



Universidade Estadual Paulista – UNESP

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA



**NÍQUEL(II) E MOLÉCULAS ORGÂNICAS MULTIDENTADAS
COMO *BUILDING BLOCKS* NA CONSTRUÇÃO DE SÓLIDOS
DE COORDENAÇÃO POROSOS**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aluno: Ronaldo Júnior Fernandes

Orientadora: Regina Célia Galvão Frem

Araraquara

2012

Ronaldo Júnior Fernandes

Níquel(II) e moléculas orgânicas multidentadas como *building blocks* na construção de sólidos de coordenação porosos

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Regina Célia Galvão Frem

Araraquara

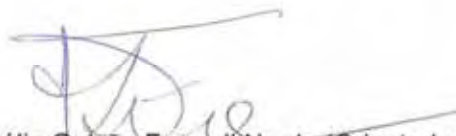
2012

RONALDO JUNIOR FERNANDES

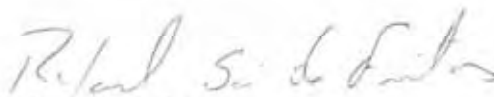
Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.

Araraquara, 16 de fevereiro de 2012.

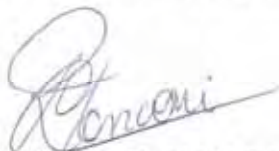
BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Regina Célia Galvão Frem di Nardo (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Rafael Sá de Freitas
Instituto de Física – USP, São Paulo



Profª Drª Célia Machado Ronconi
Instituto de Química – UFF, Rio de Janeiro

DADOS CURRICULARES

Dados Pessoais

Data de nascimento: 05/03/1988.

Nacionalidade: brasileira.

Naturalidade: Dourados – MS.

Filiação:

Roberto Fernandes Brandão.

Marina Quirina Brandão.

Endereço:

Rua Arthur Bugni, 64. Jardim Vitória, Araraquara – SP. CEP: 14800-075.

Rua Itálvio de Souza Pael, 1650. Jardim Rasselem, Dourados – MS. CEP: 79813-050.

Telefone: (16) 3357-6196 e (16) 8167-5908.

E-mail: ronjufer@gmail.com

Formação Acadêmica

Graduação: Licenciatura em Química.

Instituição: Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Dourados, Brasil.

Conclusão: 13/02/2010.

Atividades Científicas

2011: Curso de Verão do Instituto de Física - 2011. Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil.

2011: Curso de curta duração em Lab. Virtual: Simulação Teórica de Materiais. Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil.

2010: Curso de curta duração em Estatística - Excel Módulo 4. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

2009: Monitor da disciplina de Química Geral I e II no curso de licenciatura em química da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul.

2009: Ministrante dos minicursos do projeto de extensão desenvolvido pela Universidade Federal da Grande Dourados, nomeado "Experimentação de ciências na sala de aula utilizando material alternativo", realizados nas escolas estaduais de Dourados - MS.

2009: Monitor da Secretaria Municipal de Educação - SED - Dourados. Trabalho realizado na Escola Estadual Vilmar Vieira Matos, destinado a ministrar apresentação de temas envolvendo química e sociedade do projeto titulado "Laboratório de Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias", e auxiliar os alunos na disciplina de química com aulas de reforço.

2008: Curso de curta duração em Atividades de experimentação. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Dourados, Brasil.

2008: Curso de curta duração em Uso de análise dimensional em cálculos na química. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Dourados, Brasil.

2007: Monitor da disciplina de Cálculo I no curso de licenciatura em química da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul.

2005: Curso de curta duração de Língua Inglesa. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, UFMS, Campo Grande, Brasil.

Trabalhos em Congressos e Outros Eventos

FERNANDES, R. J.; Frem, R. C. G.; Silva, P. B.; Netto, A. V. G.; Mauro, A. E. Níquel(II) e moléculas multidentadas como *building blocks* na construção de sólidos de coordenação porosos In: 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis - SC.

FERNANDES, R. J.; Frem, R. C. G.; Silva, P. B.; Freitas, R. S.; Silva, P.; Fernandes, J. A. P.; Paz, F. A. A. *Synthesis of 1D coordination polymer using Ni(II), malonic acid and 4-aminopyridine as building blocks* In: 10^o Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2011, Gramado - RS.

Participação em eventos

7^o SEMEX - Seminário de Extensão universitária da UEMS - 7^o ENIC - Encontro de Iniciação Científica da UEMS, 2009.

I Semana Integrada de Química - UEMS-UFGD, 2008.

IV Semana da matemática: Aspectos Teóricos e Aplicados, 2006.

Na Trilha da Ciência, 2005.

Bolsas

Agência de Fomento: FAPEMS.

Instituição: Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul.

Início: abril/2008.

Término: fevereiro/2009.

Agência de Fomento: CNPq

Instituição: Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho.

Início: março/2010.

Término: fevereiro/2012.

***Dedico ao meu querido tio Geraldo e a
minha amada avó Júlia. Porque metade de
mim é saudade... e a outra metade também!***

UM MOL DE AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas maravilhas que tem feito em minha vida, pelas oportunidades que me ofereceu e pelas vitórias conquistadas nesses dois anos de pós-graduação.

A quem amo tanto, meus pais Roberto e Marina, pela educação e carinho concedidos em todos esses anos de minha vida. Onde cheguei e tudo o que conquistei dedico a eles. Agradeço os meus irmãos Fábio e Júnior pelo apoio e por se orgulharem em ter-me como irmão... Gostaria que soubessem que esse sentimento é recíproco!

À professora Regina Frem (Régis, quando ela não está por perto), pela sabedoria, carisma e, principalmente, pela paciência!

Ao anjo chamado Patrícia Bento, que me ajudou em diversos momentos da minha vida. Devo muito a ela. Muitos devem! Ao Chico, corpão mais louco que eu já conheci. Esquentado, mas com um coração de ouro! A Isabel, que se tornou uma grande amiga (cuidado com os pássaros!). Ao Tonho, com quem compartilhei horas de conversas agradáveis. Permita-se conhecê-lo! Ao Marcelo (Morto), que com o tempo mostrou ser um grande amigo.

Aos amigos Rodrigo, Silmar (Sil), Robson, Andreza, Andreia (Vorpa), Leandro, Fillipe, Carolina, Cristiana, Daniel (Homer), Sahra (parceira de forró), Katinha, Ana Paula, Gislaine, Caio RPG, Carol @karolbuzina, Caio Muringa, Aline, Victor, Jeniffer, Zelão (Urso), Andreza (Manca), Lilian e Danieli... com quem pude desfrutar da companhia. É um privilégio tê-los como amigos. Aos professores, Adelino, Marisa, Mauro e Rafael por ancorarem esse trabalho.

À secretária Valéria e aos técnicos Irene, Serginho, Neide e Ricardo. Às meninas da pós-graduação, Célia, Sandra, Adélia e Wennia, não só pelos serviços prestados, mas pela dedicação e amizade.

Ao CNPq pela bolsa fornecida.

***“Assim como toda felicidade é passageira,
nenhum sofrimento será eterno”.***

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 A Nanotecnologia e a Automontagem.....	19
1.2 A Química Supramolecular e os Polímeros de Coordenação (MOFs)	20
1.3 Materiais Porosos e Suas Aplicações	25
1.4 Propriedades do Níquel(II) e dos Ligantes Dicarboxilatos e Nitrogenados ..	26
1.5 Propriedades Magnéticas de Sólidos de Coordenação.....	29
2. Objetivos	34
3. Metodologia.....	35
3.1 Reagentes e solventes.....	35
3.2 Síntese dos Compostos	35
3.2.1 Síntese do complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{apy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1)	35
3.2.2 Síntese do complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\mu\text{-pz})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (2)	36
3.2.3 Síntese do complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{bpe})_4]$ (3)	36
3.2.4 Síntese do complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4)	36
3.2.5 Síntese do complexo $[\text{Mn}(\mu\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5)	36
3.2.6 Síntese do complexo $(\text{apyH})_2[\text{Cu}(\mu\text{-mal})_2]$ (6).....	37
3.2.7 Síntese do complexo $(\text{apyH})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (7)	37
3.3 Instrumentação Utilizada na Caracterização dos Compostos	38
3.3.1 Análise Termogravimétrica	38
3.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV):.....	38
3.3.3 Análise elementar de C, H, N:	38
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):.....	38
3.3.5 Difração de Raios X – Método do Pó:.....	38
3.3.6 Difração de Raios X de monocristal:.....	39
3.3.7 Magnetômetro MPMS-XL (SQUID).....	39
3.3.8 Experimento de Adsorção de Nitrogênio - ASAP	39
4. Resultados e Discussão	41
4.1 Compostos contendo oxalato	41
4.1.1 Análise Elementar.....	41
4.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	41
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
4.1.4 Difração de Raios X – Método do Pó.....	49
4.1.5 Análise Termogravimétrica	49
4.2 Composto contendo malonato	53
4.2.1 Análise Elementar.....	53
4.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	54
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
4.2.4 Difração de Raios X de Monocristal.....	57
4.2.5 Análise Termogravimétrica	61
4.2.6 Experimento de Adsorção de Nitrogênio (N_2)	62
4.3 Propriedades Magnéticas dos Compostos 1-4.....	63
4.4 Estudo da Série $\text{M(II)/apy/malonato}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$ e Mn)	68
4.4.1 Análise Elementar e Espectroscopia Vibracional no Infravermelho.....	68
4.4.2 Difração de Raios X de Monocristal.....	71
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	75
4.4.4 Estudo das Propriedades Magnéticas	77
5. Conclusão	80
Referências	81

Anexo86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ligantes Multidirecionais e diversas geometrias de coordenação de metais de transição.....	22
Figura 2. Algumas topologias de estruturas poliméricas 1D, 2D e 3D [13].....	22
Figura 3. Estrutura proposta para o polímero de coordenação $[Pd_3(\mu-N_3)(\mu-Pz)_5]_n$ [15].	23
Figura 4. Auto-organização dos building blocks $[Pd(SCN)_2(HdmPz)_2]$ formando espécie supramolecular unidimensional via ligações de hidrogênio[16].	24
Figura 5. Diferentes gaiolas na estrutura cristalina do material NOTT-112. Cobre: azul; carbono: cinza; oxigênio: vermelho [19].....	26
Figura 6. Alguns modos de coordenação dos ânions dicarboxilatos [20].	26
Figura 7. Método "pilar-camada" para construção de polímeros de coordenação [21].	27
Figura 8. (a) ligantes dicarboxílicos (camadas) e (b) nitrogenados (pilares) utilizados nas sínteses dos compostos.	28
Figura 9. Geometrias mais comuns dos complexos de níquel.	29
Figura 10. (a) Alinhamento paralelo dos momentos magnéticos em substâncias ferromagnéticas; (b) Arranjo de spins antiparalelos em um material antiferromagnético [36].....	30
Figura 11. Variação das propriedades magnéticas com a temperatura [37].	31
Figura 12. Esquema mostrando o uso de diferentes ligantes orgânicos ou contraíons para a construção de MOFs metal-oxalato de diferentes topologias [41].....	32
Figura 13. Alguns dos principais blocos de construção usados em magnetismo molecular [38].	33
Figura 14. Espectros vibracionais na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ para os ligantes livres e para o complexo $[Ni(\mu-ox)(apy)(H_2O)] \cdot H_2O$ (1)	42
Figura 15. Espectros vibracionais na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ para os ligantes livres ácido oxálico, pirazina e para o complexo $[Ni(\mu-ox)(\mu-pz)] \cdot CH_3OH$ (2).	44
Figura 16. Espectros vibracionais na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ para os ligantes livres ácido oxálico, bpe e para o complexo $[Ni(\mu-ox)(bpe)_4]$ (3).	46
Figura 17. Modos de coordenação do íon carboxilato.....	47
Figura 18. Micrografias a) Composto (1), b) composto (2) e composto (3).	48
Figura 19. Difratoograma do composto $[Ni(\mu-ox)(apy)(H_2O)] \cdot H_2O$ (1).	49
Figura 20. Curvas TGA-DTA do $[Ni(\mu-ox)(apy)(H_2O)] \cdot H_2O$ (1).	50
Figura 21. Curvas TGA-DTA do $[Ni(\mu-ox)(\mu-pz)] \cdot CH_3OH$ (2)	51
Figura 22. Curvas TGA-DTA do $[Ni(\mu-ox)(bpe)_4]$ (3).....	52
Figura 23. Difratoograma do resíduo do composto $[Ni(\mu-ox)(bpe)_4]$ (3).....	53
Figura 24. Espectros vibracionais na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ para os ligantes livres ácido malônico, 4-aminopiridina e para o complexo $[Ni(\mu-mal)(apy)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (4).54	
Figura 25. Imagem de MEV do $[Ni(\mu-mal)(apy)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (4) mostrandos os diferentes tipos de agregados: (a) em camadas de espessuras nanométricas e (b) do tipo espinélio apresentando maior tamanho e maior orientação dos cristalitos.	56
Figura 26. Esquema do polímero existente no composto 4 visto axialmente	57
Figura 27. Representação esquemática da esfera de coordenação do Ni(II) no composto 4.....	58
Figura 28. Empacotamento cristalino do composto $[Ni(\mu-mal)(apy)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (4) através de interações supramoleculares visto em perspectiva ao longo da direção [010] da célula unitária.	59

Figura 29. Representação esquemática do cluster octamérico de água em $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4). Vários tipos de interações estão presentes no cluster: interações água-água (linhas tracejadas de rosa) que compõem o núcleo do cluster, de interações água-O-N (linhas tracejadas de laranja) e as interações não envolvendo moléculas de água (linhas tracejadas de verde). Os anéis com reconhecimento molecular R_4^2 (8) e R_6^4 (12) são realçadas com azul claro e marrom-claro, respectivamente.	60
Figura 30. Curvas TGA-DTA do $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4).	61
Figura 31. Difrátograma do resíduo de $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4).	62
Figura 32. Gráfico da susceptibilidade dos compostos 1-4 versus a temperatura quando aplicado um campo magnético de 200 Oe (Oersted).	64
Figura 33. Gráfico da susceptibilidade de $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4) versus a temperatura quando aplicado um campo magnético de 200 Oe (oersted). No gráfico menor tem-se o inverso da susceptibilidade pela temperatura em Kelvin (ajuste Curie-Weiss em vermelho).	66
Figura 34. Paramagnetismo de Curie-Weiss [61].	67
Figura 35. Espectros vibracionais na região de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ para os ligantes livres, ácido malônico e 4-aminopiridina, e para os complexos 5-7	69
Figura 36. Estrutura do composto 5 em a) cadeia unidimensional e em b) interação entre as lamelas. Vermelho: oxigênio, cinza: carbono, rosa: manganês e branco: hidrogênio.	72
Figura 37. Diagrama ORTEP do composto 6 $(\text{apyH})_2[\text{Cu}(\mu\text{-mal})_2]$	73
Figura 38. Diagrama ORTEP do composto $(\text{apyH})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	73
Figura 39. Folha 2D supramolecular formada por camadas Co(II) -malonato [63]. ...	74
Figura 40. Camadas de M(II) -malonato intercaladas, via ligação de hidrogênio, pelas moléculas de 4-aminopiridina protonadas [63].	75
Figura 41. Microscopias do $[\text{Mn}(\mu\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5).	75
Figura 43. Microscopia do composto $(\text{apyH})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (7).	76
Figura 42. Microscopia do composto $(\text{apyH})_2[\text{Cu}(\mu\text{-mal})_2]$ (6).	76
Figura 44. Gráfico da susceptibilidade dos compostos 5-7 versus a temperatura quando aplicado um campo magnético de 200 Oe (oersted).	77
Figura 45. Ajuste Curie-Weiss e Curie-Weiss modificado para o composto $(\text{apyH})_2[\text{Cu}(\mu\text{-mal})_2]$ (6).	78
Figura 46. Gráfico da χ^{-1} (meu/Oe.mol) vs. T (K) para o composto $[\text{Mn}(\mu\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5).	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Lista dos solventes e reagentes utilizados.....	35
Tabela 2. Resultados de análise elementar para os complexos 1-3	41
Tabela 3. Principais frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes livres e do composto 1	43
Tabela 4. Principais frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) dos ligantes livres ácido oxálico e pirazina e as atribuições para o composto 2	45
Tabela 5. Principais frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) dos ligantes livres ácido oxálico e bpe e as atribuições para o composto 3	46
Tabela 6. Etapas de decomposição térmica do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{apy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1).	50
Tabela 7. Etapas de decomposição térmica do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\mu\text{-pz})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (2).	51
Tabela 8. Etapas de decomposição térmica do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{bpe})_4]$ (3).	52
Tabela 9. Resultados de análise elementar para o complexo 4	53
Tabela 10. Principais frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) dos ligantes livres ácido malônico e 4-aminopiridina, e respectivas atribuições para o composto 4	55
Tabela 11. Etapas de decomposição térmica do $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4).	62
Tabela 12. Avaliação da textura do composto 4	63
Tabela 13. Resultados das análises elementares dos compostos 6-7	68
Tabela 14. Principais frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) dos ligantes livres, ácido malônico e 4-aminopiridina, e respectivas atribuições para os compostos 5-7	70
Tabela 15. Comprimentos de ligação ($\text{\AA}$) e ângulos ($^\circ$) selecionados para o ambiente de coordenação octaédrica do composto $[\text{Ni}(\text{mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4). ^a	87
Tabela 16. Ligações de hidrogênio (distâncias internucleares em $\text{\AA}$ e ângulos em graus) para as interações presentes em $[\text{Ni}(\text{mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4). ^a	87

RESUMO

Este trabalho contempla a síntese e caracterização espectroscópica, estrutural, morfológica e térmica de novos polímeros de coordenação de níquel(II) contendo espaçadores nitrogenados lineares (4-aminopiridina, pirazina, *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno) e os ânions dicarboxílicos oxalato e malonato. A ideia consiste na preparação de sólidos de coordenação que apresentem simultaneamente porosidade e propriedades magnéticas. Em uma segunda etapa, o estudo foi estendido para outros centros metálicos bivalentes, paramagnéticos, e de geometria preferencialmente octaédrica (manganês, cobalto, cobre). A parte final do trabalho contemplou a investigação do comportamento magnético dos sólidos de níquel(II) obtidos e, também dos sistemas MT/mal/4-apy (MT = Mn, Co, Ni, Cu), através de medidas de susceptibilidade magnética a baixa temperatura, realizadas pelo grupo do Prof. Dr. Rafael Sá de Freitas do Instituto de Física da USP-SP.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and spectroscopic, structural, morphological and thermal characterization of new coordination polymers of nickel (II) containing nitrogen linear spacers (4-aminopyridine, pyrazine, *trans*-1,2-bis (4-pyridyl) ethylene) and the dicarboxylic anions oxalate and malonate. The main goal consists in the preparation of coordination solids exhibiting both porosity and magnetic properties. In a second step, the study was extended to other divalent paramagnetic metal centers, with preferably octahedral geometries (manganese, cobalt, copper). The final part of the work included the investigation of the magnetic behavior of the obtained nickel(II) solids and also of the MT/mal/4-apy systems (TM = Mn, Co, Ni, Cu) through the magnetic susceptibility measurements low temperature, performed by the group of the Prof. Dr. Rafael Sá de Freitas of the Institute of Physics, USP-SP.

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

IV = Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.

MOF = *Metal-organic framework*.

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

4-PYTZ = 3,6-bis(piridin-3-il)-1,2,4,5-tetrazina.

apy = 4-aminopiridina.

pz = pirazina.

TG/DTA = Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial.

ox = oxalato.

mal = malonato.

apyH = 4-aminopiridina protonada.

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura.

exo = exotérmico .

Oe = Oersted.

DRX = Difractometria de Raios X.

LISTA DE SÍMBOLOS

ν = estiramento.

δ = deformação angular referente à absorção na região do infravermelho.

β = deformação angular no plano.

μ = referente à coordenação ponte do ligante, ou seja, entre os centros metálicos.

χ_m = susceptibilidade magnética.

B = Campo magnético.

M = Magnetização.

T_c = temperatura de Curie.

T_n = temperatura de Néel.

ϕ = respiração do anel piridínico.

γ = deformação fora do plano.

$\Delta = [\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)]$.

θ = ângulo, temperatura de Curie.

C = constante de Curie.

1. INTRODUÇÃO

1.1 A Nanotecnologia e a Automontagem

A Nanociência e a Nanotecnologia representam o início de uma nova e revolucionária era na habilidade de manipular materiais. A síntese e o controle sobre compostos nas dimensões nanométricas pode dar acesso a novas propriedades para materiais e dispositivos nunca vistas até hoje. A criação de novas drogas, o desenvolvimento e aprimoramento das tecnologias da informação e da comunicação, a descontaminação aquática, o uso de materiais mais leves e resistentes do que os metais e os plásticos, dentre outras inovações em desenvolvimento ou que ainda não foram sequer imaginadas, são alguns dos potenciais e inúmeros benefícios resultantes da pesquisa nesta área [1].

Em várias partes do mundo, a Nanotecnologia vem atraindo cada vez mais investimentos governamentais e da iniciativa privada. De acordo com o artigo que compõe a nona edição do *Boletim Radar: Tecnologia, Inovação e Comércio Exterior* do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea) publicado em agosto de 2010, do total de 12.969 projetos de pesquisa brasileiros apoiados pelos fundos setoriais de 2000 a 2007, foram encontrados 504 (3,89%) relacionados à nanotecnologia. Os recursos destinados a estes projetos somaram R\$ 195,3 milhões, o que representa 5% (R\$ 3,9 bilhões) dos projetos financiados pelos fundos setoriais neste período. Embora seja significativo, o aumento do incentivo financeiro às pesquisas nanotecnológicas no país ainda é pouco. Em nível de comparação, os Estados Unidos e Japão investem anualmente cerca de US\$ 1 bilhão em pesquisas do mesmo gênero [2].

O termo Nanotecnologia consiste no *design*, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas controlando forma e tamanho na escala nanométrica (“nano” é um prefixo que vem do grego antigo e significa “anão”). Fundamenta-se no desenvolvimento de estruturas e materiais na faixa de 1 a 100 nanômetros (nm), uma escala associada a um número de novas propriedades e funções. Filmes finos, nanotubos e pontos quânticos são alguns exemplos de materiais que se incluem nesta categoria [3].

A base deste campo é qualquer tipo de material (metal, cerâmica, polímero, semicondutor, vidro, compósito, entre outros) criado a partir de *building blocks*

nanométricos (clusters, nanopartículas, nanotubos, nanocamadas, etc.) os quais são sintetizados a partir de átomos ou moléculas. Assim, a síntese planejada destes *building blocks* e seu subsequente arranjo (*assembly*) controlado em nanoestruturas representam um dos principais desafios da Nanociência [4].

O fato de os *building blocks* possuírem dimensões nanoscópicas impõe às nanoestruturas, propriedades aprimoradas e inéditas em relação aos materiais e dispositivos convencionais. Assim, qualquer propriedade do material pode ser substancialmente alterada e planejada por meio do emprego adequado de *building blocks* nanométricos. Os enormes desafios e oportunidades encontrados na Nanociência e Nanotecnologia podem ser representados por quatro áreas de aplicação amplamente definidas e interconectadas entre si: dispersões e recobrimentos, materiais de alta área superficial, nanodispositivos funcionais e materiais consolidados [4].

1.2 A Química Supramolecular e os Polímeros de Coordenação (MOFs)

Uma área que tem se destacado na obtenção de material nanoestruturado é a química supramolecular e, que tem como sua essência a automontagem supramolecular. Definida como a “química além da molécula”, a Química Supramolecular está relacionada a entidades organizadas de alta complexidade, resultantes da associação de duas ou mais espécies químicas, moléculas e/ou íons, unidas por ligações covalentes e/ou por forças intermoleculares [5].

A automontagem de pequenos *building blocks* com íons de metais de transição para gerar gaiolas, cápsulas, hélices, redes e outras estruturas supramoleculares tem sido objeto constante de investigação nas áreas de química supramolecular, química de materiais e engenharia de cristais [6-8]. Além das topologias fascinantes que esses compostos podem apresentar, eles também têm promissoras aplicações na área de materiais moleculares para armazenamento de gás, separação química, sensores, catálise, condutividade elétrica, luminescência, magnetismo molecular e óptica não linear [9-10].

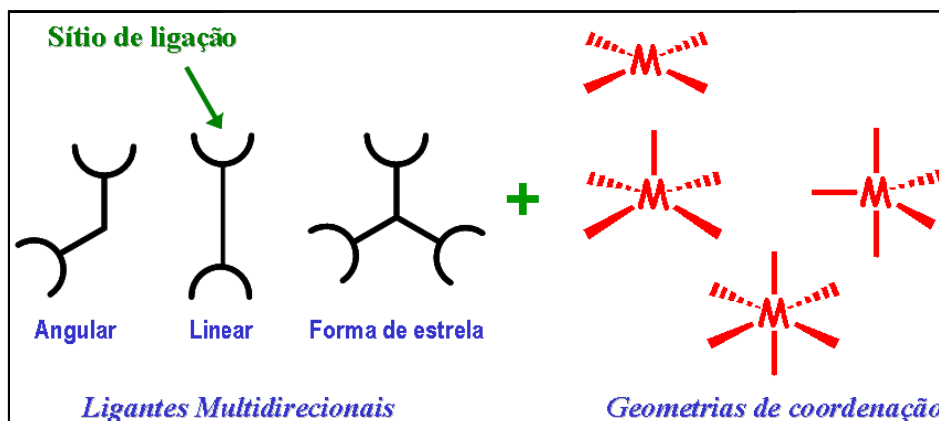
O processo de automontagem supramolecular (*supramolecular self-assembly*), termo que figura constantemente na literatura de materiais nanoestruturados e da nanofabricação, trata-se de uma técnica de produção *bottom up* (de baixo para cima) na qual as moléculas se auto-organizam espontaneamente

em nanoestruturas organizadas e bem definidas por meio de interações não covalentes (ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, interações hidrofóbicas) e ligações covalentes metal-ligante entre as unidades.

Uma estratégia simples para a construção desses arranjos envolve a utilização de centros metálicos como nós da rede, que são conectados através de espaçadores orgânicos para formar a estrutura primária por meio de ligações de coordenação. Em alguns sistemas, interações não covalentes como ligação de hidrogênio e empilhamento π - π auxiliam na organização dessas estruturas em uma arquitetura supramolecular mais complexa [6-8].

