



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Obtenção de estruturas auto-organizadas com benzofenona-
3,3',4,4'-tetracarboxilato e metais alcalinos terrosos**

Érica Fernanda Poruczinski

TOLEDO-PR, 2020



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Obtenção de estruturas auto-organizadas com benzofenona-
3,3',4,4'-tetracarboxilato e metais alcalinos terrosos**

Érica Fernanda Poruczinski

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Élvio Antônio de Campos
Co-orientadores: Silvia Denofre de Campos
Juliana Cheleski Wiggers

TOLEDO-PR, 2020

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Poruczinski, Érica Fernanda
Obtenção de estruturas auto-organizadas com benzofenona^{3,3',4,4'}-tetracarboxilato e metais alcalinos terrosos / Érica Fernanda Poruczinski; orientador(a), Elvio Antonio de Campos; coorientador(a), Silvia Denofre de Campos, coorientador(a)II, Juliana Cheleski Wiggers, 2020.
134 f.

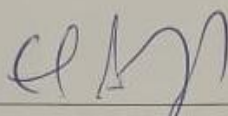
Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

1. Estruturas metalo-orgânicas. 2. MOFs. 3. Metais alcalino terrosos. 4. benzofenona^{3,3',4,4'}-tetracarboxilato. I. de Campos, Elvio Antonio . II. de Campos, Silvia Denofre . III. Wiggers, Juliana Cheleski. IV. Título.

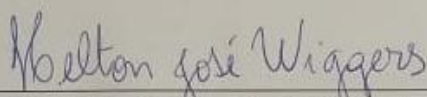
ÉRICA FERNANDA PORUCZINSKI

Obtenção de estruturas auto-organizadas com benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxilato e metais alcalinos terrosos

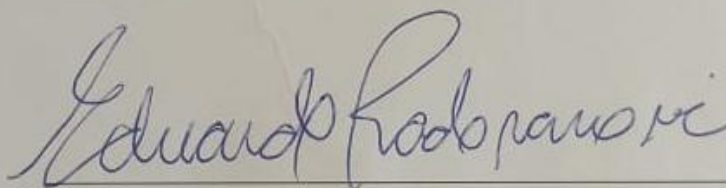
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química, área de concentração em Química, APROVADA pela seguinte banca examinadora:



Orientador – Prof. Dr. Elvio Antônio de Campos (Unioeste)



Prof. Dr. Helton José Wiggers (Unioeste)



Prof. Dr. Eduardo Radovanovic (UEM)

Toledo, 06 de março de 2020.

Dedico este trabalho à minha mãe, Leonidia, minha maior admiradora, se não fosse pela sua garra e esforço eu não chegaria até aqui. E ao meu noivo, Jorge, que nunca mediu esforços para que eu alcançasse esta conquista. Vocês são a minha base.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por conduzir meu caminho e nunca me desamparar nos momentos mais difíceis.

À minha mãe Leonidia, que nunca mediu esforços para me ensinar e sempre me apoiou em todas as etapas da minha vida. O amor que sinto por você é incondicional.

Ao meu companheiro de vida, Jorge, pela força, apoio, amor, e por sempre estar ao meu lado. Obrigado por sua dedicação e esforço. Sem você, eu não chegaria até aqui. Muito obrigada por tudo!

Ao meu irmão Daniel, por sempre me apoiar, você é meu exemplo de ser humano, de superação e dedicação.

Ao meu orientador Elvio, minha inspiração de profissional e de exemplo a ser seguido, agradeço pela dedicação e paciência de me orientar durante este trabalho. E agradeço também todos os “puxões de orelha”, me fizeram aprender muito!

As minhas co-orientadoras, Juliana e Silvia, por serem exemplos de profissionais, que tenho como espelho. Agradeço por tudo que fizeram por mim! Vocês são maravilhosas!

A todos os professores do programa de pós graduação, por me proporcionarem conhecimento com empenho e dedicação, por incentivarem minha formação profissional para que eu chegasse até aqui.

Aos meus colegas de turma, Anna Flávia, Julia, Fabiana, por terem iniciado esta jornada comigo e sempre estarem presentes.

Em especial a minha amiga Anna Flávia, por sempre estar presente, por me ajudar, você é um exemplo de ser humano! Uma amizade que a graduação me proporcionou e que sempre estará comigo. Sentirei sua falta!

A minha amiga e colega de laboratório, Júlia, por tornar os dias mais agradáveis, obrigada pela convivência e por me ajudar tanto! Você é um ser de luz!

As minhas amigas, Pâmela, Bruna Cardozo, Bruna Rossi, que mesmo com a minha ausência sempre torceram por mim.

Ao meu grupo de pesquisa, Grupo de Pesquisa em Ciência dos materiais (GPCMat), em especial a Andresa e ao Felipe, que me auxiliaram muito e sempre compartilharam seus conhecimentos comigo.

Ao grupo de pesquisa de Química Medicinal, Professor Helton, Professora Juliana e a Milena, que não mediram esforços para que eu desenvolvesse esse trabalho! Vocês foram essenciais!

Ao laboratório de pesquisa II, à todos os professores e estudantes, que sempre me ajudaram.

À minha turma de estágio de docência por me receberem tão bem, vocês irão muito longe!

Aos membros banca da Defesa, pela disponibilidade e pela colaboração prestada para aumentar a qualidade do trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Química e a Universidade Estadual do Oeste do Paraná, direção e administração, que trabalham para que possamos contar com um ensino de extrema qualidade.

À todas as demais Universidades que me auxiliaram com testes, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, CICECO - Aveiro Institute of Material. Um agradecimento especial à Paula Brandão.

À Fundação Araucária, pela bolsa de estudos, para que eu pudesse me dedicar exclusivamente à pesquisa.

A todos que me auxiliaram direta ou indiretamente neste trabalho meus sinceros agradecimentos.

Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.

Isaac Newton

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	6
LISTA DE TABELAS.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	21
2.1 OBJETIVO GERAL.....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO.....	22
3.1.1 ESTRUTURAS METALO-ORGÂNICAS.....	25
3.2 HISTÓRICO.....	26
3.3 METAIS ALCALINO TERROSOS.....	27
3.4 LIGANTES.....	29
3.5 SÍNTESE HIDROTÉRMICA.....	30
3.6 APLICAÇÕES.....	31
3.6.1 ARMAZENAMENTO, ADSORÇÃO E SEPARAÇÃO SELETIVA DE GASES.....	31
3.6.2 CATÁLISE.....	31
3.6.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	32
3.6.4 LUMINESCÊNCIA.....	32
3.6.5 CONDUTIVIDADE.....	33
3.6.6 AÇÃO ANTIMICROBIANA.....	34
3.6.7 AÇÃO ANTIFÚNGICA.....	36
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
4.1 HIDRÓLISE DO LIGANTE ORGÂNICO.....	37
4.2 REAÇÃO ENTRE O LIGANTE ORGÂNICO E OS ÍONS METÁLICOS.....	37

4.3 CARACTERIZAÇÕES.....	38
4.4 TESTE DE APLICAÇÕES.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1 LIGANTE ORGÂNICO: BENZOFENONA-3,3',4,4'- TETRACARBOXILATO.....	42
5.2 PRODUTOS OBTIDOS DAS SÍNTESES DE METAIS ALCALINO TERROSOS COM BPTC.....	45
5.3 POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DE ESTRÔNCIO E BPTC.....	47
5.4 POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DE CÁLCIO E BPTC.....	59
5.5 POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DE BÁRIO E BPTC.....	66
5.6 PRODUTO FORMADO DA REAÇÃO HIDROTÉRMICA DE Mg²⁺ E BPTC NA RAZÃO LIGANTE:METAL DE 4:1 em pH 4.....	73
5.7 APLICAÇÕES.....	77
5.7.1 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO BET:.....	77
5.7.2 TESTE DE SOLUBILIDADE.....	78
5.7.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	79
5.7.4 ATIVIDADE ANTIBACTERIANA DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DE CÁLCIO E BPTC E DO COMPOSTO DE Mg²⁺ COM BPTC.....	81
5.7.5 ATIVIDADE ANTIFUNGICA DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DE CÁLCIO E BPTC E DO COMPOSTO DE Mg²⁺ COM BPTC.....	87
5.7.6 TESTE DE TOXICIDADE DOS PRODUTOS FORMADOS PELA REAÇÃO HIDROTÉRMICA DE Mg²⁺ COM BPTC NA RAZÃO LIGANTE:METAL DE 1:2 EM pH 4 E DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DE CÁLCIO E BPTC.....	90
6. CONCLUSÕES.....	92
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
8. APENDICE.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS

CPs	Polímeros de coordenação
MOFs	Estruturas metalo-orgânicas
BPTC	Benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxilato
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
SBU s	Unidades secundárias de construção
TGA	Análise Termogravimétrica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
mg	Miligramas
V	Volts
kV	Quilovolts
eV	Eletrovolts
mV	Milivolts
Hz	Hertz
SE	Elétrons secundários
S	Siemens
mÅ	Miliamperes
ppm	Partes por milhão

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potencial Redox dos metais alcalinos terrosos.....	28
Tabela 2: Propriedades dos metais alcalino terrosos.....	29
Tabela 3: Condições dos procedimentos utilizados nas sínteses usando íons de metais alcalinos terrosos e BPTC.....	45
Tabela 4: Dados coletados no software Mercury 3.8 do monocristal contendo íon Sr ²⁺	48
Tabela 5: Comprimento de ligação aos íons Sr1 Sr2 da estrutura do polímero de coordenação de estrôncio.....	51
Tabela 6: Comprimentos de ligações aos íons Sr3 e Sr4 da estrutura do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.....	51
Tabela 7: Deslocamento dos picos de difração pela perda de moléculas de água da estrutura e respectivos planos (h,k,l) do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.....	57
Tabela 8: Dados coletados no software Mercury 3.6 do monocristal contendo íon Ca ²⁺	61
Tabela 9: Dados coletados no software Mercury 3.6 do monocristal contendo íon Ba ²⁺	68
Tabela 10: Dados coletados da análise de determinação de área superficial pelo método BET e BJH.....	77
Tabela 11: Valores de resistividade e condutividade em suas respectivas temperaturas para o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.....	79
Tabela 12: Resultados dos ensaios de letalidade com A. salina para o composto de Mg ²⁺ e BPTC.....	90
Tabela 13: Resultados dos ensaios de letalidade com A. salina para o polímero de coordenação de cálcio e BPTC.....	91
Tabela 14: Distâncias e ângulos para as ligações do produto com Sr ²⁺	100
Tabela 15: Distâncias e ângulos para as ligações do produto polímero de coordenação de cálcio.....	111
Tabela 16: Distâncias e ângulos para as ligações do produto polímero de coordenação de bário.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formação de Polímeros de Coordenação (CPs) e Estruturas Metalorgânicas (MOFs) (7).....	23
Figura 2: Hierarquia das classes dos polímeros de coordenação.....	23
Figura 3: Polímero de coordenação de cobalto (II) (4,4'-bipiridina-N, N) (9)...	24
Figura 4: Polímero de coordenação em formato de corrente. Átomos de prata em cinza, nitrogênio em azul, carbono em preto e hidrogênio em verde (9).....	24
Figura 5: Polímero de coordenação em formato de loop. Átomos de enxofre em amarelo, cobre em vermelho escuro, oxigênio em vermelho claro, nitrogênio em azul, hidrogênios em verde, carbonos em preto e molibdênio em rosa (9).....	24
Figura 6: Unidades de construção secundárias inorgânicas (SBUs) em carboxilatos metálicos incluem (a) pirâmide quadrada, com dois ligantes terminais, (b) o conjunto octaédrico de acetato de zinco básico, e (c) o trímero prismático trigonal, com três ligantes terminais. Exemplos de SBUs orgânicas que incluem as bases conjugadas (d) tetraquis (4-carboxifenil) porfirina, (e) ácido adamantano-1,3,5,7-tetracarboxílico e (f) 1,3,5-tris trigonal (4-carboxifenil) benzeno. Os metais são representados em azul, carbono em preto, oxigênio em vermelho e nitrogênio em verde.....	26
Figura 7: Representação de possibilidades de emissões em uma MOF poroso em que o metal (octaedro azul) está ligado nos ligantes orgânicos (retângulos amarelos) com um convidado incorporado (círculo vermelho).....	33
Figura 8: Gráfico demonstrando o crescimento no interesse de pesquisa de e estruturas orgânicas metálicas (MOFs) e Polímeros de Coordenação para aplicações biomédicas (41).....	34
Figura 9: Estrutura do composto cisplatina.....	35
Figura 10: Representação da reação hidrotérmica.....	37
Figura 11: Hidrólise do dianidrido benzofenona-3,3',4,4'- tetracarboxílico.....	43
Figura 12: Três possíveis conformações do BPTC.....	44
Figura 13: Espectro na região do infravermelho do ligante orgânico benzofenona-3,3',4,4'- tetracarboxilato hidrolisado.....	44
Figura 14: Difratoograma obtido para o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.....	47

Figura 15: Difratoograma calculado fornecido pelo software Mercury 3.6 para o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.....	48
Figura 16: Unidade assimétrica polímero de coordenação de estrôncio e BPTC. Íons de estrôncio em verde, oxigênio em vermelho, carbono em cinza, hidrogênio em branco.....	48
Figura 17: Cella unitária do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC....	49
Figura 18: Classificação dos íon estrôncio na estrutura do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.....	50
Figura 19: Geometrias mais frequentes para número de coordenação igual a 9. (A) prisma trigonal triencapuzado e (B) antiprisma quadrado monoencapuzado.....	52
Figura 20: Diferentes geometrias para os poliedros formados por íons Sr ²⁺ e o ligante no polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.....	52
Figura 21: Curva termogravimétrica do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC. Condições da análise: Atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ , com fluxo de 50 mL.min ⁻¹ , na faixa de temperatura de 25 a 900 °C.....	53
Figura 22: Curva de calorimetria exploratória diferencial para o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC. Condições da análise: atmosfera de Nitrogênio, razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ , com fluxo de 50 mL.min ⁻¹ , na faixa de temperatura de 25 a 600 °C.....	54
Figura 23: Difratoogramas de raio X de pó do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC em diferentes temperaturas.....	55
Figura 24: Difratoogramas de raio X de pó do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC em diferentes temperaturas para valores de 2 entre 5 e 10 graus....	55
Figura 25: Difratoogramas de raio X de pó do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC em diferentes temperaturas para valores de 2 entre 10 à 13 graus.	56
Figura 26: Difratoogramas de raio X de pó do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC em diferentes temperaturas para valores de 2 entre 14 à 22 graus.	56
Figura 27: Difratoogramas de raio X de pó do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC em diferentes temperaturas para valores de 2 entre 23 à 38 graus.	57
Figura 28: Difratoogramas de raio X de pó do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC em diferentes temperaturas para valores de 2 entre 38 à 54 graus.	57
Figura 29: Espectro na região do infravermelho do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.....	59

Figura 30: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para cristais do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC com ampliação de 1800 vezes, obtidas por contraste de elétrons secundários.....	59
Figura 31: Difratoograma obtido para o polímero de cálcio e BPTC na razão ligante:metal de 1:1 em pH 4 após a evaporação do solvente de forma lenta.....	60
Figura 32: Difratoograma calculado pelo software Mercury 3.6 para o polímero de cálcio e BPTC na razão ligante:metal de 1:1 em pH 4 após a evaporação do solvente de forma lenta.....	60
Figura 33: Unidade assimétrica do polímero de coordenação de cálcio e BPTC. Íons cálcio em amarelo, oxigênio em vermelho, carbono em cinza, hidrogênio em branco.	61
Figura 34: Cella unitária para o cristal de cálcio e BPTC. Íons cálcio em amarelo, oxigênio em vermelho, carbono em cinza, hidrogênio em branco.....	62
Figura 35: Imagem bidimensional das cadeias inorgânicas unidimensionais para o cristal de Ca^{2+} . Íons cálcio em amarelo, oxigênio em vermelho, carbono em cinza, hidrogênio em branco.....	63
Figura 36: Geometria dodecaédrico para o polímero de coordenação de cálcio e BPTC. Íons cálcio em amarelo, oxigênio em vermelho, carbono em cinza.....	63
Figura 37: Geometrias mais frequentes para número de coordenação igual a 8. (A) Dodecaedro; (B) antiprisma quadrado; (C) hexagonal ou prisma trigonal e (D) prisma trigonal biencauzado.....	63
Figura 38: Espectro na região do infravermelho obtido para o para o polímero de cálcio e BPTC na razão ligante:metal de 1:1 em pH 4 após a evaporação do solvente de forma lenta.....	64
Figura 39: Curva termogravimétrica obtida para o polímero de cálcio e BPTC na razão ligante:metal de 1:1 em pH 4 após a evaporação do solvente de forma lenta. Condições da análise: Tipo de atmosfera: Nitrogênio, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, com fluxo de $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$	65
Figura 40: Curva de calorimetria exploratória diferencial para o polímero de cálcio e BPTC na razão ligante:metal de 1:1 em pH 4 após a evaporação do solvente de forma lenta. Condições da análise: Tipo de atmosfera: Nitrogênio, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, com fluxo de $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$	66

Figura 41: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 1500 vezes do polímero de cálcio e BPTC obtido na razão ligante:metal de 1:1 em pH 4 após a evaporação do solvente de forma lenta.....	66
Figura 42: Difratoograma do polímero de coordenação de bário na razão ligante:metal de 1:2 em pH 5.....	67
Figura 43: Difratoograma calculado pelo software Mercury 3.6 para polímero de coordenação de bário na razão ligante:metal de 1:2 em pH 5 por meio de reação hidrotérmica.....	68
Figura 44: Unidade assimétrica do polímero de coordenação de bário e BPTC. Íons bário em fúcsia, oxigênio em vermelho, carbono em cinza, hidrogênio em branco....	68
Figura 45: Cella unitária para o cristal de Bário e BPTC. Íons bário em fúcsia, oxigênio em vermelho, carbono em cinza, hidrogênio em branco.....	69
Figura 46: Imagem de outro ângulo para melhor visualização da formação de anéis no composto de Bário e BPTC. Íons bário em fúcsia, oxigênio em vermelho, carbono.....	70
Figura 47: Imagem tridimensional das cadeias inorgânicas para o cristal de Ba ²⁺ . Íons bário em fúcsia, oxigênio em vermelho, carbono em cinza. Os íons de hidrogênio foram ocultados da figura para melhor visualização.....	70
Figura 48: Diferentes geometrias para os poliedros formados por íons de Ba ²⁺ no polímero de coordenação de bário e BPTC.....	71
Figura 49: Geometria mais adequada para o poliedro formados por íons de Ba ²⁺ no polímero de coordenação de bário e BPTC.....	71
Figura 50: Espectro na região do infravermelho obtido para o polímero de coordenação de bário na razão ligante:metal de 1:2 em pH 5.....	72
Figura 51: Curva termogravimétrica obtida para o polímero de coordenação de bário na razão ligante:metal de 1:2 em pH 5. Condições da análise: Tipo de atmosfera: Nitrogênio, razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ , com fluxo de 50 mL.min ⁻¹ , na faixa de temperatura de 25 a 900 °C.....	72
Figura 52: Curva de calorimetria exploratória diferencial para o polímero de coordenação de bário na razão ligante:metal de 1:2 em pH 5. Condições da análise: Tipo de atmosfera: Nitrogênio, razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ , com fluxo de 50 mL.min ⁻¹ , na faixa de temperatura de 25 a 600 °C.....	73
Figura 53: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 1000 vezes (a) e de 50 vezes (b). Cristais obtidos para o polímero de	

coordenação de bário na razão ligante:metal de 1:2 em pH 5, durante a reação hidrotérmica no reator.....	73
Figura 54: Difratoograma do produto da síntese de Mg^{2+} e BPTC na razão ligante:metal de 1:2 em pH 4.....	74
Figura 55: Espectro na região do infravermelho obtido para o produto da síntese de Mg^{2+} e BPTC na razão ligante:metal de 1:2 em pH 4.....	75
Figura 56: Curva termogravimétrica obtida para o produto da síntese de Mg^{2+} e BPTC na razão ligante:metal de 1:2 em pH 4. Condições da análise: Tipo de atmosfera: Nitrogênio, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$	76
Figura 57: Curva de calorimetria exploratória diferencial para o produto da síntese de Mg^{2+} e BPTC na razão ligante:metal de 1:2 em pH 4. Condições da análise: Tipo de atmosfera: Nitrogênio, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$	76
Figura 58: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 300 vezes do produto da síntese de Mg^{2+} e BPTC na razão ligante:metal de 1:2 em pH 4.....	77
Figura 59: Estruturas dos polímeros de coordenação obtidos: a) $C_{34}H_{20}O_{22}Sr_4$, b) $C_{17}H_{13}CaO_{12}\cdot H_2O$, e c) $C_{17}H_8BaO_{10}$, no estilo “spacefill”.....	78
Figura 60: Diagramas de Nyquist obtidos para o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC em que (A) está representado a diminuição da resistividade com o aumento da temperatura e em (B) o aumento da resistividade com o aumento da temperatura.....	80
Figura 61: Gráfico de Arrhenius obtido para o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC de 25 a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$	81
Figura 62: Avaliação do perfil de suscetibilidade a antimicrobianos da bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> . No sentido horário os discos contêm: Disco 1: antibiótico canamicina $20\text{ }\mu\text{g}$. Disco 2: Polímero de coordenação de cálcio e BPTC; Disco 3: Polímero de coordenação de estrôncio e BPTC; Disco 4: Polímero de coordenação de bário e BPTC.....	82
Figura 63: Avaliação do perfil de suscetibilidade a antimicrobianos da bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> . No sentido horário os discos contêm: Disco 1: antibiótico canamicina $20\text{ }\mu\text{g}$. Disco 2: Polímero de coordenação de cálcio e BPT. Disco 3: produto da síntese de Mg^{2+} e BPTC.....	82

Figura 64: Avaliação do perfil de suscetibilidade a antimicrobianos da bactéria <i>Pseudomonas aeruginosa</i> . No sentido horário os discos contêm: Disco 1: antibiótico canamicina 20 µg. Disco 2: Polímero de coordenação de bário e BPTC; Disco 3: Polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.....	83
Figura 65: Avaliação do perfil de suscetibilidade a antimicrobianos da bactéria <i>Pseudomonas aeruginosa</i> . No sentido horário os discos contêm: Disco 1: antibiótico canamicina 20 µg. Disco 2: Polímero de coordenação de cálcio e BPTC; Disco 3: produto da síntese de Mg ²⁺ e BPTC.....	83
Figura 66: Ensaios antibiograma do polímero de coordenação de cálcio e BPTC e do composto de Mg ²⁺ e BPTC frente a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	84
Figura 67: Gráfico contendo a concentração mínima inibitória para o polímero de coordenação de cálcio frente a bactéria <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	85
Figura 68: Gráfico contendo a concentração mínima inibitória para o polímero de coordenação de cálcio frente a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i>	85
Figura 69: Gráfico contendo a concentração mínima inibitória para o composto de Mg ²⁺ e BPTC frente a bactéria <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	86
Figura 70: Gráfico contendo a concentração mínima inibitória para o composto de Mg ²⁺ e BPTC frente a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i>	86
Figura 71: Avaliação do perfil de suscetibilidade a antimicrobianos do fungo <i>Candida albicans</i> . No centro contém o disco de Eritromicina 20 µg (controle). No sentido horário os discos contêm: Disco 1: Polímero de coordenação de estrôncio e BPTC. Disco 2: composto de Mg ²⁺ e BPTC. Disco 3: Polímero de coordenação de bário e BPTC; Disco 4: Polímero de coordenação de bário.....	87
Figura 72: Ensaios antimicrobianos do polímero de coordenação de cálcio e BPTC e do composto de Mg ²⁺ e BPTC frente ao fungo <i>Candida albicans</i>	88
Figura 73: Gráfico contendo a concentração mínima inibitória para o composto de Mg ²⁺ e BPTC.....	88
Figura 74: Gráfico contendo a concentração mínima inibitória para o polímero de coordenação de cálcio.....	89
Figura 75: Classificação dos átomos e íons para o polímero de coordenação de estrôncio. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização.....	100
Figura 76: Classificação dos átomos e íons para o polímero de coordenação de estrôncio. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização.....	111

Figura 77: Classificação dos átomos e íons para o polímero de coordenação de bário. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização..... 113

OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS COM BENZOFENONA-3,3',4,4'-TETRACARBOXILATO E METAIS ALCALINOS TERROSOS.

Érica Fernanda Poruczinski

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos polímeros de coordenação (CPs) a partir do dianidrido benzofenona-3,3',4,4'- tetracarboxilato e íons dos metais alcalinos terrosos cálcio, estrôncio, bário e magnésio. As estruturas formadas foram caracterizadas por difração de raio X de pó e monocristal, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os compostos obtidos foram testados para algumas aplicações como atividade antimicrobiana e condução de prótons por espectroscopia de impedância eletroquímica. O polímero de coordenação de estrôncio e BPTC cuja fórmula é $C_{34}H_{20}O_{22}Sr_4$ cristaliza-se com uma célula unitária ortorrômbica, pertencente ao grupo pontual $P 2_{1/c}$, cujos parâmetros de célula são $a = 10,377 \text{ \AA}$, $b = 6,994 \text{ \AA}$, $c = 47,882 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, com volume de célula unitária de $3475,270 \text{ \AA}^3$, obteve rendimento com base no íon metálico de 89%, apresenta condução de prótons em temperatura até $55 \text{ }^\circ\text{C}$. O polímero de coordenação de cálcio e BPTC cuja fórmula é $C_{17}H_{13}CaO_{12} \cdot H_2O$ cristaliza-se com uma célula unitária pertencente ao sistema triclinico, grupo pontual P-1, cujos parâmetros de célula são $a = 6,933 \text{ \AA}$, $b = 9,836 \text{ \AA}$, $c = 14,872 \text{ \AA}$, $\alpha = 78,351^\circ$, $\beta = 81,043^\circ$, $\gamma = 71,696^\circ$ e volume de $938,337 \text{ \AA}^3$, obteve rendimento com base no íon metálico de 80%, O polímero de coordenação de Bário cuja fórmula é $C_{17} H_8 Ba O_{10}$ cristaliza-se com uma célula unitária pertencente ao sistema triclinico, grupo pontual P-1, cujos parâmetros de célula são $a = 4,39030 \text{ \AA}$, $b = 11,9969 \text{ \AA}$, $c = 16,0108 \text{ \AA}$, $\alpha = 71,6830^\circ$, $\beta = 86,2360^\circ$, $\gamma = 89,790^\circ$

e volume de 798,706 Å³, obteve rendimento com base no íon metálico foi de 63%, e não mostrou-se aplicável em nenhum dos testes efetuados. O composto de Mg²⁺ e BPTC não teve sua estrutura elucidada por meio de difração de raio X de monocristal devido a características da amostra. O polímero de coordenação de cálcio e o composto de Magnésio apresentaram atividade antibacteriana frente as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* e também possuem ação antifúngica frente ao fungo *Cândida albicans*, determinada pelo método de difusão de disco de acordo com as normas da ANVISA. Verificou-se a concentração letal LC₅₀ desses materiais por meio do teste de toxicidade com *Artemia salina*, para o polímero de coordenação de cálcio e BPTC foi de 484,11 ppm e do composto de magnésio foi de 435,21 ppm sendo considerados atóxicos.

Palavras chaves: Estruturas metal-orgânicas (MOFs), polímeros de coordenação (CPs), benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxilato (BPTC), metais alcalino terrosos.

