de RMN de ¹H, em CDCl₃, do composto [PdCl₂(CH₃CN)₂].

O precursor [PdCl₂(CH₃CN)₂] possui uma estrutura quadrado planar, com o metal coordenado a dois ligantes cloro e aos grupos CH₃CN pelo átomo de nitrogênio, em uma configuração *cis*. A estrutura do composto está representada na Figura 20.

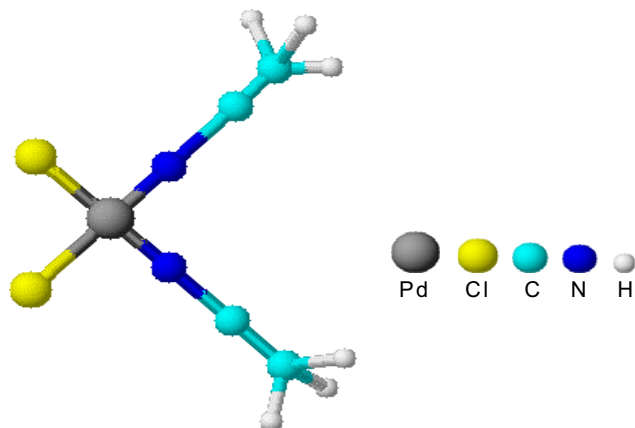


Figura 20. Estrutura do *cis*-[PdCl₂(CH₃CN)₂].

4.2. Análise dos compostos obtidos

4.2.1. Compostos contendo o grupo oxalato: [Pd₂(μ-ox)(ox)(4,4'-bipy)]_n (1); [Pd₂(μ-ox)(ox)(bpe)]_n (2) e [Pd₂(μ-ox)(ox)(pz)]_n (3)

A estratégia de síntese utilizada nesse trabalho foi aplicada com sucesso na obtenção desses compostos inéditos de paládio(II). Os compostos **1-3** apresentam cor amarela no estado sólido, são estáveis ao ar e insolúveis em solventes orgânicos usuais.

Os dados de análise elementar e pontos de fusão estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Fusão e dados analíticos para os complexos 1-3.

Composto	P.F (°C)*	%C		%N		%H	
		Obt.	Calc	Obt.	Calc	Obt.	Calc.
$[Pd_2(\mu-ox)(ox)(4,4'-bipy)]_n$ (1)	128	30,34	30,74	4,95	5,12	2,17	1,84
$[Pd_2(\mu-ox)(ox)(bpe)]_n$ (2)	139	32,94	33,53	4,77	4,89	2,14	2,11
$[Pd_2(\mu-ox)(ox)(pz)]_n$ (3)	163	20,59	20,40	5,97	5,95	1,88	1,28

*dec.

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do IV obtidos para os compostos de paládio 1-3 estão ilustrados na Figura 21.

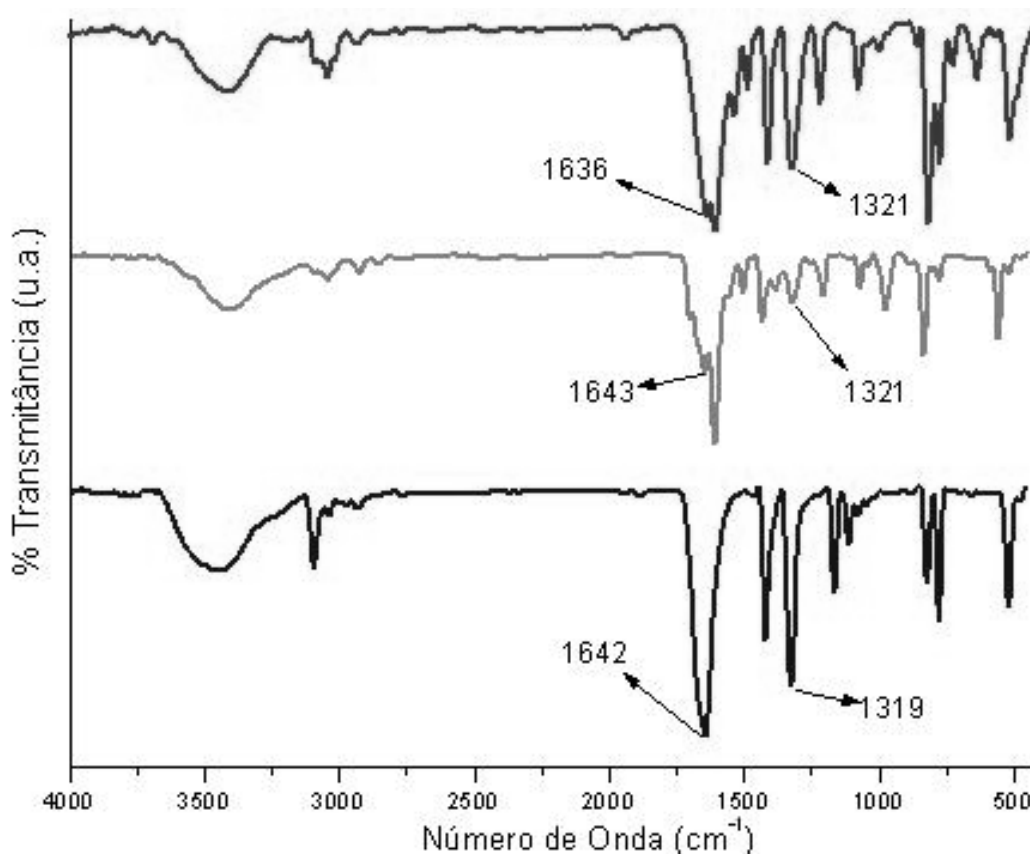


Figura 21. Espectros vibracionais na região do infravermelho de 1-3.

A Tabela 5 lista os principais modos vibracionais referentes às bandas observadas nos espectros no IV dos complexos **1-3** e tentativa de atribuições.

Tabela 5. Principais modos vibracionais observados nos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos **1-3** e atribuições.

Atribuição	Frequência (cm^{-1})		
	1	2	3
$\nu(\text{OH})$	3409 f	3415 f	3440 f
$\nu(\text{CH})_{ar}$	3043 f	3045 f	3038 f
$\nu(\text{CC})$	1606 <i>mF</i>	1605 <i>mF</i>	-
$\nu(\text{CN})$	1411 F	1431 <i>m</i>	1421 F
$\delta(\text{CH})$	815 F	833 <i>m</i>	815 <i>m</i>
$\nu(\text{Pd-O})$	513 <i>m</i>	518 <i>m</i>	518 <i>m</i>
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1636 <i>mF</i>	1643 F	1642 <i>mF</i>
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1321 F	1321 <i>m</i>	1319 F
$\delta(\text{O-C-O})$	776 <i>m</i>	775 <i>m</i>	776 <i>m</i>

f= fraca, m= média, F= forte, mF= médio-forte, δ = deformação fora do plano do anel piridínico.

Nos espectros no IV dos compostos **1-3**, observam-se duas bandas nos intervalos espectrais característicos dos modos vibracionais $\nu_{as}\text{COO}^-$ (1636-1643 cm^{-1}) e $\nu_s\text{COO}^-$ (1319-1321 cm^{-1}) confirmando a coordenação do ligante oxalato.

As bandas observadas próximas a 3400 cm^{-1} , atribuídas ao modo vibracional $\nu(\text{OH})$, devem estar associadas, provavelmente, a presença de moléculas de água nas cavidades da estrutura e/ou oriundas das pastilhas de KBr.

No espectro no IV do composto **1** observam-se bandas características dos modos vibracionais da 4,4'-bipy coordenada em 3043, 1606, 1411 e 815 cm^{-1}

atribuídas aos modos vibracionais $\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CN})$ e $\delta(\text{CH})$ do anel, respectivamente.

No espectro no infravermelho do composto **2** verifica-se a coordenação do ligante bpe devido à presença das absorções em 3045, 1605, 1431 e 833 cm^{-1} associadas aos modos vibracionais $\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CN})$ e $\delta(\text{CH})$ do anel, respectivamente.

A coordenação da pirazina no composto **3** é evidenciada pelo aparecimento de suas bandas típicas em 3038, 1421 e 815 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, aos modos vibracionais $\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{CN})$ e $\delta(\text{CH})$ do anel.

Outra informação importante é a ausência das principais bandas do precursor, $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, nos espectros no IV dos compostos **1-3**, o que atesta o sucesso nas sínteses e o grau de purificação dos complexos.

Propõe-se que os complexos dessa série sejam isoestruturais, posto que apresentam mesma fórmula mínima e modos vibracionais em regiões espectrais muito próximas.

Espectroscopia eletrônica

A Figura 22 ilustra o espectro eletrônico do complexo precursor $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, tendo sido inserido, no detalhe da Figura, o trecho do espectro compreendido entre 300 e 500 nm, em escala ampliada, onde são observadas as bandas de absorção eletrônica de menor intensidade.

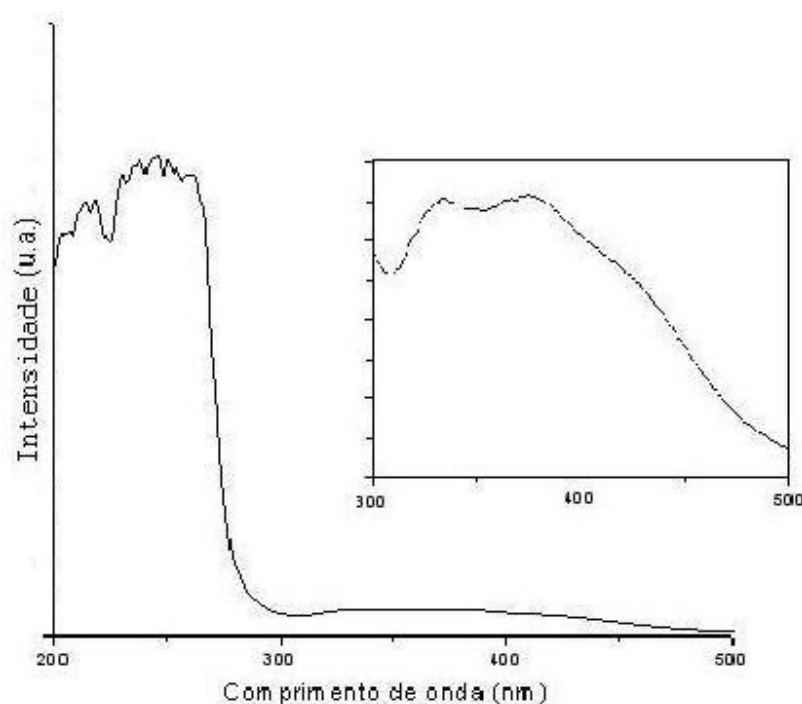


Figura 22. Espectro eletrônico do precursor $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, em acetonitrila (10^{-3}molL^{-1}).

Podem ser observadas, de um modo geral, duas bandas de absorção intensas centradas em 218 e 246 nm, atribuídas a transições de transferência de carga $\pi_{\text{Cl}} \rightarrow d_{\text{Pd}}$, como aquelas que ocorrem na mesma região espectral para o íon-complexo $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ [75]. Nesse espectro podem ser observadas ainda bandas de menor intensidade, centradas em 334, 379 e 416 nm, que podem ser atribuídas às transições de campo ligante $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$, $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$, respectivamente. Essas transições correspondem à excitações eletrônicas de três níveis d de menor energia para orbitais $d_{x^2-y^2}$ vazios do complexo de Pd^{2+} quadrado planar [75,76].

Os espectros de absorção eletrônica dos ligantes nitrogenados lineares 4,4'-bipy, bpe e pz estão representados na Figura 23. Nesses espectros podem ser observadas bandas de alta intensidade em 246, 231-250 e 258-317 nm, respectivamente, atribuídas à transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ [77].

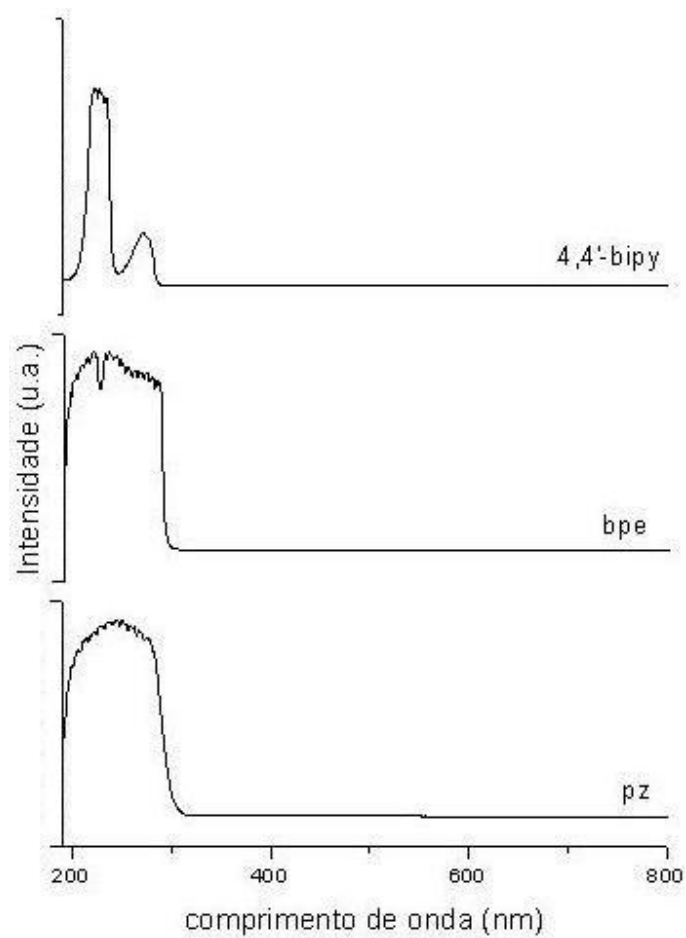


Figura 23. Espectros eletrônicos de 4,4'-bipy, bpe e pz, em acetonitrila (10^{-3}molL^{-1}).

Transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ também são observadas na região do ultravioleta nos espectros eletrônicos dos dicarboxilatos oxalato (234 nm) e fumarato (229 nm), conforme observado na Figura 24.

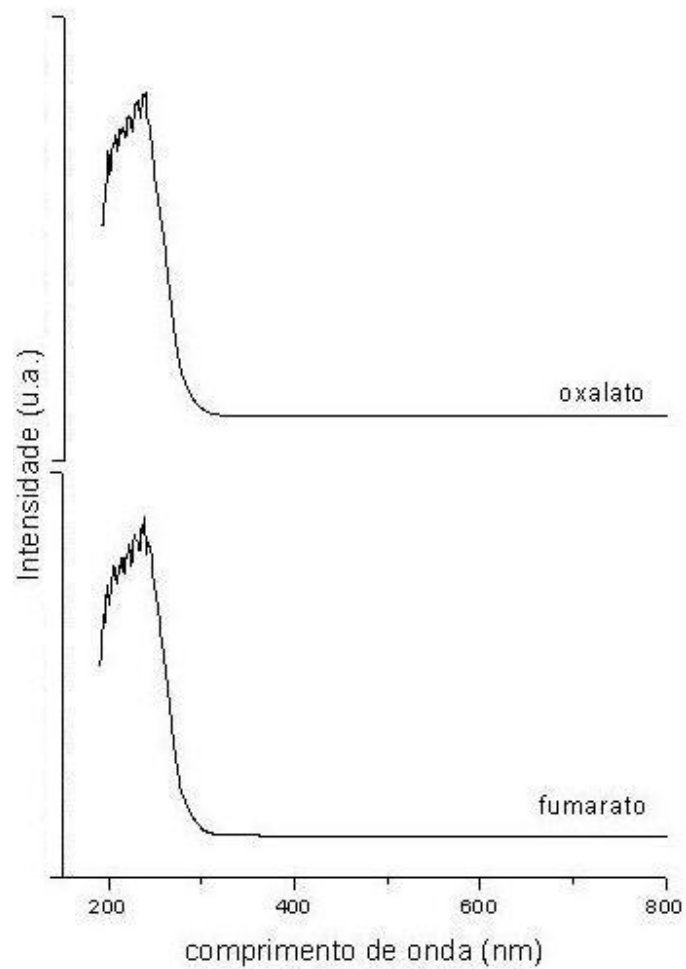


Figura 24. Espectros eletrônicos dos dicarboxilatos oxalato e fumarato, em água.

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos compostos de paládio 1-3 estão ilustrados na Figura 25.

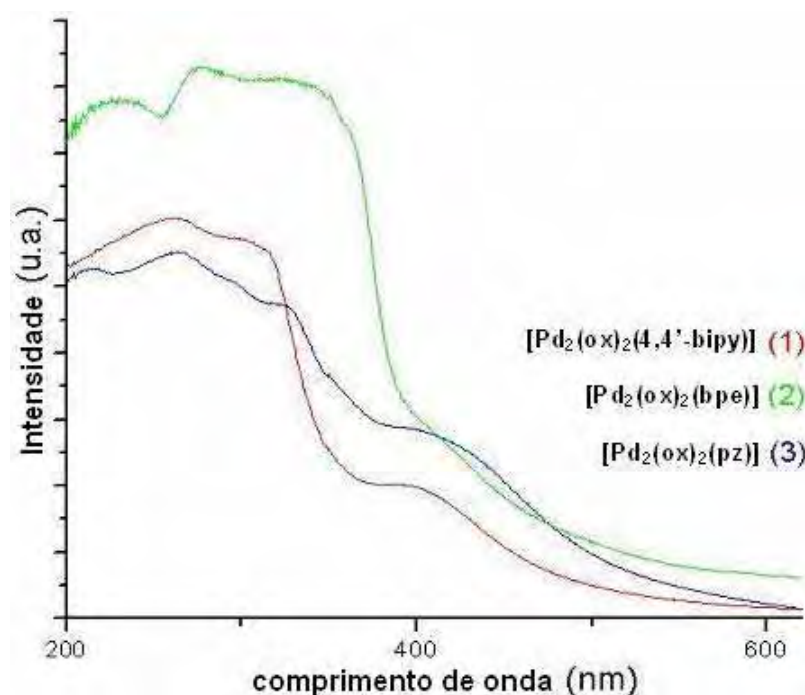


Figura 25. Espectros de reflectância difusa dos compostos 1-3.