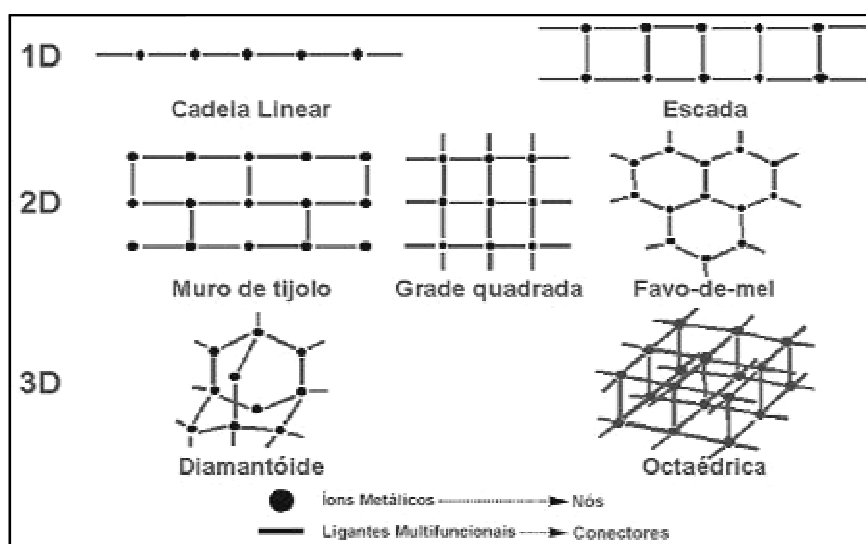
A construção de arquiteturas supramoleculares direcionadas para o reconhecimento molecular de hóspedes tem se tornado uma área de crescente interesse não somente na Química Supramolecular, mas também nos domínios da Química Hóspede-Hospedeiro e da Engenharia de Cristais. A estratégia da automontagem envolvendo íons de metais de transição e ligantes exodentados é um dos métodos mais eficientes de construção de arquiteturas inorgânicas altamente estruturadas e dotadas de cavidades ou canais. O fato de os metais de transição apresentarem geometrias de coordenação altamente diversificadas torna-os *building blocks* únicos no *design* de novos hospedeiros nanométricos. Além disso, a incorporação de metais de transição nas estruturas pode conferir propriedades magnéticas, luminescentes, acidez de Lewis ou atividade redox a esses compostos supramoleculares [11].

Cabe mencionar que, além da geometria de coordenação do íon metálico, a natureza do ligante é um dos fatores que influenciam substancialmente no tipo de arquitetura inorgânica obtida (ver Figura 1). Portanto, o uso racional dos ligantes e a seleção do centro metálico são as principais chaves para o sucesso na criação desses fascinantes materiais supramoleculares, uma vez que suas estruturas são principalmente dependentes da preferência de coordenação do íon metálico central e da funcionalidade do ligante [9-10].



A estratégia da automontagem de íons metálicos e ligantes multitópicos também pode ser estendida para a construção de polímeros de coordenação, que vem sendo gradativamente substituído pelo termo MOF, *metal-organic framework* [12]. O controle da rede cristalina é mais fácil em compostos de coordenação do que em sólidos orgânicos, uma vez que os centros metálicos formam ligações coordenadas rígidas com os ligantes orgânicos e a topologia das estruturas cristalinas pode ser bem definida pela geometria de coordenação do metal bem como pelo tipo de ligante empregado. Seguindo os critérios da Engenharia de Cristais, vários autores têm alcançado êxito na construção de estruturas poliméricas 1D, 2D e tridimensionais de diferentes topologias [13], algumas das quais representadas na Figura 2.

2D e 3D [13]

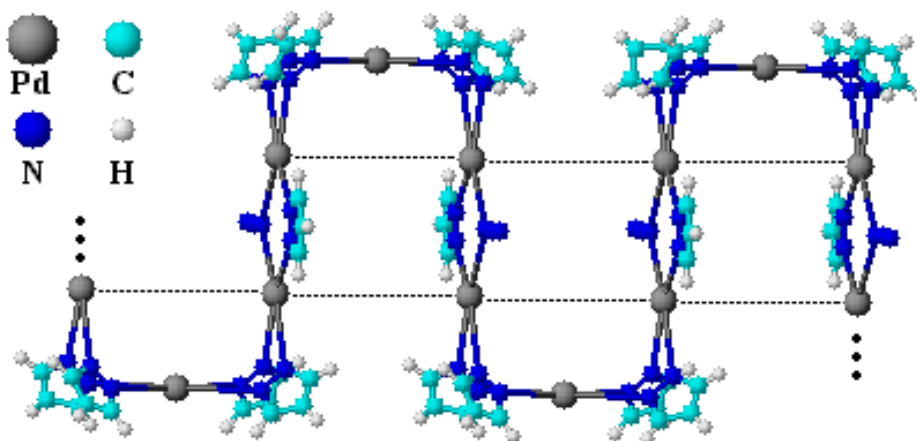


O processo de automontagem oferece oportunidades reais para simplificação dos processos de nanofabricação, redução de custos e utilização de componentes demasiadamente pequenos para manipulação robótica. Particularmente, a técnica *bottom up* alicerçada nos domínios da Química Supramolecular oferece vantagens significativas na construção de nanomateriais, pois a montagem destas arquiteturas a partir de moléculas é mais conveniente do que de átomos. A partir da metodologia da automontagem de *building blocks* moleculares discretos é possível planejar e sintetizar uma gama de estruturas supramoleculares nanoscópicas com um grande controle sobre seus formatos, tamanhos, propriedades físicas e dimensões das cavidades internas [14].

Nos últimos anos, o grupo de pesquisa de Química de Coordenação e Organometálicos do Instituto de Química de Araraquara - UNESP vem adquirindo experiência no planejamento e obtenção de arquiteturas supramoleculares inéditas e sofisticadas a partir da escolha adequada de ligantes orgânicos e de centros metálicos, bem como na investigação e entendimento do papel das interações não covalentes na formação das supramoléculas inorgânicas e dos cristais.

O interesse por esse tipo de trabalho iniciou a partir de estudos que mostraram a formação espontânea de um polímero de coordenação (ver Figura 3) a partir da reação entre $[PdCl_2(MeCN)_2]$, pirazol e azida de sódio, cuja natureza polimérica foi evidenciada por características físicas e espectroscópicas [15].

Figura 3. Estrutura proposta para o polímero de coordenação $[Pd_3(\mu-N_3)(\mu-Pz)_5]_n$ [15].



Isso impulsionou o grupo a iniciar um programa de pesquisa em planejamento e construção de arquiteturas supramoleculares inéditas a partir da escolha adequada de ligantes e de espécies metálicas como *building blocks*.

Uma vez que ligantes pirazólicos também são estratégicos do ponto de vista da formação de ligações de hidrogênio, o grupo também preparou complexos do tipo $[PdX_2(HdmPz)_2]$ ($HdmPz = 3,5\text{-dimetilpirazol}$, $X = N_3^-$ e SCN^-) [16] que se auto-organizam no estado sólido, via reconhecimento molecular do grupo N-H do pirazol frente aos grupos receptores de ligações de hidrogênio N_3 e SCN , formando polímeros de coordenação. A título de ilustração, a Figura 4 mostra uma metalossupramolécula gerada a partir da auto-organização dos *building blocks* $[Pd(SCN)_2(HdmPz)_2]$.

Figura 4. Auto-organização dos *building blocks* $[Pd(SCN)_2(HdmPz)_2]$ formando espécie supramolecular unidimensional via ligações de hidrogênio[16].



Embora o íon $Pd(II)$ tenha sido bastante usado em reações de automontagem, uma vez que formam ligações bastante estáveis e mantém sua geometria quadrado planar praticamente inalterada após a coordenação, o grupo de pesquisa também tem alcançado êxito no planejamento e obtenção de metalossupramoléculas contendo outros centros metálicos de geometria de coordenação octaédrica como os íons $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cd(II)$ e $Cu(II)$.

Além disso, a possibilidade de aplicação de alguns dos sólidos de coordenação porosos obtidos pelo grupo de pesquisa de Química de Coordenação e de Organometálicos do IQ-Unesp quando inseridos nos domínios hospede-hospedeiro e de sensores moleculares torna esse trabalho ainda mais abrangente. De fato, a detecção da oclusão de moléculas-hóspede via técnicas espectroscópicas ou por variações nos valores de potenciais redox dos centros metálicos das espécies hospedeiras é significativamente atrativa na tecnologia dos sensores moleculares [17-18]. Além disso, estruturas supramoleculares contendo grandes cavidades capazes de alojar pequenas moléculas também podem desempenhar

importantes funções em processos de adsorção de gases, troca iônica, peneiramento molecular, dentre outras, representando assim um novo e promissor campo de pesquisa.

1.3 Materiais Porosos e Suas Aplicações

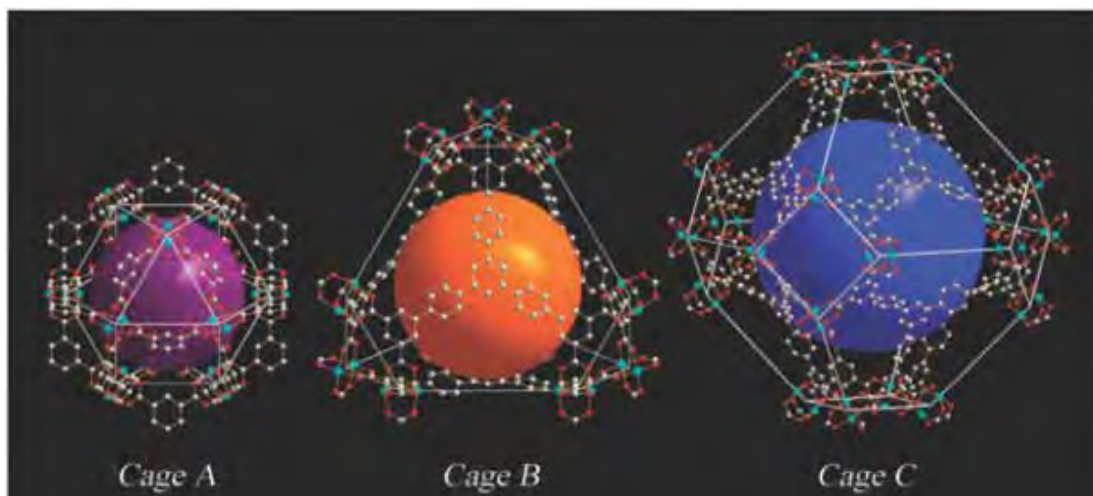
Espécies supramoleculares discretas ou multidimensionais portadoras de canais e/ou cavidades podem apresentar aplicações tecnologicamente relevantes. Por exemplo, materiais porosos formados pelo alinhamento e empilhamento de metalossupramoléculas nanoscópicas discretas contendo cavidades podem apresentar propriedades de armazenamento de moléculas gasosas diversas.

Uma das formas alternativas de geração de energia pressupõe o uso de hidrogênio molecular como combustível limpo. Dentro deste contexto, alguns grupos de pesquisa têm se preocupado com a questão do armazenamento adequado e seguro deste gás. Devido a sua síntese simplificada, estabilidade, funcionalidade e tamanho ajustável dos poros, MOFs que apresentam área superficial interna elevada podem ser considerados como promissores materiais para o armazenamento de hidrogênio por fisissorção.

Vários desses polímeros estão se aproximando e até ultrapassando a capacidade de armazenamento em peso de H_2 , embora em baixas temperaturas. Por essa razão, trabalhos vêm sendo desenvolvidos para descobrir novos materiais com maior capacidade de armazenamento de H_2 , de preferência a temperaturas ambientes e pressões razoáveis.

Neste contexto, Champness *et al.* [19] conseguiram obter uma alta porcentagem de adsorção de gás hidrogênio (10% em peso, 77 bar), utilizando o MOF **NOTT-112**, construído a partir do bloco de construção *paddle-wheel* $Cu_2(COO)_4$ e ligantes ramificados hexagonais como ilustra a Figura 5. Essa metodologia fornece estruturas mais rígidas e, que se mantêm intactas mesmo depois da saída do adsorbato (molécula de gás ou solvente). Nota-se que quanto maior o tamanho do ligante orgânico, maior é o tamanho da cavidade.

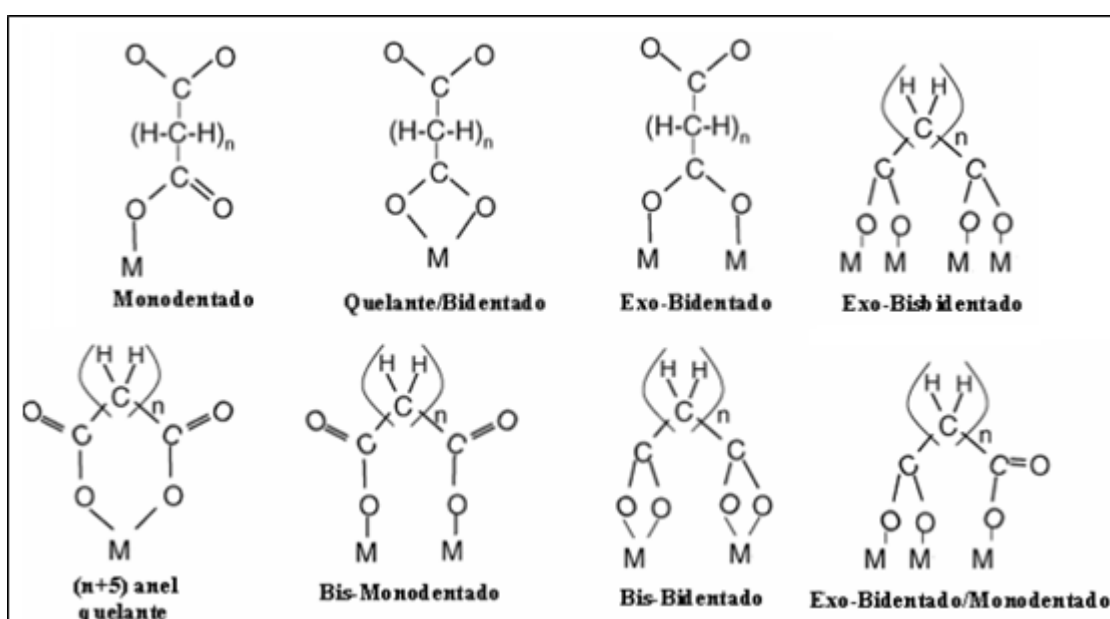
Figura 5. Diferentes gaiolas na estrutura cristalina do material **NOTT-112**. Cobre: azul; carbono: cinza; oxigênio: vermelho [19].



1.4 Propriedades do Níquel(II) e dos Ligantes Dicarboxilatos e Nitrogenados

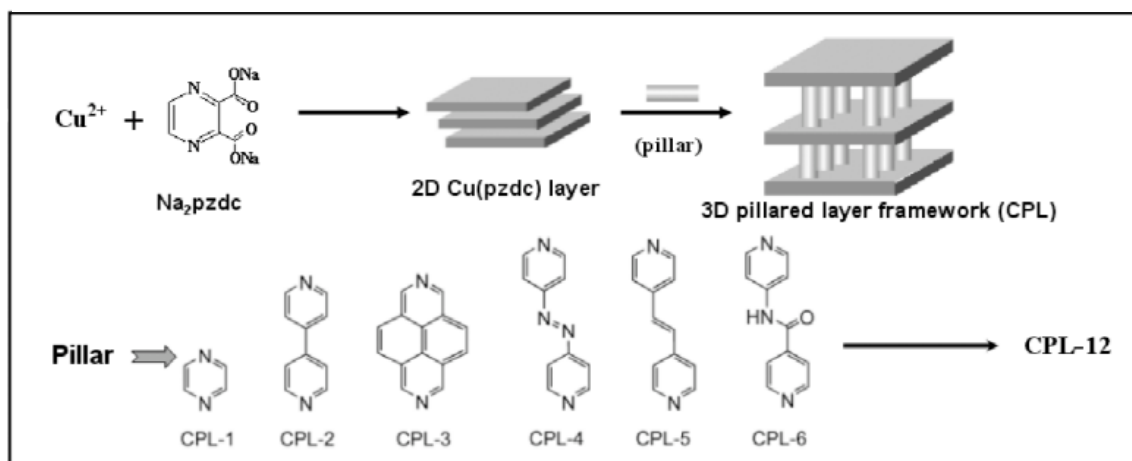
Os ligantes dicarboxilatos são interessantes *tectons* na construção de complexos e, principalmente MOFs, por apresentarem uma rica diversidade de modos de se coordenação (Figura 6). Outra vantagem é que ligantes aniônicos são capazes de fornecer estruturas neutras quando coordenados a cátions metálicos, evitando a presença indesejada de contraíons nas cavidades da rede cristalina.

Figura 6. Alguns modos de coordenação dos ânions dicarboxilatos [20].



Dentre todas as estratégias racionais para a construção de polímeros de coordenação tridimensionais (3D), o método "pilar-camada" (Figura 7) é uma das formas mais eficazes de sintetizar novas estruturas, alterando as propriedades úteis do composto através da introdução de ligantes funcionais [21-23]. Como uma espécie de ligante versátil, ácidos carboxílicos, como o malônico e oxálico, têm sido amplamente utilizada na construção de estruturas que pudessem servir tanto como um componente da camada ou do pilar. No entanto, devido a flexibilidade que muitos deles apresentam, acabam resultando em redes interpenetradas, suprimindo a formação de cavidades (poros) e diminuindo na dimensionalidade da estrutura cristalina [24].

Figura 7. Método "pilar-camada" para construção de polímeros de coordenação [21].

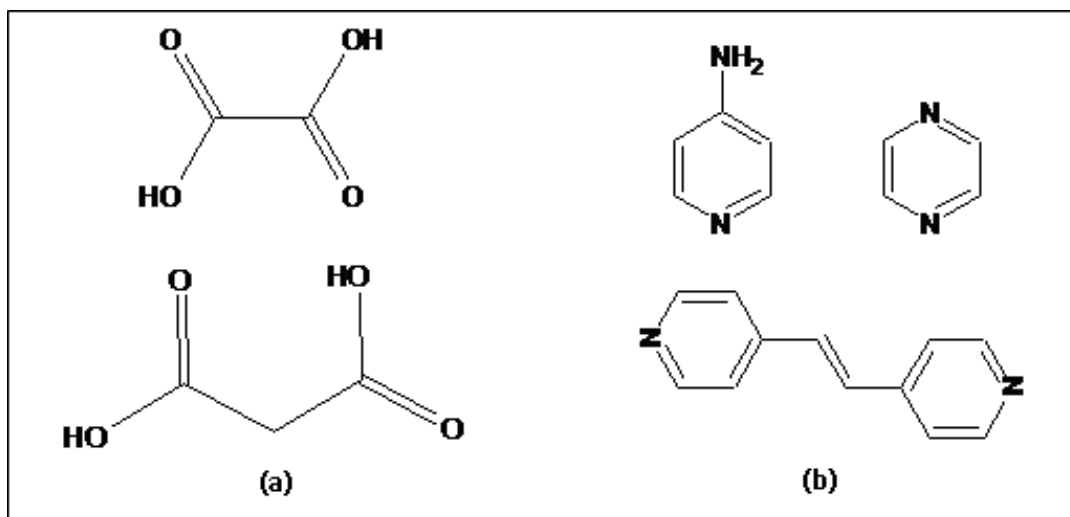


Com o intuito de minimizar esses efeitos, tem-se utilizado ligantes nitrogenados rígidos e lineares, como a pirazina [25], 4,4'-bipiridina [26], 1,2-*trans*-(4-piridil)etileno (*bpe*) [27], 3,6-bis(piridin-3-il)-1,2,4,5-tetrazina (4-PYTZ) [28], 4-aminopiridina [29], 2,5-pirazinadicarbonitrila [30] dentre outros que são introduzidos nas arquiteturas como blocos de construção dos pilares. Em suma, o propósito desse trabalho foi utilizar os ligantes malonato e oxalato como unidades construtoras das 'camadas' tendo como espaçadores as moléculas de *bpe*, 4-aminopiridina e pirazina (pilares). As estruturas dos ligantes usados nas sínteses são mostradas na Figura 8.

Mesmo com planejamento da arquitetura do MOF feita por meio da escolha dos ligantes adequados, nem sempre a construção da estrutura almejada é bem-sucedida. Sem um controle sistemático da metodologia de síntese, será muito difícil

obter o composto desejado, já que são muitos os fatores que podem afetar a estruturas dos produtos finais, tais como contraíons, os valores de pH das soluções de reação, temperatura, razão molar entre reagentes e sistema de solvente [31].

Figura 8. (a) ligantes dicarboxilícos (camadas) e (b) nitrogenados (pilares) utilizados nas sínteses dos compostos.



Conforme foi mencionado anteriormente, a escolha dos ligantes adequados juntamente com uma rota sintética programada, são alguns dos fatores que ditarão as características estruturais do seu complexo. No entanto, a natureza do metal com que se trabalha é de grande importância no ponto de vista químico, pois além de contribuir para a geometria, ele também poderá atribuir distintas propriedades a esses compostos como luminescência e/ou magnetismo.

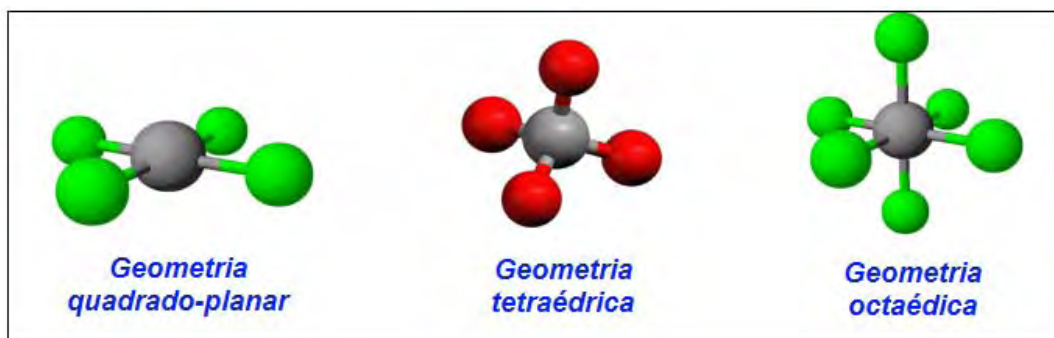
O elemento Ni pode ser encontrado, menos comumente, nos estados de oxidação de (-I) a (+IV), mas a química do Ni(II) é predominante, formando complexos com geometria quadrado planar e octaédrica na maioria dos casos. Como exemplo de composto no qual o níquel apresenta estado de oxidação (-I) temos o $[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$, com estado de oxidação zero, o $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, e no estado de oxidação (III) e (IV) temos Ni_2O_3 e NiO_2 , respectivamente [32].

Uma grande variedade de compostos de Ni(II) é conhecida. Nesta classe podem ser incluídos todos os haletos, óxidos, sulfetos, selenetos e teluretos; os sais de todos os ácidos comuns e mesmo de alguns menos estáveis como o NiCO_3 , e sais de íons oxidantes, como $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. O íon hidratado $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dá origem a cor

verde característica de muitos íons hidratados de níquel. Muitos sais anidros são amarelos [32].

Os complexos de Ni(II) com ligantes de campo fraco geralmente são octaédricos (Figura 9), apresentam coloração azul e são paramagnéticos, já que os íons d^8 permanecem com os seus dois elétrons desemparelhados. Em complexos com ligante de campo forte, como o íon CN^- , os elétrons são forçados a se emparelharem, gerando complexos quadrados planares diamagnéticos [33], como o $[Ni(CN)_4]^{2-}$ e apresentam, geralmente, cor avermelhada, marrom ou amarela. Complexos tetraédricos de Ni(II) são amplamente conhecidos. Geralmente eles contêm haletos como ligantes, bem como fosfina, fosfinóxido ou arsina. Esses complexos têm uma coloração azul característica e podem ser facilmente distinguidos dos complexos quadrado planares pela cor e também pelo paramagnetismo [32].

Figura 9. Geometrias mais comuns dos complexos de níquel.



1.5 Propriedades Magnéticas de Sólidos de Coordenação

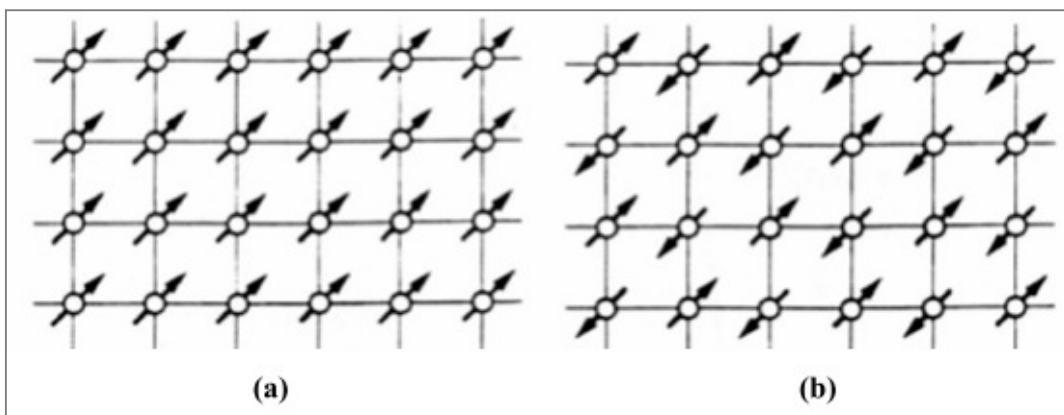
Como se sabe, toda matéria exibe propriedades magnéticas quando submetidas a um campo magnético externo. Isto pode ser evidenciado, inclusive, com substâncias como cobre e alumínio, as quais normalmente são livres de propriedades magnéticas, e que são afetadas quando estão na presença de um campo magnético. Dependendo se há uma atração ou repulsão pelo polo de um ímã, a matéria é classificada como sendo paramagnética ou diamagnética, respectivamente. Essa classificação é fundamentada na observação da força exercida sobre uma substância num campo magnético não homogêneo [34]. Sobre ação de forças de campo moderadas, a magnetização (M) de uma substância é linearmente proporcional à força do campo aplicado (B). A magnetização é

especificada pela susceptibilidade magnética molar (χ_m), e definida pela relação $M = \chi_m \cdot B$ [35].

Os *compostos diamagnéticos* possuem níveis eletrônicos completos, conseqüentemente elétrons emparelhados. Neste caso, a magnetização M é uma função linear do campo B ; χ_m é uma constante negativa e independe do campo aplicado e da temperatura. Já *materiais paramagnéticos* possuem um momento magnético resultante porque os elétrons se encontram desemparelhados. Na ausência de um campo magnético, estes momentos normalmente encontram-se sem orientação, não produzindo nenhuma magnetização macroscópica. Entretanto, na presença de um campo magnético, os momentos tendem-se a alinhar preferencialmente na direção do campo aplicado e produzem uma magnetização resultante. Quando os elétrons desemparelhados são ativos individualmente, sem interações mútuas entre eles, o material é denominado como sendo um composto paramagnético. A susceptibilidade magnética (χ_m) é positiva, porque os momentos se alinham na mesma direção do campo e, portanto aumentam a densidade de fluxo magnético [34].

