



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

Fernanda Carolina Gomes Barbosa

**SINTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE
POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO HETEROBIMETÁLICOS**

Recife

2018

Fernanda Carolina Gomes Barbosa

**SINTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE
POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO HETEROBIMETÁLICOS**

Tese apresentada ao Programa de pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UFPE, como requisito parcial à Obtenção do título de Doutor em Ciência dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Galembeck

Co-Orientador: Prof. Dr. Eduardo Padrón

Orientador Externo: Prof. Dr. Fauston
Fred da Silva

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Leonice Maria Cavalcante CRB4-1714

B238s Barbosa, Fernanda Carolina Gomes
 Síntese, caracterização e propriedades catalíticas de polímeros de
 coordenação heterobimetálicos / Fernanda Carolina Gomes Barbosa. –
 2018.

 117 f., fig.

 Orientador: André Galembeck

 Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
 Ciência de materiais. Recife, 2018.

 1. Química Inorgânica . 2. Polímeros Heterobimetálicos . 3. Metais de
 Transição . I. Galembeck, André (Orientador) II. Título.

 546.3

 CDD (22. ed.)

 UFPE-FQ 2018-37

Fernanda Carolina Gomes Barbosa

**SINTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE
POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO HETEROBIMETÁLICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGMTR) da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Aprovado em: 24/01/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o.Dr. André Galembeck (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Maria Carolina de Albuquerque Wanderley (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Gilson Bezerra da Silva (Examinador Externo)
Instituto Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Francisco Nilson da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Campina Grande

Dedico este trabalho a minha amada mãe, por seu amor incondicional e por me ensinar valores únicos em minha vida, és especial e te amo muito mãe. E ao meu marido, Júlio César, teu apoio é fundamental para mim, te amo vida. E a meu orientador externo, o Prof. Fausthon Fred, és uma pessoa a qual admiro muito, sem ti eu nunca teria conseguido construir este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar ao meu lado em todos os momentos de minha vida, por ter me dado forças para superar os obstáculos, e me dado uma mãe excepcional que me forneceu estrutura e oportunidades para que eu conseguisse crescer profissionalmente. Obrigada Senhor és essencial a meu viver, e a ti só tenho a agradecer!

Gostaria de agradecer também a minha mãe, Maria da Conceição, por todos os ensinamentos, broncas e amor. Mãe, não consigo ver no mundo pessoa mais sortuda que eu, só por ter você ao meu lado. Se mil vezes eu morresse e pudesse voltar à vida, sempre te escolheria como mãe novamente. Sou feliz em poder te abraçar e ter que aguentar tuas 50 ligações diárias. Amo-te, rainha!

Um obrigada especial a meu padrasto Aristides, que desde os meus quatro anos que me educa, e junto com minha mãe me forneceu a estrutura necessária para que eu chegasse onde hoje estou. Tudo que tenho ou sou devo ao senhor e a mainha.

Não poderia deixar de agradecer a meu irmão Felipe, por sempre me incentivar. E a minha avó Sebastiana, que mesmo sendo uma pessoa de pouca instrução sempre me mostrou que na vida não conseguimos nada se não estudarmos e nos esforçarmos, amo vocês.

Ao meu marido, Júlio César Barros, companheiro de tantas horas. Que aguentou todas as minhas lamentações e que passou por vários momentos de estresse junto a mim no decorrer desse Doutorado. És a melhor coisa que aconteceu na minha vida, meu presente de Deus.

In Memoriam ao meu Tio Ademir e minha vó Helena, “eita” que a saudade machuca, mas sei que estão olhando por mim sempre. Amo vocês.

Ao meu pai biológico, Barbosa, sua esposa Marlene e minha irmã Marina, meu muito obrigada, vocês são parte importante da minha vida.

A Valeria Vieira (cunhada) e minha sogra Dona Dinha. Muito obrigada por todo apoio e incentivo fornecido ao longo desses anos.

A Faushton Fred, meu orientador externo, pessoa especial e que guardarei pra sempre no coração. Anjo que a vida colocou no meu caminho no momento em quem mais precisei, para me ajudar a terminar esse doutorado. Obrigada por ter me ajudado em minha qualificação, mesmo quando ainda não eras nem meu orientador externo, se não fosse tua ajuda naquele momento e em tantos outros no decorrer desses anos eu não teria conseguido. Obrigada por me escutar dizer o tempo todo que eu iria desistir e, ao invés de simplesmente não ligar, me mostrava 10 motivos para continuar e terminar, principalmente lembrando-me tudo o que eu já havia passado até chegar aqui. Obrigada por junto ao meu orientador conseguir me passar um projeto que era viável a ser desenvolvido no tempo que ainda me restava para conclusão de tese. Agradeço-te por todas as horas de orientação, por todas as mensagens, reuniões e puxões de orelha, quando ao invés de escrever eu pegava mais e mais trabalhos. Eu nunca no mundo vou conseguir agradecer o que fizestes em minha vida. Serás sempre aquela pessoa que onde estiver e se precisar estarei por ti.

Ao meu orientador Prof. André Galembeck, por ter aceitado me orientar de um momento para o outro mesmo sem me conhecer e sabendo que já haviam decorrido dois anos de meu doutorado.

Aos colegas da Faculdade Maurício de Nassau Caruaru, Carol, Fabyano, Roberta, Robson, Cédrick, que enfrentam 3h diária de viagem. Que tem coragem de voltar comigo de carro mesmo eu dirigindo super na “defensiva”. Galera obrigada por sempre me apoiarem e me incentivarem a não desistir, mostrando que faltava pouco, e que eu sou pobre. Gostaria de destacar meu amigo Cédrick e minha amiga Marcela, se não fossem vocês me cobrando todos os dias a minha tese eu nunca teria conseguido escrevê-la.

A Capes, por seu suporte financeiro. E ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos materiais por ter me concedido a oportunidade de realizar meu doutorado.

“Ninguém pode voltar atrás e fazer um novo começo. Mas qualquer um pode recomeçar e fazer um novo fim.”

-Chico Xavier

RESUMO

O presente trabalho apresenta a síntese de novos polímeros heterobimetálicos entre o ligante ácido iminodiacético e os metais de transição cobre, manganês e níquel, em proporções variadas, através do método de cristalização por evaporação do solvente. Os produtos finais foram caracterizados por difração de Raios X, Infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e análise elementar. A reação entre o ácido iminodiacético (IDA) e os íons metálicos Cu, Mn ou Ni forneceu cristais de coloração azuis, dos complexos do tipo $[\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) e $[\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$). Onde os compostos de coordenação obtidos formaram redes 3d com os metais mencionados, com geometria cristalina do tipo ortorrômbica. Pode-se notar que à medida que o íon Cu^{2+} tinha a sua proporção estequiométrica reduzida na reação, o tempo de obtenção do material crescia mais, com produção de menos material e rendimentos menores. A troca dos íons metálicos no meio reacional não proporcionou perda nas características e cristalinidade dos sistemas que tinham como padrão o sistema Cu: IDA na proporção de 1:1 mmol. Sendo possível a obtenção de materiais isomórficos, que foi comprovada quando se pode ver a presença de todos os picos característicos da análise de DRX em relação ao composto padrão. Os novos polímeros de coordenação tiveram sua atividade catalítica testada em reações do tipo hidroboração, entre o alil trifluoroborato de potássio e um aldeído padrão, apresentando resultados satisfatórios para o processo de catálise.

Palavras Chave: Química Inorgânica. Polímeros Heterobimetálicos. Metais de Transição.

ABSTRACT

The present work presents the synthesis of new Heterobimetallic polymers between the ligand iminodiacetic acid and the transition metals copper, manganese and nickel, in varying proportions, through crystallization method by evaporation of the solvent. The final products have been characterized by x-ray diffraction, infrared, Thermogravimetric analyses, scanning electron microscopy and elemental analysis. The reaction of iminodiacetic acid (IDA) and the metal ions Cu, Mn or Ni provided blue coloration, crystals of the complex of the type $[\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) and $[\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$). Where coordination compounds obtained formed 3d networks with the metals mentioned, with crystalline Orthorhombic type geometry. It may be noted that as the Cu^{2+} ion was the stoichiometric ratio reduced to your reaction, the time of obtaining the material more seamlessly integrate with, with production of less material and smaller incomes, exchange of metal ions in the reaction medium does not provide loss in characteristics and crystallinity of the systems had as standard the system Cu:IDA in proportion to 1:1 mmol. Being possible to obtain materials isomorphic, which was proven when one can see the presence of all the characteristic peaks of DRX analysis in relation to the standard compound. The new coordination polymers had your catalytic activity tested in hydroboration, type reactions between the allyl potassium trifluoroborate and an aldehyde default, showing satisfactory results for the process of catalysis.

Keywords: Inorganic Chemistry. Heterobimetallic Polymers. Transition Metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Químico alemão Andréas Libavius e o complexo TetraminoCobre II.....	21
Figura 2- Químico Alfred Werner e seu modelo de coordenação.....	23
Figura 3- Diferença estrutural do Complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ de acordo com as teorias de Jorgensen e Werner.....	24
Figura 4- Estudo de isomeria feito por Werner para o complexo $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$. (a) Isômero cis; (b) Isômero trans	25
Figura 5-Localização dos metais de transição externa na tabela periódica.	25
Figura 6- Esquema genérico para polímeros de coordenação 1D, 2D e 3D.	27
Figura 7- Tipos de geometrias comuns dos metais nos polímeros de coordenação.	28
Figura 8- Estrutura MOF-5.	30
Figura 9- Esquema necessário para montagem de uma síntese hidro(solvo)termal 1. Capa de aço inoxidável; 2.meio reacional 3. Reator de Teflon; 4. Tampa do Reator; 5. Aparatos para vedação.....	32
Figura 10- Alguns ligantes usuais na síntese de polímeros de coordenação.....	35
Figura 11-Exemplo de policarboxilato aromático.....	36
Figura 12- Modos de coordenação mais usuais dos policarboxilatos ao metal.....	36
Figura 13-Exemplo genérico de ligantes nitrogenados, da função amida.	37
Figura 14- Alguns modos de coordenação ligantes nitrogenados.....	37
Figura 15- Alguns modos de coordenação ligantes sulfonatos.	38
Figura 16- Estudo da influência do solvente em polímeros de coordenação desenvolvido por Hou e colaboradores	39
Figura 17- Fórmula Estrutural do Ácido Iminodiacético (IDA).....	40
Figura 18- Ambiente de coordenação do ion metálico Cu^{2+} no polímero de coordenação com ligante IDA proposto por Silva e colaboradores	41
Figura 19- Redes cristalinas ortorrômbicas	42
Figura 20- Estrutura do Chelex 100 em diferentes	42
Figura 21- Esquema genérico da síntese proposta por Zhang para obtenção dos polímeros híbridos.....	43
Figura 22- Polímero de coordenação obtido por Silva e colaboradores, entre o ligante IDA e o metal Gd.	43

Figura 23- Substituição do íon zinco por íons cobalto em rede de coordenação, formando a rede heterobimetálica Co/Zn-MOF-4.....	48
Figura 24- Estrutura geral de ácidos borônicos, ésteres e trifluoroboratos alílicos. ..	50
Figura 25- Estrutura Geral dos álcoois Homoalílicos	50
Figura 26- Obtenção do sistema (CuIDA)	61
Figura 27- Obtenção do sistema (Cu/ Mn/IDA- 10%)	62
Figura 28- Obtenção do sistema (Cu/ Mn/IDA- 20%).....	63
Figura 29- Obtenção do sistema (Cu/ Mn/IDA- 30%).....	63
Figura 30- Obtenção do sistema (Cu/ Mn/IDA- 40%)	64
Figura 31- Obtenção do sistema (Cu/ Mn/IDA- 50%).....	64
Figura 32- Obtenção do sistema (Cu/ Ni/IDA- 10%).....	65
Figura 33- Obtenção do sistema (Cu/Ni/IDA- 20%).....	66
Figura 34- Obtenção do sistema (Cu/Ni/IDA- 30%).....	66
Figura 35- Obtenção do sistema (Cu/Ni/IDA- 40%).....	67
Figura 36- Obtenção do sistema (Cu/Ni/IDA- 50%).....	67
Figura 37- Infravermelho em pastilha de KBr do composto $[Cu(IDA)(H_2O)_2]$	71
Figura 38- Difração de Raios X em pó do Cu/IDA obtidos a partir do acetato de cobre (linha preta) e calculados (linha vermelha).....	73
Figura 39- Estrutura do polímero de coordenação CuIDA.....	75
Figura 40- Curva Termogravimétrica em atmosfera de N_2 do composto $[Cu (IDA) (H_2O)_2]$	76
Figura 41- Comparação dos difratogramas obtidos experimentalmente do polímero de coordenação bimetálica Cu/Mn-x% (x = 10% a 50%) em comparação ao padrão.	79
Figura 42- Comparação dos Difratogramas obtidos experimentalmente do polímero de coordenação bimetálica Cu/Ni-x% (x = 10% a 50%) em comparação ao padrão.	80
Figura 43- Comparação dos espectros de infravermelho obtidos experimentalmente do polímero de coordenação bimetálica Cu/Mn-x% (x = 10% a 50%).....	82
Figura 44- Comparação dos espectros de infravermelho obtidos experimentalmente do polímero de coordenação bimetálica Cu/Ni-x% (x = 10% a 50%).	82
Figura 45- Curvas Termogravimétricas em atmosfera de N_2 dos polímeros de coordenação bimetálicos Cu/Mn-x% (x = 10% a 50%).....	87

Figura 46- Curvas Termogravimétricas em atmosfera de N ₂ dos polímeros de coordenação bimetálicos Cu/Ni-x% (x = 10% a 50%).	90
Figura 47- Microscopia eletrônica de varredura dos polímeros de coordenação bimetálica Cu/Mn-x% (x = 10% a 50%).	93
Figura 48- Microscopia eletrônica de varredura dos polímeros de coordenação bimetálica Cu/Ni-x% (x = 10% a 50%).	95
Figura 49- Espectro de RMN de ¹ H do álcool homoalílico 1-(4-nitrofenil)but-3-en-1-ol).	101
Figura 50- Espectro de RMN de ¹³ C do álcool homoalílico 1-(4-Nitrofenil)but-3-en-1-ol)	102

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1- Esquema Geral das reações de alilação usando compostos de boro...	49
Esquema 2- Condições reacionais para a adição do alil-trifluoroborato descrita por Batey.	51
Esquema 3- Reação de alilação usando um sal de transferência de fase.	51
Esquema 4- Alilação de cetonas.	52
Esquema 5- Alilação descrita por Kondo.....	53
Esquema 6- Alilação do aliltrifluoroborato de potássio usando reagentes de paládio.	53
Esquema 7- Utilização de UV nas reações de alilação.	54
Esquema 8- Alilação de álcoois primários utilizando organoboro e organoestanhos.	54
Esquema 9- Alilação de nitrilas descrita por Batey.	55
Esquema 10- Alilação de anidridos de ácidos descrita por Batey.	55
Esquema 11- Alilação de aldeídos usando MOF's de európio.	56
Esquema 12- Alilação de aldeídos usando Amberlyst A-15 descrita por Couto.....	56
Esquema 13- Alilação de aldeídos usando Crown 18-C-6.	57
Esquema 14- Alilação de aldeídos através de micro-ondas.....	57
Esquema 15- Esquema geral de alilação do p-nitrobenzaldeído utilizando catalisador heterobimetálico	98
Esquema 16- Alilação utilizando catalisador heterobimetálico de Cu:Mn em diferentes proporções estequiométricas.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Lista de Reagentes utilizados.....	60
Tabela 2- Análise elementar da rede de coordenação [Cu(IDA)(H ₂ O) ₂].....	70
Tabela 3- Parâmetros de Rede do composto Cu/IDA	74
Tabela 4- Resultados gerais das redes heterobimetálicas.....	77
Tabela 5- Comparação da Análise Elementar dos novos polímeros heterobimetálicos [Cu _{1-x} Mn _x (IDA)(H ₂ O) ₂] e [Cu _{1-x} Ni _x (IDA)(H ₂ O) ₂] com o padrão [Cu(IDA)(H ₂ O) ₂].	96
Tabela 6- Resultados experimentais dos testes de catálise para definição de padrão reacional.....	98
Tabela 7- Resultados das reações de alilação com catalisador heterobimetálico de Cu:Mn:IDA.....	103

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AE	Análise Elementar
CCD	Cromatografia em camada delgada
<i>d</i>	Dupleto
<i>dd</i>	Dupleto de Dupleto
<i>ddd</i>	Duplo Dupleto de Dupleto
DRX	Difração de Raios X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho
IDA	Ácido Iminodiacético
<i>m</i>	Multiplete
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOF	Metal organic Framework
RMN ¹³C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN ¹H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
<i>s</i>	Simpleto
<i>sl</i>	Simpleto largo
<i>t</i>	Triplete
TBAI	Iodeto de tetrabutilamônio
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TsOH	Ácido <i>p</i> -toluenosulfônico
Yb(OTf₃)	Trifluorometanosulfonato de itérbio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1	A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO.....	21
2.2	POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO.....	25
2.3	SÍNTESE DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO.....	31
2.4	INFLUENCIA DE METAIS E LIGANTES NA ESTRUTURA DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO.....	34
2.5	ÁCIDO IMINODIACÉTICO.....	39
2.6	CATÁLISE.....	44
2.7	SISTEMAS HETEROBIMETÁLICOS.....	46
2.8	A UTILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE BORO NAS REAÇÕES DE ALILAÇÃO.....	48
3	OBJETIVOS.....	59
3.1	OBJETIVOS GERAIS.....	59
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	59
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
4.1	ETAPA I: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO HETEROBIMETÁLICOS.....	60
4.1.1	Materiais.....	60
4.1.2	Metodologia.....	61
4.1.2.1	Síntese da MOF $[Cu(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/IDA).....	61
4.1.2.2	Síntese das MOF's $[Cu_{1-x}Mn_x(IDA)(H_2O)_2]_n$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4,$ $0,5$).....	62
4.1.2.2.1	$[Cu_{0,9}Mn_{0,1}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Mn-10%):.....	62
4.1.2.2.2	$[Cu_{0,8}Mn_{0,2}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Mn-20%):.....	62
4.1.2.2.3	$[Cu_{0,7}Mn_{0,3}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Mn-30%):.....	63
4.1.2.2.4	$[Cu_{0,6}Mn_{0,4}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Mn-40%):.....	63
4.1.2.2.5	$[Cu_{0,5}Mn_{0,5}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Mn-50%):.....	64
4.1.2.3	Síntese das MOF's $[Cu_{1-x}Ni_x(IDA)(H_2O)_2]_n$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4,$ $0,5$).....	64

4.1.2.3.1	$[Cu_{0.9}Ni_{0.1}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Ni-10%):	65
4.1.2.3.2	$[Cu_{0.8}Ni_{0.2}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Ni-20%):	65
4.1.2.3.3	$[Cu_{0.7}Ni_{0.3}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Ni-30%):	66
4.1.2.3.4	$[Cu_{0.6}Ni_{0.4}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Ni-40%):	66
4.1.2.3.5	$[Cu_{0.5}Ni_{0.5}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Ni-50%):	67
4.1.3	Reações de Alilação Catalisadas Utilizando os Polímeros $[Cu_{1-x}Mn_x(Ida)(H_2O)_2]_N$ e $[Cu_{1-x}Ni_x(Ida)(H_2O)_2]_N$	67
5	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	68
5.1	ANÁLISE ELEMENTAR (AI)	68
5.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)	68
5.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	68
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	69
5.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PÓ (DRX)	69
5.6	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	69
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
6.1	RESULTADOS EXPERIMENTAIS SISTEMA PADRÃO CU/IDA (1:1 MOL)	70
6.2	CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA CU/IDA (1:1 MOL)	70
6.2.1	Composição Química: Análise Elementar (Ae)	70
6.2.2	Infravermelho (Iv)	71
6.2.3	Difratograma de Raios X de Pó (Drx)	73
6.2.4	Análise Termogravimétrica (Tga)	75
6.3	SISTEMAS HETEROBIMETÁLICOS	76
6.3.1	Sistemas do Tipo $[Cu_{1-x}M_x (IDA) (H_2O)_2]_N$ (M= Mn ou Ni / X = 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50).	78
6.3.1	Difração de Raios X	78
6.3.2	Espectroscopia no Infravermelho	81
6.3.3	Análise Termogravimétrica (Tga)	84
6.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	92
6.3.5	Análise Elementar (Ae)	95

6.4	TESTE DE CATÁLISE DOS POLÍMEROS HETEROBIMETÁLICOS	97
6.4.1	Estudo dos Parâmetros Reacionais	97
6.4.2	Testes de Catálise com os Polímeros Metálicos Bifuncionalizados	
	[Cu _{1-x} Mn _x (IDA) (H ₂ O) ₂] _N (X = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5).....	99
7	CONCLUSÃO.....	105
8	PERSPECTIVAS	106
	REFERÊNCIAS.....	107

1 INTRODUÇÃO

O ácido iminodiacético (IDA) e seus compostos são empregados em diversas áreas do conhecimento (OCHOA, 1993; GAO, 2007; ZHANG, 2012). Na química de coordenação, ele é um ligante versátil e amplamente explorado, graças a seus grupos funcionais amina e ácido carboxílico. Quando ligado a centros metálicos formando complexos de coordenação podem ser empregados em diferentes áreas, como, magnetismo, sensores, filmes finos, entre outras (SILVA, 2014; DOMINGOS, 2016; KITAGAWA, 2013; CIOLO, 1981; SOUZA, 2005; VRIES, 2012), sendo a sua maior aplicabilidade relacionada à área de catálise em diversas reações orgânicas, como a reação de Heck, processos oxidativos e processos de clivagens (GERASKO, 2008; THUÉRY, 2009; KASUGA, 2009; THUÉRY, 2011).

Na literatura, a formação de complexos com um único centro metálico (metal de transição) ligado a um ligante é bastante descrita e estudada, incluindo o estudo da interferência dos parâmetros reacionais (pH, contra-íon, temperatura) ao meio (NI, 2009; SILVA, 2014). No entanto, poucas estruturas poliméricas contendo um ou dois tipos de íon metálicos diferentes (íon de metal de transição) ligados a um ligante orgânico são relatadas. Com esta perspectiva, exploramos a influência da adição de diferentes íons metálicos na formação de sistemas do tipo $Cu^{2+} : M^{2+} : IDA$ (M= Mn ou Ni).

O tipo de reação escolhido para obtenção dos compostos de coordenação foi à cristalização a temperatura e pressão ambiente, um método bastante usual para o preparo desse tipo de material (THUÉRY, 2009), por ser uma metodologia simples e eficiente, que garante a formação de cristais bem definidos.

Por outro lado, a busca por metodologias eficientes para formação de ligações carbono-carbono, em reações de alilação, ainda é uma busca constante. Um dos principais problemas relacionados a este tipo de síntese é que em geral são feitas com auxílio de catalisadores metálicos, o que aumenta o custo da reação, por necessitarem de atmosfera inerte, e/ou com a utilização de aquecimento e solventes poluentes. A utilização de complexos de coordenação

como catalisadores em reações orgânicas pode ser encontrada dentro da literatura (GERASKO, 2008; THUÉRY, 2009; KASUGA, 2009; THUÉRY, 2011), incluindo em reações de alilação (FREITAS, 2013), embora a utilização desses compostos já tenha sido descrita todas elas relatam a utilização de redes de coordenação formadas por um único centro metálico. Não existem trabalhos na literatura que tratem sobre a utilização de polímeros heterobimetálicos para catálise em reações de alilação.

Tendo em vista a necessidade de desenvolver novos catalisadores que tornem a formação de álcoois homoalílicos um processo mais rápido, de menor custo e que possa ser realizado com a utilização de uma baixa quantidade de solventes orgânicos foram realizados testes de atividade catalítica nos novos sistemas heterobimetálicos obtidos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

Compostos de coordenação são compostos formados por metais de transição interna e externa, estudados por uma subárea da química inorgânica chamada de Química de Coordenação. Os elementos conhecidos como metais de transição externa e interna podem originar íons ou compostos químicos onde o metal apresenta um número de ligações que é excedente a sua valência “normal”, prevista na Teoria de Valência (FARIAS, 2009). Historicamente a primeira molécula dos compostos de coordenação a ser isolada foi o íon complexo tetraminocobre (II), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, cuja descoberta foi reportada ao químico alemão Andréas Libavius (**Figura 1**) em 1597 (FARIAS, 2009). O termo “COMPLEXO” foi usado em denominação a esses materiais, em virtude da pouca compreensão que existia na época a cerca da formação e composição desses compostos.

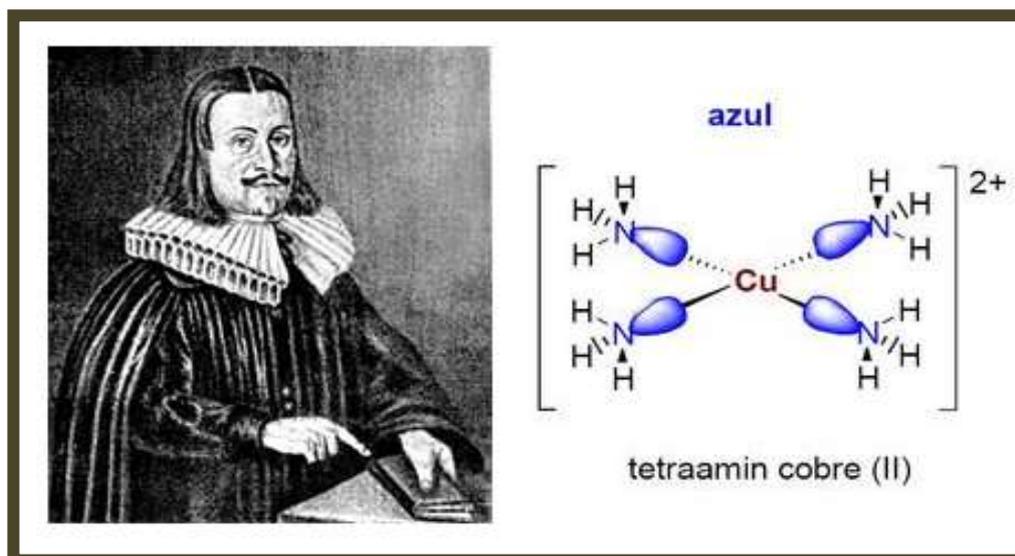


Figura 1- Químico alemão Andréas Libavius e o complexo TetraminoCobre II¹

¹

Retirado de: http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/chem1/history_libau.html

/

<http://expbasquimica-g1-zb-09-10.wikispaces.com/Colorimetr%C3%ADa>, no dia 08/09/2017.

Embora a descoberta desses compostos seja antiga, e associada ao químico Andréas Libavius, o primeiro ensaio científico correspondente à síntese de um composto de coordenação só foi descrito por Heinrich Diesbach, em 1704, onde ele sintetizou o corante inorgânico conhecido como Azul da Prússia (FARIAS, 2009), $\text{KCN.Fe (CN)}_2.\text{Fe (CN)}_3$

Muitos complexos passaram ser sintetizados no século que seguiu, porém a descrição teórica que viesse a explicar como as ligações químicas nesses compostos eram formadas, bem como sua estrutura e propriedades não havia evoluído (FARIAS, 2009).

Só por volta de 1798 com os estudos de Tassaert, na síntese de aminas de cobalto, que os avanços iniciais para a descrição da estrutura dos compostos de coordenação começaram a caminhar (BASOLO, 1976). Uma tentativa em explicar estes compostos pode ser atribuída a “Teoria das Cadeias” de Blomstrand e Joergensen. Segundo o modelo de estrutura proposto por Blomstrand (1869) e Joergensen (1886) separadamente, o composto $\text{Co (NH}_3)_6\text{Cl}_2$, por exemplo, poderia ser descrito como $\text{Co (-NH}_3\text{-NH}_3\text{-NH}_3\text{-Cl)}_2$. Porém foi com os estudos de Werner (**Figura 2**) que uma base sólida fundamental para avanços posteriores na química de coordenação foi estabelecida (KAUFFMAN, 1959; BASOLO, 1976; FARIAS, 2001; FARIAS, 2009; CONSTABLE, 2013).

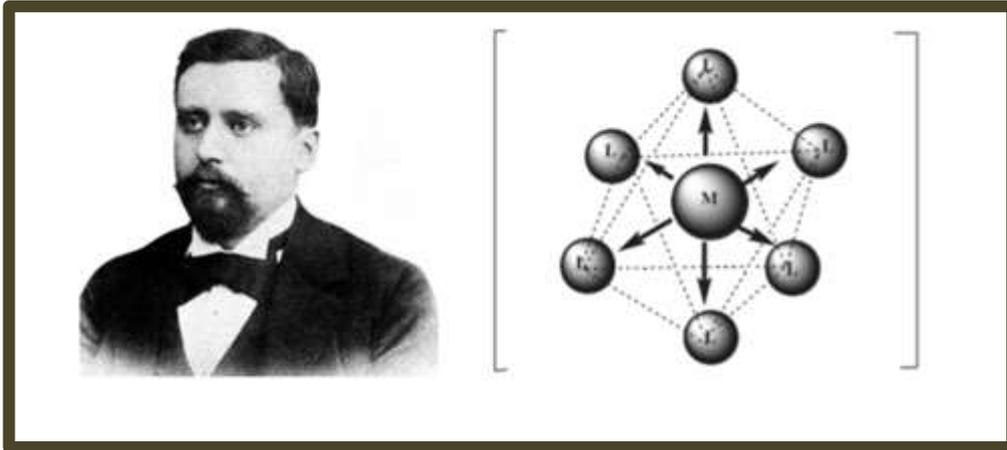


Figura 2- Químico Alfred Werner e seu modelo de coordenação (TOMA, 2014).

Embora tenham trabalhado na concepção de uma teoria para explicar a ligação de uma mesma classe de compostos, as ideias de Werner e Jorgensen eram bastante distintas.

Jorgensen descrevia os compostos de coordenação formados por ligações químicas em cadeia, o que assemelharia estes aos compostos orgânicos, onde partindo do átomo central metálico, as espécies químicas não ligadas diretamente a este metal estariam disponíveis para sofrer novas reações químicas (KAUFFMAN, 1959; FARIAS, 2001). Já segundo as ideias de Werner, os compostos de coordenação eram constituídos de um átomo central metálico, que estaria rodeado por espécies ligadas direta ou indiretamente ao mesmo. Este íon central atrairia os ligantes ao seu redor, orientando assim a formação de uma esfera de coordenação, de geometria bem definida (KAUFFMAN, 1968; KAUFFMAN, 1976). A diferença entre as duas propostas pode ser observada abaixo na **Figura 3**.