SELF-ORGANIZED STRUCTURES WITH DIANIDRIDE BENZOPHENONE - 3,3', 4,4'-TETRACARBOXYLATE AND EARTH ALKALINE METALS

Érica Fernanda Poruczinski

ABSTRACT

In this work, coordination polymers (CPs) were developed from benzophenone-3,3', 4,4'-tetracarboxylate and alkaline earth metal ions calcium, strontium, barium and magnesium. The structures formed were characterized by powder and single crystal X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy. The compounds obtained were tested for some applications such as antimicrobial activity, antifungal activity and proton conduction by electrochemical impedance spectroscopy. The strontium and BPTC coordination polymer whose formula is $C_{34}H_{20}O_{22}Sr_4$ crystallizes with an orthorhombic unit cell, belonging to the point group $P 21 / c$, whose cell parameters are $a = 10.377 \text{ \AA}$, $b = 6.994 \text{ \AA}$, $c = 47.882 \text{ \AA}$ and $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, with a unit cell volume of 3475.270 \AA^3 , with proton conduction at temperatures up to 55° C . The coordination polymer of calcium and BPTC whose formula is $C_{17}H_{13}CaO_{12} \cdot H_2O$ crystallizes with a unit cell belonging to the triclinic system, point group $P-1$, whose cell parameters are $a = 6.933 \text{ \AA}$, $b = 9.836 \text{ \AA}$, $c = 14.872 \text{ \AA}$, $\alpha = 78.351^\circ$, $\beta = 81.043^\circ$, $\gamma = 71.696^\circ$ and volume of 938.337 \AA^3 . The Barium coordination polymer whose formula is $C_{17}H_8BaO_{10}$ crystallizes with a unit cell belonging to the triclinic system, point group $P-1$, whose cell parameters are $a = 4.39030 \text{ \AA}$, $b = 11.9969 \text{ \AA}$, $c = 16.0108$, $\alpha = 71.6830^\circ$, $\beta = 86.2360^\circ$, $\gamma = 89.790^\circ$ and volume of 798.706 \AA^3 , and was not applicable in any of the tests performed. The compound of Mg^{2+} and

BPTC did not have its structure elucidated by means of a single crystal X-ray due to the characteristics of the sample. The calcium coordination polymer and the magnesium compound showed antibacterial activity against the bacteria *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* and also have antifungal action against the fungus *Candida albicans*, determined by the disc diffusion method according to ANVISA standards. The lethal LC₅₀ concentration of these materials was verified through the toxicity test with *Artemia salina* and for the coordination polymer of calcium and BPTC it was 484.11 ppm and the magnesium compound was 435.21 ppm being considered non-toxic.

Keywords: Metal organic framework (MOFs), coordination polymer(CPs), benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylate, alkaline earth metal.

1. INTRODUÇÃO

Polímeros de coordenação, do inglês *coordination polymers* (CPs) e estruturas metalo-orgânicas, do inglês *metalo-organic framework* (MOFs) baseiam-se na coordenação de um centro metálico com ligante orgânico, formando estruturas uni, bi ou tridimensional que se auto organizam.

As MOFs são essencialmente polímeros de coordenação formados no sentido mais elementar, conectando íons metálicos com ligantes orgânicos, muitas vezes resultando em topologias estruturais fascinantes. Esses materiais atraíram grande atenção na última década, e o aumento no número de artigos publicados nessa área nos últimos anos é notável (1).

Os CPs e as MOFs são uma classe de compostos recentemente estudada na química inorgânica e é uma área que está expandindo devido a várias aplicações possíveis destes materiais, como a catálise, armazenamento, purificação e separação de gases, peneiras moleculares, luminescência, magnetismo, sensores, dispensação controlada de fármacos, antibióticos entre outros.

Essa classe de materiais normalmente possui altas áreas superficiais que podem ser de até 7000 m²/g e volume de poros de 2 cm³/g com tamanhos e estruturas variadas. Devido às fortes ligações entre o metal e o ligante a porosidade mantém-se permanente mesmo após a remoção de moléculas visitantes, sem colapsar a estrutura. Uma das primeiras MOFs sintetizadas foi a MOF-5, utilizada para armazenamento de hidrogênio, capaz de adsorver 4,5% de seu peso, à 78 K e pressão de 20 bar.

Na síntese de novas estruturas de coordenação, vários parâmetros interferem, como o metal, o ligante, o solvente e o método utilizado, pois o arranjo dos componentes na estrutura formada afetará suas propriedades. As reações pelo método hidrotérmico são utilizadas nas sínteses dos CPs e das MOFs pois influenciam na formação dos cristais, uma vez que controlando a temperatura, pressão e o tempo pode-se obter estruturas cristalinas bem definidas.

Esse trabalho trata da síntese e caracterização de novos polímeros de coordenação ou estruturas metalo-orgânicas, envolvendo a complexação do ligante

benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxilato (BPTC) com os íons dos metais alcalinos terrosos magnésio (Mg), cálcio (Ca), estrôncio (Sr) e bário (Ba), por meio de reações hidrotérmicas.

O uso de metais alcalinos terrosos é justificado por apresentarem baixo custo, baixa toxicidade e estabilidade ao ar e a vários solventes. Também podem proporcionar a formação de estruturas com números de coordenação e geometrias complexas, devido aos íons Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} e Mg^{2+} possuírem elevada afinidade por doadores de oxigênio além de distintos raios e número de coordenação.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar compostos de metais alcalinos terrosos com o ligante benzofenona-3,3',4,4' - tetracarboxilato, caracterizar visando a obtenção de polímeros de coordenação ou estruturas metalo-orgânicas, para direcionar suas aplicações.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Promover reações entre íons de metais alcalinos terrosos com o ligante benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxilato;
- b) Analisar as estruturas dos compostos formados ao variar o íon, o pH e a estequiometria entre o ligante e o metal;
- c) Caracterizar os sólidos obtidos por meio das técnicas difração de raio X de pó e de monocristal, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura e Determinação de Área Superficial pela Técnica BET;
- d) Investigar solubilidade, toxicidade e aplicabilidade dos compostos obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

De forma geral, polímero é definido como uma molécula de massa molecular relativamente alta, cuja estrutura compreende essencialmente a repetição múltipla de unidades de moléculas de massa molecular relativamente baixa, os monômeros (2).

O termo CP é derivado de polímeros orgânicos e definido como “sistemas infinitos construídos com íons metálicos e ligantes orgânicos como unidades elementares”, porém um problema fundamental da comparação de CPs com polímeros orgânicos é que os polímeros orgânicos, por definição, são macromoléculas compostas de monômeros associados através de ligações covalentes com pesos moleculares definidos (3).

Em contrapartida, os polímeros de coordenação são compostos de unidades metal-orgânicas ligadas entre si em pelo menos uma dimensão para formar um arranjo infinito através de interações coordenadas (3). Enquanto os polímeros, devido à conexão de um grande número de monômeros, podem possuir características que os classificam como elastômeros, termorrígidos ou termoplásticos, podendo ser amorfos ou semicristalinos, os CPs são geralmente materiais de estado sólido e cristalinos e, portanto, bem ordenados (4).

Em solução, os polímeros podem ser identificados pelo seu tamanho, enquanto para os polímeros de coordenação, o grau de polimerização depende, dos fatores que influenciam o equilíbrio da reação, como o solvente, a temperatura, a pressão, etc (4).

Para essa classe de compostos há uma variedade de usos terminológicos, o que ocasiona uma certa confusão entre os termos. Devido a isso a IUPAC propôs um conjunto de definições e recomendações para uso na classificação de polímeros de coordenação, redes e estruturas metalo-orgânicas (MOFs). Segundo a IUPAC polímero de coordenação são polímeros unidimensionais (1D). Para os compostos bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) a nomenclatura mais apropriada é estruturas metalo-orgânicas (MOFs) (5).

Para que um sólido seja classificado como MOF, ele deve exibir os atributos inerentes que este termo que implica em forte ligação proporcionando robustez, unidades de ligação que estão disponíveis para modificação por síntese orgânica, uma estrutura geometricamente bem definida e alta área superficial (6).

Na Figura 1 observa-se a formação dos CPs ou MOFs:

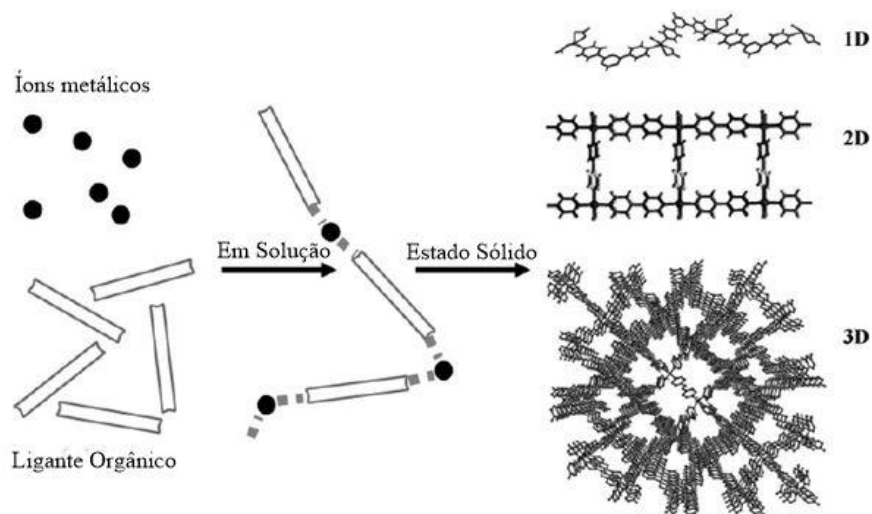


Figura 1: Formação de Polímeros de Coordenação (CPs) e Estruturas Metal-orgânicas (MOFs) (7).

Para organizar os conceitos desta classe, no organograma da Figura 2 está descrita a hierarquia dos polímeros de coordenação segundo O’Keeffe et al (8).

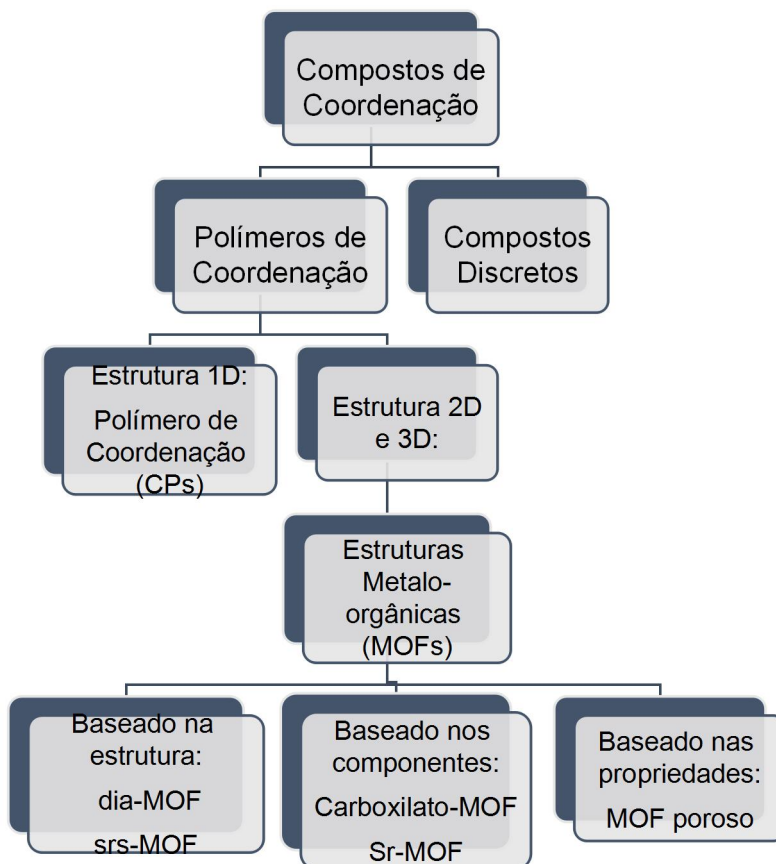


Figura 2: Hierarquia das classes dos polímeros de coordenação.

Um dos polímeros de coordenação mais clássico é o composto de cobalto (II) (4,4'-bipiridina-N, N) onde é representado na Figura 3:

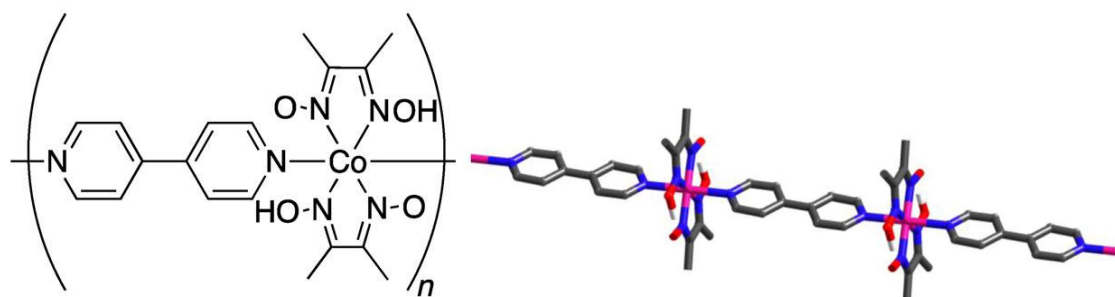


Figura 3: Polímero de coordenação de cobalto (II) (4,4'-bipiridina-N, N) (9).

Um polímero de coordenação pode se estender repetidas vezes, em uma dimensão, com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais e, devido a essas ligações, formam-se redes poliméricas em formato de correntes, loops, ou espirais, como apresentado nas Figuras 4 e 5 (9).

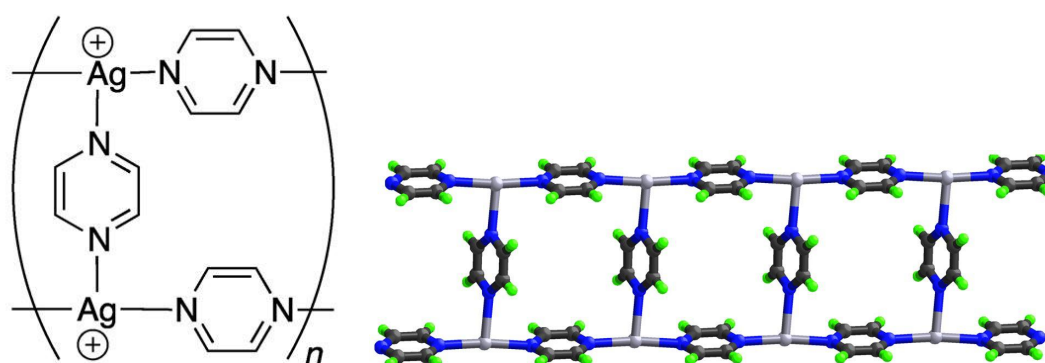


Figura 4: Polímero de coordenação em formato de corrente. Átomos de prata em cinza, nitrogênio em azul, carbono em preto e hidrogênio em verde (9).

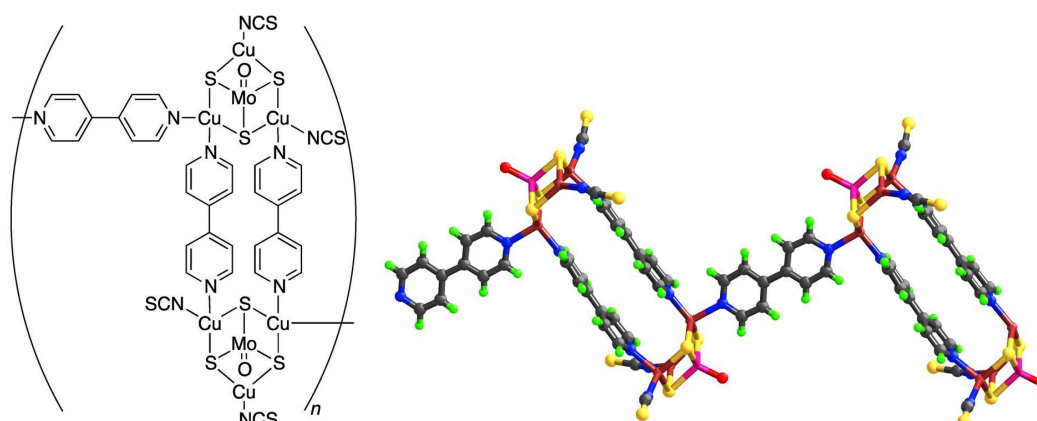


Figura 5: Polímero de coordenação em formato de loop. Átomos de enxofre em amarelo, cobre em vermelho escuro, oxigênio em vermelho claro, nitrogênio em azul, hidrogênios em verde, carbonos em preto e molibdênio em rosa (9).

3.1.1 ESTRUTURAS METALO-ORGÂNICAS

Estruturas metalo-orgânicas (MOFs) surgiram como uma extensa classes de materiais cristalinos com alta porosidade (90% de área livre) e grande superfície (extensão superior a 6000 m²/g) (10). Algumas características específicas desta classe são alta estabilidade, tamanho ajustável, funcionalidade orgânica e porosidade apreciável (11).

A MOF é composta por um íon metálico ou *clusters* e o ligante orgânico (10) e esses materiais são construídos unindo unidades metálicas (unidades de construção secundária (SBUs)) com ligantes orgânicos, usando ligações fortes para criar estruturas cristalinas abertas com porosidade permanente (12).

Poros são os espaços vazios formados dentro das MOFs na remoção de moléculas hóspedes, que são geralmente ocupados por moléculas de solvente que devem ser removidas para a maioria das aplicações (1).

A porosidade permanente das MOFs é conferida pelas propriedades estruturais do grupamento metal-carboxilato, onde cada íon metálico é bloqueado pelos carboxilatos para produzir entidades rígidas, referidas como unidades secundárias de construção (SBUs) (13). A porosidade permanente ocorre quando a estrutura permanece intacta e é mais difícil de alcançar em MOFs mesoporosas do que em microporosas (1).

A geometria da SBU depende não apenas da estrutura do ligante e do tipo de metal utilizado, mas também da ligação metal-ligante, do solvente e dos ânions para equilibrar a carga do metal-íon (14).

A formação de MOFs é controlada por vários parâmetros como a geometria de coordenação do metal, o número, tipo e orientação dos átomos doadores (15).

Os aglomerados inorgânicos ou esferas de coordenação são ligadas entre si pelos componentes orgânicos (tipicamente lineares) para formar a estrutura do produto. Alguns exemplos de SBUs comumente encontrados em MOFs de carboxilato de metal estão ilustrados na Figura 6 (6).

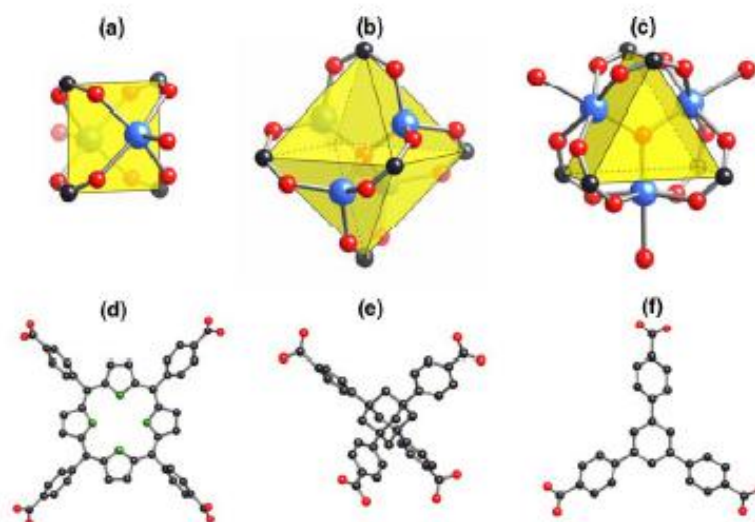


Figura 6: Unidades de construção secundárias inorgânicas (SBUs) em carboxilatos metálicos incluem (a) pirâmide quadrada, com dois ligantes terminais, (b) o conjunto octaédrico de acetato de zinco básico, e (c) o trímero prismático trigonal, com três ligantes terminais. Exemplos de SBUs orgânicas que incluem as bases conjugadas (d) tetraquis (4-carboxifenil) porfirina, (e) ácido adamantano-1,3,5,7-tetracarboxílico e (f) 1,3,5-tris trigonal (4-carboxifenil) benzeno. Os metais são representados em azul, carbono em preto, oxigênio em vermelho e nitrogênio em verde.

Basicamente as características vantajosas que as estruturas metalo-orgânicas possuem são:

- a) Estruturas ordenadas;
- b) Elevada estabilidade térmica (normalmente superior a 300 °C);
- c) Funcionalidade química ajustável;
- d) Elevadíssima porosidade (seu volume livre pode chegar a 90%, fato que justifica sua elevada capacidade de atuar eficientemente na estocagem de gases);
- e) Elevadíssima área superficial (com frequência, da ordem de milhares de metros quadrados por grama da amostra);
- f) A possibilidade de obter-se centenas de diferentes estruturas cristalinas, modulando, assim, as propriedades dos MOFs sintetizados (16).

3.2 HISTÓRICO

A síntese de estruturas metal-orgânicas atraiu grande atenção durante as últimas duas décadas devido à possibilidade de obter uma grande variedade de estruturas esteticamente interessantes que também poderiam ser de grande interesse para aplicações em diversos campos (17).

Os primeiros trabalhos de Robson, Moore, Yaghi, e Zaworotko apontaram as ricas possibilidades de novas estruturas de materiais e propriedades oferecidas por esses polímeros de coordenação (18).

Os CPs e MOFs são campos da química de coordenação relativamente jovens, pois esta área foi avaliada pela primeira vez em 1964, porém não sabiam ao certo o tipo de material que era formado. A partir da década de 1990 essa área ganhou destaque e o primeiro trabalho relatado foi de Hoskins e Robson onde demonstraram a formação de uma ampla gama de sólidos cristalinos, microporosos e estáveis, possivelmente usando agentes direcionadores de estrutura, com troca iônica, sorção de gás ou propriedades catalíticas que permitiam ainda a introdução de grupos funcionais por modificação pós-sintética (19).

Por volta de 1995 o termo MOF foi popularizado por Yaghi et al. na formação dos produtos $\text{CoC}_6\text{H}_3(\text{COOH}_{1/3})_3 (\text{NC}_5\text{H}_5)_2 \cdot 2/3\text{NC}_5\text{H}_5$ e $\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1,5} \cdot \text{NO}_3 (\text{H}_2\text{O})_{1,25}$ onde demonstrou-se propriedades de sorção reversíveis (20).

Em 1997, uma MOF 3D foi relatada por Kitagawa et al. que exibia propriedades de sorção de gás à temperatura ambiente (21). Em 1999, as sínteses de MOF-5 (22) e HKUST-1 (23) foram relatadas e até agora estão entre as MOFs mais estudadas.

A partir de 2002, Ferey et al. relataram MOFs porosas não flexíveis, bem como flexíveis MIL-47 (24) e MIL-53 (25) / MIL-88 (26), respectivamente. Também relataram os compostos de ligantes mistos $[\text{M}_2 (\text{dicarboxilato})_2 (\text{diamina})]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$) que mostraram ser uma classe bastante versátil.

3.3 METAIS ALCALINO TERROSOS

Estruturas metalo-orgânicas de metais alcalino terrosos (grupo 2) ainda são relativamente raras comparado aos metais de transição. As MOFs e os CPs de metais alcalinos terrosos ainda são pouco relatados, porém nos últimos anos destacaram-se alguns trabalhos, como os de Kundu e colaboradores em 2012 que desenvolveram MOFs bidimensionais de metais alcalino terrosos com o ácido sulfobenzóico para condução de prótons (27). Posteriormente, Dong et al. produziram MOFs de metais alcalinos terrosos com outro ligante orgânico, o 2,2',6,6' BPTC que também foi utilizado para a mesma aplicação.

Saha e colaboradores (15) exploraram MOFs de metais alcalinos terrosos com ácido quelidâmico que apresentou atividade catalítica para reações de Claisen-Schmidt, e recentemente Diamantis et al. (28) sintetizaram duas novas estruturas de MOFs de metais

alcalino terrosos com dicarboxilato de bifenila, onde verificaram que o material apresentava fluorescência.

Apresentam vantagens sobre MOFs baseadas em metais de transição e lantanídeos, pois possuem baixo custo devido a abundância natural, baixa toxicidade e estabilidade ao ar e a vários solventes (28).

Comparado aos íons de metais de transição, os principais íons de metais alcalinos terrosos têm raios relativamente maiores e têm alta afinidade por doadores de oxigênio (29).

Os metais alcalinos terrosos preferem interações de ligação com funções baseadas em oxigênio (por exemplo, carboxilato, fosfonato, sulfonato) como previsto pela teoria de Pearson (HSAB), enquanto os ângulos entre os grupos funcionais ditam as topologias gerais das estruturas formadas (30).

Ao contrário dos metais de transição, nos quais a ligação metal-ligante é obtida através dos orbitais *d*, a ligação do ligante metálico nos metais do Grupo 2 é dominada pela interação do ligante com os orbitais *s* (4).

Existe uma mudança significativa nas propriedades dos metais alcalino terrosos mais leves (Berílio e Magnésio) para os mais pesados (Cálcio, Estrôncio e Bário). Para os metais mais pesados, os elétrons de valência *s* são facilmente removidos para a formação de cátions divalentes (4).

Devido aos potenciais redox altamente negativos desses metais, Tabela 1, eles são altamente reativos e reagem prontamente com água ou oxigênio (4), o que facilita a interação com os ligantes orgânicos.

Tabela 1: Potencial Redox dos metais alcalinos terrosos.

Elemento	Potencial Redox E^0 (V)
Be	- 1,70
Mg	- 2,37
Ca	- 2,87
Sr	- 2,89
Ba	- 2,90
Ra	- 2,92

As estruturas metalo-orgânicas de metais alcalinos terrosos têm propriedades interessantes como eficiente sorção de gás, luminescência, fotocromismo, entre outros (31).

Na Tabela 2 constam algumas propriedades dos metais alcalinos terrosos.

Tabela 2: Propriedades dos metais alcalino terrosos.

Propriedades dos cátions de metais alcalino terrosos:				
Metal	Raio atômico (Å)	Raio iônico M ²⁺ (Å)	Energia de ionização (KJ mol ⁻¹)	Eletronegatividade (Pauling)
Be	1,12	0,31	1757	1,5
Mg	1,60	0,72	1450	1,2
Ca	1,97	1,00	1145	1,0
Sr	2,15	1,18	1064	1,0
Ba	2,22	1,35	965	0,9

A incorporação de íons metálicos em CPs ou MOFs permite controlar as posições dos átomos de metal no material final, e adiciona propriedades para o material que não são apenas baseados em íons do metal, mas também na interação entre o metal e o ligante (32).

3.4 LIGANTES

Para a formação de estruturas metalo-orgânicas alguns critérios devem ser utilizados para a escolha do ligante orgânico.

Os ligantes orgânicos possuem grupos funcionais que atuam como ligantes entre os íons metálicos. Para possível expansão infinita, as moléculas do ligante têm que ser multidentadas com pelo menos dois átomos doadores, como Nitrogênio (N), Oxigênio (O) ou Enxofre (S) (4).

Os ligantes podem possuir cargas diferentes, sendo que ligantes aniônicos ou neutros são os mais indicados. A estrutura do ligante também é de extrema importância, pois suas características como a forma, os comprimentos de ligação, os grupos funcionais, a simetria e a quiralidade influenciam a estrutura metalo-orgânica que irá ser formada.

O desempenho reacional e a síntese de materiais cristalinos com estruturas desejáveis permanecem um grande desafio. Razoavelmente pouco tem sido relatado na literatura sobre a utilização de ligantes de policarboxilatos aromáticos orgânicos, porém são bons candidatos para a construção de estruturas metal-orgânicas devido aos seus vários modos de coordenação para íons metálicos (33).

Ligantes carboxilatos têm sido usados para a construção de MOFs desde meados da década de 1990, porque eles permitem uma variedade de formação de estruturas, e frequentemente fornecem boa estabilidade e porosidade permanente (14).

Os ácidos carboxílicos alifáticos e aromáticos (mono ou multifuncionais) provaram ser os candidatos mais promissores, e seu uso gerou várias MOFs (15).

Carboxilatos podem agir como ligantes monodentados ou bidentados e os materiais de estrutura baseados em carboxilato têm uma ampla gama de propriedades estruturais, entre rígida e flexível, e suas propriedades podem ser modificadas pela introdução dos ligantes apropriados (15).