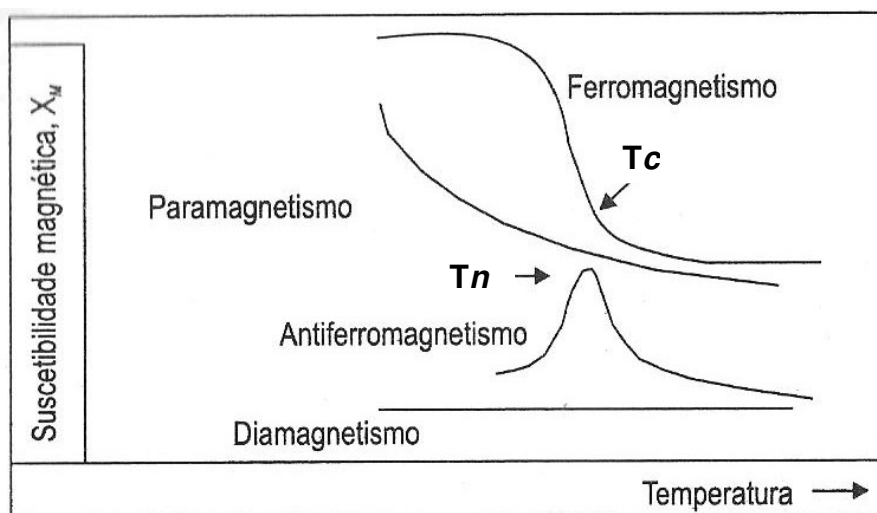
Embora os momentos magnéticos individuais tendam a se alinhar com o campo magnético, há uma tendência oposta do movimento térmico que torna caótica a orientação dos spins. No entanto, em temperaturas baixas, alguns compostos paramagnéticos sofrem uma transição de fase a um estado no qual os grandes domínios de spins alinham-se com orientação paralela que denominamos ferromagnetismo (ver Figura 10) [36].

Figura 10. (a) Alinhamento paralelo dos momentos magnéticos em substâncias ferromagnéticas; (b) Arranjo de spins antiparalelos em um material antiferromagnético [36].



No estado ferromagnético, as interações entre os dipolos favorecem o alinhamento paralelo deles. No estado antiferromagnético mais simples, as interações provocam um alinhamento antiparalelo dos dipolos. Em elevadas temperaturas ou se as interações entre os dipolos forem desprezíveis, a agitação térmica faz com que os momentos de dipolos dos íons apontem em direções arbitrárias dando origem a um estado desordenado magneticamente, com um momento de dipolo total nulo, caracterizando o estado de paramagnetismo. Embora o estado antiferromagnético não apresente magnetização espontânea ele não deve ser confundido com o estado paramagnético [36]. A transição ferromagnética ocorre na temperatura de Curie (T_c) e a transição antiferromagnética ocorre na temperatura de Néel (T_n) como é mostrada na Figura 11.

Figura 11. Variação das propriedades magnéticas com a temperatura [37].



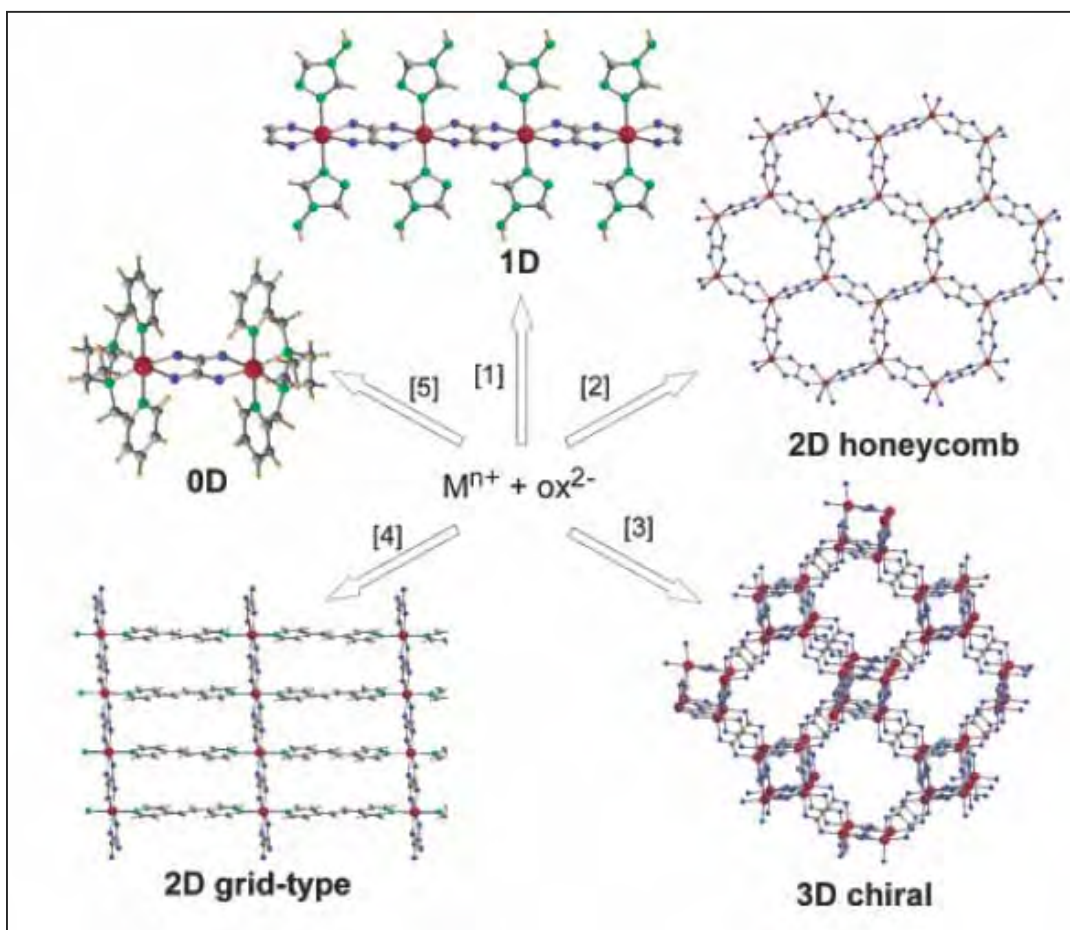
Os materiais magnéticos mais evidentes são os ferromagnéticos, constituídos pelo ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni). A temperatura ambiente, eles exibem uma imantação natural, ou magnetização espontânea, e por isso são utilizados como ímãs permanentes. Se aquecidos, entretanto, esses materiais perdem a imantação natural a uma determinada temperatura, denominada temperatura crítica T_c , ou temperatura de Curie, tornando-se paramagnéticos. O níquel perde a imantação natural a 358 °C [36].

Os ligantes orgânicos diamagnéticos utilizados para se coordenarem a estes metais paramagnéticos são escolhidos em função das propriedades desejadas, podendo ser obtidos monômeros, dímeros e trímeros ou complexos com

dimensionalidades magnéticas maiores que zero, como cadeias (1D), planos (2D) e sistemas tridimensionais [38].

Dentro desse contexto, o ligante oxalato tem sido usado como um *tecton* versátil para a construção de diversas redes poliméricas apresentando diferentes topologias e dimensionalidade como mostra a Figura 12. Ligantes que possuem mais de um grupo doador funcionam como “pontes” através das quais são transmitidas as interações magnéticas [39-40].

Figura 12. Esquema mostrando o uso de diferentes ligantes orgânicos ou contraíons para a construção de MOFs metal-oxalato de diferentes topologias [41].

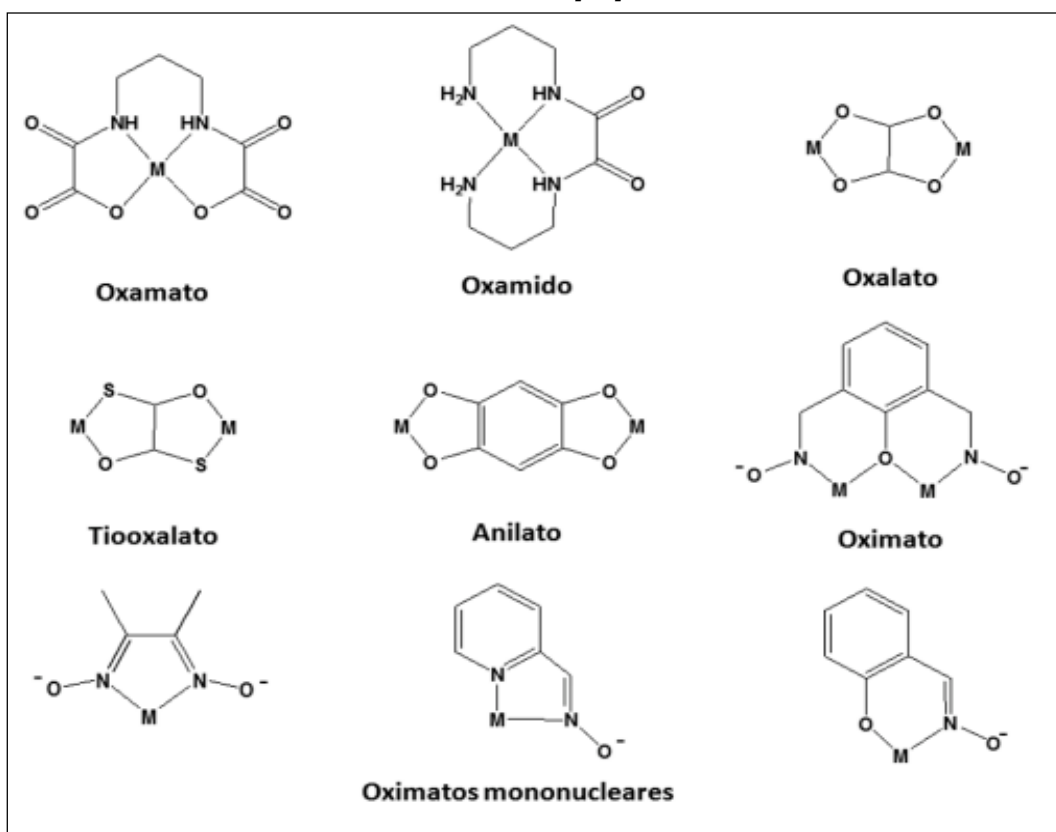


Outra característica desejável é que os ligantes mantenham uma distância curta entre os íons paramagnéticos, uma vez que a intensidade da interação diminui com a distância entre as espécies portadoras de momento magnético. Além disso, certos grupos como hidroxilas, aminas, halogênios e anéis aromáticos (que podem produzir interações do tipo $\pi \cdots \pi$) podem contribuir para a arquitetura dos complexos

e possibilitar interações intermoleculares relevantes para o comportamento magnético [39-40].

O ligante oxalato tem desempenhado um papel fundamental no desenvolvimento teórico e experimental de áreas como engenharia de cristais inorgânicos e moléculas com base em magnetismo [42-43]. As principais razões para o seu uso extenso é, primeiramente, devido a sua capacidade notável para mediar efeitos eletrônicos entre os centros metálicos proporcionando compostos com uma ampla gama de propriedades magnéticas [44-46] e a prevalência de seu modo de coordenação bis-quelante formando uma ponte rígida entre os centros metálicos, podem fornecer algum grau de previsibilidade quanto às características estruturais das redes metal-oxalato resultantes [41]. Na Figura 13 são apresentados alguns dos principais blocos construtores utilizados em magnetismo molecular.

Figura 13. Alguns dos principais blocos de construção usados em magnetismo molecular [38].



2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos:

- Síntese e caracterização espectroscópica, estrutural, morfológica e térmica de espécies moleculares e supramoleculares a partir de reações de automontagem envolvendo principalmente o íon metálico Ni(II) e os ligantes orgânicos pirazina, *trans*-1,2-(4-piridil)etileno), 4-aminopiridina, ânions dicarboxilatos;
- Síntese e caracterização espectroscópica, estrutural e morfológica de espécies supramoleculares envolvendo os íons metálicos divalentes Mn, Co e Cu e os ligantes malonato e 4-aminopiridina;
- Realizar experimentos para estudar o comportamento magnético desses compostos, e também, efetuar análises de adsorção de nitrogênio, com o intuito de investigar a porosidade em um dos complexos sintetizados.

3. METODOLOGIA

3.1 Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados estão listados na Tabela 1 e foram utilizados sem purificação prévia.

Tabela 1. Lista dos solventes e reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula	Procedência
Sulfato de níquel hexaidratado	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth
Sulfato de manganês monoidratado	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Synth
Sulfato de cobre pentaidratado	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Synth
Sulfato de cobalto heptaidratado	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Synth
Ácido oxálico di-hidratado	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck
4-aminopiridina (apy)	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$	Synth
1,2-trans(4-piridil)etileno (bpe)	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$	Merck
Pirazina (pz)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	Merck
Metanol	CH_4O	Merck
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Merck
Hexano	C_6H_{14}	Fisher
Pentano	C_5H_{10}	Fisher
Carbonato de sódio	NaCO_3	Synth

Foi utilizada água destilada na preparação dos compostos como também na lavagem dos mesmos.

3.2 Síntese dos Compostos

3.2.1 Síntese do complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{apy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)

Em um béquer de 25 mL, foram dissolvidos 100,0 mg (0,38 mmol) de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de metanol. Sob agitação constante, foi adicionada à mistura resultante uma solução de 1,52 mmol de ácido oxálico em 5 mL de metanol. Em seguida, acrescentou-se uma solução contendo 1,52 mmol de 4-aminopiridina em 5 mL de metanol. Deixou-se reagir por aproximadamente 2 horas. O produto foi lavado

com metanol, e posteriormente secado, fornecendo 323,4 mg de um sólido de coloração azul clara. Rendimento: 73%.

3.2.2 Síntese do complexo $[Ni(\mu\text{-ox})(\mu\text{-pz})]\cdot CH_3OH$ (2)

Em um erlenmeyer de 25 mL, foram dissolvidos 100,0 mg (0,38 mmol) de $NiSO_4\cdot 6H_2O$ em 10 mL de metanol. Sob agitação constante, foi adicionada à mistura resultante uma solução de 0,76 mmol de ácido oxálico em 5 mL de metanol. Em seguida acrescentou-se uma mistura de 0,76 mmol de pirazina em 5 mL de metanol. Deixou-se reagir por aproximadamente 2 horas. O produto foi lavado com metanol e secado, fornecendo 214,8 mg de um sólido de coloração azul. Rendimento: 83,6%.

3.2.3 Síntese do complexo $[Ni(\mu\text{-ox})(bpe)_4]$ (3)

Em um erlenmeyer de 25 mL, foram dissolvidos 100,0 mg (0,38 mmol) de $NiSO_4\cdot 6H_2O$ em 10 mL de metanol. Sob agitação constante, foi adicionada à mistura resultante uma solução de 1,52 mmol de ácido oxálico em 5 mL de metanol. Em seguida acrescentou-se uma mistura de 1,52 mmol de 1,2-trans(4-piridil)etileno (bpe) em 5 mL de metanol. Deixou-se reagir por aproximadamente 2 horas. O produto foi lavado com metanol, e posteriormente secado, fornecendo 532 mg de um sólido de coloração azul muito clara. Rendimento: 93%.

3.2.4 Síntese do complexo $[Ni(\mu\text{-mal})(apy)_2(H_2O)]\cdot H_2O$ (4)

Em um erlenmeyer de 25 mL, foram dissolvidos 100,0 mg (0,38 mmol) de $NiSO_4\cdot 6H_2O$ em 10 mL de água destilada. Sob agitação constante, foi adicionada à mistura resultante uma solução de 0,76 mmol de ácido malônico em 5 mL de água destilada. Em seguida acrescentou-se uma solução aquecida de 0,76 mmol de 4-aminopiridina em 5 mL de água destilada. Regulou-se o pH da reação para 6,5. Deixou-se reagir por aproximadamente 2 horas a 90 °C de temperatura. O produto foi deixado para evaporar e depois de várias semanas, obteve-se um sólido cristalino de coloração azul. Cristais de tamanho adequado foram selecionados e enviados para a difração de raios X de monocristais. Rendimento: 77%.

3.2.5 Síntese do complexo $[Mn(\mu\text{-mal})(H_2O)_2]$ (5)

Em um erlenmeyer de 25 mL, foram dissolvidos 300,0 mg (1,14 mmol) de $MnSO_4\cdot H_2O$ em 10 mL de água destilada. Sob agitação constante, foi adicionada à

mistura resultante uma solução de 1,52 mmol de ácido malônico em 5 mL de água destilada. Em seguida acrescentou-se uma solução aquecida de 1,52 mmol de 4-aminopiridina em 5 mL de água destilada. Regulou-se o pH da reação para 6,5. Deixou-se reagir por aproximadamente 2 horas a 90 °C de temperatura. O produto foi deixado para evaporar e depois de várias semanas, obteve-se um sólido cristalino de coloração rosada. Cristais de tamanho adequado foram selecionados e enviados para a difração de raios X de monocristais. Rendimento: 68%.

3.2.6 Síntese do complexo $(apyH)_2[Cu(\mu-mal)_2]$ (6)

Em um erlenmeyer de 25 mL, foram dissolvidos 300,0 mg (1,14 mmol) de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ em 10 mL de água destilada. Sob agitação constante, foi adicionada à mistura resultante uma solução de 1,52 mmol de ácido malônico em 5 mL de água destilada. Em seguida acrescentou-se uma solução aquecida de 1,52 mmol de 4-aminopiridina em 5 mL de água destilada. Regulou-se o pH da reação para 6,5. Deixou-se reagir por aproximadamente 2 horas a 90 °C de temperatura. O produto foi deixado para evaporar e depois de várias semanas, obteve-se um sólido cristalino de coloração azulada. Cristais de tamanho adequado foram selecionados e enviados para a difração de raios X de monocristais. Rendimento: 83%.

3.2.7 Síntese do complexo $(apyH)_2[Co(mal)_2(H_2O)_2]$ (7)

Em um erlenmeyer de 25 mL, foram dissolvidos 300,0 mg (1,14 mmol) de $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ em 10 mL de água destilada. Sob agitação constante, foi adicionada à mistura resultante uma solução de 1,52 mmol de ácido malônico em 5 mL de água destilada. Em seguida acrescentou-se uma solução aquecida de 1,52 mmol de 4-aminopiridina em 5 mL de água destilada. Regulou-se o pH da reação para 6,5. Deixou-se reagir por aproximadamente 2 horas a 90 °C de temperatura. O produto foi deixado para evaporar e depois de várias semanas, obteve-se um sólido cristalino de coloração avermelhada. Cristais de tamanho adequado foram selecionados e enviados para a difração de raios X de monocristais. Rendimento: 80%.

3.3 Instrumentação Utilizada na Caracterização dos Compostos

3.3.1 *Análise Termogravimétrica*

As curvas TG/DTA foram obtidas na termobalança SDT2960 TA-Instruments em cadinhos de α -alumina, a uma razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de $25\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Utilizou-se aproximadamente 7 mg de amostra.

3.3.2 *Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV):*

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados no espectrofotômetro NICOLET modelo SX-FT Impact 400, na região de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pastilha de KBr.

3.3.3 *Análise elementar de C, H, N:*

As análises elementares foram realizadas pela Central Analítica do IQ-USP-SP usando um ELEMENTAR ANALYZER CHN modelo 2400 da Perkin-Elmer, que permite a determinação de porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio com precisão de 0,01%.

3.3.4 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):*

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (em inglês, Scanning Electron Microscopy, SEM) foram adquiridas num microscópio analítico e de alta resolução, de emissão Schottky, da marca Hitachi, modelo SU-70, equipado com detectores de elétrons secundários e retroespalhados, trabalhando a uma tensão de 4,0 kV, pertencente à Universidade de Aveiro, Portugal. Micrografias também foram obtidas utilizando um microscópio de varredura SM 300 da marca TopCon (USA), pertencente ao Instituto de Química de Araraquara-UNESP. As amostras foram colocadas em um suporte, e receberam uma fina cobertura de ouro.

3.3.5 *Difração de Raios X – Método do Pó:*

Na difratometria de Raios X, foi utilizado um difratômetro Semeans D 5000 utilizando-se uma fonte de cobre, submetido a 40 kV, corrente de 20 mA e $\lambda\text{CuK}\alpha = 1.544\text{ \AA}$. A amostra foi colocada em suporte de vidro próprio do equipamento e exposta à radiação sob ângulos $5^{\circ} \leq 2\Theta \leq 70^{\circ}$.

3.3.6 Difração de Raios X de monocristal:

Monocristais de tamanhos adequados dos complexos $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Mn}(\mu\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**5**), $(\text{apyH})_2[\text{Cu}(\mu\text{-mal})_2]$ (**6**), e $(\text{apyH})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**7**) foram selecionados manualmente a partir do conjunto de monocristais diretamente isolado da reação de saturação e montado numa fibra Hampton Research CryoLoop usando um perfluoropoliéter (lubrificante de sistemas de vácuo, FOMBLIN Y, LVAC 140/13, adquirido na Sigma-Aldrich) com a ajuda de um estereomicroscópio modelo 2000 Stemi, equipado com lentes Carl Zeiss. Os dados foram coletados em um difratômetro modelo Bruker X8 Kappa APEX II, com detector CCD (*Charge-Coupled Device*), usando radiação Mo K α monocromada por grafite, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, controlado pelo software APEX-2 e equipada com um sistema de refrigeração modelo Oxford Cryosystems Series 700, monitorado remotamente usando o software de interface Cryopad. O equipamento pertence ao departamento de química da Universidade de Aveiro, Portugal e está sob a supervisão do químico e professor doutor João Rocha.

3.3.7 Magnetômetro MPMS-XL (SQUID)

A caracterização magnética inicial das amostras dos compostos **1-7** foram realizadas pelo Prof. Dr. Rafael Sá de Freitas no Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da USP de São Paulo. O equipamento utilizado nas medidas de magnetização foi um Magnetômetro MPMS-XL (Magnetic Property Measurement System) produzido pela Quantum Design. Ele é um magnetômetro comercial que conta com sensor SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica). O MPMS é um sofisticado instrumento analítico configurado especialmente para o estudo de propriedades magnéticas de pequenas amostras sobre um amplo intervalo de temperatura e campos magnéticos. O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de $\pm 70 \text{ kOe}$ (Oersted) e um sistema de controle de temperatura de alta performance que permite medidas rápidas e precisas sobre um intervalo de temperatura de 1,9 a 400 K. Equipado com um forno especial pode atingir até 800 K como temperatura máxima.

3.3.8 Experimento de Adsorção de Nitrogênio - ASAP

Informações sobre a textura porosa das amostras foram obtidas através dos dados de adsorção-dessorção de N_2 , usando o método volumétrico estático e

intervalo de pressão relativa entre 0,002 e 0,998, e o equipamento ASAP 2010 – Micromeritics, equipado com transdutores para baixas ($p < 10\text{mmHg}$) e altas pressões ($10 < p < 1000\text{mmHg}$). As amostras foram pré-tratadas a 100°C sob vácuo da ordem de 10^{-3}mmHg , durante 4 horas, para eliminar vapores adsorvidos na superfície das amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Compostos contendo oxalato

4.1.1 Análise Elementar

Tabela 2. Resultados de análise elementar para os complexos **1-3**.

Complexo	Obtido (calculado)		
	%C	%H	%N
(1) [Ni(μ -ox)(apy)(H ₂ O)]·H ₂ O	29,46 (30,40)	3,38 (3,64)	8,44 (10,10)
(2) [Ni(μ -ox)(μ -pz)]·CH ₃ OH	31,94 (32,5)	2,84 (3,10)	9,71 (10,8)
(3) [Ni(μ -ox)(bpe) ₄]	52,08 (52,94)	3,69 (3,81)	8,13 (8,82)

Os resultados da análise elementar sugerem a presença de moléculas de água no composto **1** e uma molécula de metanol no composto **2**, provavelmente devido a secagem incompleta dos sólidos ou da necessidade da presença dessas moléculas nas cavidades para estabilizar a rede cristalina. Estes compostos foram submetidos à análise térmica para verificar se essas moléculas estavam retidas na estrutura cristalina ou se encontravam na esfera de coordenação do metal. Os dados analíticos apresentados na Tabela 2 estão em concordância com as composições estequiométricas propostas para esses oxalato-complexos.

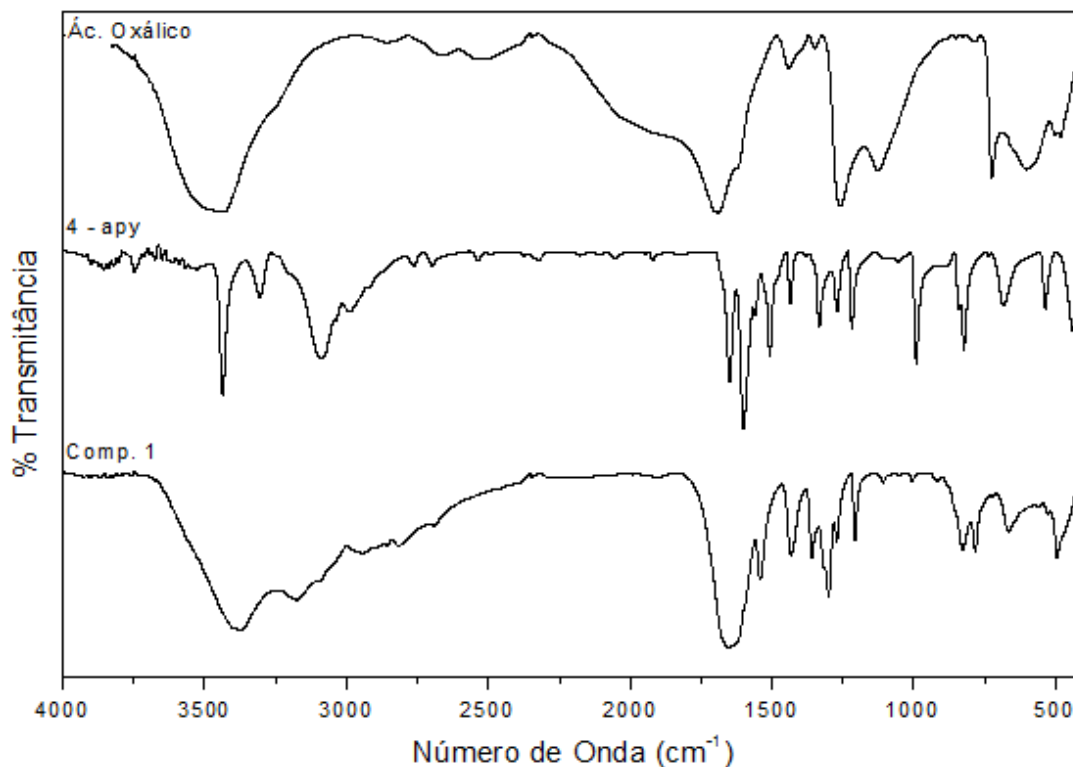
4.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 14 apresenta os espectros vibracionais no IV dos ligantes livres ácido oxálico e 4-aminopiridina, além do complexo [Ni(μ -ox)(apy)(H₂O)]·H₂O (**1**) obtido, cujas principais frequências e atribuições estão contidas na Tabela 03.