A Tabela 6 compila os dados de espectroscopia eletrônica para o complexo precursor $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, os ligantes livres e os complexos de paládio 1-3, bem como as atribuições das bandas observadas.

Tabela 6. Bandas observadas nos espectros de absorção do precursor, dos ligantes livres e dos complexos 1-3 (nm) e transições eletrônicas associadas.

Composto	IL	MLCT	CL
$[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$		218, 246	334, 379, 416
4,4'-bipy	246		
bpe	231, 250		
pz	258, 317		
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	234		
$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$	229		
1	250	300	390
2	230, 280	340	-
3	250	310	400

IL = intraligante; MLCT = transferência de carga metal-ligante; CL = campo ligante.

De um modo geral, pode ser observado que os espectros eletrônicos dos complexos mostram bandas intensas entre 230 e 280 nm, que podem ser atribuídas a transições intraligante do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ [78].

São observadas, também, bandas em 300, 340 e 310 nm para os complexos $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(4,4'\text{-bipy})]_n$ (**1**), $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(\text{bpe})]_n$ (**2**) e $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(\text{pz})]_n$ (**3**), respectivamente, associadas a transições de transferência de carga metal-ligante entre orbitais $d_{x^2-y^2}$ vazios do paládio e níveis π^* dos espaçadores nitrogenados. Os espectros dos complexos **1** e **3** mostram, ainda, uma banda larga de baixa intensidade centrada em aproximadamente 400 nm, atribuída a transições de campo ligante características de complexos de Pd^{2+} quadrado-planares.

A análise da Figura 25 revela, também, a influência da natureza do ligante nitrogenado no perfil de absorção eletrônica observado. A insaturação no ligante bpe, conferida pela presença da dupla ligação carbono-carbono, acarreta em um aumento na intensidade das bandas de absorção para o complexo $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(\text{bpe})]_n$ (**2**) bem como em um deslocamento da banda de transferência de carga para o visível. De fato, há um relato na literatura envolvendo complexos de Pt(II) que sugere que as energias dos estados de transferência de carga devem diminuir na ordem $4,4'\text{-bipy} > \text{bpe}$ [79].

Espectroscopia de emissão eletrônica

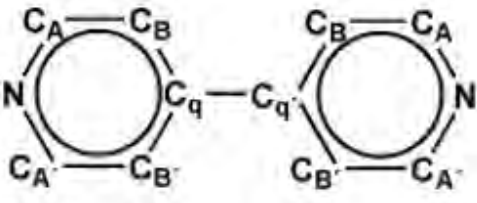
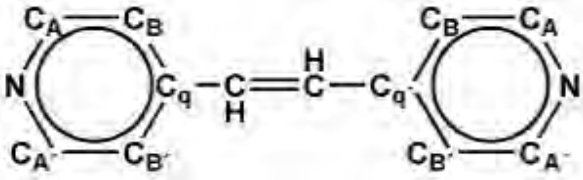
Os compostos **1-3** foram submetidos à excitação eletrônica por radiação ultravioleta, em dois comprimentos de onda distintos, 254 e 365nm, não sendo detectados estados emissivos para esses sistemas nas condições utilizadas (estado sólido, temperatura ambiente). A iniciativa de investigar sobre a existência de prováveis propriedades luminescentes para os compostos obtidos neste trabalho foi baseada no trabalho reportado por Chakraborty et al. [80], no qual o composto $[\text{Pd}_2(\mu\text{-dppz})_2(\text{Hida})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em solução de dimetilformamida, e quando excitado em 274nm, revelou a presença de duas emissões. A primeira delas, na região do ultravioleta (333 nm), foi atribuída a transições intraligante do

tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, enquanto a outra, centrada em 640 nm, foi associada a transições de transferência de carga metal-ligante.

Espectroscopia de ^{13}C RMN no estado sólido

Os espectros de RMN, obtidos no estado sólido, para os complexos **1** e **2** estão ilustrados nas Figura 26 e 27, respectivamente. A análise do espectro RMN do composto $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(4,4'\text{-bipy})]_n$ (**1**) (Figura 26) permitiu observar sinais em 153, 147, 126 e 122 ppm, região típica de compostos aromáticos [81,82], os quais foram atribuídos aos carbonos da 4,4'-bipy (ver esquema de numeração na Tabela 7). De forma similar, os sinais de RMN associados aos carbonos aromáticos do ligante bpe são observados em 153, 146, 131 (CH=CH) e 121 ppm para o composto $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(\text{bpe})]_n$ (**2**) (Figura 27, Tabela 7). Nos espectros de ressonância dos dois compostos verificou-se, também, a presença de um sinal em 166 ppm, atribuído ao ligante oxalato [83, 84]. Notam-se, ainda, sinais em 82 e 88 ppm, respectivamente, atribuídos ao oxigênio ligado a carbono alifático.

Tabela 7. ^{13}C -RMN de $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(4,4'\text{-bipy})]_n$ (**1**) e $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(\text{bpe})]_n$ (**2**).

<i>Esquema de Numeração</i>	<i>Composto</i>	δ (ppm)	<i>Atribuições</i>
	1	166	C=O oxalato
		153	$\text{C}_A, \text{C}_{A'}$
		147	$\text{C}_q, \text{C}_{q'}$
		126 e 122	$\text{C}_B, \text{C}_{B'}$
		82	O- $\text{C}_{\text{Alifático}}$
	2	166	C=O oxalato
		153	$\text{C}_A, \text{C}_{A'}$
		146	$\text{C}_q, \text{C}_{q'}$
		131	-CH=CH-
		121	$\text{C}_B, \text{C}_{B'}$
		88	O- $\text{C}_{\text{Alifático}}$

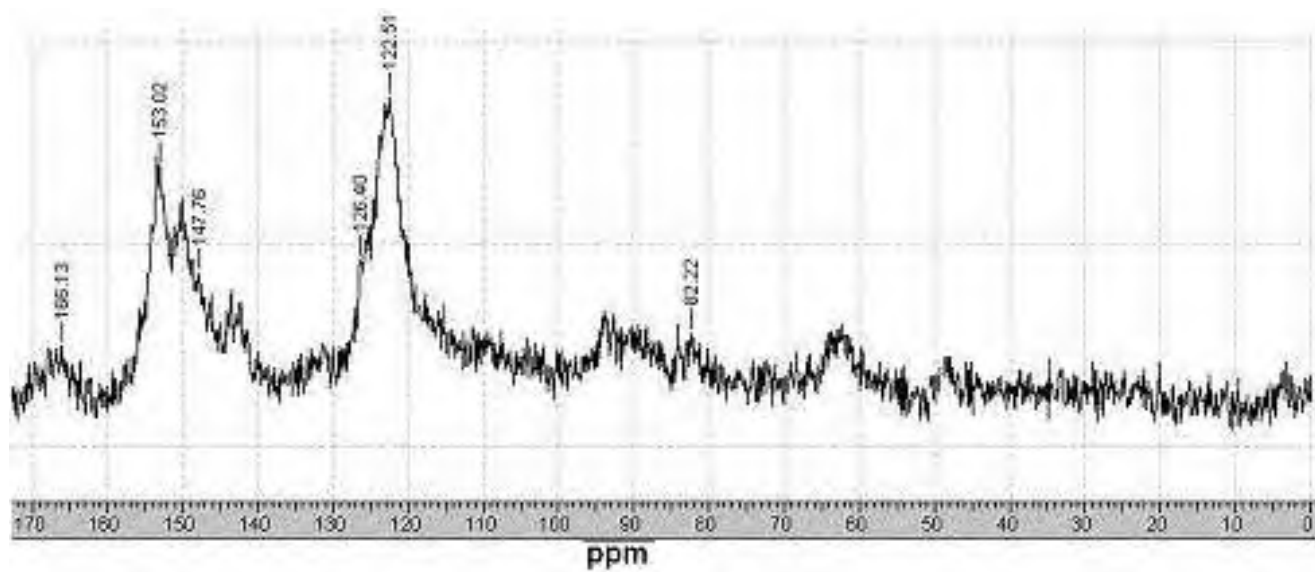


Figura 26. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto 1.

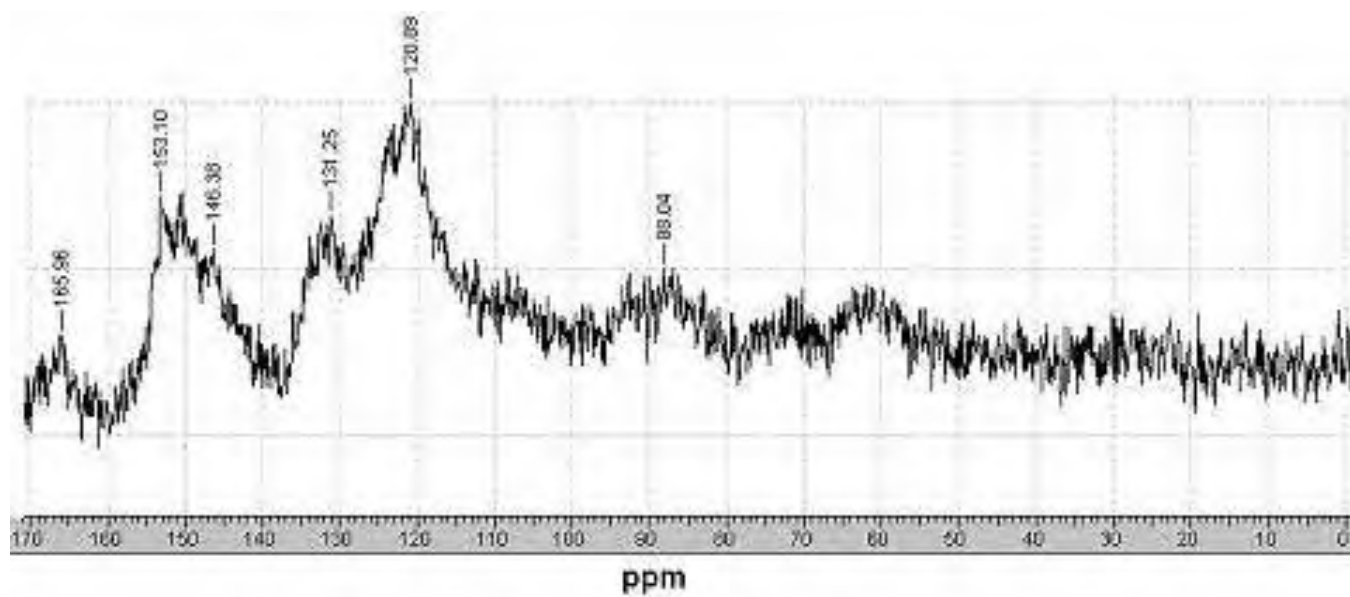


Figura 27. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto 2.

Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas obtidas para os compostos $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(4,4'\text{-bipy})]_n$ (**1**), $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(\text{bpe})]_n$ (**2**) e $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(\text{pz})]_n$ (**3**) estão ilustradas na Figura 28.

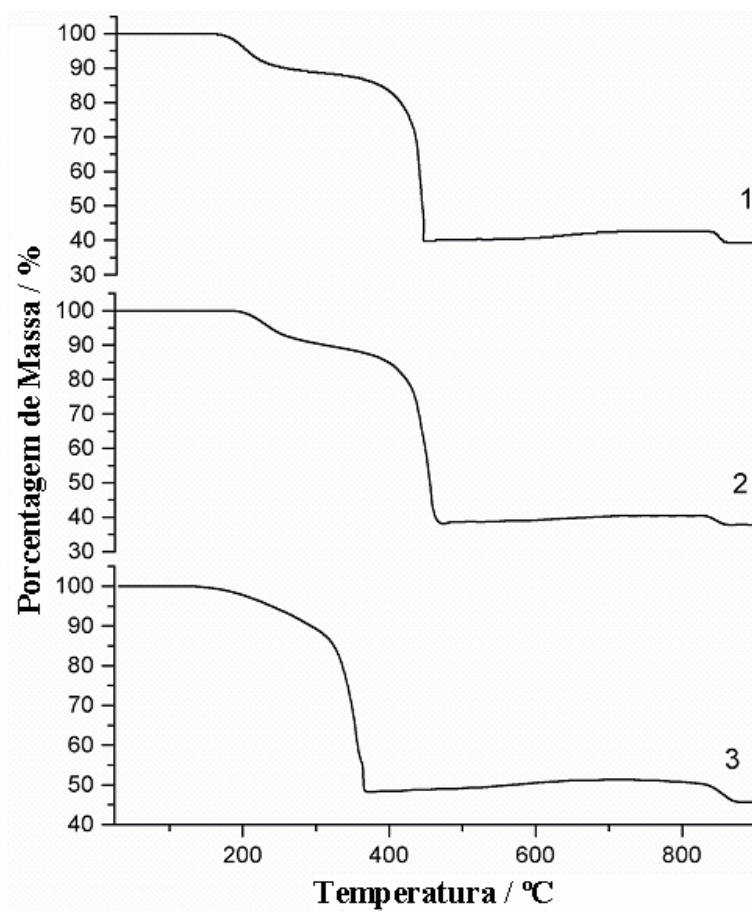


Figura 28. Curvas TG para os complexos **1-3** (atmosfera dinâmica de ar sintético, $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

A Figura 29 apresenta as curvas DSC obtidas para os complexos **1-3**.

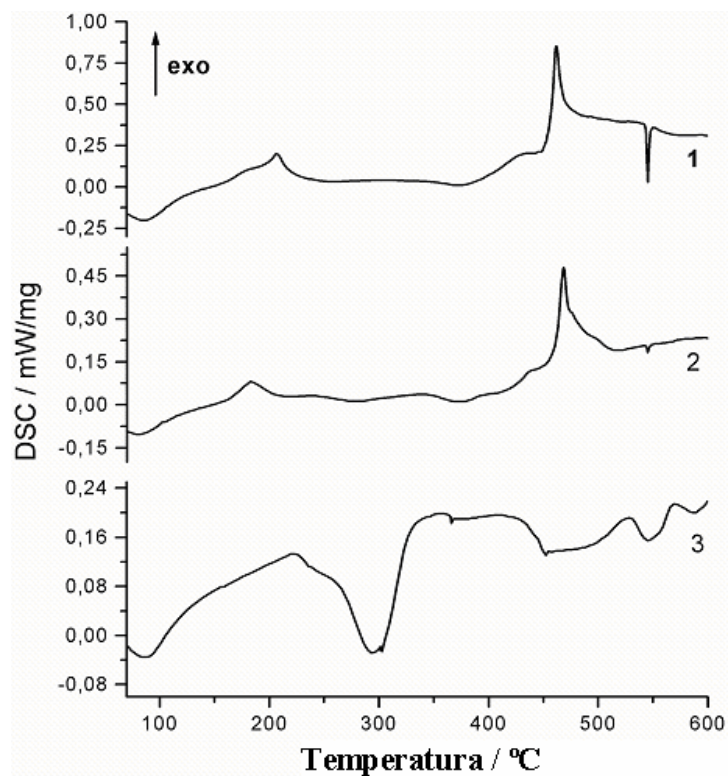


Figura 29. Curvas DSC para os complexos **1-3** obtidas sob atmosfera de nitrogênio ($100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Tabela 8 resume os principais resultados obtidos das análises térmicas realizadas para os compostos **1-3** e atribuições de cada etapa das termodecomposições.

Tabela 8. Resultados obtidos a partir da termoanálise dos compostos **1-3**.

Complexo	Etapas	ΔT (°C)	Δm (%)		Atribuições	Picos de DSC (°C)
			Obt.	Calc.		
1	1	167-444	-60,15	-60,95	-1 bipy; -2 ox	206 exo
	2	444-835	+2,77	+3,22	+0,5 O ₂	461 exo
	3	835-867	-3,32	-3,22	-0,5 O ₂	545 endo
	Resíduo		39,30	39,05	Pd	
2	1	191-474	-61,88	-62,99	-1 bpe; -2 ox	183 exo
	2	474-824	+2,34	+2,77	+0,5 O ₂	468 exo
	3	824-873	-2,63	-2,77	-0,5 O ₂	545 endo
	Resíduo		37,83	37,01	Pd	
3	1	130-373	-51,74	-51,21	-1 pz; -2 ox	225-333 endo
	2	373-724	+3,09	+3,41	+0,5 O ₂	418-522 endo
	3	724-883	-5,68	-6,82	-1 O ₂	530-569 endo
	Resíduo		45,67	45,38	Pd	

A curva TG (Figura 28) indica que o composto **1** é termicamente estável até 167°C, então sofre duas perdas de massa consecutivas, dando origem a paládio metálico (PDF 46-1043) [85] como resíduo a 444°C. Um ligeiro aumento de massa de 2,77%, entre 444-835°C, é atribuído à formação de PdO, que se decompõe a Pd⁰ na última perda de massa (3,32%) em 835-867°C.