Foi proposto que, quanto mais básico o ligante, mais forte será a ligação metal-ligante. Isto é esperado para ordenar as forças de ligação metal-ligante como carboxilato pKa 5. A maior estabilidade das MOFs foi atribuída à maior basicidade e maior valor de pKa do ligante (34).

O tamanho e o ambiente químico dos poros resultantes são definidos pelo comprimento e funcionalidade do(s) ligante(s) orgânico(s) (6).

Entre vários ligantes orgânicos, os ligantes longos e flexíveis conduzem geralmente a grandes poros (35).

3.5 SÍNTESE HIDROTÉRMICA

As MOFs são tipicamente sintetizadas pela combinação de ligantes orgânicos e sais metálicos em reações solvotérmicas a temperaturas relativamente baixas (abaixo de 300 °C) (1).

Os parâmetros mais importantes da síntese de MOFs pelo método solvotérmico são a temperatura, as concentrações de sal e do ligante, a solubilidade dos reagentes no solvente e o pH da solução. Uma séria limitação dessa abordagem é a falta geral de formação de cristais grandes o suficiente para obter bons dados estruturais (1). Consequentemente, a síntese de MOF não requer apenas a seleção ou a preparação dos ligantes desejados, mas também alguma previsão de como eles serão montados no sólido final (4).

O crescimento de cristais depende da concentração dos reagentes, em que a concentração de nucleação crítica deve ser excedida, e tal fato pode ocorrer modificando a temperatura para favorecer uma reação de precipitação seguida por recristalização ou por evaporação do solvente. Assim, métodos como a evaporação de solvente, estratificação, difusão lenta ou em que a mudança gradiente da concentração ocorre por variação da temperatura permitem a formação de MOFs ou CPs (17).

3.6 APLICAÇÕES

Algumas propriedades específicas das MOFs são alta estabilidade, alta cristalinidade e alta área superficial. Essas propriedades permitem a aplicação de MOFs no armazenamento de gases, luminescência e fluorescência, absorção, liberação de fármacos, catálise, biomedicina, entre outros (36).

3.6.1 ARMAZENAMENTO, ADSORÇÃO E SEPARAÇÃO SELETIVA DE GASES

As MOFs são adsorventes ideais para armazenamento e separação de gases devido à sua grande área superficial, tamanho de poro ajustável e propriedades de superfície controláveis (37).

Nos processos de separação por adsorção, a separação de gases é obtida com base nas diferenças de capacidade de adsorção de diferentes componentes no adsorvente (37).

Os principais mecanismos com base nos quais a adsorção seletiva de gás é obtida nas MOFs são as interações adsorbato-superfície e a exclusão de tamanho (efeito de peneiramento molecular). O primeiro envolve a interação química ou física entre o adsorvente e o adsorbato, enquanto o segundo depende da dimensão e da forma dos poros da estrutura. É importante ter em mente que os dois efeitos são capazes de funcionar de forma independente e cooperativa (1).

As MOFs apresentam um grande potencial para aplicação de absorção de hidrogênio. Em geral, os ligantes orgânicos têm pouca influência sobre a absorção, enquanto o aumentando do volume dos poros ou da área de superficial da MOF aumenta consideravelmente a absorção de hidrogênio (12).

3.6.2 CATÁLISE

Polímeros de coordenação e estruturas metalo-orgânicas possuem poros grandes que são vantajosos para catálise, tal como materiais mesoporosos (aberturas entre 20 e 500 Å) ou mesmo macroporosos (aberturas maiores que 500 Å) são atraentes. Os materiais microporosos têm poros inferiores a 20 Å que resultam em interações fortes entre as moléculas de gás e as paredes dos poros, tornando-os bons candidatos para aplicações de armazenamento de gás e separação de gases (1).

Como são materiais porosos, as MOFs podem ser muito úteis em catálise. Teoricamente, os poros das MOFs podem ser adaptados de forma sistemática, permitindo

a otimização para aplicações catalíticas específicas. Devido ao alto teor de metal, uma de suas maiores vantagens é que os locais ativos raramente são diferentes devido à natureza altamente cristalina do material (1).

A propriedade catalítica está diretamente relacionada com a interação dos ligantes (grupos funcionais) com o centro metálico, com as ligações presentes na estrutura ou com outras espécies hospedeiras com propriedades catalíticas. Portanto, o uso de MOFs como catalisadores caracteriza um novo tipo de catálise heterogênea, uma vez que a maioria das MOFs são insolúveis (36).

3.6.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Os estudos magnéticos de MOFs estão incorporados na área de ímãs moleculares, em materiais magnéticos de baixa dimensão, sensores magnéticos e materiais multifuncionais (1).

Campos et al. (38) sintetizaram polímeros de coordenação de cobalto (II) e o cloreto de pirazina, $[(CoCl_2)(pyz)_2]_n$ and $[CoCl_2pyz]_n$, e verificaram suas propriedades magnéticas e concluíram que estes polímeros de coordenação possuem interações ferromagnéticas ao longo da cadeia, considerando-os como ferromagnéticos.

3.6.4 LUMINESCÊNCIA

Devido à natureza híbrida das MOFs, que incluem um ligante orgânico e um íon metálico dentro de uma estrutura tipicamente porosa, estas permitem uma ampla gama de fenômenos emissivos, encontrados em poucas outras classes de materiais (39).

As MOFs oferecem uma plataforma única para o desenvolvimento de materiais luminescentes em estado sólido, pois possuem um grau de previsibilidade estrutural, além de ambientes bem definidos para lumóforos em forma cristalina (39).

A capacidade de adsorver moléculas nos poros permite que as espécies sejam imobilizadas nas proximidades de centros luminescentes, devido a rigidez imposta na estrutura, restringe os ligantes de maneira que não são tipicamente observadas para um complexo livre em solução, o que pode levar a um aumento da vida útil da fluorescência (39).

Na Figura 7 observa-se uma representação de possibilidades de emissões em uma MOF.

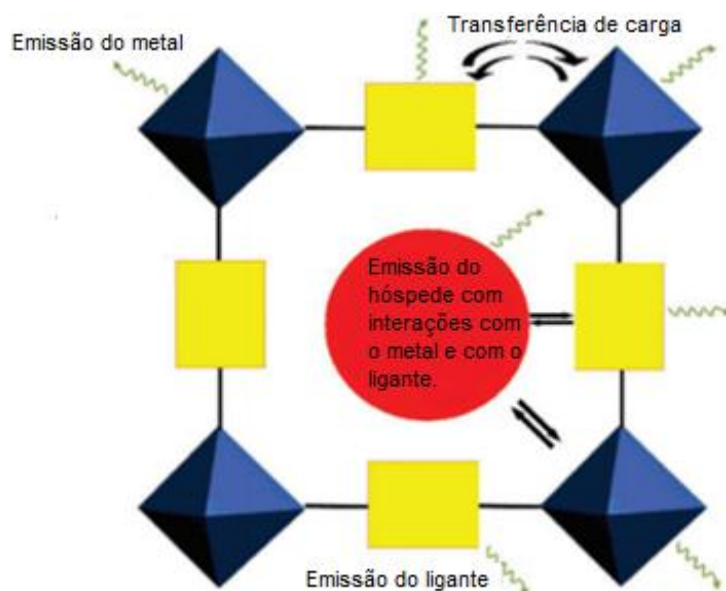


Figura 7: Representação de possibilidades de emissões em uma MOF porosa em que o metal (octaedro azul) está ligado nos ligantes orgânicos (retângulos amarelos) com um convidado incorporado (círculo vermelho).

Neste caso, os ligantes orgânicos utilizados são os grupos luminescentes de compostos orgânicos tipicamente conjugados, que absorvem na região UV e visível e os íons metálicos são os íons de metal de transição com elétrons desemparelhados (39).

Assim, as MOFs podem não apenas incorporar todos os recursos de luminescência esperados na química de coordenação tradicional, mas também novas propriedades que criam o potencial para comportamentos ópticos bastante diferentes.

3.6.5 CONDUTIVIDADE IÔNICA

Há relatos de pesquisas de MOFs e CPs como membranas condutoras de prótons de baixo custo para aplicações de células de combustíveis (12).

Com relação à condução iônica, deve-se considerar o *design*, a cristalinidade e a variabilidade sistemática/modular das MOFs pois são fatores fundamentais para projetar um material melhor (3).

Dong et al. (29) produziram MOFs de metais alcalinos terrosos com o ligante orgânico 2,2',6,6' BPTC e a condutividade do Mg-BPTC muda de $1,8 \times 10^{-8}$ para $6,9 \times 10^{-7}$ S cm⁻¹ quando a umidade relativa aumenta de 43% para 98% a 23 °C. A energia de ativação (Ea) da condutividade de prótons abaixo de 65 °C para Mg-BPTC foi estimada em 0,47 eV, que é relativamente alta em comparação com os condutores de prótons hidratados. E para o Sr-BPTC a condutividade aumenta à medida que a umidade aumenta e atinge $1,6 \times 10^{-6}$ S cm⁻¹ a 23 °C.

Metais alcalino-terrosos baratos e não-tóxicos podem ser candidatos alternativos para MOFs de condução de prótons com boa estabilidade química e térmica (29).

3.6.6 AÇÃO ANTIMICROBIANA

Os microorganismos importantes sob a perspectiva médica podem ser classificados em quatro grupos gerais: bactérias, vírus, fungos e parasitos. De forma similar, os antibióticos são diretamente classificados como antibacterianos, antivirais, antifúngicos e antiparasitários (40).

As moléculas antimicrobianas devem ser entendidas como ligantes, cujos receptores são proteínas microbianas. As proteínas microbianas atingidas pelo antibióticos são componentes essenciais das reações bioquímicas dos microorganismos e a interferência com esses processos fisiológicos resulta na sua destruição (40).

Na biomedicina, os polímeros de coordenação e as estruturas metalo-orgânicas tem se mostrado promissores com um aumento nas pesquisas relacionadas a essa aplicação. Na Figura 8 podemos observar o crescimento dos trabalhos que constam na literatura acerca desta aplicação (41).

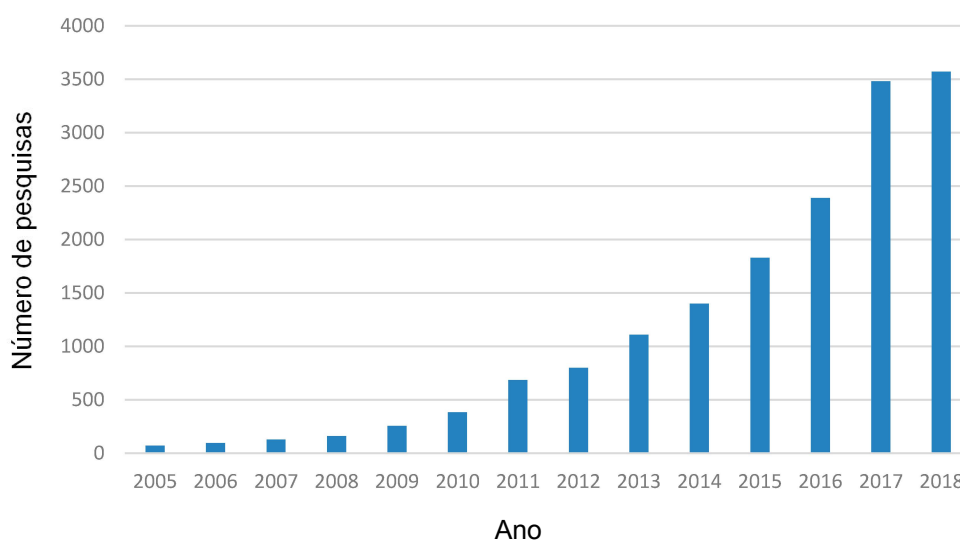


Figura 8: Gráfico demonstrando o crescimento no interesse de pesquisa de e estruturas orgânicas metálicas (MOFs) e Polímeros de Coordenação para aplicações biomédicas (41).

Os CP's e as MOFs apresentam-se como bons materiais para liberação de fármacos devido à ajustabilidade dos grupos funcionais da estrutura e ao tamanho do poro. Com as MOFs, podem ser somados os benefícios do uso de materiais orgânicos como biocompatibilidade e capacidade de absorver grandes quantidades de fármacos, como os de materiais inorgânicos, que contribuem para a liberação controlada (1).

A coordenação de metais a fármacos representa um potencial considerável para aumentar o arsenal de fármacos disponíveis para tratamento de uma série de doenças (42).

A interação entre um íon metálico e um ligante nos dá a possibilidade de obter compostos com ampla variedade de números de coordenação, estados de oxidação e geometrias. De acordo com os aspectos cinéticos e termodinâmicos do composto obtido, permite-se obter estruturas moleculares que possuem um amplo espectro de reatividade (43).

As atividades exercidas por íons metálicos nos meios biológicos têm estimulado a pesquisa e o desenvolvimento de compostos inorgânicos como agentes terapêuticos (44).

As bactérias desenvolveram mecanismos de resistência aos antibióticos que são encontrados livres na natureza devido a vários fatores. Quando um antibiótico é introduzido no mercado, sua utilidade clínica começa a diminuir até um ponto em que há um aumento na restrição de seu uso devido ao surgimento de cepas resistentes (45).

Atualmente, algumas classes de micro-organismos representam extrema preocupação para a saúde pública. Dentre os que mais provocam mortes no mundo estão o *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* e *Pseudomonas aeruginosa*, que são bactérias resistentes a múltiplos fármacos (45).

Por isso é de extrema importância o desenvolvimento de novos fármacos, para ampliar a gama de medicamentos disponíveis e minimizar os impactos causados por essas bactérias.

Existem vários compostos inorgânicos sendo utilizados na clínica médica, dentre os quais podemos citar os complexos de ouro, empregados no tratamento da artrite reumatoide; o nitroprussiato de sódio, um complexo de ferro(III) eficaz no tratamento da hipertensão; o carbonato de lítio, que tem ação antidepressiva; a sulfadiazina de prata, que previne e trata infecções em pacientes queimados e os compostos de bismuto utilizados na erradicação do *Helicobacter pylori* (46).

O principal fármaco utilizado atualmente para o tratamento de câncer de ovário e testículo é a cisplatina, Figura 9, onde o índice de cura chega a 90% (47).

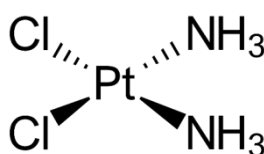


Figura 9: Estrutura do composto cisplatina.

Contudo, desenvolver metalo-fármacos (*metal-based drugs*) ou fármacos em geral não é uma estratégia fácil. No caso específico de compostos inorgânicos, a bioacumulação do íon metálico pode causar efeitos colaterais severos e assim a biodistribuição e a depuração do complexo metálico, bem como a sua especificidade farmacológica, devem ser consideradas (48).

3.6.7 AÇÃO ANTIFÚNGICA

Os fungos compreendem um vasto grupo de organismos (cerca de 1,5 milhões espécies) classificados como pertencentes ao reino *Fungi*, onde estão incluídos organismos de dimensões consideráveis, como os cogumelos, mas também muitas formas microscópicas, como leveduras e alguns fungos filamentosos (49).

Os fungos são organismos eucarióticos caracterizados por formar hifas, que são estruturas filamentosas constituídas por uma sucessão de células intercomunicadas, que juntas eles constituem o micélio (50).

O gênero *Candida* compreende aproximadamente 200 espécies e é o maior gênero de leveduras de importância clínica (51). O gênero *Candida* pertence ao Reino *Eumycota*, Filo *Ascomycota*, Classe *Saccharomycetes*, Ordem *Saccharomycetales* e Família *Saccharomycetaceae* (50). As principais espécies de *Candida* associadas à candidíase sistêmica são: *C. albicans*, *C. glabrata*, *C. parapsilosis*, *C. tropicalis* e *C. krusei* e mais de 90% das infecções invasivas são causadas por *C. albicans* (52).

A candidíase é na maioria das vezes de origem endógena, como consequência de um distúrbio imunológico do hospedeiro e dos fatores de virulência destas leveduras, que conseguem colonizar, penetrar e invadir o tecido (53).

Os antifúngicos têm características especiais quanto ao mecanismo de ação, via de administração, ação em micoses superficiais e, ou sistêmicas, podendo ser classificados com base no sítio-alvo e estrutura química, sendo que estes atuam em sua maioria na membrana celular.

A lista de substâncias químicas com ação antifúngica é bastante extensa, porém ainda restrita ao ser comparada com o número de fármacos antibacterianos disponíveis (54). Desta forma há uma grande necessidade para a prospecção de novos compostos antifúngicos que apresentem atividade, baixa toxicidade e que a aplicação clínica seja adequada, com o mínimo de efeitos colaterais.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 OBTENÇÃO DO LIGANTE ORGÂNICO POR HIDRÓLISE

Partiu-se de uma solução aquosa do ligante orgânico dianidrido benzofenona - 3,3',4,4'-tetracarboxilato, na concentração $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em pH 2, 3, 4 e 5. Ajustou-se o pH com carbonato de sódio (Na_2CO_3) 10%. Devido à dificuldade do ligante dissolver em água e para que ocorresse a hidrólise do ligante, deixou-se sob aquecimento à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação por aproximadamente 24 horas. Para o ajuste do pH foi utilizado o medidor de pH TEC-7 da marca Tecnal. O pH foi ajustado no início da reação e depois de decorridas 24 horas.

4.2 REAÇÃO ENTRE O LIGANTE ORGÂNICO E OS ÍONS METÁLICOS

Os cloretos de cálcio hexahidratado, de estrôncio hexahidratado e de bário dihidratado foram adicionados, separadamente, a 10 mL da solução do ligante benzofenona-3,3',4,4'- tetracarboxilato $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ preparado anteriormente. As sínteses foram realizadas em proporções molares de ligante:metal de 1:1, 1:2 e 2:1 respectivamente.

O cloreto de magnésio hexahidratado, foi adicionado separadamente em 5 mL da solução aquosa do ligante benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxilato $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ao qual foram adicionados 5 mL de álcool etílico absoluto. As sínteses foram realizadas em proporções molares de ligante:metal de 1:1, 2:1 e 4:1.

As sínteses foram realizadas por meio hidrotérmico utilizando um reator de aço inoxidável com o interior de teflon, mantido em forno por 24 horas a $170 \text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com a representação mostrada na Figura 10.

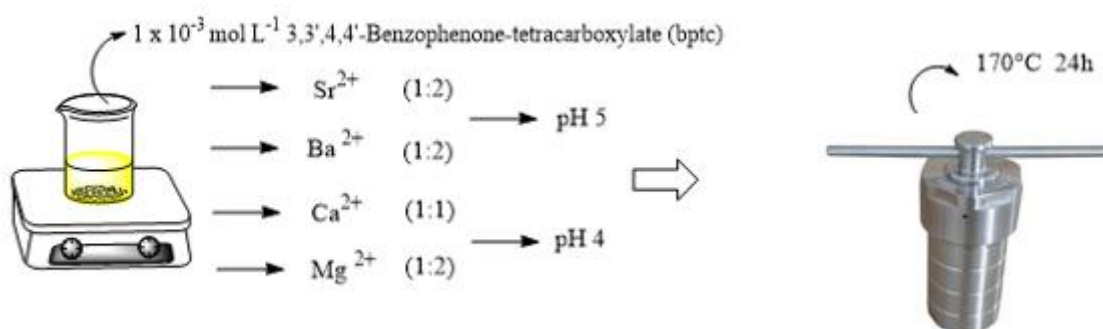


Figura 10: Representação da reação hidrotérmica

As soluções obtidas após a reação hidrotérmica foram filtradas em papel qualitativo, os sólidos obtidos foram armazenados e os filtrados foram mantidos em repouso por algumas semanas à temperatura ambiente.

4.3 CARACTERIZAÇÕES

Para todas as caracterizações, os gráficos foram feitos utilizando o *software* OriginPro 8.0. As técnicas utilizadas para analisar as estruturas auto-organizadas foram:

4.3.1 Difração de raio X de pó: Os difratogramas de raio X de pó foram obtidos na faixa de 2θ de 10° a 50° , em um difratômetro Bruker D2 Phaser mediante a aplicação de radiação $K\alpha$ do cobre, corrente de 10 mA, com incremento de $0,01^\circ\text{s}^{-1}$, que operou a 30 kV e 10 mA.

4.3.2 Difração de raio X de monocristais: Os dados de difração de raio X de monocristal foram coletados no Departamento de Química, CICECO, na Universidade de Aveiro – Portugal, em um difratômetro Bruker Apex II CCD que operou a 50 kV e 30 mA utilizando Mo $K\alpha$ radiação ($k = 0,71073 \text{ \AA}$), a 180 K. A coleta de dados e redução foram obtidas usando o *software* SMART e SAINT. A correção da absorção Multiscan foi aplicada empregando o programa SADABS. A estrutura foi resolvida por métodos diretos e refinada pela matriz dos mínimos quadrados em F^2 , empregando o programa SHELXTL.

Todos os átomos de hidrogênio não foram refinados anisotropicamente, e átomos de carbonos ligados a hidrogênios foram geometricamente posicionados para permitir a montagem na matriz de seus átomos. O programa Mercury 3.8 foi utilizado para a verificação de arquivos CIF.

4.3.3 Análise Termogravimétrica: foram realizadas em um sistema TGA Q 50, nas seguintes condições: faixa de temperatura de 25 a 900 °C, razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de gás nitrogênio. Para essa análise foram utilizadas aproximadamente 6,0 mg do sólido, os quais foram colocados no suporte aberto de alumínio.

4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial: Foi realizada em um calorímetro Shimadzu 60 de fluxo de calor, nas seguintes condições: faixa de temperatura de 25 a 600 °C, razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de

gás nitrogênio. Para essa análise foram utilizadas aproximadamente 6,0 mg do sólido, que foram colocados no suporte aberto de alumínio.

4.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier: Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 1600 com sistema de registro computadorizado. As amostras foram analisadas em pastilhas de KBr previamente seco, sendo preparadas pastilhas dos compostos com a concentração mássica de 1%. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} s e acumulações de 16 varreduras.

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura: Na microscopia foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura VEGA3™ da marca Tescan. As amostras foram espalhadas sobre uma fita de carbono dupla face e posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro. As micrografias foram obtidas em diversos aumentos em módulo SE (elétron secundário).

4.3.7 Determinação de Área Superficial pela Técnica BET: Os Dados da análise por adsorção gasosa foram coletados em um equipamento Nova Station B – Quantachrome, onde as amostras foram desgaseificadas a vácuo por 4 horas, em seguida as amostras foram submetidas à pressões parciais diferentes de gás nitrogênio.

4.3.8 Espectrometria de absorção atômica: A concentração de magnésio foi determinada em um espectrofotômetro Varian SpectrAA 20 Gemini, usando chama de ar / acetileno sob fluxos de gases de 8 mL min^{-1} e 9 mL min^{-1} , respectivamente. Os parâmetros de análise foram: comprimento de onda de 2852 Å, fenda de 3 mm e corrente da lâmpada de 15 mA.

4.3.9 Teste de solubilidade:

Os testes de solubilidade foram realizados de forma qualitativa, em água e em ácido clorídrico, pH 1, 3, 5 e 7.

No teste de solubilidade em água utilizou-se um balão volumétrico de 25 mL e adicionou-se 5 mL de água destilada em aproximadamente 0,025 g do material sintetizado.

Para o teste de solubilidade em pH ácido, foi utilizado ácido clorídrico 37% P.A., o pH foi ajustado para 1,3,5 e 7 com um pHmetro de marca Tecnal. Utilizou-se um balão volumétrico de 25 mL e adicionou-se 5 mL de solução ácida em cada pH, em aproximadamente 0,025 g do material sintetizado.

4.4 TESTE DE APLICAÇÕES

4.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de impedância foram registradas utilizando um analisador de resposta de frequência Solartron SI 1260 empregando o potencial elétrico de 5 mV com a frequência variando de 0,1 a 1×10^7 Hz, controlado pelo *software* ZView 2 e os ajustes foram realizados pelo programa OriginPro 8. Os ensaios não foram realizados com o controle quantitativo de umidade.

4.4.2 Método de difusão de discos: teste de sensibilidade antibacteriana

Este teste foi realizado pelo método de difusão de disco, seguindo as normas da ANVISA (55), de acordo com os Padrões de Interpretação do Diâmetro dos Halos. Utilizou-se a bactéria da classe gram positiva *Staphylococcus aureus* e a bactéria da classe gram negativa *Pseudomonas aeruginosa*.

Aplicou-se 25 μ L da solução estoque de bactéria ($DO_{600nm} = 0,8$) *Staphylococcus aureus* (gram positiva) com densidade ótica de 0,5 sobre a superfície da placa contendo o meio de cultura Luria-Bertani *broth* (LB) e ágar, esterilizados por 15 min à 121 °C em autoclave. Para os ensaios de inibição foram utilizadas pastilhas de 1 mm de diâmetro contendo aproximadamente 0,1 g de amostra do composto sintetizado e para o controle positivo foi utilizado discos com 20 μ g do antibiótico Canamicina. As placas contendo as pastilhas foram incubadas por aproximadamente 16 h a 37 ± 3 °C em estufa bacteriológica. Em seguida, analisou-se a formação do halo de inibição do crescimento bacteriano ao redor dos discos e mediu-se com um paquímetro. O teste foi realizado em triplicata e a partir dos dados obtidos calculou-se o desvio padrão. Este mesmo processo foi realizado para o teste com a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*. Após verificar o potencial antibacteriano de cada material, os que apresentaram halo foram submetidos ao teste de concentração mínima inibitória (MIC), devido a esses materiais não serem totalmente solúveis em água, optou-se por fazer o teste utilizando discos, variando as doses de concentração das pastilhas, de 0,05g à 0,0015g, utilizou-se o mesmo método de

plaqueamento para as duas bactérias. Após os testes os halos foram analisados e verificou-se a concentração mínima inibitória.

Composição dos discos:

Disco com polímero de coordenação de cálcio e BPTC: A pastilha foi preparada com cloreto de cálcio hexahidratado e benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxilato na razão ligante:metal 1:1 hidrolisado em pH 4.

Disco com o produto formado da reação hidrotérmica de Mg^{2+} e BPTC: A pastilha foi preparada com cloreto de magnésio hexahidratado e benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxilato na razão ligante:metal de 4:1 em pH 4.

Disco com polímero de coordenação de bário e BPTC: A pastilha foi preparada com cloreto de bário dihidratado e benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxilato na razão ligante:metal 2:1 hidrolisado em pH 4.

Disco com polímero de coordenação de estrôncio e BPTC: A pastilha foi preparada com cloreto de estrôncio hexahidratado e benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxilato na razão ligante:metal 1:2 hidrolisado em pH 5.

Os materiais foram macerados separadamente, pesados e colocados no suporte do pastilhador e após foi pressurizado em um pastilhador da marca Tecnal.

4.4.3 Método de difusão de discos: teste de sensibilidade antifúngica

Este teste foi realizado pelo método de difusão de disco, seguindo as normas da ANVISA (55), de acordo com os Padrões de Interpretação do Diâmetro dos Halos.

Aplicou-se 25 μ L da solução estoque ($DO_{600nm} = 0,8$) do fungo *Candida albicans* sobre a superfície da placa contendo o meio de cultura Luria-Bertani *broth* (LB) e ágar, esterilizados por 15 min à 121 °C em autoclave. Para os ensaios de inibição foram utilizados pastilhas de 1 mm de diâmetro contendo aproximadamente 0,1 g de amostra do composto sintetizado e para o controle positivo foi utilizado discos com 20 μ g do antibiótico Eritromicina. As placas contendo as pastilhas foram incubadas por aproximadamente 16 h a 37 ± 3 °C em estufa bacteriológica. Em seguida, analisou-se a formação do halo de inibição do crescimento bacteriano ao redor dos discos e mediu-se com um paquímetro. O teste foi realizado em triplicata e a partir dos dados obtidos calculou-se o desvio padrão. A composição dos discos foi a mesma citada no procedimento anterior. Após verificar o potencial antifúngico de cada material, os que apresentaram halo foram submetidos ao teste de concentração mínima inibitória (MIC), devido a esses materiais não serem totalmente solúveis em água, optou-se por fazer o

teste utilizando discos, variando as concentrações das pastilhas, de 0,05g à 0,0015g, utilizou-se o mesmo método de plaqueamento que no primeiro teste citado acima. Após os testes os halos foram analisados e verificou-se a concentração mínima inibitória.