O espectro vibracional revela que estão presentes as bandas características de cada ligante. Com relação à coordenação do ligante nitrogenado, observa-se no composto **1** que não foi notada uma diferença significativa na frequência da banda associada ao modo estiramento ν NH, comparando-o com o ligante livre. O intervalo entre as bandas do ligante livre e do complexo foi de apenas 64 cm⁻¹, o que indica que o grupo NH₂ não deve estar envolvido na coordenação do metal, pois quando o átomo de nitrogênio do grupo amino (-NH₂) está envolvido na coordenação, ocorrem

mudanças consideráveis nos números de ondas das vibrações envolvendo o grupo amino ($\Delta = 150 - 200 \text{ cm}^{-1}$) [47].

Figura 14. Espectros vibracionais na região de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ para os ligantes livres e para o complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{apy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**)



No entanto, nota-se que os números de onda referente à respiração do anel piridínico (ϕ) sofrem uma pequena alteração (991 cm^{-1} do ligante livre para 1005 cm^{-1} no composto **1**). Essa deformação é muito sensível à coordenação do nitrogênio piridínico ao metal. Quando esta ocorre, os valores de ϕ se deslocam para valores mais elevados [47]. Portanto, podemos concluir que coordenação do ligante 4-aminopiridina deve ter ocorrido pelo nitrogênio do anel piridínico.

Por outro lado, o fato da banda νNH se apresentar consideravelmente alargada, quando comparada àquela do ligante livre (*apy*) sugere a presença de ligações de hidrogênio no composto.

As bandas referentes aos modos vibracionais do grupo sulfato (νSO_4^{2-}), que aparecem aproximadamente em 1104 e 603 cm^{-1} , não foram observadas no espectro de $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{apy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, o que descarta a presença do íon sulfato nesse composto.

O alargamento da banda referente ao estiramento νNH entre as regiões 3400 a 3100 cm^{-1} , dificulta observar a presença da banda referente ao modo νOH para o composto **1**, que ocorre na mesma região espectral e que indica a presença de moléculas de água no composto. Provavelmente, esta banda está encoberta pelo sinal provocado pelo grupo NH_2 .

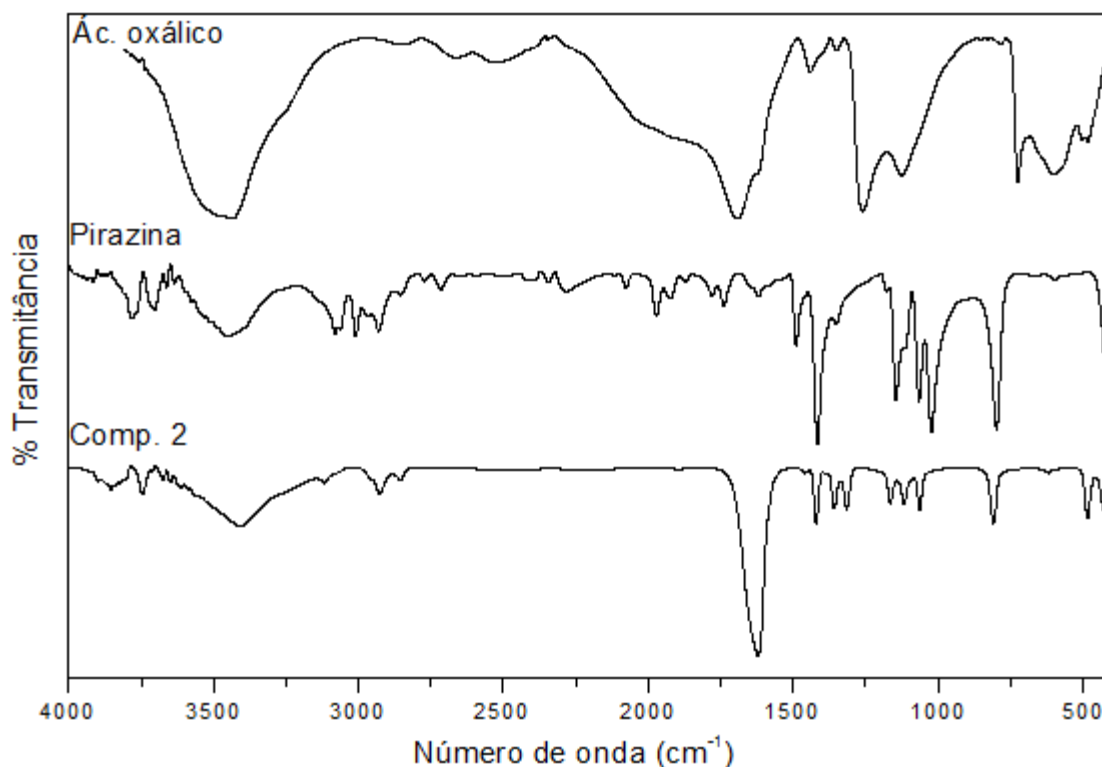
Tabela 3. Principais frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) e atribuições dos ligantes livres e do composto **1**.

Atribuições	Frequência (cm^{-1})		
	Ácido oxálico	4 - aminopiridina	Composto 1
νOH	3438 F	-	-
$\nu_{\text{as}}\text{NH}$	-	3437 F	3373 F
$\nu_{\text{s}}\text{NH}$	-	3305 mF	3176 mF
δNH_2	-	1649 mF	(*)
$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	1692 F	-	1654 F
ν_{anel}	-	1600 F; 1507 mF	1541 mF
$\nu\text{CN} + \nu\text{CC} + \delta\text{NH}$	-	1435 f	1433 m
$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	1259 F	-	1300 m
$\delta\text{NH} + \delta\text{CH}$	-	1333 mf	1359 mf
$\gamma\text{CN}(\text{NH}_2) + \delta\text{CH}$	-	1270f	1271 m
ϕ (Respiração do anel)	-	991 m	1005 f
$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	725 mF	-	721 mf
γ_{anel}	-	683 mf	664 mf

ν_{as} =estiramento assimétrico, ν_{s} =estiramento simétrico, ϕ =respiração do anel, δ_{as} =deformação angular assimétrica no plano, γ = deformação fora do plano. Intensidades: F = forte, mF = média-forte, m = média, mf = média-fraca, f = fraca, om=ombro, (*)=banda encoberta .

Na Figura 15 estão representados os espectros vibracionais no IV dos ligantes livres ácido oxálico, pirazina e do complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\mu\text{-pz})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**), cujas principais frequências e atribuições estão contidas na Tabela 04.

Figura 15. Espectros vibracionais na região de 4000-400 cm^{-1} para os ligantes livres ácido oxálico, pirazina e para o complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\mu\text{-pz})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**).



Observa-se nos dados do espectro no infravermelho do composto **2** que ambos os ligantes, oxalato e pirazina, estão coordenados. Neste caso, na faixa espectral compreendida entre 1650 e 1600 cm^{-1} , além da banda associada ao estiramento $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ do grupo oxalato, encontra-se presente uma segunda banda referente ao modo vibracional $\nu\text{CC}_{\text{anel}}$ da pirazina.

Analisando a Tabela 04, observa-se a presença dos estiramentos axiais assimétricos e simétricos do grupo CH alifático em 2950 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} . Isso comprova que há moléculas de metanol presentes no composto, provavelmente retidas na estrutura cristalina do complexo.

O modo vibracional referente à respiração do anel da pirazina (ϕ), assim como da 4-aminopiridina, é muito sensível à coordenação. Nota-se uma diferença de 40 cm^{-1} (ver Tabela 04) entre o ligante livre e o complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\mu\text{-pz})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, o que indica que ocorreu de fato, a coordenação do nitrogênio ao centro metálico.

A mudança significativa observada na frequência da banda associada ao modo deformação angular fora do plano do anel piridínico do ligante livre para o

composto **2** (de 411 para 484 cm^{-1}) é indício de que o ligante nitrogenado possa estar atuando como ligante ponte bidentado [48].

Tabela 4. Principais frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) dos ligantes livres ácido oxálico e pirazina e as atribuições para o composto **2**.

Atribuições	Frequência (cm^{-1})		
	Ácido oxálico	Pirazina	Composto 2
νOH	3438 F	3455 f	3403 f
νCH_{ar}	-	3082f	3118 f
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_{\text{alifático}}$	-	-	2950
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_{\text{alifático}}$	-	-	2855
$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	1692 F	-	1651 F
$\nu\text{CC}_{\text{anel}}$		1490 m	(*)
$\nu\text{CN} + \nu\text{CC}$	-	1416 mF	1420 mf
δCH	-	799 m	808 mf
$\phi(\text{respiração do anel})$	-	1023 m	1063 mf
$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	1259 F	-	1315 m
$\delta(\text{O-C-O})$	725 mF	-	-
γ_{anel}	-	411 mF	484 mf

F = forte, f = fraca, m = média, mF = médio-forte, mf = médio-fraca, ()=banda encoberta.*

Foi observada, também, no espectro do composto **2**, uma banda larga e pouco intensa, centrada em 3453 cm^{-1} , que deve estar associada ao modo vibracional de estiramento da ligação O-H (νOH) do solvente utilizado (CH_3OH).

A Figura 16 apresenta os espectros vibracionais no IV dos ligantes livres ácido oxálico, *bpe* e do complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{bpe})_4]$ (**3**), cujas principais frequências e atribuições estão contidas na Tabela 05.

Figura 16. Espectros vibracionais na região de 4000-400 cm^{-1} para os ligantes livres ácido oxálico, bpe e para o complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{bpe})_4]$ (**3**).

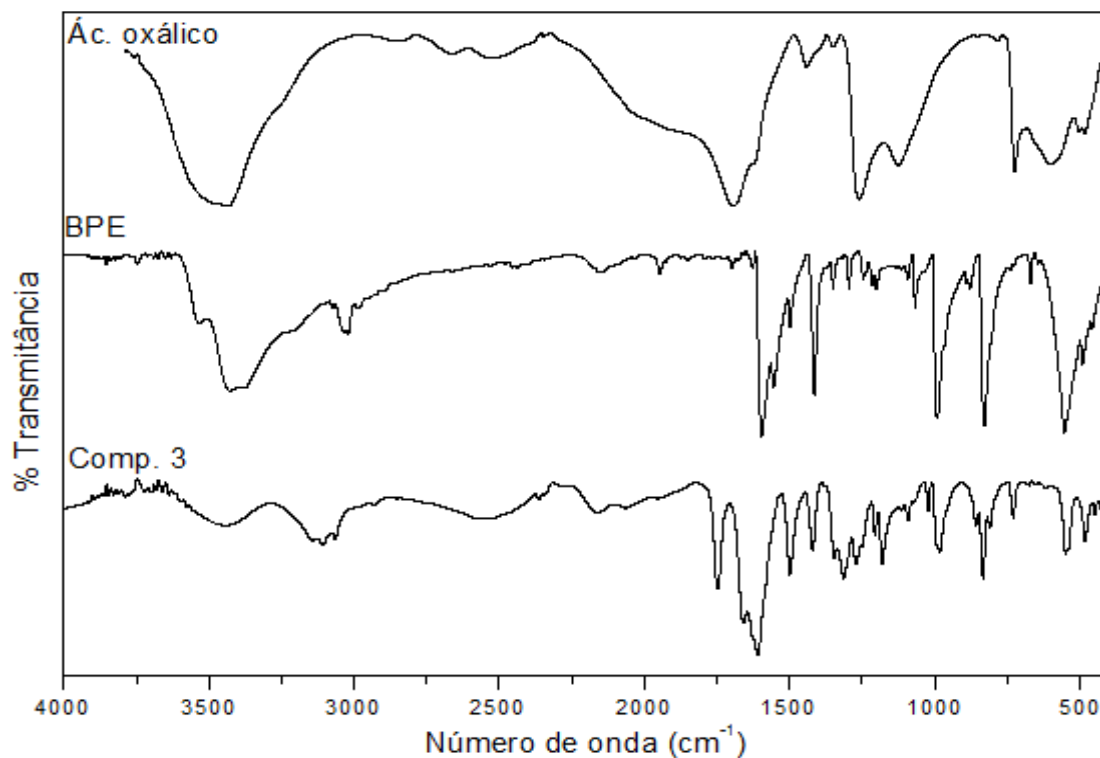


Tabela 5. Principais frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) dos ligantes livres ácido oxálico e bpe e as atribuições para o composto **3**.

Atribuições	Frequência (cm^{-1})		
	Ácido oxálico	BPE	Composto 3
νOH	3438 F	-	3453 f
νCH_{ar}	-	3031f	3064 f
$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	1692 F	-	1659 F
$\nu\text{CC}_{\text{anel}}$	-	1595 F	1609 F
νCN	-	1414 mF	1420 m
δCH	-	828 F	833 m
$\gamma\text{CH}_{\text{alceno-trans}}$	-	990 mF	982 mf
$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	1259 F	-	1313 m
$\delta(\text{O-C-O})$	725 mF	-	729 f
γ_{anel}	-	553 F	549 mf

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

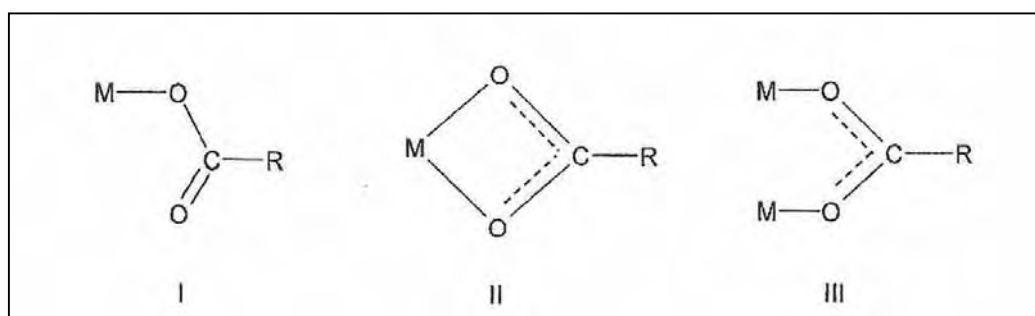
Analisando o espectro da Figura 16, constata-se que o ligante *bpe* está presente no composto, uma vez que no espectro do composto estão presentes as principais bandas associadas a esse ligante. Todavia, devido ao encobrimento da banda referente à respiração do anel piridínico, não foi possível confirmar se a molécula nitrogenada está coordenada ao centro metálico da mesma forma que foi feita para os compostos **1** e **2**.

Como essa série de compostos apresenta em comum o grupo oxalato, será feita uma discussão única a respeito das informações que podem ser obtidas através da análise dos espectros vibracionais no IV na região onde estão presentes os modos vibracionais desse dicarboxilato.

A análise dos espectros no IV dos ligantes livres e dos compostos **1-3** permitiu obter informações relevantes a respeito da coordenação dos ligantes ao centro metálico. Pelos dados dos espectros no IV dos complexos apresentados nas Tabelas 3-5 pode-se observar que a banda $\nu_{as}COO^-$ apresentou um deslocamento de 1696 cm^{-1} (ligante livre) para 1654 , 1651 e 1659 cm^{-1} , respectivamente. Essa alteração é típica da coordenação do metal ao oxigênio da carbonila.

O íon carboxilato pode coordenar-se ao metal por uma das seguintes formas mostradas na Figura 17.

Figura 17. Modos de coordenação do íon carboxilato.



A estrutura I é característica de complexos monodentados, a estrutura II está relacionada a complexos quelantes – bidentados e a estrutura III a complexos em ponte. Através de estudos sobre espectroscopia no infravermelho de muitos acetatos e trifluoroacetatos, além da determinação de estruturas por raios X, concluíram que: considerando-se o valor Δ como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [$\nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$], para a estrutura I, os valores de Δ são muito maiores do que o observado em compostos

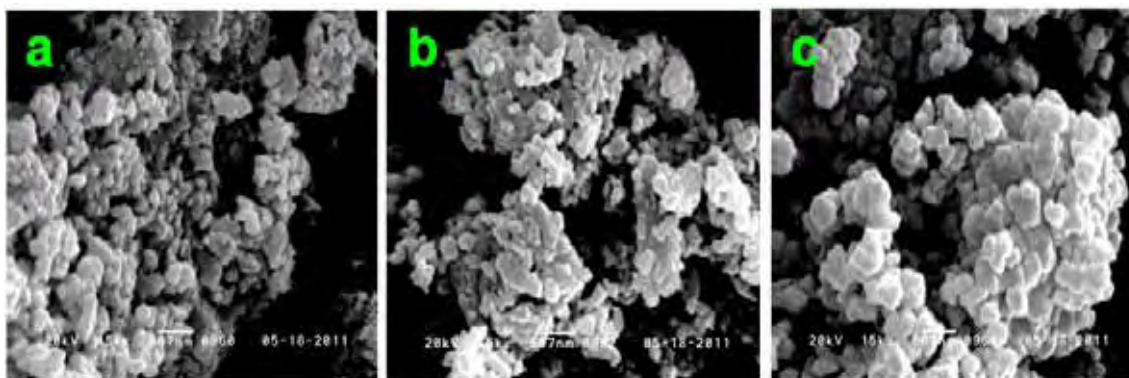
iônicos. Para compostos envolvendo a estrutura II, o valor de Δ é bastante inferior àqueles referentes aos compostos de natureza iônica e para a estrutura III esses valores são muito maiores em relação aos compostos bidentados e próximos aos valores iônicos [49-50].

Portanto, a diferença observada nesse trabalho entre os valores associados aos modos de estiramento $\nu_{as}COO^-$ e ν_sCOO^- (354, 336 e 346 cm^{-1} , respectivamente, para **1-3**), quando comparados com a variação do íon oxalato livre ($\Delta\nu = 428\text{ cm}^{-1}$) sugere que o ligante oxalato está se coordenando ao metal como ponte, e não, como ligante quelante ou monodentado.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para fim de estudo da morfologia dos compostos **1-3**, foram obtidas as micrografias através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) cujos resultados estão apresentados na Figura 18.

Figura 18. Micrografias a) Composto (**1**), b) composto (**2**) e composto (**3**).

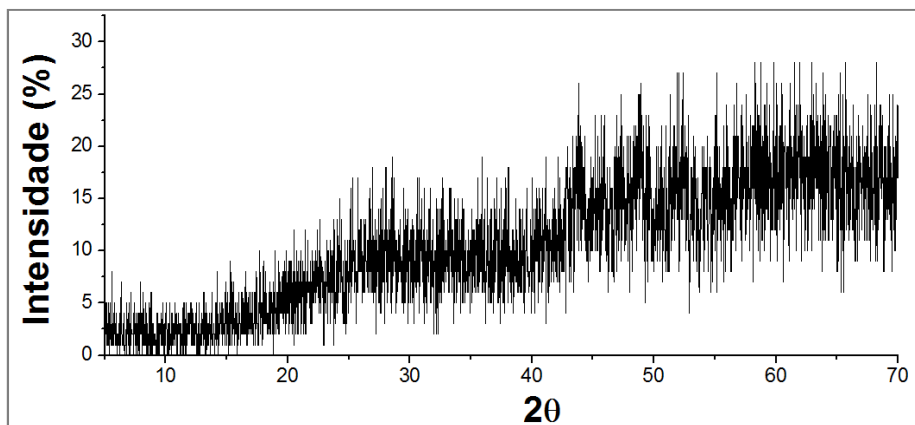


As micrografias mostram que os complexos $[Ni(\mu-ox)(apy)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**1**), $[Ni(\mu-ox)(\mu-pz)] \cdot CH_3OH$ (**2**) e $[Ni(ox)(bpe)_4]$ (**3**), tratam-se de agregados ausentes de cristais de ligantes, já que mostram uma matriz uniforme dos compostos sintetizados. De uma maneira geral, pode ser observada para os três compostos certa uniformidade na morfologia, posto que as Figuras mostram uma tendência à formação de partículas esféricas. Quanto ao tamanho dos grãos, as imagens mostram a formação de partículas muito pequenas, variando entre 100 e 600 nm.

4.1.4 Difração de Raios X – Método do Pó

Os difratogramas obtidos dos compostos **1-3** apresentaram características análogas. De modo ilustrativo, a Figura 19 apresenta o difratograma do composto **1**.

Figura 19. Difratograma do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{apy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

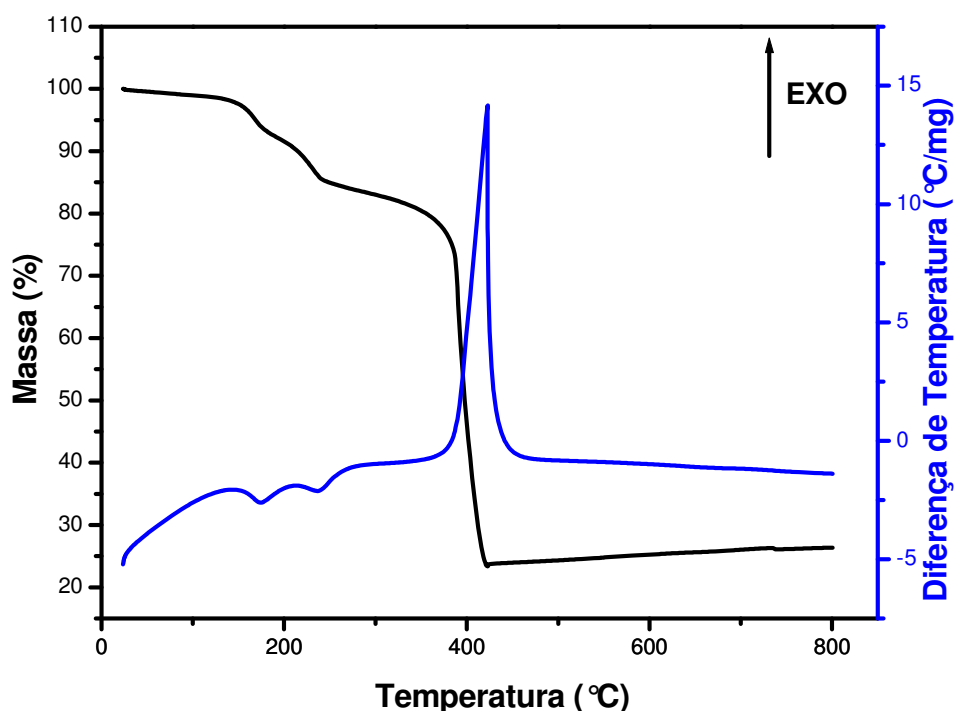


Notou-se nos difratogramas, que os compostos estudados não apresentam cristalinidade, sendo, portanto, não cristalinos. O perfil mostrado na Figura 19 se refere apenas ao halo de difração do porta-amostra.

4.1.5 Análise Termogravimétrica

As curvas TGA-DTA do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{apy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (Figura 20) mostram que sua termodecomposição a óxido de níquel(II) ocorre em três etapas. Durante as duas primeiras etapas (63-242 °C), observa-se a eliminação de duas moléculas de água correspondendo na curva DTA a uma endoterma com dois picos em 174 e 238 °C, sendo que a última, pode-se considerar que trata-se de água coordenação. Durante a terceira etapa (242-500 °C), observa-se uma perda de massa atribuída à eliminação dos ligantes e na curva DTA observa-se um pico exotérmico muito intenso em 422 °C, resultando em um resíduo de NiO.

Figura 20. Curvas TGA-DTA do $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{apy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**).



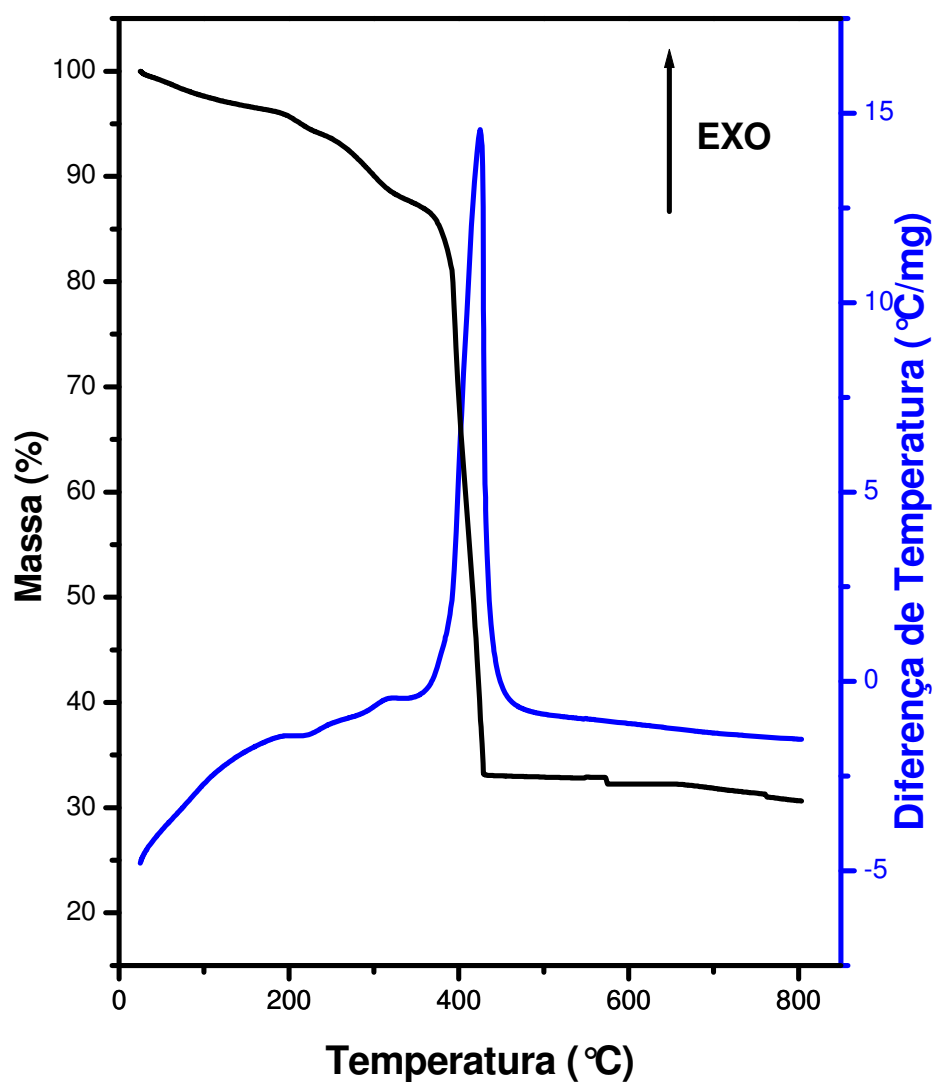
A Tabela 6 mostra os dados obtidos a partir das curvas TGA-DTA do complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{apy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**).

Tabela 6. Etapas de decomposição térmica do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{apy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**).

Composto	Etapas	$T_{\text{inicial}} - T_{\text{final}}$ (°C)	Δm (%)		DTA/°C	
			Exp.	Calc.	Endo	Exo
1	Desidratação	63-179	6,258	6,507	174	
	Desidratação	179-242	8,303	6,507	238	
	Decomposição térmica	242-500	62,08	60,00		422
	Resíduo	-	26,35	26,99	-	

Observando as curvas TGA-DTA do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\mu\text{-pz})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) (Figura 21), verifica-se que a decomposição a óxido de níquel(II) ocorre em duas etapas. Na primeira etapa (50-321 °C) observa-se uma perda de massa atribuída à eliminação de uma molécula de metanol. Na segunda etapa (321-500 °C) ocorre à decomposição térmica do composto com a oxidação da matéria orgânica correspondente. Na curva DTA observa-se um pico exotérmico em 425 °C. A 500 °C o resíduo final é constituído de NiO, como comprovado por difratometria de raios X de pó (Figura 23).