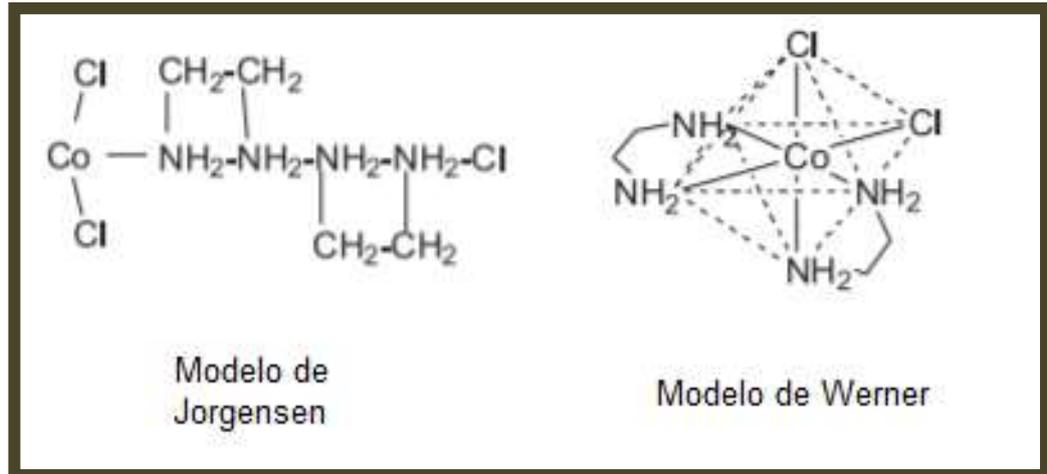


Figura 3- Diferença estrutural do Complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ de acordo com as teorias de Jorgensen e Werner. (TOMA, 2014).

Werner foi muito além dos conceitos de ligações químicas, ele explorou a parte de estereoquímica e isomeria (Figura 4), o que deixou sua teoria em superioridade a teoria das cadeias desenvolvida por Jorgensen, (KAUFFMAN, 1959; FARIAS, 2001) levando a química inorgânica ao um novo modo de pensar. A teoria proposta por Alfred Werner fez com que, em 1913, ele fosse laureado com o Prêmio Nobel ligado a química inorgânica e foi determinante para os conhecimentos atuais a cerca de estrutura, estereoquímica e reatividade dos complexos, bem como para o desenvolvimento das teorias de ligação química nesses compostos, elevando a Química de Coordenação a um patamar de destaque dentro da ciência em geral (FARIAS, 2009).

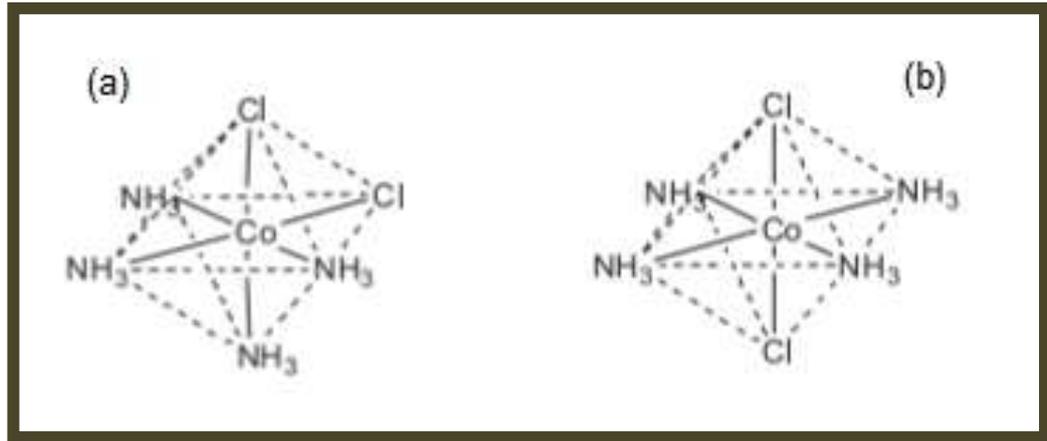


Figura 4- Estudo de isomeria feito por Werner para o complexo $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. (a) Isômero cis; (b) Isômero trans (TOMA, 2014).

2.2 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Metais de transição externa (bloco *d*) (**Figura 5**) ou interna (bloco *f*) apresentam uma característica diferenciada em relação aos demais metais da tabela periódica. Podem formar espécies onde o átomo central metálico, em sua forma iônica ou neutra, está em um ambiente rodeado por outras espécies comumente chamadas de ligantes que podem ser íons, átomos ou moléculas orgânicas, ligadas a este metal central por ligações do tipo coordenadas (BASOLO, 1976; FARIAS, 2009).

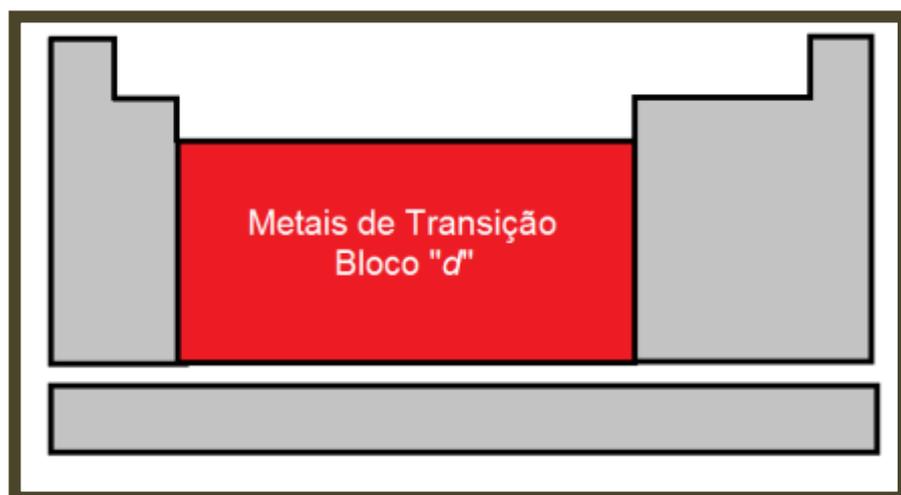


Figura 5- Localização dos metais de transição externa na tabela periódica.

Compostos porosos atraem a atenção da comunidade científica desde muito tempo. A multifuncionalidade de materiais ditos porosos é o fator que desperta atenção para essa classe, visto que materiais deste tipo podem ser empregados para diversas funções como retirada de poluentes ambientais, síntese de novos materiais e drogas quirais, catálise heterogênea, etc (KAUFFMAN, 1968). Desde sua descoberta no século XVIII (BASSOLO, 1976) esses materiais evoluíram significativamente em suas principais propriedades físico-químicas, bem como na diversidade de estrutura e composição (KAUFFMAN, 1968, GREENWOOD, 1997; JONES, 2002; ATIKINS, 2003).

Zeólitas, materiais porosos utilizados por muitas décadas como catalisadores e como meio de obtenção de alumino silicatos foram um dos principais representantes da classe dos sólidos porosos (CARO, 2000; VALDÉS, 2006). Foi a partir da década de 90 que os sólidos porosos cristalinos formados por centros metálicos ganharam destaque através de trabalhos publicados por Robson e Yaghi (ROBSON, 1990; HOSKINS, 1989; YAGHI, 1995; RICHARDSON, 1995), em seus trabalhos Robson e Yaghi separadamente mostraram que os materiais formados por centros metálicos ligados a moléculas orgânicas eram mais versáteis e funcionais que os materiais tradicionais usado na época, como as zeólitas (FEREY, 2008) ganhassem bastante destaque dentro da comunidade científica. A classe de compostos chamada polímeros de coordenação se assemelham as zeólitas por serem compostas por uma célula unitária que se repete, e que foi formada através da união das duas sub-redes, formando uma estrutura tridimensional que confere porosidade e cristalinidade ao material.

Pode-se definir polímeros de coordenação de uma forma bem geral como centros metálicos ligados a estruturas orgânicas variadas que se repetem continuamente em uma (1D), duas (2D) ou três dimensões (3D) através de ligações coordenadas (**Figura 6**).

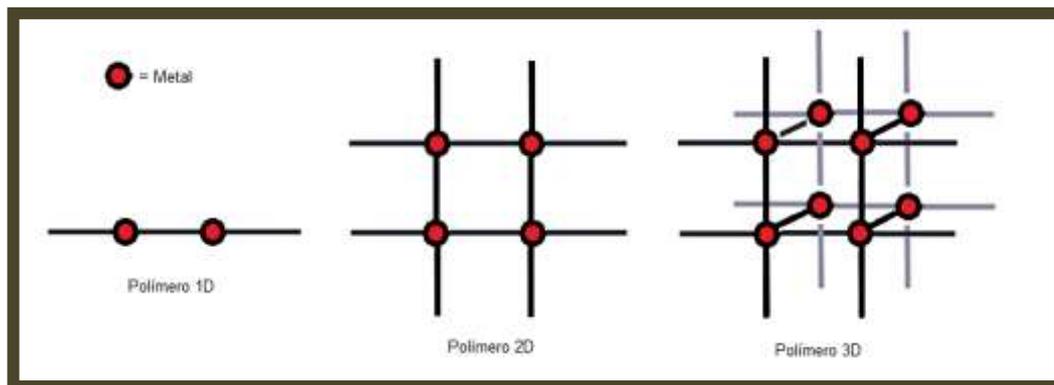


Figura 6- Esquema genérico para polímeros de coordenação 1D, 2D e 3D.

Além da ligação coordenada entre o ligante e o metal, este pode também estar coordenado com outras espécies, tais como CO_2 , H_2O , Cl , CN , etc (RAMOS, 2014). Os polímeros de coordenação são compostos que tem emergido dentro da química de coordenação por possuir diversas aplicações (LI, 2009; HU, 2015; KRENO, 2012; ZHANG, 2015). Sendo a mais usual à formação de estruturas porosas em materiais para aplicação em catálise (FUJITA, 1994; FARRUSSENG, 2009; XIONG, 2011; CORMA, 2010). Os chamados polímeros de coordenação apresentam algumas outras características importantes, como, a possibilidade de se obter diferentes geometrias (**Figura 7**) e números de coordenação formando compostos que apresentam uma estrutura bem definida.

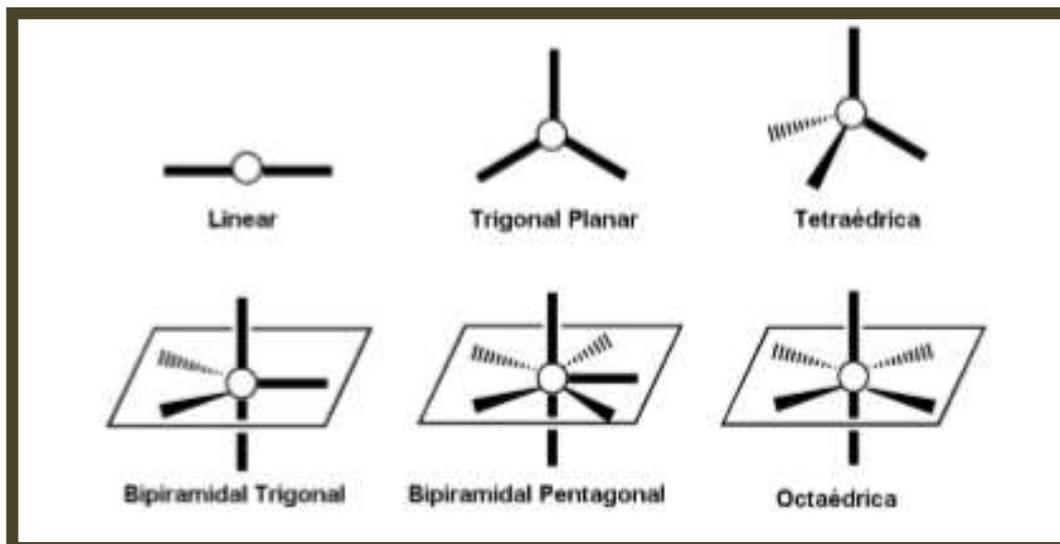


Figura 7- Tipos de geometrias comuns dos metais nos polímeros de coordenação (TOMA, 2014).

A introdução do conceito de estruturas cristalinas orgânicas feita em 1954 por Wells (WELLS, 1954; RAMOS, 2014) onde ele dizia que os íons metálicos, agiriam como nós, ligados entre si através de um espaçador, foi a primeira vez que a ideia de polímeros de coordenação foi “mencionada” na história. Já em 1959 Kinoshita e colaboradores (KINOSHITA, 1959; RAMOS, 2014), descreveram a estrutura do composto de cobre com a adiponitrila e ânions nitrato. Porém só por volta da década de 90 que a utilização dos polímeros de coordenação para utilização em catálise foi mencionada nos trabalhos de Hoskins e Robson (HOSKINS, 1990). Na mesma época outros trabalhos foram publicados, sendo a primeira utilização de polímeros de coordenação na área de catalise, atuando na aceleração de reações de cianossililação de aldeídos reportada por Fujita e colaboradores (FUJITA, 1994) em 1994.

Os diferentes materiais obtidos na área de polímeros de coordenação fizeram com que começassem a existir divergências na nomenclatura destes compostos por parte da comunidade científica. O surgimento das chamadas redes metalorgânicas, (Metal Organic Frameworks – MOF's) foi o principal motivo para a confusão em relação ao nome dos polímeros de coordenação

(TRANCHEMONTAGNE, 2008) levando a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) em 2009 a iniciar a produção de orientações em relação à nomenclatura para estes materiais. O projeto que tem como título “Coordination polymers and metal organic frameworks: terminology and nomenclature guidelines” (BATTEN, 2011), serve para dar orientações gerais a cerca dos polímeros de coordenação e para criar uma nomenclatura que seja aceita e padronizada por pesquisadores das mais diversas áreas. O termo “metal-organic framework” só foi reportado na literatura em 1995 nos trabalhos desenvolvidos por Yaghi (YAGHI, 1995). Até essa época não havia estudos referente à porosidade dos polímeros de coordenação. Historicamente um grande passo nos estudos dos polímeros de coordenação se deu quando os estudos foram voltados para se desenvolver materiais de porosidade permanente e que fossem estáveis termicamente e quimicamente (FARRUSSENG, 2009). A síntese de uma MOF 3-D realizada por Li e colaboradores (LI, 1999) é considerada um marco revolucionário no que se conhecia sobre o estudo destes materiais. Foi a primeira vez que foi sintetizado um polímero de coordenação de alta porosidade e estabilidade. A MOF sintetizada por Li era do tipo $[Zn_4O(bdc)_3]$, e ficou conhecida como MOF-5.

Alguns conceitos mais fundamentais em relação aos chamados compostos de coordenação formados por metais de transição devem ser apresentados. As moléculas ligantes mais próximas ao metal formam o que se chama de primeira esfera de coordenação, também conhecida por esfera de coordenação interna. O número de ligações formadas entre o metal e o ligante, vai definir o que se conhece por número de coordenação, ou valência secundária. Qualquer espécie externa a primeira esfera de coordenação, forma a segunda esfera de coordenação, em geral são contra íons que compõem essa esfera de coordenação (COMPANION, 1964).

Em um polímero de coordenação, diversas ligações podem ser estabelecidas, como, ligações de hidrogênio, van der Waals, ligações iônicas, e ligações de coordenação metal-metal e metal-ligante. O processo de formação do polímero está relacionado a ligações de do tipo metal-ligante, esta ligação pode ser explicada através da doação de um par de elétrons do ligante para o íon metálico e na atração eletrostática que existe graças à diferença de eletronegatividade

existente entre o metal e o composto orgânico. A construção de um polímero de coordenação pode ser comparada a um jogo de construção, graças à possibilidade de controlar o tamanho e a forma dos poros, bem como modificar e funcionalizar os ligantes orgânicos. Para que haja essa possibilidade uma série de fatores deve ser controlada criteriosamente, como por exemplo, a escolha do ligante, solvente reacional metal a formar a rede de coordenação (MILLWARD, 2005).

Um dos polímeros de coordenação mais conhecidos é chamado de MOF-5 (**Figura 8**), e foi proposta em 1999, por Yaghi e colaboradores (LI, 1999). Este material revolucionou o que se conhecia em relação à síntese e designe de redes de coordenação sólidas. A MOF-5 material constituído por ácido 1,4-bezenodicarboxílico (1,4-BDC) conectado a tetraedros de ZnO_4 foi uma das pioneiras na utilização de ligantes aromáticos funcionalizados, com potencial aplicação em catálise.

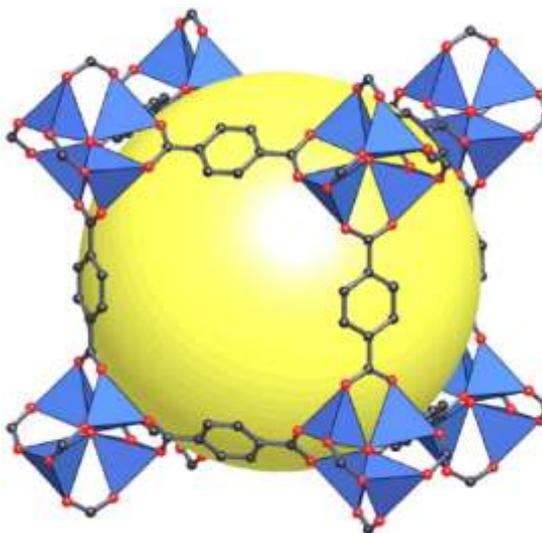


Figura 8- Estrutura MOF-5 (SUN, 2015).

A obtenção de polímeros de coordenação utilizando metais do bloco *d* e *f* é uma prática bastante difundida e comentada na literatura para as mais diversas aplicações, processos de síntese e caracterização. Tendo sua utilização evoluído

com o advento da tecnologia para as áreas como a biotecnologia, física dos materiais magnéticos, fotônica, pigmentos inorgânicos, farmacologia, entre outras áreas (KAUFFMAN, 1959; BASOLO, 1976; FARIAS, 2001). A chamada Teoria do Campo Cristalino diz que as principais características dos polímeros de coordenação formados por elementos de transição poderiam ser explicadas, de acordo com as interações existente entre o íon metálico e o ligante orgânico (FARIAS, 2009).

Já a obtenção de polímeros formados por dois centros metálicos, os chamado heterobimetálicos são compostos ainda pouco explorados, tanto ao tratar da obtenção e caracterização, quanto a suas aplicabilidades principalmente na área de catálise com transferência de fases, o que despertou o interesse no desenvolvimento do trabalho apresentado.

2.3 SÍNTESE DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Quando se fala em polímeros de coordenação, sua obtenção e características estruturais existem uma ampla variedade de compostos que podem ser obtidos simplesmente com pequenas modificações na metodologia sintética para obtenção do alvo molecular (LI, 2014). A escolha do solvente, pH, temperatura, estequiometria de reação, e principalmente íon metálico e ligante orgânico, são determinantes na estrutura final do polímero (HU, 2015; HAO, 2015). Polímeros de coordenação contendo um centro metálico, e com ligantes não mistos, como dito anteriormente é uma área já bem explorada na literatura, tanto em relação à estrutura como e relação a, o que viabiliza a realização das mesmas com uma possibilidade de se predizer a geometria do polímero que se pretende sintetizar de acordo com o parâmetro sintético variado (DU, 2013; HU, 2015).

A síntese dos polímeros de coordenação se dá a partir de ligantes multifuncionalizados com grupos nucleofílicos e cátions metálicos. Diversos procedimentos são descritos na literatura para obtenção destes compostos, sendo esta uma área bem explorada, ao contrário do mecanismo de formação e crescimento dos cristais. Como já mencionado diversos métodos são descritos na literatura como: ultrassom, reações livres de solvente, eletroquímica, sol-gel, difusão

em fase gasosa e líquida, hidrotermal assistida por micro-ondas e bem como ionotermal, ou seja, usando líquidos iônicos como solventes, entre outras (MUELLER, 2006; LONG, 2010).

O método mais utilizado é, sem dúvida, a síntese hidrotermal (meio aquoso) e solvotermal (outros solventes) (**Figura 9**). Reações hidrotermais e solvotermiais podem ser definidas como processos onde as reações químicas são obtidas em sistema fechado e a uma temperatura superior ao ponto de ebulição do solvente utilizado. Usualmente, estes métodos (hidro(solvo)térmicos) dão-se a temperaturas entre 120 °C e 260 °C e a sendo a pressão do sistema autogerada. Esta síntese foi idealizada para “imitar” as condições de síntese geotérmicas dos minerais (ZUBIETA, 2003).

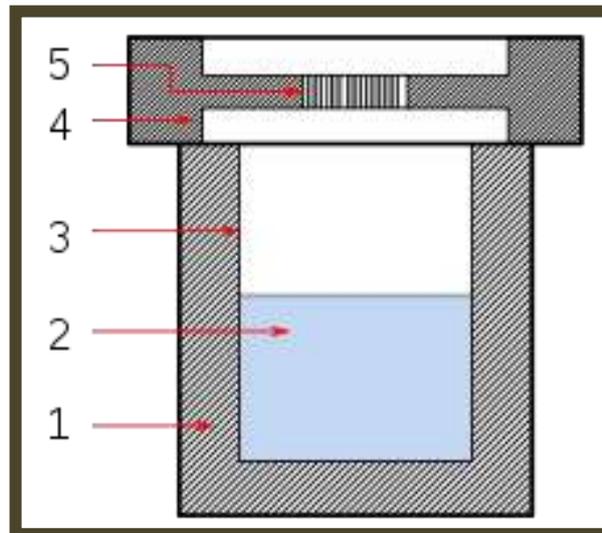


Figura 9- Esquema necessário para montagem de uma síntese hidro(solvo)termais 1. Capa de aço inoxidável; 2.meio reacional 3. Reator de Teflon; 4. Tampa do Reator; 5. Aparatos para vedação.²

Sínteses hidro(solvo)térmicas embora sejam de montagem experimental simples são consideradas processos de grande complexidade em termos de combinação dos parâmetros químicos, como, tipos de precursores, natureza do

² Retirado de: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAACbMAF/estrutura-dos-solidos-cristalinos>, no dia 12/11/20170.

solvente, pH, etc. E termodinâmicos, como, temperatura e tempo de reação (DEMAZEAU, 2010). Desta forma, entender a influência individual que cada parâmetro tem na obtenção da estrutura final, se mostra um desafio para a química dos compostos de coordenação (LONG, 2010; DESMAERETS, 2011). Em sínteses como as hidrotermais as propriedades do solvente são modificadas de modo a facilitar a solubilização dos precursores e favorecendo assim às etapas de crescimento do cristal (ZUBIETA, 2003), induzindo assim à formação de estruturas que à temperatura ambiente não poderiam ser cristalizadas.

Outro procedimento bastante empregado na síntese de polímeros de coordenação é a síntese adotada para realização do trabalho descrito, que consistem na obtenção de cristais à temperatura ambiente, onde os reagentes de partida são solubilizados, e o sistema é deixado para a cristalização à temperatura e pressão ambiente. O processo se dá através da evaporação lenta do solvente, conseqüentemente precipitando o produto na forma de cristais. Sendo o tempo reacional dependente da natureza química do solvente. Por se tratar de um processo lento e que ocorre sob condições ambiente os reagentes possuem uma maior interação, tendo mais tempo para estabelecer ligações químicas e formar as interações intermoleculares tendendo a formação do produto termodinâmico, ou seja, a estrutura de menor energia. É um método baseado na saturação da solução, que mesmo demonstrando ser simples, por não necessitar de manipulações e instrumentações complexas, requer atenção em relação à solubilidade dos reagentes/volatilidade do solvente. Uma grande dificuldade atrelada ao método é em questão a reprodutibilidade do método, pois existe uma variação de pressão e temperatura de acordo com o ambiente e localidade que a síntese está sendo realizada. A cristalização é um método experimental frequentemente adotado para obtenção de redes de coordenação (Ni, 2009), bem como usado de modo comparativo ao método hidrotérmico (TRANCHEMONTAGNE, 2008).

2.4 INFLUENCIA DE METAIS E LIGANTES NA ESTRUTURA DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

A grande variação dos polímeros de coordenação que levaram as divergências em relação aos nomes começaram com a obtenção das MOF's que por definição são polímeros com cavidade em sua estrutura contendo “vazios” em potencial, que podem ser obtidos com a variação as condições reacionais, tais como, temperatura e pressão. MOF's são sub-conjuntos contidos dentro da classe dos polímeros de coordenação (MEHLANA, 2015; LI, 2016). Para a obtenção de polímeros de coordenação de diferentes subclasses faz necessário à escolha do metal e dos ligantes que formarão a esfera de coordenação, dentro desta escolha alguns parâmetros e/ou moléculas possuem escolhas preferenciais por possibilitarem a obtenção de estruturas diferenciadas e com funcionalidades interessantes.

Dentro da classe dos metais, existe uma grande variedade que podem ser escolhidos para atuar como centro metálico em um polímero de coordenação, sendo os mais usuais os metais de transição externa e os metais do grupo dos lantanídeos, sendo estes últimos uma escolha boa para a obtenção de MOF's, a serem empregadas em catálise heterogênea, o que pode ser justificado por os íons lantanídeos conterem uma esfera de coordenação que permitem a formação de vários tipos de estruturas (HU, 2015). A escolha do íon metálico influencia diretamente na geometria da rede, e a escolha do ligante também precisa estar relacionada ao metal escolhido, visto que é necessário ligante consiga interagir com o metal tornando para que haja a coordenação. Como mencionado acima, a escolha do metal influencia também nas possíveis aplicações do composto final (HAO, 2015; FENG, 2015). Para obtenção dos novos polímeros estudados nesse trabalho, utilizaram-se os metais Cu^{2+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , em redes de coordenação do tipo 3D, onde dois metais distintos ocupavam o mesmo tipo de sítio.

O ligante orgânico em um polímero de coordenação (**Figura 10**) representa os espaçadores que estarão conectados aos centros metálicos, e sua escolha deve ser feita de maneira que se leve em consideração a seletividade da molécula

orgânica e que ele combine com o tamanho do metal para que haja a formação do polímero de coordenação, maior controle na síntese e potenciais aplicabilidades dos polímeros obtidos (LI, 2016). Uma vasta gama de ligantes existe e pode ser usada para obtenção de diversos polímeros de coordenação.

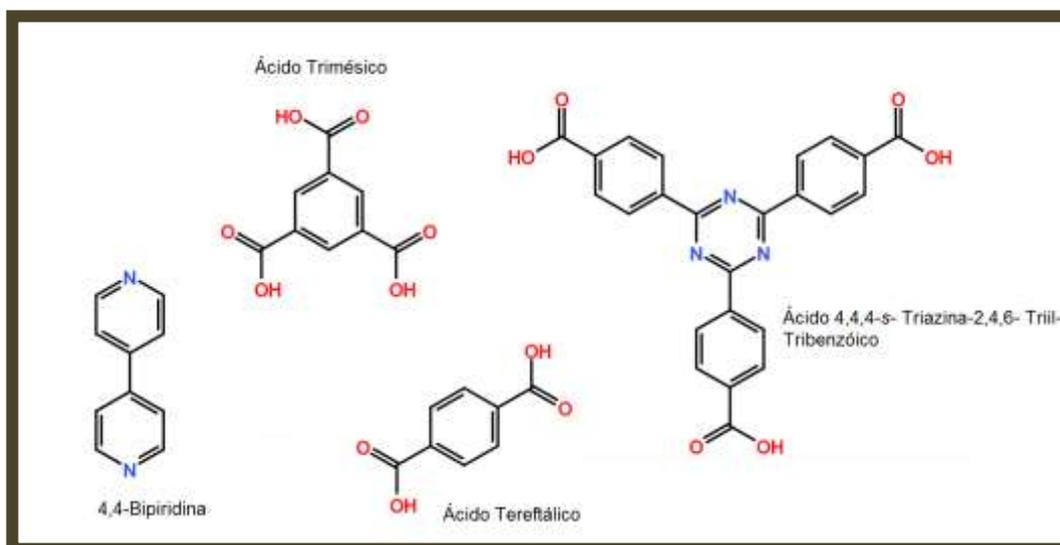


Figura 10- Alguns ligantes usuais na síntese de polímeros de coordenação (RAMOS, 2014).

Ligantes carboxilados são muito usuais dentro da área dos compostos de coordenação. Dentre eles, podem-se destacar os policarboxilatos aromáticos (**figura 11**) que são compostos constituídos por dois ou mais grupos carboxila ao longo da cadeia, ligados por um esqueleto de um ou vários anéis aromáticos. A presença desses grupos permite uma variedade grande nos modos de coordenação, favorecendo a diversidade estrutural das redes.

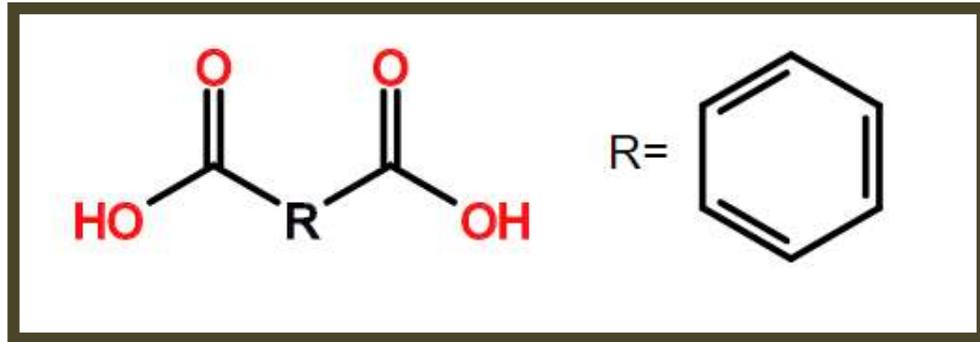


Figura 11- Exemplo de policarboxilato aromático.

Os policarboxilatos são bastante utilizados por serem ligantes rígidos e que permite a formação de polímeros com grande interação entre o metal e os átomos de oxigênio do grupo carboxila. Os ligantes que contém mais de um grupo carboxila podem estabelecer além de ligações coordenadas. Esta classe de ligantes pode estabelecer ligações do tipo quelato e coordenadas em ponte (TRANCHEMONTAGNE, 2008; HU, 2015). Possuem outra vantagem quando se pensa em modificação estrutural, pois, após o sólido poroso ser formado, ainda é possível funcionalizar o anel através de síntese orgânica.

Os ligantes carboxilados podem se ligar ao íon metálico por diversos tipos de ligações o que, conseqüentemente, faz com que estes ligantes ofereçam diferentes modos (MEHLANA, 2015), abaixo (**Figura 12**) é apresentado os dois modos de coordenação mais usuais dos policarboxilatos ao metal.

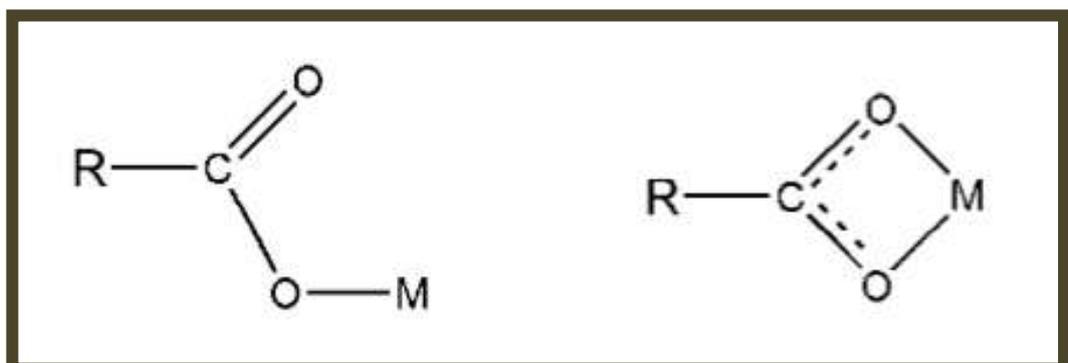


Figura 12- Modos de coordenação mais usuais dos policarboxilatos ao metal (ALMEIDA, 2013).