O composto **2** apresentou comportamento térmico similar ao composto **1**. A primeira etapa, compreendida entre 191-474°C, é acompanhada por duas perdas de massa, atribuídas à eliminação dos ligantes, oxalato e bpe, tendo Pd⁰ como resíduo (PDF 46-1043) [85]. O aumento da massa (2,34%) observado no intervalo de temperatura de 474-824°C é provavelmente devido à oxidação parcial de Pd⁰ à PdO pela captação de O₂. A decomposição de PdO à Pd⁰ é observada através da última perda de massa (2,63%) entre 824-873°C (Calc. 2,77%).

O composto **3** decompõe mais rapidamente comparado aos compostos **1** e **2**. A curva TG indica que ele é termicamente estável até 130°C, em seguida,

decompõe à Pd⁰ em três etapas. A primeira etapa entre 130-373°C é acompanhada por 51,74% de perda de peso, que é atribuída à eliminação dos ligantes oxalato e pirazina e captação de O₂ (Calc. 51,21%), resultando em uma mistura de Pd⁰ (PDF 46-1043) e PdO, conforme já verificado em outros trabalhos do grupo [86,87]. Um progressivo ganho de massa de 3,09% até 724°C é atribuído à formação de PdO adicional, que por sua vez se decompõe à paládio metálico (Calc. 45,38%, Obt. 45,67%) entre 724 e 883°C.

Da mesma forma que observado nos experimentos termogravimétricos, as curvas DSC dos compostos **1** e **2** (Figura 29) revelaram semelhanças, e são caracterizadas pela presença de dois picos exotérmicos encontrados em aproximadamente 200°C e 460°C e um sinal endotérmico em 545°C. Os resultados obtidos a partir das curvas TG e DSC mostram que o composto **3** apresenta um comportamento térmico distinto dos compostos **1** e **2**.

Como já mencionado acima, a identificação do resíduo final das termodecomposições como paládio metálico foi realizada através da difração de raios-X pelo método do pó, mostrando valores de distâncias interplanares d(hkl) e intensidades(I%) característicos desse composto [85]. A título de ilustração, a Figura 30 mostra o DRX de pó do resíduo final da decomposição térmica do composto **1**.

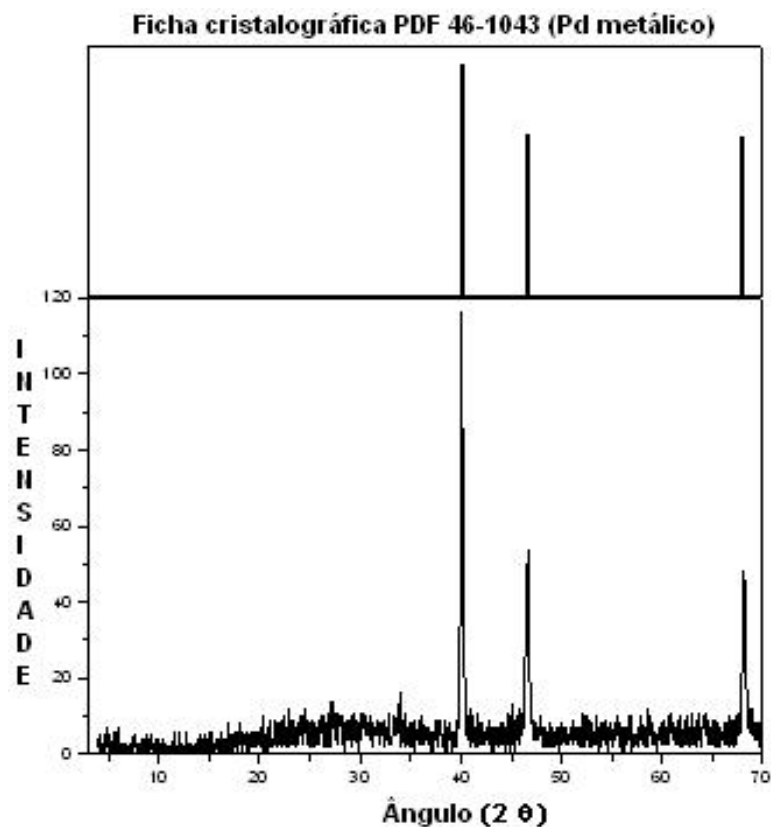


Figura 30. Difratoograma de raios-X, método do pó, obtido para o resíduo final da termodecomposição do composto 1.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica pela qual a superfície de uma espécie pode ser examinada ao ser varrida por um feixe colimado de elétrons. A interação entre a radiação e a superfície da amostra pode resultar na produção de elétrons secundários, fótons por catodo-luminescência, raios-X ou no retroespalhamento de elétrons. O feixe de elétrons refletido é coletado, então, e exibido em uma mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos (similar a uma tela de TV). A imagem que aparece na tela, a qual pode ser fotografada, representa a superfície do material. Os equipamentos possibilitam ampliações que variam de 10 a 50.000 vezes.

Para se conhecer, então, as características topográficas dos compostos 1-3, foram obtidas micrografias através da técnica MEV, cujos resultados estão mostrados na Figura 31.

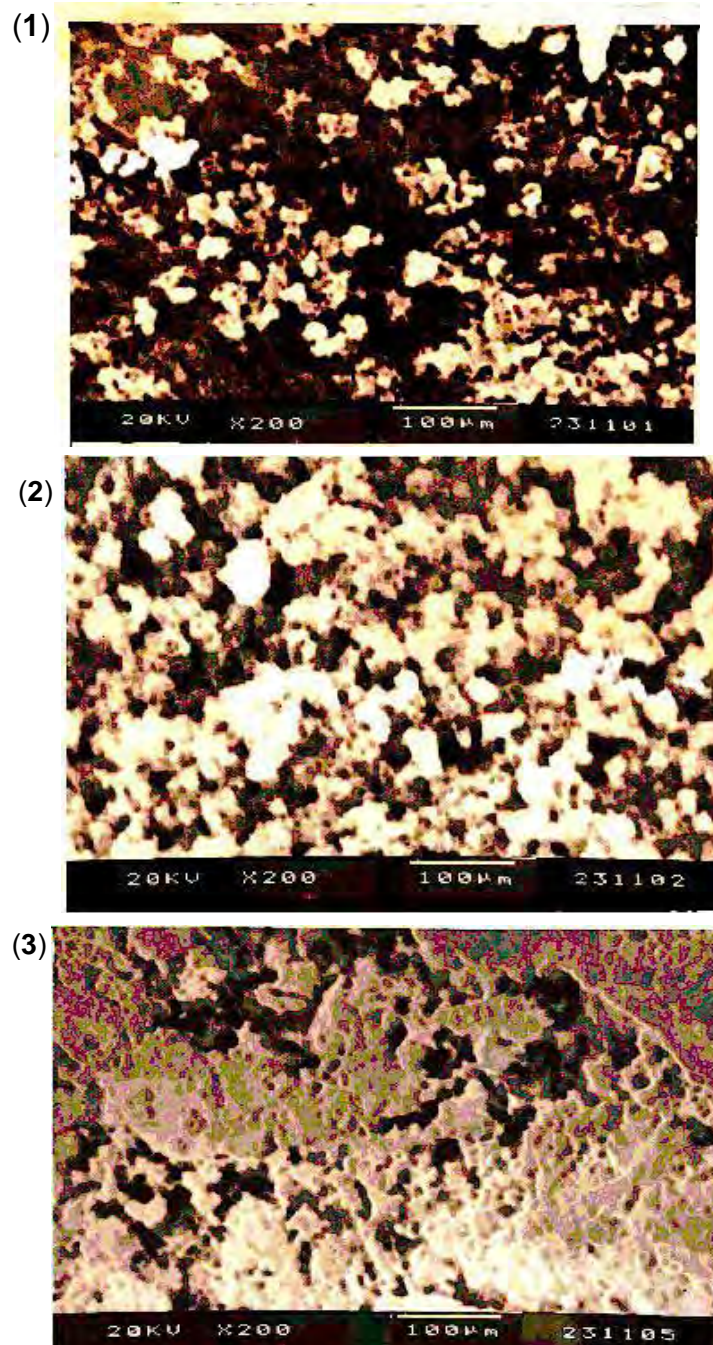


Figura 31. Micrografias dos compostos 1-3, com ampliação de 200 vezes.

A Figura 32 mostra parte da superfície do composto **3** ampliada em 5000 vezes.



Figura 32. Micrografia do composto **3**, com ampliação de 5000 vezes.

Observa-se nas micrografias dos compostos **1-3** (Figura 31), que as partículas não apresentam homogeneidade de forma, nem de tamanho. Pode-se notar, ainda, que tratam-se de aglomerados ou ilhas apresentando uma certa rugosidade, o que pode ser indício de material poroso.

Na micrografia do composto **3**, apresentada na Figura 32, é possível observar com mais detalhe a heterogeneidade das partículas, sendo que os agregados são formados por grãos de diversos tamanhos. Nas regiões das bordas dos grãos (locais onde se concentra um grande número de defeitos cristalinos) observa-se a presença de macroporos interpartículas (poros de superfície) da ordem de 2-4 micrômetros.

Experimentos de adsorção de N_2

Ao colocar um sólido finamente dividido em contato com um gás ocorre uma diminuição progressiva da pressão parcial do gás e um aumento do peso do

sólido, desde que a substância apresente canais ou cavidades para adsorvê-lo. Esse fenômeno, denominado adsorção, resulta de interações físicas ou químicas entre as moléculas do gás (adsorbato) e os átomos da superfície do sólido (adsorvente).

Materiais porosos são definidos por suas propriedades de adsorção [88]. O conceito de adsorção relacionado a uma área de superfície exposta foi desenvolvido por Irving Langmuir [89-91] em seu trabalho envolvendo a condensação de gases em superfícies. Destes estudos emergiu o conceito de adsorção como um equilíbrio dinâmico entre um gás e um sólido, que conduziu ao tratamento de Brunauer, Emmett e Teller (BET) de adsorção [92].

Baseado na hipótese de que poderíamos, neste trabalho, ter obtido sólidos de coordenação porosos, foram efetuados experimentos de adsorção de nitrogênio para os compostos **1-3**.

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados da avaliação textural dos compostos **1-3** obtidos por adsorção de nitrogênio.

Tabela 9. Dados da avaliação textural realizada para os compostos **1-3**.

Composto	1	2	3
<i>Área específica de BET (m²/g)</i>	103	121	35
<i>Área específica de Langmuir (m²/g)</i>	120	133	43
<i>Volume de poros total de um único ponto (cm³/g)</i>	0,38	0,50	0,10
<i>Volume de poros cumulativo de adsorção BJH (cm³/g)</i>	0,46	0,56	0,11
<i>Diâmetro médio de poro (4V/A por BET) (Å)</i>	149	167	118

Nas isotermas com nitrogênio, foi possível acessar os mesoporos das amostras, da ordem de 11-16 nanômetros (110-160 Å), não identificados nas imagens MEV. Analisando os valores encontrados para área específica, volume de poro e tamanho médio de poro para os três oxalato-complexos, torna-se

evidente o fato de que as dimensões dos poros podem ser manipuladas, ao nível molecular, pela escolha adequada do tamanho do espaçador.

Sendo assim, o fato do espaçador bpe (distância entre os átomos de nitrogênio $\sim 9,3 \text{ \AA}$) ser maior do que o ligante 4,4'-bipy ($d_{N-N} \sim 7,0 \text{ \AA}$) deve trazer como consequência um volume e diâmetro de poro maior para o composto **2**, quando comparado com o composto **1**, o que foi confirmado experimentalmente. Esse efeito é muito mais pronunciado para o composto **3**, por possuir o menor espaçador da série utilizada (distância entre átomos de nitrogênio na pirazina $\sim 2,8 \text{ \AA}$).

A redução significativa do diâmetro médio de poro observada para o composto **3** pode ser ainda verificada pelos resultados obtidos quanto à adsorção de nitrogênio, uma vez que o *uptake* desse gás é muito menor para esse composto ($80 \text{ cm}^3/\text{g}$) quando comparado àqueles obtidos para os compostos **1** e **2** (320 e $380 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente).

Uma consideração importante deve ser feita nesse momento. A proposta estrutural para essa família de metalo-supramoléculas (ver Fig. 34, a seguir) considera a existência de cavidades nos compostos da ordem de $6-12 \text{ \AA}$ ($0,6-1,2 \text{ nm}$), que está na faixa de material microporoso. Ocorre que esses valores são bem inferiores àqueles obtidos a partir dos ensaios de adsorção de N_2 (mesoporos de $110-160 \text{ \AA}$ ou $11-16 \text{ nm}$). Esta diferença pode ser atribuída à presença de mesoporos intrapartículas formados no retículo cristalino desses sólidos de coordenação. Além disso, durante a formação do retículo, deve estar havendo interpenetração de um supramolécula na cavidade de uma outra, ocasionando o fechamento dos poros originalmente previstos na modelagem molecular ($\approx 1 \text{ nm}$), deixando-os inacessíveis ao nitrogênio gasoso.

Porosimetria de Mercúrio

O composto $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(\text{bpe})]_n$ (**2**) foi submetido a ensaios de porosimetria de mercúrio. Para efeitos de comparação, este composto foi

submetido a diferentes tratamentos, a fim de eliminar moléculas de solvente ocluídas, a saber:

- **2** – sem tratamento prévio.
- **2_{aq}** – 100°C, 15 horas, em estufa.
- **2_{tratado}** – imersão em acetona por 3 dias (50 mL/dia) seguida de ativação térmica a 90°C, 15 horas, em estufa.

A Tabela 10 mostra os resultados obtidos nos ensaios de porosimetria de mercúrio realizados com o complexo $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ox})(\text{ox})(\text{bpe})]_n$ (**2**).

Tabela 10. Dados de porosimetria de Hg para o composto **2**.

Propriedades	2	2_{aq}	2_{tratado}
<i>Volume Total de Intrusão (mL/g)</i>	4,0	4,4	4,7
<i>Área Total do Poro (m²/g)</i>	137	146	215
<i>Diâmetro Médio do Poro (Volume) (Å)</i>	17243	13710	10846
<i>Diâmetro de Poro Average (4V/A)</i>	1167	1209	879
<i>Diâmetro Médio do Poro (Área) (Å)</i>	154	132	101
<i>Densidade (g/mL)</i>	0,22	0,20	0,19
<i>Porosidade (%)</i>	89	90	92

Observam-se diferenças significativas nos resultados obtidos para o composto **2** antes e após tratamento para remoção das moléculas de solvente ocluídas nas cavidades. O composto **2_{Tratado}** apresentou tanto um volume total de intrusão, como área total dos poros bem superiores quando comparado ao composto **2** sem tratamento. E isso era realmente de se esperar, posto que uma área maior de poros possibilita um aumento no volume de intrusão de mercúrio (mais Hg entra no penetrômetro). Com isso, aumenta também o número de poros pequenos, fazendo com que o diâmetro médio dos poros diminua. Isso ocorre devido à remoção de moléculas de solvente ocluídas nas cavidades do composto.

Como esperado, poros muito grandes foram observados por porosimetria de mercúrio, que revelou a presença de macroporos interpartículas da ordem de 117 nm.

Difratometria de Raios-X de pó dos compostos 1-3

Os difratogramas obtidos para os compostos **1-3** revelaram que são não cristalinos, posto que foi observada, apenas, a presença do halo de difração característico do porta-amostra utilizado nas medidas. A título de ilustração, o difratograma obtido para o composto **1** é representado na Figura 33.

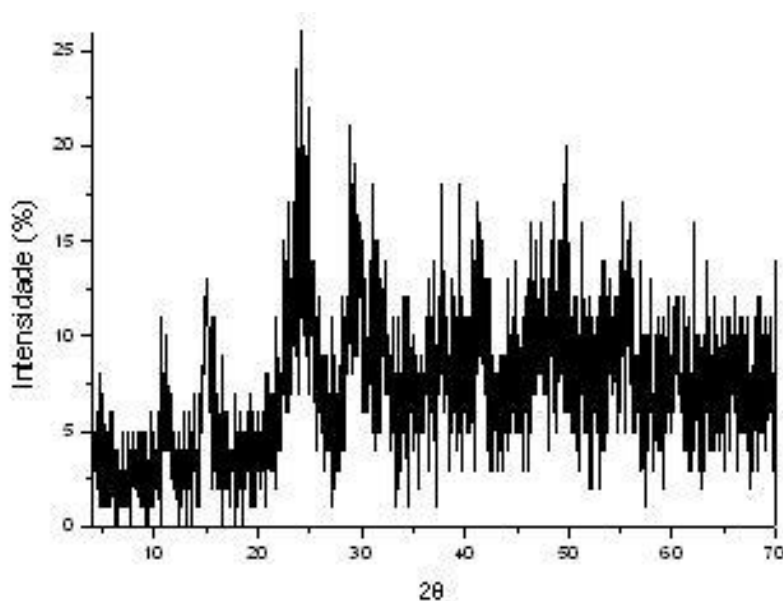


Figura 33. Difratograma de Raios-X de pó do complexo **1**.

Proposição estrutural

Através dos dados analíticos e espectroscópicos, sugere-se para a série de compostos uma estrutura na qual os íons Pd(II) adotam a geometria usual quadrado-planar e os ligantes nitrogenados estão coordenados em ponte entre os

centros metálicos, formando uma espécie octanuclear discreta, representada na Figura 34. Os ânions oxalato completam a esfera de coordenação, e estão coordenados através de dois modos distintos, quelante/bidentado (também conhecido como bis-bidentado) e quelante terminal. Este último, embora seja um modo de coordenação menos usual do que o modo quelante, está presente na droga antitumoral de Pt(II) conhecida como oxaliplatina (ver Figura 35).