Figura 21. Curvas TGA-DTA do $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\mu\text{-pz})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**)

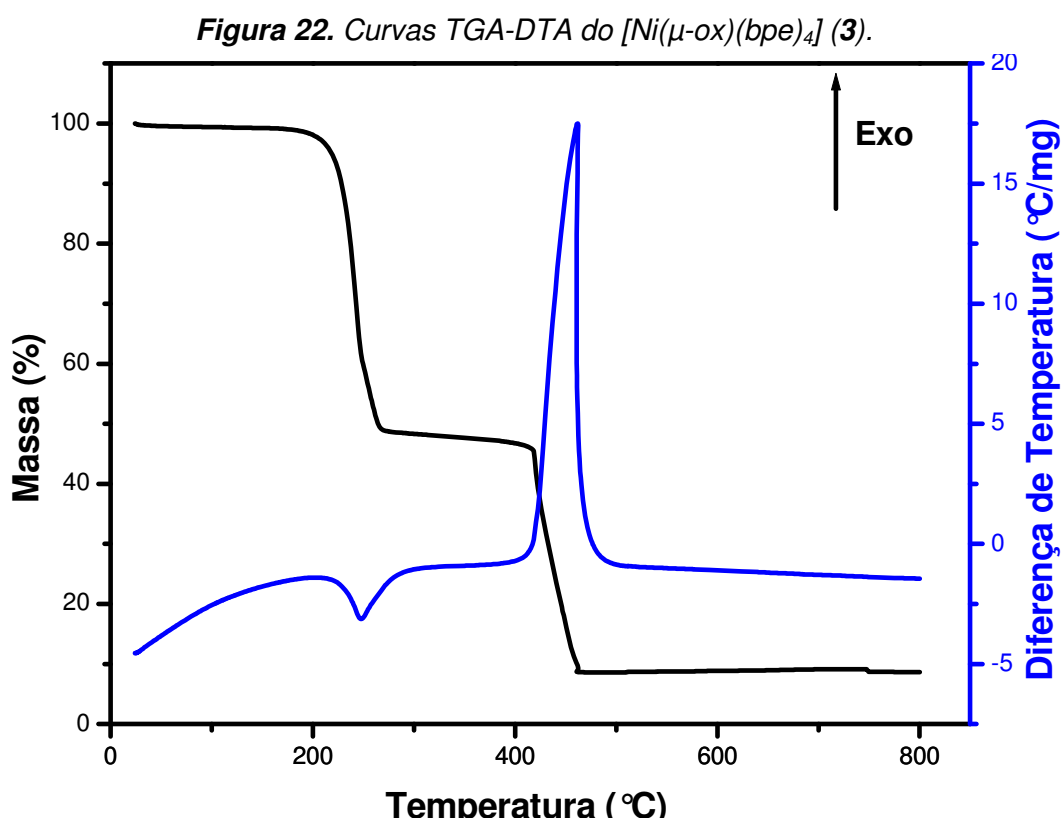


Os dados termoanalíticos obtidos a partir da curva TGA e DTA do composto **2** estão compilados na Tabela 7.

Tabela 7. Etapas de decomposição térmica do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\mu\text{-pz})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**).

Composto	Etapas	$T_{\text{inicial}} - T_{\text{final}}$ (°C)	Δm (%)		DTA/°C	
			Exp.	Calc.	Endo	Exo
2	Dessolvatação	50-321	11,69	12,38	-	-
	Decomposição térmica	321-500	56,07	58,76		425
	Resíduo	-	32,24	29,00		

A Figura 22 apresenta as curvas TGA-DTA do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{bpe})_4]$ (**3**), e verifica-se que a decomposição a óxido de níquel(II) ocorre em duas etapas. O composto é termicamente estável até 180 °C, quando sofre, em seguida, a eliminação dos ligantes em duas etapas e a consequente formação de NiO. De acordo com a curva DTA essas etapas estão associadas com um pico endotérmico em 248 °C e um exotérmico em 460 °C. A 500 °C o resíduo final é constituído por NiO.



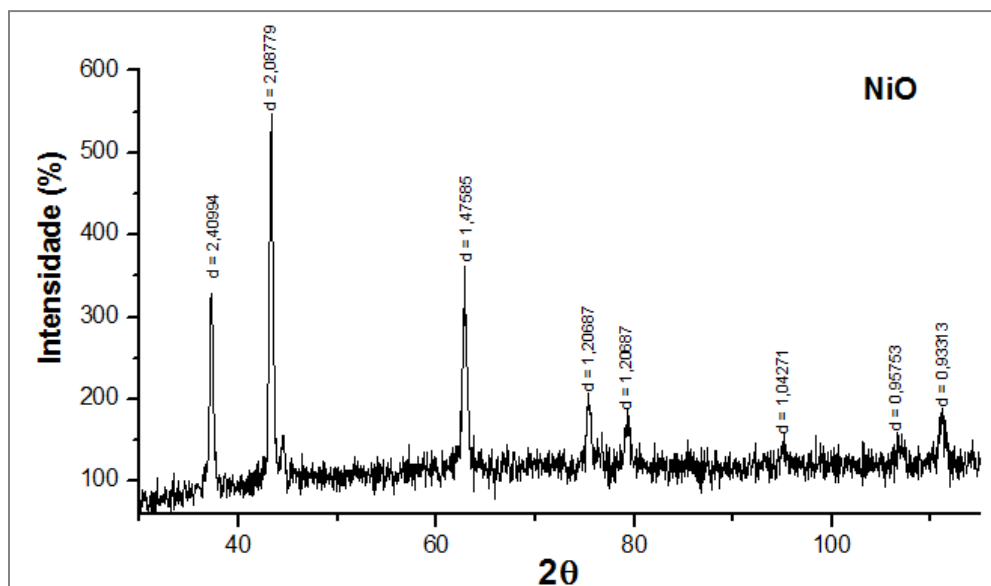
Os dados termoanalíticos obtidos a partir da curva TGA e DTA do composto **3** estão compilados na Tabela 8.

Tabela 8. Etapas de decomposição térmica do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{bpe})_4]$ (**3**).

Composto	Etapas	$T_{\text{inicial}} - T_{\text{final}}$ (°C)	Δm (%)		DTA/°C	
			Exp.	Calc.	Endo	Exo
3	Decomposição térmica	180-272	51,34	49,85	248	
	Decomposição térmica	272-500	40,01	41,62		460
	Resíduo	-	8,848	8,531	-	

Todos os resíduos foram identificados por difratometria de raios X de pó como sendo o NiO. O resultado já era esperado, visto que complexos coordenados por ligantes carboxilatos como o oxalato tendem a formar, predominantemente, óxidos metálicos quando calcinados em atmosfera oxidante [51]. De modo ilustrativo, a Figura 23 apresenta o difratograma do resíduo de **3** após a calcinação à 800 °C.

Figura 23. Difratograma do resíduo do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{bpe})_4]$ (**3**).



4.2 Composto contendo malonato

4.2.1 Análise Elementar

A Tabela 9 apresenta os resultados da análise elementar do composto **4**.

Tabela 9. Resultados de análise elementar para o complexo **4**.

Complexo	Obtido (calculado)		
	%C	%H	%N
(4) $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	30,40 (33,45)	4,00 (4,08)	7,55 (7,08)

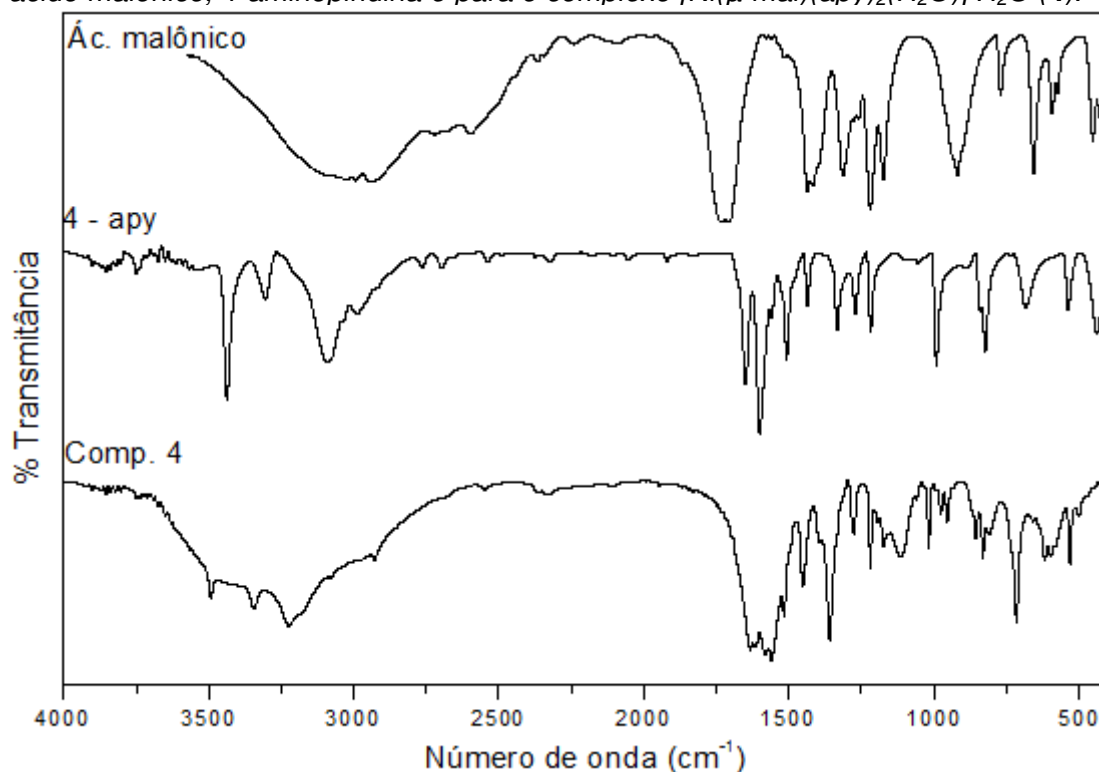
Os dados analíticos mostram uma coerência com a composição estequiométrica proposta. Assim como no complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{apy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**), a análise elementar indica a presença de duas moléculas de água no composto $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**), onde uma das moléculas encontra-se na esfera de

coordenação do metal, enquanto que a outra atua como água de rede. A curva termogravimétrica e a difração de raios X de monocristal, que serão apresentados posteriormente, corroboram tal proposição estrutural.

4.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A Figura 24 apresenta os espectros vibracionais no IV dos ligantes livres ácido malônico e 4-aminopiridina, assim como do complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**), cujas principais frequências e atribuições estão contidas na Tabela 10.

Figura 24. Espectros vibracionais na região de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ para os ligantes livres ácido malônico, 4-aminopiridina e para o complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**).



A diferença observada na energia das bandas associadas aos modos vibracionais de estiramento assimétrico (1650 cm^{-1}) e simétrico (1366 cm^{-1}) do grupo COO^- ($\Delta\nu = 314\text{ cm}^{-1}$, quando comparado ao ligante livre (1719 e 1399 cm^{-1} , respectivamente) indica que a coordenação do grupo malonato ocorreu neste composto e que este ligante está atuando como ponte entre os centros metálicos [38] (ver estrutura a seguir).

Tabela 10. Principais frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) dos ligantes livres ácido malônico e 4-aminopiridina, e respectivas atribuições para o composto 4.

Atribuições	Frequência (cm^{-1})		
	Ácido Malônico	4 - Aminopiridina	Composto 4
vOH	3328 F, 3078 F	-	-
$\nu_{\text{as}}\text{NH}$	-	3437 mF	3391 mF
$\nu_{\text{s}}\text{NH}$	-	3305 mf	3208 mF
δNH_2	-	1649 mF	1557F
$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	1719 F	-	1650 F
vanel	-	1612 F; 1523 mF	1517 mF
$\nu\text{CN} + \nu\text{CC} + \delta\text{NH}$	-	1435 m	1432 m
$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	1399 mF	-	1366 m
$\delta\text{NH} + \delta\text{CH}$	-	1334 mf	1315 mf
$\gamma\text{CN}(\text{NH}_2) + \delta\text{CH}$	-	1271f	1221 m
δanel	-	1054 f	960 f
ϕ (Respiração do anel)	-	991 m	1017 mf
$\gamma\text{CH} + \gamma\text{CN}$	-	823 m	827 m
$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	919 mF	-	933 m
γanel	-	537 mf	532 f

vas=estiramento assimétrico, vs=estiramento simétrico, ϕ =respiração do anel, δ_{as} =deformação angular assimétrica no plano, γ = deformação fora do plano. Intensidades: F = forte, mF = média-forte, m = média, mf = média-fraca, f = fraca, om=ombro.

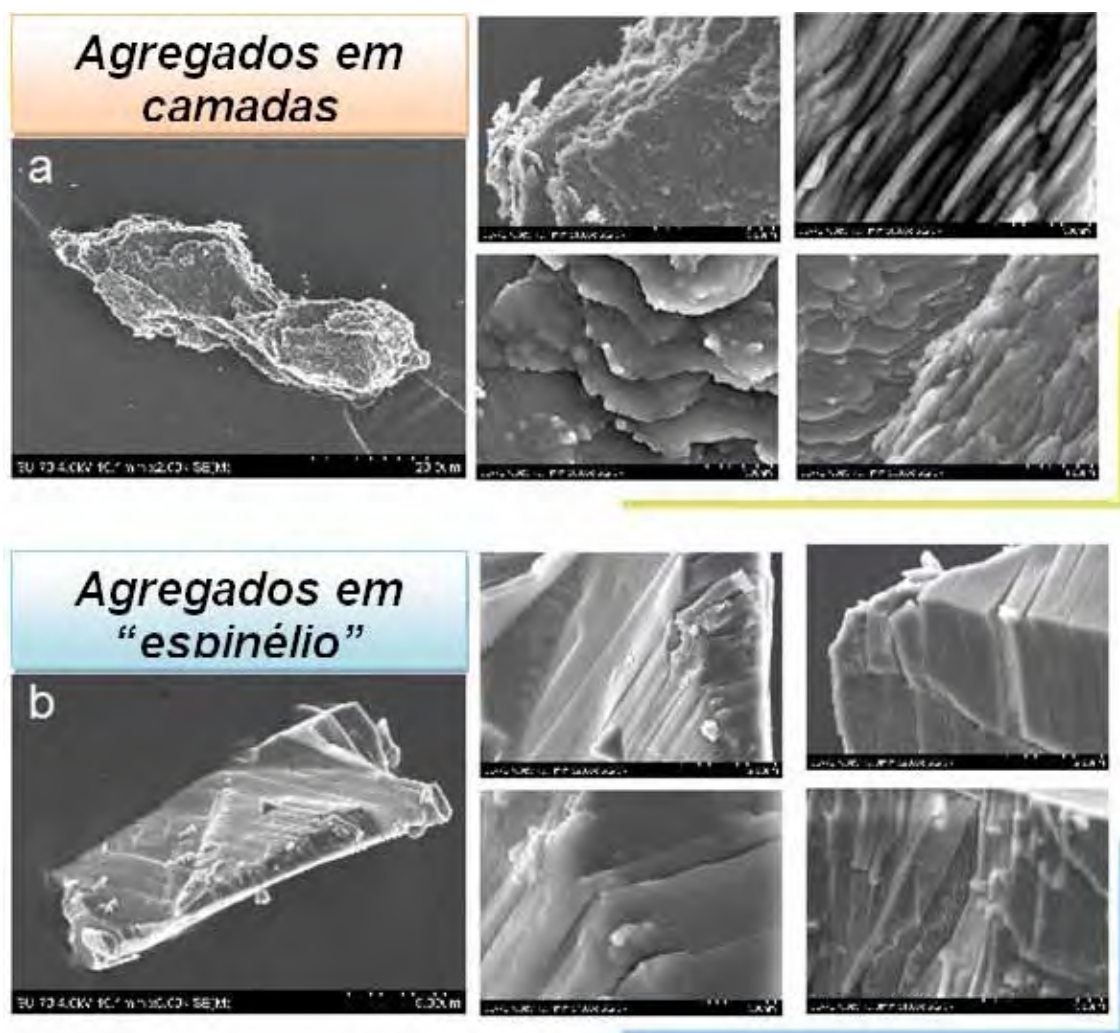
Quanto à presença do ligante *apy* na esfera de coordenação do composto, ela foi diagnosticada, inicialmente, pela observação das bandas referentes aos modos de estiramento do grupo amino na região entre 3200-3400 cm^{-1} . Além disso, por se apresentarem praticamente na mesma região espectral daquelas observadas no espectro do ligante livre, permite sugerir que o grupo amino não deva estar envolvido na coordenação, ainda que participe, provavelmente, da formação de ligações de hidrogênio com grupos COO^- adjacentes, como revela o alargamento observado das bandas próximas a essa região. Além disso, nota-se pela diferença observada na banda associada ao modo vibracional respiração do anel (ϕ), de 991

para 1017 cm^{-1} , em comparação ao ligante livre, que a coordenação da 4-aminopiridina ocorreu através do átomo de nitrogênio do anel piridínico [47], o que foi confirmado pela análise cristalográfica (ver discussão a seguir).

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias do composto **4** são mostradas na Figura 25.

Figura 25. Imagem de MEV do $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**) mostrando os diferentes tipos de agregados: (a) em camadas de espessuras nanométricas e (b) do tipo espinélio apresentando maior tamanho e maior orientação dos cristalitos.



A morfologia do cristal e tamanho médio de partícula variam ligeiramente dentro da mesma amostra. De acordo com a região selecionada, os cristais apresentam a forma de placas sendo empilhadas em diferentes tipos de agregados, tais como espinélio e em camadas, como ilustra a Figura 25.

No caso de agregados em camadas, os cristais apresentam lamelas regulares de espessuras muito finas (em escala nanométrica) e que crescem de maneira uniforme, sem a presença de precipitados (ou outros defeitos) na matriz. Ao mesmo tempo, os agregados do tipo espinélio apresentam um hábito cristalino bastante organizado e possui um tamanho de partícula maior quando comparado com a forma de cristalito anterior.

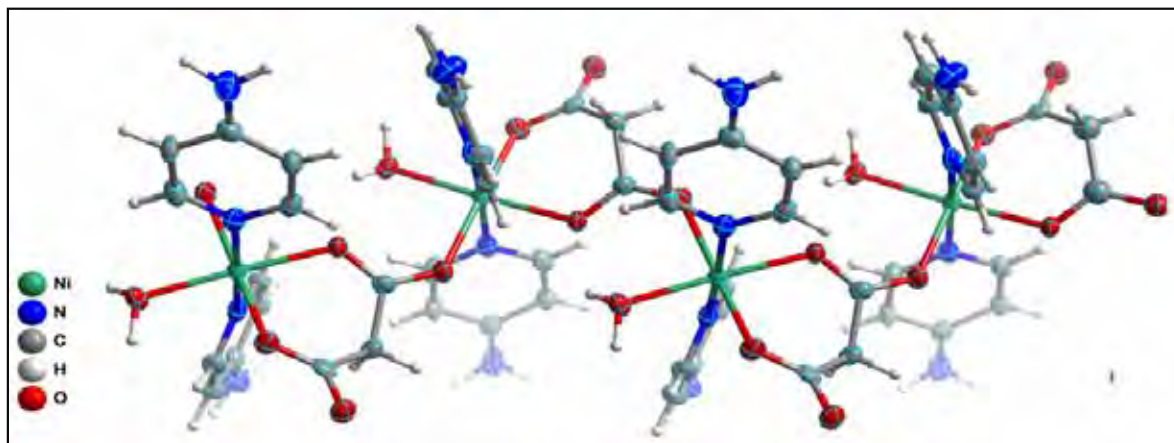
Dado que tais diferentes morfologias não foram detectadas através de estudos difração de raios X de pó, pode-se inferir que elas representam a mesma fase cristalina e os hábitos distintos devem estar relacionados com algum tipo de defeito de superfície.

4.2.4 Difração de Raios X de Monocristal

Monocristais adequados para resolução estrutural foram obtidos para o $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**) e analisados cristalograficamente na Universidade de Aveiro, em Portugal.

Nota-se que íons de Ni(II) são interconectados por grupos malonatos que atuam tanto como quelantes (através dos átomos de oxigênio dos carbonos 1 e 3), quanto em ponte por meio de uma coordenação monodentada do átomo de oxigênio restante. Isso leva à formação de uma ponte intermetálica sendo, resultando na formação de um polímero de coordenação unidimensional (1D), paralela ao eixo b (Figura 26). A distância imposta entre os centros metálicos através desta ponte é de 5,452 Å.

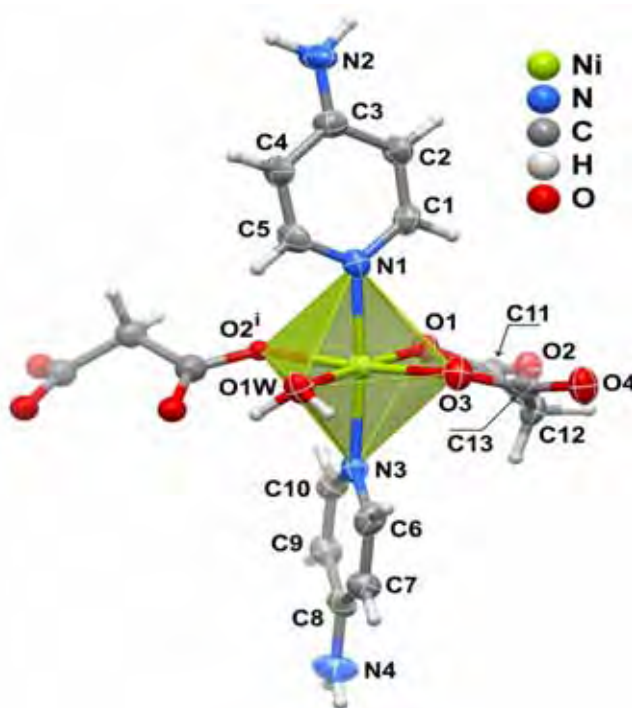
Figura 26. Esquema do polímero existente no composto **4** visto axialmente



Os sítios axiais do metal são preenchidos por moléculas da 4-aminopiridina coordenadas através do átomo de nitrogênio do anel piridínico. Observa-se também, que um dos sítios de coordenação do metal está sendo ocupado por uma molécula de água. O grupo amina do ligante 4-aminopiridina contribui com ligações de hidrogênio interligando uma camada do polímero à outra.

A esfera de coordenação do Ni(II) (Figura 27) apresenta uma geometria octaédrica levemente distorcida e que, cristalograficamente independe da presença dos ligantes 4-aminopiridina nas posições axiais. As ligações Ni-N e Ni-O que compõem o octaedro caem dentro de um pequeno intervalo 2,016-2,105 Å [$\Delta = 0,089$ Å], concordando assim com o valor da mediana encontrada em uma pesquisa na CCDC [52] para as distâncias Ni-Npiridina (cerca de 2,08 Å) e Ni-Ocarboxilato (cerca de 2,06 Å).

Figura 27. Representação esquemática da esfera de coordenação do Ni(II) no composto **4**.

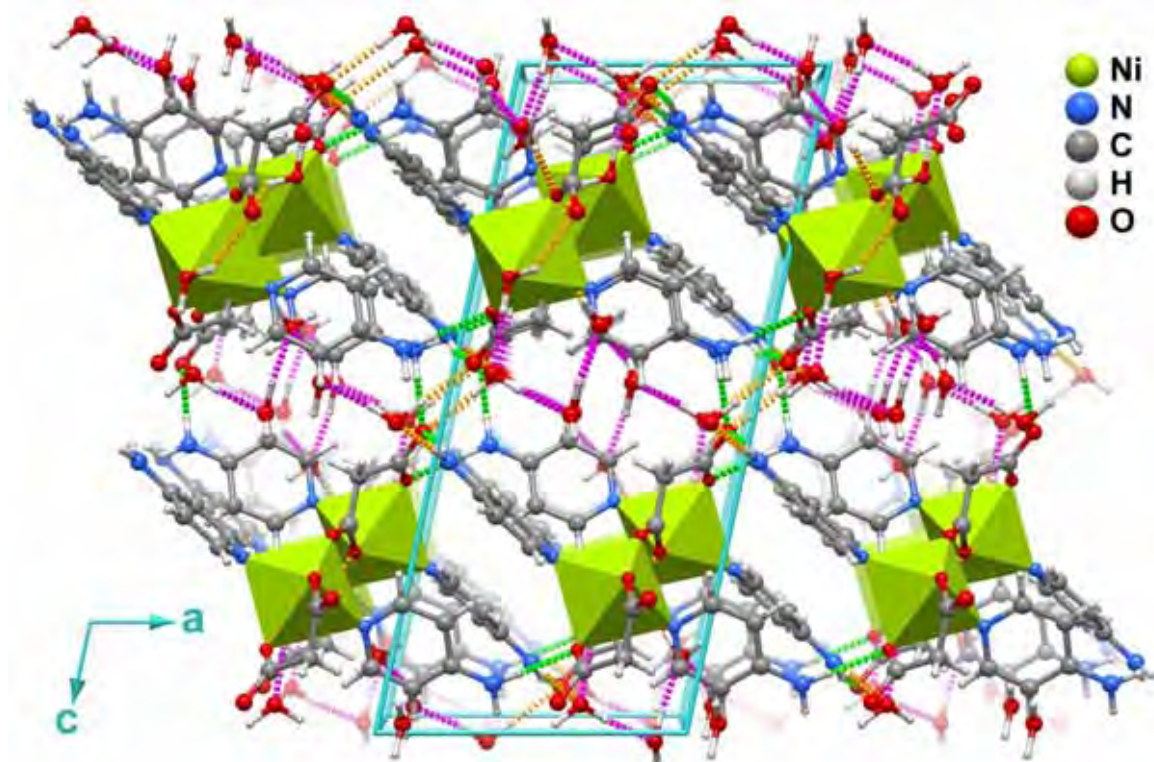


Os valores encontrados para os ângulos octaédricos internos *cis* e *trans* de (N,O)–Ni–(N,O) variam .respectivamente entre 85,12-96,68° e 173,87-177,46°, estando próximos dos valores esperados para um ambiente ideal de coordenação octaédrica (ver dados de distâncias e ângulos de ligação em anexo).

Polímeros de coordenação ou MOFs (*metal-organic frameworks*) são uma classe especial de polímeros supramoleculares, em que os monômeros estão conectados por ligações de coordenação metal-ligante [53]. Portanto, pode-se dizer que o composto está dentro dessa definição podendo ser considerado um MOF de baixa dimensionalidade (1D).