4.4.4 Teste de Toxicidade

O teste realizado com *Artemia Salina* foi baseado na técnica descrita por Meyer et al. (1982) (56). Os ovos de *A. salina* foram eclodidos em um pequeno recipiente de plástico, preenchido com solução de sal marinho artificial (38 g L⁻¹). Um plástico divisor com vários furos foi colocado no recipiente para formar dois compartimentos desiguais. Os ovos (30 mg) foram colocados dentro do maior compartimento, que foi escurecido, enquanto que o menor compartimento era iluminado com luz artificial, monitorou-se a temperatura, mantendo-a inferior 30 °C, e verificou-se o pH para manter entre 7 e 8. Após 48 h, as larvas de *A. salina* eclodiram e migraram para o compartimento iluminado. Após a eclosão, 10 larvas de *Artemia salina* foram transferidas para tubos contendo água salina e amostras obtidas do polímero de coordenação de cálcio e do composto de Mg²⁺ e BPTC (neste teste foram utilizadas as amostras que possuem ação antimicrobiana para verificar a toxicidade das mesmas) em diferentes concentrações: 25, 50, 100, 150, 200, 300, 350, 400, 450, 500, 550,600, 650,700, 750, 800 e 1000 ppm, completando-se 5mL de solução em cada recipiente. Foi utilizado hidróxido de sódio 1M, como controle positivo de toxicidade e a água salina como controle negativo. Os recipientes contendo as soluções e os cistos de *Artemia Salina* foram incubados por 24 horas sob luz artificial, decorrido este período de contato os sobreviventes foram contados. O experimento foi realizado em quadriplicata para cada amostra. Os dados foram analisados e expressos como CL₅₀ (concentração letal média).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 LIGANTE ORGÂNICO: BENZOFENONA-3,3',4,4'- TETRACARBOXILATO

A síntese foi realizada com o ligante benzofenona-3,3',4,4'- tetracarboxilato em solução aquosa. O dianidrido benzofenona-3,3',4,4'- tetracarboxílico foi hidrolisado e para essa reação ocorrer o mesmo foi aquecido por 24 horas em temperatura controlada a 50 °C. Nesta reação a água agiu como nucleófilo e atacou o carbono eletrofílico, ocorrendo o deslocamento do par de elétrons da dupla ligação formando-se um intermediário. Então, a

carbonila restaurou-se e o grupo carboxilato foi liberado como grupo de saída em um mecanismo de substituição nucleofílica acílica. Após, ocorreu a transferência de próton e formou-se o ácido benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico (H₄BPTC). O mecanismo dessa reação está representado na Figura 11.

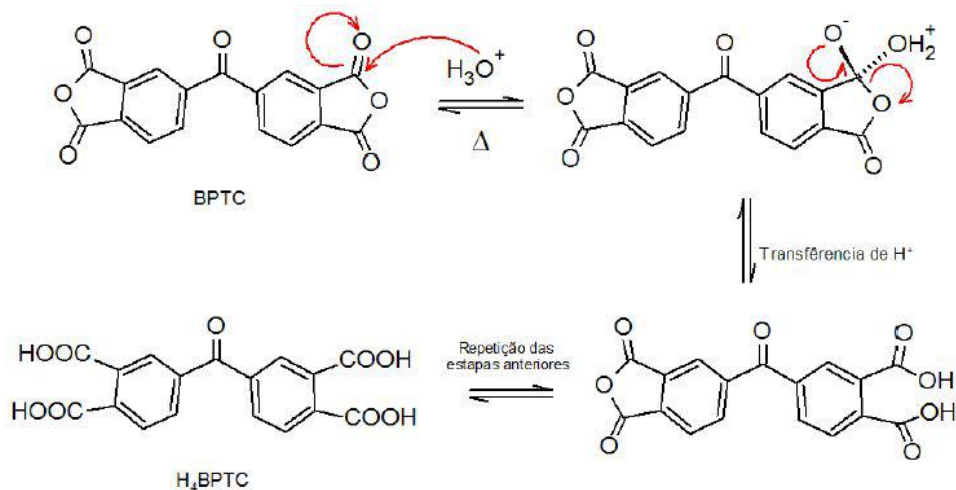


Figura 11: Hidrólise do dianidrido benzofenona-3,3',4,4'- tetracarboxílico.

O ligante orgânico BPTC é um ligante tetracarboxílico flexível e possui 3 possíveis tipos de conformações, conforme mostrado na Figura 12, e possui também quatro grupos hidroxila que podem ser parcialmente ou completamente desprotonados, possibilitando quatro locais diferentes de coordenação com o metal. A flexibilidade relativa em torno do grupo cetona também pode gerar diferentes ângulos de torção entre os dois planos fenila e os grupos carboxílicos, resultando na formação de diferentes estruturas. A desprotonação do H₄BPTC pode ser afetada pela variação do pH, que terá novamente uma influência significativa na topologia da rede (35). O ligante BPTC pode doar ou aceitar ligações de hidrogênio, dependendo do número de grupos carboxilatos desprotonados.

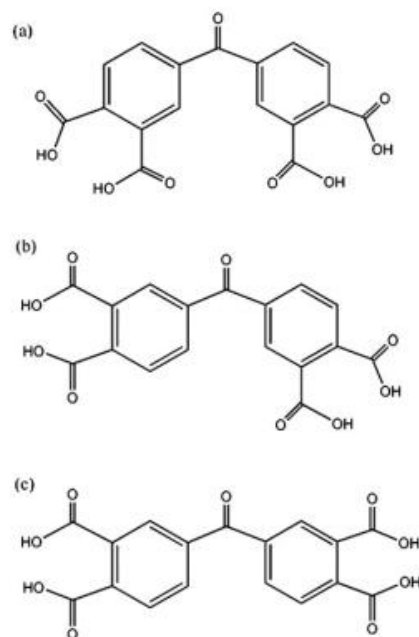


Figura 12: Três possíveis conformações do BPTC.

Na Figura 13 é apresentado o espectro no infravermelho obtido para o ligante orgânico benzofenona-3,3',4,4'- tetracarboxilato hidrolisado.

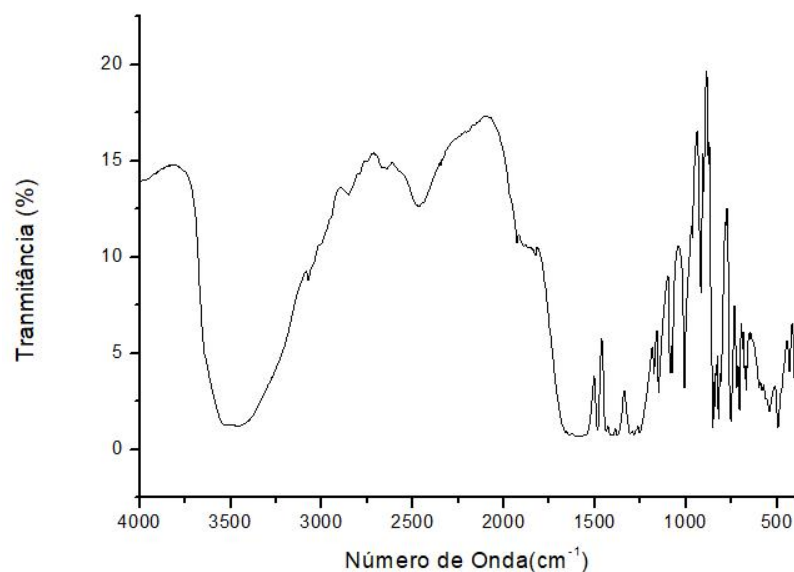


Figura 13: Espectro na região do infravermelho do ligante orgânico benzofenona-3,3',4,4'- tetracarboxilato hidrolisado.

O espectro mostra uma banda larga e intensa com o centro em aproximadamente 3500 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação O-H de ácidos carboxílicos que formam ligações de hidrogênio, como também a presença de moléculas de água. A banda de água próxima a 3100 cm⁻¹ sobrepõe ao estiramento da ligação C-H resultante das vibrações de aromáticos mononucleares 1,2,4 trissubstituído, também são

conferidas à essa deformação as bandas em aproximadamente 1500 e 100 cm^{-1} . Entre 2000 e 1800 cm^{-1} aparecem as bandas fracas de combinação e harmônica (57). A banda em aproximadamente 1600 cm^{-1} é referente ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos.

As bandas de intensidade fraca e média em 1501 e 1434 cm^{-1} , respectivamente, são conferidas a vibração do esqueleto que envolve a vibração da ligação C-C do anel (57).

5.2 PRODUTOS OBTIDOS DAS SÍNTESES DE METAIS ALCALINO TERROSOS COM BPTC

Os íons de metais alcalinos terrosos utilizados para as reações com o ligante hidrolisado foram de estrôncio, cálcio, bário e de magnésio e a partir das reações hidrotérmicas foram obtidos quatro compostos diferentes.

Na tabela 3, constam as sínteses que resultaram nos principais produtos obtidos, as sínteses que podem ser modificadas em trabalhos futuros e as sínteses que resultaram em materiais não cristalinos ou desfavoráveis e foram descartados.

Tabela 3: Condições dos procedimentos utilizados nas sínteses usando íons de metais alcalinos terrosos e BPTC.

SÍNTESES									
Principais produtos obtidos			Estudos Futuros				Descartados		
M	L:M	pH	M	L:M	pH	M	L:M	pH	
Sr ²⁺	1:2	5 ^B	Sr ²⁺	1:1	5 ^B	Sr ²⁺	1:1	3 ^A	
Ca ²⁺	1:1	4 ^A	Sr ²⁺	1:1	3 ^B	Sr ²⁺	1:2	3 ^{A,B}	
Ba ²⁺	2:1	5 ^B	Sr ²⁺	2:1	3 ^B	Sr ²⁺	2:1	3 ^A	
Mg ²⁺	4:1	4 ^A	Ba ²⁺	1:1	3 ^{A,B}	Sr ²⁺	1:1	4 ^{A,B}	
			Ba ²⁺	1:2	3 ^{A,B}	Sr ²⁺	1:2	4 ^{A,B}	
			Ba ²⁺	2:1	3 ^{A,B}	Sr ²⁺	2:1	4 ^{A,B}	

Para decidir se um determinado produto deveria ser descartado foram considerados a aparência do material, o rendimento, a insolubilidade em água destilada e a insolubilidade em diferentes pH.

5.3 POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DE ESTRÔNCIO E BPTC

O polímero de coordenação de estrôncio e BPTC foi obtido em diferentes razões estequiométricas de ligante:metal e pH. Os melhores rendimentos com melhores produtos em termos de aparência visual com Sr^{2+} foram os obtidos em pH 3 na razão estequiométrica ligante:metal 1:1 e 2:1 e em pH 5 na razão 1:1 e 1:2. Nestes termos, o melhor produto foi obtido em pH 5 e estequiometria 1:2. O rendimento com base no íon metálico foi de 89%. O material foi caracterizado por meio das técnicas de difração de raio X de pó e de monocristais, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura.

No difratograma, mostrado na Figura 14, é possível verificar que o material apresentou picos bem definidos, característicos de materiais cristalinos. Assim, pode-se apontar que este material apresenta cristais grandes e poucos defeitos. A estrutura do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC foi elucidada por meio de difração de raio X de monocristal. Na Figura 14 encontra-se o difratograma calculado para o composto, fornecido pelo *software* Mercury 3.6 e comparando-se os difratogramas das Figuras 14 e 15, notam-se valores de 2θ equivalentes ou bastantes próximos, embora as intensidades relativas tenham algumas variações.

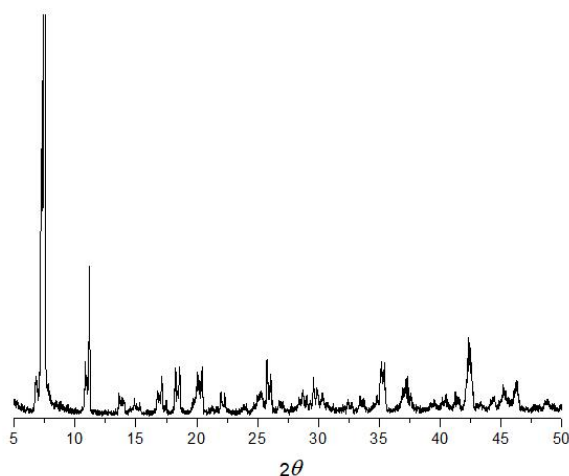


Figura 14: Difratograma obtido para o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.

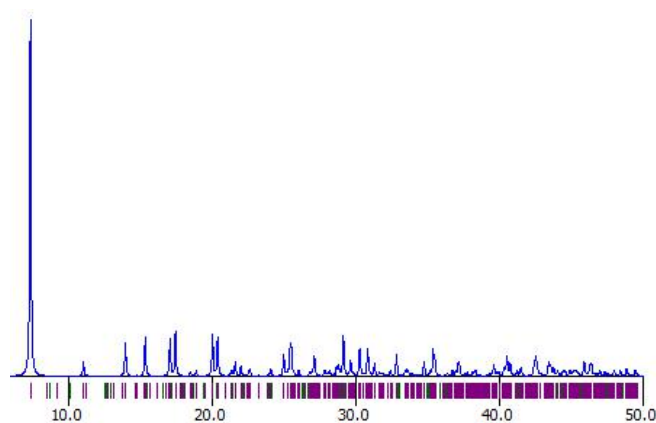


Figura 15: Difratograma calculado fornecido pelo software Mercury 3.6 para o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.

Estas diferenças nas intensidades relativas dos picos nos dois difratogramas não comprometem as informações que confirmam a estrutura resolvida, e podem estar associadas a orientações preferenciais dos cristalitos durante a análise por difração de pó.

Podemos observar a unidade assimétrica do polímero de coordenação de estrôncio mostrada na Figura 16.

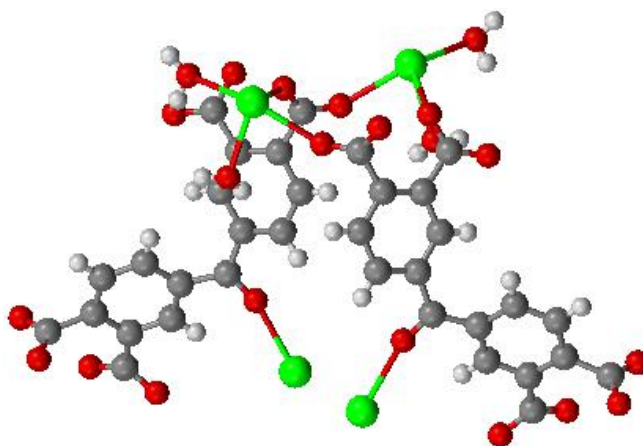


Figura 16: Unidade assimétrica polímero de coordenação de estrôncio e BPTC. Íons de estrôncio em verde, oxigênio em vermelho, carbono em cinza, hidrogênio em branco.

Na unidade assimétrica do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC pode-se verificar quatro íons de estrôncio diferentes, quatro moléculas de água coordenadas e duas unidades do ligante BPTC⁴⁻. Os anéis aromáticos de cada ligante são distorcidos, porém os quatro anéis aromáticos presentes na unidade assimétrica têm distorções diferentes. A partir do arquivo .CIF foi possível determinar que o composto cristaliza-se com uma célula unitária pertencente ao sistema cristalino ortorrômbico onde $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ e $a \neq b \neq c$. Na Tabela 4 estão alguns dados da estrutura do polímero de coordenação de estrôncio.

Tabela 4: Dados coletados no software Mercury 3.8 do monocristal contendo íon Sr²⁺.

Fórmula Empírica	$C_{34}H_{20}O_{22}Sr_4$
Grupo Espacial	$P 2_1/C$
Dimensões da célula unitária (Å)	$a = 10,377$
	$b = 6,994$
	$c = 47,882$
Ângulos da célula (graus)	$\alpha = 90,00$
	$\beta = 90,052$
	$\gamma = 90,00$
Volume (Å³)	3475,270

Na Figura 17 observa-se a cela unitária em um arranjo tridimensional, o qual mostra a formação de duas camadas de estrôncios diferentes interconectadas por dois ligante BPTC⁴⁻ (ABA'B'). Os grupos carboxilatos estão totalmente desprotonados, a coordenação dessas cadeias depende das camadas de estrôncio que as mesmas coordenam: há carboxilas ligadas a íons metálicos e carboxilas livres. A carbonila cetônica de todos os ligante BPTC⁴⁻ está coordenada a íons estrôncio de uma mesma camada (A'). É representado o plano de simetria ao longo das coordenadas cristalográficas "a" e "c", que corta ao longo de "b".

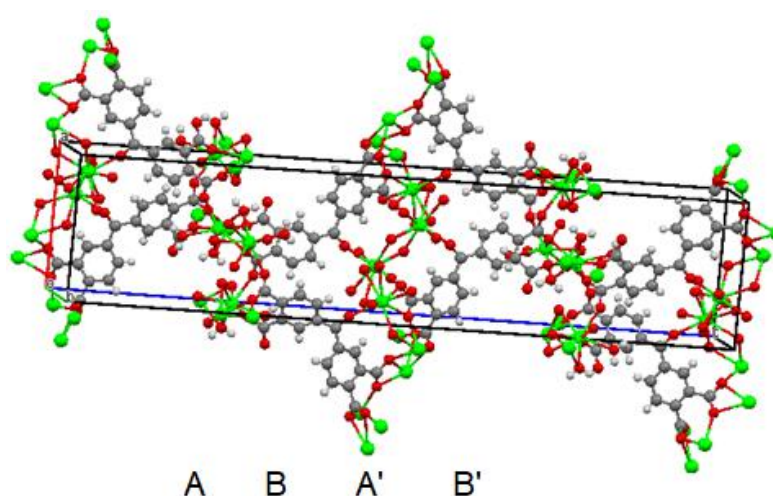


Figura 17: Cela unitária do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.

Na estrutura do polímero de coordenação de estrôncio verifica-se quatro íons de estrôncio distintos. Estão representados na Figura 18, classificados como Sr1, Sr2, Sr3 e Sr4. A camada A de íons Sr^{2+} compõe-se de estrôncios do tipo 1 e 2, ambos com número de coordenação 8. Cadeias de Sr1 e Sr2 são formadas ao longo da direção cristalográfica “a” e conectadas uma a outra ao longo das direções cristalográficas “b” e “c”. Estas cadeias repetem-se de maneira invertida (do tipo 2-1), alternadamente quando visualizado no plano cristalográfico “bc”.

A camada A’ de íons Sr^{2+} , por sua vez é formada por Sr3 e Sr4, ambos com número de coordenação 9. Cadeias de estrôncio 3 e 4 são formadas ao longo da direção cristalográfica “a”. Essas cadeias 3 e 4 são interconectadas ao longo da direção cristalográfica “b” alternadamente, de maneira em que ficam interconectadas paralelamente ao longo da direção cristalográfica “c”.

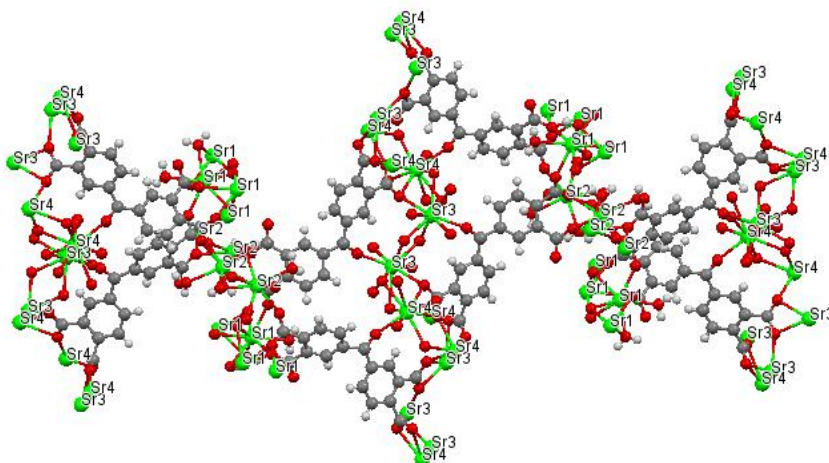


Figura 18: Classificação dos íon estrôncio na estrutura do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.

Os íons Sr1 e Sr2 fazem três ligações com oxigênios de três moléculas de água: duas atuam como ponte entre dois Sr1 distintos e a terceira molécula de água faz uma ligação coordenada simples. As demais cinco ligações (visto que os íons Sr1 e Sr2 têm número de coordenação igual a 8), são feitas com átomos de oxigênio de quatro grupos BPTC^{4-} distintos, sendo que quatro ligações são feitas por pontes usando apenas um dos oxigênios da carboxila e a quinta ligação é uma ligação simples com um oxigênio carboxílico. Isso resulta em que cada BPTC^{4-} tem um átomo de oxigênio carboxílico não coordenado. Pode ser observado na Tabela 5 que a diferença entre os Sr1 e Sr2 são decorrentes de seus comprimentos e ângulos de ligação aos grupos carboxílicos do BPTC.

Tabela 5: Comprimento de ligação aos íons Sr1 Sr2 da estrutura do polímero de coordenação de estrôncio.

Ligações	Distância para o Sr1 (Å)	Distância para o Sr2 (Å)
Átomo de O da água coordenada	2,641 e 2,665	2,642 e 2,665
Átomo de O da água simples	2,598	2,601
Átomo de O dos grupos carboxilato em ponte	2,529, 2,542 2,503 e 2,568	2,501, 2,535 2,540 e 2,570
Átomo de O dos grupos carboxilato simples	2,490	2,492

Os íons Sr3 e Sr4 não são coordenados por moléculas de água de nenhuma espécie, entretanto, as nove ligações efetuadas por estes íons (visto que estes íons apresentam número de coordenação 9) são provenientes tanto dos grupos carboxilas quanto dos grupos carbonila do ligante. Considerando apenas um íon Sr3 ou Sr4 isoladamente, pode-se dizer que os mesmos ligam-se à 6 grupos BPTC distintos: o primeiro ligante BPTC coordena-se pela carbonila, o segundo e o terceiro ligante coordenam-se por ponte ligando o Sr3 ao Sr4, o quarto e o quinto BPTC coordenam-se a ao Sr3 ou ao Sr4 formando um quelato e o último ligante BPTC tem dois grupos carboxílicos que coordenam-se em ponte entre os íons Sr3 e entre os íons Sr4. Os valores de comprimento dessas ligações estão sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6: Comprimentos de ligações aos íons Sr3 e Sr4 da estrutura do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.

Ligações	Distância para com Sr3 (Å)	Distância para com Sr4 (Å)
Quelato	2,647, 2,789, 2,659 e 2,674	2,648, 2,793, 2,653 e 2,679
Sr-O-Sr ^a	2,572	2,567
Sr-O-Sr ^b	2,590, 2,607 e 2,760	2,588, 2,604 e 2,762
Oxigênio da carbonila	2,549	2,551

^a Sr3 ou Sr4 coordenados ao átomo de oxigênio e, este por sua vez, a um íon Sr3 ou Sr4. (Sr²⁺ 3 – O – Sr²⁺ 3) ou (Sr²⁺ 4 – O – Sr²⁺ 4)

^b Sr3 ou Sr4 coordenado ao átomo de oxigênio e, este por sua vez a um íon Sr4 ou Sr3.
(Sr²⁺ 3 – O- Sr²⁺ 4).

As geometrias mais frequentes para número de coordenação igual a 9 são a prisma trigonal triencapuzado e a antiprisma quadrado monoencapuzado (Figura 19). Os íons Sr1 e Sr2 têm geometria de coordenação dodecaédrica e os de íons Sr3 e Sr4 apresentam geometria de prisma trigonal triencapuzado. Com o auxílio da Figura 20 pode-se observar os diferentes arranjos dos poliedros de Sr²⁺ no polímero de coordenação de estrôncio.

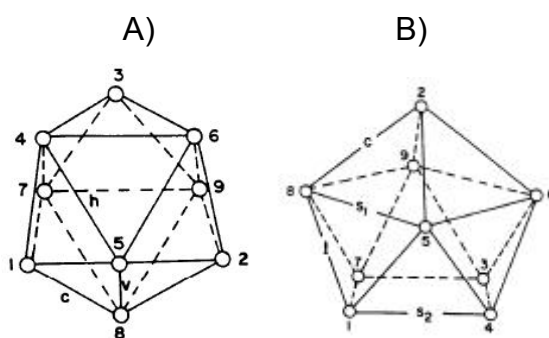


Figura 19: Geometrias mais frequentes para número de coordenação igual a 9. (A) prisma trigonal triencapuzado e (B) antiprisma quadrado monoencapuzado.

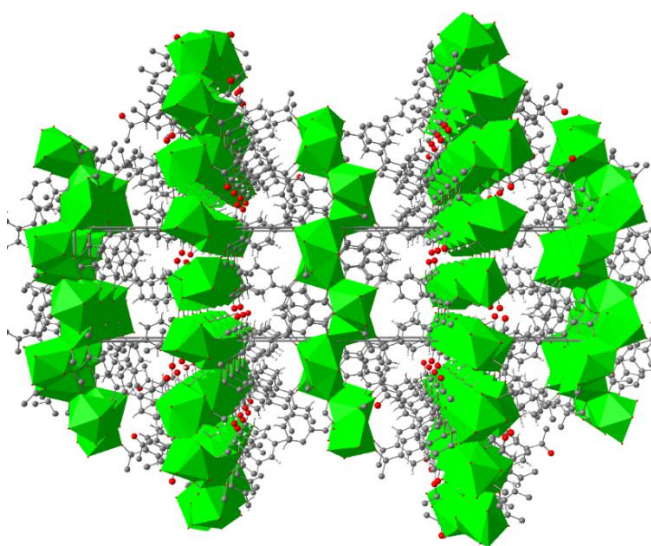


Figura 20: Diferentes geometrias para os poliedros formados por íons Sr²⁺ e o ligante no polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.

A curva termogravimétrica do polímero de coordenação de estrôncio é mostrada na Figura 21. A primeira perda de massa ocorre desde a temperatura ambiente até 150 °C e totaliza 6,21% (6,36% considerando o cálculo estequiométrico). Tal perda é devida às moléculas de água ligadas. Entre 150 °C e 500 °C o material manteve-se praticamente estável e, após essa temperatura, pode-se verificar a perda de 46,38% de massa proveniente da decomposição da estrutura. Acima de 500 °C pode-se observar a perda de massa em dois estágios bem definidos. A massa remanescente de 46,89 % em 900 °C pode estar associada ao estrôncio na forma de óxido (36,64%) ou de carbonato (52,21%).

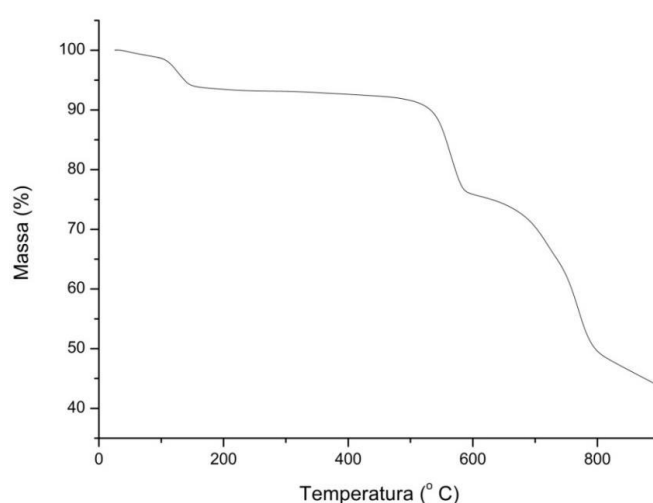


Figura 21: Curva termogravimétrica do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC. Condições da análise: Atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com fluxo de 50 mL.min⁻¹, na faixa de temperatura de 25 a 900 °C.