Outra classe de ligantes bastante difundida e utilizada na área da química de coordenação, mais uma vez por possibilitar diferentes formas de ligação com o íon metálico, são os ligantes nitrogenados (**Figura 13**). Em sua forma mais usual este ligante vem com o grupo amino acoplado ao um grupo carboxilato, fornecendo a função amida à molécula orgânica.

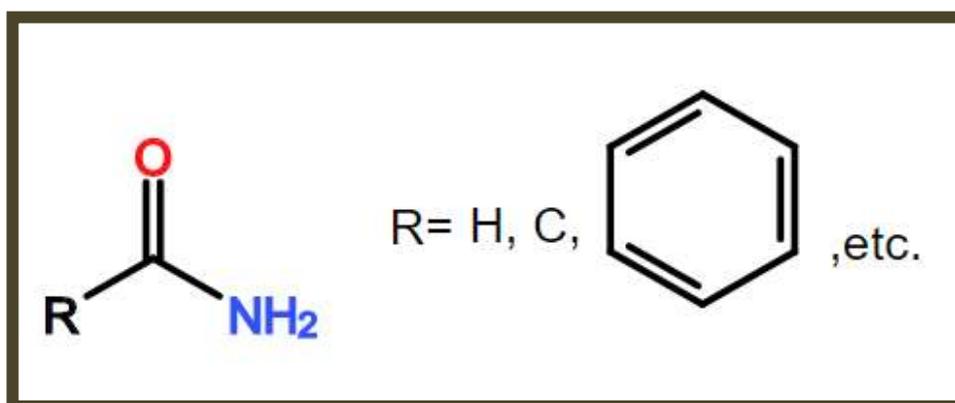


Figura 13- Exemplo genérico de ligantes nitrogenados, da função amida.

O grupamento amida dos ligantes atua de forma versátil por ter um comportamento anfótero, podendo estabelecer ligações de hidrogênio tanto no grupo amino, funcionando como um ácido de Brönsted, como no grupo carboxila do ácido, atuando como um doador de pares de elétrons, ou seja, uma base de Lewis (ATIKINS, 2003). Na **figura 14** pode-se observar alguns modos de coordenação comuns a ligantes nitrogenados.

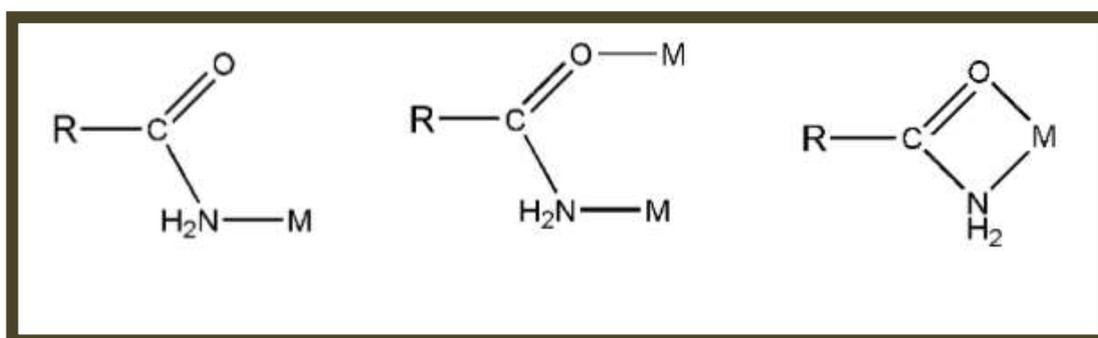


Figura 14- Alguns modos de coordenação ligantes nitrogenados (ALMEIDA, 2013).

Uma classe bem menos explorada em relação aos carboxilatos e nitrogenados são os ligantes sulfonatos. Estes ligantes são extremamente interessantes para formação dos polímeros de coordenação, podendo apresentar diferentes modos de coordenação entre o metal e o ligante (Figura 15) que podem levar a formação de compostos com diferentes funcionalidades, tamanhos e cristalização (CHEN, 2002; SAKATA, 2013).

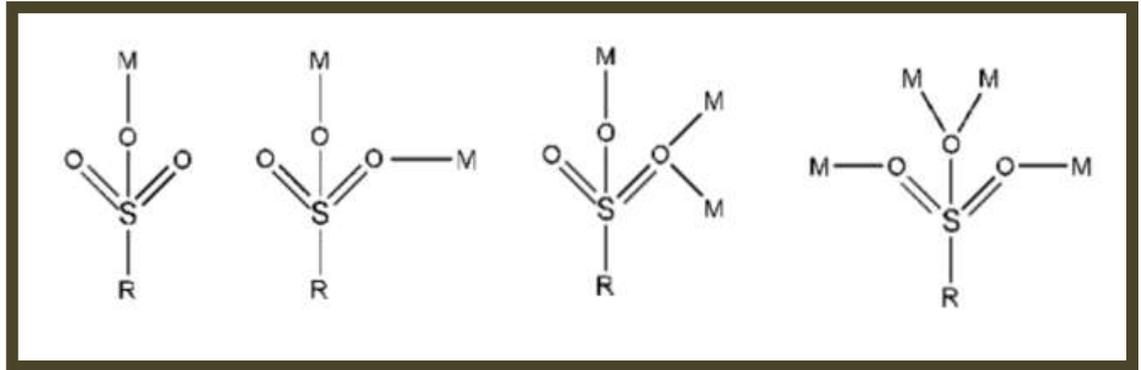


Figura 15- Alguns modos de coordenação ligantes sulfonatos.

A utilização de ligantes com grupos funcionais mistos é uma escolha que favorece a formação de polímeros de coordenação diversificados, tanto em referência a estrutura do polímero quanto à função funcionalidades dos mesmos (MEHLANA, 2015). Para realização deste trabalho o ligante escolhido foi um polidentado misto (presença de grupo amino e carboxilato), o ácido Iminodiacético (IDA), que será apresentado adiante neste trabalho.

A escolha do solvente a ser usado no preparo do polímero de coordenação é de grande influência na construção destes materiais, por ter a possibilidade de afetar a estrutura e a dimensão destes polímeros. O efeito do solvente em um polímero pode ser observado no trabalho desenvolvido por Hou e colaboradores (HOU, 2014), onde foi preparada uma nova “família” destes polímeros através da via solvotérmica. As reações ocorreram mantendo inalteradas todas as condições reacionais, com exceção dos solventes. Na **figura 16** pode-se observar todos os compostos obtidos e suas diferenças estruturais.

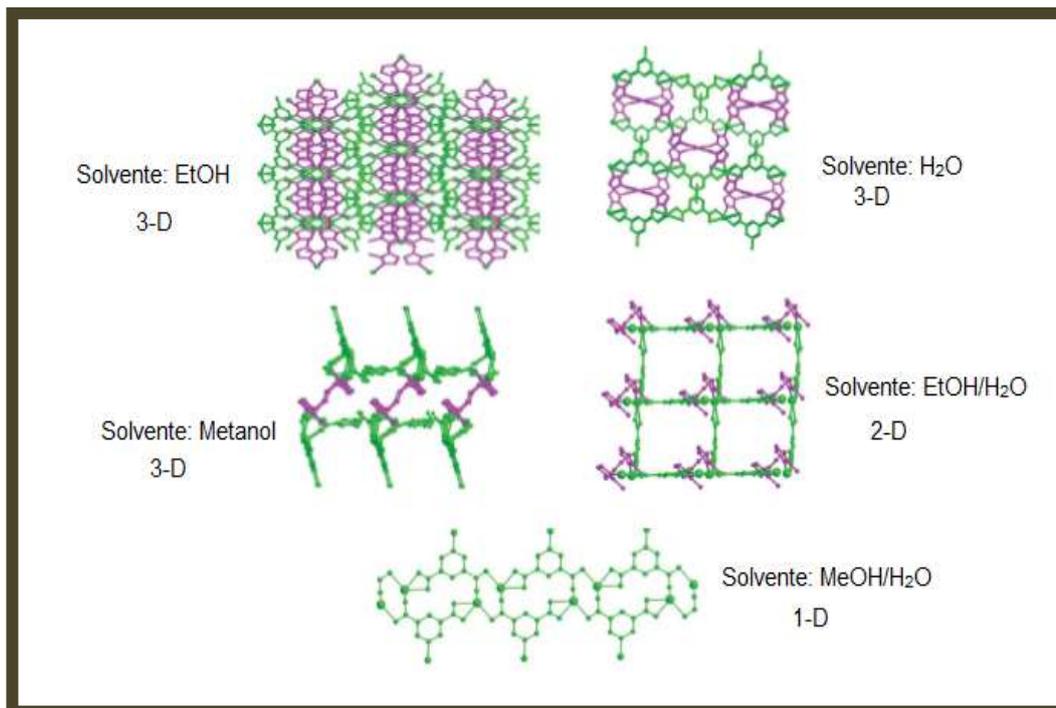


Figura 16- Estudo da influência do solvente em polímeros de coordenação desenvolvido por Hou e colaboradores (HOU, 2014)

A série proposta por Hou comprova que os solventes utilizados são determinantes na estrutura final do complexo de coordenação. Visto que dependendo do solvente escolhido, o mesmo pode torna-se um potencial ligante, o que dificultaria a interação do metal com a molécula orgânica inicialmente escolhida.

Para o desenvolvimento deste trabalho onde focava a obtenção de compostos heterobimetálicos em polímeros de coordenação do tipo 3-D, o solvente escolhido foi a água.

2.5 ÁCIDO IMINODIACÉTICO

Como mencionado anteriormente dentre os ligantes mais usuais um de grande destaque são os policarboxilatos e os piridinocarboxilatos (DU, 2013), sendo o primeiro, estruturas orgânicas que apresentam mais de um grupo carboxila na molécula e o segundo moléculas orgânicas que além de apresentar grupos carboxila também apresentam o heteroátomo de nitrogênio.

Um ligante que se encaixa próximo à classe dos policarboxilatos, é o ligante flexível chamado de IDA (ácido iminodiacético) (**Figura 17**), neste ligante pode-se destacar a presença de dois grupos carboxilas e o heteroátomo de nitrogênio, sendo um ligante bastante utilizado dentro da química de coordenação por poder fornecer estruturas bem diversificadas em sua forma de coordenar ao átomo metálico (ZHANG, 2012) Em geral ao se ligar ao átomo de cobre, a geometria é octaédrica, pois o metal cobre se liga a dois átomos de nitrogênio e quatro átomos de oxigênio. Já no trabalho descrito por Albertsson e colaboradores, onde se obtém a rede $[Ln_2(IDA)(HIDA)_2(H_2O)_4]Cl_2(H_2O)_3$ ($Ln = Nd$ e Pr) os íons lantanídeos encontram-se nona-coordenados formando uma geometria prisma quadrado (ALBERTSSON, 1974).

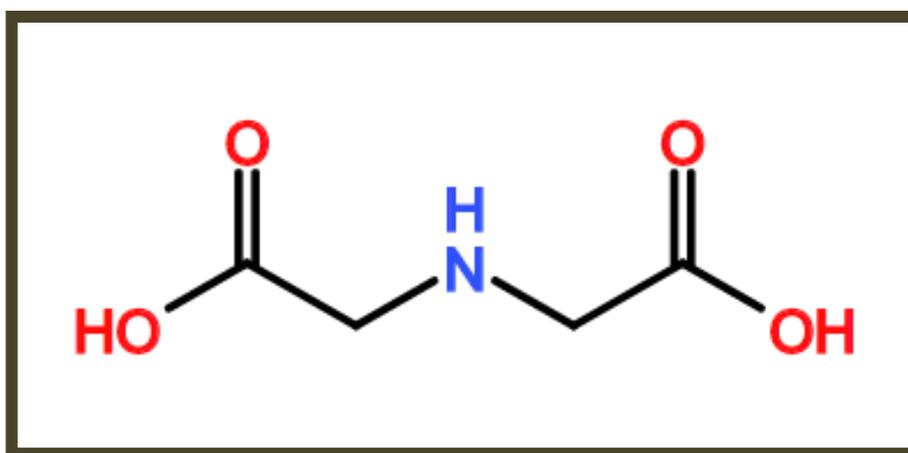


Figura 17- Fórmula Estrutural do Ácido Iminodiacético (IDA).

O IDA é um ligante orgânico, que pode ser facilmente encontrado comercialmente na forma de um pó branco, possui massa molar 133 g/mol, e apresenta fórmula molecular $C_4H_7O_4N$ e foi o ligante escolhido para este trabalho, por ser pouco explorado dentro da literatura, e possuir grande versatilidade a fim de obter polímeros de coordenação heterobimetálicos entre o Cu:Mn:IDA e o Cu:Ni:IDA.

Na literatura sua utilização é reportada como marcador para imagem hepatobiliar (MICHAEL, 2012), bem como para a formação de redes de coordenação do tipo 3-D. Em relação a redes de coordenação como o ligante IDA por fornecer

diferentes modos de coordenação ele vem sendo bastante empregado para produção de polímeros metálicos, com íons cobre como no trabalho apresentado por Silva e colaboradores (**Figura 18**), cromo e níquel (REN, 2003; ZHAI, 2006; KONG, 2008; MA, 2009), e íons lantanídeos, sendo estes últimos explorados em menor proporção em relação aos demais.

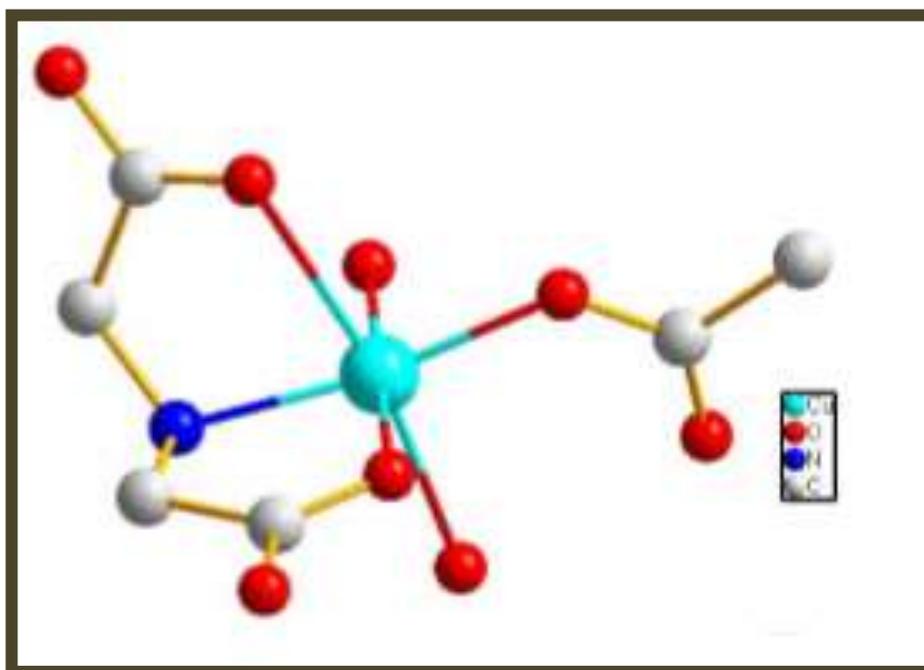


Figura 18- Ambiente de coordenação do íon metálico Cu^{2+} no polímero de coordenação com ligante IDA proposto por Silva e colaboradores (SILVA, 2014).

Reações de complexação com o ligante IDA, em geral, originam estruturas do tipo ortorrômbica (**Figura 19**) e com número de coordenação seis. Porém como todas as estruturas formadas partindo do ácido iminodiacético podem ter sua estrutura de coordenação modificada dependendo íon metálico escolhido, bem como os parâmetros reacionais. Os métodos de síntese mais empregados são cristalização por evaporação do solvente e rota hidrotermal.

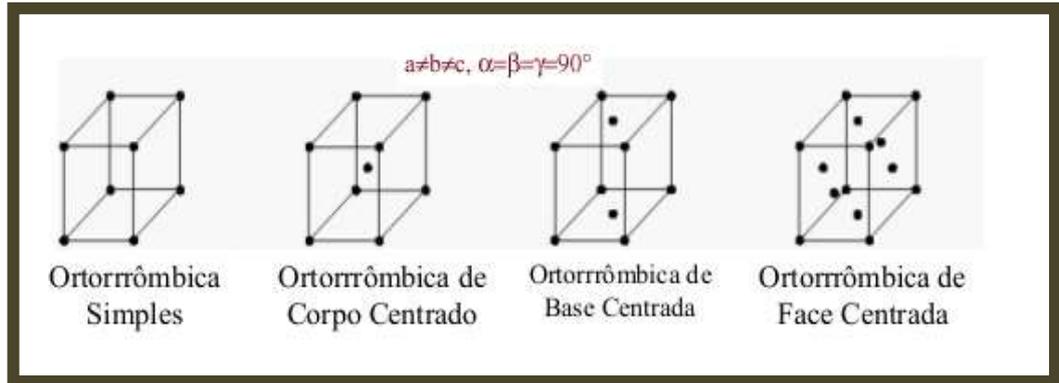


Figura 19- Redes cristalinas ortorrômbicas³

Uma das utilizações mais antigas atribuídas ao ligante IDA é na extração de DNA através da resina Chelex.

O Chelex 100 (**Figura 20**) funciona como agente quelante que tem a capacidade de se ligar a íons derivados de metais de transição. É classificado como um copolímero contendo grupos ácidos do tipo iminodiacético (CEO, 1993):

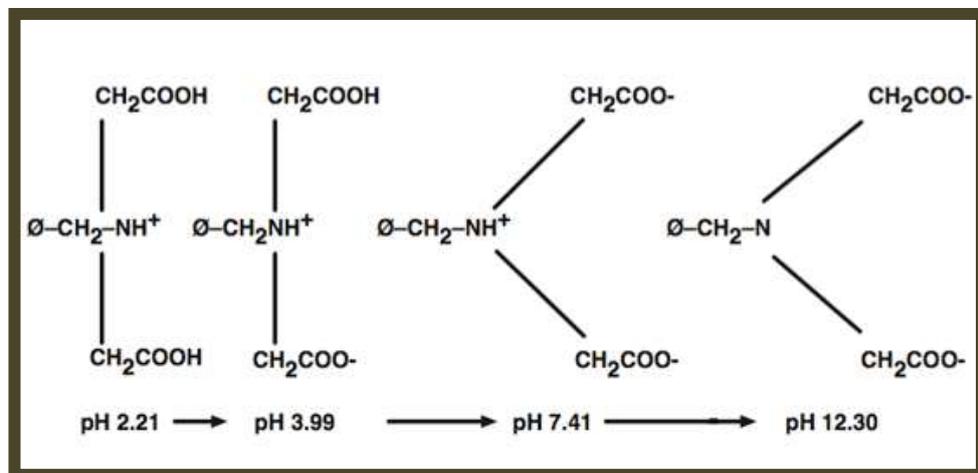


Figura 20- Estrutura do Chelex 100 em diferentes ⁴

³ Retirado de: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAACbMAF/estrutura-dos-solidos-cristalinos>, no dia: 12/11/2017.

⁴ Retirado de: <http://www.bio-rad.com/pt-br/product/chelex-100-resin> / no dia: 12/11/2017

Zhang e colaboradores (ZHANG, 2013) utilizaram o ligante IDA para formação de polímeros mistos de coordenação com o íons lantanídeos em uma síntese hidrotermal obtendo-se redes híbridas (**Figura 21**), com potencial para a área de fluorescentes.

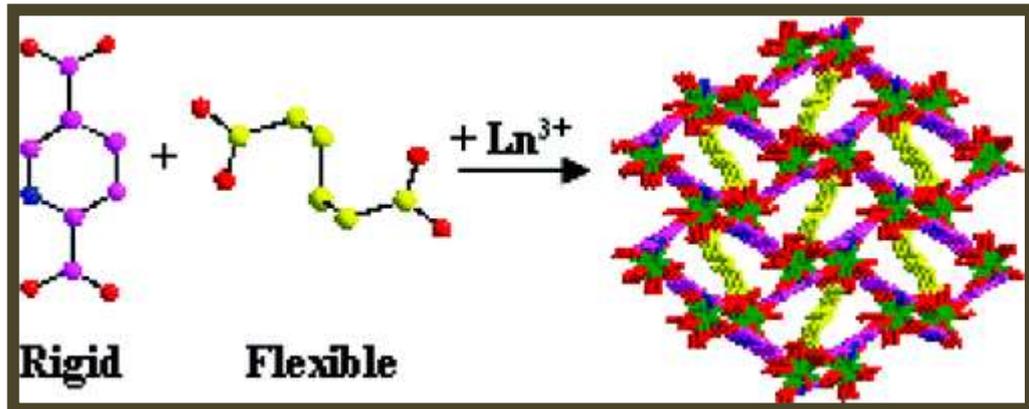


Figura 21- Esquema genérico da síntese proposta por Zhang para obtenção dos polímeros híbridos (ZHANG, 2013).

Em seu trabalho, Silva e colaboradores descrevem a obtenção de polímeros de coordenação entre o ligante derivado do IDA e diferentes íons metálicos, formando redes de coordenação 3-D compostas por um único metal de cada vez (**Figura 22**) (SILVA, 2013).

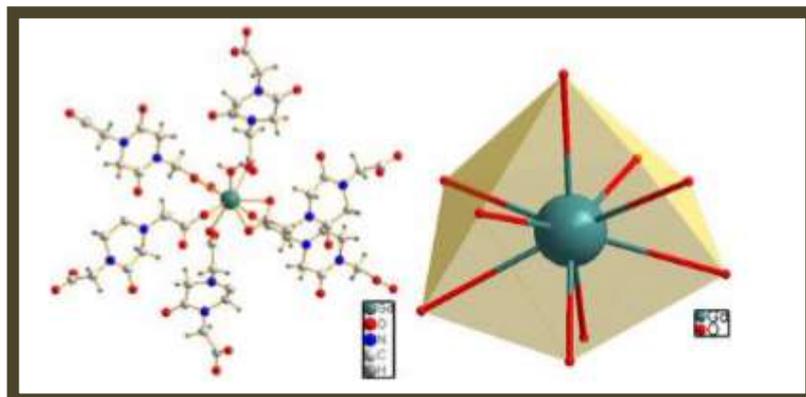


Figura 22- Polímero de coordenação obtido por Silva e colaboradores, entre o ligante IDA e o metal Gd (SILVA, 2013).

Em outro trabalho Silva e colaboradores utilizam o ligante IDA para formar três novos hidrogéis supramoleculares com metais de íons lantanídeos, através da via hidrotermal com características fotoluminescentes (SILVA, 2014).

Já segundo Domingos e colaboradores, o ligante IDA pode ser usado através de uma técnica chamada AGNES para a quantificação de íons Cu^{2+} em água (DOMINGOS, 2016).

Em seu trabalho para descrever reações de alilação Couto (COUTO, 2013) utilizou a resina Amberlite que é derivada do ligante IDA, para realizar a catálise de transferência de fase entre os trifluoroboratos de potássio e diversos aldeídos, visando estabelecer uma rota sintética limpa e com possíveis aproveitamento da Amberlite.

Mesmo sendo um ligante bastante funcional e de emprego diversificado a atividade deste material em junção com dois centros metálicos distintos em reações de catálise nunca foi testada, sendo foco de estudo deste trabalho.

2.6 CATÁLISE

Os polímeros de coordenação possuem diversas aplicabilidades, sendo as mais comuns àquelas que exploram suas áreas superficiais, como adsorção, purificação e estocagem de gases, e catálise (KITAGAWA, 2004), entre outros como já mencionado neste texto. A catálise é a maior área de aplicação destes materiais.

Catalisadores são substâncias que, mesmo em pequenas quantidades, conseguem modificar a velocidade com que uma reação química se processa. A utilização desses materiais catalisadores data muito tempo atrás, tendo sido praticada a primeira vez com a fermentação alcoólica e acética no período neolítico. Sendo a indústria de sabão a pioneira na utilização de catalisadores em escala industrial (CIOLO, 1981; SOUZA, 2005). Foi em 1836, que Berzelius deu a primeira definição escrita para o termo catálise, segundo ele este termo se refere a: *“conjunto de efeitos químicos produzidos por catalisadores”* (SOUZA, 2005).

As primeiras pesquisas envolvendo este tema foram relacionadas à catálise ácido-base. Em 1895, Bronsted, idealizador de uma teoria acerca dos ácidos e das bases que, que definiu o termo catalisador, como uma substância que altera a velocidade de uma reação. Graças a este trabalho em 1909, ele foi agraciado com o Prêmio Nobel.

A definição mais recente para o termo catálise cabe a IUPAC, onde segundo a instituição é: *“o fenômeno no qual uma quantidade relativamente pequena de certa substância, denominada catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química sem que a mesma seja consumida durante essa reação.”* (SOUZA, 2005).

Uma grande quantidade de processos biológicos e químicos utiliza da ação dos catalisadores. A catálise possibilita a indústria química, em todas as suas formas, desde refinarias até produtos farmacológicos. Catalisadores proporcionam um caminho reacional que é energeticamente mais favorável e que forneça o intermediário mais estável. Estima-se que, cerca de 85% dos processos químicos industriais utilizam catalisadores em alguma de suas etapas (CORNILS, 2003; VRIES, 2012). Desta forma a área de catálise foi e ainda é uma área de grande interesse, principalmente em se tratando de moléculas menos nocivas ao meio ambiente. Em geral o processo de catálise é dividido em poucas partes podendo-se dividir em partes homogênea e heterogênea e Catálise enzimática (VRIES, 2012). De uma forma bem simples pode-se dizer que quando catalisador e reagente encontram-se na mesma fase chama-se de catalise homogênea, já quando catalisador e reagentes estão dispersos em fases diferentes tem-se a chamada catálise heterogênea. Catalisadores heterogêneos, em geral, apresentam boa recuperação do produto final, o que desperta interesse da indústria. As zeólitas por muito anos foram catalisadores bem usuais, sendo aos poucos trocadas por materiais porosos do tipo polímero de coordenação, por estes apresentarem estruturas bem mais diversificadas e aplicáveis a diversos tipos de material, em quantidades menores e em vários meios reacionais.

A utilização de MOF's como catalisadores é descrita por Corma e colaboradores (LUZ, 2010) onde relataram o uso de uma MOF a base de cobre em

reações do tipo ciclo adição 1,3-dipolar, como resultado foi obtido regioseletividade tão acentuada quanto à de catalisadores homogêneos.

É descrita também por Freitas (FREITAS, 2013), na obtenção de álcoois homoalílicos em uma síntese limpa.

Kitagawa e os seus colaboradores (KITAGAWA, 2004) sintetizaram um polímero de coordenação do tipo 3D, $[\text{Cd}(\text{4btapa})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}$ _n, capaz de estabilizar seletivamente as espécies hóspedes/intermediárias da reação catalítica que foi usada em reações de condensação de Knoevenagel para o benzaldeído.

Já o encapsulamento de polioxometalatos veio como uma forma de gerar novos catalisadores considerados sustentáveis e que pudessem transformassem compostos naturais em importantes intermediários para síntese orgânica uma vez que, os polioxometalatos são catalisadores atrativos em reações de oxidação (LUZ, 2010; MARX, 2011; SOUSA, 2013).

De uma forma geral, os polímeros de coordenação são bastante empregados em catálise orgânica, sendo pouco estudada a catálise desses compostos quando formados por um único centro metálico em reações de alilação. E nunca estudada a atuação catalítica destes polímeros quando formados por dois centros metálicos distintos.

2.7 SISTEMAS HETEROBIMETÁLICOS

Ligantes chamados de multifuncionalizados ou multidentados, possuem a capacidade de se ligar em diferentes centros metálicos podendo formar os chamados polímeros de coordenação heterobimetálicos. Para elementos de transição do bloco “d”, em um mesmo complexo, como por exemplo, os utilizados no desenvolvimento desse trabalho, cobre, manganês e níquel, os centros metálicos estão afastados entre si em uma distância de 9 Å (CAI, 2005). Quando os metais de transição disputam espaço na rede com os íons lantanídeos essa distância cai para 6 Å (BAI, 2008). O que em ambos os casos caracterizam a não interação entre os metais utilizados, descartando a formação de ligação metal-metal, e fazendo com que os centros metálicos preservem suas propriedades físico-químicas individuais.

Consequentemente quando juntos em um mesmo composto pode-se observar as características simultâneas de ambos os metais escolhidos.

A formação de estruturas homonucleares ou heteronucleares combinando metais do bloco “d” tem sido foco de diversos trabalhos, em principal a primeira estrutura citada. Podendo os metais variar seus estados de oxidação em relação ao outro, ou apresentarem diferentes geometrias no centro metálico (ALEXANDROPOULOS, 2010). Para os metais de transição como os raios atômicos são semelhantes faz com que mesmo apresentando mais de um metal para ser coordenar ao meio, os centros metálicos possam ser substituídos sem alterações estruturais, e ainda sendo possível a observação das variações nas propriedades em função da mudança do cátion (GREENWOOD, 1997).

Um dos trabalhos de grande destaque ao se falar sobre polímeros heterobimetálicos, é o proposto por Matzger e colaboradores onde eles descrevem a síntese de MOF's já conhecidas como a MOF-4, MOF-39 e Zn-Btec (Btec = Ácido 1,2,4,5-benzenetetracarboxílico), por via hidrotermal, realizando a dopagem do sistema com íons do metal cobalto e níquel (CASKEY, 2008). Como resultado pode-se descrever a MOF-4, onde sua estrutura que é composta por sítios octaédricos e tetraédricos graças ao zinco interligados pelo ácido benzenotricarboxílico. Pode-se verificar que a inserção do sal de níquel e de cobalto resultou na substituição dos íons de zinco, porém fez com que a estrutura mantivesse sua estrutura intacta como se pode ver na **Figura 23**. A substituição foi extremamente estereosseletiva, visto que só os centros octaédricos foram substituídos por cobalto ou zinco.

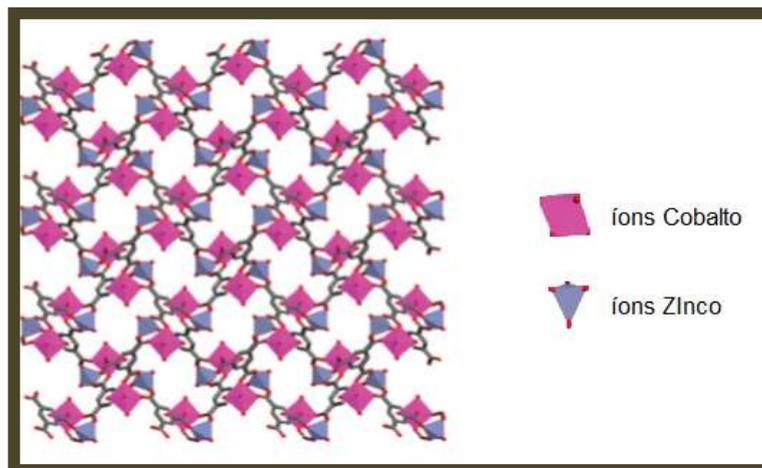


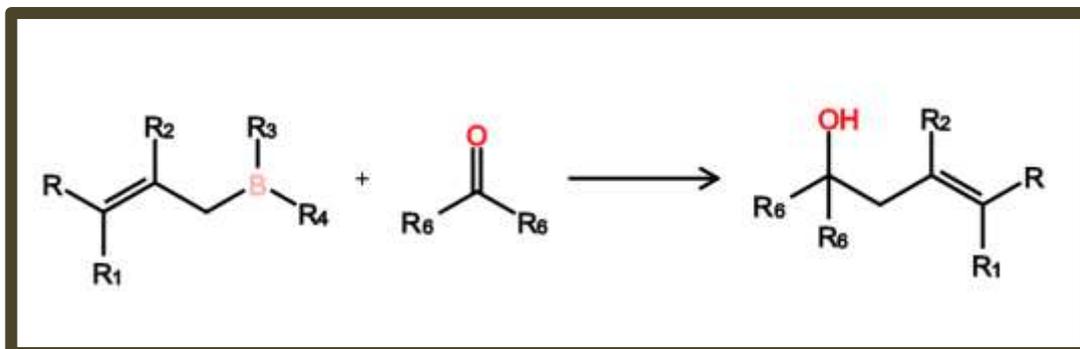
Figura 23- Substituição do íon zinco por íons cobalto em rede de coordenação, formando a rede heterobimetálica Co/Zn-MOF-4 (CASKEY, 2008).