Como observado na Figura 34, a proposição estrutural para essas metalosupramoléculas pressupõe a formação de cavidades quadradas de 10 (**1**), 12 (**2**) e 6 (**3**) Å, como estimado com o auxílio do programa computacional Mercury 1.4.2¹.

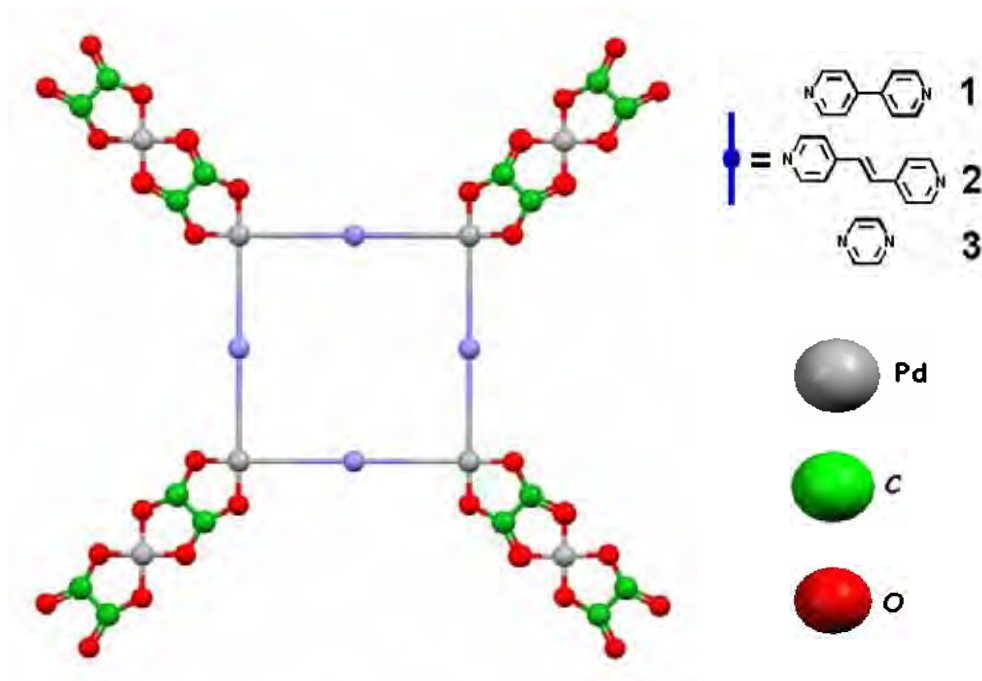


Figura 34. Estrutura proposta para os compostos 1-3.

¹ CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE. **Mercury 1.4.2.** Cambridge, c2004.

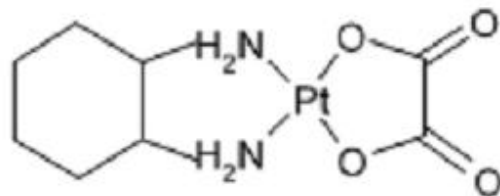


Figura 35. Estrutura da droga antitumoral de Pt(II), oxaliplatina.

Uma estrutura alternativa envolve a formação de uma espécie hexanuclear discreta, ilustrada pela Figura 36.

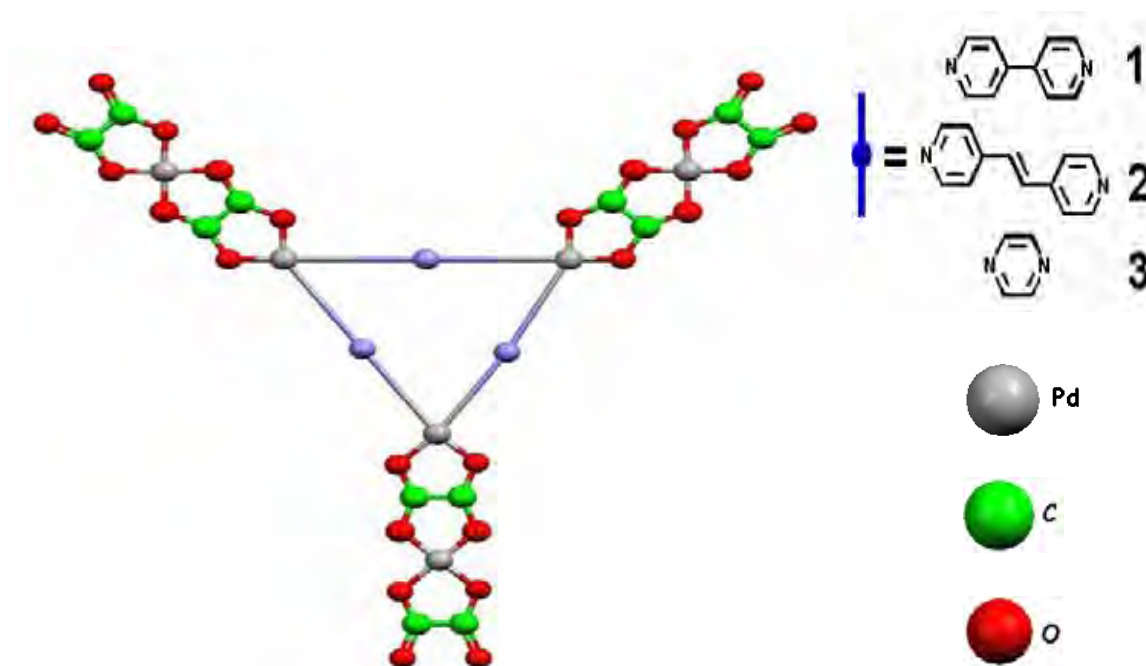


Figura 36. Estrutura alternativa proposta para os compostos 1-3.

Uma hipótese estrutural alternativa também pode envolver a formação de um polímero de coordenação unidimensional, portador de uma topologia de onda quadrada, conforme mostrado na Figura 37.

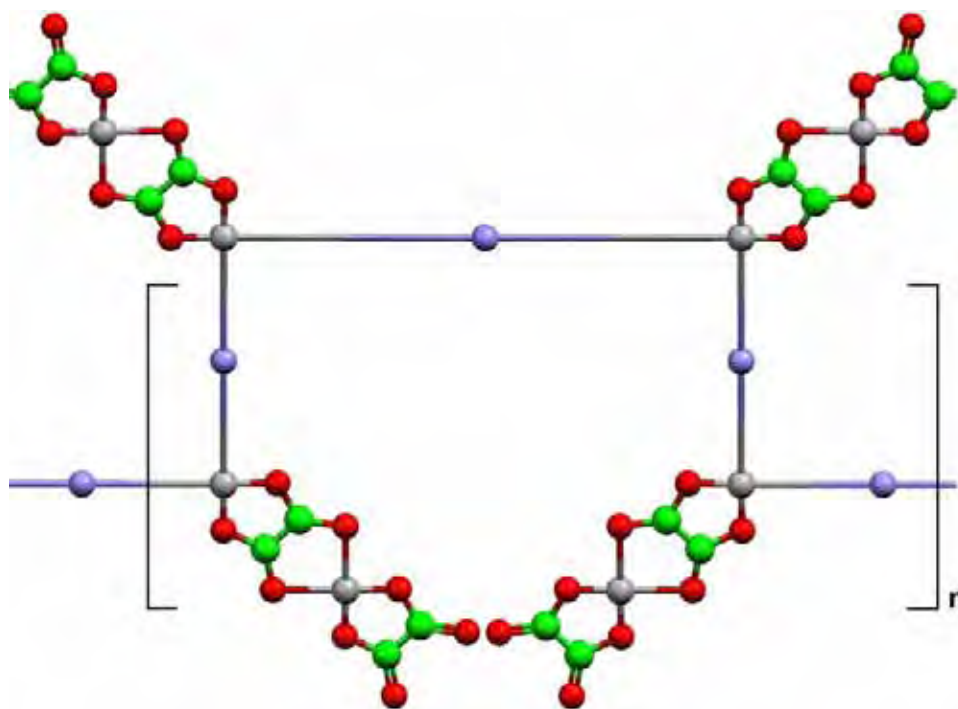


Figura 37. Estrutura alternativa proposta para os compostos 1-3.

Convém destacar uma publicação recente que envolve a investigação da interação do ligante bpe e do ânion oxalato com os metais de geometria octaédrica Zn, Ni, Co, Fe e Cu, originando grades retangulares bidimensionais [50]. Metalosupramoléculas isoestruturais a essas contendo estes mesmos metais de transição já haviam sido reportadas com o ligante 4,4'-bipy [93].

4.2.2. Compostos contendo o grupo fumarato: $[\text{Pd}(\mu\text{-fum})(\mu\text{-4,4'-bipy})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (4); $[\text{Pd}(\mu\text{-fum})(\mu\text{-bpe})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (5) e $[\text{Pd}(\mu\text{-fum})(\mu\text{-pz})]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (6)

Os compostos 4-6 apresentam cor amarela no estado sólido, são estáveis ao ar e insolúveis em solventes orgânicos usuais.

Os dados analíticos e pontos de fusão estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Fusão e dados analíticos para os complexos **4-6**.

Composto	P.F (°C)*	%C		%N		%H	
		Obt.	Calc.	Obt.	Calc.	Obt.	Calc.
$[Pd(\mu\text{-fum})(\mu\text{-4,4'-bipy})]_n \cdot 2nH_2O$ (4)	151	40,25	40,65	7,04	6,77	3,63	3,65
$[Pd(\mu\text{-fum})(\mu\text{-bpe})]_n \cdot nH_2O$ (5)	132	45,54	45,57	7,32	6,64	3,95	3,59
$[Pd(\mu\text{-fum})(\mu\text{-pz})]_n \cdot 3nH_2O$ (6)	142	27,42	27,02	7,13	7,88	3,05	3,68

*dec.

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais dos compostos são mostrados na Figura 38.

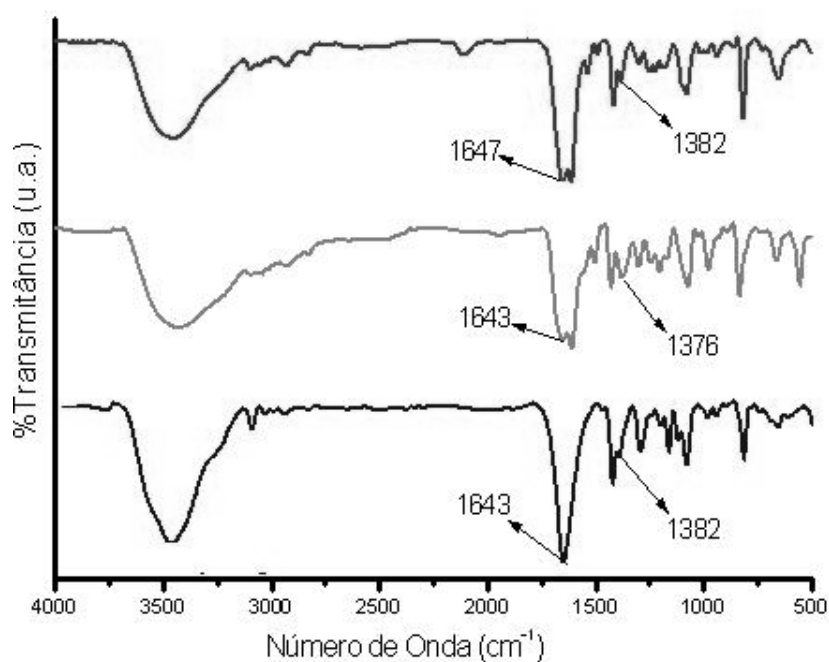


Figura 38. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos **4-6**.

A Tabela 12 lista os principais modos vibracionais referentes às bandas observadas nos espectros no IV dos complexos **4-6** e tentativa de atribuições.

Tabela 12. Principais modos vibracionais observados nos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos **4-6** e atribuições.

Atribuição	Frequência (cm ⁻¹)		
	4	5	6
v(OH)	3446 F	3425 F	3454 F
v(CH) _{ar}	3090 f	3092 f	3091 f
v(CC)	1610 <i>mF</i>	1605 <i>mF</i>	-
v(CN)	1416 <i>m</i>	1423 <i>m</i>	1423 <i>m</i>
δ(CH)	815 <i>m</i>	833 <i>m</i>	817 <i>m</i>
v _{as} (COO ⁻)	1647 <i>mF</i>	1643 <i>mF</i>	1643 <i>mF</i>
v _s (COO ⁻)	1382 <i>m</i>	1376 <i>m</i>	1382 <i>m</i>

f= fraca, m= média, F= forte, mF= médio-forte

Analisando os espectros vibracionais da série de compostos **4-6**, observam-se a coordenação dos ligantes nitrogenados lineares e a presença do modo bis(monodentado) *bridging* para o grupo fumarato (ver a Figura 47, a seguir), além de bandas intensas na região de 3450 cm⁻¹ associadas ao modo vibracional v(OH) da água, presente nas cavidades das estruturas dos compostos.

Espectroscopia eletrônica

A Figura 39 ilustra os espectros de reflectância difusa obtidos na região do UV-Vis dos compostos [Pd(μ-fum)(μ-4,4'-bipy)]_n.2nH₂O (**4**), [Pd(μ-fum)(μ-bpe)]_n.nH₂O (**5**) e [Pd(μ-fum)(μ-pz)]_n.3nH₂O (**6**).

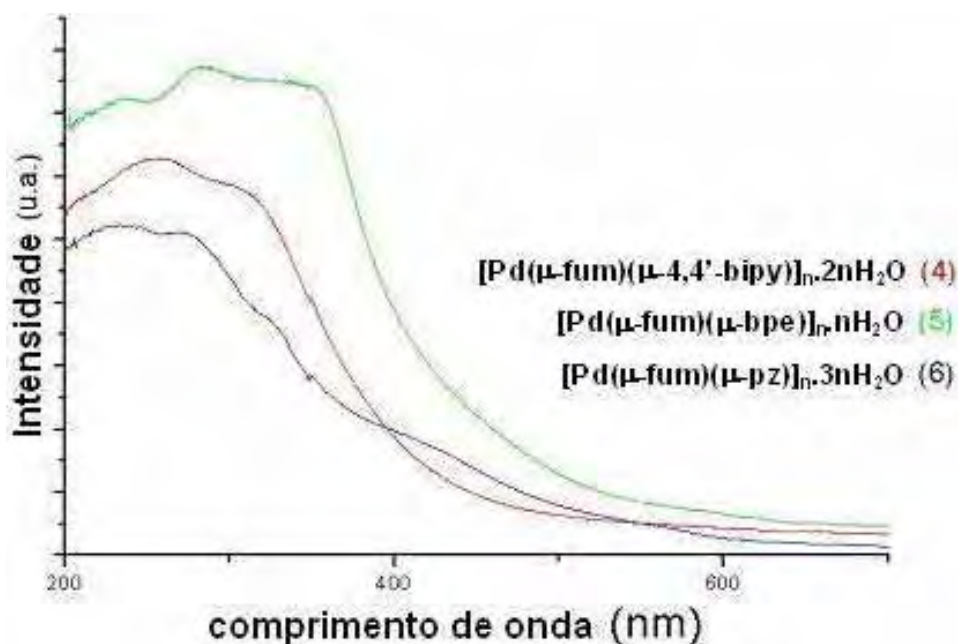


Figura 39. Espectros de reflectância difusa dos compostos **4-6**.

A Tabela 13 compila os dados de espectroscopia eletrônica para os complexos de paládio **4-6** bem como as atribuições das bandas observadas.

Tabela 13. Bandas observadas nos espectros de reflectância difusa dos complexos **4-6** (nm) e transições eletrônicas associadas.

Composto	IL	MLCT	CL
4	250	300	-
5	230, 280	345	-
6	230, 260	315	400

IL = intraligante; MLCT = transferência de carga metal-ligante; CL = campo ligante.

De um modo geral, pode ser observado que os espectros eletrônicos dos fumarato-complexos guardam semelhanças com aqueles obtidos para os sistemas análogos de Pd(II) contendo o grupo oxalato. Os espectros apresentam bandas intensas na região espectral de 230 - 280 nm, atribuídas a transições intraligante

do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo fumarato e dos ligantes nitrogenados, bem como bandas de transferência de carga, de alta intensidade, em 300, 345 e 315 nm para os complexos $[\text{Pd}(\mu\text{-fum})(\mu\text{-4,4'-bipy})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Pd}(\mu\text{-fum})(\mu\text{-bpe})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**5**) e $[\text{Pd}(\mu\text{-fum})(\mu\text{-pz})]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (**6**), respectivamente. O espectro do complexo **6** mostra, ainda, uma banda larga de baixa intensidade centrada em aproximadamente 400 nm, atribuída a transições de campo ligante características de complexos de Pd^{2+} quadrado-planares.

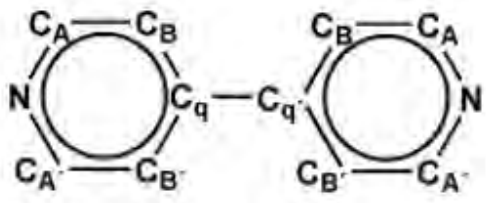
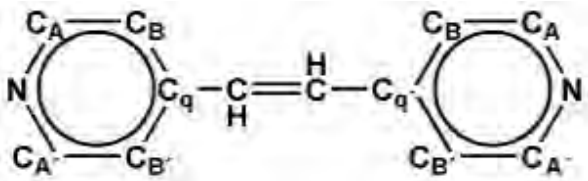
Espectroscopia de emissão eletrônica

Os compostos **4-6** também não apresentaram propriedades luminescentes quando excitados sob radiação ultravioleta, à temperatura ambiente, no estado sólido.