Na Figura 22 observa-se a curva de calorimetria exploratória diferencial do polímero de coordenação de estrôncio onde nota-se um pico endotérmico em 137,7 °C com $\Delta H = 173,74 \text{ J.g}^{-1}$ que está associado ao processo de desidratação mostrado na curva termogravimétrica abaixo de 150 °C.

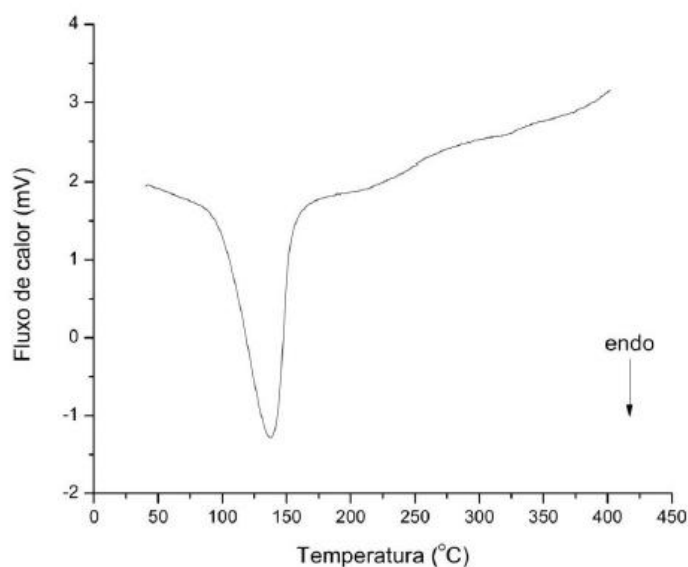


Figura 22: Curva de calorimetria exploratória diferencial para o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC. Condições da análise: atmosfera de Nitrogênio, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As análises térmicas TGA e DSC mostraram que o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC perde as moléculas de água ligadas até $138\text{ }^{\circ}\text{C}$ e acima dessa temperatura a estrutura resultante é estável até próximo a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura a partir da qual a matéria orgânica se decompõem resultando em carbonato ou óxido de estrôncio acima de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este comportamento abaixo de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ origina a dúvida de que se a estrutura permanece cristalina depois da saída das moléculas de água. Para verificar essa possibilidade foram realizadas análises por difração de raio X de pó em diferentes temperaturas e os resultados são mostrados nas Figuras 22 e 23.

A Figura 23 mostra os difratogramas obtidos em 4 condições diferentes: aquecidos a 25, 100 e $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e à temperatura ambiente depois de exposto por 24 h às condições ambiente. Estes difratogramas mostram poucas alterações causadas pelas diferentes condições de exposição. Com aquecimento até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, nenhuma alteração na posição dos picos é verificada. Ao aquecer a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, pequenas variações são notadas na posição dos picos, com deslocamento de alguns para valores de 2θ maior. Este deslocamento é devido à diminuição das distâncias entre os diferentes planos cristalinos no cristal, que ocorre devido a saída das moléculas de água da estrutura cristalina. Nas Figuras 24, 25, 26, 27, 28, os valores de 2θ estão particionados para melhor observação do deslocamento que ocorre.

Ao perder as moléculas de água, a estrutura empacota-se de forma mais rígida. Observa-se também que após o composto seco ser reidratado a estrutura cristalina original é restaurada, como pode ser observado pela similaridade do padrão de difração do composto reidratado (verde) e do composto antes da secagem (preto).

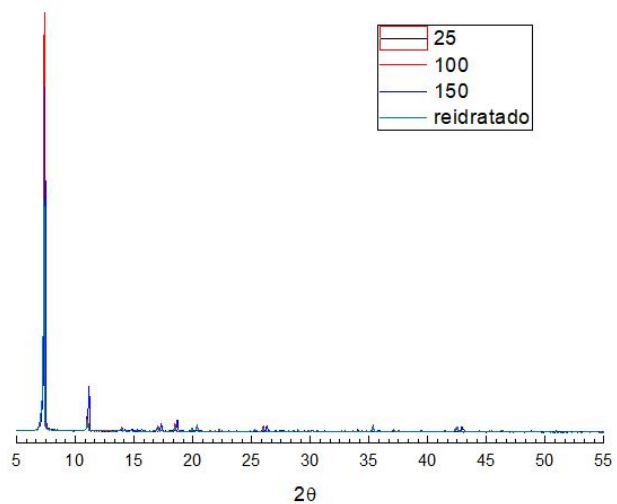


Figura 23: Difratoformas de raio X de pó do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC em diferentes temperaturas.

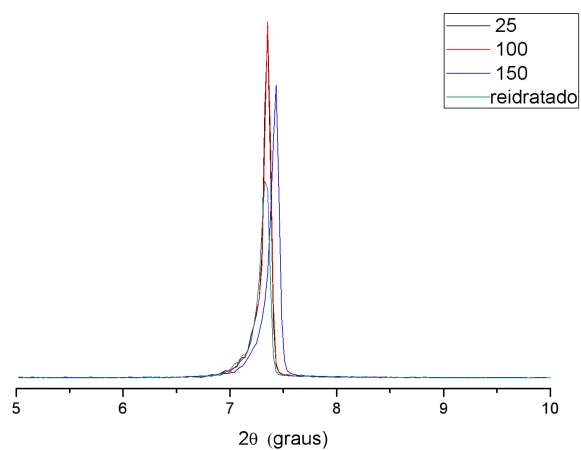


Figura 24: Difratoformas de raio X de pó do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC em diferentes temperaturas para valores de 2θ entre 5 e 10 graus.

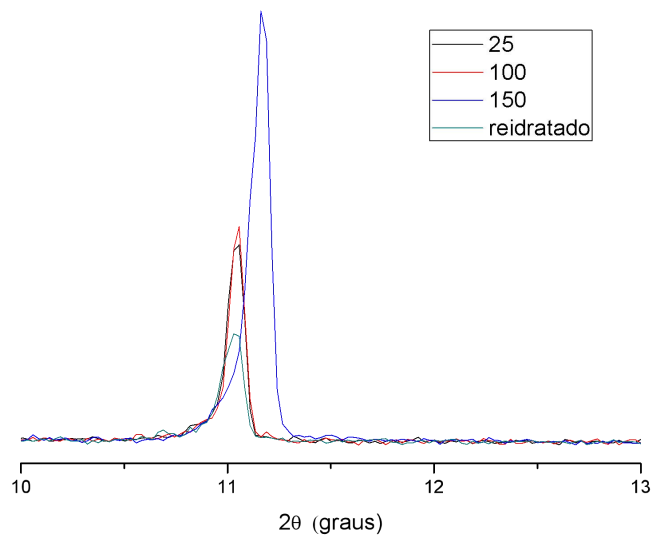


Figura 25: Difratoformas de raio X de pó do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC em diferentes temperaturas para valores de 2θ entre 10 à 13 graus.

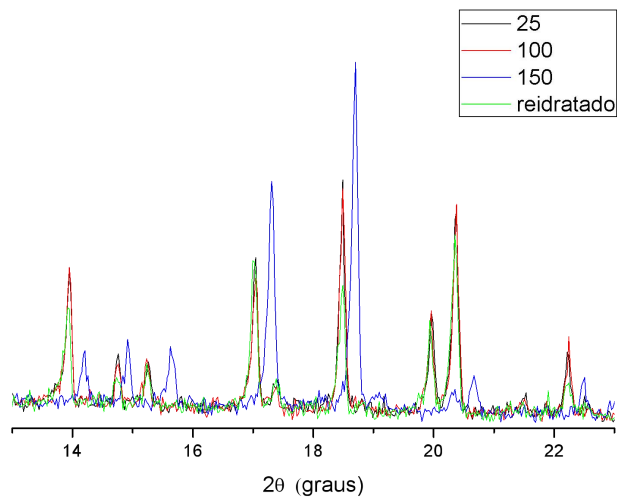


Figura 26: Difratoformas de raio X de pó do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC em diferentes temperaturas para valores de 2θ entre 14 à 22 graus.

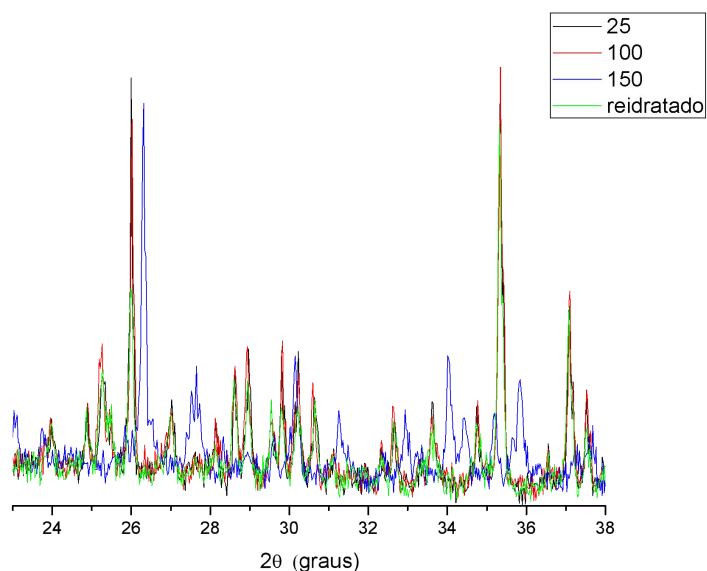


Figura 27: Difratogramas de raio X de pó do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC em diferentes temperaturas para valores de 2θ entre 23 à 38 graus.

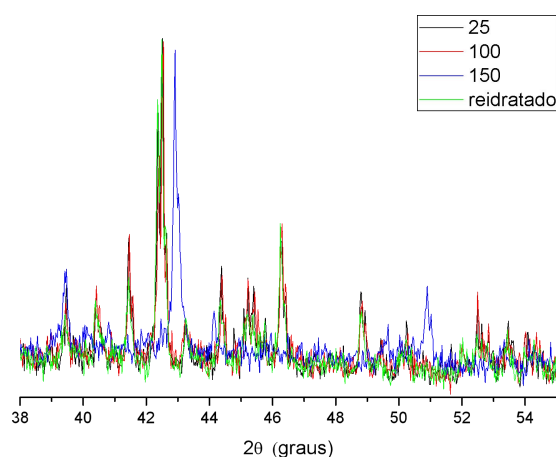


Figura 28: Difratogramas de raio X de pó do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC em diferentes temperaturas para valores de 2θ entre 38 à 54 graus.

Na Tabela 7 estão sumarizados alguns deslocamentos em 2θ , dos principais picos do DRX para o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC. Nesta tabela observa-se que 2θ aumenta cerca de $0,2^\circ$ à $0,4^\circ$ em média, quando o material é desidratado. O deslocamento de picos de difração para valores de 2θ maiores implica na diminuição da distância interplanar na estrutura, com isso, pode-se perceber que a estrutura encolhe quando está desidratada.

Tabela 7: Deslocamento dos picos de difração pela perda de moléculas de água da estrutura e respectivos planos (h,k,l) do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.

Composto hidratado	Composto desidratado	Plano (h,k,l)
7,356	7,447	(0 0 4)
11,060	11,157	(0 0 6)
17,036	17,309	(1 1 4)
18,486	18,702	(0 0 10)
20,384	20,650	(1 0 10)
26,014	26,342	(3 0 -3)
35,356	35,870	(4 0 5)
37,091	37,338	(4 1 3)
42,523	42,923	(3 0 18)
46,310	46,832	(3 1 19)
48,310	49,234	(3 2 17)

Na Figura 29 encontra-se o espectro no infravermelho do polímero de coordenação de estrôncio onde observa-se uma banda de intensidade média próximo a 3640 cm^{-1} que é atribuída à vibração da ligação OH “livre” da molécula de água que não participa de ligações de hidrogênio por estar muito impedida (57). Esta banda provém de monômeros de moléculas de água coordenados em pontes com dois íons de metal alcalino terroso. Uma banda larga e intensa com o centro em aproximadamente 3200 cm^{-1} é atribuída à presença da molécula de água adsorvida ou de ácidos carboxílicos que formam ligações de hidrogênio. Esta banda sobrepõe o estiramento da ligação C-H resultante das vibrações de aromáticos mononucleares 1,2,4 trissubstituído em 3100 cm^{-1} . Entre 2000 e 1800 cm^{-1} aparecem as bandas fracas de combinação e harmônica. A banda em aproximadamente 1667 cm^{-1} , se referente à carbonila ligada a dois anéis aromáticos do ligante BPTC⁴⁻, as demais bandas em 1609 , 1585 , 1565 e 1544 cm^{-1} podem ser atribuídas às carboxilas dos quatros grupos carboxilato de um ligante BPTC⁴⁻, visto que estes se coordenam de diferentes formas. As bandas em 1487 , 1085 e 852 cm^{-1} são resultantes das vibrações de aromáticos mononucleares 1,2,4 trissubstituído. A banda de deformação axial da ligação C-O aparece em 1300 cm^{-1} . Também é observada uma banda em 1242 cm^{-1} característico da ligação Ar-C(=O)-O (57).

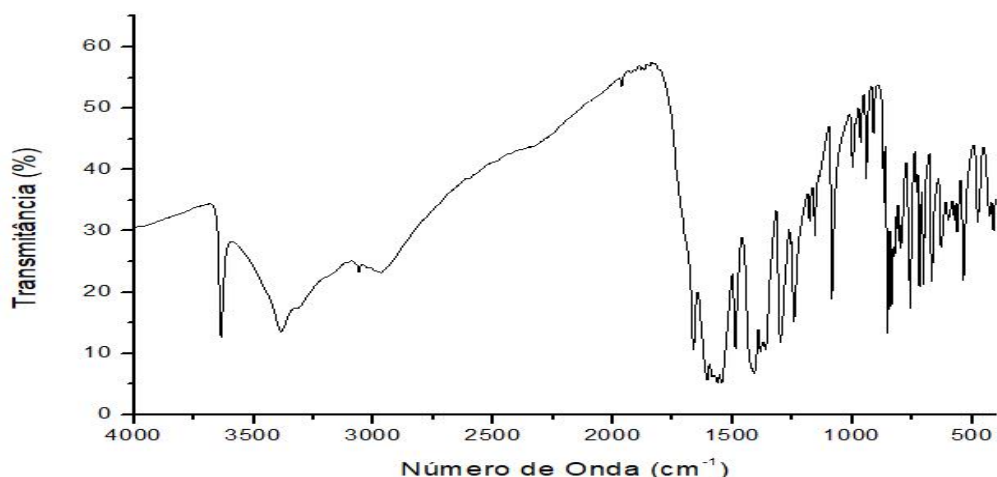


Figura 29: Espectro na região do infravermelho do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.

A microscopia eletrônica de varredura mostra que os cristais formados durante o período de síntese dentro do reator possuem forma definida, porém estão aglomerados em escala micrométrica com hábito cristalino de *flowers*. A Figura 30 mostra a imagem de cristais ampliados em 1800 vezes.

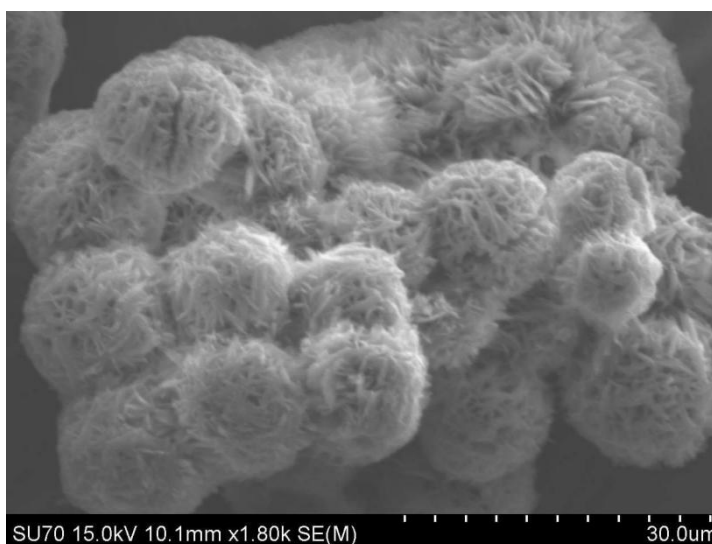


Figura 30: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para cristais do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC com ampliação de 1800 vezes, obtidas por contraste de elétrons secundários.

5.4 POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DE CÁLCIO E BPTC

O polímero de coordenação de cálcio foi obtido com melhor rendimento e aparência visual na razão estequiométrica ligante:metal de 1:1 e pH 4. O rendimento com base no íon metálico foi de 80%. O material foi caracterizado por meio das técnicas de difração de raio X de pó e de monocristais, espectroscopia na região do infravermelho,

análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura e determinação de área Superficial pela técnica BET.

Por meio da difração de raio X de monocristal a estrutura da unidade assimétrica é revelada. Ao observar o difratograma experimental na Figura 31 é possível verificar que o produto de Ca^{2+} apresenta boa cristalinidade, devido a presença de picos estreitos e bem definidos. Na Figura 32 encontra-se o difratograma de acordo com a elucidação da estrutura do polímero de coordenação por meio da difração de raio X de monocristal, o difratograma calculado é fornecido pelo *software* Mercury 3.8 e é possível verificar a variação tanto na intensidade dos picos quanto nos valores de 2θ . Tal fato pode ser explicado devido a teoria de difração assumir que os cristais da amostra em análise encontram-se orientados no porta-amostra, contudo, raramente eles são encontrados com certo grau de orientação, assim um material com direções diferentes refletem na medição (58).

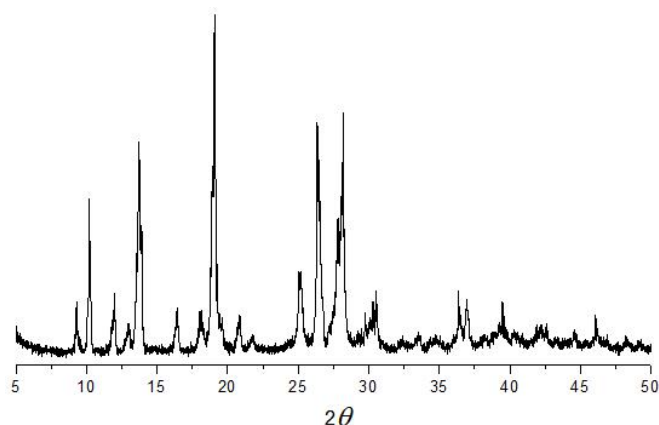


Figura 31: Difratograma obtido para o polímero de cálcio e BPTC na razão ligante:metal de 1:1 em pH 4 após a evaporação do solvente de forma lenta.

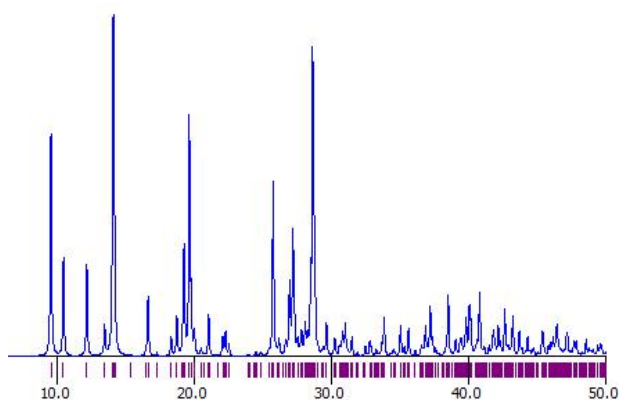


Figura 32: Difratograma calculado pelo software Mercury 3.6 para o polímero de cálcio e BPTC na razão ligante:metal de 1:1 em pH 4 após a evaporação do solvente de forma lenta.

Pela Figura 33 verifica-se que a unidade assimétrica é composta por uma molécula de água livre, três moléculas de água coordenada a um íon Ca^{2+} e este, por sua vez, está coordenado a um grupo carboxílico dos quatro presentes no ligante $\text{H}_2\text{BPTC}^{2-}$.

Verifica-se ainda que o ligante foi parcialmente desprotonado em pH 4, onde uma carboxila de duas extremidades distintas da molécula permanece protonada e não coordena ao íon metálico. Além disso, o ligante mantém seus dois anéis aromáticos em planos diferentes.

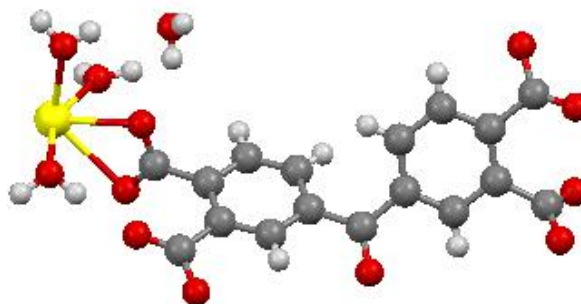


Figura 33: Unidade assimétrica do polímero de coordenação de cálcio e BPTC. Íons cálcio em amarelo, oxigênio em vermelho, carbono em cinza, hidrogênio em branco.

Os parâmetros cristalográficos obtidos permitiram determinar que o produto cristalizou-se no sistema cristalino triclinico, pois $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ e $a \neq b \neq c$ como pode ser verificado na Tabela 8 (59).

Tabela 8: Dados coletados no software Mercury 3.6 do monocristal contendo íon Ca^{2+} .

Fórmula empírica	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{CaO}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Grupo espacial	P-1
Dimensões da célula unitária (Å)	a = 6,933
	b = 9,836
	c = 14,872
Ângulos da célula (graus)	$\alpha = 78,351$
	$\beta = 81,043$
	$\gamma = 71,696$
Volume (Å)³	938,337

Na Figura 34 observa-se a cela unitária e o arranjo mostra a presença de duas moléculas de água livre, seis íons Ca^{2+} e duas moléculas do ligante $\text{H}_2\text{BPTC}^{2-}$. Um íon de

Ca^{2+} é coordenado por dois átomos de oxigênio de um mesmo grupo carboxílico pertencente a um ligante $\text{H}_2\text{BPTC}^{2-}$ (formando um anel). Esta mesma unidade de $\text{H}_2\text{BPTC}^{2-}$ possui dois grupos carboxilatos protonados (não ligados) e o quarto grupo carboxilato possui um átomo de oxigênio ligado exclusivamente a um íon Ca^{2+} , enquanto o outro oxigênio está coordenado a este mesmo íon Ca^{2+} e a outro íon Ca^{2+} de uma unidade vizinha, formando dois anéis.

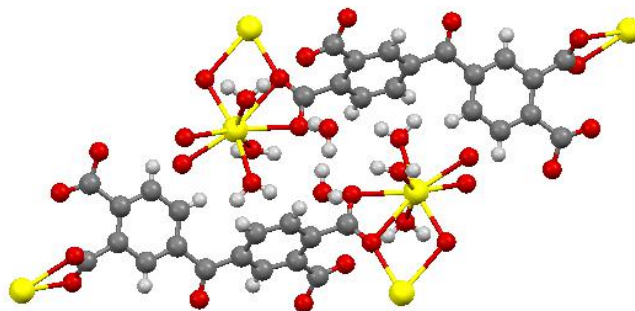


Figura 34: Cella unitária para o cristal de cálcio e BPTC. Íons cálcio em amarelo, oxigênio em vermelho, carbono em cinza, hidrogênio em branco.

A Figura 35 mostra que o cristal é formado por camadas unidimensionais paralelas $\text{ABA}'\text{B}'$, em que AB e $\text{A}'\text{B}'$ são interconectadas e estabilizadas por ligações de hidrogênio com duas moléculas de água livres, posicionadas no interstício entre camadas, como mostrado na Figura 36. Pode-se verificar ainda que as camadas A e B ou A' e B' são dispostas em paralelo e invertidas, sendo estas interconectadas por ligações cruzadas formadas a partir da coordenação dos dois átomos de oxigênio de dois ligantes $\text{H}_2\text{BPTC}^{2-}$ diferentes como mostrado na Figura 35. Os CPs unidimensionais são considerados menos interessantes estruturalmente que os bi ou tridimensionais, no entanto, eles despertam algum interesse devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, mecânicas e ópticas. Além disso, as interações não covalentes entre as camadas 1D podem levar à formação de arquiteturas interessantes (60).

A disposição do ligante ao redor do íon central depende do tamanho do ligante, da natureza do ânion e da forma com que o material foi sintetizado. Os principais fatores que influenciam na distribuição dos ligantes ao redor do átomo central são: a repulsão mútua entre os ligantes e os impedimentos estéricos dos ligantes multidentados.

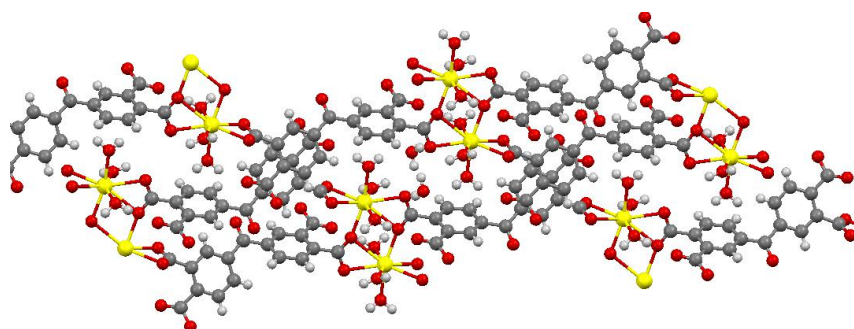


Figura 35: Imagem bidimensional das cadeias inorgânicas unidimensionais para o cristal de Ca^{2+} . Íons cálcio em amarelo, oxigênio em vermelho, carbono em cinza, hidrogênio em branco.

O número de coordenação do composto é 8 e assim, o ambiente de coordenação pode ser descrito como dodecaedro, antiprisma quadrado, bipirâmide hexagonal ou prisma trigonal biencapuzado, mas como pode ser verificado nas Figuras 36 e 37, a geometria do cálcio é dodecaédrico (61).

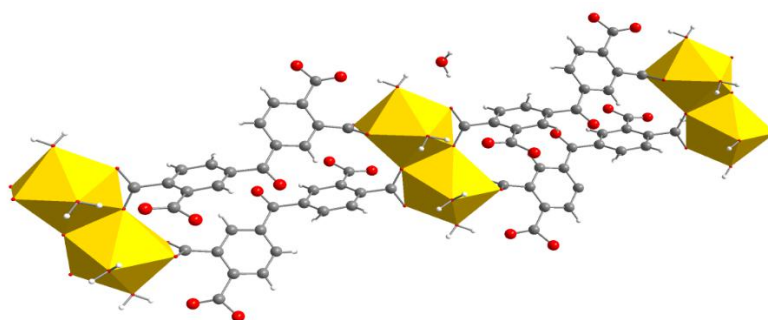


Figura 36: Geometria dodecaédrica para o polímero de coordenação de cálcio e BPTC. Íons cálcio em amarelo, oxigênio em vermelho, carbono em cinza.

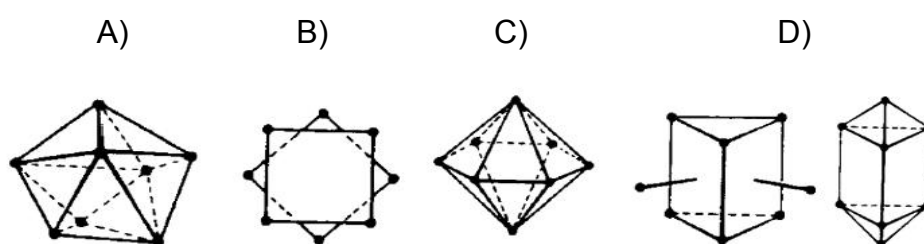


Figura 37: Geometrias mais frequentes para número de coordenação igual a 8. (A) Dodecaedro; (B) antiprisma quadrado; (C) hexagonal ou prisma trigonal e (D) prisma trigonal biencapuzado.

Na Figura 38 é apresentado o espectro no infravermelho obtido para o polímero de cálcio e BPTC na razão ligante:metal de 1:1 em pH 4 após a evaporação do solvente de forma lenta.