Outra classe de sistemas heterometálicos que vem sendo explorado é o formado entre metais *3d-4f* (MA, 2007; MANNA, 2009) devido às propriedades luminescentes características desses materiais, e por apresentarem grande diversidade estrutural por conter íons do grupo dos lantanídeos. A grande dificuldade que envolve esse tipo de coordenação é que esses metais quando “competem” por espaço na rede de coordenação, não são substituídos tão facilmente como quando junta-se metais 3d, por conterem características distintas entre si, o que pode provocar uma segregação natural na rede, e conseqüentemente a não formação do complexo binuclear. A utilização desses compostos na área de catalise de transferência de fases em reações de alilação é um trabalho novo desenvolvido para elaboração desta tese.

2.8 A UTILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE BORO NAS REAÇÕES DE ALILAÇÃO

Reações envolvendo “alilação” destacam-se dentre da comunidade científica, tendo seu o período de maior destaque entre 2010 a 2015. A adição de um reagente organometálico a um composto de carbonílico é considerado um importante processo dentro da química orgânica sintética, por possibilitar a formação de novas ligações carbono-carbono. E se o produto formado contiver uma dupla por

possibilitar diversos tipos de transformações posteriores (NEGISHI, 1982; BERGMAN, 2007), como pode ser visto no **esquema 1**.



Esquema 1- Esquema Geral das reações de alilação usando compostos de boro.

Os reagentes organometálicos de maior utilização para obtenção de ligações carbono-carbono são os organilítios e os Reagentes de Grignard, que são compostos considerados com bases fortes de Lewis, que são sensíveis ao ar e umidade, e que devido à facilidade em sofrerem acoplamento de Wurtz, ficam com sua utilização limitada em reações de alilação (DRILLON, 2002; PARTYKA, 2011):

Junto à necessidade em se utilizar reagentes menos nocivos, e de reações que cheguem ao produto final com menos etapas e tempos reacionais menores, os organometálicos mais tradicionais (reagentes de Grignard, organolítio, organoestanho) foram perdendo espaço para os reagentes borados, fazendo com que os organoboro ganhassem destaque dentro das conhecidas sínteses em condições limpas.

Compostos borados em reações de alilação ganharam bastante destaque dentro do meio acadêmico, com isso diversos tipos de compostos de alil-boro como ácidos-, ésteres e trifluoroboratos foram sintetizados e caracterizados ao longo dos anos (**Figura 24**) (THOMAS. 1992).



Figura 24- Estrutura geral de ácidos borônicos, ésteres e trifluoroboratos alílicos.

Um dos principais produtos que podem ser obtidos utilizando os compostos de boro são os chamados álcoois homoalílicos (**Figura 25**).

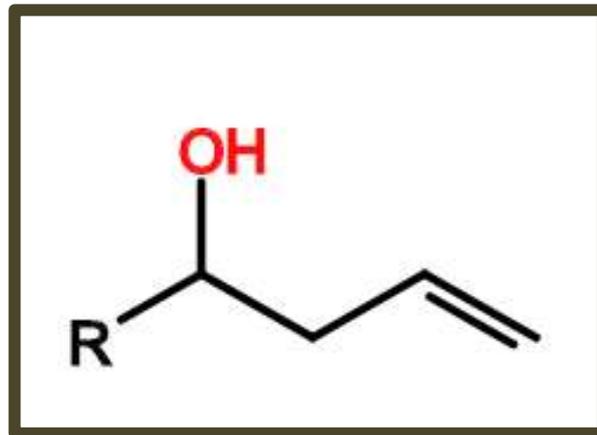
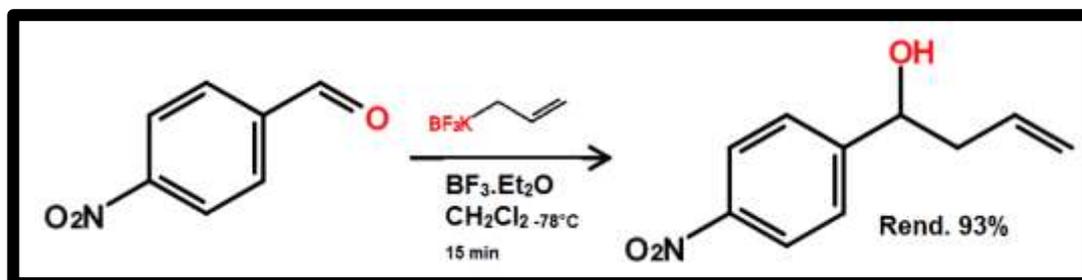


Figura 25- Estrutura Geral dos álcoois Homoalílicos

Os álcoois homoalílicos são compostos de grande versatilidade por poderem atuar como intermediários de diversas reações, como: obtenção de produtos naturais (FATIMA, 2006), ou não naturais que apresentam interesse biológico e/ou comercial. Álcoois homoalílicos podem ser também empregados em reações quirais (VASCONCELLOS, 2006). Bem como precursor para se obter cetonas, ácidos, dióis e aldeídos correspondentes ao álcool utilizado.

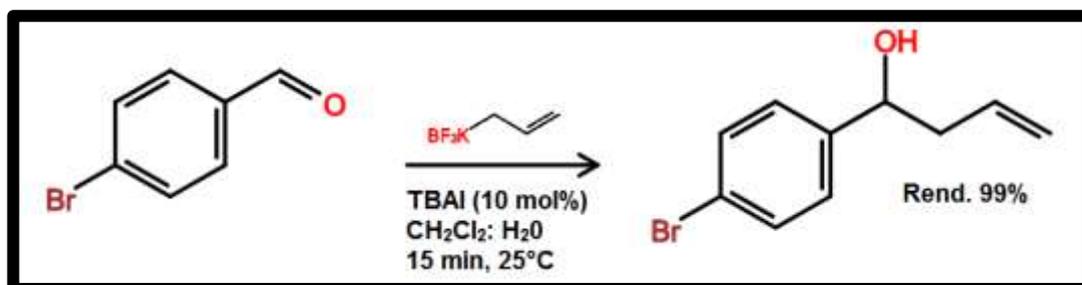
Uma das primeiras utilizações descritas na literatura envolvendo trifluoroboratos, foi descrita por Batey e colaboradores (BATEY, 1999), onde os

mesmo descreveram a reação de adição do alil-trifluoroborato de potássio a diversos aldeídos sendo promovida por um ácido de Lewis (**Esquema 2**).



Esquema 2- Condições reacionais para a adição do alil-trifluoroborato descrita por Batey.

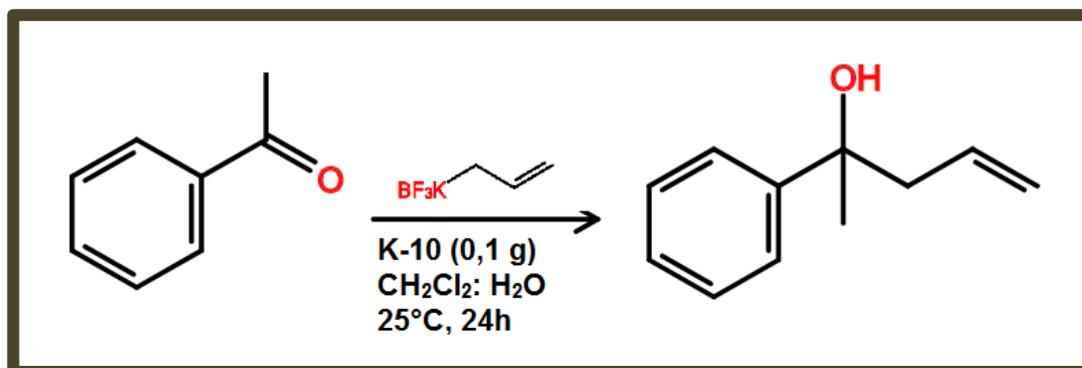
A reação descrita por Batey utilizava um único solvente o DCM, e necessitava de baixíssimas temperaturas para processamento do produto final, com isso os mesmos autores descreveram o uso do TBAI ($n\text{Bu}_4\text{NI}$) um sal que funcionaria como catalisador de transferência de fase em sistemas bifásicos para promover a reação de alilação (**Esquema 3**) 9 THADANI, 2002).



Esquema 3- Reação de alilação usando um sal de transferência de fase.

A segunda proposta descrita por Batey se mostrou uma metodologia vantajosa sobre a primeira, dentre vários fatores por poder ser realizada a temperatura ambiente e reduzir o uso do solvente orgânico clorado DCM.

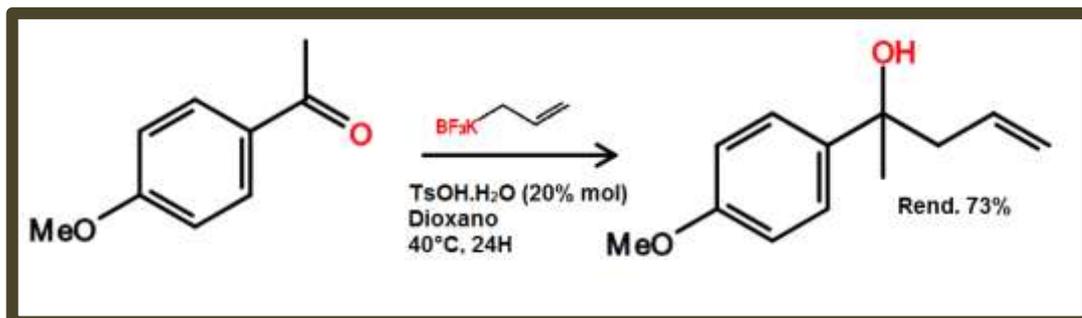
Reações de alilação até então restritas a aldeídos, foram estendidas a cetonas e foi descrita por Nowrouzi e colaboradores (NOWROUZI, 2009) (**Esquema 4**).



Esquema 4- Alilação de cetonas.

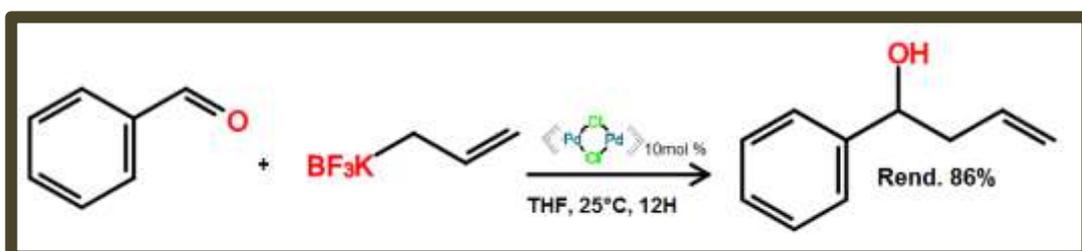
Para a reação foi usado como catalisador de transferência de fase a argila montmorilonita K-10, em um sistema bifásico de $\text{DCM}:\text{H}_2\text{O}$ (MATSUOKA, 2009). Comparando com o uso de aldeídos, tempos reacionais mais longos era necessários para a obtenção dos álcoois correspondentes, explicado frente a reatividade de aldeídos em comparação a cetonas.

Quantidades catalíticas de TsOH e Dioxano foram descritas para a alilação de cetonas por Kondo (MATSUOKA, 2009), reações que apresentam diversas desvantagens em relação as apresentadas anteriormente, por fornecerem produtos reacionais com rendimentos moderados em um tempo reacional alto e com a utilização de aquecimento (**Esquema 5**), o que se mostra sem grande utilidade visto que a necessidade mundial atual é a produção de sínteses mais limpas e rápidas.



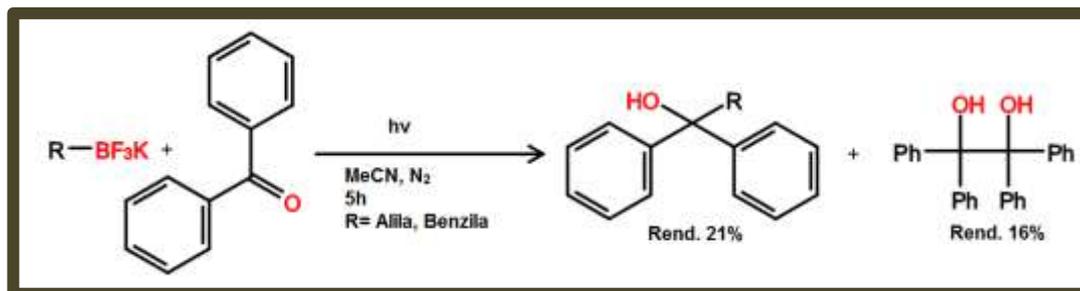
Esquema 5- Alilação descrita por Kondo.

Algumas reações utilizando catálise por complexos de paládio para obtenção de álcoois homoalílicos são descritas na literatura (NAKAMURA, 2011). A grande desvantagem em se utilizar complexos de paládio é a necessidade em manter a reação sob atmosfera inerte e o alto custo para obtenção do produto final. Na reação descrita por Nakamura em 2011 (**Esquema 6**), além do complexo de paládio, outra desvantagem que pode ser apontada é a utilização do solvente THF, que para sua utilização precisa ser seco em KOH e posteriormente purificado em sódio metálico, o que torna a síntese cheia de etapas e de elevado custo reacional.



Esquema 6- Alilação do aliltrifluoroborato de potássio usando reagentes de paládio.

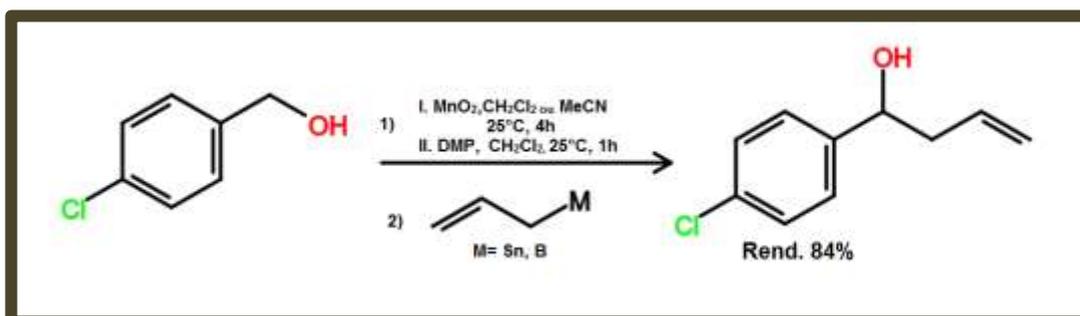
Já Nishigaichi (NISHIGAICHI, 2009) descreveu a utilização de luz UV como percussor pra realização de reações de alilação e benzilação como pode-se ver no **esquema 7**.



Esquema 7- Utilização de UV nas reações de alilação.

A utilização de luz UV mostrou-se uma metodologia ineficiente por fornecer produtos reacionais de baixos rendimentos em elevados tempos, necessitando da utilização de atmosfera inerte de nitrogênio. Outro problema que pode ser apontado para essa síntese é a formação de um subproduto com rendimento semelhante ao alvo molecular.

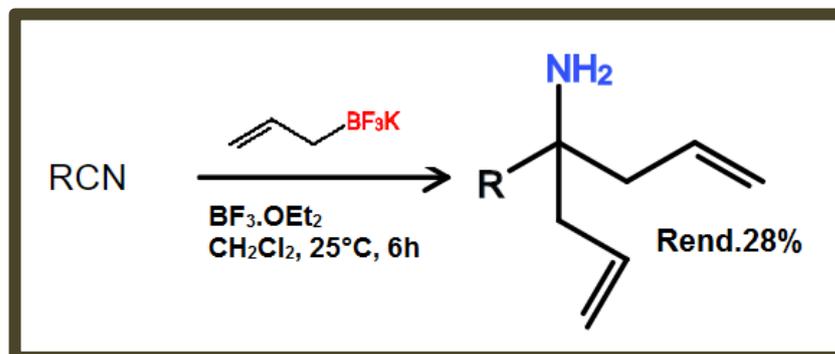
Oxidação de álcoois primários e posterior utilização de reagentes de Sn catalisados por $Yb(OTf_3)$ ou de boro catalisados por K-10, em reações do tipo *one pot*, levaram ao álcool homoalílico desejado em bons rendimentos como pode-se ver descrito no **Esquema 8** (MOODY, 2011). Um dos problemas desse tipo de reação é a geração de resíduos que os organoestanhos fornecem ao serem preparados.



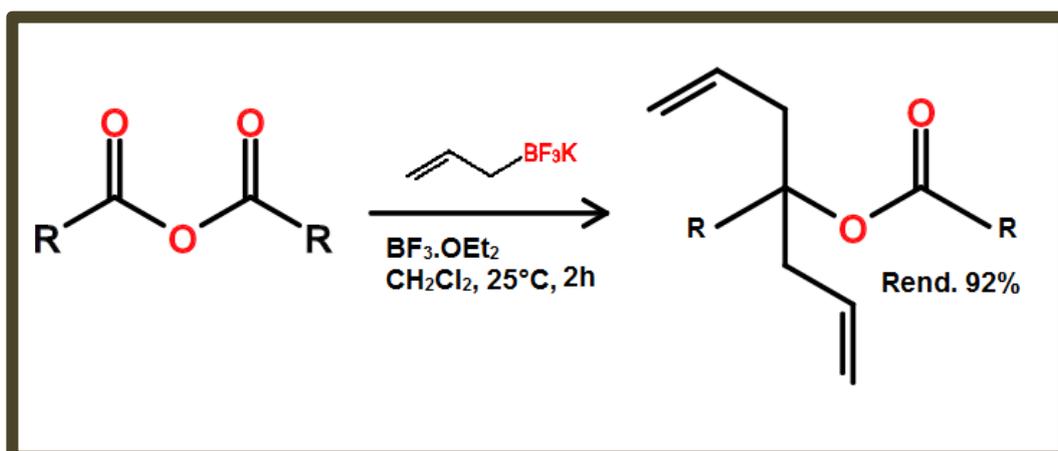
Esquema 8- Alilação de álcoois primários utilizando organoboro e organoestanhos.

Reações de alilação não são sínteses restritas a aldeídos e cetonas, podem ser empregadas em diversos tipos de compostos, como descreve Batey e

seu artigo (RAMADHAR, 2013), onde utilizando-se o $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ em CH_2Cl_2 ele descreve a alilação de nitrilas e anidridos (**Esquemas 9 e 10**), com rendimentos que variaram de médios a excelentes, a temperatura ambiente e tempos reacionais relativamente bons.



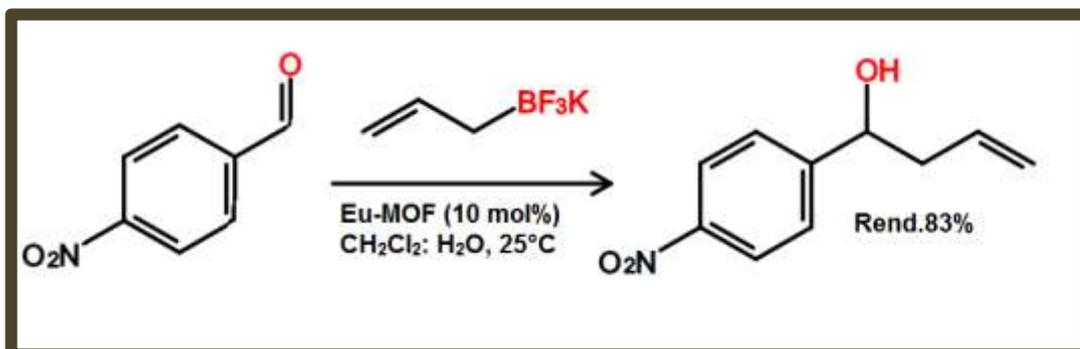
Esquema 9- Alilação de nitrilas descrita por Batey.



Esquema 10- Alilação de anidridos de ácidos descrita por Batey.

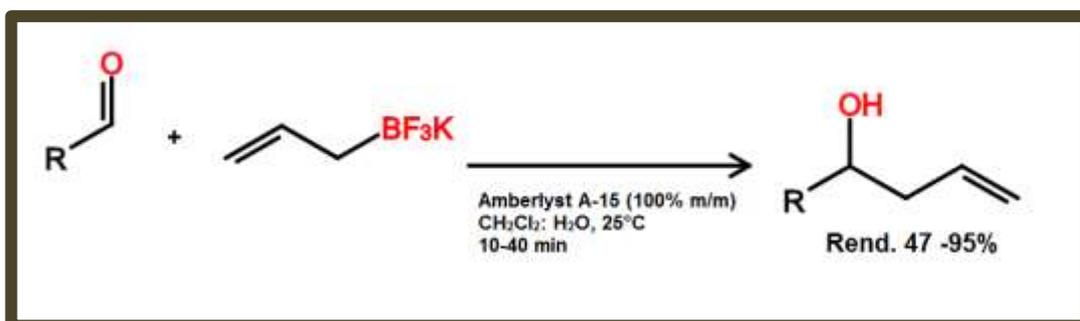
Freitas (FREITAS, 2013) e Couto (COUTO, 2013) em trabalhos distintos desenvolveram metodologias para reações de alilação que podem ser descritas como “limpas” por fazerem uso de pouca quantidade de solventes orgânicos, bem como não utilizar atmosfera inerte ou aquecimento, e fornecer produtos de rendimentos moderados a excelentes. Em seu trabalho Freitas (FREITAS, 2013) descrever a utilização de MOF's de európio como catalisadores de transferência de

fase em um sistema bifásico de DCM/H₂O como sendo uma metodologia eficiente para reações de alilação (**Esquema 11**).



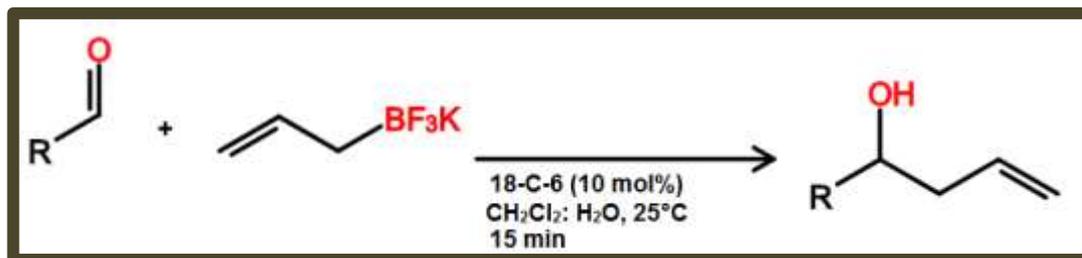
Esquema 11- Alilação de aldeídos usando MOF's de európio.

Já Couto, faz a utilização da resina comercial *Amberlyst A-15* de aldeídos contendo diferentes funcionalidades (COUTO, 2013) (**Esquema 12**), obtendo como principal resultado a possibilidade em reutilizar o catalisado por seis vezes consecutivas sem perda da atividade catalítica.



Esquema 12- Alilação de aldeídos usando Amberlyst A-15 descrita por Couto.

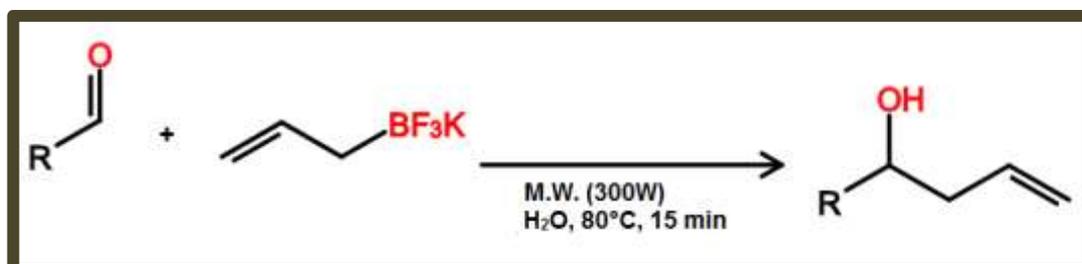
Em 2012, Barbosa e colaboradores (BARBOSA, 2012) descreveram a utilização do éter coroa 18-Crown-6, em quantidades catalíticas na alilação de diversos aldeídos utilizando o alil-trifluoroborato de potássio (**Esquema 13**). O éter funcionaria como um catalisador de transferência de fases, onde ao complexar com o metal potássio, permitiria a formação do produto na interface dos solventes.



Esquema 13- Alilação de aldeídos usando Crown 18-C-6.

Um dos grandes problemas para a síntese descrita por Barbosa com o éter coroa, é o não aproveitamento do catalisador ao final da reação, bem como a geração de subprodutos indesejados.

A utilização de micro-ondas foi descrita por Silva em seu trabalho (SILVA, 2015), onde o autor consegue obter produtos de alilação sem utilizar catálise, utilizando água como solvente em um tempo de 15 min, com rendimentos de moderados a excelentes (**Esquema 14**). Tendo como desvantagem em sua síntese a utilização de energia elétrica graças ao uso do micro-ondas.



Esquema 14- Alilação de aldeídos através de micro-ondas.

Como se pode ver, reações de alilação em aldeídos, cetonas e outros funcionalidades utilizando o alitrifluoroborato de potássio podem ser realizadas de diversas maneiras e utilizando diversos tipos de catalisadores, fornecendo produtos reacionais que tem rendimentos em sua maioria de moderados a excelentes. No entanto, a grande parte das reações descritas possuem uma gama de pontos negativos e que vão contra o que atualmente está sendo buscado dentro da ciência,

que são sínteses eficientes, em poucas etapas e sem a utilização de muitos materiais nocivos, ou formação de grande quantidade de subprodutos.

A utilização de polímeros de coordenação formados por um único centro metálico em reações de alilação ainda é uma técnica de catalise pouco utilizada dentro da comunidade científica, e pouco descrita na literatura. O que torna a área atrativa para elaboração de novos trabalhos, e testes com diferentes materiais.

Já os polímeros de coordenação heterobimetálicos ainda são uma classe de materiais pouco explorada de um modo em geral. E a utilização destes polímeros como catalisadores de transferência de fase para alilações nunca foi descrita.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho propõe-se a explorar a síntese de polímeros de coordenação heterobimetálicos baseados em metais de transição e o ligante ácido iminodiacético, usando cristalização a temperatura ambiente, bem como investigar suas propriedades como catalisadores de reações orgânicas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de polímeros heterobimetálicos (Cu/Mn e Cu/Ni) em diferentes proporções estequiométricas, usando cristalização a temperatura ambiente;
- Estudar a influência da composição percentual do material no rendimento da reação, na morfologia dos cristais e nas propriedades magnéticas;
- Investigar a atuação dos materiais como catalisadores em reações de alilação de aldeídos;
- Compreender a influência da composição percentual dos metais no desempenho catalítico dos mesmos;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento desta pesquisa, a metodologia foi desenvolvida nas seguintes etapas: etapa I e etapa II.

A etapa I consistiu na realização das sínteses dos polímeros de coordenação heterobimetálicos entre os metais Cu, Ni e Mn e o ligante IDA.

A etapa II consistiu na realização das reações de alilação entre o p-nitrobenzaldeído e os polímeros heterobimetálicos desenvolvidos.

4.1 ETAPA I: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO HETEROBIMETÁLICOS

4.1.1 Materiais

Todos os reagentes utilizados nos procedimentos foram de grau analítico, adquiridos comercialmente (**Tabela 1**) e utilizados sem purificação prévia.

Tabela 1- Lista de Reagentes utilizados

REAGENTE	FÓRMULA MOLECULAR	GRAU DE PUREZA	PROCEDENCIA
Acetato de cobre monohidratado	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98%	VETEC
Sulfato de magnésio monohidratado	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99%	Sigma-Aldrich
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	Sigma-Aldrich
Ácido iminodiacético	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$	98%	Sigma-Aldrich

Alitrifluoroborato de potássio	$C_3H_5BF_3K$	95%	Sigma-Aldrich
<i>p</i> -nitrobenzaldeído	$C_7H_5O_3N$	98%	Sigma-Aldrich

4.1.2 Metodologia

4.1.2.1 Síntese da MOF $[Cu(IDA)(H_2O)_2]_n$ (CuIDA)

Em um becker de 100mL, foi adicionado 1 mmol (270 mg) do ácido iminodiacético dissolvido em 5mL de água destilada. A solução inicial apresentou um pH= 2,0. Em seguida foi adicionado ao meio reacional 1 mmol (199 mg) do $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$, que foi dissolvido completamente na solução Inicial. Após dissolução total foi adicionado mais 5 mL de água. A solução preparada foi deixada à temperatura ambiente, aproximadamente 25°C, por 5 dias para evaporação do solvente, sendo observada diariamente para acompanhamento do crescimento dos cristais. Foram obtidos cristais de coloração azul (**Figura 26**). Os cristais obtidos foram limpos com água destilada por três vezes para retirada total dos íons espectadores contidas na solução sobrenadante. Depois de lavados os cristais foram filtrados e deixados para secar a temperatura ambiente. O rendimento obtido foi de 92% baseado no ligante. Não foi necessário realizar ajuste de pH como é descrito na literatura (SILVA, 2014) para reações com contra-íons diferentes do acetato.

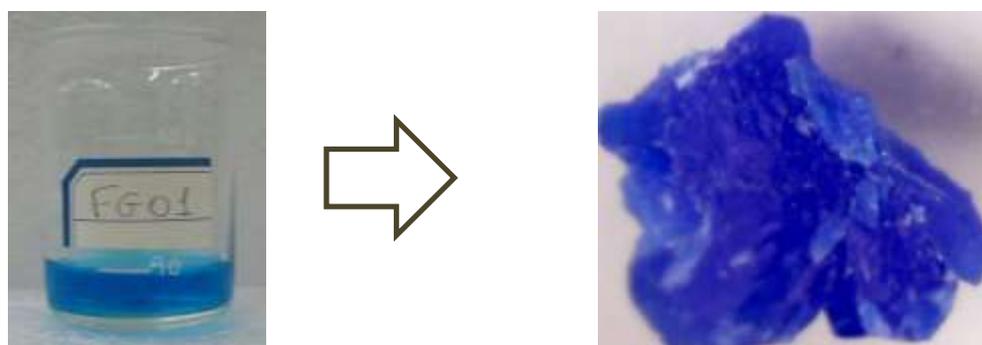


Figura 26- Obtenção do sistema (CuIDA)

4.1.2.2 Síntese das MOF's $[Cu_{1-x}Mn_x(IDA)(H_2O)_2]_n$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$)

4.1.2.2.1 $[Cu_{0,9}Mn_{0,1}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Mn-10%):

Em um becker de 100mL, foi adicionado 1mmol (270 mg) do ácido iminodiacético dissolvido em 5mL de água destilada e a solução inicial apresentou um pH= 2,0.