Dada a existência de vários átomos capazes de atuar tanto como doadores ou receptores nas interações ligações de hidrogênio, a estrutura do cristal, apresenta, portanto, um grande número de tais interações, como podem ser visualizadas na Figura 28. As moléculas de água (ambas de coordenação e de cristalização) interagem entre si através de uma série de ligações de hidrogênio O-H...O para formar um cluster octamérico centrossimétrico (total de oito moléculas de água que compreende ambas as entidades coordenadas e descoordenadas).

Figura 28. Empacotamento cristalino do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**) através de interações supramoleculares visto em perspectiva ao longo da direção $[010]$ da célula unitária.

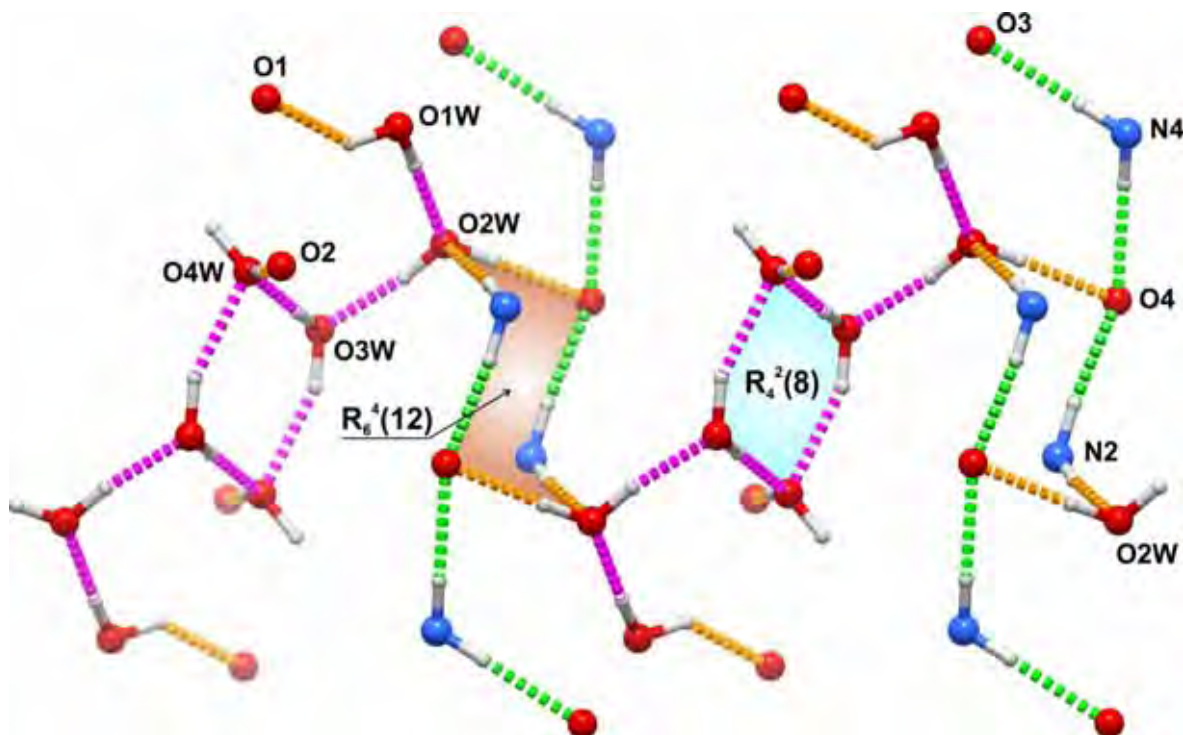


Este cluster é composto por um anel centrossimétrico e duas cadeias laterais discretas e de simetria equivalente (linhas tracejadas de cor rosa na Figura 29). O

anel localizado no centro do cluster pode ser descrito pelo reconhecimento molecular $R_4^2(8)$ [54] (destaque em azul claro na Figura 29).

No entanto, é importante notar que todas as moléculas de água que compõem este anel (O3W e O4W) têm um fator de ocupação de apenas 0,90. O cluster octamérico de água está envolvido na doação de mais de átomos de oxigênio pertencentes ao ligante malonato (receptores: O1, O2 e O4), enquanto recebe hidrogênio de um grupo amino do ligante 4-aminopiridina (N2, linhas tracejadas de coloração laranja na Figura 29). Alguns desses átomos formam um segundo anel centrossimétrico com reconhecimento molecular $R_6^4(12)$ [54] destacado em marrom na Figura 29.

Figura 29. Representação esquemática do cluster octamérico de água em $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Vários tipos de interações estão presentes no cluster: interações água-água (linhas tracejadas de rosa) que compõem o núcleo do cluster, de interações água-O-N (linhas tracejadas de laranja) e as interações não envolvendo moléculas de água (linhas tracejadas de verde). Os anéis com reconhecimento molecular $R_4^2(8)$ e $R_6^4(12)$ são realçados com azul claro e marrom-claro, respectivamente.

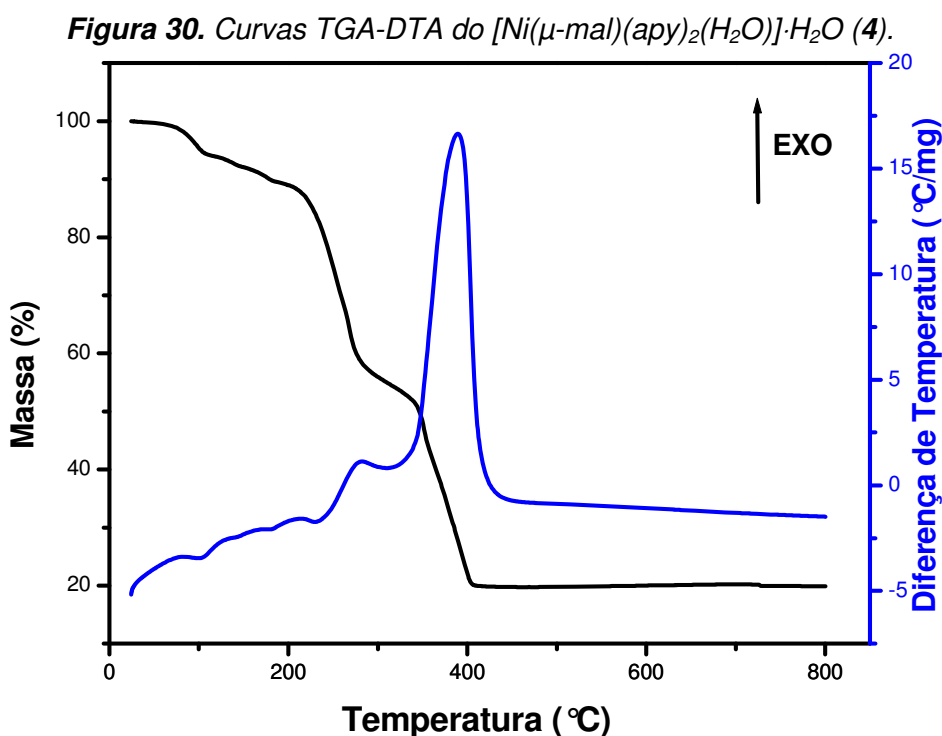


Surpreendentemente, um átomo de hidrogênio pertencente ao cluster octamérico de água não participa de interações de ligação de hidrogênio clássica. Em vez disso, ele está envolvido em uma interação supramolecular do tipo $\text{O-H}\cdots\pi$ ($\text{H8W}\cdots\text{Cg}$, distância de 2,78 Å; $\text{O8W-H8W}\cdots\text{Cg}$, ângulo de 110°, onde Cg é o

centróide de um anel piridínico vizinho). A estrutura cristalina ainda apresenta uma forte interação C-H $\cdots\pi$ entre os anéis aromáticos pertencentes às moléculas de 4-aminopiridina adjacentes das cadeias poliméricas (H9 $\cdots$ Cg distância de 2,75 Å, C9-H9 $\cdots$ Cg ângulo de 147°). Não foi observada nenhuma interação C1 $\rightarrow$ C5 de anel aromático. Todas as interações supramoleculares acima contribuem para o empacotamento final das estruturas dos polímeros de coordenação (ver dados de distâncias e ângulos de ligação em anexo).

4.2.5 Análise Termogravimétrica

Analizando as curvas TGA-DTA do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**) que são mostradas na Figura 30, nota-se que sua decomposição a óxido de níquel ocorre em três etapas.



Na primeira (50-106 °C), é observada a eliminação da molécula de água acompanhada de um sinal endotérmico em 97 °C, característico da desidratação. Na segunda perda de massa, ocorre a eliminação de uma segunda molécula de água (presente na esfera de coordenação do átomo de níquel) e a decomposição de uma parte da matéria orgânica, que é acompanhado na curva DTA por um pico

endotérmico em 181 °C e um exotérmico em 277 °C. Durante a terceira etapa (280-500 °C), observa-se uma perda de massa atribuída à queima dos ligantes orgânicos e na curva DTA observa-se um pico exotérmico muito intenso em 391 °C.

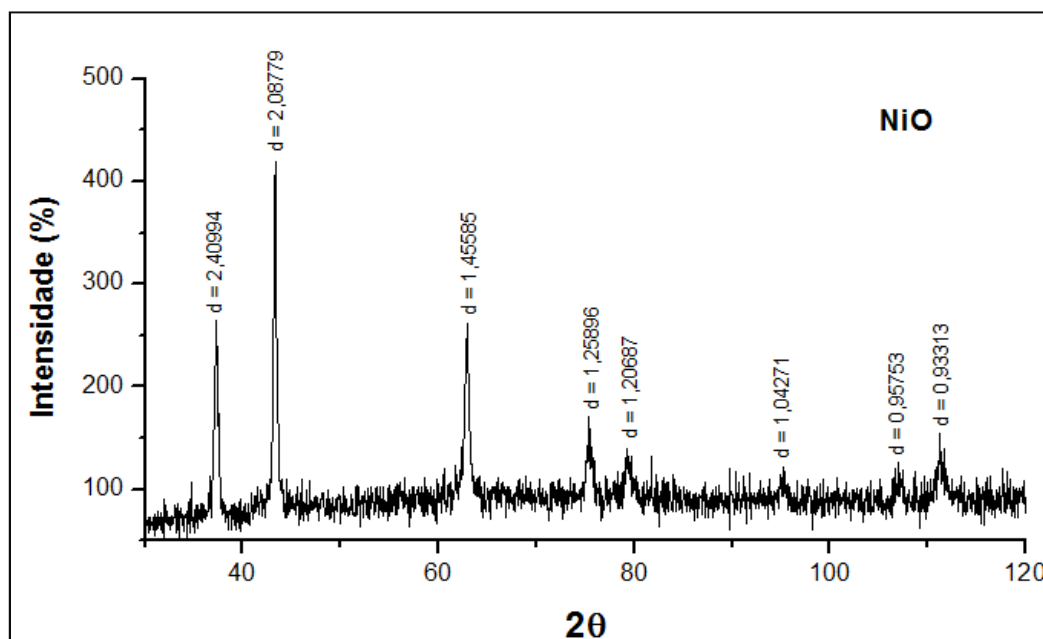
Na Tabela 11 estão compilados todos os dados obtidos a partir das curvas TGA-DTA do complexo $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**).

Tabela 11. Etapas de decomposição térmica do $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**).

Composto	Etapas	$T_{\text{inicial}} - T_{\text{final}}$ (°C)	Δm (%)		DTA/°C	
			Exp.	Calc.	Endo	Exo
4	Desidratação	48-106	5,806	4,678	97	
	Desidratação e		36,91	37,96		
	Decomposição	106-280			181	277
	térmica					
	Decomposição	280-500	37,48	37,96		391
	térmica					
	Resíduo	-	19,92	19,40	-	

A 400 °C o resíduo final é constituído de NiO, e que foi comprovado por difratometria de raios X de pó, como mostra a Figura 31.

Figura 31. Difratoograma do resíduo de $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**).



4.2.6 Experimento de Adsorção de Nitrogênio (N_2)

Materiais porosos são definidos por suas propriedades de adsorção [55]. O conceito de adsorção relacionado a uma área de superfície exposta foi desenvolvido

por Irving Langmuir [56] 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 [57].

Baseado na hipótese de que poderíamos, neste trabalho, ter obtido sólidos de coordenação porosos, foram efetuados experimentos de adsorção de nitrogênio para o sólido de coordenação $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Na Tabela 12 estão apresentados os resultados da avaliação da textura do composto **4** obtidos por adsorção de nitrogênio.

Tabela 12. Avaliação da textura do composto **4**.

Composto	$[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4)
Área específica de BET (m^2/g)	45,2
Área específica de Langmuir (m^2/g)	59,6
Diâmetro médio de poro (por BET) (Å)	3,86

Ao analisar os dados da Tabela 12, nota-se que para um MOF, o composto **4** possui tamanho de poro e área superficial consideravelmente pequenos. Em nível de comparação, o composto bidimensional **MOF-2** sintetizado por Rowsell et al [53], pertencente a mesma geração de polímeros de coordenação que o $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, possui uma área específica de $270 \text{ m}^2/\text{g}$. MOFs de segunda e terceira geração, podem chegar a uma área superficial de $4500 \text{ m}^2/\text{g}$.

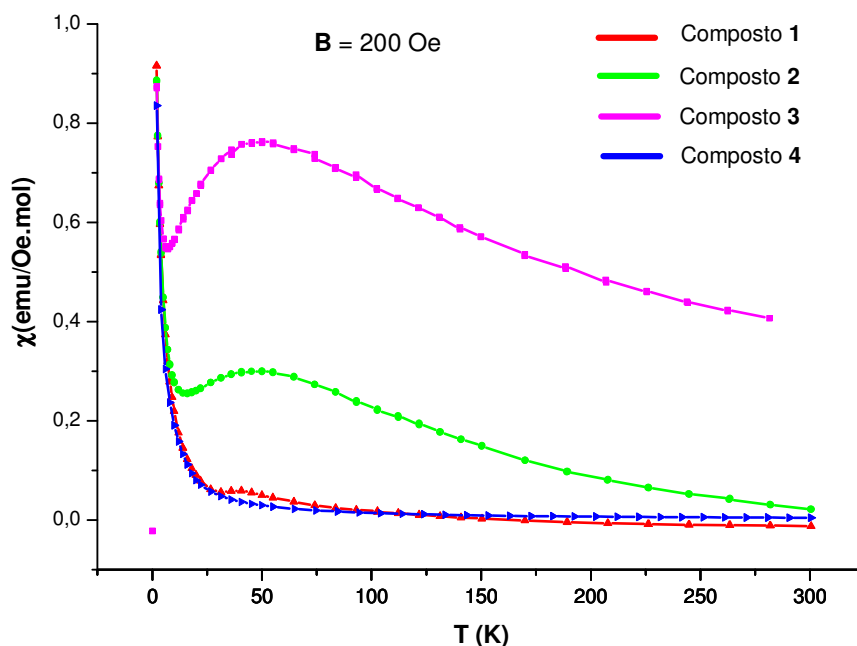
Tal resultado era esperado, visto que o complexo em estudo, forma uma cadeia unidimensional (ver Figura 26). O tipo de conformação estrutural que ele assume, impede a formação de poros, já que o ligante 4-aminopiridina não atua como ‘pilar’ para formar redes com maiores dimensionalidades.

4.3 Propriedades Magnéticas dos Compostos 1-4

O Ni metálico e alguns materiais constituídos por esse metal possuem propriedades magnéticas como o anti e ferromagnetismo. Dessa forma, os compostos **1-4** foram submetidos a testes para estudar o seu comportamento magnético com o intuito de averiguar se esses complexos apresentam

características magnéticas. O gráfico da dependência da susceptibilidade magnética (χ) com a temperatura (T) em Kelvin para os compostos **1-4** podem ser observados na Figura 32.

Figura 32. Gráfico da susceptibilidade dos compostos **1-4** versus a temperatura quando aplicado um campo magnético de 200 Oe (Oersted).



Nota-se pelos resultados que o composto **4** trata-se de um paramagneto normal que segue a Lei de Curie-Weiss. Os valores dos momentos efetivos estão próximos do esperado experimentalmente e também do calculado considerando-se apenas a contribuição de spin. A temperatura de Weiss é muito baixa, impossibilitando a identificação de interações ferro ou antiferromagnéticas. Tal resultado é compreensível para o $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**), visto que o íon malonato, ao contrário do íon oxalato, impede que os metais se aproximem o suficiente para ocorrer qualquer tipo de interação. O ligante 4-aminopiridina mesmo sendo rico em elétrons devido ao anel aromático, não atua como ponte, já que se coordena apenas no nitrogênio do anel benzênico, e mesmo que o grupo amina esteja envolvido com interações do tipo ligação de hidrogênio, ela não contribui na interação com os centros metálicos.

Um fator importante que afeta o comportamento magnético é a dimensionalidade estrutural do composto. Estruturas tridimensionais possuem uma

tendência de magnetização maior que as bidimensionais, que por sua vez possuem magnetização maior que as cadeias lineares. Sendo assim, supramoléculas discretas, monômeros e dímeros apresentarão propriedades magnéticas reduzidas, ou seja, dificilmente apresentarão transição de fase [58]. Uma alta dimensionalidade promove uma maior interação do átomo metálico com o seu adjacente. Quanto menor for a distância metal-metal, maior será a interação magnética [38].

Apesar de o composto $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{apy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) exibir uma curva muito similar a do composto $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**), ele não pode ser classificado como um paramagneto que segue a Lei de Curie-Weiss. No gráfico do inverso da susceptibilidade magnética versus a temperatura em Kelvin, observa-se que o composto **1** apresenta um comportamento magnético anômalo em temperaturas mais elevadas.

O paramagnetismo ocorre em materiais cujos átomos têm momentos magnéticos permanentes que interagem entre eles apenas fracamente, resultando uma susceptibilidade magnética (χ_m) positiva muito pequena. Quando não existe um campo magnético externo, esses momentos magnéticos estão aleatoriamente orientados. Na presença de um campo magnético externo, os momentos magnéticos tendem a se alinhar paralelamente ao campo, mas isso sofre a resistência da tendência de os momentos magnéticos se orientarem aleatoriamente devido ao movimento térmico. O grau de alinhamento dos momentos com o campo depende da intensidade do campo e da temperatura. Esse grau de alinhamento usualmente é pequeno, porque a energia do momento magnético em um campo magnético externo é tipicamente muito menor que a energia de um átomo do material [59].

Em 1885, Pierre Curie descobriu experimentalmente que a magnetização de uma amostra paramagnética é diretamente proporcional ao módulo do campo magnético externo **B** e inversamente proporcional à temperatura T em Kelvins:

$$M = C \cdot \frac{B}{T}$$

Esta equação é conhecida como Lei de Curie, e a constante C é chamada de constante de Curie, que é específica para cada tipo de material. A lei de Curie é razoável em termos de descrever o fenômeno magnético, já que o aumento do

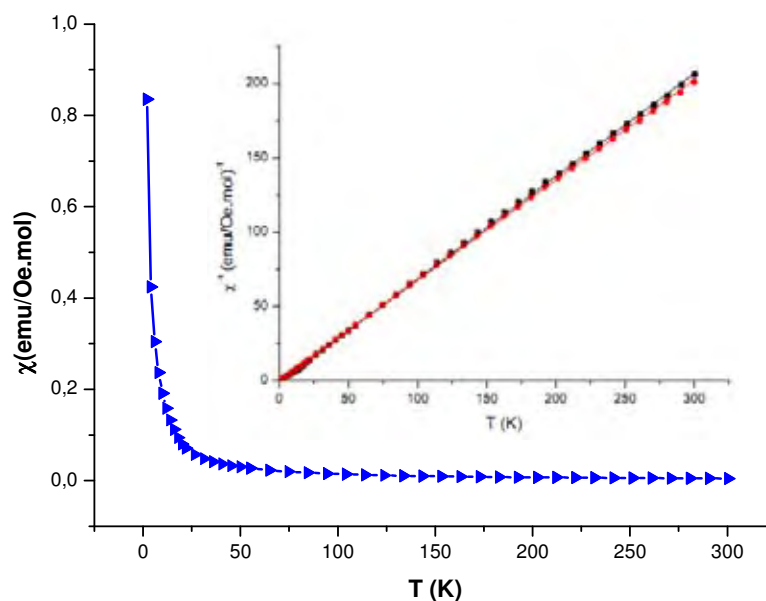
campo magnético externo, **B**, faz aumentar o alinhamento dos momentos dipolares atômicos da amostra e, portanto aumenta o valor de M, enquanto o aumento de T faz diminuir o alinhamento por causa da agitação térmica e, portanto diminui o valor de M. Entretanto, a lei é uma aproximação que vale apenas para pequenos valores da razão **B/T** [60].

No caso em estudo, o que nos interessa é dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura. Como $M = \chi \cdot B$, substituindo na equação acima, temos que a Lei de Curie assume a seguinte relação:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Dessa forma, temos que a representação gráfica (χ versus T) dessa equação para um comportamento paramagnético é dada por uma curva hiperbólica, enquanto que o gráfico de χ^{-1} vs. T é uma reta passando pela origem, com inclinação positiva, como são mostrados na Figura 33.

Figura 33. Gráfico da susceptibilidade de $[Ni(\mu\text{-mal})(apy)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (**4**) versus a temperatura quando aplicado um campo magnético de 200 Oe (oersted). No gráfico menor tem-se o inverso da susceptibilidade pela temperatura em Kelvin (ajuste Curie-Weiss em vermelho).



No entanto, não existe um material puramente paramagnético, apenas existe a fase paramagnética em altas temperaturas, onde a interação entre momentos magnéticos é menor que a agitação térmica. Todo material deve eventualmente se ordenar em temperaturas muito baixas, logo a lei de Curie é apenas uma aproximação. A rigor deveríamos falar somente em Lei de Curie-Weiss.

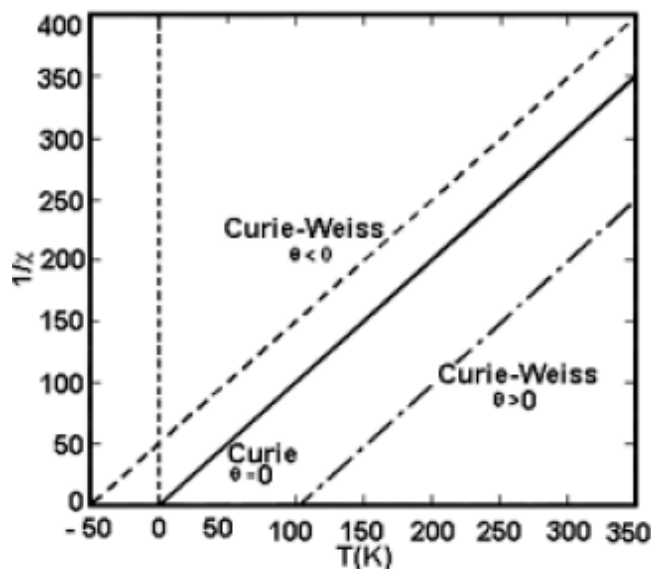
A Lei de Curie-Weiss pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

onde θ é chamada de temperatura de Curie. Acima dessa temperatura, os materiais ferromagnéticos tornam-se paramagnéticos. Para $T > \theta$, embora exista interação entre os spins, esta interação é suprimida pela agitação térmica e assim não comportam-se cooperativamente, aparentando que não existe interação entre os spins, dando origem ao paramagnetismo de Curie-Weiss. Se a temperatura for abaixada, a interação entre os spins passa a ser cada vez mais relevante, e para $T \leq \theta$ os efeitos da agitação térmica são pequenos em relação às forças de interação entre os momentos magnéticos e os spins devem se alinhar (aumentando as forças de interação) [61].

A Figura 34 mostra o gráfico de χ^{-1} vs. T ilustrando o comportamento do paramagnetismo de Curie-Weiss.

Figura 34. Paramagnetismo de Curie-Weiss [61].



A temperatura de Curie, θ , está relacionada com a intensidade da interação entre os dipolos, e o sinal informa se esta interação ajuda a alinhar os momentos na mesma direção ($\theta > 0$), neste caso existe uma rede de interação ferromagnética. No caso de $\theta < 0$, existe uma rede de interação antiferromagnética entre os momentos, onde há um alinhamento antiparalelo dos dipolos [61].

Dessa forma, ao analisar o gráfico das Figuras 11 e 32, pode-se observar que os compostos $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\mu\text{-pz})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) e $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{bpe})_4]$ (**3**) formam cadeias antiferromagnéticas diluídas. O comportamento desses complexos não tendem a formar curvas hiperbólicas características de paramagnetos, tal como o composto **4**. Isso é mais um indício de que as moléculas pirazina e *bpe* estão coordenadas em ponte aos átomos de níquel(II) em **2** e **3**. Esses ligantes são ricos em elétrons, e possuem a capacidade de transmitir a interação magnética através de transferência eletrônica ou do empacotamento $\pi\text{-}\pi$ [53].

4.4 Estudo da Série $\text{M(II)/apy/malonato}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$ e Mn)

Motivados pelos interessantes resultados magnéticos obtidos para o composto $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, optou-se por estender o estudo do comportamento magnético para sistemas análogos envolvendo outros metais paramagnéticos da primeira série de transição, a saber: Mn (**5**), Cu (**6**) e Co (**7**).

4.4.1 Análise Elementar e Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

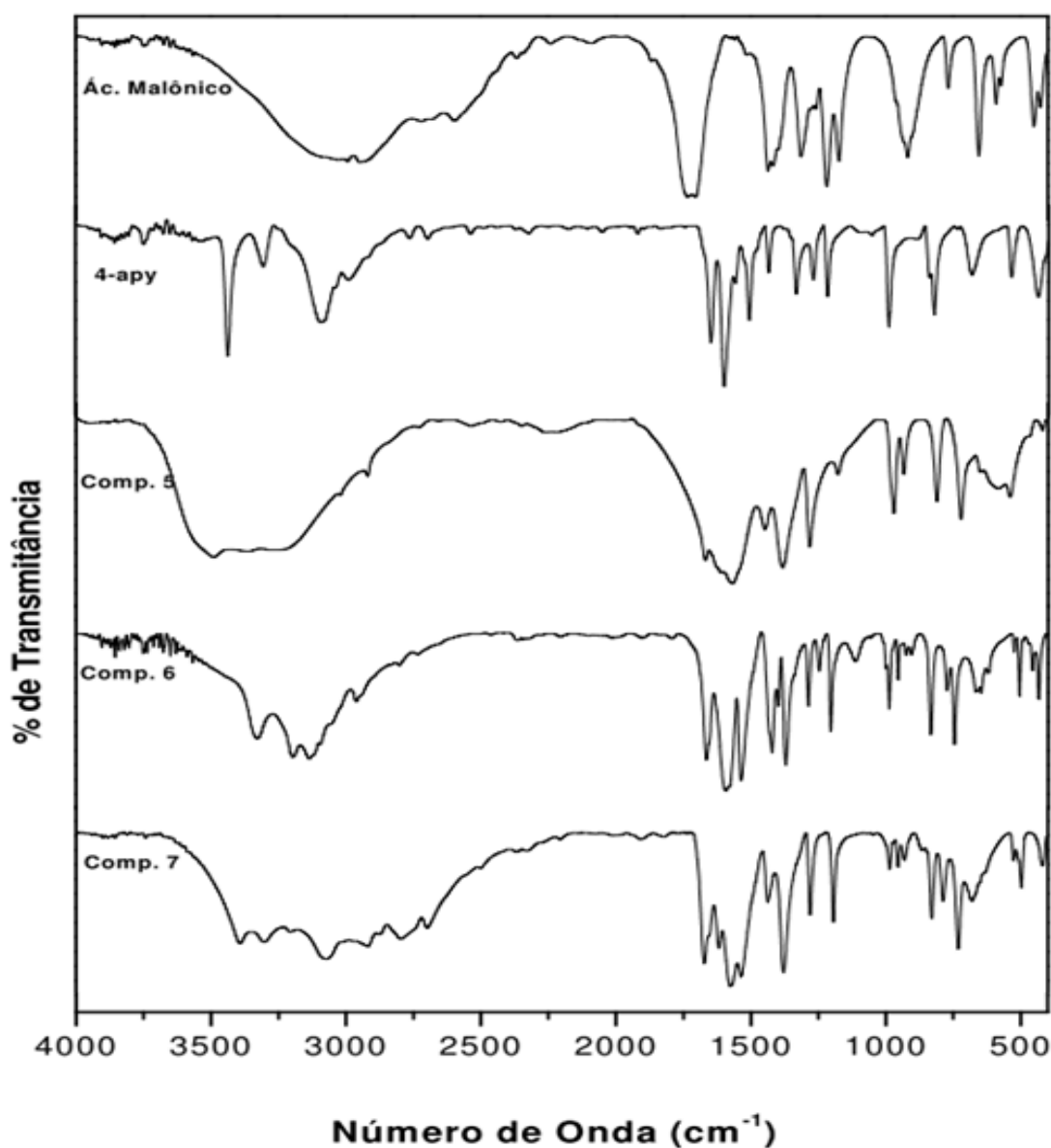
A Tabela 13 apresenta os resultados das análises elementares dos compostos **6** e **7**.