O espectro mostra uma banda larga e intensa com o centro em aproximadamente 3100 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H de ácidos carboxílicos que formam ligações de hidrogênio, como também a presença de moléculas de água. Além disso, também pode ser admitida a presença de água ao verificar a banda em 1070 cm^{-1} . A banda de água próxima a 3100 cm^{-1} sobrepõe ao estiramento da ligação

C-H resultante das vibrações de aromáticos mononucleares 1,2,4 trissubstituído, também são conferidas à essa deformação as bandas em 1499 e 1008 cm^{-1} . Entre 2000 e 1800 cm^{-1} aparecem as bandas fracas de combinação e harmônica (57).

Em 1712 cm^{-1} é observado uma banda aguda de intensidade média referente à absorção da ligação C=O da carbonila cetônica. A banda em aproximadamente 1628 cm^{-1} é referente ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, em 1604 cm^{-1} referente à absorção do grupo carboxílico coordenado a um íon Ca^{2+} e em 1574 cm^{-1} a carbonila ligada ao oxigênio que atua em ponte com dois íons cálcio (62). As bandas de intensidade fraca e média em 1501 e 1434 cm^{-1} , respectivamente, são conferidas a vibração do esqueleto que envolve a vibração da ligação C-C do anel (57).

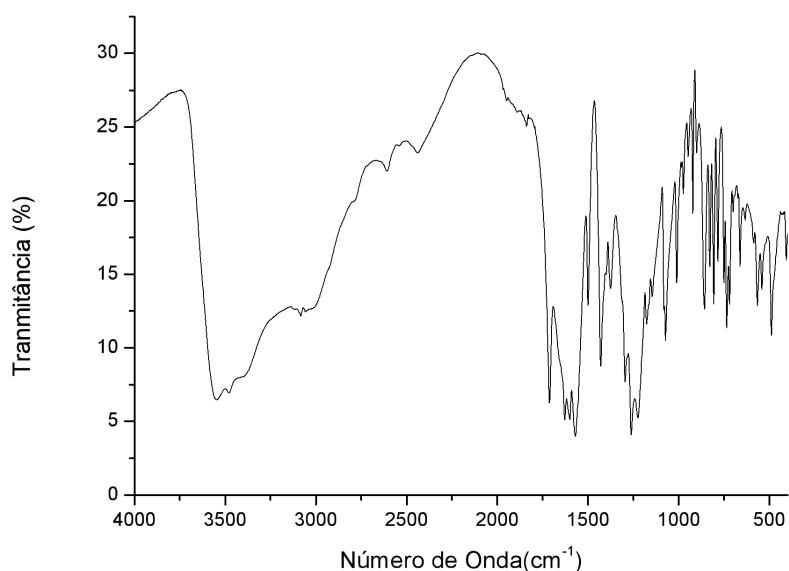


Figura 38: Espectro na região do infravermelho obtido para o para o polímero de cálcio e BPTC na razão ligante:metal de 1:1 em pH 4 após a evaporação do solvente de forma lenta.

Em 1295 cm^{-1} está presente a banda proveniente do estiramento da ligação C-O. Em 1261 cm^{-1} e 1228 cm^{-1} é possível verificar a presença das bandas de intensidade forte e média, respectivamente, referentes ao estiramento axial da ligação C-C(=O)-O de ácidos aromáticos. A deformação de C-H fora do plano do anel é observada entre 900 e 675 cm^{-1} (57).

Para estudar a estabilidade térmica deste composto foi realizada a análise termogravimétrica. O termograma do polímero de cálcio e BPTC, mostrado na Figura 39, indica que houve a perda de 15,42% de sua massa original quando a temperatura foi aumentada de 67 °C até aproximadamente 125 °C. Esta perda pode ser atribuída à eliminação da água estrutural livre (3,84%) e coordenada (11,52%). O material manteve-

se estável até aproximadamente 280 °C. A perda de 68,63% de massa na faixa de 280 a 900 °C é decorrente da decomposição da estrutura, a qual pode levar a formação de diversos compostos, entre eles o oxalato. Nessa faixa de temperatura é possível verificar três estágios de perda de massa bem definidos, as quais são esclarecidas a baixo (58). A massa remanescente de 15,25% que pode ser tanto o óxido de cálcio (11,97%) quanto carbonato de cálcio (21,37%) parcialmente decompostos (63).

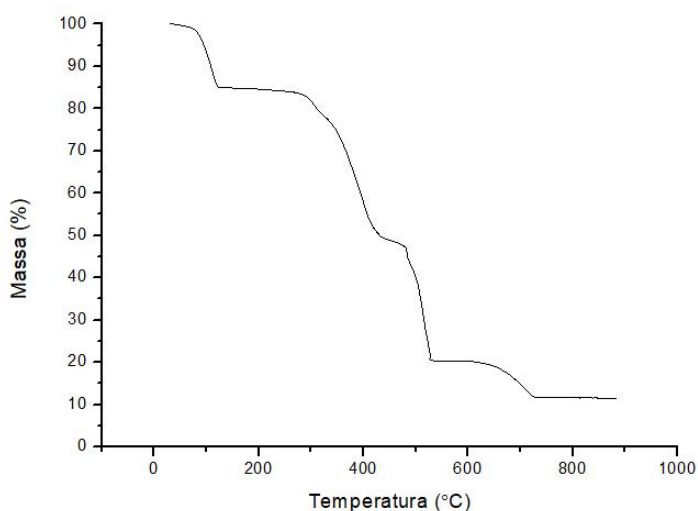


Figura 39: Curva termogravimétrica obtida para o polímero de cálcio e BPTC na razão ligante:metal de 1:1 em pH 4 após a evaporação do solvente de forma lenta. Condições da análise: Tipo de atmosfera: Nitrogênio, razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com fluxo de 50 mL.min⁻¹, na faixa de temperatura de 25 a 900 °C.

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi usada como uma ferramenta para complementar as informações sobre os processos energéticos envolvidos na análise térmica. Na Figura 40 estão representados dois picos endotérmicos em 102,32 °C e 308,81 °C, referentes à desidratação e a decomposição da estrutura contendo Ca²⁺, respectivamente (38). O processo de desidratação envolve o valor de ΔH de 346,47 J.g⁻¹ e a decomposição ΔH de 177,66 J.g⁻¹. (38).

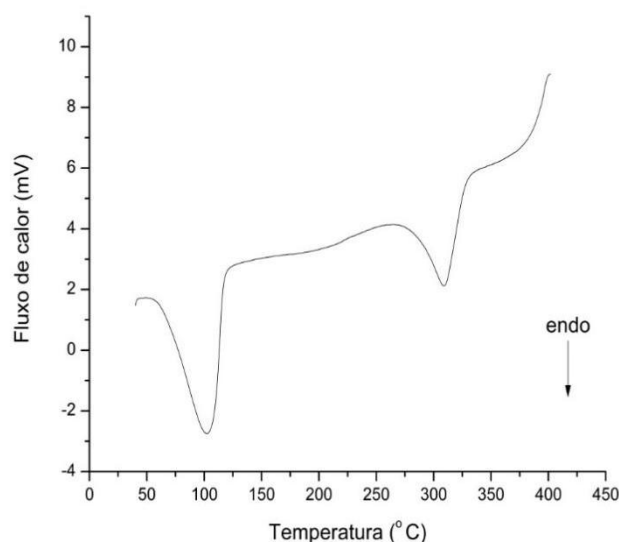


Figura 40: Curva de calorimetria exploratória diferencial para o polímero de cálcio e BPTC na razão ligante:metal de 1:1 em pH 4 após a evaporação do solvente de forma lenta. Condições da análise: Tipo de atmosfera: Nitrogênio, razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com fluxo de 50 mL.min⁻¹, na faixa de temperatura de 25 a 600 °C.

A microscopia eletrônica de varredura mostra que os cristais formados após a evaporação lenta do solvente possuem forma definida, porém estão aglomerados. Há uma diferença entre o hábito cristalino da parte interna (inferior) e a externa (superior) dos aglomerados cristalinos. Enquanto a parte superior apresenta-se algo plumoso, a parte inferior apresenta-se como um aglomerado de placas paralelas concêntricas, de maneira a formar aglomerados semi-esféricos. A Figura 41 mostra a imagem de exemplares destes cristais ampliados 1500 vezes.



Figura 41: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 1500 vezes do polímero de cálcio e BPTC obtido na razão ligante:metal de 1:1 em pH 4 após a evaporação do solvente de forma lenta.

5.5 POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DE BÁRIO E BPTC

O produto formado a partir da reação do cátion metálico Ba^{2+} e o ligante orgânico BPTC teve sua melhor razão ligante:metal 1:2 em pH 5, por meio da reação hidrotérmica. O rendimento com base no íon metálico foi de 63%. O material foi caracterizado por meio das técnicas de difração de raio X de pó e de monocristais, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura.

O difratograma de raio X de pó mostrado na Figura 42, indica a formação de um composto cristalino com características de MOF, dado a ocorrência de picos de difração em valores de 2θ abaixo de 15 graus. A estrutura do polímero de coordenação de bário e BPTC foi elucidada por meio de difração de raio X de monocristal. Na Figura 43 encontra-se o difratograma calculado para o composto, fornecido pelo *software* Mercury 3.6 e comparando-se os difratogramas das Figuras 42 e 43, notam-se valores de 2θ próximos, embora as intensidades relativas tenham algumas variações. Quando compara-se os difratogramas é possível verificar certa variação na intensidade dos picos e nos valores de 2θ . Tal fato pode ser explicado devido a teoria de difração assumir que os cristais da amostra em análise encontram-se orientados no porta-amostra, contudo, raramente eles são encontrados com certo grau de orientação, assim um material com direções diferentes refletem na medição (58).

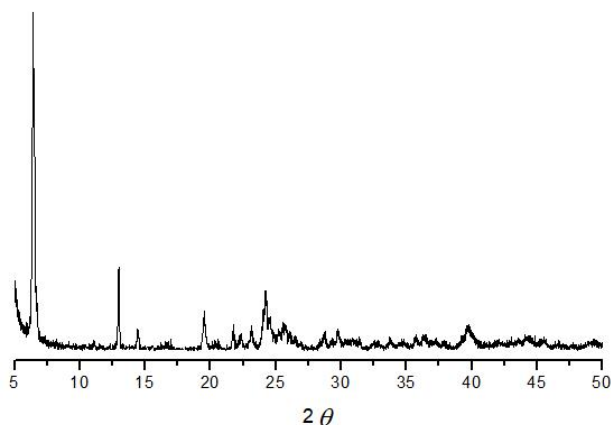


Figura 42: Difratograma do polímero de coordenação de bário na razão ligante:metal de 1:2 em pH 5.

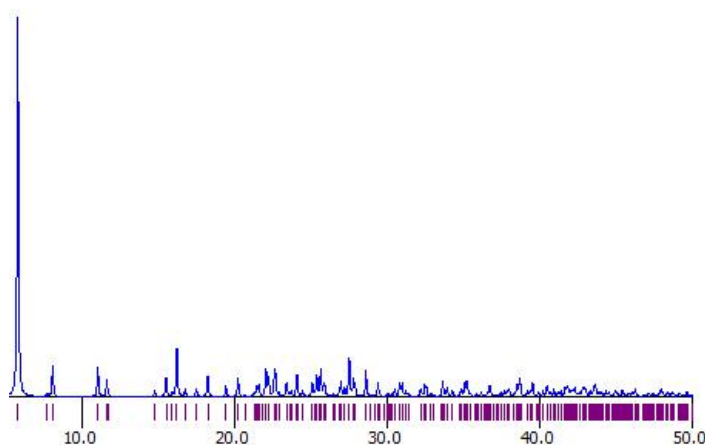


Figura 43: Difratograma calculado pelo software Mercury 3.6 para polímero de coordenação de bário na razão ligante:metal de 1:2 em pH 5 por meio de reação hidrotérmica.

Na Figura 44 verifica-se que a unidade assimétrica é composta pelo íon Ba^{2+} coordenado uma molécula de água e este coordenado a um grupo carboxílico dos quatro presentes no ligante H_2BPTC^{2-} .

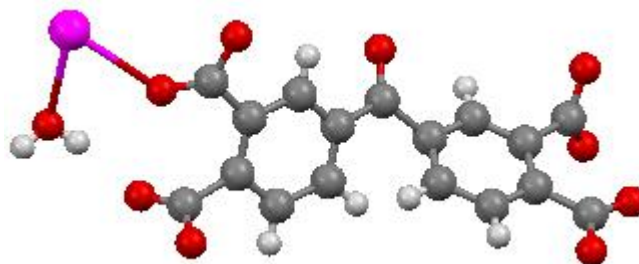


Figura 44: Unidade assimétrica do polímero de coordenação de bário e BPTC. Íons bário em fúcsia, oxigênio em vermelho, carbono em cinza, hidrogênio em branco.

Os parâmetros cristalográficos obtidos permitiram determinar que o produto cristalizou-se no sistema cristalino triclinico, pois $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ e $a \neq b \neq c$ como pode ser verificado na Tabela 9 (59).

Tabela 9: Dados coletados no software Mercury 3.6 do monocristal contendo íon Ba^{2+} .

Fórmula empírica	$C_{17} H_8 Ba O_{10}$
Grupo espacial	P-1
Dimensões da célula unitária (Å)	a = 4.39030 b = 11.9969 c = 16.0108
Ângulos da célula (graus)	$\alpha = 71.6830$ $\beta = 86.2360$

$$\gamma = 89.790$$

Volume (Å)³

798.706

Na Figura 45 observa-se a cela unitária e o arranjo mostra a presença de doze íons Ba^{2+} e duas moléculas do ligante $\text{H}_2\text{BPTC}^{2-}$. As cadeias orgânicas se orientam de forma antiparalela onde verifica-se que das quatro carboxilas presentes no ligante orgânico três coordenam com um átomo de oxigênio e uma carboxila coordena com dois átomos de bário distintos e isso se repete em todas as unidades. Ao analisar a distância entre as ligações observa-se que as carboxilas tem a mesma distância padrão em todas as ligações.

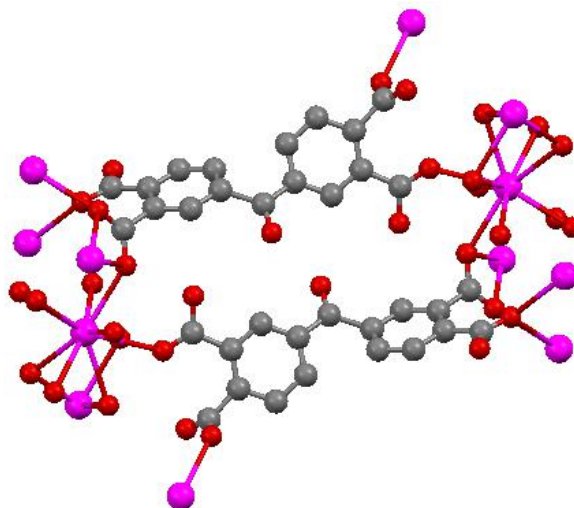


Figura 45: Cela unitária para o cristal de Bário e BPTC. Íons bário em fúcsia, oxigênio em vermelho, carbono em cinza, hidrogênio em branco.

Na figura 46, observa-se um dos íons de bário faz ligações com três oxigênios que ligam-se a outro íon de bário, formando um *cluster*, e neste mesmo *cluster* está acoplada uma molécula de água.

Verifica-se também a formação de um anel de sete membros entre um íon de bário, dois oxigênios de carboxilas distintas e quatro carbonos da estrutura das carboxilas. Com a mesma molécula de oxigênio que faz ligações com dois átomos de bário distintos forma-se um anel de quatro membros.

Observa-se também que as carboxilas hora se ligam monodentadas, hora se ligam bidentadas ao íon de bário, deixando alguns íons de oxigênio fazendo apenas uma ligação na estrutura.

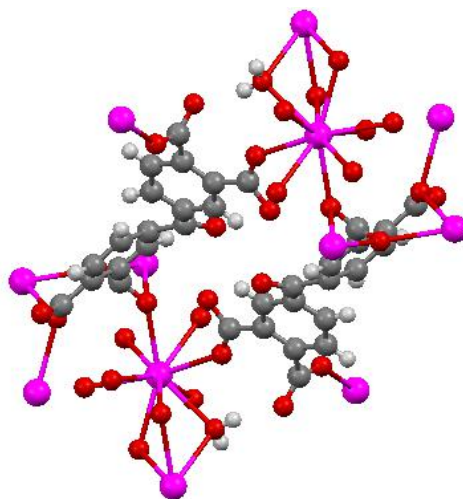


Figura 46: Imagem de outro ângulo para melhor visualização da formação de anéis no composto de Bário e BPTC. Íons bário em fúcsia, oxigênio em vermelho, carbono

Na Figura 47 observa-se que o cristal é formado por camadas tridimensionais que estão ligadas por ligações de hidrogênio em íons de bário distintos, o número de coordenação dos íons bário é 10 e assim, o ambiente de coordenação pode ser considerado como prisma trigonal tetra tampado (Figuras 48 e 49) (64).

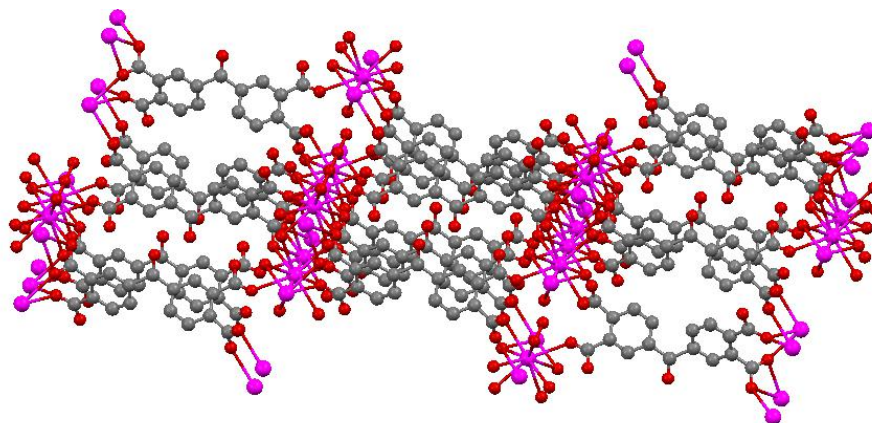


Figura 47: Imagem tridimensional das cadeias inorgânicas para o cristal de Ba^{2+} . Íons bário em fúcsia, oxigênio em vermelho, carbono em cinza. Os íons de hidrogênio foram ocultados da figura para melhor visualização.

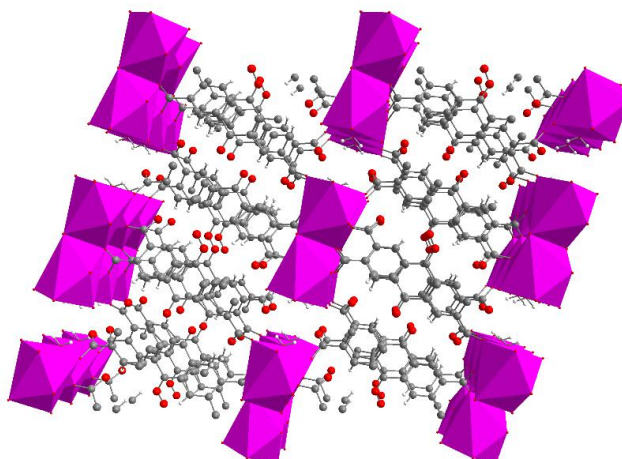


Figura 48: Diferentes geometrias para os poliedros formados por íons de Ba^{2+} no polímero de coordenação de bário e BPTC.



Figura 49: Geometria mais adequada para o poliedro formados por íons de Ba^{2+} no polímero de coordenação de bário e BPTC.

O espectro representado na Figura 50 mostra uma banda larga e intensa com o centro em aproximadamente 3100 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H de ácidos carboxílicos que formam ligações de hidrogênio, como também a presença de moléculas de água (57). Esta banda sobrepõe o estiramento da ligação C-H resultante das vibrações de aromáticos mononucleares 1,2,4 trissubstituído em 3100 cm^{-1} . Entre 2000 e 1500 cm^{-1} aparecem as bandas fracas de combinação e harmônica. A banda em aproximadamente 1667 cm^{-1} , se referente à carbonila ligada a dois anéis aromáticos do ligante $BPTC^{4-}$. As bandas em 1487, 1085 e 852 cm^{-1} são resultantes das vibrações de aromáticos mononucleares 1,2,4 trissubstituído. A banda de estiramento da ligação C-O aparece em 1300 cm^{-1} . Também é observada uma banda em 1242 cm^{-1} característico da ligação Ar-C(=O)-O (57).

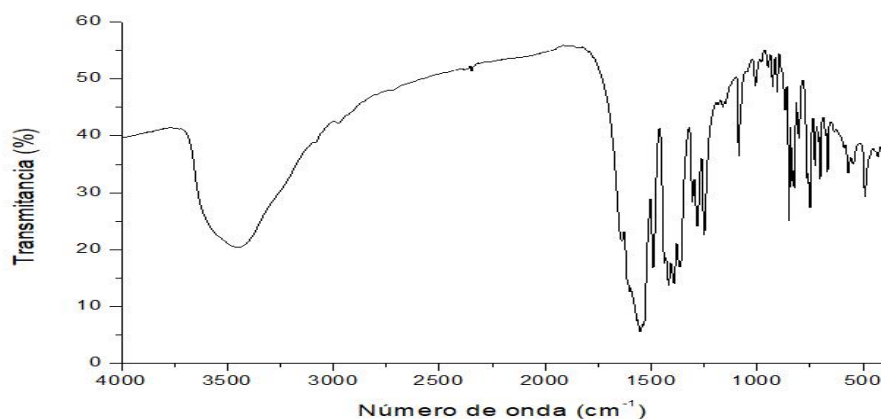


Figura 50: Espectro na região do infravermelho obtido para o polímero de coordenação de bário na razão ligante:metal de 1:2 em pH 5.

A curva termogravimétrica do polímero de coordenação de bário na razão ligante:metal de 1:2 em pH 5, é mostrada na Figura 51. A primeira perda de massa ocorre desde a temperatura ambiente até 100 °C e é referente às moléculas de água que não estão fortemente ligadas. Entre 100° C e 460 °C o material manteve-se praticamente estável e, após essa temperatura, verifica-se a perda de massa proveniente da decomposição. Acima de 500 °C ocorreu a decomposição de toda a amostra, restando cerca de 57% da massa inicial.

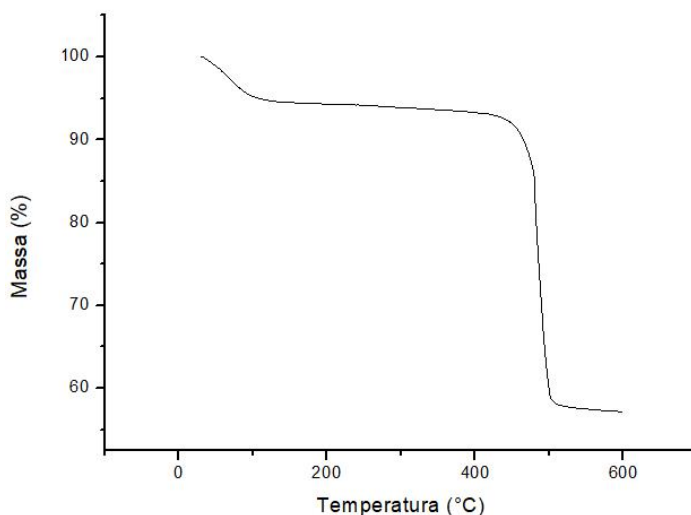


Figura 51: Curva termogravimétrica obtida para o polímero de coordenação de bário na razão ligante:metal de 1:2 em pH 5. Condições da análise: Tipo de atmosfera: Nitrogênio, razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com fluxo de 50 mL.min⁻¹, na faixa de temperatura de 25 a 900 °C.

Na Figura 52 nota-se um pico fracamente endotérmico abaixo de 100 °C, relacionado à desidratação, e acima de 400 °C há um pico fortemente exotérmico não resolvido, que deve-se provavelmente ao processo de decomposição da matéria orgânica.

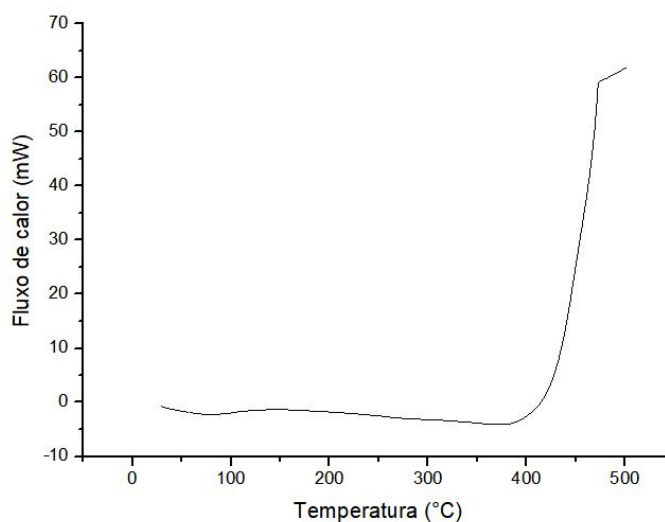


Figura 52: Curva de calorimetria exploratória diferencial para o polímero de coordenação de bário na razão ligante:metal de 1:2 em pH 5. Condições da análise: Tipo de atmosfera: Nitrogênio, razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com fluxo de 50 mL.min⁻¹, na faixa de temperatura de 25 a 600 °C.

A microscopia eletrônica de varredura mostra que os cristais formados durante o período de síntese dentro do reator possuem forma definida no formato de flowers e estão aglomerados. A Figura 53 mostra a imagem de cristais ampliados 1000 e 50 vezes. Observa-se que os aglomerados cristalinos apresentam diâmetro de aproximadamente 100 μm e possuem forma de semiesferas cuja superfície apresenta poros com vilosidades e difere-se do interior que aparenta-se mais compacto.

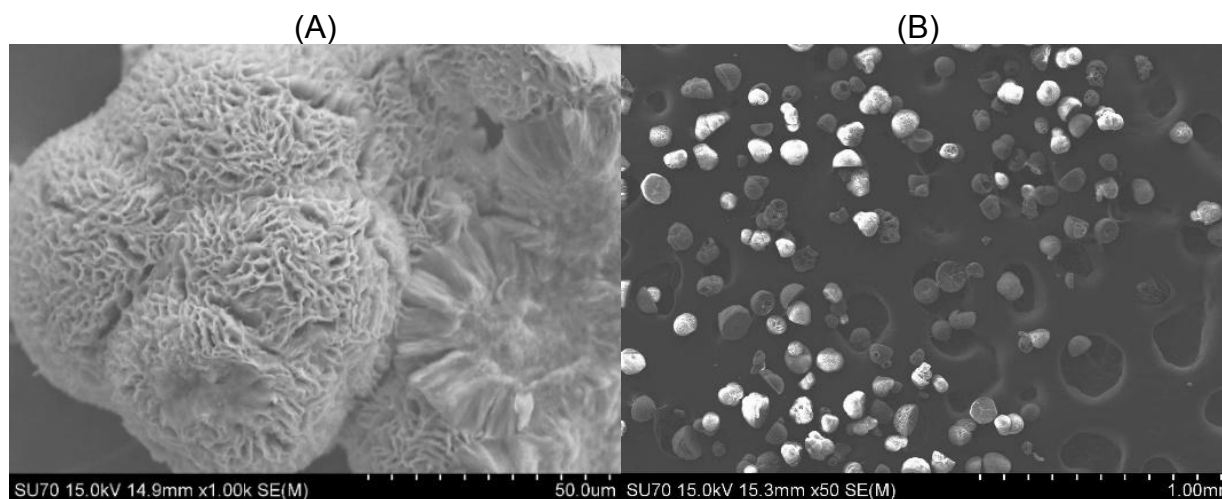


Figura 53: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 1000 vezes (a) e de 50 vezes (b). Cristais obtidos para o polímero de coordenação de bário na razão ligante:metal de 1:2 em pH 5, durante a reação hidrotérmica no reator.