Em seguida foi adicionado ao meio reacional 0,9 mmol (179,1 mg) do $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$, que foi dissolvido completamente na solução Inicial. Após dissolução total do acetato de cobre, 0,1 mmol do $MnSO_4 \cdot H_2O$ (16,9 mg) dissolvido em 5 mL de água destilada foram adicionados à solução inicial.

A solução preparada foi deixada à temperatura ambiente por 5 dias, sendo observada diariamente para acompanhamento do crescimento dos cristais.

Foram obtidos cristais de coloração azul (**Figura 27**). Após a obtenção desses cristais a solução foi lavada com água destilada por três vezes para retirada total dos íons espectadores contidas na solução sobrenadante. Depois de lavados os cristais foram filtrados deixados para secar a temperatura ambiente. O rendimento obtido foi de 80% baseado no ligante. Não foi necessário realizar ajuste de pH.

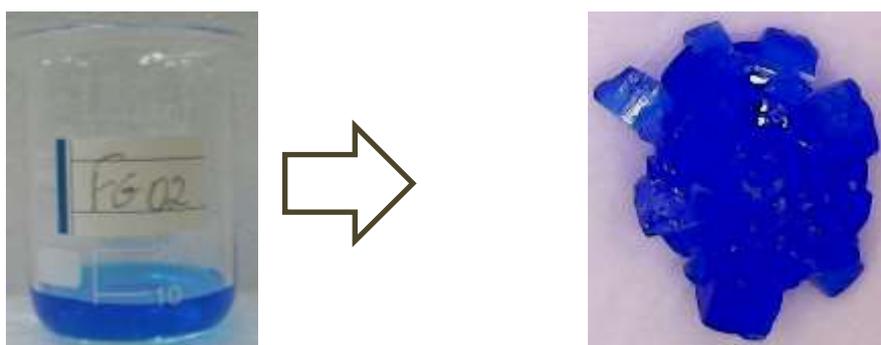


Figura 27- Obtenção do sistema (Cu/ Mn/IDA- 10%)

4.1.2.2.2 $[Cu_{0,8}Mn_{0,2}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Mn-20%):

O procedimento descrito no item 4.1.2.2.1. desta tese, foi repetido usando 0,8 mmol do $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ (159,2 mg) e 0.2 mmol do $MnSO_4 \cdot H_2O$ (33,8 mg) (**Figura 28**). Rendimento 90% (baseado no ligante).

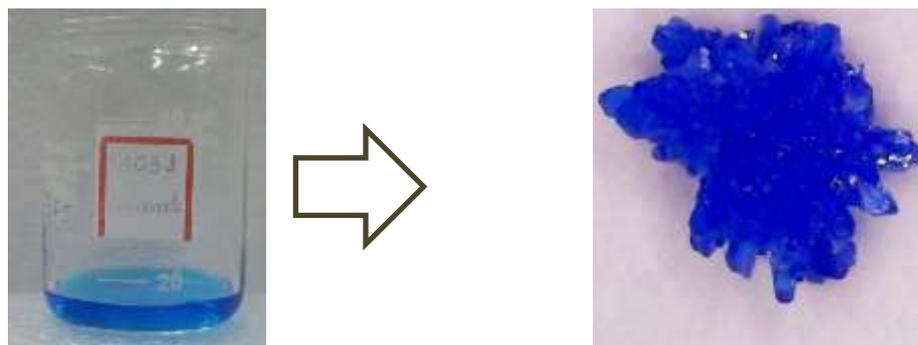


Figura 28- Obtenção do sistema (Cu/ Mn/IDA- 20%).

4.1.2.2.3 $[Cu_{0.7}Mn_{0.3}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Mn-30%):

O procedimento descrito no item 4.1.2.2.1 desta tese, foi repetido usando 0,7 mmol do $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ (139,3 mg) e 0,3 mmol do $MnSO_4 \cdot H_2O$ (50,7 mg) (**Figura 29**). Rendimento 86% (baseado no ligante).

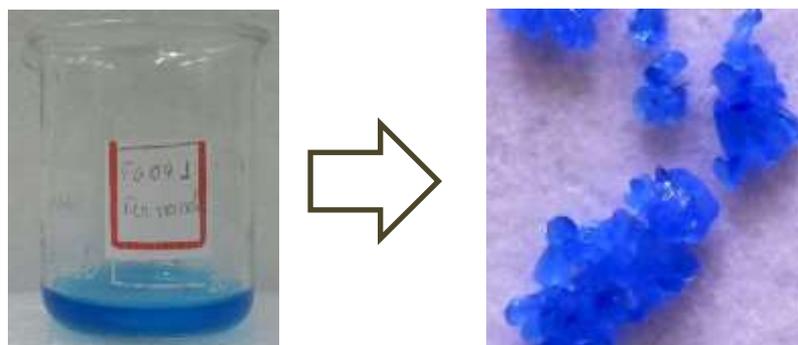


Figura 29- Obtenção do sistema (Cu/ Mn/IDA- 30%).

4.1.2.2.4 $[Cu_{0.6}Mn_{0.4}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Mn-40%):

O procedimento descrito no item 4.1.2.2.1 desta tese, foi repetido usando 0,6 mmol do $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ (119,4 mg) e 0,4 mmol do $MnSO_4 \cdot H_2O$ (67,6 mg) (**Figura 30**). Rendimento 70% (baseado no ligante).

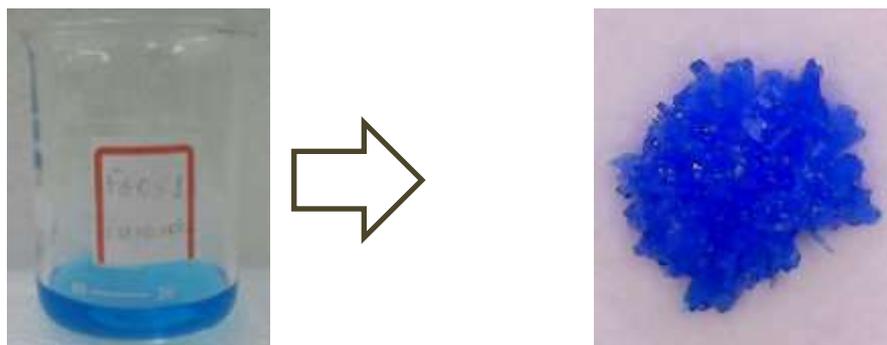


Figura 30- Obtenção do sistema (Cu/ Mn/IDA- 40%)

4.1.2.2.5 $[Cu_{0.5}Mn_{0.5}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Mn-50%):

O procedimento descrito no item 4.1.2.2.1 desta tese, foi repetido usando 0,5 mmol do $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ (99,5 mg) e 0,5 mmol do $MnSO_4 \cdot H_2O$ (84, 51 mg) (**Figura 31**). Rendimento 67% (baseado no ligante).

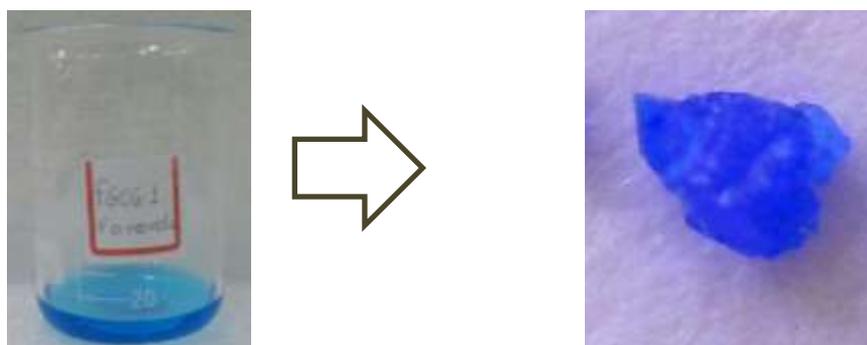


Figura 31- Obtenção do sistema (Cu/ Mn/IDA- 50%).

4.1.2.3 Síntese das MOF's $[Cu_{1-x}Ni_x(IDA)(H_2O)_2]_n$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$)

O íon metálico escolhido foi o níquel, sob a forma de sal nitrato de níquel, a variação de concentração desse novo metal foi de 10% a 50%. A síntese utilizada segue descrita abaixo.

4.1.2.3.1 $[Cu_{0.9}Ni_{0.1}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Ni-10%):

Em um becker de 100mL, foi adicionado 1mmol (270 mg) do ácido Iminodiacético onde este foi dissolvido em 5mL de água destilada, a solução inicial apresentou um pH= 2,0.

Em seguida ao meio reacional foi adicionado 0,9 mmol (179,1mg) do $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ que foi dissolvido completamente na solução Inicial. Após dissolução total do acetato de cobre, 0,1 mmol $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (29,1 mg) diluído em 5 mL de água destilada foram adicionados à solução inicial.

A solução preparada foi deixada à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) por 5 dias, sendo observada diariamente para acompanhamento do crescimento dos cristais.

Via reação de cristalização foram obtidos cristais de coloração azul (**Figura 32**). Após a obtenção desses cristais a solução foi lavada com água destilada por três vezes para retirada total dos íons espectadores contidas na solução sobrenadante. Depois de lavados os cristais foram filtrados deixados para secar a temperatura ambiente. O rendimento obtido foi de 85% baseado no ligante.

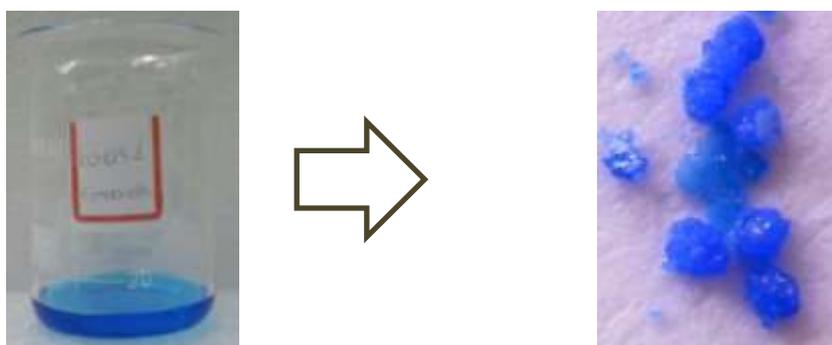


Figura 32- Obtenção do sistema (Cu/ Ni/IDA- 10%).

4.1.2.3.2 $[Cu_{0.8}Ni_{0.2}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Ni-20%):

O procedimento descrito no item 4.1.2.3.1 desta tese, foi repetido usando 0,8 mmol do $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ (159,2 mg) e 0,2 mmol do $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (58,2 mg) (**Figura 33**). Rendimento 82% (baseado no ligante).

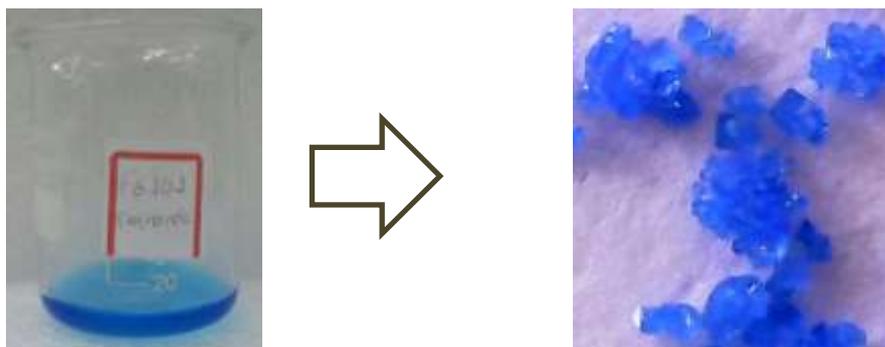


Figura 33- Obtenção do sistema (Cu/Ni/IDA- 20%).

4.1.2.3.3 $[Cu_{0.7}Ni_{0.3}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Ni-30%):

O procedimento descrito no item 4.1.2.3.1 desta tese, foi repetido usando 0,7 mmol do $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ (139,3 mg) e 0,3 mmol do $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (87,2 mg) (**Figura 34**). Rendimento 80% (baseado no ligante).

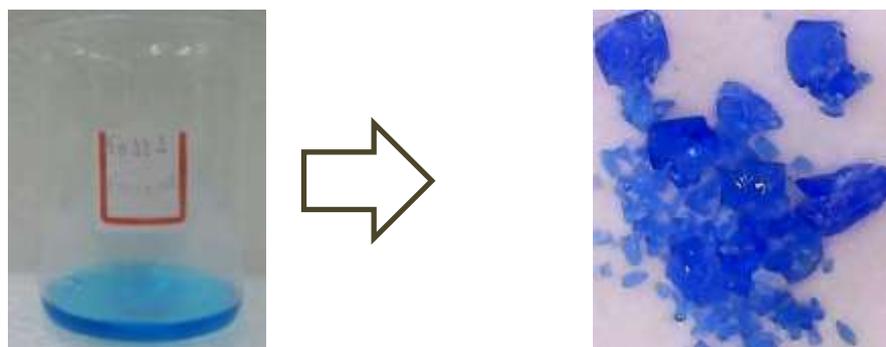


Figura 34- Obtenção do sistema (Cu/Ni/IDA- 30%).

4.1.2.3.4 $[Cu_{0.6}Ni_{0.4}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Ni-40%):

O procedimento descrito no item 4.1.2.3.1 desta tese, foi repetido usando 0,6 mmol do $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ (119,4 mg) e 0,4 mmol do $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (116,3 mg) (**Figura 35**). Rendimento 47% (baseado no ligante).

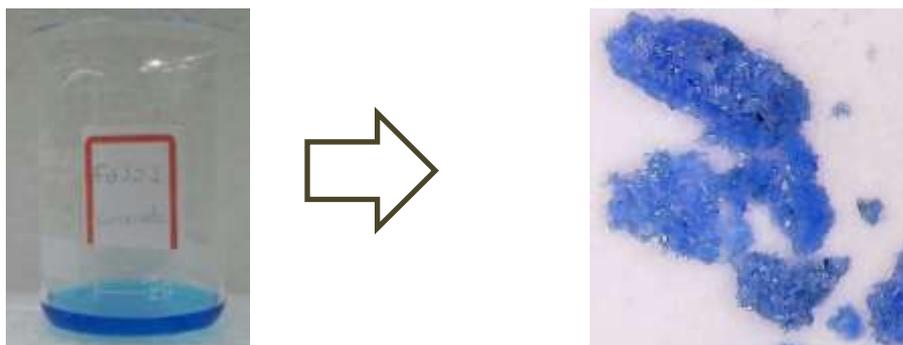


Figura 35- Obtenção do sistema (Cu/Ni/IDA- 40%).

4.1.2.3.5 $[Cu_{0.5}Ni_{0.5}(IDA)(H_2O)_2]_n$ (Cu/Ni-50%):

O procedimento descrito no item 4.1.2.3.1 desta tese, foi repetido usando 0,5 mmol do $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ (99,5 mg) e 0,5 mmol do $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (145,4 mg) (**Figura 36**). Rendimento 45% (baseado no ligante).

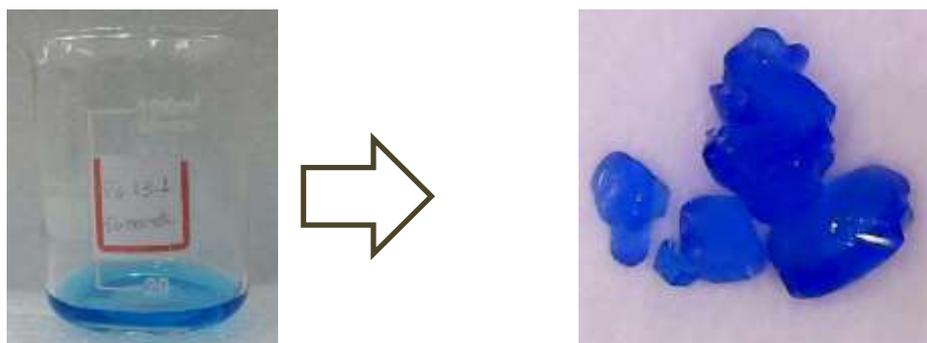


Figura 36- Obtenção do sistema (Cu/Ni/IDA- 50%).

Todos os produtos obtidos (10% a 50% de níquel) foram caracterizados via difração de Raios X, análise termogravimétrica, infravermelho, ultravioleta, MEV e análise elementar.

4.1.3 Reações de Alilação Catalisadas Utilizando os Polímeros $[Cu_{1-x}Mn_x(IDA)(H_2O)_2]_N$ E $[Cu_{1-x}Ni_x(IDA)(H_2O)_2]_N$

Em um balão de fundo redondo foi adicionado 0,1 mmol do alil-trifluoroborato de potássio (22,2 mg) que foi dissolvido em 0,5 mL de água. Em um recipiente a

parte foi adicionado 0,1 mmol do p-nitrobenzaldeído (22,6 mg), onde este foi dissolvido em 3 mL, de Diclorometano, e em seguida foi adicionado ao balão no qual estava a solução do alil-trifluoroborato. Por fim foi adicionado ao meio reacional 20 mg do catalisador heterobimetálico ($[\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ e $[\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$). A mistura foi deixada sob agitação durante 1h e monitorada por CCD a cada 10 min, utilizando como sistema de eluição uma mistura de hexano/AcOEt (8:2). Ao término da reação a fase orgânica foi separada, e seca sob MgSO_4 anidro, sendo posteriormente filtrada. O solvente foi removido sob vácuo fornecendo o álcoois homoalílicos correspondente.

5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os polímeros de coordenação heterobimetálicos sintetizados foram submetidos às caracterizações de difração de Raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria da região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), análise elementar (AI) e ressonância magnética nuclear (RMN).

5.1 ANÁLISE ELEMENTAR (AI)

As medidas de análise elementar CHNS foram realizadas em um analisador Carlo Erba Instruments, modelo EA1110. As medidas de análise elementar foram realizadas na central analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos a temperatura ambiente em um espectrofotômetro FT-IR Bruker, modelo IFS66 entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , usando pastilha de KBr. Os espectros de infravermelho foram obtidos na central analítica do departamento de química da UFPB.

5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As medidas referentes à estabilidade térmica dos materiais foram feitas por análise termogravimétrica em um analisador termogravimétrico da Shimadzu,

modelo TGA 60/60H utilizando porta amostra de alumina, fluxo de 50 mL/min de N₂ com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C. As medidas de TGA foram feitas na central analítica do Departamento de Química da UFPB.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia dos cristais foi analisada qualitativamente por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram obtidas em um microscópio de filamento de tungstênio da marca TESCAN, modelo MIRA3, operando em alto vácuo, acoplado com um espectrofotômetro de Raios X por dispersão de energia (EDS) também operando em alto vácuo. As imagens de MEV foram obtidas no departamento de Física da UFPE.

5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PÓ (DRX)

Os padrões de difração foram medidos em um difratômetro de Raios X da Bruker, modelo D8 Advance, de voltagem 40KV e corrente de 40mA, com fonte de cobre ($K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$), com passo de $0,02^\circ$, tempo de aquisição de 1 segundo e janela angular (2θ) de $5-50^\circ$. Os difratogramas foram adquiridos no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

5.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A técnica escolhida para caracterizar os álcoois homoalílicos obtidos através das reações de catálise, foi à espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Por ser uma das técnicas mais usuais para elucidação da estrutura de compostos orgânicos. Os espectros de RMN ¹H e ¹³C foram realizados em CDCl₃ foram registrados em um espectrômetro *Varian URMNS* de 400 MHz. O deslocamento químico está expresso como delta (δ) em (ppm), relativo aos picos dos resíduos do solvente. A constante de acoplamento (J) para todos os espectros foi expressa em Hertz (Hz). Os espectros foram obtidos na central analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS SISTEMA PADRÃO CU/IDA (1:1 MOL)

Segundo a literatura (SILVA, 2014) em meio ácido os aminoácidos tendem a forma espécies conhecidas como *zwitteriônica*, ou seja, uma espécie química onde os átomos de nitrogênio encontram-se protonados, o que impossibilita a coordenação através do grupo amino do ácido iminodiacético. Para contra-íons do tipo cloretos e nitratos as reações de complexação do IDA com o grupo amino não ocorrem em meio ácido, só ocorrem se o pH for ajustado ao meio neutro (SILVA, 2014). Como o contra-íon escolhido para a obtenção do produto final foi o acetato, não se faz necessário um ajuste inicial de pH, pois, este em meio ácido sofre hidrólise formando ácido acético e íons hidroxila, aumentando assim o pH reacional e resultando na formação do produto desejado.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA CU/IDA (1:1 MOL)

6.2.1 Composição Química: Análise Elementar (AE)

Os cristais obtidos foram submetidos à técnica de análise elementar CHN e os resultados podem ser observados na **Tabela 2**.

Tabela 2- Análise elementar da rede de coordenação $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$

	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio
^a $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	20,9%	4,7%	6,0%
^b $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	20,8%	3,9%	6,1%

^a Experimental / ^b Calculado

Os valores obtidos experimentalmente, em relação aos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio são valores que estão em boa concordância com as formulas mínimas calculadas dos compostos, o que indica a ausência de impurezas na amostra preparada.

6.2.2 Infravermelho (IV)

A **Figura 37** apresenta os espectro de infravermelho do $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ cristalizado a partir do acetato de cobre e do ligante livre em meio aquoso.

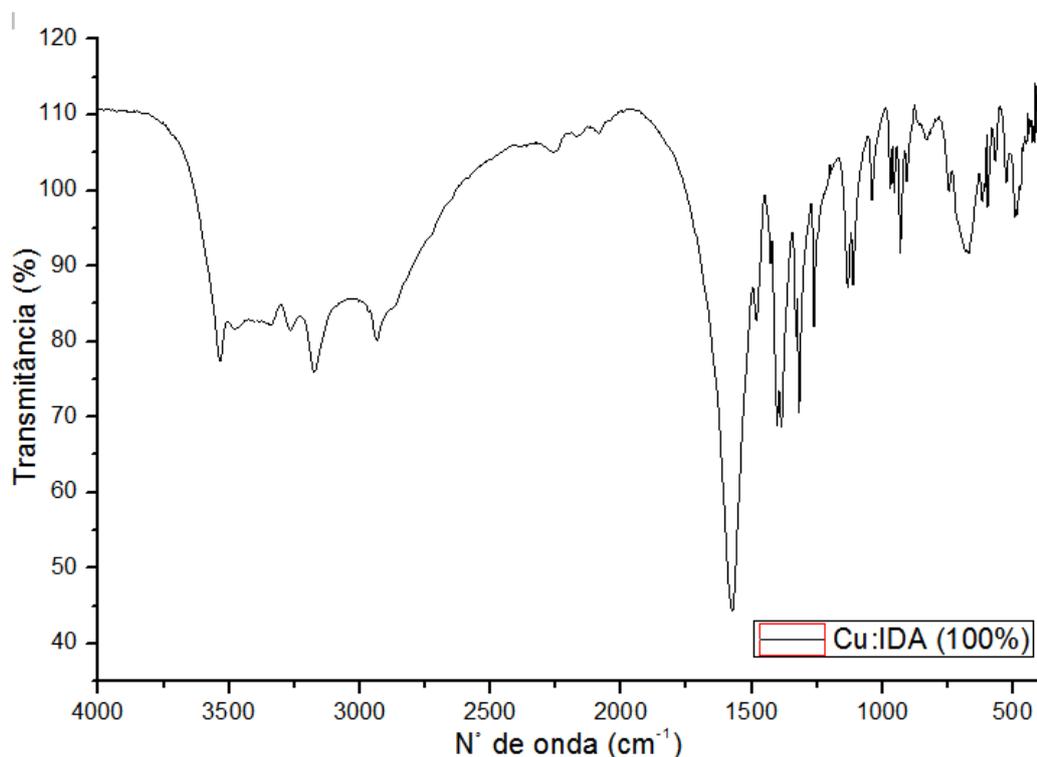


Figura 37- Infravermelho em pastilha de KBr do composto $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$

No espectro obtido da rede pode-se observar que as principais bandas de absorção do ligante continuam presentes, como por exemplo, na região de 3.110cm^{-1} a banda de absorção característica do estiramento simétrico do grupamento amino. Essas conservações das bandas de absorção indicam que a estrutura inicial do ligante foi preservada durante o processo de síntese. Bandas características da região de alta frequência podem ser observadas, próximo a 3300cm^{-1} característica

do estiramento assimétrico da ligação O-H em sistemas estruturados por ligações de hidrogênio, bandas características a essas ligações também podem ser observadas na região de 932 cm^{-1} do espectro, que são referentes às ligações de hidrogênio intermoleculares presente no material preparado.

Uma importante característica que pode ser observada no espectro experimental em relação ao espectro do ligante IDA puro é o deslocamento de algumas bandas de absorção, como por exemplo, na região de 1500 cm^{-1} , região característica do estiramento assimétrico do grupo C=O. Bem como a menor frequência no modo vibracional de algumas regiões. A baixa frequência dos modos vibracionais pode ser explicada, devido ao menor grau de liberdade que o ligante agora possui devido à coordenação com o centro metálico.

O sinal relacionado ao estiramento simétrico da ligação N-H aparece em aproximadamente 2900 cm^{-1} , sofrendo um leve deslocamento em relação ao ligante, que pode ser associado ao fato do centro metálico estar coordenado ao átomo de nitrogênio presente na molécula. Em virtude também da coordenação do IDA a um metal, pode-se observar que na região de 1386 a 1403 cm^{-1} um estiramento simétrico na forma de dubleto e um estiramento assimétrico em 1575 cm^{-1} referente ao grupo carboxila do ácido. Bem como o estiramento assimétrico do grupo C-N em 1319 cm^{-1} .

A ausência do pico correspondente à deformação angular C-O-H em 1583 cm^{-1} presente no ligante livre, indica que os grupos ácidos sofreram desprotonação, assim como a ausência de sinais próximos a 1680 cm^{-1} mostram que o IDA não se encontra na forma de íon dipolar e sim na sua forma aniônica. Todos os sinais encontram-se de acordo com descrito na literatura para o composto (CARO, 2000; VALDES, 2013).

6.2.3 Difratoograma de Raios X de Pó (DRX)

Na **Figura 38** é apresentado o difratograma de Raios X de pó do complexo $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtido partindo do acetato de cobre sobreposto ao calculado descrito na literatura através do CIF do material.

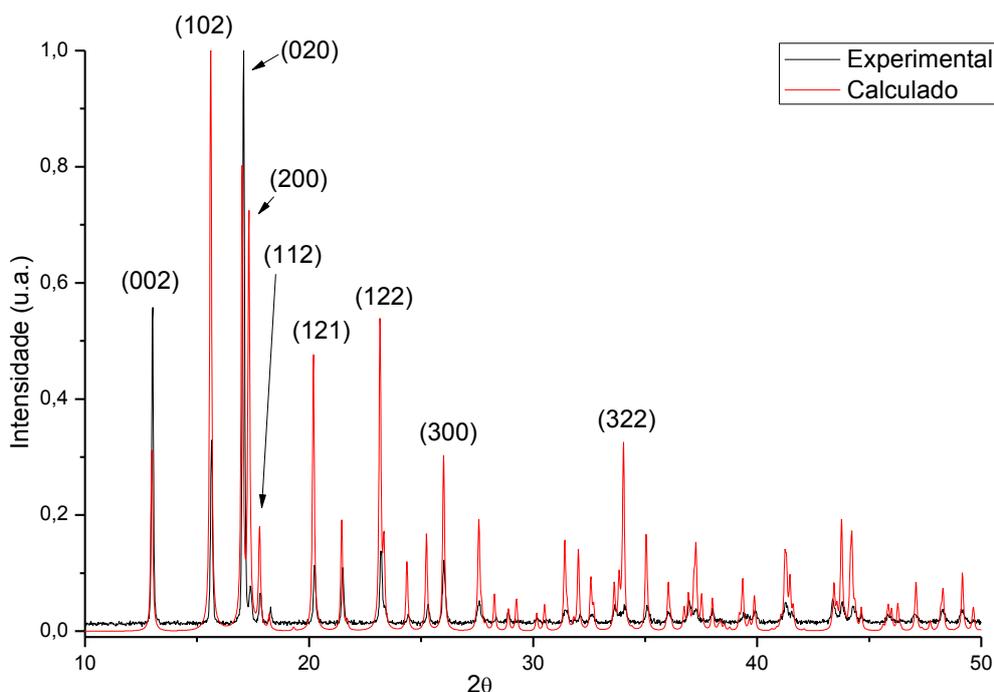


Figura 38- Difração de Raios X em pó do Cu/IDA obtidos a partir do acetato de cobre (linha preta) e calculados (linha vermelha).

Pode-se observar que é apresentada uma grande sobreposição dos dois padrões de difração, o que confirma a formação da fase cristalina obtida corresponde à estrutura reportada na literatura. A ausência de picos adicionais ao difratograma padrão de pó experimental indica que o produto obtido apresentou um grau de pureza significativo, não sendo verificados resíduos de reagente de partida ou de fases cristalinas secundárias na amostra. Pode-se observar ainda que houve um crescimento cristalino preferencial na direção do plano (020), diferentemente na literatura onde o composto apresenta o pico mais intenso relativo ao o plano (102).

Ainda de acordo com a análise cristalográfica do $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$, observa-se que o composto apresenta estrutura ortorrômbica com grupo espacial P_{bca} . Na

Tabela 3 pode-se encontrar listados os principais parâmetros estruturais do composto.

Tabela 3- Parâmetros de Rede do composto Cu/IDA

Fórmula Molecular:	C ₄ H ₉ NO ₆ Cu
M (g mol⁻¹):	230,66
Sistema cristalino:	Ortorrômico
Grupo Espacial:	Pbca
a (Å):	10,2339(2)
b (Å):	10,4151(2)
c (Å):	13,6288 (3)
α (°):	90
β (°):	90
γ (°):	90

Todos os íons cobre ocupam sítios cristalograficamente idênticos. Estando cada cátion em um ambiente octaédrico coordenado a um átomo de nitrogênio e cinco átomos de oxigênio (**Figura 39**), provenientes de duas moléculas de água e dois ligantes IDA (NI, 2009). Estruturalmente, o composto consiste em uma rede de coordenação unidimensional (1D) estendida ao longo do eixo a. Contudo as sequências 1D interagem entre si através de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os oxigênios não coordenados do ligante formando uma estrutura bidimensional, onde tais interações favorecem o crescimento do cristal e formação da estrutura 3D final.