Tabela 13. Resultados das análises elementares dos compostos **6-7**.

Complexo	Obtido (calculado)		
	%C	%H	%N
$(\text{apyH})_2[\text{Cu}(\mu\text{-mal})_2]$ (6)	38,38 (38,28)	3,73 (4,10)	11,07 (11,17)
$(\text{apyH})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (7)	39,12 (39,26)	4,38 (4,50)	11,40 (11,45)

Nota-se pelos resultados das análises elementares e pelos dados da espectroscopia no infravermelho, apresentados na Figura 35 e compilados na Tabela 14, observa-se a presença dos principais modos vibracionais do ligante 4-aminopiridina nos espectros dos compostos **6** e **7**. Tal resultado leva à proposição que o ligante nitrogenado está coordenado ao metal, no entanto, tais informações podem induzir a erros sobre a disposição do mesmo no retículo cristalino (ver a seguir). Já para o composto **5**, não observa-se os sinais do ligante nitrogenado, descartando a presença da molécula de 4-aminopiridina neste complexo.

Figura 35. Espectros vibracionais na região de 4000-400 cm^{-1} para os ligantes livres, ácido malônico e 4-aminopiridina, e para os complexos **5-7**.



Diferentemente do composto **4**, o modo respiração do anel agora é observado para **6** e **7** na região em 988 e 955 cm^{-1} , sugerindo que para os compostos de Cu e Co a 4 - aminopiridina pode não ter se coordenado, fato esse que foi confirmado até o momento, via DRX de monocristal, para as todas as amostras dessa série. No espectro no IV dos complexos **5-7** observa-se que a banda $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ do grupo malonato apresentou um deslocamento de 1733 cm^{-1} (ligante livre) para 1668, 1665 e 1673 cm^{-1} , respectivamente. Essa alteração é típica da coordenação do metal ao oxigênio da carbonila.

Tabela 14. Principais frequências vibracionais no IV (cm^{-1}) dos ligantes livres, ácido malônico e 4-aminopiridina, e respectivas atribuições para os compostos **5-7**.

Atribuições	Frequências				
	Ác. Mal.	4 - apy	(5)	(6)	(7)
νOH	3328 F, 3078 F	-	3364 F	3328 F	3353 F
$\nu_{\text{as}}\text{NH}$	-	3437 mF	-	3447 mF	(*)
$\nu_{\text{s}}\text{NH}$	-	3305 mf	-	(*)	3302 F
δNH	-	1649 mF	-	1593 F	1618 F
$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	1733 F, 1705 F	-	1668 F, (*)	1665 F (*)	1673 F
νanel	-	1612 F; 1523 mF	-	1585 F 1537 F	1575 F, 1536 F
$\nu\text{CN} + \nu\text{CC} + \delta\text{NH}$	-	1435 m	-	1422 m	1437 m
$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	1399 mF	-	1383 F	1371 F	1379 F
$\delta\text{NH} + \delta\text{CH}$	-	1334 mf	-	(*)	(*)
$\gamma\text{CN}(\text{NH}_2) + \delta\text{CH}$	-	1271f	-	1287 mF	1280 mF
ϕ (Respiração do anel)	-	991 m	-	988 m	955 f
νSO_4^{2-}	-	-	-	-	-
$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	919 mF	-	934 m	925 f	931 f
γanel	-	537 mf	-	525 f	527 f

$\bar{F}$ = forte, f = fraca, m = média, mF = médio-forte, mf = médio-fraca, (*)=banda encoberta.

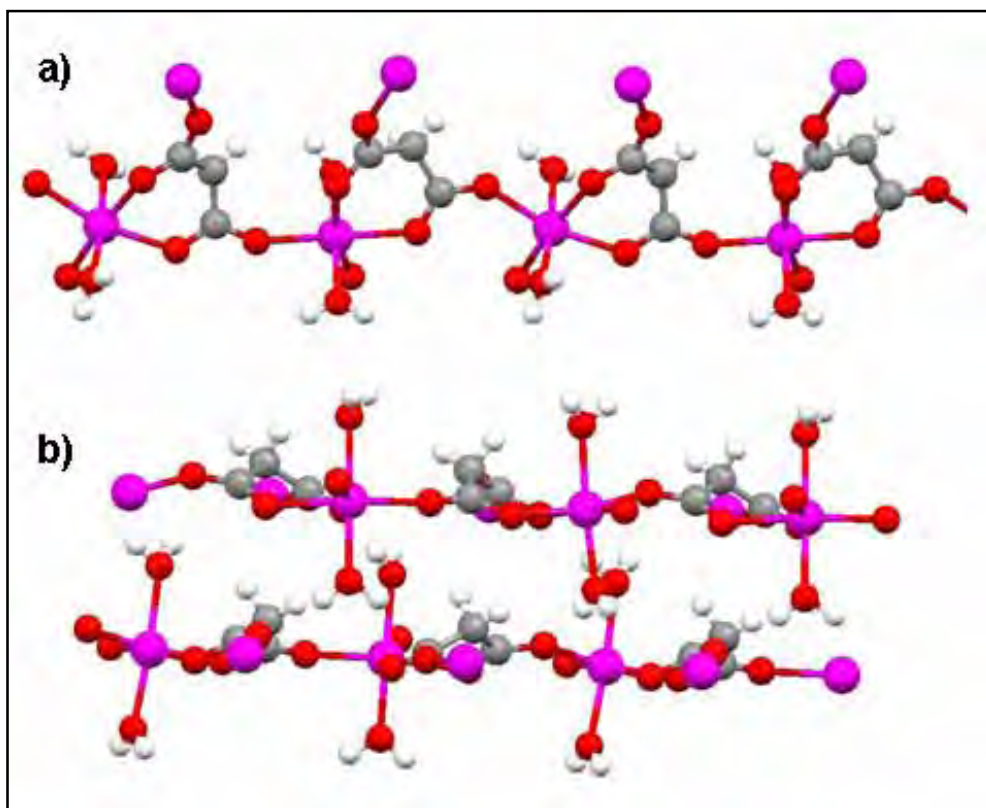
Efetuada a diferença do estiramento assimétrico e simétrico do ligante dicarboxilato livre, temos que $\Delta\nu = 1733\text{ cm}^{-1} - 1399\text{ cm}^{-1} = 320\text{ cm}^{-1}$. Já para os compostos $[\text{Mn}(\mu\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**5**), $(\text{apyH})_2[\text{Cu}(\mu\text{-mal})_2]$ (**6**) e $(\text{apyH})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**7**), temos que esse valor corresponde, respectivamente a $\Delta\nu = 285\text{ cm}^{-1}$, 294 cm^{-1} e 294 cm^{-1} , o que sugere um modo de coordenação em ponte do malonato [50] e que pode ser confirmado para os compostos **5** e **6** pela DRX de monocristal (ver a seguir).

Além disso, o fato de que as absorções referentes aos modos vibracionais de estiramento O-H e N-H do composto de cobalto, $(\text{apyH})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, terem sido observadas como bandas bem largas ($\sim 3300\text{ cm}^{-1}$) parecem indicar fortemente a presença de ligações de hidrogênio. Tal proposição foi corroborada com a análise cristalográfica, mostrando que, de fato, no composto **7** ocorre a formação de complexas estruturas supramoleculares através dessas interações não covalentes.

4.4.2 Difração de Raios X de Monocristal

Examinando a estrutura do composto de manganês (**5**) (ver Figura 36), nota-se que a coordenação do ligante nitrogenado não ocorreu, conforme sugerido pela espectroscopia vibracional. O composto formado foi o $[\text{Mn}(\mu\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2]$, bastante conhecido na literatura [62]. O íon malonato atua simultaneamente como quelante e ponte, formando uma cadeia polimérica unidimensional, que interagem entre si formando lamelas, tal qual o composto de níquel $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Duas moléculas de água são acrescentadas à estrutura conferindo ao átomo de manganês uma geometria aproximadamente octaédrica.

Figura 36. Estrutura do composto **5** em a) cadeia unidimensional e em b) interação entre as lamelas. Vermelho: oxigênio, cinza: carbono, rosa: manganês e branco: hidrogênio.

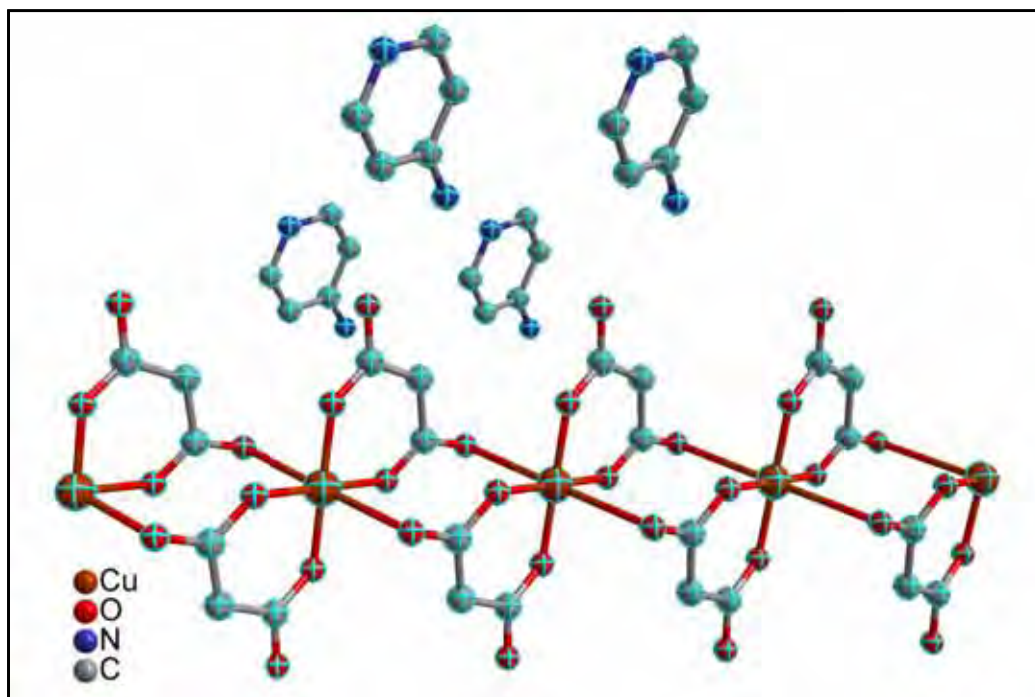


A resolução estrutural dos compostos **6** e **7** revelou que a 4-aminopiridina faz parte da estrutura cristalina desses complexos, mas não está envolvida na coordenação com os centros metálicos, participando, portanto, na forma de um contra-íon em ambos os casos. As Figuras 37 e 38 apresentam diagramas ORTEP ilustrando como são de fato, as conformações desses compostos.

Tentativas infrutíferas de adição do ligante piridínico à esfera de coordenação dos metais cobre(II) e cobalto(II) já havia sido descrita por um grupo de pesquisa indiano. As estruturas foram elucidadas e publicadas em 2010 [63].

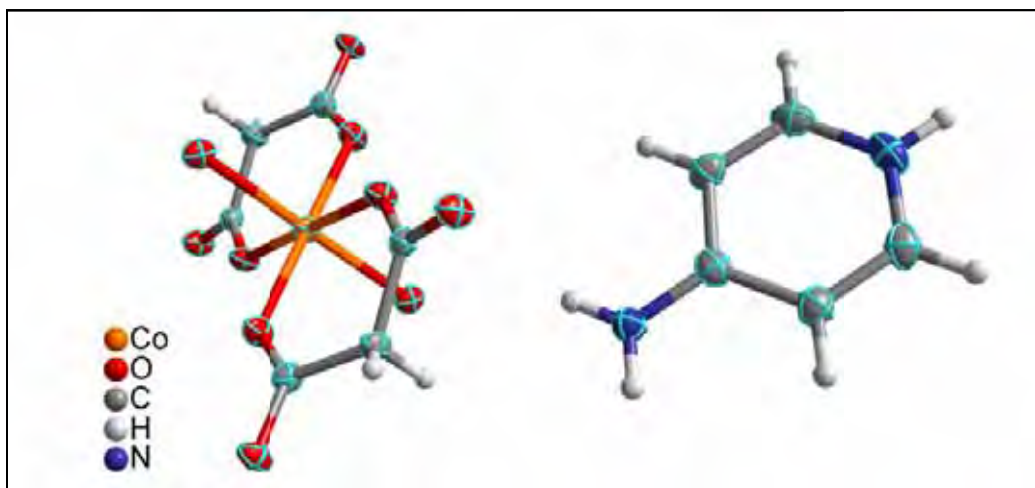
Conforme ilustra a Figura 37, a síntese do composto **6** ((apyH)₂[Cu(μ-mal)₂]) resultou em uma estrutura polimérica, onde cada íon metálico de cobre(II) é quelado pelos oxigênios desprotonados do ácido malônico, enquanto que o átomo de oxigênio da carbonila se coordena a um outro centro metálico, formando uma rede infinita que se estende em uma única dimensão pelo retículo. Tal conformação atribui a cada átomo de cobre uma geometria octaédrica.

Figura 37. Diagrama ORTEP do composto **6** $(apyH)_2[Cu(\mu\text{-mal})_2]$.



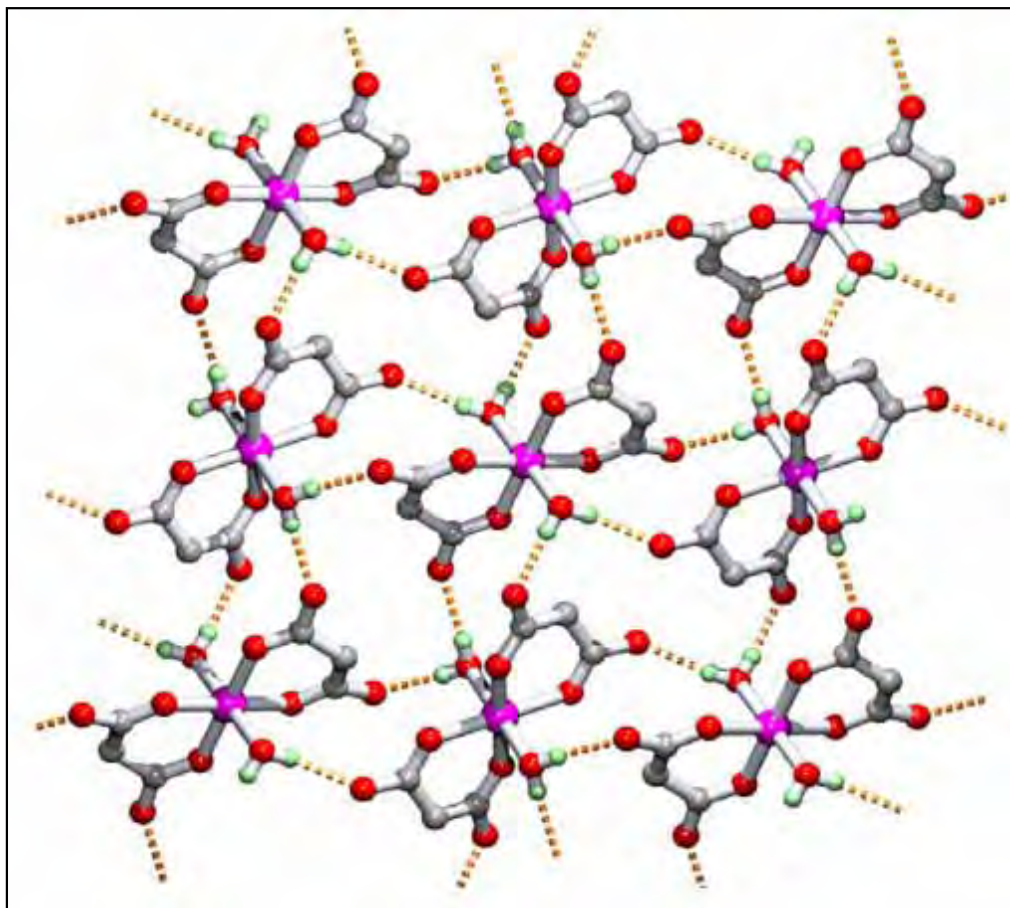
Já no composto $(apyH)_2[Co(mal)_2(H_2O)_2]$ (**7**) observamos que a estrutura é formada por unidades discretas, onde dois íons malonatos coordenam-se ao átomo de cobalto através do modo quelante. Duas moléculas de água também se coordenam ao centro metálico, conferindo a ele uma geometria octaédrica. Como mostra, também, a Figura 38 o ligante nitrogenado está presente na rede cristalina sob a forma do cátion 4-aminopiridinium, não coordenado.

Figura 38. Diagrama ORTEP do composto $(apyH)_2[Co(mal)_2(H_2O)_2]$.



Cabe destacar, ainda, que as unidades monoméricas desse composto de cobalto(II) podem interagir entre si formando camadas de Co(II)-malonato que se estendem em duas dimensões, via ligações de hidrogênio do tipo $\text{COO}\cdots\text{HOH}$, originando a espécie supramolecular mostrada na Figura 39.

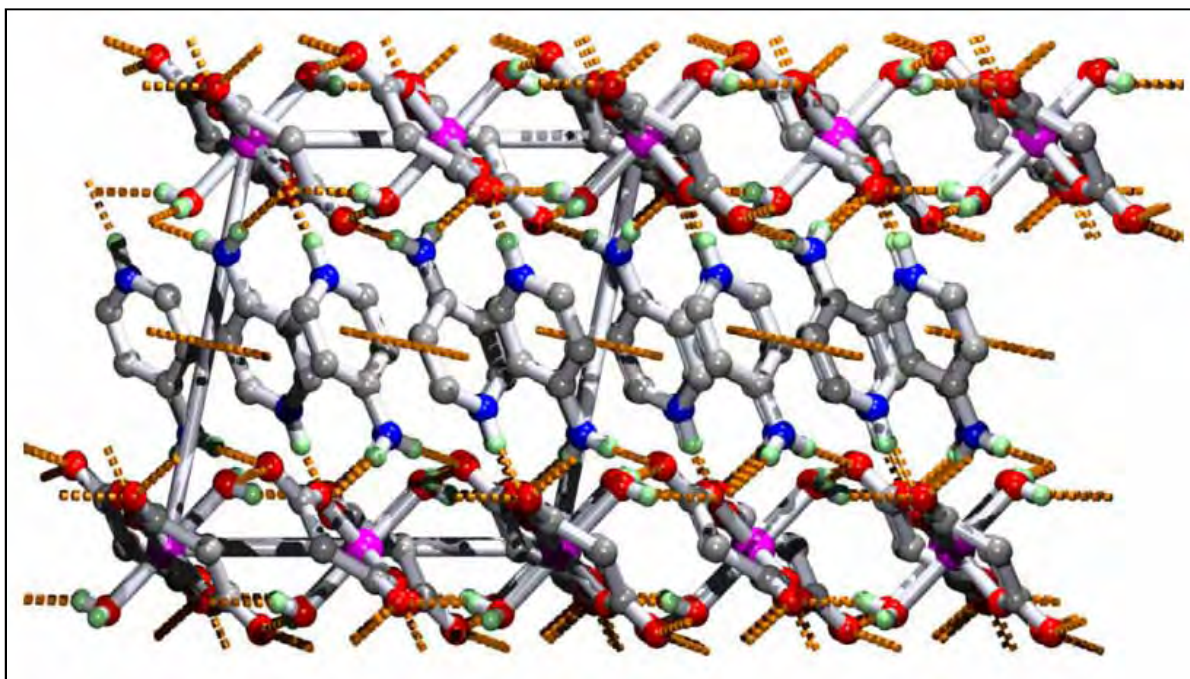
Figura 39. Folha 2D supramolecular formada por camadas Co(II)-malonato [63].



Além disso, pelo fato do ligante 4-aminopiridina se apresentar protonado (apyH^+), ele pode atuar como um bloco de ligação entre as cadeias poliméricas do malonato-complexo de cobre (**6**) ou entre as camadas de Co(II)-malonato (composto **7**), via interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio, formando arranjos 3D mais complexos (ver Figura 40).

Portanto, através dos dados cristalográficos podemos concluir que as fórmulas moleculares dos compostos **6** e **7** são, respectivamente, $(\text{apyH})_2[\text{Cu}(\mu\text{-mal})_2]$ e $(\text{apyH})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ formadas pelos ânions $[\text{Cu}(\mu\text{-mal})_2]^{2-}$ e $[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, cujas cargas são estabilizadas por duas moléculas de 4-aminopiridina protonadas, apyH^+ .

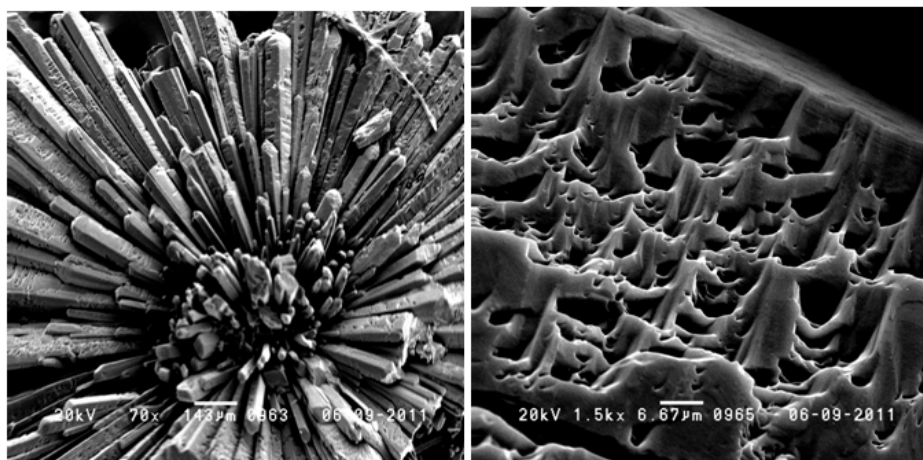
Figura 40. Camadas de $M(II)$ -malonato intercaladas, via ligação de hidrogênio, pelas moléculas de 4-aminopiridina protonadas [63].



4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os compostos **5-7** foram obtidos na forma cristalina. As Figuras 41-43 apresentam as micrografias utilizadas no estudo das características topográficas desses sólidos.

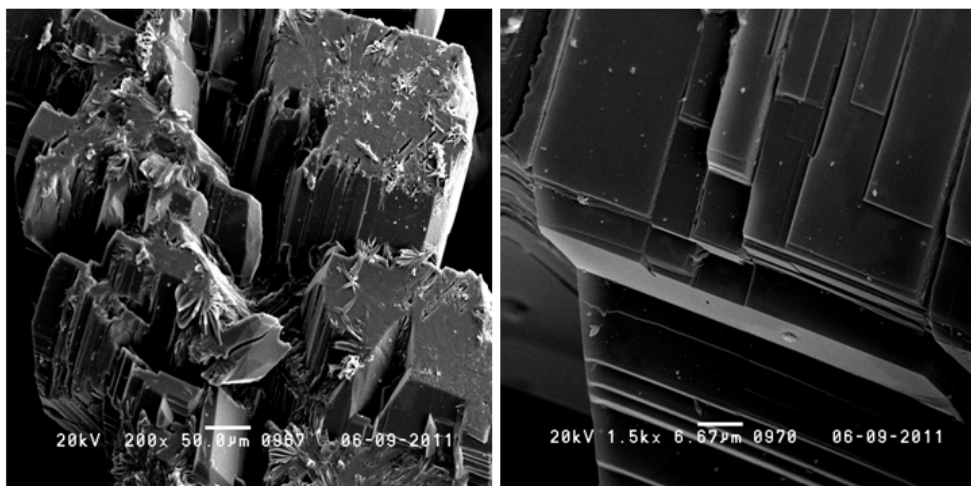
Figura 41. Microscopias do $[Mn(\mu\text{-mal})(H_2O)_2]$ (**5**).



Nota-se pela Figura 41 que o composto **5** é formado por monocristais no formato de agulhas, agregados entre si, crescendo radialmente. Pode-se observar

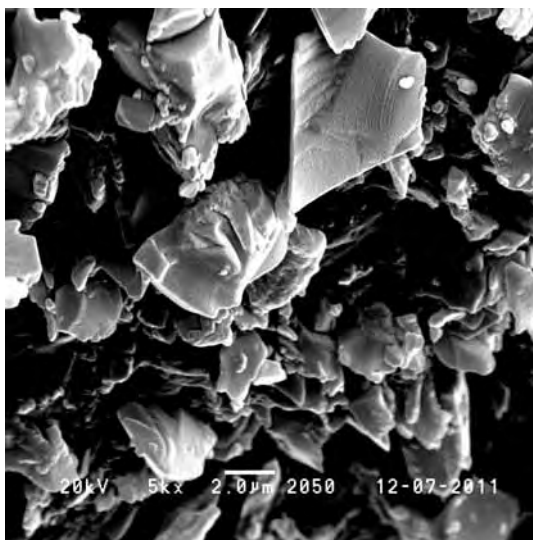
também na imagem à direita, que o composto apresenta uma estrutura de poros micrométricos relativamente ordenada.

Figura 42. Microscopia do composto $(apyH)_2[Cu(\mu\text{-mal})_2]$ (6).