5.6 PRODUTO FORMADO DA REAÇÃO HIDROTÉRMICA DE Mg²⁺ E BPTC NA RAZÃO LIGANTE:METAL DE 4:1 em pH 4.

O produto formado por meio da reação do cátion metálico Mg^{2+} e o ligante orgânico BPTC não teve sua estrutura determinada por difração de raio X de monocristal devido ao material obtido ser higroscópico e interferir na técnica. Porém, o material foi caracterizado por meio das técnicas de difração de raio X de pó, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de absorção atômica.

A melhor condição obtida para essa síntese foi por meio de reação de envelhecimento do solvente, razão ligante:metal 4:1, pH 4 em secagem com ácido sulfúrico no dessecador.

O difratograma do produto formado da reação hidrotérmica de Mg^{2+} e BPTC na razão ligante:metal de 4:1 em pH 4 está na Figura 54, onde percebe-se que o material sintetizado é parcialmente cristalino. Este composto é muito higroscópico e mesmo secando-o sobre ácido sulfúrico, observa-se que a água não é removida totalmente, e o difratograma apresenta vários ruídos que são justificados pela amostra não estar devidamente seca para a análise. Mesmo assim verifica-se, no difratograma, picos definidos. Não pode-se afirmar qual material foi sintetizado, porém pode-se prever que provavelmente não é uma MOF, pois apresenta apenas um pico com grande intensidade abaixo de 15° e o pico de maior intensidade é observado apenas acima de 30° . A secagem deste composto em estufa a $100^\circ C$ faz com que o sólido resultante não apresente mais picos característicos de um material cristalino.

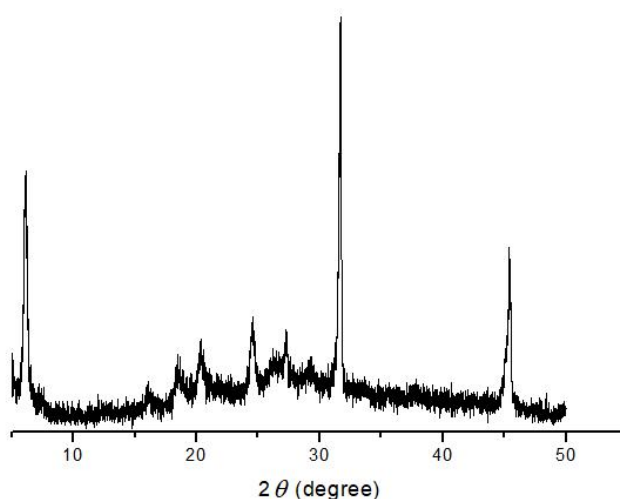


Figura 54: Difratograma do produto da síntese de Mg^{2+} e BPTC na razão ligante:metal de 1:2 em pH 4.

O espectro representado na Figura 55, mostra uma banda larga e intensa com o centro em aproximadamente 3500 cm^{-1} atribuída à presença da molécula de água

adsorvida ou de ácidos carboxílicos que formam ligações de hidrogênio. Além disso, também pode ser admitida a presença de água ao verificar a banda em 1070 cm^{-1} . A banda de água próxima a 3100 cm^{-1} sobrepõe ao estiramento da ligação C-H resultante das vibrações de aromáticos mononucleares 1,2,4 trissubstituído, também são conferidas à essa deformação as bandas em 1499 e 1008 cm^{-1} . Entre 2000 e 1800 cm^{-1} aparecem deslocadas para a direita as bandas fracas de combinação e harmônica (57). Devido a ligação com o íon de magnésio (aumentando a massa da molécula).

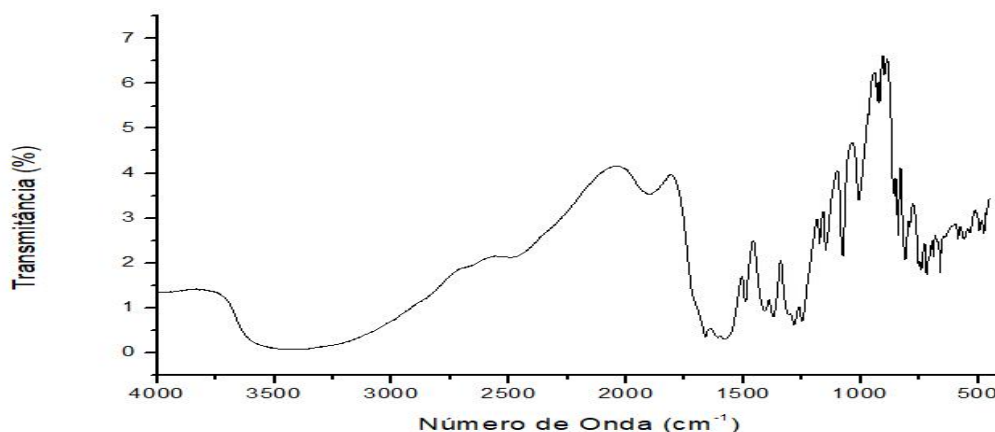


Figura 55: Espectro na região do infravermelho obtido para o produto da síntese de Mg^{2+} e BPTC na razão ligante:metal de 1:2 em pH 4.

Em 1712 cm^{-1} é observado uma banda aguda de intensidade média referente à absorção causada pela vibração de estiramento da ligação C=O da carbonila cetônica. A banda em aproximadamente 1628 cm^{-1} é referente ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, em 1604 cm^{-1} referente à absorção do grupo carboxílico coordenado a um íon Ca^{2+} e em 1574 cm^{-1} a carbonila ligada ao oxigênio que atua em ponte com dois íons cálcio (62). As bandas de intensidade fraca e média em 1501 e 1434 cm^{-1} , respectivamente, são conferidas a vibração do esqueleto que envolve a vibração da ligação C-C do anel (57).

Em 1295 cm^{-1} está presente a banda proveniente do estiramento da ligação C-O. Em 1261 cm^{-1} e 1228 cm^{-1} é possível verificar a presença das bandas de intensidade forte e media, respectivamente, referentes ao estiramento da ligação C-C(=O)-O de ácidos aromáticos. A deformação de C-H fora do plano do anel é observada entre 900 e 675 cm^{-1} (57).

A curva TG do composto contendo Mg^{2+} é mostrada na Figura 56. Observa-se várias regiões de perda de massa sem patamares definidos, o que indica a instabilidade térmica do material. A primeira perda de massa ocorre desde a temperatura ambiente até $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. A curva de DSC do composto, Figura 57, indica a presença de 3 picos

endotérmicos: o primeiro um pouco abaixo de 100 °C, o segundo em torno de 200 °C e o último próximo a 300 °C. A natureza endotérmica desses picos, o percentual relativo de massa perdido e a eventual composição do composto, permitem pressupor que deve tratar-se de perdas de moléculas de água ligadas à estrutura de diferentes formas, com distintas forças de interação. Acima de 300 °C pode-se observar maiores percentuais de perda de massa, em dois estágios bem definidos, os quais devem estar relacionados à decomposição da parte orgânica, dada a natureza exotérmica do processo. Estes picos exotérmicos não estão resolvidos no DSC, Figura 57. A massa remanescente, pode ser devida ao magnésio na forma de óxido ou de carbonato. Verifica-se que até a temperatura máxima da análise, 900 °C, não houve decomposição total do material.

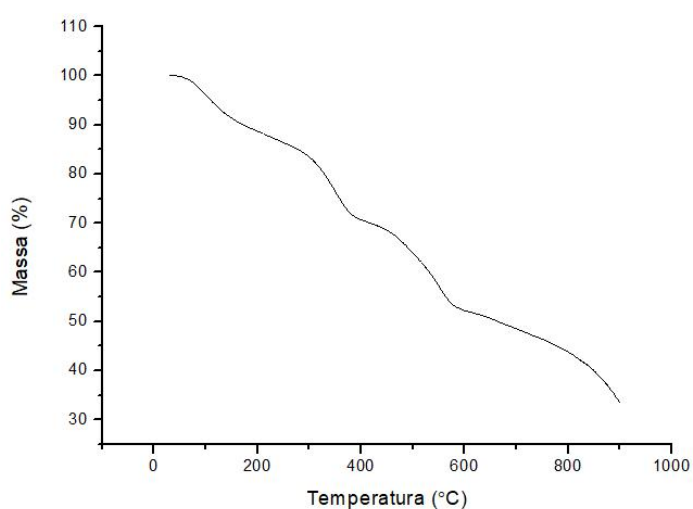


Figura 56: Curva termogravimétrica obtida para o produto da síntese de Mg^{2+} e BPTC na razão ligante:metal de 1:2 em pH 4. Condições da análise: Tipo de atmosfera: Nitrogênio, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 a 900 °C.

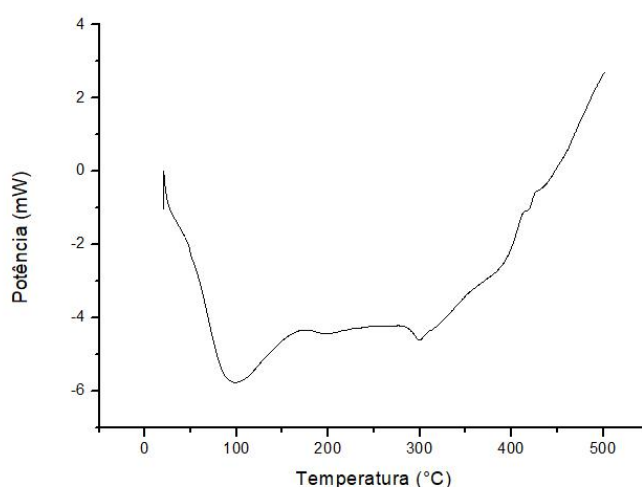


Figura 57: Curva de calorimetria exploratória diferencial para o produto da síntese de Mg^{2+} e BPTC na razão ligante:metal de 1:2 em pH 4. Condições da análise: Tipo de atmosfera: Nitrogênio, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 a 600 °C.

A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura mostra que os cristais formados após a evaporação do solvente de forma lenta possuem formato de esferas e estão aglomerados. Os aglomerados cristalinos apresentam o formato relativamente esférico de diâmetro aproximado de cerca de 120 μm , com superfície porosa. A Figura 58 mostra a imagem de cristais ampliados em 300 vezes.



Figura 58: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 300 vezes do produto da síntese de Mg^{2+} e BPTC na razão ligante:metal de 1:2 em pH 4.

Por meio da espectrometria de absorção atômica obteve-se a porcentagem de magnésio presente no material, que foi de 0,85%, em massa. Considerando a proporção estequiométrica da síntese, onde foram usados uma relação molar metal:ligante de 1:4, o percentual de magnésio em massa teórico seria 1,83%. Isso indica três possibilidades: ou um rendimento de cerca de 50%, ou uma fórmula molecular onde estão presentes moléculas de água, ou ainda uma relação metal:ligante maior que 1:4.

5.7 APLICAÇÕES

5.7.1 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO BET:

Verificou-se a área superficial dos compostos por meio da análise de determinação de área superficial pelo método BET e na tabela 10 estão dispostos os dados obtidos.

Tabela 10: Dados coletados da análise de determinação de área superficial pelo método BET e BJH.

Composto	$\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_{22}\text{Sr}_4$	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{CaO}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{17}\text{H}_8\text{BaO}_{10}$	Mg^{2+} e BPTC
Area Superficial m^2/g	5,034	3,914	5,150	2,385
Volume do poro	0,009	0,008	0,010	0,004

A partir dos dados obtidos por meio da análise de determinação da área superficial pelo método BET, verifica-se um volume muito pequeno da área superficial desses materiais.

De acordo com a IUPAC, considera-se uma estrutura metalo-orgânica quando o material apresenta elevada área superficial, partindo-se disto, os materiais obtidos podem ser considerados polímeros de coordenação (2)(65).

Isso pode ser explicado devido aos números de coordenação alto dos compostos refletindo na baixa área superficial, pois possuem muitas ligações o que interfere nos espaços vazios na moléculas. Na Figura 59 está representado as estruturas dos polímeros de coordenação obtidos, $C_{34}H_{20}O_{22}Sr_4$, $C_{17}H_{13}CaO_{12}H_2O$, $C_{17}H_8BaO_{10}$ respectivamente, no “estilo spacefill” onde observa-se a falta de espaço na estrutura.

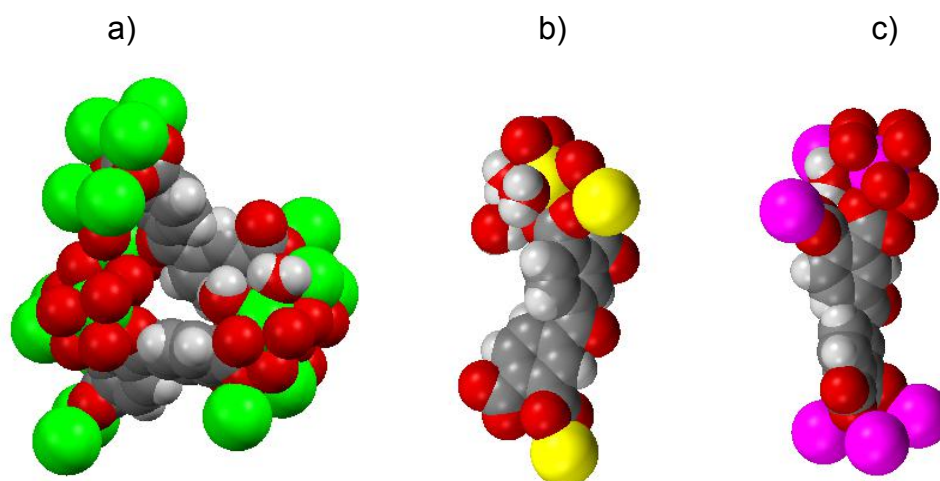


Figura 59: Estruturas dos polímeros de coordenação obtidos: a) $C_{34}H_{20}O_{22}Sr_4$, b) $C_{17}H_{13}CaO_{12}H_2O$, e c) $C_{17}H_8BaO_{10}$, no estilo “spacefill”.

5.7.2 TESTE DE SOLUBILIDADE

Neste teste, o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC demonstrou-se insolúvel em água pura e também em meio ácido. O polímero de coordenação de bário e BPTC também não apresentou solubilidade em água e em nenhum pH ácido.

O polímero de coordenação de cálcio e BPTC mostrou-se solúvel em água após estar em contato com a mesma durante 96 horas. A solubilidade máxima observada em água pura foi de 15 g L^{-1} . Em pH 1 o material foi prontamente e totalmente solúvel, assim como em pH 2 e a partir do pH 3 a solubilidade foi bastante reduzida.

O produto da síntese de Mg^{2+} com BPTC é solúvel em água, em grandes concentrações (aproximadamente 50 g L^{-1}) e apresentou-se solúvel também em qualquer pH testado.

Não testou-se em pH básico pois nestes pH os íons metálicos precipitam e formam hidróxidos que são insolúveis, com exceção do bário que possui uma pequena solubilidade.

5.7.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A condutividade de prótons do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC foi investigada por espectroscopia de impedância eletroquímica. As condutividades em diferentes temperaturas foram determinadas a partir dos semicírculos nos diagramas de Nyquist, como mostrado na Figura 60 e com a Equação 1 (66).

$$\sigma = \frac{l}{R.A} \quad \text{Equação 1}$$

Onde σ é a condutividade (S.cm^{-1}), R é resistividade elétrica do material verificado no diagrama de Nyquist ($1/\Omega$), A área da pastilha empregada para análise ($1,54 \text{ cm}^2$) e l a espessura da mesma ($0,056 \text{ cm}$). Na Tabela 11 constam os valores da resistividade obtidos, as condutividades calculadas e suas respectivas temperaturas (52,53).

Tabela 11: Valores de resistividade e condutividade em suas respectivas temperaturas para o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.

Resistência ($1/\Omega$)	Condutividade (S.cm^{-1})	Temperatura (K)
4303,5	$8,45.10^{-06}$	298
2874,3	$1,27.10^{-05}$	303
2019,1	$1,80.10^{-05}$	308
1399,9	$2,60.10^{-05}$	313
1122,6	$3,24.10^{-05}$	318
1064,4	$3,42.10^{-05}$	323
856,68	$4,24.10^{-05}$	328
896,9	$4,05.10^{-05}$	333
1033,9	$3,52.10^{-05}$	338
1689,6	$2,15.10^{-05}$	343
3387,1	$1,07.10^{-05}$	348

Geralmente, a condução de prótons é influenciada pela umidade relativa do ar e a temperatura. Entretanto, as análises não foram realizadas com o controle adequado de umidade; as amostras apenas permaneceram durante uma hora dentro de um dessecador a vácuo juntamente com água, em que as moléculas de água foram provavelmente absorvidas dentro do cristal por uma forte ligação de hidrogênio com os

grupos carboxilatos e outra amostra permaneceu em dessecador com sílica azul. Com isso, foi verificado que há tendência de queda na condutividade quando a umidade relativa diminui, pois somente após um hora de umidificação houve a condução de prótons, com isso pode se confirmar que moléculas de água são transportadoras de prótons (52,54,55).

A faixa de temperatura estudada é grande (298-348 K), assim a quantidade de água na amostra foi variável. A condutividade do composto aumenta com a temperatura até 55 °C e diminui acima dessa temperatura, pois acima de 55 °C o mesmo dispõe de uma menor quantidade de água e, conseqüentemente, exibe condutividades menores (Figura 60).

Pelo fato de que o aumento da temperatura diminui a resistência e aumenta a condutividade, o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC pode ser classificado como um semicondutor até 55 °C.

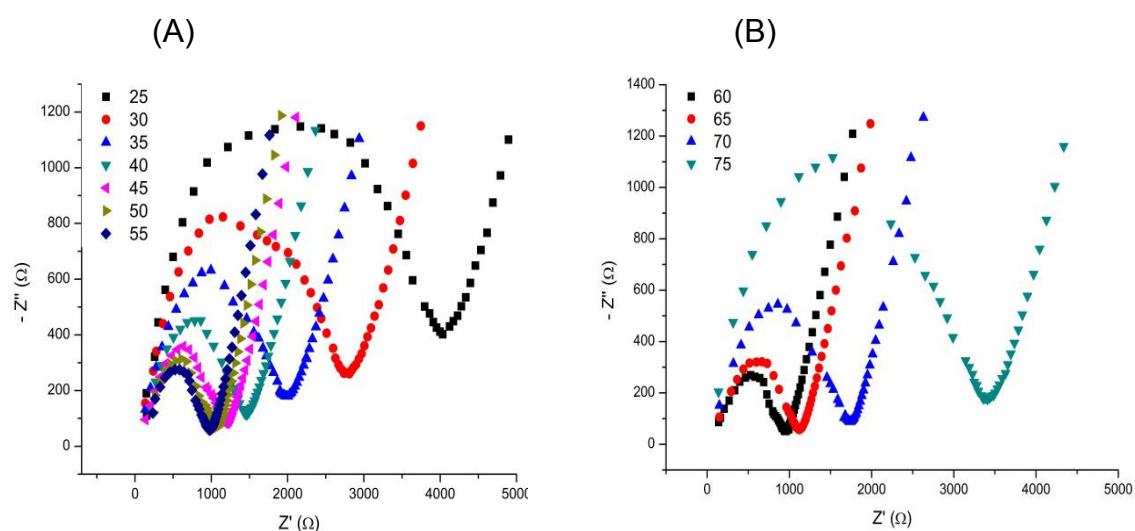


Figura 60: Diagramas de Nyquist obtidos para o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC em que (A) está representado a diminuição da resistividade com o aumento da temperatura e em (B) o aumento da resistividade com o aumento da temperatura.

A energia de ativação (E_a) para a transferência de prótons derivados do polímero de coordenação de estrôncio e BPTC é obtida de acordo com o gráfico de Arrhenius presente na Figura 61 e da Equação 2 e 3 (69).

$$\sigma = A \exp \frac{-E_a}{KbT} \quad \text{Equação 2}$$

$$E_a = - R \cdot \text{inclinação da reta} \quad \text{Equação 3}$$

onde Kb é a constante de Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-22}$ J/K), A é o fator pré-exponencial e R é a constante dos gases.

$$E_a = (-8,31 \text{ J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}).(-2261,28 \text{ K}) = 18,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

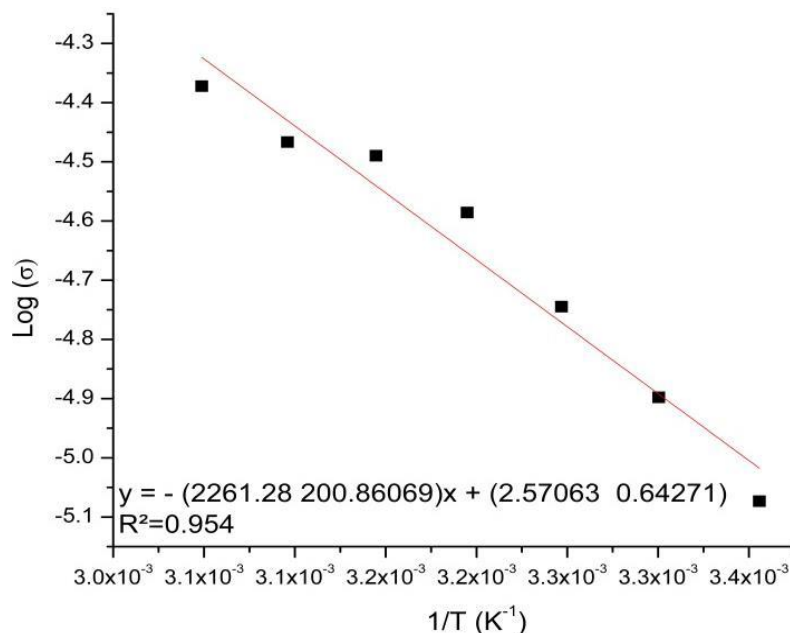


Figura 61: Gráfico de Arrhenius obtido para o polímero de coordenação de estrôncio e BPTC de 25 a 55 °C.

5.7.4 ATIVIDADE ANTIBACTERIANA DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DE CÁLCIO E BPTC E DO COMPOSTO DE Mg²⁺ COM BPTC

As atividades exercidas por íons metálicos nos meios biológicos têm estimulado a pesquisa e o desenvolvimento de compostos inorgânicos como agentes terapêuticos (44). Foram realizadas as análises qualitativas de teste de sensibilidade aos antimicrobianos (TSA) segundo o protocolo da ANVISA (55). Testou-se duas bactérias diferentes, uma gram positiva: *Staphylococcus aureus* e uma gram negativa: *Pseudomonas aeruginosa*. Nestes ensaios utilizou-se como controle positivo o antibiótico comercial canamicina e os produtos testados estavam em pastilhas em formato de disco, todos padronizados com diâmetro de 12 mm. Neste ensaio espera-se observar que o material ao se difundir no ágar forme um halo devido a inibição do crescimento bacteriano. Os diâmetros dos halos de inibição total são mensurados, incluindo o diâmetro do disco.

Podemos observar nas Figuras 62 e 63 a avaliação do perfil de suscetibilidade a antimicrobianos da bactéria *Staphylococcus aureus* com os materiais sintetizados. Os halos foram comparados com relação a canamicina que apresentou halo de inibição de 25,2 mm.

Nas Figuras 64 e 65 observa-se a avaliação do perfil de suscetibilidade a antimicrobianos da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* com os materiais sintetizados.

De acordo com a ANVISA (55) os critérios de interpretação do diâmetro dos halos de inibição classificam-se com precisão os níveis de sensibilidade dos organismos a diversos agentes antimicrobianos. Existem três tipos de categoria, sensível, intermediário e resistente.



Figura 62: Avaliação do perfil de suscetibilidade a antimicrobianos da bactéria *Staphylococcus aureus*. No sentido horário os discos contêm: Disco 1: antibiótico canamicina 20 µg. Disco 2: Polímero de coordenação de cálcio e BPTC; Disco 3: Polímero de coordenação de estrôncio e BPTC; Disco 4: Polímero de coordenação de bário e BPTC.

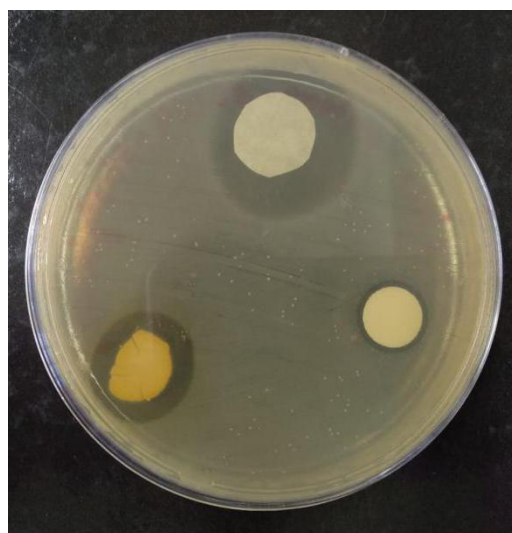


Figura 63: Avaliação do perfil de suscetibilidade a antimicrobianos da bactéria *Staphylococcus aureus*. No sentido horário os discos contêm: Disco 1: antibiótico canamicina 20 µg. Disco 2: Polímero de coordenação de cálcio e BPT. Disco 3: produto da síntese de Mg^{2+} e BPTC.

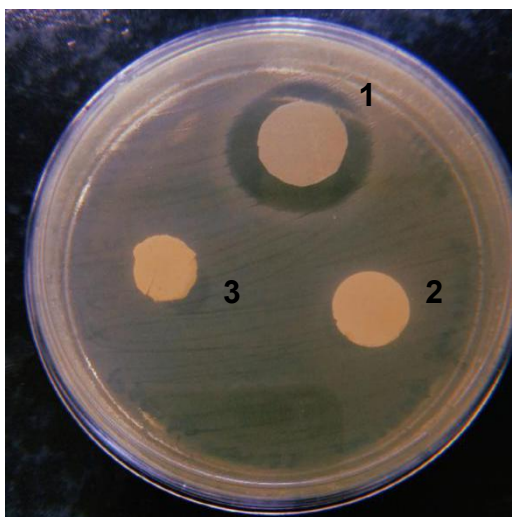


Figura 64: Avaliação do perfil de suscetibilidade a antimicrobianos da bactéria *Pseudomonas aeruginosa*. No sentido horário os discos contêm: Disco 1: antibiótico canamicina 20 µg. Disco 2: Polímero de coordenação de bário e BPTC; Disco 3: Polímero de coordenação de estrôncio e BPTC.

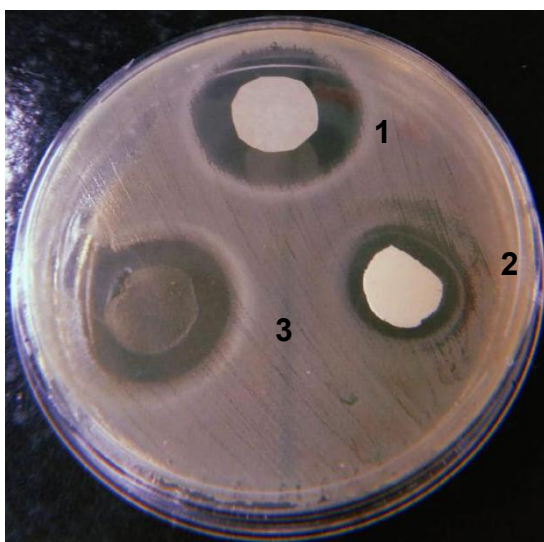


Figura 65: Avaliação do perfil de suscetibilidade a antimicrobianos da bactéria *Pseudomonas aeruginosa*. No sentido horário os discos contêm: Disco 1: antibiótico canamicina 20 µg. Disco 2: Polímero de coordenação de cálcio e BPTC; Disco 3: produto da síntese de Mg^{2+} e BPTC.

Os compostos insolúveis de bário e de estrôncio são considerados resistentes frente a *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*, não apresentando halos. Frente a bactéria *Staphylococcus aureus* os compostos de cálcio e o de magnésio são considerados sensíveis, apresentando atividade antibacteriana, com halos de inibição de 10,7 mm e 19,2 mm de diâmetro, respectivamente. Onde observa-se que o composto de magnésio apresentou halo de inibição maior do que o polímero de coordenação de cálcio. Frente a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*, os compostos de cálcio e o de magnésio, também são considerados sensíveis, apresentando atividade antibacteriana, com halos de inibição de 14,35 mm e 14,15 mm de diâmetro, respectivamente. Neste caso o

polímero de coordenação de cálcio e BPTC apresentou halo maior que o composto de magnésio e BPTC.