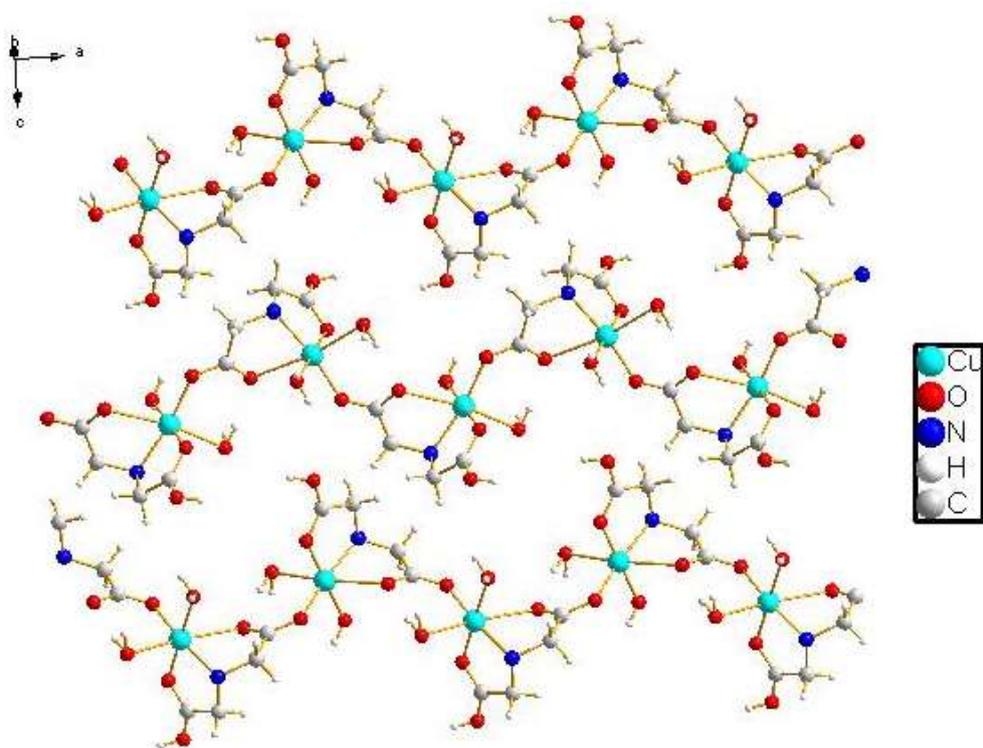


Figura 39- Estrutura do polímero de coordenação Cu/IDA.

6.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

O comportamento da estabilidade térmica do composto Cu/IDA foi investigado através de análise termogravimétrica (TGA). A rede $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi aquecida sob atmosfera de nitrogênio onde o resultado é mostrado na **Figura 40**.

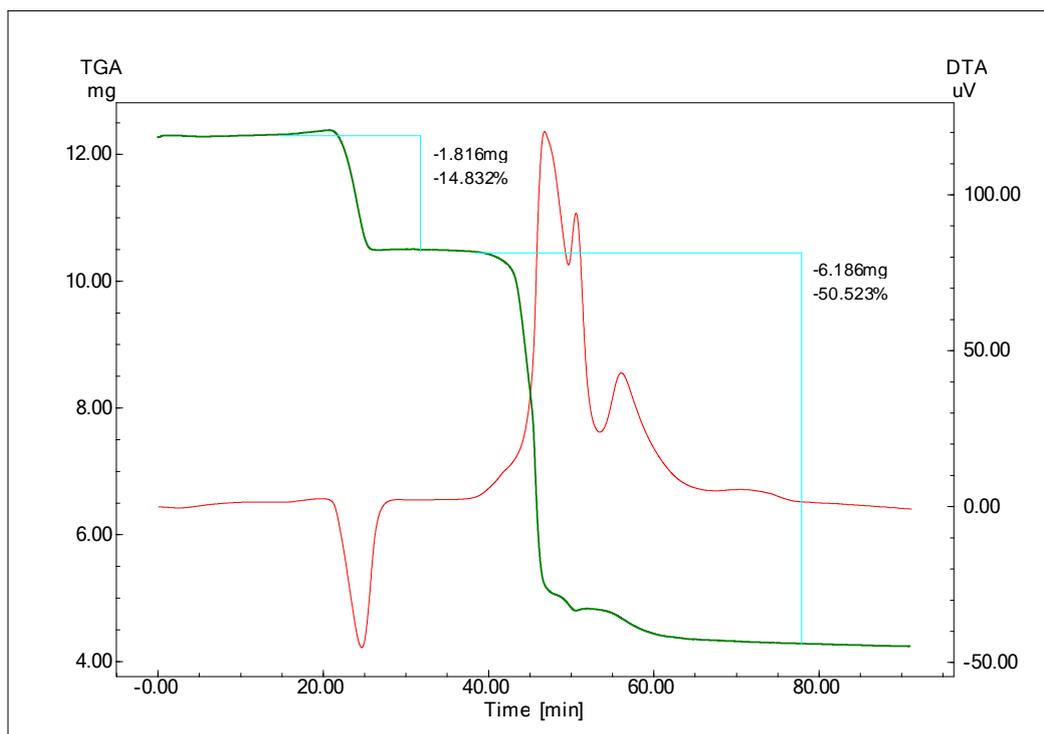


Figura 40- Curva Termogravimétrica em atmosfera de N_2 do composto $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Como resultado para essas medidas pode-se destacar o primeiro evento corresponde à perda das moléculas de água de coordenação que ocorrem entre $110\text{-}208\text{ }^\circ\text{C}$, em um percentual de 15,3% resultado experimental (15,6% calc.). Após a desidratação total da molécula, pode-se observar várias perdas em massa entre $220\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ que está relacionada à decomposição do ligante, em um percentual de 50,2% resultado experimental (49,9% de calc.). A massa remanescente (34,5% exp., 34,5% calc.) está associada à formação de óxido de cobre. Os resultados observados encontram-se em total concordância com os descritos na literatura para o composto (KASUGA, 2009; NI, 2009).

6.3 SISTEMAS HETEROBIMETÁLICOS

Vários novos polímeros de coordenação heterobimetálicos 3d-3d com os metais manganês ou níquel foram sintetizados, em diferentes quantidades estequiométricas que variaram entre 10% e 50%, de cada um. Usando a síntese

com acetato de cobre como padrão de referência. Após a obtenção dos materiais desejados os rendimentos variaram entre 45-92%.

De acordo com as reações realizadas pode-se notar que à medida que íons metálicos (Mn^{2+} ou Ni^{2+}) eram adicionados em maior proporção ao meio reacional, às reações levavam mais tempo para saturar e começar a cristalizar os produtos finais, esses resultados podem ser observados na **Tabela 4**.

Como o tempo de saturação aumentava gradativamente à medida que mais íons cobre eram substituídos ao meio, uma queda na nos rendimentos dos produtos foi observada. Reações que continham até 30% do cobre substituído por qualquer um dos dois metais, apresentaram cristais maiores e mais brilhantes, que os materiais onde a substituição do cobre estava entre 40% e 50%.

Tabela 4- Resultados gerais das redes heterobimetálicas.

Composto	Primeiros cristais (Dias)	Rendimento (%) após 5 dias
<i>(Cu/Mn-10%)</i>	1	80
<i>(Cu/Mn-20%)</i>	1	90
<i>(Cu/Mn-30%)</i>	2	86
<i>(Cu/Mn-40%)</i>	3	70
<i>(Cu/Mn-50%)</i>	3	67
<i>(Cu/Ni-10%)</i>	3	85
<i>(Cu/Ni-20%)</i>	3	82
<i>(Cu/Ni-30%)</i>	4	80
<i>(Cu/Ni-40%)</i>	4	47
<i>(Cu/Ni-50%)</i>	4	45

6.3.1 Sistemas do Tipo $[\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x (\text{IDA}) (\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (M= Mn Ou Ni / X = 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50).

6.3.1 Difração de Raios X

Para todas as amostras obtidas Cu / M-x% (M= Mn ou Ni e x = 10% a 50%), os padrões de pó experimentais foram medidos a temperatura ambiente.

Pode-se notar que os padrões obtidos das redes bimetálicas (**Figuras 41 e 42**) se assemelham ao padrão do composto (Cu/IDA 100%), não sendo observada nenhuma tendência de orientação preferencial no crescimento dos cristais dessas redes. Uma leve diminuição nos picos de baixa intensidade de difração pode ser notada à medida que mais íons metálicos manganês e níquel vão sendo adicionados em substituição ao cobre.

Padrões de difração semelhantes foram observados em todas as amostras, assim, a mesma fase cristalina foi obtida em todos os casos, o que caracteriza uma substituição do tipo isomórfica, ou seja, espaços no sítio de coordenação que estariam ocupados por íons Cu^{2+} , foram substituídos por íons Mn^{2+} ou Ni^{2+} sem que houvesse mudança na estrutura cristalina do material. Os compostos heterobimetálicos formam um sistema M^{2+} octaédrico de estrutura cristalina ortorrômbica, com parâmetros de rede semelhantes ao descrito no item 6.2.3 desta tese.

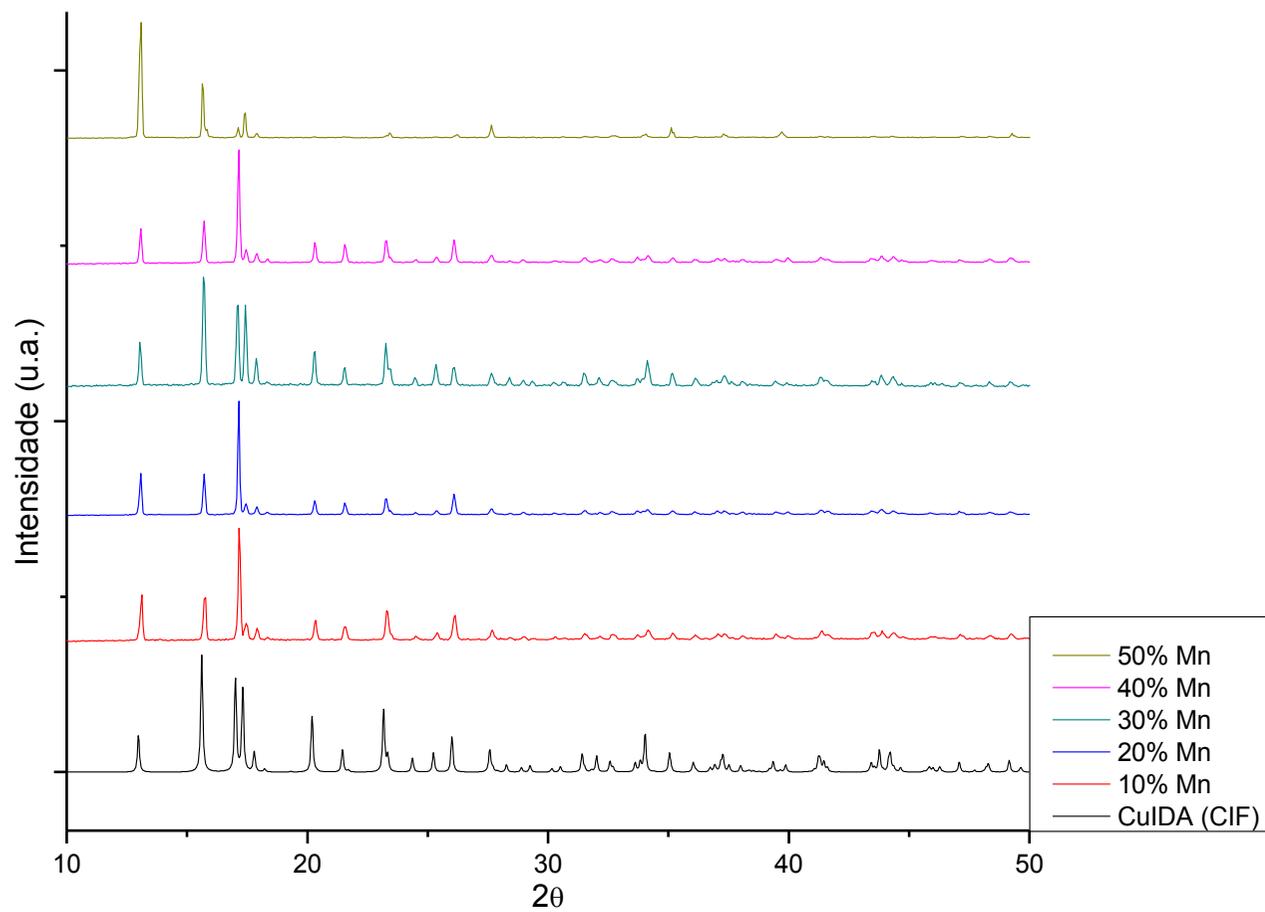


Figura 41- Comparação dos difratogramas obtidos experimentalmente do polímero de coordenação bimetálica Cu/Mn-x% (x = 10% a 50%) em comparação ao padrão.

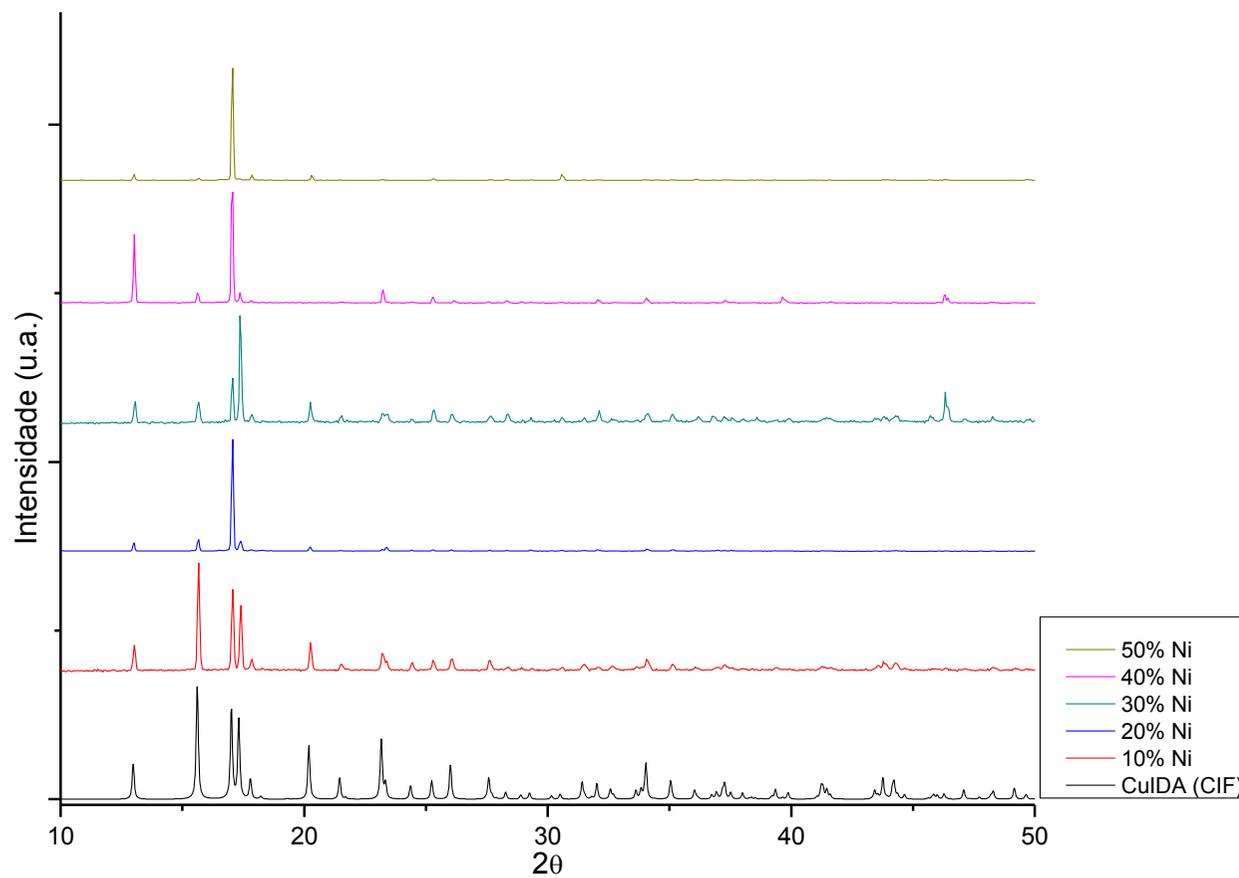


Figura 42- Comparação dos Difractogramas obtidos experimentalmente do polímero de coordenação bimetalica Cu/Ni-x% (x = 10% a 50%) em comparação ao padrão.

Observando os espectros de difração apresentados acima (Figuras 41 e 42), pode-se notar que, à medida que os íons cobre vão sendo substituídos por outro contra-íon (Mn ou Ni) no polímero de coordenação, há uma baixa na intensidade dos picos de difração localizados na região dos planos (122), (300) e (322). Mesmo com essa diminuição na intensidade dos picos de difração, pode-se observar também a manutenção da estrutura cristalina nos compostos heterobimetálicos obtidos em relação ao composto padrão Cu/IDA. Tal preservação pode ser explicada, pois tanto o manganês como o níquel são elementos de raios iônicos semelhantes ao cobre, bem como com números de oxidação iguais, podendo adotar a mesma geometria octaédrica distorcida. Por fazerem parte do mesmo período na tabela periódica e serem os três elementos de transição, apresentam também semelhança em seus sítios químicos, fazendo com que as análises realizadas mantenham semelhanças com as análises padrão. Essa característica é importante por poder comprovar dessa forma que houve a substituição do íon cobre por outros metais (Mn e Ni), sem prejuízos a estrutura química e conformação do cristal desejado. Comprovando mais uma vez que houve uma substituição metálica do tipo isomórfica.

6.3.2 Espectroscopia no Infravermelho

A **Figura 43 e Figura 44** apresentam os espectros de infravermelho das redes heterobimetálicas em comparação ao padrão obtido partindo do acetato de cobre.

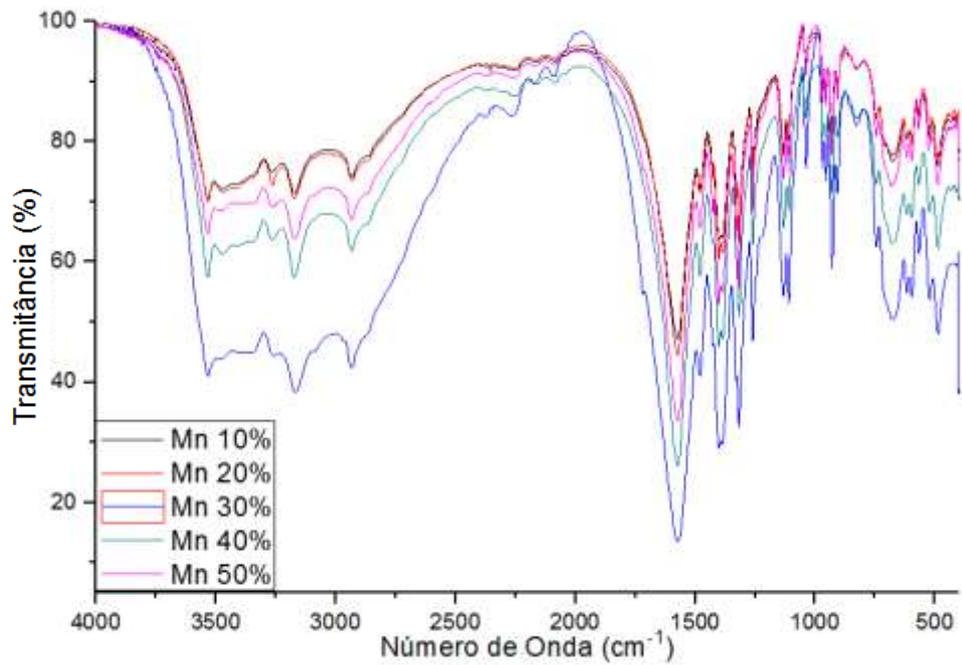


Figura 43- Comparação dos espectros de infravermelho obtidos experimentalmente do polímero de coordenação bimetálica Cu/Mn-x% (x = 10% a 50%).

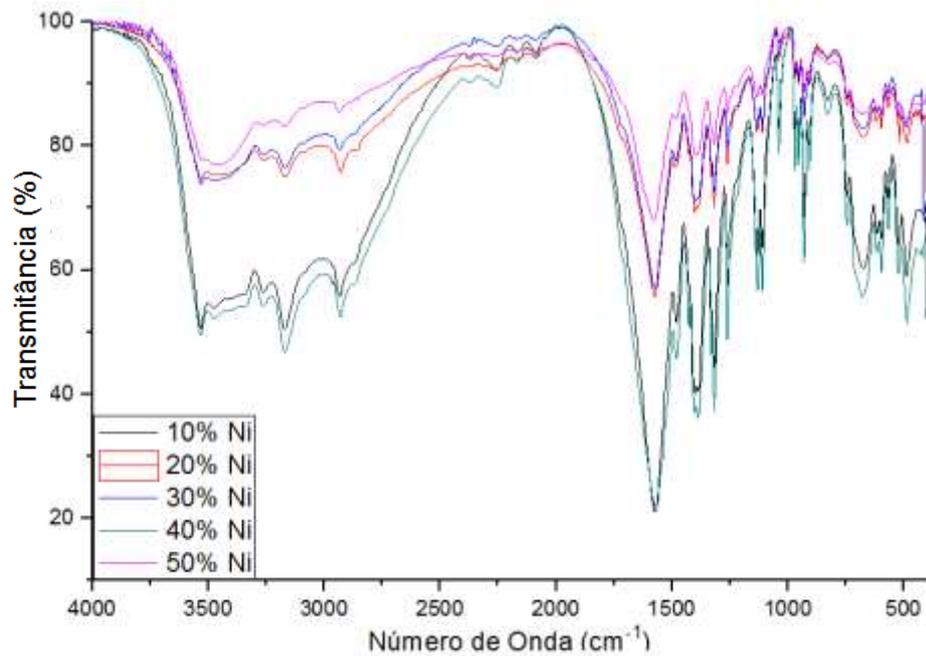


Figura 44- Comparação dos espectros de infravermelho obtidos experimentalmente do polímero de coordenação bimetálica Cu/Ni-x% (x = 10% a 50%).

Nos espectros obtidos dos polímeros coordenação heterobimetálicos do tipo Cu/Mn/IDA e Cu/Ni/IDA pode-se observar que as principais bandas de absorção do ligante continuam presentes. Caracterizando que a estrutura inicial do ligante foi preservada durante o processo de síntese. Mesmo tendo sido adicionado ao sítio dois metais distintos. Estes resultados estão de acordo com a análise de difração de Raios X.

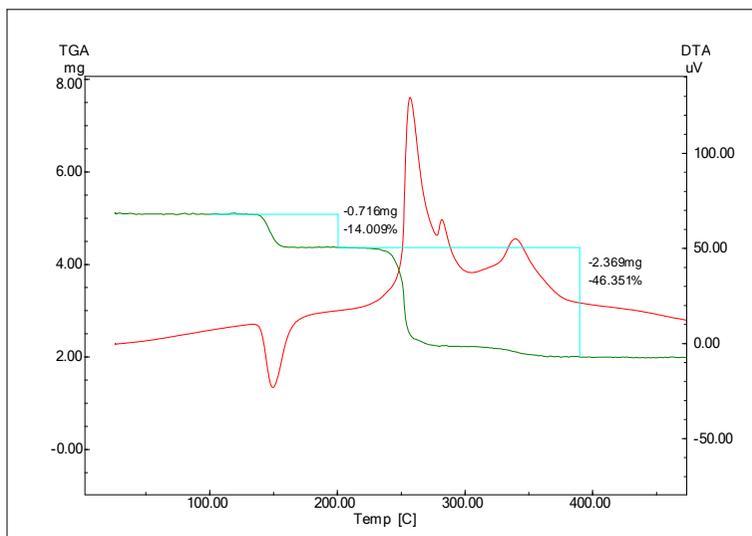
Para comprovar o que foi exposto pode-se mostrar que na região de alta frequência podem ser observadas, próximo a 3300 cm^{-1} característica do estiramento assimétrico da ligação O-H em sistemas estruturados por ligações de hidrogênio (THUÈRY, 2009), bandas características a essas ligações também podem ser observadas na região de 932 cm^{-1} do espectro, que são referentes às ligações de hidrogênio intermoleculares presente no material preparado.

Uma importante característica que pode ser observada é que o deslocamento das bandas de absorção presentes anteriormente (**Figura 37**) permanece também quando o cobre é substituído com os outro íons metálicos (Mn e Ni). Com essa observação pode-se dizer que mesmo variando o íon metálico o ligante IDA continua coordenado aos sítios metálicos. Observa-se novamente a baixa frequência dos modos vibracionais à medida que é adicionado ao IDA uma estrutura metálica rígida.

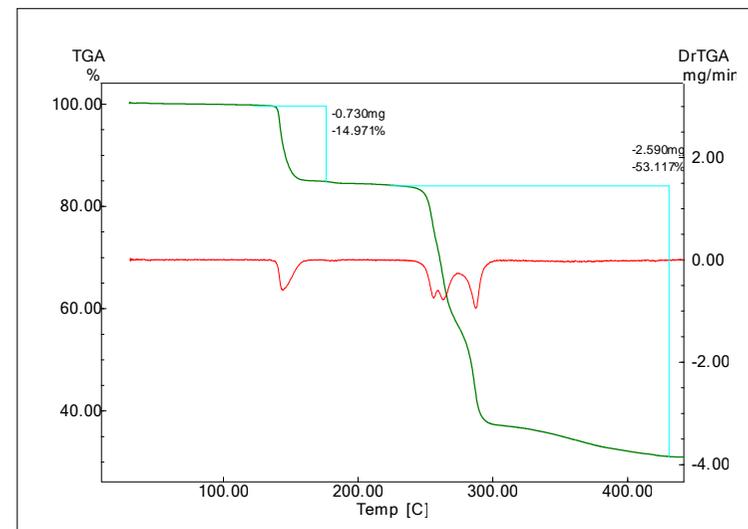
A ausência do pico correspondente à deformação angular C-O-H em 1583 cm^{-1} presente no ligante livre, indica que os grupos ácidos dos novos ligantes sofreram desprotonação, assim como a ausência de sinais próximos a 1680 cm^{-1} mostra que o IDA não se encontra na forma de íon dipolar e sim na sua forma aniônica.

6.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

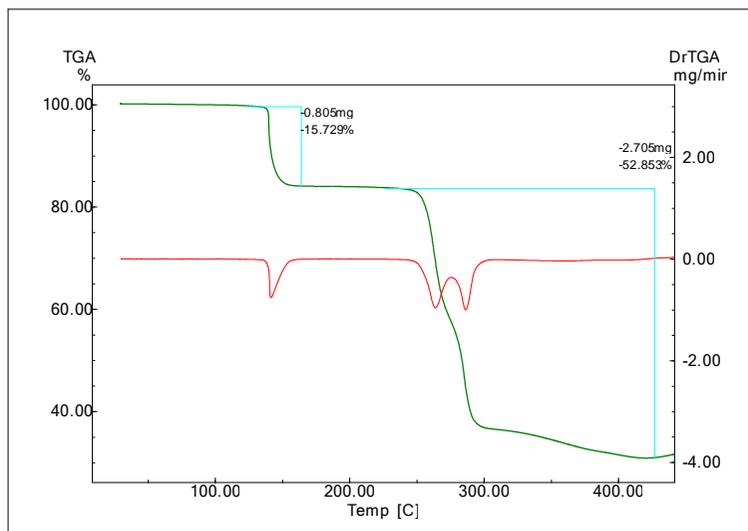
O comportamento da estabilidade térmica do composto Cu/Mn/IDA e Cu/Ni/IDA foi investigado através de análise termogravimétrica (TGA). As redes heterobimetálicas foram aquecidas sob atmosfera de nitrogênio onde o resultado é mostrado na **Figura 45 e 46**.



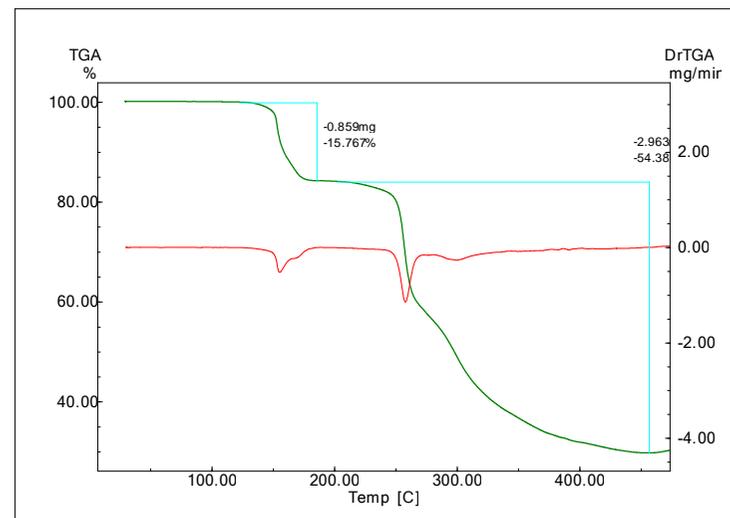
10%



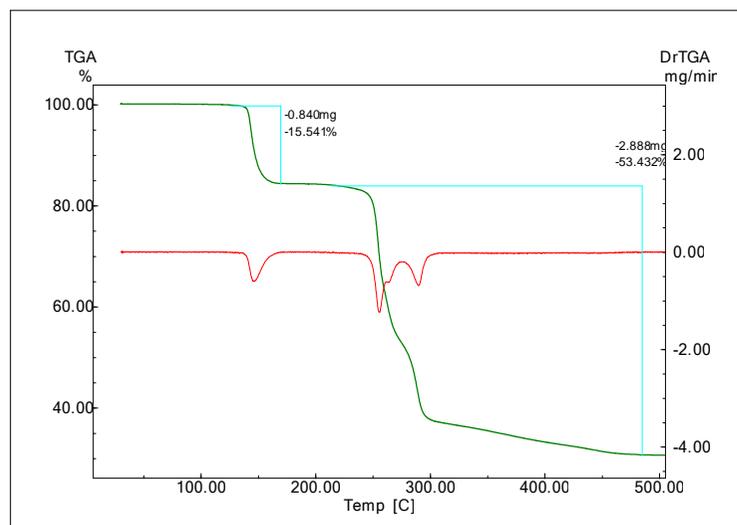
20%



30%

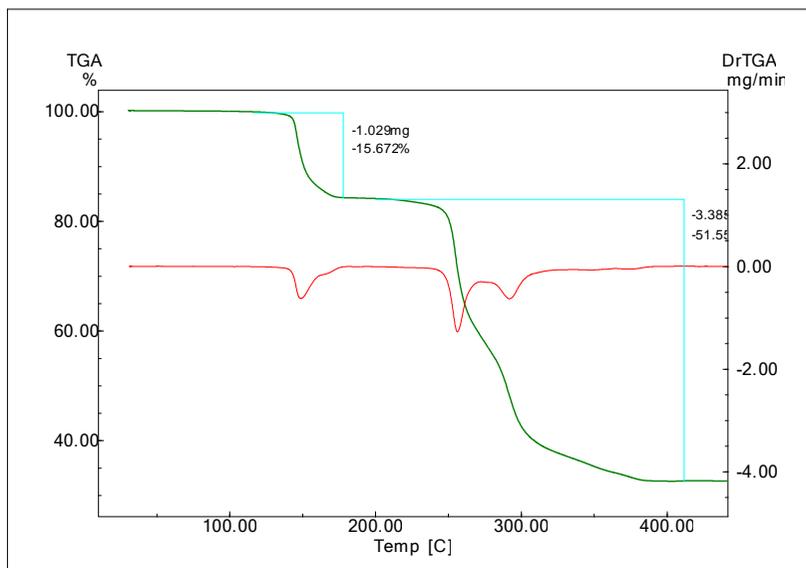


40%

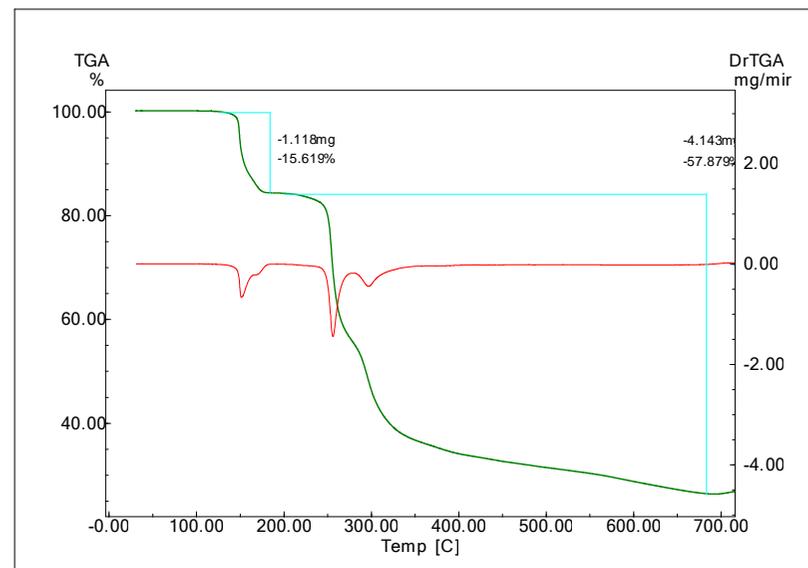


50%

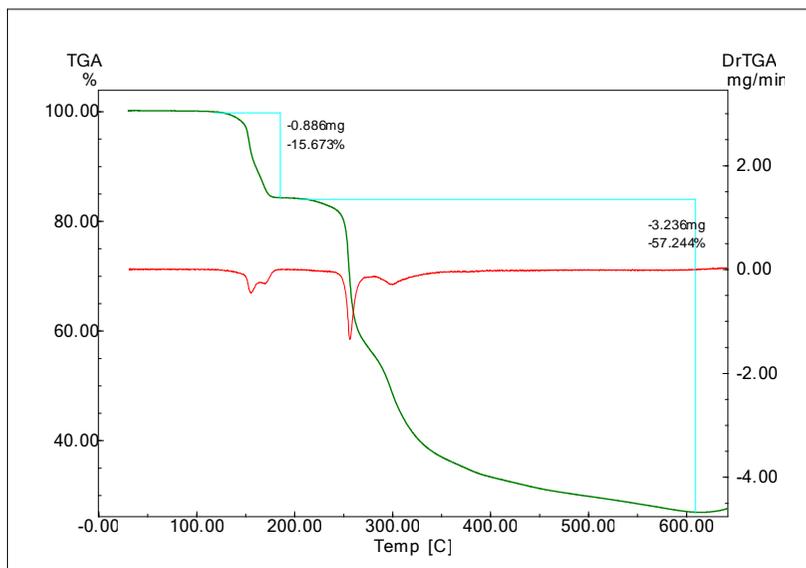
Figura 45- Curvas Termogravimétricas em atmosfera de N₂ dos polímeros de coordenação bimetálicos Cu/Mn-x% (x = 10% a 50%).