Espectroscopia de ^{13}C RMN

Os espectros de RMN de ^{13}C , obtidos no estado sólido, para os complexos **4** e **5** estão ilustrados na Figura 40 e Figura 41, respectivamente. A análise do espectro RMN do composto **4** (Figura 40) permitiu observar sinais na região de carbono aromático [81,82], em δ 153, 147 e 124, os quais foram atribuídos aos carbonos da 4,4'-bipy. De forma similar, a análise do espectro RMN de ^{13}C do composto **5** (Figura 41) permitiu observar sinais característicos dos carbonos do ligante bpe em δ 151, 145, 132 e 125. Em ambos os espectros, verificou-se também a presença de sinais em δ 186 e 188, atribuídos ao carbono C=O, além de sinais em δ 133 e 132 associados ao CH=CH do ligante fumarato em **4** e **5**, respectivamente [94]. Observam-se, ainda, sinais em δ 81 e 88 atribuídos ao oxigênio ligado a carbono alifático.

Tabela 14. Dados de RMN de ^{13}C para $[\text{Pd}(\mu\text{-fum})(\mu\text{-4,4'-bipy})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**4**) e $[\text{Pd}(\mu\text{-fum})(\mu\text{-bpe})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**5**).

Esquema de Numeração	Composto	δ (ppm)	Atribuições
	4	186	C=O fumarato
		153	$\text{C}_A, \text{C}_{A'}$
		147	$\text{C}_q, \text{C}_{q'}$
		133	-CH=CH- do fumarato
		124	$\text{C}_B, \text{C}_{B'}$
	5	81	O-C _{Alifático}
		187	C=O fumarato
		151	$\text{C}_A, \text{C}_{A'}$
		145	$\text{C}_q, \text{C}_{q'}$
		132	-CH=CH- do fumarato e da bpe
		125	$\text{C}_B, \text{C}_{B'}$
88	O-C _{Alifático}		

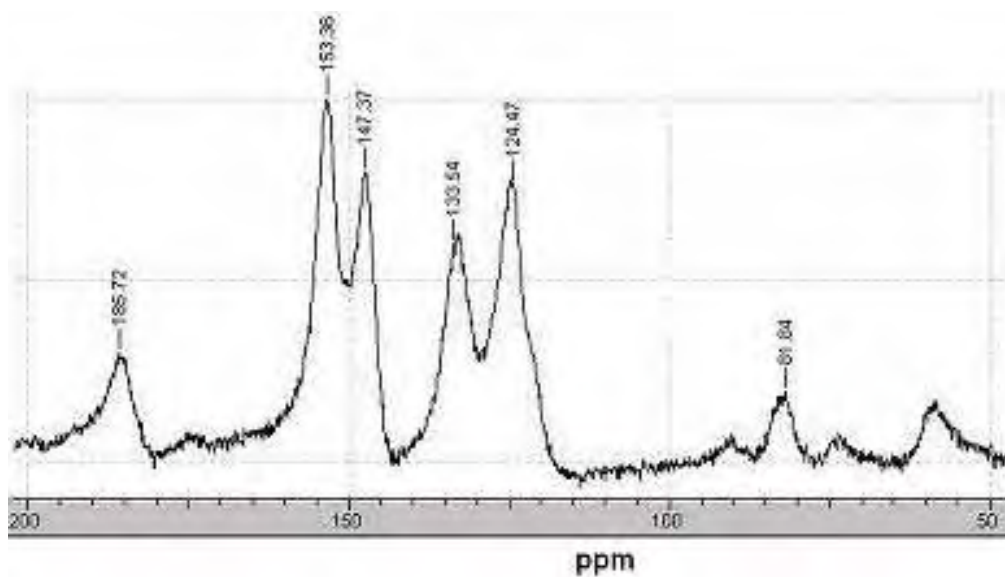


Figura 40. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **4**.

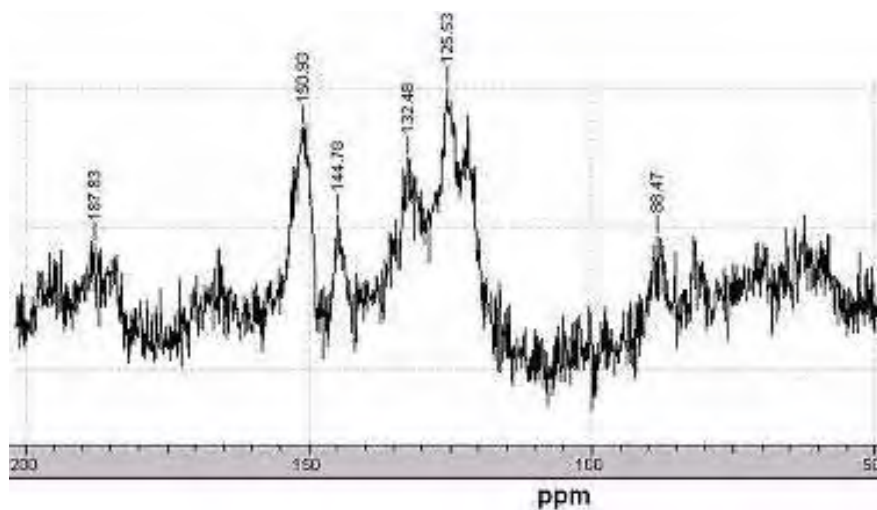


Figura 41. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **5**.

Análise Termogravimétrica

As curvas TG para os complexos **4-6** estão ilustradas na Figura 42.

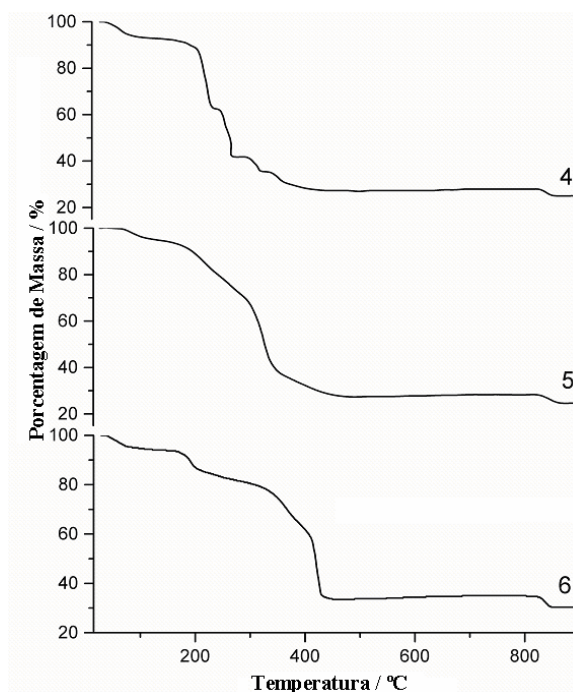


Figura 42. Curvas TG para os complexos **4-6** obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Figura 43 apresenta as curvas DSC obtidas para os complexos 4-6.

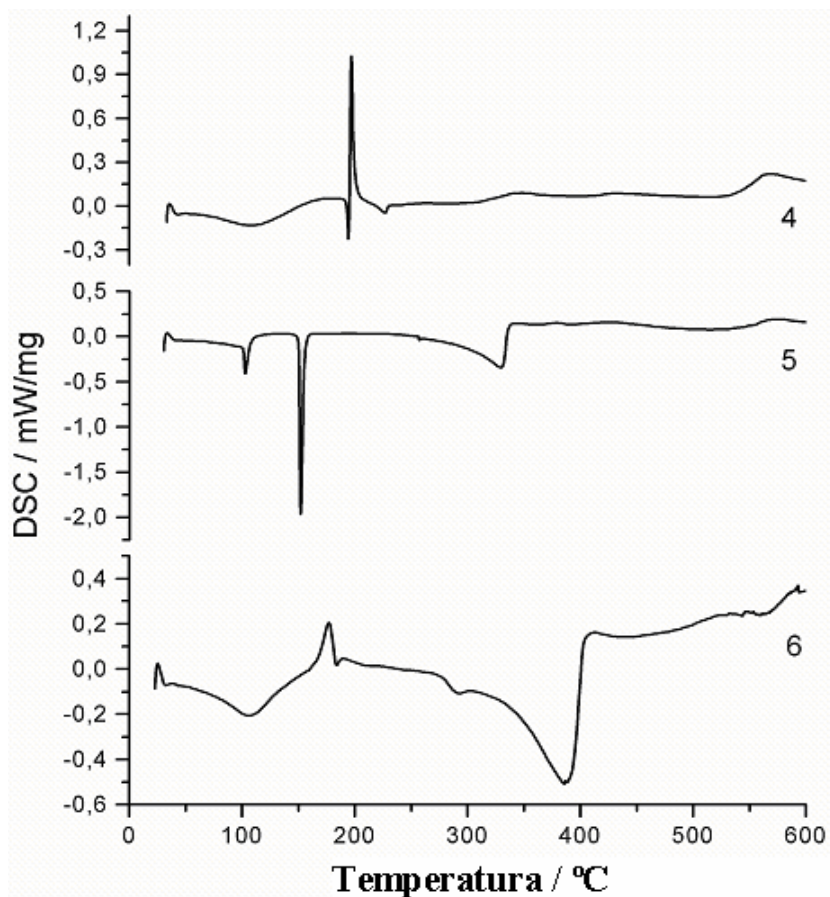


Figura 43. Curvas DSC para os complexos 4-6 obtidas sob atmosfera de nitrogênio ($100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Tabela 15 apresenta os resultados e atribuições de cada etapa das decomposições térmicas realizadas para os compostos 4-6.

Tabela 15. Resultados obtidos a partir das termoanálises dos compostos 4-6.

Complexo	Etapas	ΔT (°C)	Δm (%)		Atribuições	Picos de DSC (°C)
			Obt.	Calc.		
4	1	46-462	-72,74	-72,28	-2 H ₂ O; -1 bipy; - 1 fum	
	2	462-818	+0,66	+1,94	+0.25 O ₂	80-141 endo
	3	818-864	-2,92	-3,87	-0.50 O ₂	197 exo
	Resíduo		25,00	25,79	Pd	
5	1	70-491	-70,91	-72,81	-1 H ₂ O; -1 bpe; -1 fum	
	2	491-819	+0,97	+1,91	+0.25 O ₂	102 endo
	3	819-876	-3,64	-3,18	-0.5 O ₂	152 endo
	Resíduo		26,42	25,92	Pd	328 endo
6	1	50-450	-66,55	-67,69	-3 H ₂ O; -1 pz; -1 fum	
	2	450-818	+1,55	+2,26	+0.25 O ₂	104 endo
	3	818-860	-4,68	-4,52	-0.5 O ₂	176 exo
	Resíduo		30,51	30,05	Pd	387 endo

O composto **4** sofre decomposição à Pd⁰ através de uma eliminação gradual iniciada em 46°C, seguida por uma forte perda de massa até 462°C, associada à eliminação das moléculas 4,4'-bipy, fumarato e água e captação de O₂, resultando numa mistura de Pd⁰ (PDF 46-1043) e PdO [85-87]. A formação adicional de PdO é notado por um ligeiro ganho de massa até 818°C. A decomposição de PdO até paládio metálico é observada na última perda de massa entre 818-864°C.

O composto **5** começa a se decompor em temperatura superior (70°C) à do composto **4**. Posteriormente, uma perda de massa de 70,91% é causada pela ruptura térmica das principais cadeias, o que conduz a uma mistura de Pd⁰ (PDF 46-1043) e PdO [85-87], em 491°C. Um progressivo ganho de massa de 0,97% até 819°C é atribuído à formação de PdO adicional, que ainda se decompõe à Pd⁰ (Calc. 25,92%, Obt. 26,42%), no intervalo de 819-876°C.

A decomposição do composto **6** começa em 50°C. Um aquecimento até 450°C resultou numa perda de massa de 66,55%, associada à degradação da principal cadeia e eliminação das moléculas de H₂O, gerando uma mistura de Pd⁰ (PDF 46-1043) e PdO [85-87] como resíduo. Um ligeiro ganho de massa de 1,55%, entre 450-818°C, é atribuído à oxidação de Pd⁰ para PdO. A decomposição do PdO para Pd⁰ é observada na última perda de massa (4,68%) entre 818-860°C (Calc. 4,52%).

As curvas DSC dos compostos **4**, **5** e **6** diferem umas das outras, com exceção dos sinais endotérmicos observados em temperaturas baixas (cerca de 100°C), atribuídos à eliminação de moléculas de H₂O.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias analisadas por MEV das superfícies dos compostos **4-6** são mostradas na Figura 44.

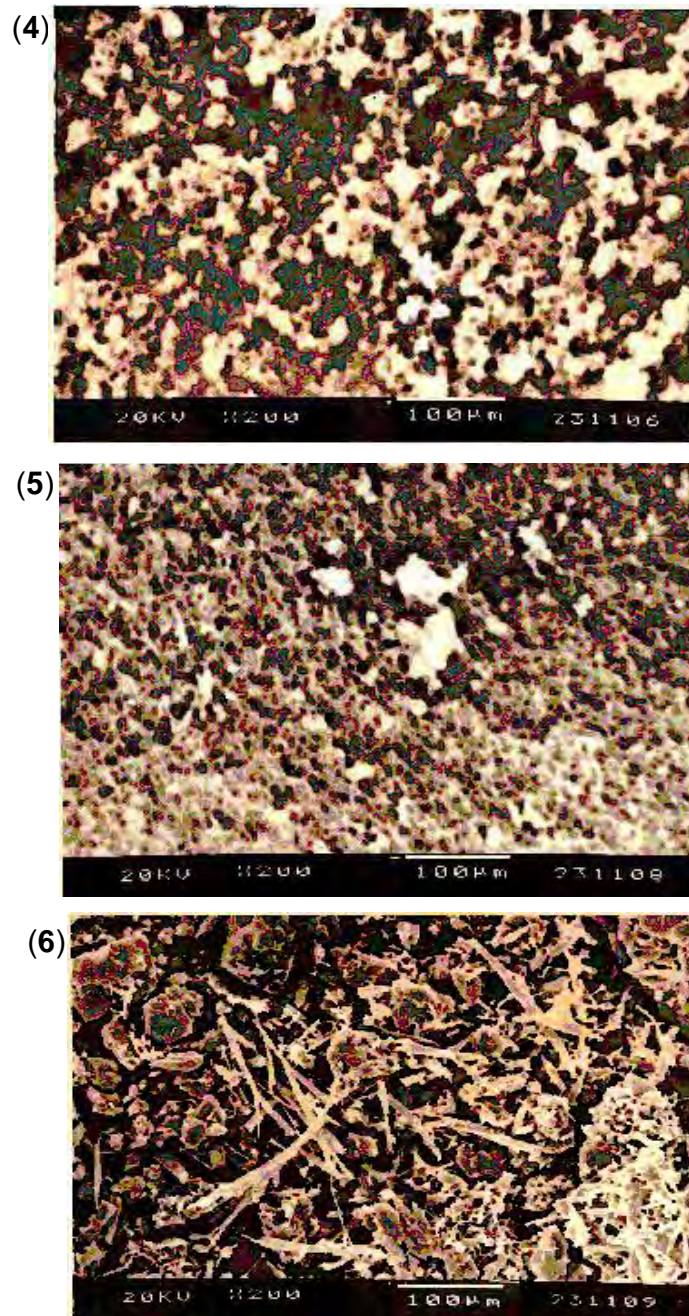


Figura 44. Micrografias obtidas para os compostos 4-6 com ampliação de 200 vezes.

A Figura 45 mostra parte das superfícies dos compostos **5** e **6** ampliadas em 5000 vezes, respectivamente.

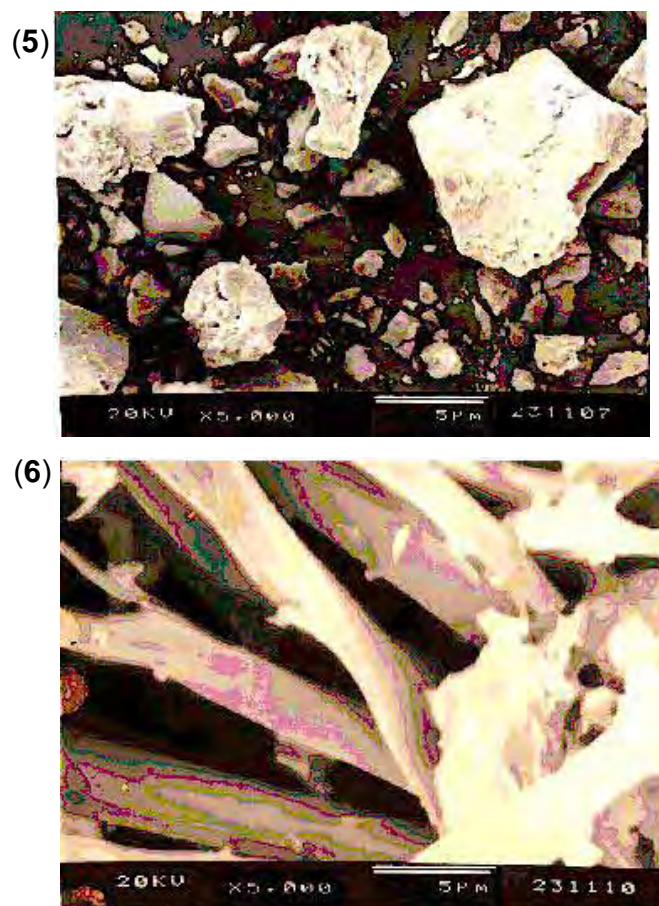


Figura 45. Micrografias obtidas das superfícies dos compostos **5** e **6** com ampliação de 5000 vezes.