O composto $(apyH)_2[Cu(\mu\text{-mal})_2]$ (6) mostra uma morfologia completamente diferente do composto anterior. Nota-se nesse caso a presença de cristais facetados, alguns ainda em estado de formação. Na outra imagem da Figura 42, podem ser observadas ainda lamelas densamente empacotadas.

Figura 43. Microscopia do composto $(apyH)_2[Co(\text{mal})_2(H_2O)_2]$ (7).

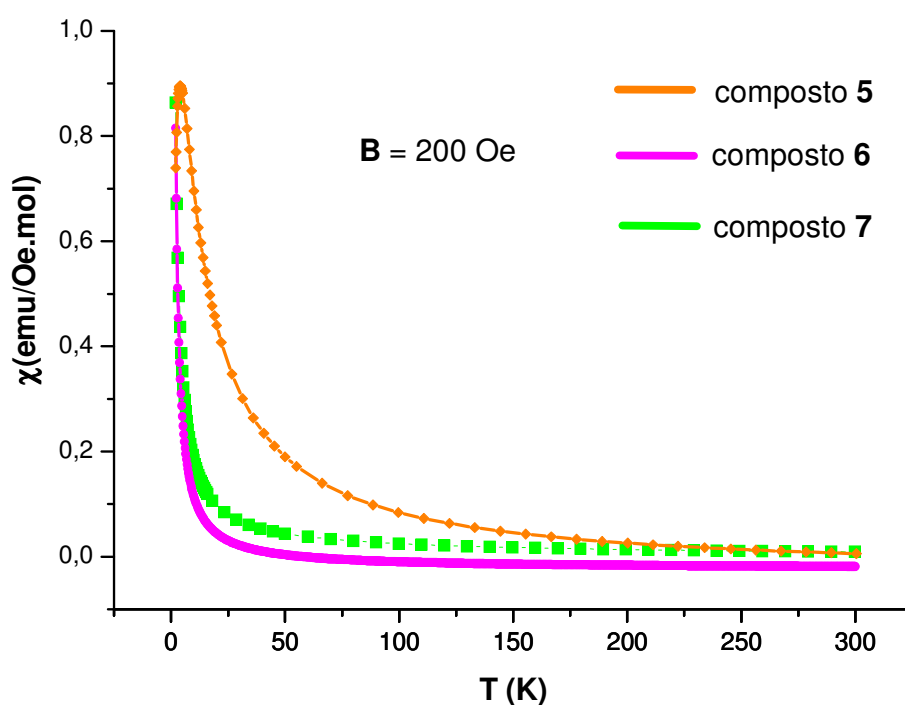


A micrografia obtida para o composto 7 (Figura 43) mostra um aglomerado de partículas com certo grau de homogeneidade morfológica. A magnitude dos cristalitos varia de 0,5 μm a 12 μm, o que indica uma larga distribuição de tamanhos.

4.4.4 Estudo das Propriedades Magnéticas

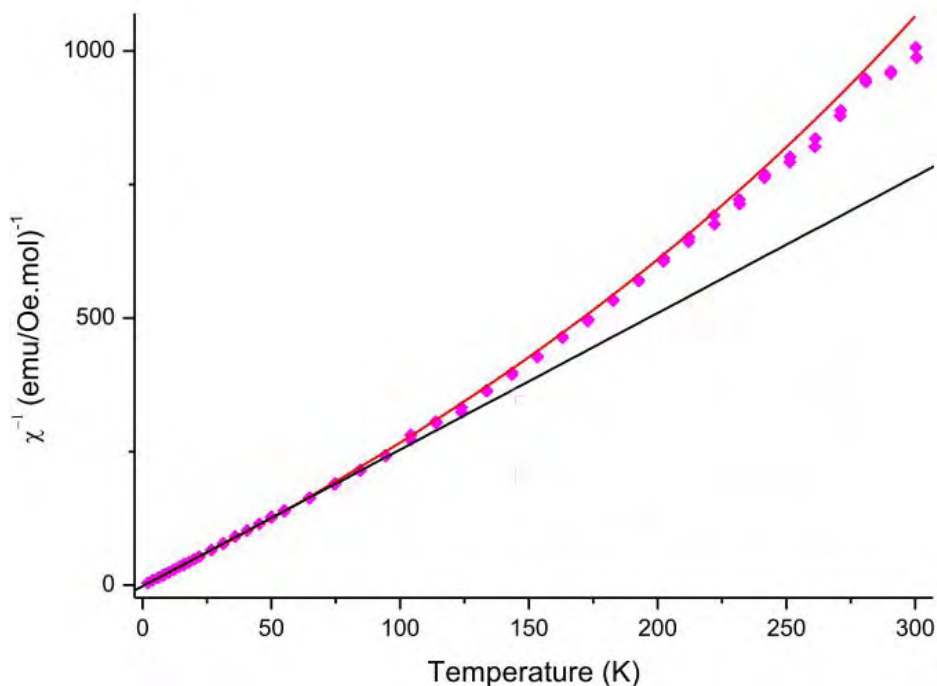
As propriedades magnéticas dos compostos $[\text{Mn}(\mu\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**5**), $(\text{apyH})_2[\text{Cu}(\mu\text{-mal})_2]$ (**6**) e $(\text{apyH})_2[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**7**) foram examinadas sob a influência de um campo magnético de 200 Oe, simulando as mesmas condições da análise efetuada no composto de níquel $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**) anteriormente relatadas. Os resultados obtidos estão compilados na Figura 44.

Figura 44. Gráfico da susceptibilidade dos compostos **5-7** versus a temperatura quando aplicado um campo magnético de 200 Oe (oersted).



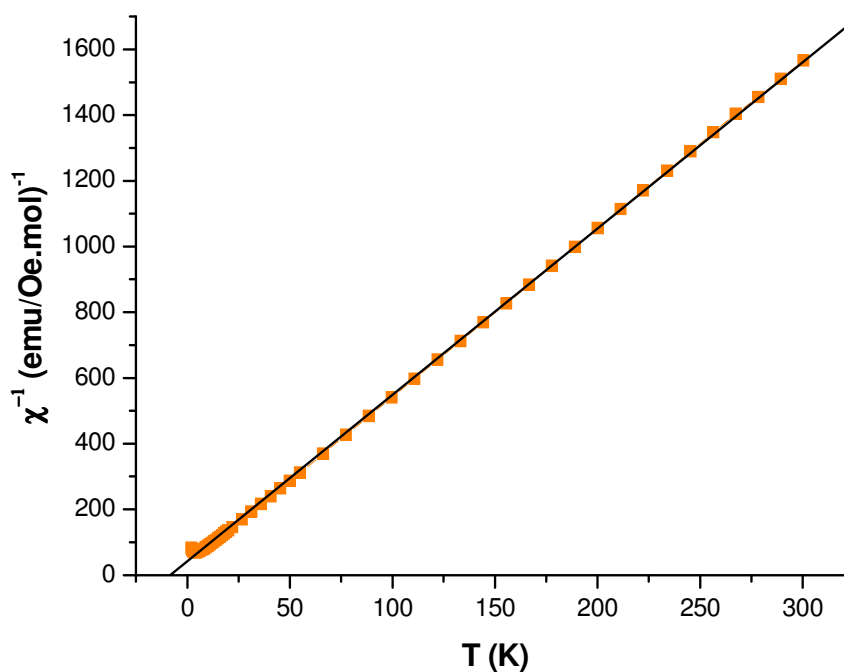
Os experimentos de susceptibilidade magnética indicaram que os compostos **6** e **7** são paramagnetos normais que seguem a Lei de Curie-Weiss, tais como o composto **4**. Para o composto de cobre(II), amostra **6**, teve que ser adicionado um termo diamagnético para ajustar a curva, como ilustra a Figura 45.

Figura 45. Ajuste Curie-Weiss e Curie-Weiss modificado para o composto $(apyH)_2[Cu(\mu\text{-mal})_2]$ (**6**).



No entanto, as medidas magnéticas realizadas no composto $[Mn(\mu\text{-mal})(H_2O)_2]$ (**5**) revelaram tratar-se de um antiferromagneto (ver Figura 46).

Figura 46. Gráfico da χ^{-1} (meu/Oe.mol) vs. T (K) para o composto $[Mn(\mu\text{-mal})(H_2O)_2]$ (**5**).



No gráfico do inverso da susceptibilidade versus a temperatura em Kelvin que traz a Figura 46, pode-se notar que ao efetuar uma regressão linear da curva, a reta atinge valores onde a temperatura de Curie é menor que zero ($\theta < 0$). Tal comportamento é característica do fenômeno antiferromagnetismo (ver Figura 34).

Esses resultados procedem com o que já era esperado, visto que o composto de cobre (**6**) forma um polímero de baixa dimensionalidade e o composto de cobalto (**7**), um monômero. Ambos formam estruturas lamelares tendo o ligante 4-aminopiridínio atuando como o conector (via ligação de hidrogênio) entre as camadas M(II)-malonato (ver Figura 40). Este tipo de empacotamento aumenta a distância metal-metal dentro da estrutura, diminuindo assim a interação magnética. Este fenômeno é o mesmo que acontece com o composto de níquel $[\text{Ni}(\mu\text{-mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**).

Já o complexo $[\text{Mn}(\mu\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresenta uma estrutura cristalina diferente da dos demais complexos da série estudada. Como o composto de manganês é isento da participação do ligante piridínico, as camadas Mn(II)-malonato interagem entre si por meio dessas interações não covalentes (Figura 36). Dessa forma, os centros metálicos podem estar próximos o suficiente resultando em uma maior magnetização. Tal proposição ajuda a explicar o surgimento da transição de fase antiferromagnética do composto $[\text{Mn}(\mu\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**5**).

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível demonstrar as diferentes topologias que podem ser obtidas utilizando os ligantes ácido oxálico, ácido malônico, pirazina, bpe e 4-aminopiridina como *building blocks* na síntese de polímeros de coordenação e também, mostrar como essas distintas formas de organização entre metal-ligante dentro da estrutura cristalina, podem resultar em propriedades diversas e de diferentes magnitudes.

Embora tenham sido publicadas algumas das estruturas aqui obtidas [63], o fato importante é que a rota sintética por nós proposta conduziu à coordenação simultânea de ambos os ligantes, malonato e 4-aminopiridina, na esfera de coordenação do íon Ni(II), enquanto que os pesquisadores indianos obtiveram um composto análogo ao de cobalto, a saber, $(apy)_2[Ni(mal)_2(H_2O)_2]$, apresentando o ligante nitrogenado apenas como um contraíon.

Pode-se concluir que o ligante 4-aminopiridina não é um bom “ pilar” na construção de MOFs. Como ele se coordena somente ao átomo de nitrogênio do anel piridínico na maioria das vezes, isso impede o crescimento da estrutura em outras direções do retículo cristalino, levando a polímeros de coordenação de baixa dimensionalidade.

Observou-se que o estudo estrutural é crucial para o entendimento das propriedades magnéticas dos compostos, pois é o somatório de todos os tipos de interações covalentes e não covalentes que ditará o grau de magnetização do complexo.

O método de síntese adotado também não favorece a formação de estruturas mais robustas de 2 ou 3 dimensões. Estudos recentes têm demonstrado que condições experimentais mais extremas, como as oferecidas pela técnica solvotérmica (elevadas pressão e temperatura), resultam em compostos de coordenação com dimensionalidades maiores do que com o método tradicional via saturação [64].

REFERÊNCIAS

- 1 DOWLING, A.; CLIFT, R.; GROBERT, N.; HUTTON, D. D.; OLIVER, R.; O'NEILL, O.; PETHICA, J.; PIDGEON, N.; PORRITT, J.; RYAN, J.; SEATON, A.; TENDLER, S.; WELLAND, M.; WHATMORE, R. **Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties**. London: Royal Society, 2004. p. 5-10.
- 2 ARAÚJO, B. C. Incentivos fiscais à pesquisa e desenvolvimento e custos de inovação no Brasil. **Radar: Tecnologia, Inovação e Comércio**, n. 9, p. 3-11, 2010. Disponível em: <http://agencia.ipea.gov.br/images/stories/PDFs/100826_radar09.pdf> Acesso em: 10 jan. 2012.
- 3 CRANDALL, B. C.; LEWIS, J. **Nanotechnology**. Cambridge: MIT Press, 1992.
- 4 SIEGEL, R. W.; HU, E.; ROCO, M. C. (Ed.). **Nanostructure science and technology: a worldwide study**. Baltimore: Loyola College in Maryland, 1999. Disponível em: <<http://www.wtec.org/pdf/nano.pdf>>. Acesso em: 17 maio 2010.
- 5 LEHN, J. M. **Supramolecular chemistry: concepts and perspectives**. Weinheim: VCH, 1995. p. 271.
- 6 WEI, K.; NI, J.; LIU, Y. Heterobimetallic metal-complex assemblies constructed from the flexible arm-like ligand 1,10-bis[(3-pyridylamine)carbonyl]ferrocene: structural versatility in the solid state. **Inorg. Chem.**, v. 49, p. 1834-1848, 2010.
- 7 TRANCHEMONTAGNE, D. J.; MENDOZA-CORTÉS, J. L.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, v. 38, p. 1257-1283, 2009.
- 8 YAGHI, O. M.; O'KEEFFE, M.; OCKWIG, N. W.; CHAE, H. K.; EDDAOUDI, M.; KIM, J. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, p. 705-714, 2003.
- 9 GUERRERO, M.; PONS, J.; FONT-BARDIA, M.; CALVET, T.; ROS, J. Synthesis, characterization and crystal structure of a novel two-dimensional network formed by the reaction of a pyrazole ligand with nickel(II) ions. **Polyhedron**, v. 29, p. 1083-1087, 2010.
- 10 QIU, S.; ZHU, G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. **Coord. Chem. Rev.**, v. 253, p. 2891-2911, 2009.
- 11 JONES, C. J. Transition metals as structural components in the construction of molecular containers. **Chem. Soc. Rev.**, v. 27, p. 289-300, 1998.
- 12 CHAMPNESS, N. R. Coordination polymers: from metal-organic frameworks to spheres. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 48, p. 2274-2275, 2009.

- 13 MOULTON, B.; ZAWOROTKO, M. J. From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. **Chem. Rev.**, v. 101, p. 1629-1658, 2001.
- 14 HOLISTER, P.; ROMÁN, C.; HARPER, T. Bottom-up production techniques. **Científica**, v. 15, p. 4-9, 2003.
- 15 GODOY NETTO, A. V. G.; 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, p. 1086-1092, 2004.
- 16 GODOY NETTO, A. V. G.; MAURO, A. E.; FREM, R. C. G.; ALMEIDA, E. T.; SANTANA, A. M.; SOUZA JUNIOR, J.; SANTOS, R. H. A. Self-assembly of Pd(II) pyrazolyl complexes to 1-D hydrogen-bonded coordination polymers. **Inorg. Chim. Acta**, v. 350, p. 252-258, 2003.
- 17 CHOI, E.-Y.; KWON, Y.-U. Nickel coordination polymer with entrapped naphthalene molecules. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 7, p. 942-945, 2004.
- 18 ZHANG, B. G.; XU, J.; ZHAO, Y. G. Host-guest complexation of a fluorescent and electrochemical chemosensory for fluoride anion. **Dalton Trans.**, v. 10, p. 1271-1276, 2006.
- 19 CHAMPNESS, N. R.; HUBBERSTEY, P.; SCHRÖDER, M. Exceptionally high H₂ storage by a metal-organic polyhedral framework. **Chem. Commun.**, p. 1025-1027, 2009.
- 20 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. **J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.**, v. 150, n. 2-3, p. 208-219, 2006.
- 21 KITAGAWA, S.; MATSUDA, R. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. **Coord. Chem. Rev.**, v. 251, p. 2490-2509, 2007.
- 22 MAJI, T. K.; KITAGAWA, S. Chemistry of porous coordination polymers. **Pure Appl. Chem.**, v. 79, n. 12, p. 2155-2177, 2003.
- 23 KANEKO, W.; OHBA, M.; KITAGAWA, S. A flexible coordination polymer crystal providing reversible structural and magnetic conversions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 129, p. 13706-13712, 2007.
- 24 LI, J.; ZHANG, Y.; CHEN, J.; RUI, L.; WANG, Q.; WU, X. Microporous networks co-assembled by both rigid and flexible building blocks. **Polyhedron**, v. 19, p. 1117-1121, 2000.
- 25 LONDERGAN, C. H.; SALSMAN, J. C.; RONCO, S.; KUBIAK, C. P. Infrared activity of symmetric bridging ligand modes in pyrazine-bridged hexaruthenium mixed-valence clusters. **Inor. Chem.**, v. 42, n. 4, p. 926-928, 2003.

- 26 MAJI, T. K.; SAIN, S.; MOSTAFA, G.; LU, T.; RIBAS, J.; MONFORT, M.; CHAUDHURI, N. R. Magneto–structural correlations in 2D and 3D extended structures of manganese(II)–malonate systems. **Inorg. Chem.**, v. 42, p. 709-716, 2003.
- 27 ÖZHAMAM, Z.; YURDAKUL, M.; YURDAKUL, S. DFT studies and vibrational spectra of trans 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene and its zinc(II)halide complexes. **J. Mol. Struct.**, v. 761, p. 113-118, 2006.
- 28 LI, J.; PENG, Y.; LIANG, H.; YU, Y.; XIN, B.; LI, G.; SHI, Z.; FENG, S. Solvothermal synthesis and structural characterisation of metal-organic frameworks with paddle-wheel zinc carboxylate clusters and mixed ligands. **Eur. J. Inorg. Chem.**, n. 17, p. 2712-2719, 2011.
- 29 LAH, N.; KOLLER, J.; GIESTER, G.; SEGEDIN, P.; LEBAN, I. Copper(II) carboxylates with 4-aminopyridine: neutral mononuclear structures, isomerism of aceto compounds and a novel tetranuclear structure. **New J. Chem.**, v. 26, p. 933-938, 2002.
- 30 STEEL, P. J.; FITCHETT, C. M. Metallosupramolecular silver(I) assemblies based on pyrazine and related ligands. **Coord. Chem. Rev.**, v. 252, p. 990-1006, 2008.
- 31 CHANG, Z.; ZHANG, A.; HU, T.; BU, X. Zn(II) coordination polymers based on 2,3,6,7-anthracenetetracarboxylic acid: synthesis, structures, and luminescence properties. **Cryst. Growth Des.**, v. 9, n. 11, p. 4840-4846, 2009.
- 32 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.
- 33 ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Inorganic chemistry**. 5th ed. New York: W. H. Freeman, 2010. p. 475.
- 34 FIGGIS, B. N.; LEWIS, J. **The magnetochemistry of chemical compounds**. New York: Interscience, 1960.
- 35 KAHN, O. **Molecular magnetism**. New York: VCH, 1993. p. 1-29.
- 36 OLIVEIRA, M. J. **Termodinâmica**. São Paulo: Livraria da Física, 2005. p. 271-278.
- 37 FARIAS, R. F.; OLIVEIRA, O. A. **Química de coordenação**: fundamentos e atualidades. São Paulo: Átomo, 2005. p. 23.
- 38 GUEDES, G. P.; ALLÃO, R. A.; MERCANTE, L. A.; VAZ, M. G. F. Compostos magnéticos moleculares: o desenvolvimento de novos materiais magnéticos nanoestruturados. **Quím. Nova**, v. 33, n. 8, p. 1756-1764, 2010.
- 39 BLAKE, A. J.; CHAMPNESS, N. R.; HUBBERSTEY, P.; LI, W-S.; WITHERSBY, M. A.; SCHRÖDER, M. Inorganic crystal engineering using self-assembly of tailored building-blocks. **Coord. Chem. Rev.**, v. 183, p. 117-138, 1999.

- 40 MARIN, G.; ANDRUH, M.; MADALAN, A. M.; BLAKE, A. J.; WILSON, C.; CHAMPNESS, N. R.; SCHÖDER, M. Structural diversity in metal-organic frameworks derived from binuclear alkoxo-bridged copper(II) nodes and pyridyl linkers. **Cryst. Growth Des.**, v. 8, p. 964-975, 2008.
- 41 GARCÍA-COUCERO, U.; CASTILLO, O.; LUQUE, A.; TERÁN, J. P. G.; BEOBIDE, G.; ROMÁN, P. Rational design of 2D magnetic metal-organic coordination polymers assembled from oxalato and dipyridyl spacers. **Cryst. Growth Des.**, v. 6, n. 8, p. 1839-1847, 2006.
- 42 McCLEVERTY, J. A.; MEYER, T. J. (Ed.). **Comprehensive coordination chemistry II**. London: Elsevier, 2004. v. 7, p. 214-229.
- 43 RAO, C. N. R.; NATARAJAN, S.; VAIDHYANATHAN, R. Metal carboxylates with open architecture. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 43, p. 1466-1496, 2004.
- 44 GARCÍA-COUCERO, U.; CASTILLO, O.; CEPEDA, J.; LUQUE, A.; PÉREZ-YÁÑEZ, S.; ROMÁN, P. Structural and magnetic characterization of one-dimensional oxalato-bridged metal(II) complexes with 4-amino-3,5-bis(2-pyridyl)-1,2,4-triazole ligand: a supramolecular open-framework. **Inorg. Chim. Acta**, v. 362, p. 4212-4218, 2009.
- 45 CORONADO, E.; DAY, P. Magnetic molecular conductors. **Chem. Rev.**, v. 104, p. 5419-5448, 2004.
- 46 VERDAGUER, M. Rational synthesis of molecular magnetic materials: a tribute to Olivier Kahn. **Polyhedron**, v. 20, p. 1115-1128, 2001.
- 47 BUYUKMURAT, Y.; AKYUZ, S. Theoretical and experimental studies of IR spectra of 4-aminopyridine metal(II) complexes. **J. Mol. Struct.**, v. 651, p. 533-536, 2003.
- 48 HOLMAN, K. T.; HAMMUD, H. H.; ISBER, S.; TABBAL, M. One-dimensional coordination polymer $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pyz})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pyz = pyrazine) with intra- an inter-chain H-bonds: structure, electronic spectral studies and magnetic properties. **Polyhedron**, v. 24, p. 221-228, 2005.
- 49 ROBERT, V.; LEMECIER, G. A combined experimental and theoretical study of carboxylate coordination modes: a structural probe. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 128, p. 1183-1184, 2006.
- 50 DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. **Coord. Chem. Rev.**, v. 33, p. 227-250, 1980.
- 51 JORDANOVSKA, V.; TROJKO, R.; GALEŠIĆ, N. Synthesis and thermal behaviour of some oxalate complexes of bivalent metals Mn, Co, Ni, Zn and Cd. **Thermochim. Acta**, v. 198, p. 369-380, 1992.

- 52 ALLEN, F. H. The Cambridge structural database: a quarter of a million crystal structures and rising. **Acta Cryst. B**, v. 58, p. 380-388, 2002.
- 53 ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microp. Mesop. Mat.**, v. 73, p. 3-14, 2004.
- 54 GRELL, J.; BERNSTEIN, G.; TINHOFER, A. C. B. Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns: some mathematical concepts. **Acta Cryst. B**, v. 55, p. 1030-1043, 1999.
- 55 GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2nd ed. London: Academic, 1982.
- 56 LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- 57 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- 58 HONG, M.; CHEN, L. **Design and construction of coordination polymers**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. p. 195-222.
- 59 TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para cientistas e engenheiros**: eletricidade, magnetismo e ótica. Rio de Janeiro: LTC, 2006. v. 2, p. 242-243.
- 60 HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física**: eletromagnetismo. Rio de Janeiro: LTC, 2007. v. 3, p. 341.
- 61 RIBEIRO, G. A. P. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. **Rev. Bras. Ens. Fís.**, v. 22, n. 3, p. 299-305, 2000.
- 62 LIS, T.; MATUSZEWSKI, J. Manganese(II) malonate dihydrate: a reinvestigation. **Acta Cryst. B**, v. 35, p. 2212-2214, 1979.
- 63 DAS, A.; DEY, B.; JANA, A. D.; HEMMING, J.; HELLIWELL, M.; LEE, H. M.; HSIAO, T.; SURESH, E.; COLCIO, E.; CHOUDHURY, S. R.; MUKHOPADHYAY, S. Effect of protonated aminopyridines on the structural divergence of M(II)-malonate complexes (M = Cu, Ni, Co). **Polyhedron**, v. 29, p. 1317-1325, 2010.
- 64 CHUI, S.-Y.; LO, S. M. F.; CHARMANTZ, J. P. H.; ORPEN, A. G.; WILLIAMS, I. D. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. **Science**, v. 283, p. 1148-1150, 1999.

ANEXO

Tabela 15. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para o ambiente de coordenação octaédrica do composto $[\text{Ni}(\text{mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**).^a

Ni1–O1W	2.105(2)	Ni1–N1	2.101(3)
Ni1–O1	2.094(2)	Ni1–N3	2.081(3)
Ni1–O3	2.016(2)	Ni1–O2 ⁱ	2.077(2)
O1–Ni1–O1W	177.48(9)	O1W–Ni1–O2 ⁱ	91.52(9)
O1–Ni1–O3	90.01(9)	O3–Ni1–N1	89.44(10)
O1–Ni1–N1	90.66(10)	O3–Ni1–N3	96.62(10)
O1–Ni1–N3	89.97(10)	O3–Ni1–O2 ⁱ	174.53(10)
O1–Ni1–O2 ⁱ	90.82(9)	N1–Ni1–N3	173.92(11)
O1W–Ni1–O3	87.75(9)	N1–Ni1–O2 ⁱ	85.14(10)
O1W–Ni1–N1	90.49(10)	N3–Ni1–O2 ⁱ	88.80(10)
O1W–Ni1–N3	90.12(10)		

^a Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes:
(i) $-x-1/2, y-1/2, -z+1.5$.

Tabela 16. Ligações de hidrogênio (distâncias internucleares em Å e ângulos em graus) para as interações presentes em $[\text{Ni}(\text{mal})(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**).^a

D–H...A	$d_{\text{D...A}}$	$\angle(\text{DHA})$
N2–H2A...O2W ⁱⁱ	2.999(4)	172(3)
N2–H2B...O4 ⁱⁱⁱ	2.962(4)	157(3)
N4–H4A...O3 ^{iv}	2.981(4)	178(3)
N4–H4B...O4 ^v	2.976(4)	169(3)
O1W–H1W...O1 ⁱ	2.819(3)	137(2)
O1W–H2W...O2W ^{iv}	2.797(3)	177(3)
O2W–H3W...O4 ^{vi}	2.854(3)	172(4)
O2W–H4W...O3W ^{vi}	2.688(4)	170(3)
O3W–H5W...O4W ^{vii}	2.744(4)	168(5)
O3W–H6W...O4W ⁱⁱ	2.957(4)	158(4)
O4W–H7W...O2 ⁱⁱⁱ	2.765(4)	165(4)

^a Operações de simetria usada para gerar átomos equivalentes:
(i) $-x-1/2, y-1/2, -z+1.5$; (ii) $-x+1.5, y+1/2, -z+1.5$; (iii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1.5$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $-x-1, -y+1, -z+1$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vii) $x-1/2, -y+1.5, z-1/2$.