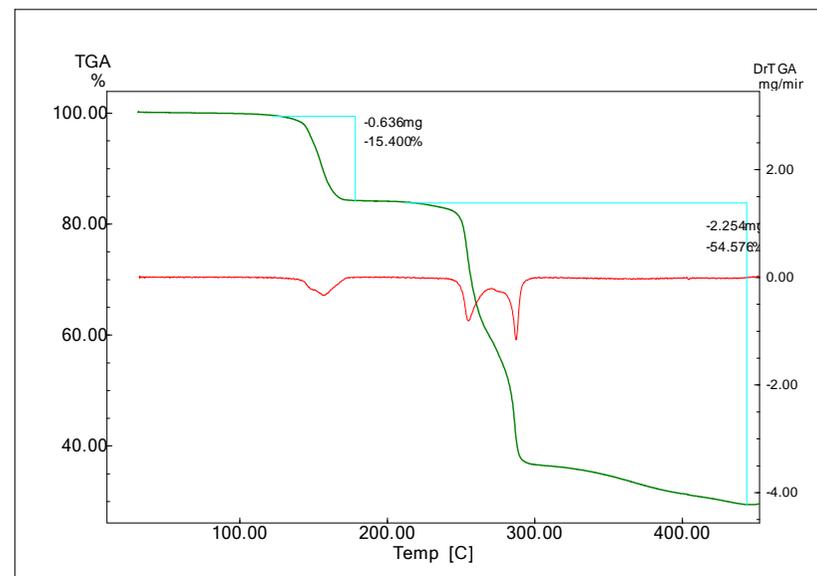
10%



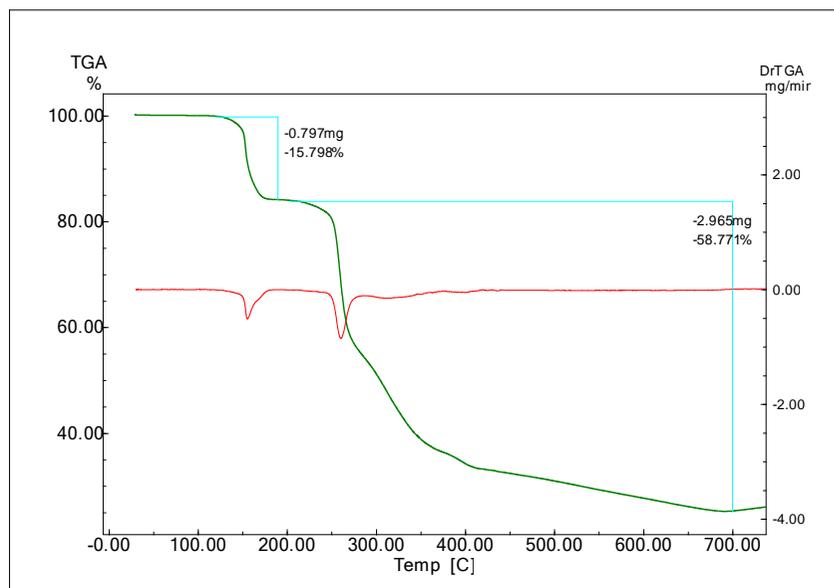
20%



30%



40%



50%

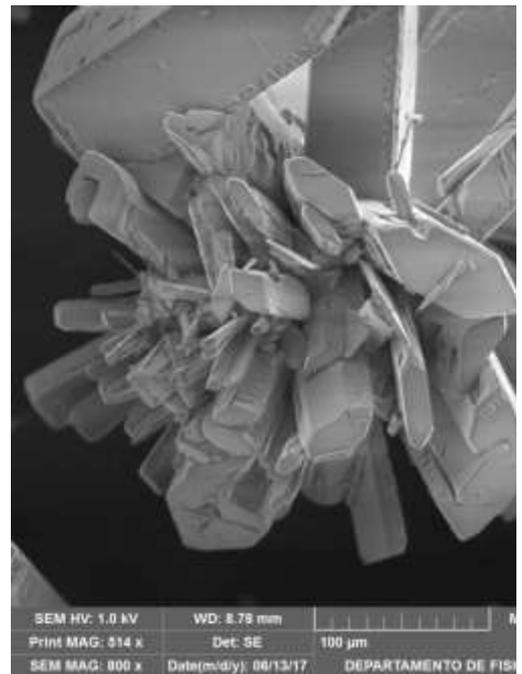
Figura 46- Curvas Termogravimétricas em atmosfera de N₂ dos polímeros de coordenação bimetálicos Cu/Ni-x% (x = 10% a 50%).

O comportamento dos resultados obtidos é o mesmo descrito anteriormente neste texto. Para o polímero bimetálico do tipo Cu: Mn: IDA e Cu: Ni: IDA pode-se destacar o primeiro evento correspondente à perda das duas moléculas de água de coordenação que começam em aproximadamente 110 °C e finalizam próximo a 200 °C, em um percentual que variou de 14,97% a 15,7% para o Cu: Mn: IDA, e de 15,4% a 15,79% para o Cu: Ni: IDA. Ambos os resultados mostrados para a primeira perda de massa estão em concordância com o resultado experimental e o resultado calculado obtido para o composto formado exclusivamente entre o metal Cobre e o ligante que foi de 15,3% (exp.) e 15,6% (calc.).

Após a desidratação total da molécula, podem ser observadas várias perdas em massa entre 220-490 °C para o polímero Cu: Mn: IDA e entre 220°C-700 °C para o polímero Cu: Ni: IDA, esta perda está relacionada à decomposição do ligante na molécula, e é observada em um percentual de 52% a 54% para o composto bimetálico de Mn e de 51% a 57% para composto bimetálico com Ni, estando próximo ao resultado experimental de 50,2% obtido no polímero Cu: IDA. Ambas as perdas de massa nos compostos são processos exotérmicos, e demonstram que o comportamento frente à análise térmica do material é semelhante ao do polímero formado entre o metal cobre e o ligante IDA, demonstrando mais uma vez a presença de uma rede isomórfica, onde mesmo com a variação do íon metálico as propriedades químicas e físicas do material permanecem sem alterações.

6.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi à análise escolhida para estudo da morfologia e superfície do material obtido. De acordo com as imagens mostradas na **Figura 47** (Cu: IDA: Mn) e **Figura 48** (Cu: Ni: IDA), pode-se ver uma morfologia bem definida em todos os compostos obtidos, onde os cristais parecem crescer sempre do centro para cima formando materiais com um aspecto esferolítico, com extremidades do tetragonal e filamentos do tipo agulha, que vão se acentuando a medida que mais íons cobre vão sendo substituídos por um segundo metal (Mn^{2+} ou Ni^{2+}). Em geral as superfícies desses pequenos cristais formados possuem um aspecto uniforme e regular, com pouca porosidade, mesmo a amostra não sendo metalizada previamente.



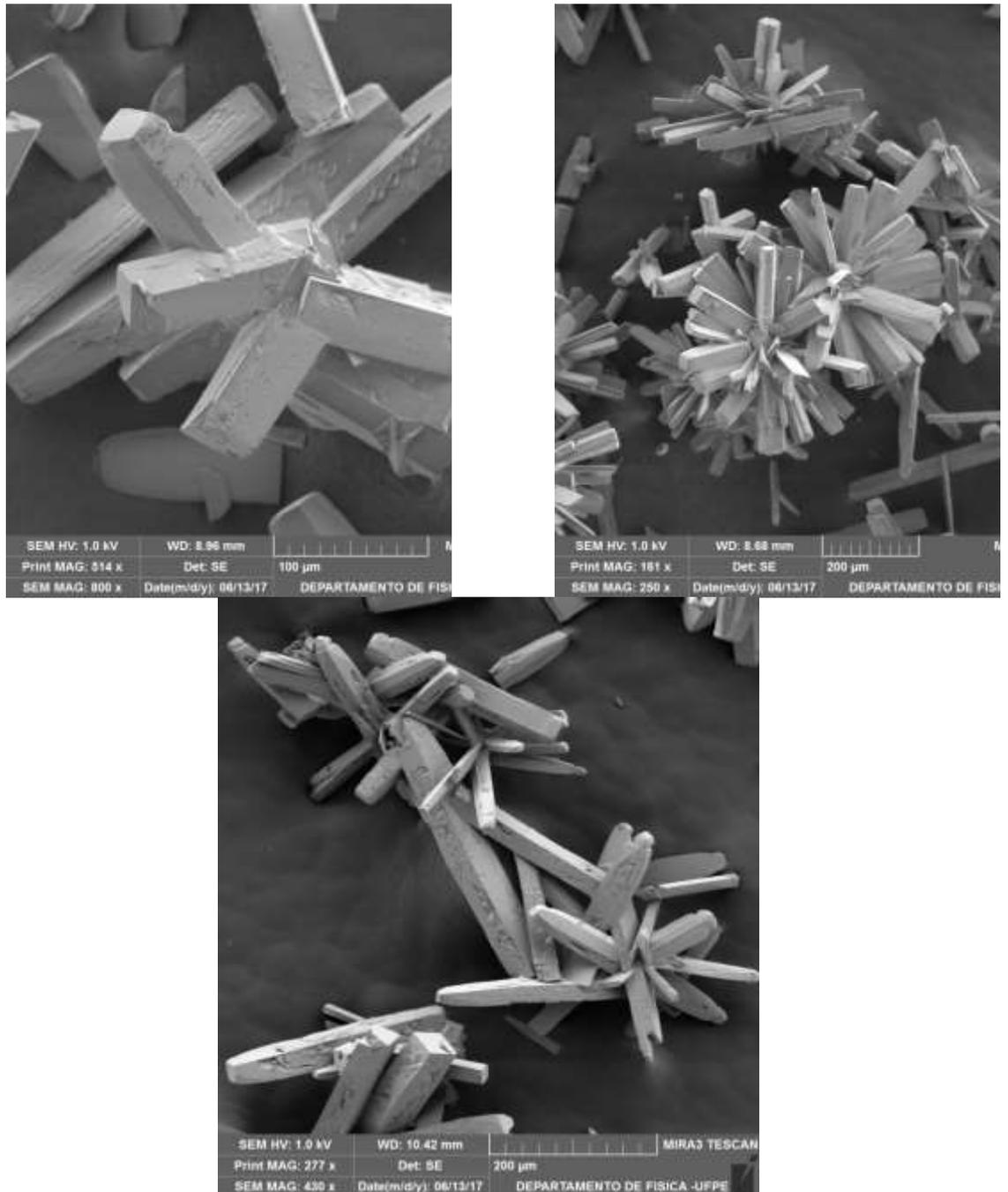
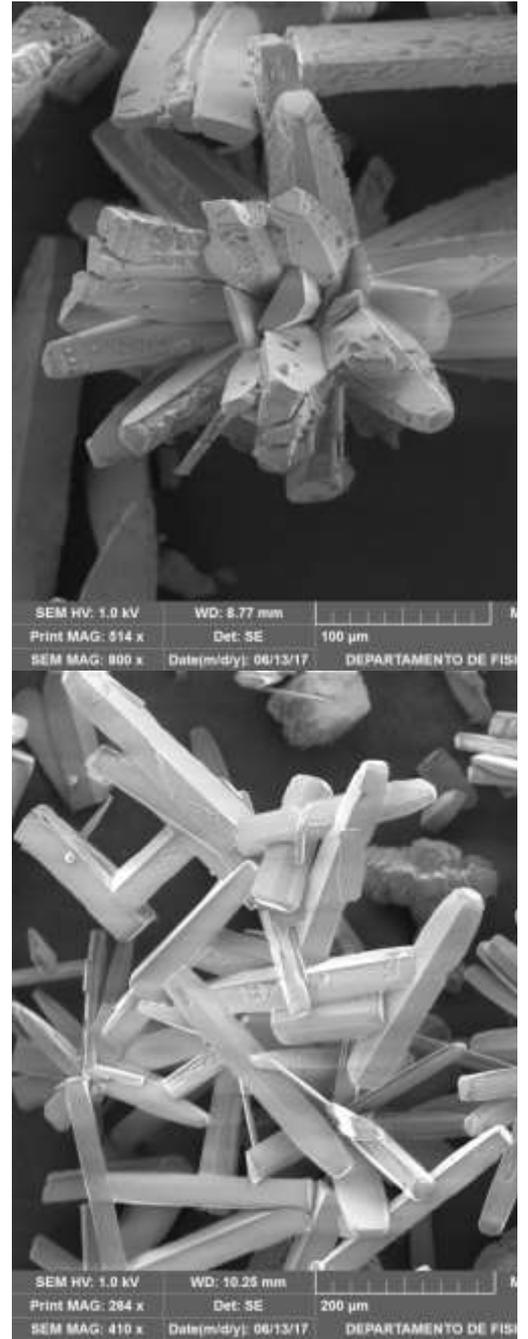
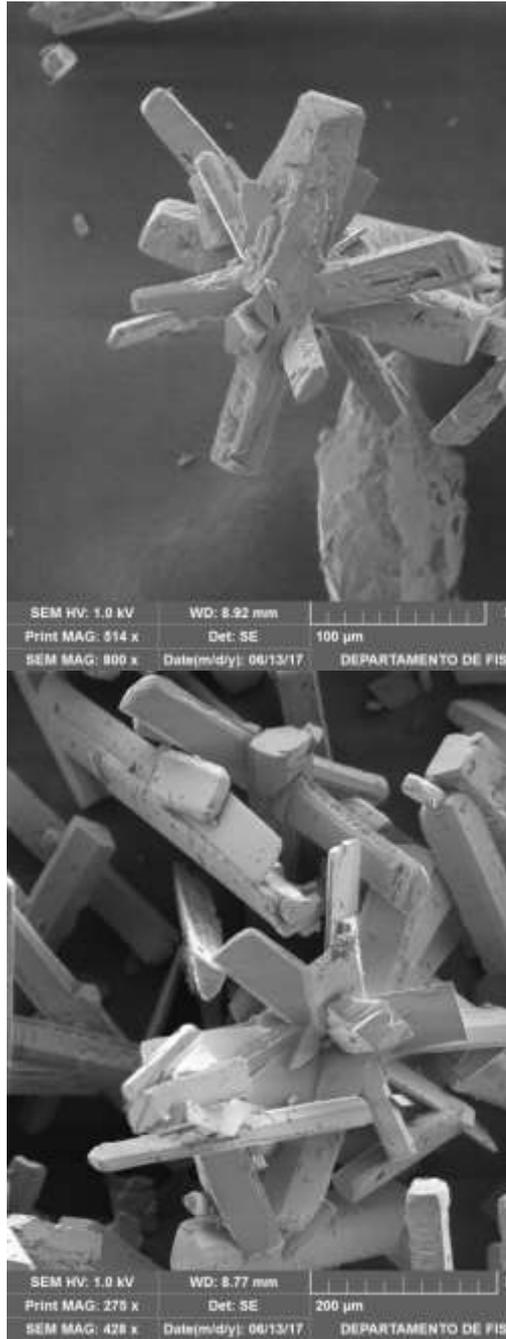


Figura 47- Microscopia eletrônica de varredura dos polímeros de coordenação bimetálica Cu/Mn-x% (x = 10% a 50%).



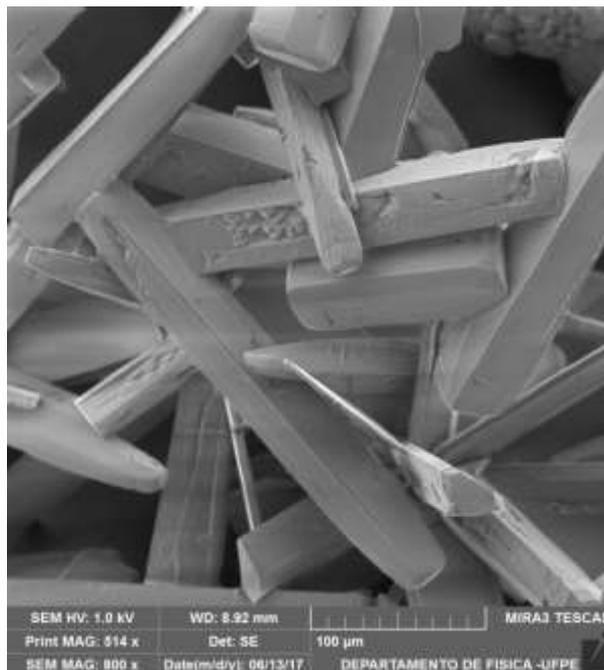


Figura 48- Microscopia eletrônica de varredura dos polímeros de coordenação bimetálica Cu/Ni-x% (x = 10% a 50%).

6.3.5 Análise Elementar (AE)

Ao observar os dados de análise elementar descrita na **tabela 5** para os compostos do tipo $[\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x (\text{IDA}) (\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x (\text{IDA}) (\text{H}_2\text{O})_2]$ pode-se ver que os resultados experimentais obtidos estão em concordância com os resultados obtidos experimentalmente e calculados para o complexo formado exclusivamente com o metal cobre e o ligante IDA ($[\text{Cu} (\text{IDA}) (\text{H}_2\text{O})_2]$). Demonstrando a ausência de impurezas nas amostras.

Tabela 5- Comparação da Análise Elementar dos novos polímeros heterobimetálicos $[\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ com o padrão $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

	Carbono	Hidrogênio	
		Nitrogênio	
^a $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	20,9%	4,7%	6,0%
^b $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	20,8%	3,9%	6,1%
$[\text{Cu}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	21,09%	3,77%	6,19%
$[\text{Cu}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	21,18%	3,75%	6,21%
$[\text{Cu}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	21,35%	3,71%	6,30%
$[\text{Cu}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	21,12%	3,71%	6,29%
$[\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	21,42%	3,79%	6,37%
$[\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	21,55%	3,81%	6,38%
$[\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	21,66%	3,87%	6,36%
$[\text{Cu}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	21,71%	3,80%	6,40%
$[\text{Cu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	21,78%	3,82%	6,44%
$[\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	21,77%	3,74%	6,45%

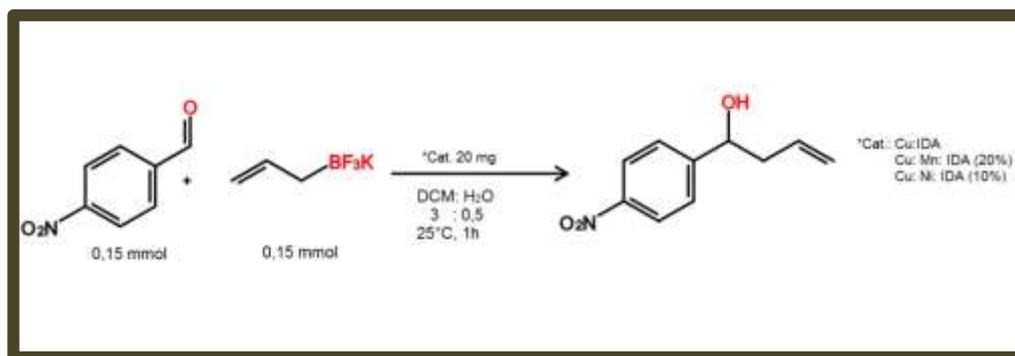
6.4 TESTE DE CATÁLISE DOS POLÍMEROS HETEROBIMETÁLICOS

6.4.1 Estudo dos Parâmetros Reacionais

Testes envolvendo catálise de transferência de fase foram realizados em parceria com o Prof. Dr. Gilson Bezerra do IFPE Campus Barreiro. A síntese realizada com o auxílio dos polímeros de coordenação foi uma síntese limpa, por usar uma baixa quantidade de solvente orgânico e catalisador, que visava à obtenção do produto de alilação em um baixo tempo reacional e com altos rendimentos, sem a necessidade de purificação do produto final. Os testes foram realizados com o intuito de estudar como a substituição do metal cobre por outros metais iria afetar na atividade catalítica do polímero de coordenação.

A escolha da reação de alilação se deu por conta da necessidade atual ainda estar voltada a questão da preservação ambiental, e necessidade do desenvolvimento de reações mais limpas e rápidas. Bem como por ser um método usual para a obtenção de ligação carbono-carbono, onde se pode encontrar várias metodologias diferenciadas descritas na literatura, o que abriria possibilitaria mostrar a eficiência do catalisador obtido.

Toda síntese orgânica ao ser realizada primeiramente ela deve ser planejada. Uma parte do planejamento consiste em estudar os melhores parâmetros reacionais para evitar perdas de produtos e conseqüentemente geração de resíduos indesejáveis. Com isso, a primeira parte deste trabalho de catálise consistiu em realizar testes com os polímeros de coordenação Cu/IDA, Cu: Mn: Ida (20%) e Cu: Ni: IDA (10%) para saber dentre os polímeros aquele que teria a maior atividade catalítica para obtenção do álcool homoalílico, como é mostrado no **esquema 15**.



Esquema 15- Esquema geral de alilação do p-nitrobenzaldeído utilizando catalisador heterobimetálico

Todos os compostos obtidos foram analisados por CCD, a cada dez minutos, as três reações foram paradas após 1h. Onde em duas delas pode-se notar o consumo geral do aldeído de partida. Os resultados obtidos para estas sínteses podem ser visto na **Tabela 6**.

Tabela 6- Resultados experimentais dos testes de catálise para definição de padrão reacional

Teste	Catalisador	Tempo	Rendimento
or	reacional	nto	
1	Cu: IDA	1h	81,23 %
2	Cu: Mn: IDA (20%)	1h	96,35 %
3	Cu: Ni: IDA (10%)	1h*	85,15 %

*A reação foi parada em 1h, porém o aldeído de partida não havia sido completamente consumido.

A reação com o catalisador de Cu: IDA também para testar se o material obtido teria propriedade de catálise sobre reações de alilação. Realizar este tipo de alilação com MOF's já era descrita na literatura, como no trabalho de Freitas (FREITAS 2013), onde ele descreve a catálise com a utilização de complexos de európio. Porém não nos parâmetros reacionais escolhidos para a realização deste trabalho.

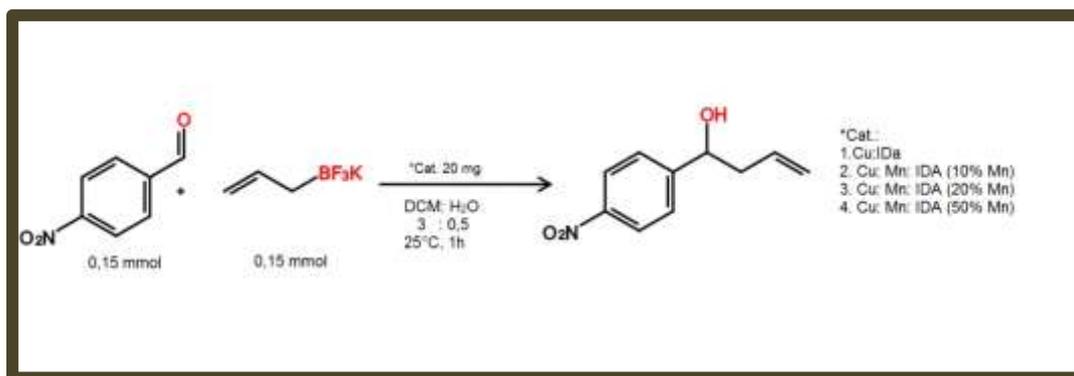
Após realizar os experimentos testes foi escolhido o composto Cu: Mn: IDA (10 %- 50%) como catalisador ideal para desenvolvimento das demais reações. Motivo o qual pode ser explicado embasando-se no fato de o **teste 2** ter fornecido os melhores rendimentos em comparação com os demais, em um tempo reacional relativamente pequeno, principalmente quando comparamos a outros resultados descritos na literatura, como por exemplo, no trabalho apresentado por Kondo e colaboradores (NAKAMURA, 2011), onde o produto final é obtido após 24h de reação.

A reação com o catalisador de níquel mesmo tendo demonstrando um bom rendimento, não se tornaria viável a ser utilizado, pois após 1h quando as outras duas sínteses já haviam acabado ainda podia-se notar traços do aldeído de partida na placa de CCD, demonstrando dessa forma que o tempo reacional desta síntese não seria viável, visto que o objetivo era buscar uma síntese funcional, ou seja, rápida e de bons rendimentos.

Reação sob aquecimento não foram testadas, pois fugiria ao foco principal que seria fornecer um catalisador eficiente para reações de transferência de fase, que fornecesse o alvo molecular desejado em sínteses limpas.

6.4.2 Testes de Catálise com os Polímeros Metálicos Bifuncionalizados [Cu_{1-x}Mn_x(IDA)(H₂O)₂]_n (X = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5).

Após a definição dos parâmetros reacionais, uma série de reações utilizando o catalisador [Cu_{1-x}Mn_x(IDA)(H₂O)₂]_n onde x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 foi realizada. Os parâmetros reacionais podem ser observados no **esquema 16**.



Esquema 16- Alilação utilizando catalisador heterobimetálico de Cu:Mn em diferentes proporções estequiométricas

Por se tratar de um produto já conhecido e descrito na literatura, a caracterização primária de todas as reações foi feita por CCD, onde se observou que após 1h todas elas já haviam sido processadas e o reagente padrão, o aldeído, já havia sido totalmente consumido. Após análise cromatográfica escolheu-se o composto descrito na entrada 4, obtido através do catalisador Cu:Mn:IDA (20% de Mn) para que fosse realizada a espectroscopia de RMN de 1H e ^{13}C , e os resultados obtidos demonstraram que houve a formação do álcool homoalílico correspondente. As análises de RMN estão descritas abaixo (**Figura 49 e Figura 50**).

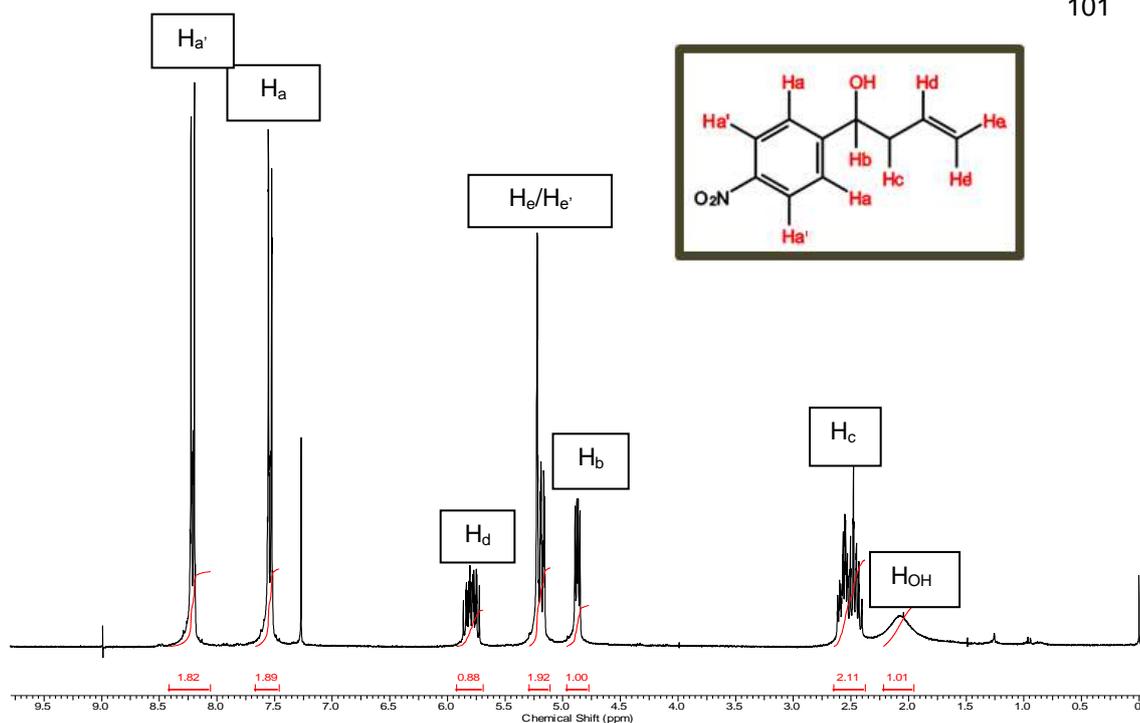


Figura 49- Espectro de RMN de ^1H do álcool homoalílico 1-(4-nitrofenil)but-3-en-1-ol).