Observa-se nas micrografias dos compostos **4-6** (Figura 44) que o arranjo é de partículas que não apresentam homogeneidade de forma ou tamanho. Na micrografia do composto **5** (Figura 45), é possível observar a heterogeneidade das partículas, sendo que os agregados são formados por grãos de diversos tamanhos. Já na micrografia do composto **6** (Figura 45), observam-se duas formas distintas de partículas, com predominância do formato de fitas (partículas de morfologia alongada). Cabe destacar, ainda, que macroporos interpartículas da ordem de 3 micrômetros puderam ser observados nas imagens MEV.

Experimentos de adsorção de N₂

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados de avaliação textural dos compostos **5-6** obtidos por adsorção de nitrogênio.

Tabela 16. Dados da avaliação textural dos compostos **5** e **6**.

Composto	5	6
<i>Área específica de BET (m²/g)</i>	134	126
<i>Área específica de Langmuir (m²/g)</i>	148	139
<i>Volume de poros total de um único ponto (cm³/g)</i>	0,66	0,53
<i>Volume de poros cumulativo de adsorção BJH (cm³/g)</i>	0,72	0,58
<i>Diâmetro médio de poro (4V/A por BET) (Å)</i>	197	167

Observa-se, pela análise da Tabela 16, que os ligantes lineares bidentados, bpe e pirazina (compostos **5** e **6**, respectivamente), conduziram à formação de espécies contendo áreas específicas e volume de poros distintos. Como era de ser esperar, o composto contendo o maior espaçador (**5**) apresenta tanto volume quanto diâmetro de poro maiores do que o composto **6**. Além do mais, o composto **5** apresenta também um *uptake* de nitrogênio (450 cm³/g) bem maior do que o composto **6** (50 cm³/g), evidenciando, mais uma vez, que as dimensões das cavidades existentes no sólido de coordenação podem ser manipuladas dependendo do espaçador usado.

Analogamente à discussão realizada para os oxalato-complexos, a modelagem molecular e as isotermas de nitrogênio obtidas para os compostos de paládio derivados do grupo fumarato também forneceram valores de diferentes ordens de grandeza. A estrutura proposta para os compostos **5** e **6** prevê a presença de microporos com diâmetros de aproximadamente 10 Å (ou 1 nm) (ver Fig. 47, a seguir). A observação de mesoporos entre 16-19 nm via adsorção de N₂ deve estar relacionada à existência de poros intrapartículas formados durante o empacotamento cristalino desses compostos supramoleculares.

Difratometria de raios-X de pó

Observou-se nos difratogramas obtidos para os compostos **4** e **5**, apenas a presença de halos de difração, caracterizando, portanto, os mesmos como compostos não cristalinos. Por outro lado, o difratograma do composto **6**, ilustrado na Figura 46, apresenta picos de difração, revelando certo grau de cristalinidade para esse material policristalino.

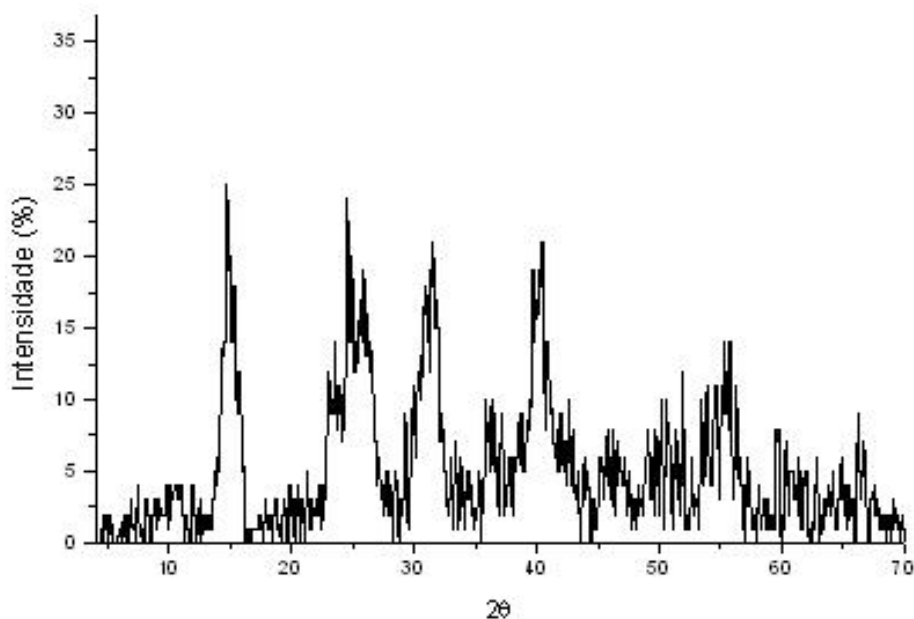


Figura 46. Difratograma de raios-X para o composto **6**.

Proposição estrutural

Através de dados analíticos e espectroscópicos sugere-se para essa série de compostos uma estrutura molecular na qual os grupos fumarato estejam coordenados de forma bis-monodentada *bridging*. Os espaçadores lineares coordenam-se igualmente em ponte entre os centros metálicos. Dessa forma, sugere-se a formação de uma rede polimérica bidimensional portadora de cavidades retangulares (ver Figura 47), cujos diâmetros de poros, obtidos por modelagem, é da ordem de 10 Å.

Convém mencionar, ainda, que ligações de hidrogênio envolvendo moléculas de água e o grupo dicarboxilato podem estar auxiliando na estabilização da estrutura, fato esse que só poderá ser confirmado com a resolução estrutural desses compostos.

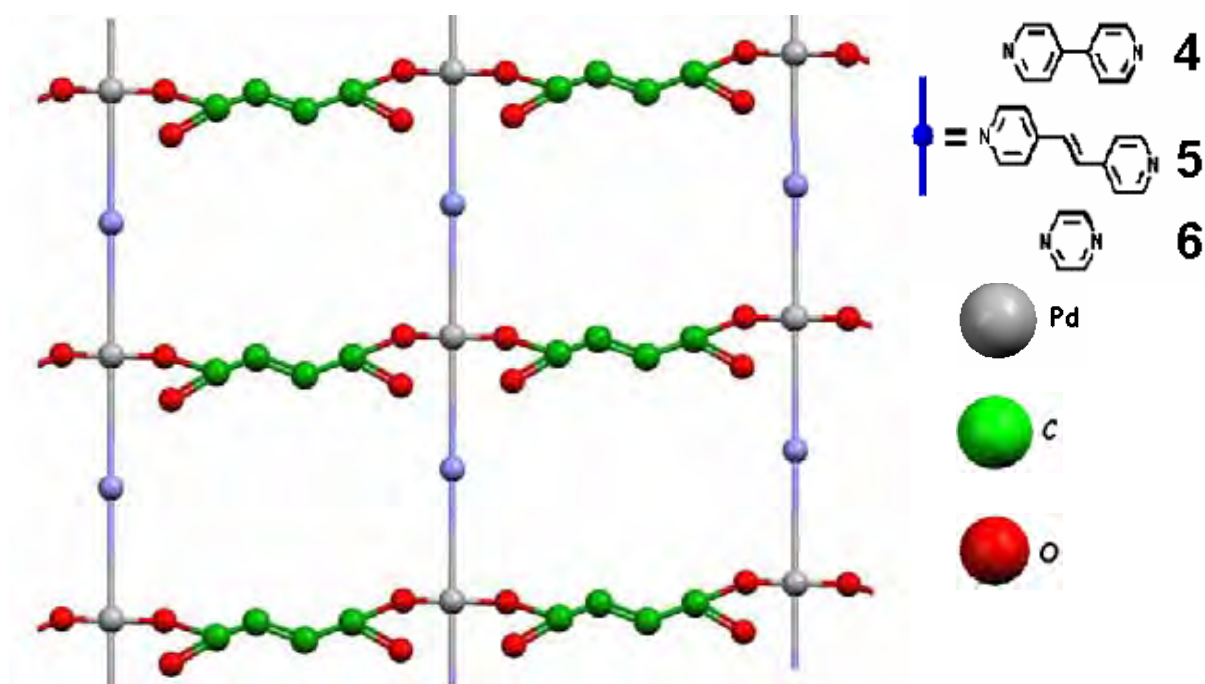


Figura 47. Estrutura proposta para os compostos 4-6.

4.2.3. Tentativas de obtenção de monocristais

→ Difusão

Na literatura são encontrados com certa frequência trabalhos que reportam a obtenção com sucesso de monocristais pela técnica de difusão [95,96]. Como exemplo, Yaghi et al. relataram a obtenção de monocristais do composto $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}$ (BDC = ácido benzenodicarboxílico), conforme ilustrado na Figura 48.

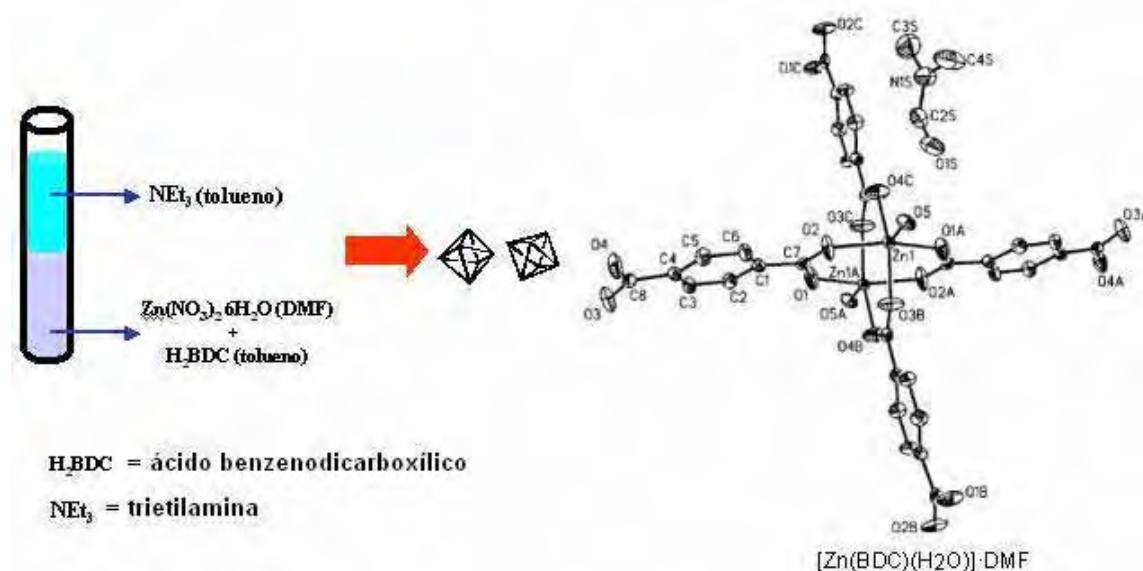


Figura 48. Representação esquemática da obtenção do composto $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}$ pela técnica de difusão [94].

Nos tubos (a), (b), (c), (d) e (e), solubilizou-se o precursor $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ e ácido oxálico em 10mL de diclorometano. No tubo (f), solubilizou-se apenas $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ em diclorometano.

Tube a: Acrescentou-se uma pequena camada de água. A seguir, acrescentou-se trietilamina e, finalmente, uma camada de 4,4'-bipy solubilizada em metanol.

Tube b: Acrescentou-se uma pequena camada de água. A seguir, acrescentou-se hidróxido de sódio e, finalmente, uma camada de 4,4'-bipy solubilizada em metanol.

Tube c: Acrescentou-se uma pequena camada de água. A seguir, acrescentou-se uma camada de 4,4'-bipy solubilizada em trietilamina.

Tube d: Acrescentou-se uma camada de trietilamina e, depois, uma camada de 4,4'-bipy solubilizada em metanol.

Tube e: Acrescentou-se uma camada de hidróxido de sódio e, depois, uma camada de 4,4'-bipy solubilizada em metanol.

Tube f: Acrescentou-se uma camada de oxalato de sódio solubilizado em água e, depois, uma camada de 4,4'-bipy solubilizada em metanol.

Em todos os experimentos ocorreu a formação de paládio metálico.

Os experimentos foram repetidos utilizando-se o ligante bpe no lugar da 4,4'-bipy, tendo sido obtido os mesmos resultados. A alteração da concentração dos ligantes também foi testada, sem sucesso.

→ Síntese Hidrotérmica

Visando a obtenção de monocristais foram realizados experimentos via rota hidrotérmica, conforme ilustrado na Figura 49.

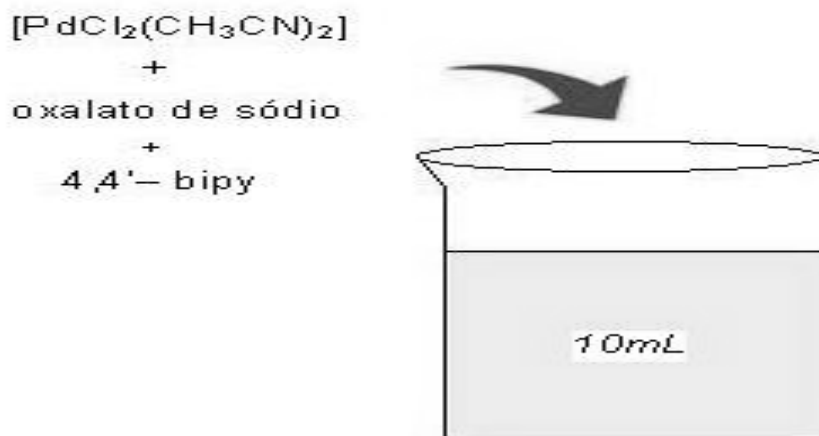


Figura 49. Representação esquemática para os experimentos via rota hidrotérmica.

1º teste: Colocaram-se no béquer os reagentes $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$, 4,4'-bipy e oxalato de sódio, na proporção molar igual a 1: 2: 1, respectivamente. A seguir, adicionou-se 10mL de água destilada à mistura. O béquer foi, então, inserido na autoclave, submetendo-a a uma temperatura de 120° durante 15 horas. O resfriamento foi realizado a uma taxa de 1°C / minuto. O composto degradou completamente.

2º teste: Colocaram-se no béquer os reagentes $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$, 4,4'-bipy e oxalato de sódio, na proporção molar igual a 1: 2: 1, respectivamente. A seguir, adicionou-se 7,0mL de água destilada e 3,0mL de metanol à mistura. O béquer foi, então, inserido na autoclave, submetendo-a a uma temperatura de 120° durante 15 horas. O resfriamento foi realizado a uma taxa de 1°C / minuto. O composto degradou parcialmente (sólido amarelo e preto). Repetiu-se a síntese utilizando-se $PdCl_2$ no lugar de $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$. O resultado foi o mesmo.

3º teste: Colocaram-se no béquer os reagentes $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, 4,4'-bipy e oxalato de sódio, na proporção molar igual a 1: 2: 1, respectivamente. A seguir, adicionou-se 7,0mL de água destilada e 3,0mL de metanol à mistura. O béquer foi, então, inserido na autoclave, submetendo-a a uma temperatura de 100° durante 15 horas. O resfriamento foi realizado a uma taxa de 1°C / minuto. O composto degradou parcialmente (formou-se uma película preta).

4º teste: Colocaram-se no béquer os reagentes $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, 4,4'-bipy e oxalato de sódio, na proporção molar igual a 1: 1: 1, respectivamente. A seguir, adicionou-se 10mL de acetonitrila à mistura. O béquer foi, então, inserido na autoclave, submetendo-a a uma temperatura de 100° durante 15 horas. O resfriamento foi realizado a uma taxa de 1°C / minuto. Formou-se um sólido amarelo (insolúvel nos solventes orgânicos usuais).

5º teste: Colocaram-se no béquer os reagentes $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, 4,4'-bipy e oxalato de sódio, na proporção molar igual a 1: 1: 1, respectivamente. A seguir, adicionou-se 10mL de acetonitrila à mistura. O béquer foi, então, inserido na autoclave, submetendo-a a uma temperatura de 110° durante 15 horas. O resfriamento foi realizado a uma taxa de 1°C / minuto. Formou-se um sólido amarelo (insolúvel nos solventes orgânicos usuais).

6º teste: Colocaram-se no béquer os reagentes $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, 4,4'-bipy e oxalato de sódio, na proporção molar igual a 1: 1: 1, respectivamente. A seguir, adicionou-se 10mL de acetonitrila à mistura. O béquer foi, então, inserido na autoclave, submetendo-a a uma temperatura de 120° durante 15 horas. O resfriamento foi realizado a uma taxa de 1°C / minuto. Formou-se um sólido amarelo (insolúvel nos solventes orgânicos usuais).

7º teste: Colocaram-se no béquer os reagentes $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, pirazina e oxalato de sódio, na proporção molar igual a 1: 1: 1, respectivamente. A seguir, adicionou-se 10mL de acetonitrila à mistura. O béquer foi, então, inserido na

autoclave, submetendo-a a uma temperatura de 120° durante 15 horas. O resfriamento foi realizado a uma taxa de 1°C / minuto. Formou-se um sólido amarelo (insolúvel nos solventes orgânicos usuais).

8º teste: Colocaram-se no béquer os reagentes $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, pirazina e oxalato de sódio, na proporção molar igual a 1: 2: 1, respectivamente. A seguir, adicionou-se 7,0mL de água destilada e 3,0mL de metanol à mistura. O béquer foi, então, inserido na autoclave, submetendo-a a uma temperatura de 120° durante 15 horas. O resfriamento foi realizado a uma taxa de 1°C / minuto. O composto degradou parcialmente (formou-se uma película preta).

9º teste: Colocaram-se no béquer os reagentes $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, pirazina e oxalato de sódio, na proporção molar igual a 1: 2: 1, respectivamente. A seguir, adicionou-se 10mL de água destilada à mistura. O béquer foi, então, inserido na autoclave, submetendo-a a uma temperatura de 120° durante 15 horas. O resfriamento foi realizado a uma taxa de 1°C / minuto. O composto degradou parcialmente.

Outros testes com a 4,4'-bipy e fumarato: Colocaram-se no béquer os reagentes $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, 4,4'-bipy e fumarato de sódio, na proporção molar igual a 1: 2: 1, respectivamente. A seguir, adicionou-se 10mL de acetonitrila à mistura. O béquer foi, então, inserido na autoclave, submetendo-o a uma temperatura de T° (onde T° = 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180 e 210°C) durante 15 horas. O resfriamento foi realizado a uma taxa de 1°C / minuto. Formou-se um sólido amarelo (insolúvel nos solventes orgânicos usuais).

Outros testes com a pirazina e fumarato: Colocaram-se no béquer os reagentes $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, pirazina e fumarato de sódio, na proporção molar igual a 1: 2: 1, respectivamente. A seguir, adicionou-se 10mL de acetonitrila à mistura. O béquer foi, então, inserido na autoclave, submetendo-o a uma temperatura de T° (onde T° = 100, 120, 150, 170, 180 e 200°C) durante 15 horas.

O resfriamento foi realizado a uma taxa de 1°C / minuto. Formou-se um sólido amarelo (insolúvel nos solventes orgânicos usuais).

Pode-se concluir que usando-se água e metanol como solventes na síntese hidrotérmica ocorre a degradação, parcial ou total, do composto obtido. O mesmo não ocorre quando é utilizada a acetonitrila como solvente. Variando-se a temperatura de 100 a 210°C, obtiveram-se os mesmos resultados, ou seja, na melhor das hipóteses, a formação de sólidos amarelos não cristalinos. Alguns dos sólidos obtidos foram submetidos a espectroscopia vibracional na região do IV. Em todos os sólidos analisados, constatou-se que não ocorre a coordenação do dicarboxilato, pela ausência das bandas νCOO^- nos espectros, conforme ilustrado na Figura 50.

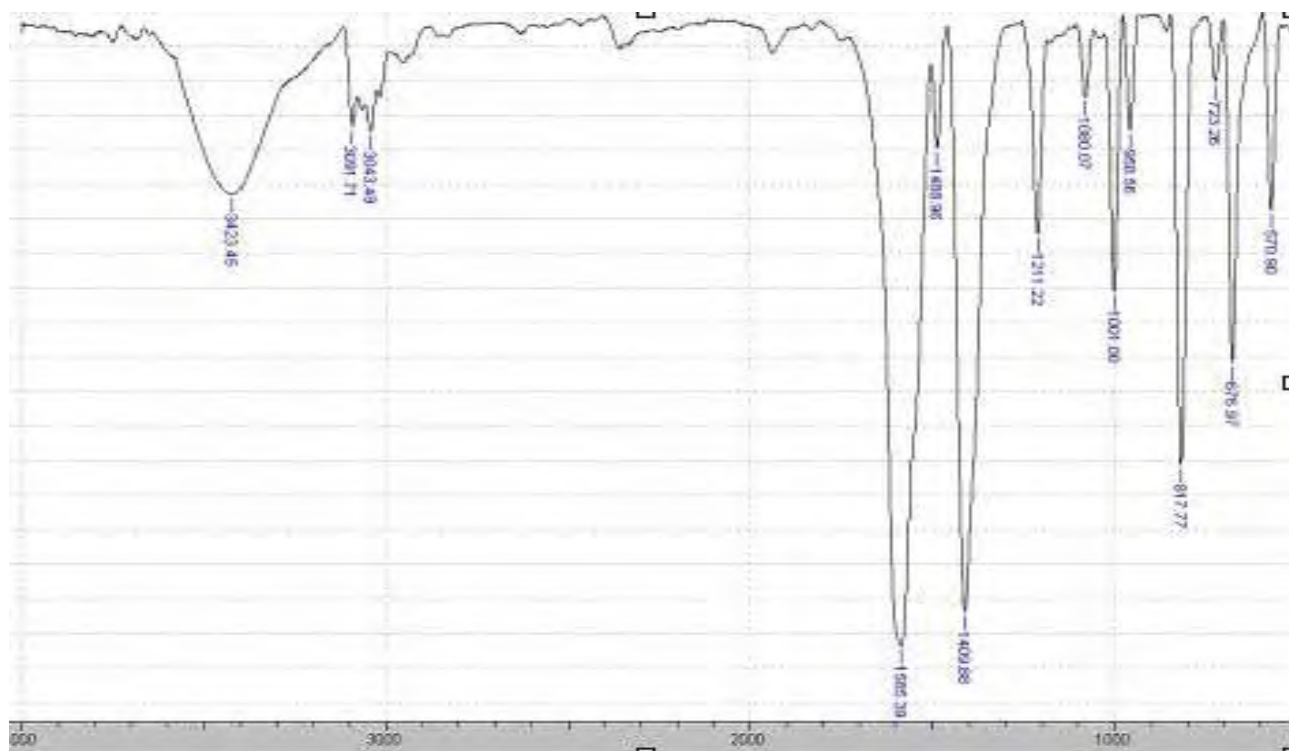


Figura 50. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para o sólido obtido no 5º teste.

A água-mãe, de todos os experimentos, foi separada, colocada em um béquer e levada à geladeira a fim de se obter monocristais, também sem sucesso.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este trabalho mostrou a potencialidade de uso do sistema Pd²⁺/espaçadores nitrogenados lineares/dicarboxilatos como *building blocks* para a construção de novas arquiteturas supramoleculares de paládio(II) com topologias interessantes e propriedades de adsorção.

Foram sintetizados e caracterizados seis complexos inéditos de paládio(II) contendo grupos dicarboxilatos e os ligantes nitrogenados lineares 4,4'-bipy, bpe e pz. Todos eles apresentam topologias interessantes em função das diferentes conformações e modos de coordenação dos dicarboxilatos.

Para a primeira série de compostos contendo o ânion oxalato (**1-3**), propõe-se a formação de espécies supramoleculares discretas contendo cavidades quadradas, nas quais o ânion oxalato atua como grupo *cis*-protetor. A formação de um polímero de coordenação unidimensional, com topologia de onda quadrada, também pode ser uma hipótese estrutural bastante viável para esses compostos.

O comportamento do ânion fumarato como espaçador linear foi observado para os polímeros de coordenação **4-6**, levando à formação de uma grade retangular bidimensional.

Convém ressaltar que apesar dos compostos terem sido preparados a partir das mesmas condições de síntese, incluindo razão molar metal:ligante, foram obtidas duas séries de complexos com composições estequiométricas distintas: ([Pd₂(μ-ox)(ox)(L)]_n (**1-3**) e [Pd(μ-fum)(μ-L)]_n.nH₂O (**4-6**)). Além disso, na primeira série de compostos, o grupo oxalato atua através do modo de coordenação quelante (bidentado e terminal), enquanto que nos compostos **4-6**, o modo bimonodentado observado para o dicarboxilato permitiu que o grupo fumarato atuasse como espaçador entre os centros metálicos.

Estudos de adsorção de nitrogênio revelaram a presença de mesoporos intrapartículas, da ordem de 10-20 nm, que devem ter sido formados na organização do retículo cristalino dessas metalosupramoléculas.

Este trabalho abre uma série de perspectivas, dentre as quais podemos propor:

- obtenção de micrografias eletrônicas de transmissão (MET) para tentar conseguir chegar nas dimensões dos poros dos compostos, que não puderam ser observados através de imagens MEV;
- obtenção de espectros de massa para identificar qual das proposições estruturais sugeridas para a série dos oxalato-complexos deve ser a mais provável;
- na tentativa de obtenção de monocristais, realizar as sínteses em temperaturas mais baixas, além de continuar a adição lenta dos reagentes. Essa alteração na rota sintética pode eventualmente promover um melhor alinhamento dos canais, tendo como conseqüências uma maior uniformidade de poros e uma melhor organização do sólido;
- obtenção de micrografias eletrônicas de varredura das partículas de paládio metálico obtidas tanto via decomposição térmica dos dicarboxilato-complexos quanto através das sínteses hidrotérmicas, com o intuito de avaliar o tamanho e morfologia das partículas;
- realização de experimentos do tipo hóspede-hospedeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 LEHN, J-M. **Supramolecular chemistry, concepts and perspectives**. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1995.

2 LEININGER, S.; OLENYUK, B.; STANG, P. J. Self-assembly of discrete cyclic nanostructures mediated by transition metals. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 3, p. 853-907, 2000.

3 LOU, B-Y.; WANG, R-H.; YUAN, D-Q.; WU, B-L.; JIANG, F-L.; HONG, M-C. Two homochiral 3D supramolecular architectures assembled from 4,4'-bipyridine-bridged copper(II)-amino acid helical chains. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 8, n. 11, p. 971-974, 2005.

4 OLENYUK, B.; FECHTENKOTTER, A.; STANG, P. J. Molecular architecture of cyclic nanostructures: use of co-ordination chemistry in the building of supermolecules with predefined geometric shapes. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 11, p. 1707-1728, 1998.

5 ZHARKOUSKAYA, A.; GORLS, H.; VAUGHAN, G.; PLASS, W. A new three-dimensional Cu(II) coordination polymer with triaminoguanidin building blocks. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 8, n. 12, p. 1145-1148, 2005.

6 STANG, P. J.; OLENYUK, B. Self-assembly, symmetry, and molecular architecture: coordination as the motif in the rational design of supramolecular metallacyclic polygons and polyhedra. **Accounts of Chemical Research**, v. 30, n. 12, p. 502-518, 1997.

7 FUJITA, M. Metal-directed self-assembly of two- and three-dimensional synthetic receptors. **Chemical Society Reviews**, v. 27, n. 6, p. 417-425, 1998.

8 NOVITCHI, G.; SHOVA, S.; COSTES, J-P.; MAMULA, O.; GDANIEC, M. 2D coordination polymers of Nd(III) and Gd(III) with the phenoxyacetate ligand. **Inorganica Chimica Acta**, v. 358, n. 15, p. 4437-4442, 2005.

9 YAGHI, O. M.; LI, H. L.; GROU, T. L. A molecular railroad with large pores: synthesis and structure of $\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(2.5)(\text{H}_2\text{O})(2)(\text{ClO}_4)(2) \cdot 1.5(4,4'\text{-bpy}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 20, p. 4292-4293, 1997.

10 MAVERICK, A. W.; BUCKINGHAM, S. C.; YAO, Q.; BRADBURY, J. R.; STANLEY, G. G. Intramolecular coordination of bidentate lewis-bases to a cofacial binuclear copper(II) complex. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 23, p. 7430-7431, 1986.

11 FUJITA, M.; OGURA, K. Supramolecular self-assembly of macrocycles, catenanes, and cages through coordination of pyridine-based ligands to transition metals. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 69, n. 6, p. 1471-1482, 1996.

12 FUJITA, M.; YAZAKI, J.; OGURA, K. Preparation of a macrocyclic polynuclear complex, $[(\text{en})\text{Pd}(4,4'\text{-bpy})]_4(\text{NO}_3)_8$, which recognizes an organic-molecule in aqueous-media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 14, p. 5645-5647, 1990.

13 SLONE, R. V.; BENKSTEIN, K. D.; BÉLANGER, S.; HUPP, J. T.; GUZEI, I. A.; RHEINGOLD, A. L. Luminescent transition-metal-containing cyclophanes ("molecular squares"): covalent self-assembly, host-guest studies and preliminary nanoporous materials applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 171, p. 221-243, 1998.

14 JIANG, L.; LU, T-B.; FENG, X.-L. Two supramolecular isomers of molecular squares and 1d helical chains with alternating right- and left-handed chirality. **Inorganic chemistry**, v. 44, n. 20, p. 7056-7062, 2005.

15 UMEMOTO, K.; YAMAGUCHI, K.; FUJITA, M. Molecular paneling via coordination: guest-controlled assembly of open cone and tetrahedron structures from eight metals and four ligands. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 29, p. 7150-7151, 2000.

16 SCHWEIGER, M.; SEIDEL, S. R.; SCHMITZ, M.; STANG, P. J. Rational design of chiral nanoscale adamantanoids. **Organic Letters**, v. 2, n. 9, p. 1255-1257, 2000.

17 LEE, S. J.; KIM, J. S.; LIN, W. Chiral molecular squares based on angular bipyridines: self-assembly, characterization, and photophysical properties. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 21, p. 6579-6588, 2004.

18 CRAM, D. J.; CRAM, J. M. Design of complexes between synthetic hosts and organic guests. **Accounts of Chemical Research**, v. 11, n. 1, p. 8-14, 1978.

19 BAEG, J. Y.; LEE, S. W. A porous, two-dimensional copper coordination-polymer containing guest molecules: hydrothermal synthesis, structure, and thermal property of [Cu(BDC(bipy))](BDCH₂) (BDC=1,4-benzenedicarboxylate; bipy=4,4'-bipyridine). **Inorganic Chemistry Communications**, v. 6, n. 3, p. 313-316, 2003.

20 FUJITA, M.; KWON, Y. J.; WASHIZU, S.; OGURA, K. Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium(II) and 4,4'-bipyridine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 3, p. 1151-1152, 1994.

- 21 LU, J.; PALIWALA, T.; LIM, S. C.; YU, C.; NIU, T.; JACOBSON, A. J. Coordination polymers of Co(NCS)(2) with pyrazine and 4,4'-bipyridine: syntheses and structures. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 5, p. 923-929, 1997.
- 22 TAKAMIZAWA, S.; MORI, W.; FURIHATA, M.; TAKEDA, S.; YAMAGUCHI, K. Synthesis and gas-occlusion properties of dinuclear molybdenum(II) dicarboxylates (fumarate, terephthalate, *trans-trans*-muconate, pyridine-2,5-dicarboxylate, and *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate). **Inorganica Chimica Acta**, v. 283, n. 1, p. 268-274, 1998.
- 23 ROSI, N. L.; ECKERT, J.; EDDAOUDI, M.; VODAK, D. T.; KIM, J.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. **Science**, v. 300, n. 5622, p. 1127-1129, 2003.
- 24 BALZANI, V.; SABBATINI, N.; SCANDOLA, F. 2nd-sphere photochemistry and photophysics of coordination-compounds. **Chemical Reviews**, v. 86, n. 2, p. 319-337, 1986.
- 25 BALZANI, V.; SCANDOLA, F. Chemistry and light .1. Photochemistry, a new dimension of chemistry. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 542-548, 1996.
- 26 SLINKARD, W. E.; MEEK, D. W. Coordination properties of methylenebis(diphenylphosphine chalcogenides) with cobalt(II), nickel(II), and palladium(II). **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 10, p. 1024-1027, 1973.
- 27 COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry**. 5th ed. New York: John Wiley & Son, 1988.
- 28 GODOY NETTO, A. V.; FREM, R. C. G.; MAURO, A. E. Low-weight coordination polymers derived from the self-assembly reactions of Pd(II) pyrazolyl compounds and azide ion. **Polyhedron**, v. 24, n. 9, p. 1086-1092, 2005.
- 29 GODOY NETTO, A. V.; MAURO, A. E.; FREM, R. C. G.; ALMEIDA, E. T. de; SANTANA, A. M.; DE SOUZA, J., SANTOS, R. H. A. Self-assembly of Pd(II) pyrazolyl complexes to 1-D hydrogen-bonded coordination polymers. **Inorganica Chimica Acta**, v. 350, p. 252-258, 2003.

30 GODOY NETTO, A. V.; FREM, R. C. G.; MAURO, A. E. Synthesis and spectroscopic characterization of a novel coordination polymer of palladium(II) with pyrazole and azido ligands. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 374, p. 255-260, 2002.

31 TAKAHASHI, P. M.; MELO, L. P.; FREM, R. C. G.; GODOY NETTO, A. V.; MAURO, A. E.; SANTOS, R. H. A.; FERREIRA, J. G. Self-assembly of metallosupramolecules directed by (N–H) \cdots SCN–M (M = Co, Ni), C–H \cdots π and π – π synthons. **Journal of Molecular Structure**, v. 783, n. 1-3, p. 161-167, 2006.

32 MORO, A. C.; WATANABE, F. W.; ANANIAS, S. R.; MAURO, A. E.; GODOY NETTO, A. V.; LIMA, A. P. R.; FERREIRA, J. G.; SANTOS, R. H. A. Supramolecular assemblies of *cis*-palladium complexes dominated by C–H \cdots Cl interactions. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 493-496, 2006.

33 ALMEIDA, E. T. de; MAURO, A. E.; SANTANA, A. M.; ANANIAS, S. R.; GODOY NETTO, A. V.; FERREIRA, J. G.; SANTOS, R. H. A. Self-assembly of organometallic Pd(II) complexes via CH \cdots π interactions: the first example of a cyclopalladated compound with herringbone stacking pattern. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 10, p. 1394-1398, 2007.