Na **figura 49** tem-se o espectro de RMN ^1H do álcool homoalílico obtido através da reação de alilação do p-nitrobenzeno com o trifluorborato de potássio, utilizando o catalisador $\text{Cu}_{0,8}:\text{Mn}_{0,2}:\text{IDA}$. Os principais picos que podem ser observados e que caracterizam a obtenção do produto desejado são: na região $\delta_{\text{H}} = 8,0 - 7,5$ observa-se multipletos referentes aos prótons arílicos (7H). Já em $\delta_{\text{H}} = 4,90$ aparece um duplete de duplete que é referente ao acoplamento CH-OH, assim como a presença de um simpleto na região $\delta_{\text{H}} = 2,20$ do grupo OH também pode ser notada, o que caracteriza a presença da função álcool na molécula. Pode-se notar também um multiplete $\delta_{\text{H}} = 2,61 - 2,57$, referente interação CH-CH₂. Os prótons vinílicos aparecem em forma de duplete de duplete de tripleto na região de $\delta_{\text{H}} = 5,84$ que é referente à 1H e ao acoplamento CH=CH₂ e em $\delta_{\text{H}} = 5,23 - 5,14$. Por fim pode-se ver um multiplete referente também da interação CH=CH₂ (H_f). O fato de se observar a ausência de sinal típico de aldeído na região de $\delta_{\text{H}} = 9,6 - 9,5$ reafirma mais uma vez que a reação se processou fornecendo o produto desejado.

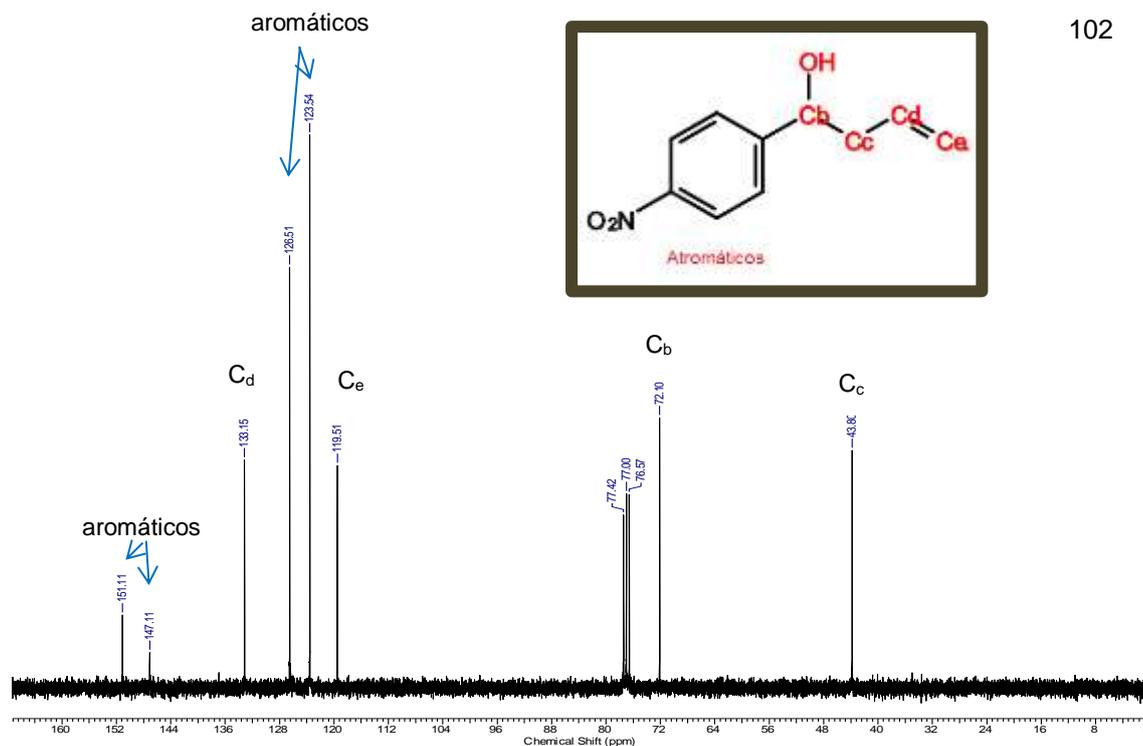


Figura 50- Espectro de RMN de ^{13}C do álcool homoalílico 1-(4-Nitrofenil)but-3-en-1-ol)

Para o espectro de RMN ^{13}C (**Figura 50**) do composto descrito acima, os principais picos que pode ser observados são: em $\delta_c = 118,4$ aparece o pico referente à interação do carbono $\text{CH}_2=\text{R}$; Em $\delta_c = 134,3$ pode-se ver o carbono da ligação $\text{CH}=\text{R}$; Já Os carbonos aromáticos aparecem na região que varia de $\delta_c = 123,9$ a $141,2$, região característica para esses átomos; Em $\delta_c = 73,3$ pode-se verificar a presença do pico HC-OH , compactuando com o resultado obtido no espectro de ^1H e em $\delta_c = 43,6$ pico referente à $-\text{CH}_2-$ (C_c). A ausência de sinal na região de 185 a 220 demonstra a ausência de carbono de carbonila, mostrando mais uma vez que a função aldeído deixou de existir na molécula.

(Resumo geral dos sinais obtidos para o composto 1-(4-nitrofenil)but-3-en-1-ol (BATEY,1999): RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 8,20 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7,53 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_{Ar}), 5,85-5,71 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,22-5,16 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,86 (dd, $J = 7,8, 4,5$ Hz, 1H, CHOH), 2,61-2,39 (m, 2H, CHCH_2), 2,15 (sl, 1H, OH); RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 151,1; 147,1; 133,1; 126,5; 123,5; 119,5; 72,1; 43,8.)

Os resultados obtidos para as reações de catálise estão descritos abaixo na **tabela 7**.

Tabela 7- Resultados das reações de alilação com catalisador heterobimetálico de Cu:Mn:IDA

Entrada	Catalisa	Tempo	Rendim
dor	reacional	ento	
1	Cu:IDA	1h	81,23 %
2	Cu:Mn:l DA (10%)	1h	60,3%
3	Cu:Mn:l DA (20%)	1h	96,85 %
4	Cu:Mn:l DA (50%)	1h	78%

A reação utilizando o Cu:IDA como catalisador foi escolhida como padrão comparativo visto que para este trabalho objetivo de estudo era entender como ou se ao adicionar um novo metal à rede de coordenação à atividade catalítica desta rede seria aumentada ou diminuída. As reações com 30 e 40% não foram realizadas por se observar que quando o manganês era incorporado à rede de coordenação em uma proporção muito pequena (10%) ou muito alta (50%), o rendimento da reação tem uma queda acentuada, tornando a síntese inviável comparativamente a reação realizada com o catalisador Cu: IDA e fugindo ao objetivo inicial dos testes.

Com isso Analisando os dois extremos, menor proporção e a maior proporção e observando os resultados para a catálise de 20% Mn, pode-se concluir que tanto o Cu, quanto o Mn em redes de condenação separadas são catalisadores de pouca eficiência para as reações de alilação, porém se estiverem juntos formando um polímero heterobimetálico em proporções “ideais” (80%Cu: 20%Mn), se tornam catalisadores eficazes fornecendo um produto de elevada pureza e excelente rendimento, superando vários outros catalisadores e metodologias já consolidadas e descritas na literatura, como por exemplo, quando Batey e colaboradores (BATEY, 1999) faz a utilização de um ácido de Lewis borado como catalisador para alilação, mesmo o alvo molecular sendo obtido em um tempo reacional menor, tem-se o fornecimento de produtos com rendimentos menores e

que necessita de temperaturas baixíssimas para ocorrer. Ou quando se compara o novo catalisador heterobimetálico (80%Cu: 20%Mn) com catalisadores de Pd (MATSUOKA, 2009), estes fornecem produtos reacionais com rendimentos menores, e com tempos reacionais 23h maiores, ainda sendo necessária à utilização de atmosfera inerte. Demonstrando que catalisadores de Pd são ineficientes as reações de alilação. Deixando o catalisador apresentado neste trabalho em uma posição superior a muitos outros, quando se trata de eficiência sintética em reações de alilação para formação de ligação carbono-carbono, por fornecer produtos com altos rendimentos, e com tempos reacionais pequenos. Mostrando ainda que o método sintético apresentado nesta tese quando comparado a outros métodos descritos na literatura, é viável e se enquadra em uma metodologia relativamente “limpa”, uma vez que utiliza reagentes baratos e que não geram resíduos tóxicos.

7 CONCLUSÃO

- Novos polímeros de coordenação entre o íon metálico Cu, Mn, Ni e o ligante IDA em proporções que variaram de 10 a 50% de substituição do metal Cu no ligante foram obtidos;
- Através das análises de DRX em associação com as demais técnicas de caracterização pode-se observar que houve a formação de redes isomórficas, onde o elemento Cu foi substituído em seu sítio de coordenação sem que houvesse a perda na estrutura cristalina. O polímero obtido na proporção de 80%Cu e 20% Mn apresenta grande atividade catalítica para reações de alilação, promovendo a reação em tempo menor que o descrito na

8 PERSPECTIVAS

- Estender as sínteses para obtenção de redes 2D, em filmes finos através da cristalização a temperatura ambiente;
- Realizar os testes catalíticos com os demais polímeros de coordenação obtidos;
- Testar a atividade catalítica dos polímeros de coordenação em outros tipos de reações orgânicas;
- Tentar obter os polímeros através de uma metodologia sintética diferenciada;
- Fazer o estudo de parâmetros reacionais na obtenção dos polímeros heterobimetálicos apresentados.

REFERÊNCIAS

- ALBERTSSON, J.; Oskarsson, A. Structural Studies on the Rare Earth Carboxylates. 23. The Crystal Structure of Tetra aquobis (hydrogeniminodicaetato)-(iminodiacetatodipraseodymium (3+) Dichloride Tridhydrate at – 50 °C. **Acta Chemica Scandinavica**, A28, p. 347, 1974.
- ALEXANDROPOULOS, D.; Papatriantafyllopoulou, C.; Aromi, G.; Roubau, O.; Teat, S. J.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Stamatatos, T. C. The Highest Nuclearity Manganese Oximate Complex: An Unusual MnII/III₁₅ Cluster with an S=6 Ground State. **Inorganic Chemistry**, 49, p. 3962, 2010.
- ALMEIDA, F. B. ; et al. An interpenetrated 2D coordination polymer: A candidate for gas adsorption of small molecules. **Inorganica Chimica Acta**, 402, p. 60, 2013.
- ATIKINS, P. W.; Shriver, D. F. Química Inorgânica. **Ed. Bookman**, 3, p. 321, 2003.
- BAI, Y-Y.; Huang, Y.; Song, Y-S.; Weng, L-H. A Novel Three-Dimensional 3d-4f Heterometallic Coordination Polymer: Crystal Structure and Photoluminescence. **Inorganic Chemistry Communications**, 11, 13031032, 2008.
- BARBOSA, G., F. C.; et al. Allylation of Functionalized Aldehydes by Potassium Allyltrifluoroborate catalyzed by 18-Crown-6 in Aqueous Media. **Molecules**, 17, p. 306 , 2012.
- BASOLO, R.; Johnson, R. Química de los Compuestos de Coordinación: La Química de los Complejos Metálicos. **Editora Reverté**, S.A., 37, p. 910, 1976.
- BATEY, R. A.; Thadani, A. N.; Smil, D. V. Potassium Allyl- and Crotyltrifluoroborates: Stable and Efficient Agents for Allylation and Crotylation. **Tetrahedron Letters**, 40, p. 4289, 1999.
- BATTEN, S. R.; et al. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, 14 (9), p. 3001, 2012.
- BERGMAN, R. G. Organometallic Chemistry C – H activation. **Nature**, 446, p. 391, 2007.
- CAI, Y-P.; Su, C-Y.; Li, G-B.; Mao, Z-W.; Zhang, C.; Xu, A-W.; Kang, B-S. Syntheses and Characterizations of Two Lanthanide(III)–Copper(II) Coordination Polymers

Constructed by Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid. **Inorganic Chimica Acta**, 358, p. 1298, 2005.

CARO, J.; Noack, M.; Kolsch, P.; Schafer, R. Zeolite Membranes – State of their Development and Perspective. **Microporous and Mesoporous Materials**, 38, p. 3, 2000.

CASKEY, S. R.; Matzger, A. J. Selective Metal Substitution for the Preparation of Heterobimetallic Microporous Coordination Polymers. **Inorganic chemistry**, 47, p. 7942, 2008.

CEO, R. N.; KAZEROUNI, M. R.; RENGAN, K. Sorption of silver ions by Chelex 100 chelating resin. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 172, p.43, 1993.

CHEN, C. H.; et al. Variation in the coordination mode of arenedisulfonates: syntheses and structural characterization of mononuclear and dinuclear cadmium(II) arenedisulfonate complexes with two- to zero-dimensional architectures. **Inorganic Chemistry**, 41, p. 8, 2002.

CIOLO, R. Fundamentos de Catálise. **Editora Universidade de São Paulo**, São Paulo, 1, p.50, 1981.

COMPANION, A. L. Ligação Química. **Ed. Edgard Blücher LTDA**, 1, p. 103, 1964.

CONSTABLE, E. C.; Housecroft, C. E.; Coordination Chemistry: the Scientific Legacy of Alfred Werner. **Chemical Society Reviews**, 42, p.1429, 2013.

CORMA, A.; Garcia, H.; Xamena, F. X. L. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, 110, p. 4606, 2010.

CORNILS, B.; Herrmann, W. A. Green Catalysis: Homogeneous Catalysis. **Journal of Catalysis**, 23, p. 216, 2003.

COUTO, T. R.; Freitas, J. C. R.; Cavalcanti, I. H.; Oliveira, R. A.; Menezes, P. H. Allylation of aldehydes with potassium allyltrifluoroborate catalyzed by Amberlyst A-15. **Tetrahedron**, 69, p.7006, 2013.

DEMAZEAU, G. Solvothermal Reactions: An Original Route for the Synthesis of Novel Materials. **Journal of Materials Science**, 43, p. 2104, 2008.

DESMARETS, C.; Azcarate, I.; Gontard, G.; Amouri, H. A Rigid Angular Bidentate Ligand for the Design of a New Class of Coordination Polymers Based on Silver(II) Salts – Influence of the Anion on Coordination Assemblies. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 29, p. 4558, 2011.

DOMINGOS, R. F.; Carreira, S.; Galceran, J.; Salaün, P.; Pinheiro, J. P. AGNES at vibrated gold microwire electrode for the direct quantification of free copper concentrations. **Analytica Chimica Acta**, 29, p.920, 2016.

DRILLON, M.; Miller, J.S. Magnetism: Molecules to Materials IV, **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, 3, p.437, 2002.

DU, M. ; et al. Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy. **Coordination Chemistry Reviews**, 257, p. 1282, 2013.

FARIAS, R. F. Werner, Jorgensen e o Papel da Intuição na Evolução do Conhecimento Científico. **Química Nova na Escola**, 13, p.29, 2001.

FARIAS, R. F. Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades. **Editora Átomo**, 2, p. 11, 2009.

FARRUSSENG, D.; Aguado, S.; Pinel, C. Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, 48, p. 7502, 2009.

FÁTIMA, A.; Robello, L. G.; Pilli, R. A. Alilacao e crotilacao catalitica e enantiosseletiva de aldeídos. **Química Nova**, 29, p. 1009, 2006.

FENG, X.; et al. Organometallic polymers for electrode decoration in sensing applications. **RSC Advances**, 129, p. 106355 , 2015.

FEREY, G. Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future. **Chemical Society Reviews**, 37, p. 191, 2008.

FREITAS, J. C. R.; Oliveira de, C. K.; Cunha, E. C.; Malvestiti, I.; Alves Jr., S.; Longo, R. L.; Menezes, P. H. Allylation of aldehydes with potassium

allyltrifluoroborate catalyzed by lanthanide-based metal-organic framework. **Tetrahedron Letters**, 54, p. 1558, 2013.

FUJITA, M.; Kwon, Y, J.; Washizu, S.; Ogura, K. Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine. **Journal of the American Chemical Society**, 116, p. 1151, 1994.

GAO, Z.; Wang, L.; Qi, Q.; Chu, J.; Zhang, T. Synthesis, Characterization and Cadmium (II) Uptake of Iminodiacetic Acid-Modified Mesoporous SBA-15. *Colloids and Surfaces A*. **Physicochemical and Engineering Aspects**, 204, p. 7781, 2007.

GERASKO, O. A.; Mainicheva, E. A.; Naumova, M. I.; Neumaler, M.; Kappes, M. M.; Lebedkin, S.; Fenske, D.; Fedin, V. P. Sandwich-Type Tetranuclear 208 Lanthanide Complex with Cucurbit[6]uril: From Molecular Compounds to Coordination Polymers. **Inorganic Chemistry**, 47, p.8869, 2008.

GREENWOOD, N. N.; Earnshaw, A. Chemistry of the Elements. **Ed. Butterworth-Heinemann**, 2, p. 913, 1997.

HAO, J.-M. ; et al. A series of d10 metal coordination polymers based on a flexible bis(2methylbenzimidazole) ligand and different carboxylates: synthesis, structures, photoluminescence and catalytic properties. **CrystEngComm**, 17, p. 2279, 2015.

HOSKINS, B. F.; Robson, R. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-Like Segments. **Journal of the American Chemical Society**, 111, p. 5962, 1989.

HOSKINS, B. F.; Robson, R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[N(CH_3)_4][CuI ZnII(CN)_4]$ and $CuI[4,4',4'',4''']\text{-tetracyanotetraphenylmethane}BF_{4,x}C_6H_5NO_2$. **Journal of the American Chemical Society**, 112, p. 1546, 1990.

Hou, Y.-F.; Liu, B.; Yue, K.-F.; Zhou, C.-S.; Wang, Y.-M.; Yan, N.; Wang, Y.-Y.; **Crystal Engineer Communication**, 16, p. 9560, 2014.

HU, J.-M.; et al. Effect of organic dicarboxylate on the self-assembly of ternary mixed-ligand cobalt(II) coordination polymers: Syntheses, fluorescence and catalytic properties. **Inorganic Chemistry Communications**, 61, p. 217, 2015.

JONES, C. J. A Química dos Elementos do Bloco d e f. **Ed. Bookman**, 1, p. 184, 2002.

KASUGA, N. C.; Umeda, M.; Kidokoro, H.; Ueda, K.; Hattori, K.; Yamaguchi, K. Four Novel Solid-State Supramolecular Assemblies Constructed from Decavanadate Salts and DecamethylCucurbit[5]uril. **Crystal Growth & Design**, 9, p.1494, 2009.

KAUFFMAN, G. B. Souphus Mads Jorgensen (1837-1914): A Chapter in Coordination Chemistry History. **Journal of Chemical Education**, 56, 10, p. 521, 1959.

KAUFFMAN, G. B. An Ingenious Imprudence: Werner's Coordination Theory. **Journal of Chemical Education**, 53, p. 445, 1976.

KAUFFMAN, G.B. Classics in Coordination Chemistry - Part 1. **Dover Publications Inc.**, N.Y., 73, p.159, 1968.

KINOSHITA, Y.; Matsubara, I.; Higuchi, T.; Saito, Y. The Crystal Structure of Bis(adiponitrilo)copper(I) Nitrate. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 32, p. 1221, 1959.

KITAGAWA, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie International Edition**, 43, p. 2334, 2004.

KONG, X.-J.; Ren, Y.-P.; Long, L.-S.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S.; Kurmoo, M. Influence of Reaction Conditions on the Channel Shape of 3d-4f Heterometallic Metal-Organic Frameworks. **Crystal Engineering Communications**, 10, p. 1309, 2008.

KRENO, L. E.; et al. Metal Organic Framework Materials as Chemical Sensors. **Chemical Reviews**, 112, p. 21, 2012.

LI, B.; et al. Applications of metal-organic frameworks featuring multi-functional sites. **Coordination Chemistry Reviews**, 307, p. 106, 2016.

LI, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, 402, p. 276, 1999.

LI, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C. Selective gas adsorption and separation in metalorganic frameworks. **Chemical Society Review**, 38, p. 1477, 2009.

LI, W. ; Yongju Kim,Y.; Lia, J.; Lee, M. Dynamic self-assembly of coordination polymers in aqueous solution. **Soft Matter**, 10, p. 5231, 2014.

LONG,L-S. pH Effect on the Assembly of Metal-Organic Architectures. **Crystal Engineering Communications**, 12, p. 1354 , 2010.

LUZ, I.; Llabrés I.; Xamena, F. X.; Corma, A. Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis with MOFs: "Click" reactions with Cu-MOF catalysts. **Journal of Catalysis**, 276, p. 134, 2010.

MA, J-X.; Huang, X-F.; Song, X-Q.; Zhou, L-Q.; Liu, E-S. Syntheses and Characterization of 3D Heterometallic (3d-4f) Metal Organic Frameworks: Reversible de- and rehydration Performance and Magnetic Proprieties. **Inorganic Chimica Acta**, 362, p. 3274, 2009.

MANNA, S. C.; Konar, S.; Zangrando, E.; Ribas, J.; Chaudhuri, N. R. 3D Heterometallic (3d-4f) Coordination Polymers: A Ferromagnetic Interaction in a Gd(III)-Cu(II) Couple. **Polyhedron**, 26, p. 2507, 2007.

MARX, S.; Kleist, W.; Baiker, A. Synthesis, structural properties, and catalytic behavior of Cu-BTC and mixed-linker Cu-BTC-PyDC in the oxidation of benzene derivatives. **Journal of Catalysis**, 76, p. 281, 2011.

MATSUOKA, H.; Kondo, K. General and convenient TsOH-induced allylboration of ketones. **Tetrahedron Letters**, 50, p. 2320, 2009.

MEHLANA, G.; CHITSA, V.; MUGADZA, T. Recent advances in metal-organic frameworks based on pyridylbenzoate ligands: properties and applications. **RSC Advances**, 5, p. 88218, 2015.

MICHAEL Y. M.; Chen,Thomas L.; Pope, D.; Ott, J. **Radiologia Básica (Lange)**, 2, 2012.

MILLWARD, A. R.; Yaghi, O. M. Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature, **Journal of the American Chemical Society**, 127, p.17998, 2005.

MOODY, C. L.; Pugh, S. P.; Taylor, R. J. K. A one-pot oxidation/allylation/oxidation sequence for the preparation of beta,gamma-unsaturated ketones directly from primary alcohols. **Tetrahedron Letters**, 52, p. 2511 , 2011.

MUELLER, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastré, J. Metal-Organic Frameworks – Prospective Industrial Applications. **Journal of Materials Chemistry**, 16, p. 626, 2006.

NAKAMURA, H.; Shimizu, K. Catalytic reactions of bis- π -allylpalladium generated from allyltrifluoroborate. **Tetrahedron Letters**, 52, p. 426, 2011.

NEGISHI, E. Palladium- or nickel-catalyzed cross coupling. A new selective method for carbon-carbon bond formation. **Accounts of Chemical Research**, 15, p. 3401982, 1982.

NI, L-Bu.; Zhang, R-H.; Liu, Q-X.; Xia, W-S.; Wang, H.; Zhou, Z-H. pH and Mol-Ratio Dependent Formation of Zinc(II) Coordination Polymers with Iminodiacetic Acid: Synthesis, Spectroscopic, Crystal Structure and Thermal Studies. **Journal of Solid State Chemistry**, 182, p. 2698, 2009.

NISHIGAICHI, Y.; Orimi, T.; Takuwa, A. Photo-allylation and photo-benzoylation of carbonyl compounds using organotrifluoroborate reagents. **Journal of Organometallic Chemistry**, 694, p. 3837, 2009.

NOWROUZI, F.; Thadani, A. N.; Batey, R. A. Allylation and Crotylation of Ketones and Aldehydes Using Potassium Organotrifluoroborate Salts under Lewis Acid and Montmorillonite K10 Catalyzed Conditions. **Organic Letters**, 11, p. 2631, 2009.

OCHOA, J. R. Electrosynthesis of Iminodiacetic acid from Nitrilotriacetic acid. **Journal of Applied Electrochemistry**, 23, p. 910, , 1993.

PARTYKA, D. V. Transmetalation of Unsaturated Carbon Nucleophiles from Boron-Containing Species to the Mid to Late d-Block Metals of Relevance to Catalytic C - X Coupling Reactions (X = C , F , N , O , Pb , S , Se , Te). **Chemical Review**, 111, p. 1529, 2011.

RAMADHAR, T. R.; Bansagi, J.; Batey, R. A. Mild Double Allylboration Reactions of Nitriles and Anhydrides Using Potassium Allyltrifluoroborate. **Journal of Organic Chemistry**, 78, p. 1216, 2013.

RAMOS, A.L.D.; Tanaseb, S.; Rothenberg, G. Redes Metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, 37, p. 123, 2014.

REN, Y-P.; Long, L-S.; Mao, B-W.; Yuan, Y-Z.; Huang, R-B.; Zheng, L-S. Nanoporous Lanthanide-Copper (II) Coordination Polymers: Syntheses and Crystal Structure of $[M_2Cu_3(\text{iminodiacetate})_{68}H_2O]_n$ (M = La, Nd, Eu). **Angewandte Chemie**, 115, p. 550, 2003.

RICHARDSON, D. A.; yaghi, O. M.; Li, G.; Davis, C. E.; Groy, T. L. Open Frameworks Solids with Diamond-like Structures Prepared from Clusters and Metal-Organic Building Blocks. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, 371, p. 15, 1995.

ROBSON, R.; Hoskins, B. F. Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the $Zn(CN)_2$ and $Cd(CN)_2$ Structures and the Synthesis and Structure of The Diamond-Related Frameworks $[N(CH_3)_4][CuI ZnII(CN)_4]$ and $CuI[4,4',4'',4''']$ Tetracyanotetraphenylmethane] $BF_4 \cdot C_6H_5NO_2$. **Journal of the American Chemical Society**, 112, p.1546, 1990.

SAKATA, Y.; et al. Shape-Memory Nanopores Induced in Coordination Frameworks by Crystal Downsizing. **Science**, 339, p. 193, 2013.

SILVA, F. F.; Menezes, F.L.; Luza, L.L.; Júnior, S.A. Supramolecular Luminescent Hydrogels Based on β Amino Acid and Lanthanide Ions Obtained by Self Assembled Hydrothermal Reactions. **New Journal of Chemistry**, 38, p.893, 2014.

SILVA, F. F.; Oliveira, C.A.F; Falcão, E. H. L.; Gattob, C.C.; Costa Jr., N.B.; Freirec, R.O.; Chojnackid, J.; Júnior, S.A. Hydrothermal reactions: From the synthesis of ligand to new lanthanide 3D-coordination polymers. **Journal of Solid State Chemistry**, 207 p.132, 2013.

SILVA, G. B. Aplicação de Reagentes de Boro e Estanho na Síntese de Álcoois Homoalílicos. 2015. p.164. **Tese de Doutorado- Química**, UFPE, Recife, 2015.

SILVA, F. F. Ligantes Não Convencionais como Precursores de Novos Complexos e Redes de Coordenação. 2014. p. 272 **Tese de Doutorado- Química**, UFPE, Recife, 2014.

SILVA, G. B.; Freitas, J. J. R.; Menezes, P. H.; Ivani Malvestiti, I. Synthesis of Functionalized Homoallylic Alcohols Using Potassium Allyltrifluoroborate Promoted by Microwave Irradiation. **Current Green Chemistry**, 2, p. 4, 2015.

SOUSA, P. M. P.; Grazina, R.; Barbosa, A. D. S.; Castro, B.; Moura, J. J. G.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S. An efficient oxidative desulfurization process using terbium-polyoxometalate@MIL-101(Cr). **Electrochimica Acta**, 87, p. 853, 2013.

SOUZA, R.F. Catálise de Coordenação: conceitos fundamentais e aplicações. **Porto Alegre, UFRGS**, 1, p.3, 2005.

SUN, Y.; Zhou, H. Recent progress in the synthesis of metal–organic frameworks. **Science and Technology of Advanced Materials**, 16, p. 054202, 2015.

THADANI, A. N.; Batey, R. A. A Mild Protocol for Allylation and Highly Diastereoselective Syn or Anti Crotylation of Aldehydes in Biphasic and Aqueous Media Utilizing Potassium Allyl- and Crotyltrifluoroborates. **Organic Letters**, 4, p. 3827, 2002.

THOMAS, S. E. Organic Synthesis: The Roles of Boron and Silicon. **Oxford**, 1, p.96, 1992.

THUÈRY, P. Uranyl-Lanthanide Heterometallic Complexes with Cucurbit[6]uril and Perrhenate Ligands. **Inorganic Chemistry**, 48, p.825, 2009.

THUÉRY, P. L-Cysteine as a Chiral Linker in Lanthanide-Cucurbit[6]uril One-Dimensional Assemblies. **Inorganic Chemistry**, 50, p. 0558, 2011.

TOMA, H.E. Alfred Werner E Heinrich Rheinboldt: Genealogia e Legado Científico. **Química Nova**, 37, p.574, 2014.

TRANCHEMONTAGNE, D. J.; et al. Reticular Chemistry of Metal–Organic Polyhedra. **Angewandte Chemie International Edition**, 47, p. 5136, 2008.

TRANCHEMONTAGNE, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. Room Temperature Synthesis of Metal-Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199 and IRMOF-0. **Tetrahedron**, 64, p. 8553, 2008.

VALDÉS, M. G.; Pérez-Cordoves, A. I.; Díaz-García, M. E. Zeolites and Zeolite based Materials in Analytical Chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, 23, p. 24, 2006.

VASCONCELLOS, M. L. A. A.; Miranda, L. S. M. A Reação de Ciclização de Prins: Uma Estratégia Eficiente para Síntese Estereosseletiva de Anéis Tetraidropirânicos Substituídos. **Química Nova**, 29, p.834, 2006.

VRIES DE, J. G.; Jackson, S. D. Homogeneous and heterogeneous catalysis in industry. **Catalysis Science & Technology**, 2, p. 2009, 2012.

WELLS, A. F. The geometrical basis of crystal chemistry. Part 1. *Acta Crystallographica*, 7, 535, 1954; Wells, A. F. The geometrical basis of crystal chemistry. Part 2. **Acta Crystallographica**, 7, p. 545, 1954.

XIONG, S.; Li, S.; Wang, S.; Wang, Z. Multi-functional metal–organic frameworks based on H4mdip: Crystal structure, photoluminescence, selective ion-exchange and catalysis. **CrystEngComm**, 13, p.7236, 2011.

YAGHI, O. M.; Li, G. Mutually Interpenetrating Sheets and Channels in the Extended Structure of [Cu(4,4'-Bpy)Cl]. **Angewandte Chemie International Edition**, 34, p. 207, 1995.

YAGHI, O. M.; Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. **Journal of the American Chemical Society**, 117, p. 10401, 1995.

ZHAI, B.; Yi, L.; Wang, H-S.; Zhao, B.; Cheng, P.; Liao, D-Z.; Yan, S-P. First 3D 3d-4f Interpenetrating Structure: Synthesis, Reaction and Characterization of [LnCr(IDA)₂(C₂O₄)_n]. **Inorganic Chemistry**, 45, p. 8471, 2006.

ZHANG, J-F.; Liu, Z-Q.; Zheng, Y-G.; Shen, Y-C. Screening and Characterization of Microorganisms Capable of Converting Iminodiacetonitrile to Iminodiacetic Acid. **Engineering in Life Sciences** 12, p. 69, 2012,

ZHANG, L.; et al. Syntheses, structure, and properties of a series of three-dimensional lanthanide-based hybrid frameworks. **Inorganic Chimica Acta**, 400, p. 67, 2013.

ZHANG, W.-X.; et al. Metal cluster-based functional porous coordination polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, 293, p. 263, , 2015.

ZUBIETA, J. Comprehensive Coordination Chemistry II. **Journal Solid State Methods**, 7, p.57, 2003.