34 ROCHON, F. D.; ANDRUH, M.; MELANSON, R. Three-dimensional H-bonded supramolecular complexes. Synthesis and crystal structures of [Mn(μ -bpe)(H $_2$ O)(4)](ClO $_4$)(2) . . . 4(bpe) . . . 2H $_2$ O and [M(μ -bpe)(bpe)(2)(H $_2$ O)(2)](ClO $_4$)(2) . . . bpe . . . H $_2$ O, where M = Zn, Ni and bpe = 1,2-bis(4-pyridyl)ethane. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 76, n. 11, p. 1564-1570, 1998.

35 BLAKE, A. J.; BROOKS, N. R.; CHAMPNESS, N. R.; CREW, M.; HANTON, L. R.; HUBBERSTEY, P.; PARSONS, S.; SCHRÖDER, M. Two- and three-dimensional CuSCN co-ordination networks including new CuSCN structural motifs. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 16, p. 2813-2817, 1999.

36 HUANG, S. D.; XIONG, R-G. Molecular recognition of organic chromophores by coordination polymers: design and construction of nonlinear optical supramolecular assemblies. **Polyhedron**, v. 16, n. 22, p. 3929-3939, 1997.

- 37 BATTEN, S. R.; JEFFERY, J. C.; WARD, M. D. Studies of the construction of coordination polymers using linear pyridyl – donor ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 292, n. 2, p. 231–237, 1999.
- 38 NÄTHER, C.; GREVE, J.; JEB, I. New coordination polymer changing its color upon reversible deintercalation and reintercalation of water: synthesis, structure, and properties of poly[diaqua-(μ -squamato-o,o')-(μ -4,4'-bipyridine-n,n')-manganese(II)] trihydrate. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 4536-4542, 2002.
- 39 HUG, S. J.; BAHNEMANN, D. Infrared spectra of oxalate, malonate and succinate adsorbed on the aqueous surface of rutile, anatase and lepidocrocite measured with in situ ATR-FTIR. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 150, n. 2-3, p. 208-219, 2006.
- 40 YU, J-H.; XU, J-Q.; ZHANG, L-J.; LU, ZHANG, X.; BIE, H-Y. Oxalate-bridged transition-metal supramolecular polymers: syntheses, structures and properties of [Co(im)(2)(C₂O₄)] and [Fe-2(im)(4)(C₂O₄)(2)]. **Journal of Molecular Structure**, v. 743, n. 1-3, p. 243-248, 2005.
- 41 JIA, H-P.; LI, W.; JU, Z-F.; ZHANG, J. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of an oxalate-bridged diiron(III) complex {[FeIII(salpn)]₂(C₂O₄)}. **Journal of Molecular Structure**, v. 833, p. 49-52, 2007.
- 42 GARCIA-COUCERO, U.; OLEA, D.; CASTILLO, O.; LUQUE, A.; ROMÁN, P.; PABLO, P. J.; GÓMEZ-HERRERO, J.; ZAMORA, F. Scanning probe microscopy characterization of single chains based on a one-dimensional oxalato-bridged manganese(II) complex with 4-aminotriazole. **Inorganic Chemistry**, v. 44 n. 23, p. 8343-8348, 2005.
- 43 CHEN, X-F.; LIU, L.; MA, J-G.; YI, L.; CHENG, P.; LIAO, D-Z.; YAN, S-P.; JIANG, Z-H. Synthesis, reaction and structure of a series of chromium(III) complexes containing oxalate ligand. **Journal of Molecular Structure**, v. 750, n. 1-3, p. 94-100, 2005.
- 44 CANGUSSU, D.; STUMPF, H. O.; ADAMS, H.; THOMAS, J. A.; LLORET, F.; JULVE, M. Oxalate, squarate and croconate complexes with bis(2-pyrimidylcarbonyl)amidatecopper(II): synthesis, crystal structures and magnetic properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 358, n. 7, p. 2292-2302, 2005.

45 MÖRTL, K. P.; SUTTER, J-P.; GOLHEN, S.; OUAHAB, L.; KAHN, O. Structure and magnetic characteristics of an oxalate-bridged U(IV)-Mn(II) three-dimensional network. **Inorganic Chemistry**, v. 39, n. 8, p. 1626-1627, 2000.

46 ZHANG, L.; GE, Y-Y.; PENG, F.; DU, M. Two-dimensional oxalate-bridged heterometallic coordination polymer: crystal structure and thermal behavior of $[\text{NaCr}(\text{pyim})(\text{ox})(2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \cdot \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pyim=2-(2'-pyridyl)imidazole). **Inorganic Chemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 486-488, 2006.

47 XIA, S-Q.; HU, S-M.; DAI, J-C.; WU, X-T.; FU, Z-Y.; ZHANG, J-J.; DU, W-X. Syntheses and structures of 1D, 2D, 3D cadmium(II) coordination polymers with oxalate and aromatic co-ligands. **Polyhedron**, v. 23, n. 6, p. 1003-1009, 2004.

48 CASTILLO, O.; LUQUE, A.; JULVE, M.; LLORET, F.; ROMÁN, P. One-dimensional oxalato-bridged copper(II) complexes with 3-hydroxypyridine and 2-amino-4-methylpyridine. **Inorganica Chimica Acta**, v. 315, n. 1, p. 9-17, 2001.

49 CASTILLO, O.; LUQUE, A.; JULVE, M.; LLORET, F.; ROMÁN, P. Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of one-dimensional oxalato-bridged Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes with n-aminopyridine (n=2-4) as terminal ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 22, p. 5526-5535, 2001.

50 GARCIA-COUCERO, U.; CASTILLO, O.; LUQUE, A.; GARCÍA-TERÁN, J. P.; BEOBIDE, G.; ROMÁN, P. Rational design of 2D magnetic metal-organic coordination polymers assembled from oxalato and dipyridyl spacers. **Crystal Growth and Design**, v. 6, n. 8, p. 1839-1847, 2006.

51 ABU-SURRAH, A. S.; AL-ALLAF, T. A. K.; KLINGA, M.; AHLGREN, M. Chiral palladium(II) and platinum(II) complexes of diaminocyclohexane: x-ray structures of (1R,2R)-(-)-1,2-diaminocyclohexane dihydrochloride and its corresponding oxalato platinum(II) complex. **Polyhedron**, v. 22, n. 12, p. 1529-1534, 2003.

52 JURIC, M.; PERIC, B.; BRNICEVIC, N.; PLANINIC, P.; PAJIC, D.; ZADRO, K.; GIESTER, G. Structure, stacking interactions and magnetism of compounds with oxalate-bridged dinuclear (CuCuII)-Cu-II and (CuNbV)-Nb-II units. **Polyhedron**, v. 26, n. 3, p. 659-672, 2007.

- 53 MANNA, S. C.; RIBAS, J.; ZANGRANDO, E.; CHAUDHURI, N. R. Supramolecular networks of dinuclear copper(II): synthesis, crystal structure and magnetic study. **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, n. 8, p. 2589-2597, 2007.
- 54 ZHANG, B.; ZHANG, Y.; KURMOO, M. Preparation, crystal structure and magnetic property of a binuclear oxalate-bridged iron(III) compound: $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_4(\text{DMF})_4$ (DMF = dimethylformamide). **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, n. 7, p. 2513-2517, 2007.
- 55 MARTÍNEZ-LILLO, J.; DELGADO, F. S.; RUIZ-PÉREZ, C.; LLORET, F.; JULVE, M.; FAUS, J. Heterotrimetallic oxalato-bridged (Re2MII)-M-IV complexes (M = Mn, Co, Ni, Cu): synthesis, crystal structure, and magnetic properties. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 9, p. 3523-3530, 2007.
- 56 PARK, H.; KIM, J. C.; LOUGH, A. J.; LEE, B. M. One-dimensional macrocyclic zinc(II) coordination polymer containing an unusual bis-monodentate oxalate bridge. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 10, n. 3, p. 303-306, 2007.
- 57 DAS, N.; GHOSH, A.; ARIF, A. M.; STANG, P. J. Self-assembly of neutral platinum-based supramolecular ensembles incorporating oxocarbon dianions and oxalate. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 20, p. 7130-7137, 2005.
- 58 ZHANG, L-P.; HUANG, L.; QU, L-B.; PENG, H.; ZHAO, Y-F. Two novel R- and S-malato-bridged coordination polymers by reacting lanthanide chloride and maleic anhydride, 1,10-phenanthroline at hydrothermal condition. **Journal of Molecular Structure**, v. 787, n. 1-3, p. 14-17, 2006.
- 59 MANNA, S. C.; ZANGRANDO, E.; RIBAS, J.; CHAUDHURI, N. R. Carboxylato-bridged 3D polymeric networks of Gd(III): synthesis, crystal structure, magnetic property and thermal behavior. **Polyhedron**, v. 25, n. 8, p. 1779-1786, 2006.
- 60 HUANG, L.; ZHANG, L-P. Hydrothermal synthesis and structural characterization of three novel lanthanide coordination polymers with fumarate and 1,10-phenanthroline. **Journal of Molecular Structure**, v. 692, n. 1-3, p. 249-253, 2004.

61 ZHANG, G.; WANG, Q.; QIAN, Y.; YANG, G.; MA, J. S. Synthesis, characterization and photoluminescence properties of two new europium(III) coordination polymers with 3D open framework. **Journal of Molecular Structure**, v. 796, n. 1-3, p. 187-194, 2006.

62 ZHANG, G.; YANG, G.; MA, J. S. Hydrothermal syntheses and characterization of novel 3D open-framework and 2D grid lanthanide fumarates: Ln(2)(fum)(3)(H(2)fum)(H₂O)(2) (Ln = Ce or Nd), [Sm-2(fum)(3)(H₂O)(4)](H₂O)(3), and [Yb-2(fum)(3)(H₂O)(4)](H₂O)(2). **Crystal Growth and Design**, v. 6, n. 4, p. 933-939, 2006.

63 MUKHERJEE, P. S.; MAJI, T. K.; MOSTAFA, G.; RIBAS, J.; FALLAH, M. S. E.; CHAUDHURI, N. R. Observation of dominant ferromagnetic interaction in fumarate-bridged 1-D polymer of Cu(II). **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 5, p. 928-931, 2001.

64 XANTHOPOULOS, C. E.; SIGALAS, M. P.; KATSOULOS, G. A.; TSIPIS, C. A. Crystal-structure, magnetic-properties and orbital interactions of the binuclear fumarato-bridged bis[(n-(2-diethylamino)ethyl)-salicylidenamino]copper(II) complex. **Inorganica Chimica Acta**, v. 214, n. 1-2, p. 153-157, 1993.

65 ZENG, M-H.; LIU, Z-T.; ZOU, H-H.; LIANG, H. Twofold interpenetrating zinc carboxylates framework with isonicotinic acid, and succinate or fumarate as coligands featuring new mixed carboxylate-bridged [Zn-2(O₂CR)(4)] dimer as subunits. **Journal of Molecular Structure**, v. 828, n. 1-3, p. 75-79, 2007.

66 KONAR, S.; ZANGRANDO, E.; CHAUDHURI, N. R. Combination of covalent and hydrogen bonding in the formation of 3D Co(II)-fumarate networks. **Inorganica Chimica Acta**, v. 355, p. 264-271, 2003.

67 HECK, R. F. **Palladium in organic synthesis: best synthetic methods**. New York: Academic Press, 1985.

68 SOCRATES, G. **Infrared characteristic group frequencies**. 2nd ed. Chichester: Wiley Interscience, 1994.

69 WAYLAND, B. B.; SCHRAMM, R. F. Cationic and neutral chloride complexes of Pd(II), cationic and neutral chloride complexes of palladium(II) with non-aqueous solvent donors acetonitrile dimethyl sulfoxide and a series of amides . Mixed sulfur and oxygen coordination sites in a dimethyl sulfoxide complex. **Inorganic Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 971, 1969.

70 NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4th ed. New York: Wiley Interscience, 1986.

71 COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLY, S. E. **Introduction of infrared and raman spectroscopy**. New York: Academic Press, 1964.

72 KWAK, K.; CHA, S.; CHO, M. Vibrational interactions of acetonitrile: doubly vibrationally resonant IR-IR-visible four-wave-mixing spectroscopy. **Journal of Chemical Physics**, v. 117, n. 12, p. 5675-5687, 2002.

73 HOSSAIN, A. G. M. M.; NAGAOKA, T.; OGURA, K. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by substituted pyridine and pyrazole complexes of palladium. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 17, p. 2773-2780, 1996.

74 STORHOFF, B. N.; LEWIS, H. C. Organonitrile complexes of transition-metals. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 23, n. 1, p. 1-29, 1977.

75 GRAY, H. B.; BALLHAUSEN, C. J. A molecular orbital theory for square planar metal complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 3, p. 260-265, 1963.

76 LEVER, A. B. P. **Inorganic electronic spectroscopy**. 2nd ed. New York: Elsevier, 1986.

77 SIZOVA, O. V.; ERSHOV, A. Y.; IVANOVA, N. V.; SHASHKO, A. D.; KUTEIKINA-TEPLYAKOVA, A. V. Ru(II) chloro-bis(bipyridyl) complexes with substituted pyridine ligands: interpretation of their electronic absorption spectra. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, v. 29, n. 7, p. 494-500, 2003.

78 FAGALDE, F.; POSSE, M. E. G.; VERGARA, M. M.; CATTANEO, M.; KATZ, N. E.; ROMERO, I.; PARELLA, T.; LLOBET, A. Increasing transmission of electronic interaction in dinuclear unsymmetric mixed-valent ruthenium complexes. **Polyhedron**, v. 26, p. 17-23, 2007.

79 JUDE, H.; BAUER, J. A. K.; CONNICK, W. B. Luminescent platinum(II) dimers with a cyclometallating aryldiamine ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 5, p. 1211-1220, 2005.

80 CHAKRABORTY, J.; SAHA, M. K.; BANERJEE, P. Synthesis, crystal structures and properties of two Pd(II) and Pt(II) complexes involving 3,5-diphenylpyrazole and NO₂ donor ligands. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 10, p. 671-676, 2007.

81 MATHERS, N. J.; XU, Z. Solid-state C-13 NMR spectroscopy: characterization of soil organic matter under two contrasting residue management regimes in a 2-year-old pine plantation of subtropical Australia. **Geoderma**, v. 114, n. 1-2, p. 19-31, 2003.

82 WOOTEN, J. B. C-13 CPMAS NMR of bright and burley tobaccos. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 43, n. 11, p. 2858-2868, 1995.

83 LOISEAU, T.; FÉREY, G.; HAOUAS, M.; TAULELLE, F. Structural analysis of F/OH distribution in a hybrid open-framework fluorinated gallium oxalate-phosphate templated by 1,3-diaminopropane (MIL-90). **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 25, p. 5318-5326, 2004.

84 BRATSOS, I.; SERLI, B.; ZANGRANDO, E.; KATSAROS, N.; ALESSIO, E. Replacement of chlorides with dicarboxylate ligands in anticancer active Ru(II)-dmsO compounds: a new strategy that might lead to improved activity. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 3, p. 975 -992, 2007.

85 INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file**: release 1999: data sets 1-49 plus 70-86: pdf. Newtown Square, 1999. PDF number 46-1043. 1 CD-ROM.

86 GODOY NETTO, A. V.; SANTANA, A. M.; MAURO, A. E.; FREM, R. C. G.; ALMEIDA, E. T. de; CRESPI, M. S.; ZOREL, H. E. Thermal decomposition of palladium(II) pyrazolyl complexes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 339-342, 2005.

87 GODOY NETTO, A. V.; TAKAHASHI, P. M.; FREM, R. C. G.; MAURO, A. E.; ZOREL, H. E. Thermal decomposition of palladium(II) pyrazolyl complexes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, p. 183-189, 2004.

88 GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**, 2nd ed. London: Academic, 1982.

89 LANGMUIR, I. Chemical reactions at very low pressures. The chemical clean-up of nitrogen in a tungsten lamp. **Journal of the American Chemical Society**, v. 35, n. 8 p. 931-945, 1913.

90 LANGMUIR, I. Chemical reactions at low pressures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 37, n. 5, p. 1139-1167, 1915.

91 LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

92 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

93 LU, J. Y.; LAWANDY, M. A.; LI, J. A new type of two-dimensional metal coordination systems: hydrothermal synthesis and properties of the first oxalate-bpy mixed-ligand framework $(2)(\infty)[M(\text{ox})(\text{bpy})]$ ($M = \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$; $\text{ox} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; $\text{bpy} = 4,4'$ -bipyridine). **Inorganic Chemistry**, v. 38, n. 11, p. 2695-2704, 1999.

94 HOU, G.; DENG, F.; YE, C.; DING, S. Towards uniform enhancement in solid-state cross polarization magnetic angle spinning NMR: a scheme incorporating cross polarization with rotational resonance. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 23, p. 234512, 2006.

95 HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3-D-linked molecular rods - a reappraisal of the $Zn(CN)_2$ and $Cd(CN)_2$ structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[N(CH_3)_4][CuI ZnII(CN)_4]$ and $CuI[4,4',4'',4''''\text{-tetracyanotetraphenylmethane}]BF_4 \cdot XC_6H_5NO_2$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 4, p. 1546-1554, 1999.

96 LI, H.; EDDAOUDI, M.; GROU, T. L.; YAGHI, O. M. Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: gas sorption isotherms for $Zn(BDC)$ (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate). **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 33, p. 8571-8572, 1998.