De acordo com a representação gráfica dos ensaios antibiograma, Figura 66, podemos observar que o polímero de coordenação de cálcio e BPTC e o produto da reação de íons Magnésio com BPTC são sensíveis às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*.

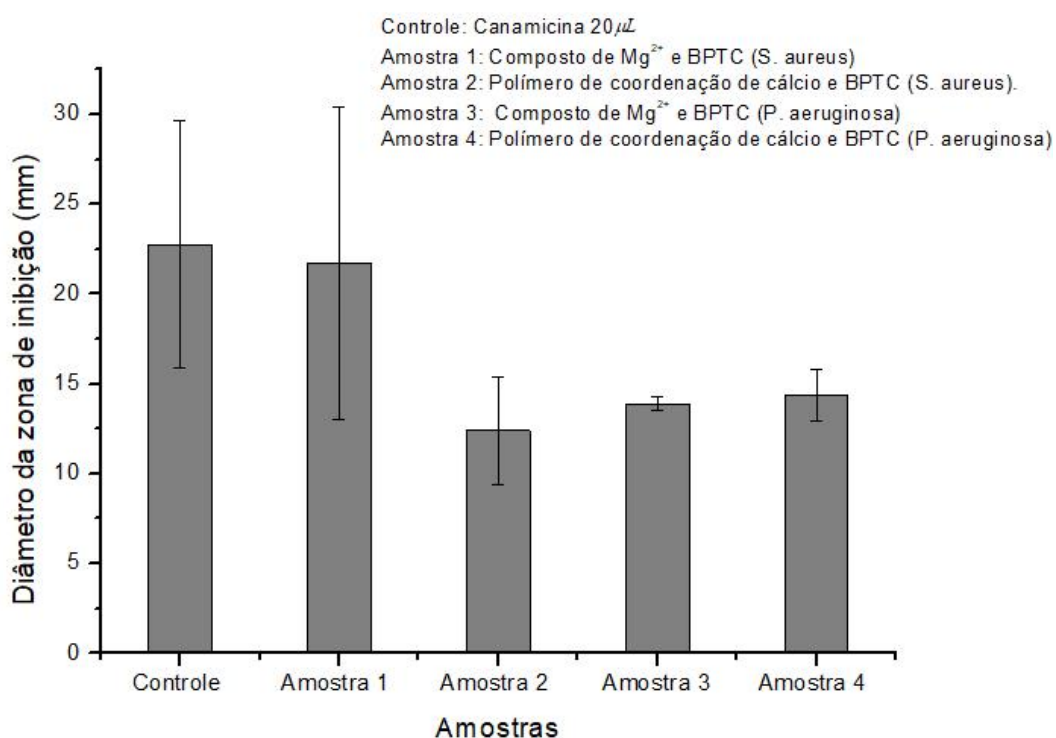


Figura 66: Ensaios antibiograma do polímero de coordenação de cálcio e BPTC e do composto de Mg²⁺ e BPTC frente a bactéria *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*.

Podemos propor que o polímero de coordenação de cálcio e BPTC e o produto da reação de íons Magnésio com BPTC, podem alterar a permeabilidade da membrana da bactéria *Staphylococcus aureus* (gram positiva) e da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* (gram negativa).

Trabalhos na literatura demonstram a atividade do cálcio e do magnésio na membrana de *S. aureus* em fase estacionária. Esse mecanismo ocorre porque a superfície da bactéria gram positiva contém grupos carboxila, fosforila, hidroxila e amina que em pH fisiológico estão desprotonados e contribuem para a interação com os cátions divalentes. O mecanismo de sensibilidade pode estar associado a desestabilização da membrana celular devido ao influxo iônico, causando uma alteração na polaridade da membrana e morte celular (70,71).

Para verificar a concentração mínima inibitória (CIM) das bactérias *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* foram preparadas pastilhas com

concentrações de 0,0500g, 0,0250g, 0,0125g, 0,0062g, 0,0031g e 0,0015g para os materiais que apresentaram halos no teste anterior, no caso, o polímero de coordenação de cálcio e BPTC e o composto de Mg^{2+} e BPTC. Após o plaqueamento e 16h incubadas, analisou-se os halos formados para analisar a concentração mínima inibitória dos materiais testados.

Na Figura 67, observa-se a concentração mínima inibitória do polímero de coordenação de cálcio frente a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*, verifica-se que a partir da amostra contendo 0,0125g não observa-se eficácia do material, não apresentando halo de inibição. Na Figura 68, observa-se a concentração mínima inibitória do polímero de coordenação de cálcio frente a bactéria *Staphylococcus aureus*. Onde repete-se o mesmo comportamento do material frente a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*. Comparando-se os gráficos podemos observar que o comportamento deste material em relação às duas bactérias testadas foi muito próximo.

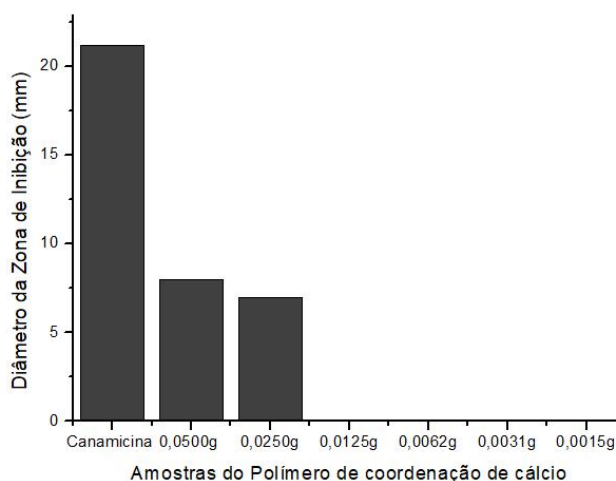


Figura 67: Gráfico contendo a concentração mínima inibitória para o polímero de coordenação de cálcio frente a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*.

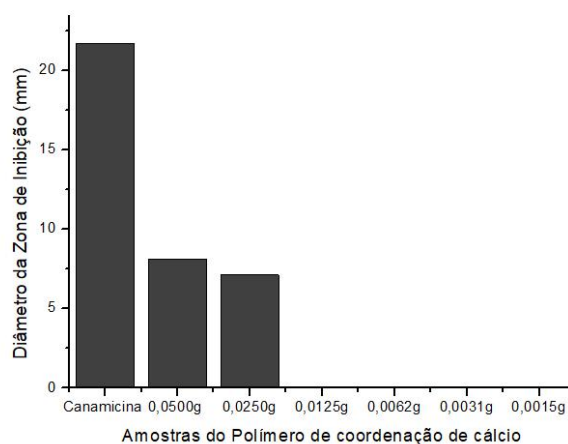


Figura 68: Gráfico contendo a concentração mínima inibitória para o polímero de coordenação de cálcio frente a bactéria *Staphylococcus aureus*.

Já para o composto de Mg^{2+} e BPTC observa-se na Figura 69 a concentração mínima inibitória frente a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*, onde a partir da amostra contendo 0,0250g não observa-se eficácia do material, não apresentando halo de inibição. E na Figura 70, observa-se a concentração mínima inibitória do frente a bactéria *Staphylococcus aureus*. Onde observa-se que frente a bactéria *Staphylococcus aureus* o composto tem maior eficácia em uma menor concentração.

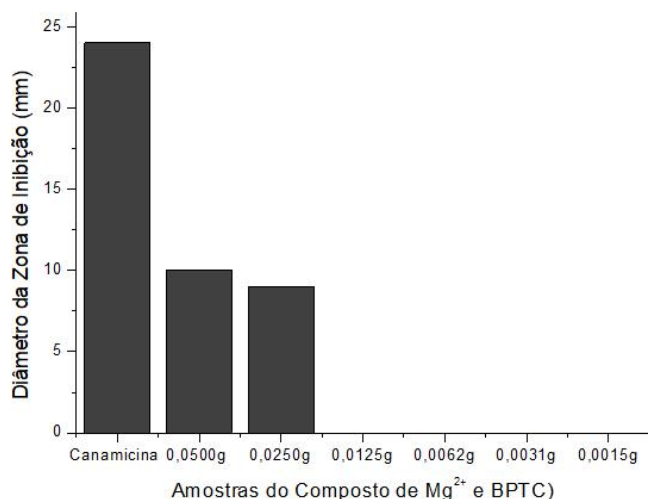


Figura 69: Gráfico contendo a concentração mínima inibitória para o composto de Mg^{2+} e BPTC frente a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*.

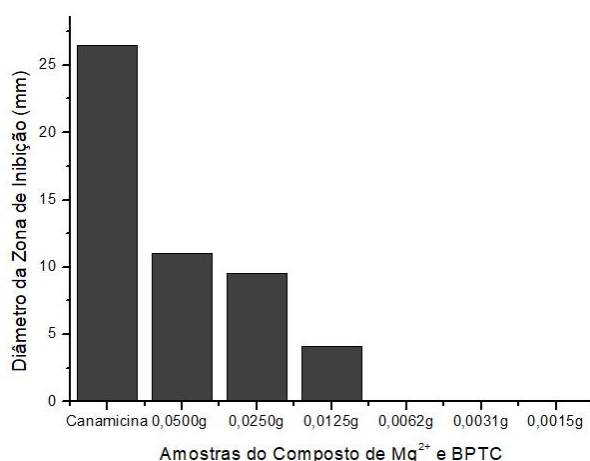


Figura 70: Gráfico contendo a concentração mínima inibitória para o composto de Mg^{2+} e BPTC frente a bactéria *Staphylococcus aureus*.

Para verificar a influência dos reagentes utilizado nas sínteses frente às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*, foi realizado o plaqueamento com os reagentes adicionados em discos de papel nas concentrações próximas que contém nos discos dos materiais. E a partir disto, verifica-se que o ligante

BPTC não tem ação sobre ambas bactérias e o cloreto de magnésio hexa hidratado também não. Logo os materiais sintetizados apresentam potencial antibacteriano após ocorrer a formação do novo produto. O cloreto de cálcio hexa hidratado apresentou ação bacteriana frente a ambas bactérias com halo de aproximadamente 13,8mm, o que pode potencializar a ação visto que o reagente possui atividade antibacteriana.

5.7.5 ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DE CÁLCIO E BPTC E DO COMPOSTO DE Mg^{2+} COM BPTC

Para este teste foram realizadas as análises qualitativas de teste de diluição em caldo para determinação da sensibilidade de leveduras à terapia antifúngica segundo o protocolo da ANVISA (72). Testou-se a atividade antifúngica do polímero de coordenação de cálcio e BPTC e do composto de Mg^{2+} e BPTC. Na Figura 71 observa-se que possuem atividade antifúngica frente ao fungo *Candida albicans*, com halos de 22,25mm e 23,52 mm respectivamente. O halo do controle positivo foi de 19 mm.

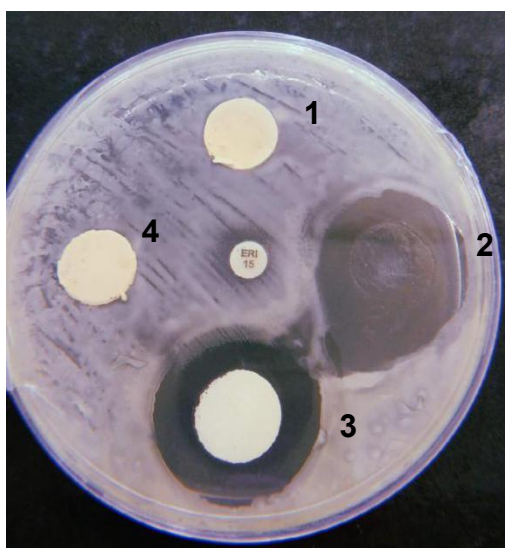


Figura 71: Avaliação do perfil de suscetibilidade a antimicrobianos do fungo *Candida albicans*. No centro contém o disco de Eritromicina 20 μg (controle). No sentido horário os discos contêm: Disco 1: Polímero de coordenação de estrôncio e BPTC. Disco 2: composto de Mg^{2+} e BPTC. Disco 3: Polímero de coordenação de cálcio e BPTC; Disco 4: Polímero de coordenação de bário e BPTC.

Na Figura 72 consta os ensaios antimicrobianos do polímero de coordenação de cálcio e BPTC e do composto de Mg^{2+} e BPTC frente ao fungo *Candida albicans*, observa-se que os materiais sintetizados possuem ação antifúngica maior que o controle positivo, e isso pode ser justificado devido aos íons metálicos presentes nas estruturas, que podem permear o fungo e ocorrer a morte celular.

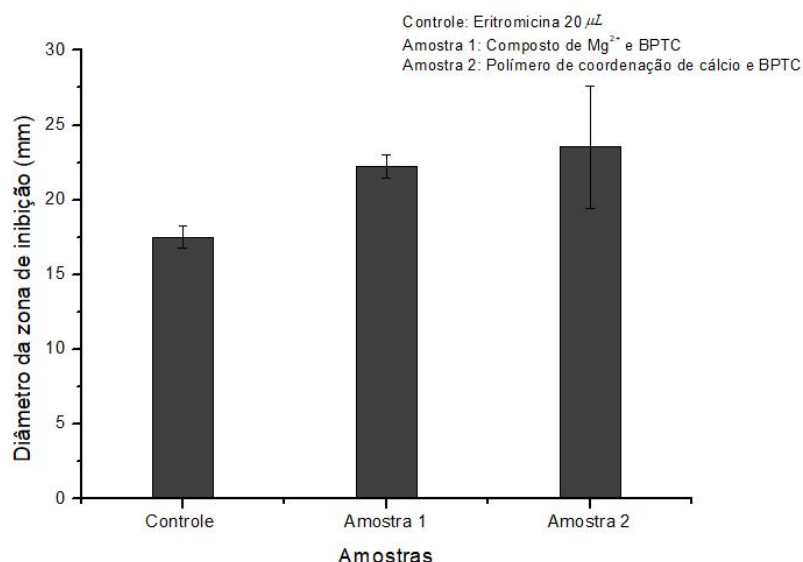


Figura 72: Ensaios antimicrobianos do polímero de coordenação de cálcio e BPTC e do composto de Mg^{2+} e BPTC frente ao fungo *Candida albicans*.

Para verificar a concentração mínima inibitória (CIM) do composto de Mg^{2+} e BPTC e do polímero de coordenação de cálcio e BPTC frente ao fungo *Cândida albicans* foram preparadas pastilhas com doses de concentrações de 0,0500g, 0,0250g, 0,0125g, 0,0062g, 0,0031g e 0,0015g. Após o plaqueamento e 16h incubadas, analisou-se os halos formados para analisar a concentração mínima inibitória dos materiais testados.

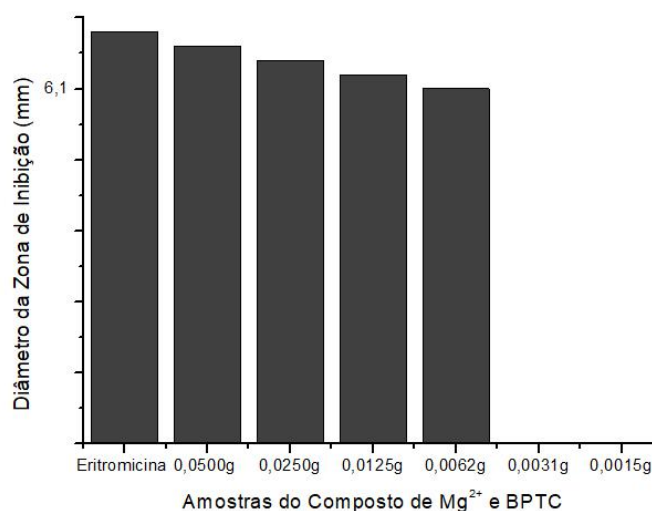


Figura 73: Gráfico contendo a concentração mínima inibitória para o composto de Mg^{2+} e BPTC.

A partir dos dados obtidos observa-se que a concentração mínima obtida para o composto de Mg^{2+} e BPTC observa-se a diminuição crescente da eficácia das amostras na morte celular do fungo (Figura 73). A amostra contendo 0,031g não apresentou halo de

inibição, halo e portanto a partir desta concentração o material demonstrou baixa eficiência, não correndo morte celular.

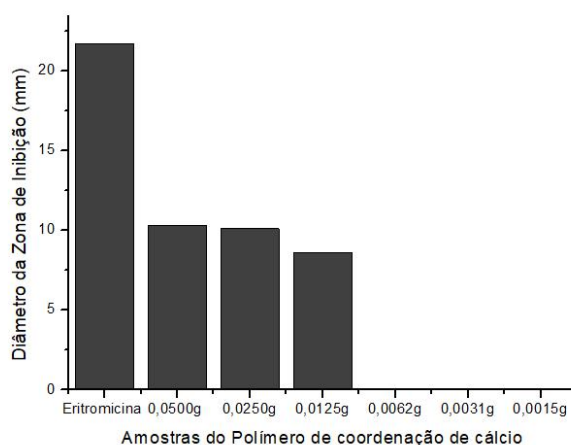


Figura 74: Gráfico contendo a concentração mínima inibitória para o polímero de coordenação de cálcio.

Ao analisar a Figura 74 que contém o teste da concentração mínima inibitória obtida para o polímero de coordenação de cálcio observa-se que nas amostras contendo 0,0500g e 0,0250g dos compostos a CIM está muito próxima, na amostra com 0,125g de amostra verifica-se uma menor eficiência contra o fungo, e na amostra que contém 0,0062g não houve formação de halos, não sendo eficiente contra o fungo nessa concentração.

Comparando os dados obtidos entre os dois materiais testados verifica-se uma maior eficácia do composto de Mg^{2+} e BPTC frente ao fungo *Candida albicans*, isso pode estar relacionado a presença do metal na estrutura, que pode causar a morte celular do fungo. No caso ter maior afinidade com o íon de magnésio auxiliando na permeação do material sobre o fungo, proporcionando falta de estabilidade ocorrendo uma alteração na polaridade da membrana e a morte celular.

Para verificar a influência dos reagentes utilizado nas sínteses frente ao fungo *Candida albicans* foi realizado o plaqueamento com os reagentes adicionados em discos de papel nas concentrações próximas que contém nos discos dos materiais. E a partir disto, verifica-se que o ligante BPTC não tem ação sobre o fungo e o cloreto de cálcio hexaidratado também não. Apenas o cloreto de magnésio hexaidratado apresentou ação antifúngica frente a *Candida albicans* o que pode influenciar na melhor eficiência do composto de magnésio e BPTC frente ao fungo.

Para justificar a ação antimicrobiana dos polímeros de coordenação e das estruturas metalo-orgânicas propõe que além da influência importante no perfil de liberação, a degradação da estrutura implica na permeação dos componentes como

cátions e ligantes orgânicos ao meio fisiológico, que podem desestabilizar a estrutura das bactérias e fungos, causando a morte celular (73).

Tem sido estudado a utilização de alguns cátions como Ca, Mg, Zn e Fe onde há um grande número de moléculas bioativas contendo grupos químicos reativos em suas estruturas que podem atuar como agentes complexantes de metais. Portanto, além das vantagens do uso de CP's e MOFs como sistemas de entrega controlada, apresentam benefícios adicionais, tais como: a porosidade não é mais necessária, pois a liberação ocorre pela degradação da estrutura; ambos, cátion e ligante, podem ser bioativos, a fim de obter um efeito terapêutico aditivo e/ou sinérgico (73).

Como resultado das características acima mencionadas, os polímeros de coordenação e estruturas meta-lo orgânicas são atualmente considerados candidatos promissores para o desenvolvimento de terapias mais eficazes com efeitos colaterais associados reduzidos.

5.7.6 TESTE DE TOXICIDADE DOS PRODUTOS FORMADOS PELA REAÇÃO HIDROTÉRMICA DE Mg^{2+} COM BPTC NA RAZÃO LIGANTE:METAL DE 1:2 EM pH 4 E DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DE CÁLCIO E BPTC

O ensaio de letalidade frente à *Artemia salina* é uma metodologia extensamente utilizada para avaliar o potencial tóxico de extratos, substâncias, entre outros. É um teste simples e tem a capacidade de gerar informações de grande utilidade de forma rápida, econômica e com reprodutibilidade (74).

A relação entre o grau de toxicidade e a concentração letal média, CL_{50} , foi estabelecida por Meyer (1982) (56), desde então, considera-se que quando são verificados valores menores que 1000 $\mu g/mL$, são considerados atóxicos (65).

A CL_{50} para o polímero de coordenação e cálcio foi de 484,11 e para o composto de Mg^{2+} e BPTC foi de 435,10. Sendo assim, o polímero de coordenação de cálcio e BPTC e o composto de Mg^{2+} e BPTC apresentaram baixa toxicidade.

Nas tabelas 12 e 13 encontram-se os resultados referente ao ensaio de letalidade com *Artemia salina*.

Tabela 12: Resultados dos ensaios de letalidade com *A. salina* para o composto de Mg^{2+} e BPTC.

Concentração (ppm)	Resposta 1	Resposta 2	Resposta 3	Resposta 4	CN	CP
1000	100	100	100	100	100	0
800	100	100	100	100	100	0

750	100	100	100	100	100	0
700	100	100	100	100	100	0
650	100	100	100	100	100	0
600	100	100	100	100	100	0
550	100	100	100	100	100	0
500	80	90	100	90	100	0
450	80	80	100	100	100	0
400	0	0	0	0	100	0
350	0	0	0	0	100	0
300	0	0	0	0	100	0
200	0	0	0	0	100	0
150	0	0	0	0	100	0
100	0	0	0	0	100	0
50	0	0	0	0	100	0
25	0	0	0	0	100	0

Tabela 13: Resultados dos ensaios de letalidade com *A. salina* para o polímero de coordenação de cálcio e BPTC.

Concentração (ppm)	Resposta 1	Resposta 2	Resposta 3	Resposta 4	CN	CP
1000	100	100	100	100	100	0
800	100	100	100	100	100	0
750	100	100	100	100	100	0
700	100	100	100	100	100	0
650	100	100	100	100	100	0
600	100	100	100	100	100	0
550	100	100	100	100	100	0
500	90	90	100	100	100	0
450	0	0	0	0	100	0
400	0	0	0	0	100	0
350	0	0	0	0	100	0
300	0	0	0	0	100	0
200	0	0	0	0	100	0
150	0	0	0	0	100	0
100	0	0	0	0	100	0
50	0	0	0	0	100	0
25	0	0	0	0	100	0

6. CONCLUSÕES

Relatamos aqui uma nova família de polímeros de coordenação gerados a partir dos íons de metais alcalino terrosos (Sr, Ca, Mg e Ba) e o ligante orgânico benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxilato. Sintetizaram-se com sucesso três arquiteturas poliméricas interessantes, sendo uma contendo uma estrutura caracterizada polímero de coordenação de estrôncio e BPTC, cuja fórmula é $C_{34}H_{20}O_{22}Sr_4$ e que cristaliza-se com uma célula unitária ortorrômbica, pertencente ao grupo pontual $P 2_{1/c}$, cujos parâmetros de célula são $a = 10,377 \text{ \AA}$, $b = 6,994 \text{ \AA}$, $c = 47,882 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, com volume de célula unitária de $3475,270 \text{ \AA}^3$ obteve rendimento com base no íon metálico foi de 89%. A outra estrutura é um polímero de coordenação de cálcio e BPTC cuja fórmula química é $C_{17}H_{13}CaO_{12} \cdot H_2O$ que cristaliza-se com uma célula unitária pertencente ao sistema triclinico, grupo pontual P-1, cujos parâmetros de célula são $a = 6,933 \text{ \AA}$, $b = 9,836 \text{ \AA}$, $c = 14,872 \text{ \AA}$, $\alpha = 78,351^\circ$, $\beta = 81,043^\circ$, $\gamma = 71,696^\circ$ e volume de $938,337 \text{ \AA}^3$, obteve rendimento com base no íon metálico foi de 80%. E a terceira é o polímero de coordenação de bário e BPTC, cuja fórmula é $C_{17} H_8 Ba O_{10}$ cristaliza-se com uma célula unitária pertencente ao sistema triclinico, grupo pontual P-1, cujos parâmetros de célula são $a = 4.39030 \text{ \AA}$, $b = 11.9969 \text{ \AA}$, $c = 16.0108 \text{ \AA}$, $\alpha = 71.6830^\circ$, $\beta = 86.2360^\circ$, $\gamma = 89.790^\circ$ e volume de 798.706 \AA^3 , obteve rendimento com base no íon metálico foi de 63%, e não mostrou-se aplicável em nenhum dos testes efetuados.

O polímero de coordenação de estrôncio e BPTC apresenta quatro moléculas de água estão coordenadas aos íons metálicos, sendo que as mesmas são eliminadas, reversivelmente, da estrutura cristalina pelo aquecimento a $138 \text{ }^\circ\text{C}$, sem colapso da estrutura. O material seco é estável termicamente até próximo a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Este composto é insolúvel em água e apresentou-se como um condutor de prótons quando em excesso de umidade, com condutividade crescente até $55 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a partir da qual passa a apresentar diminuição da condutividade protônica. A energia de ativação do processo de condução foi de $0,195 \text{ eV}$.

O polímero de coordenação $C_{17}H_{13}CaO_{12} \cdot H_2O$ é uma cadeia unidimensional, formando um arranjo bidimensional por ligações de hidrogênio, e apresentou-se

solubilidade em água de 15 g L⁻¹ sendo bem mais solúvel em meio ácido, com solubilidade que diminui com a elevação do pH. Este composto desidrata-se a 102 °C.

O polímero de coordenação de bário e BPTC apresentou-se como um sólido insolúvel e cristalino, possui uma cadeia tridimensional e não apresenta atividade antibacteriana frente as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* e também não apresentou atividade antifúngica frente ao fungo *Cândida albicans*. Este composto possui moléculas de água de hidratação fracamente ligadas e é estável até cerca de 400 °C. O composto formado por íons Mg²⁺ e o mesmo ligante, por sua vez, é bastante solúvel e não apresenta estabilidade térmica, sendo também bastante higroscópico e a estrutura cristalina é também instável à umidade e ao aquecimento. Há indicativos de que não se trata de um composto do tipo MOF.

O composto C₁₇H₁₃CaO₁₂ · H₂O e o composto de Mg²⁺ com BPTC apresentaram atividade antibacteriana frente as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* e também apresentaram atividade antifúngica frente ao fungo *Cândida albicans*.

A concentração letal LC₅₀ desses materiais por meio do teste de toxicidade com *Artemia salina*, para o polímero de coordenação de cálcio e BPTC foi de 484,11 ppm e do composto de magnésio foi de 435,21 ppm sendo considerados atóxicos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kuppler RJ, Timmons DJ, Fang Q, Li J, Makal TA, Young MD, et al. Potential applications of metal-organic frameworks. *Coord Chem Rev J*. 2009;253:3042–66.
2. IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Glossary of Basic Terms in Polymer Science. *Pure Appl Chem*. 1996;68(12):2287–311.
3. Biradha K, Ramanan A, Vittal JJ. Coordination Polymers Versus Metal-Organic Frameworks. *Cryst Growth Des*. 2009;9(7):8–9.
4. Josue P, Flores R. Coordination polymers of the alkaline earth metals for applications in synthesis and gas storage. 2014.
5. Batten SR, Champness NR, Chen X, Garcia-martinez J, Kitagawa S, Ohrstr L. Coordination polymers, metal – organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm View*. 2012;3001–4.
6. Rowsell JLC, Yaghi OM. Metal – organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous Mesoporous Mater*. 2004;73:3–14.
7. Mirolo L, Fromm KM, Sague JL. Coordination Polymer Networks: An Alternative to. *Macromol Symp*. 2010;292(1):75–83.
8. O’Keeffe M, Peskov MA, Ramsden SJ, Yaghi OM. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets. *Acc Chem Res*. 2008;41(12):1782–9.
9. Batten SR, Champness NR, Chen X-M, Garcia-Martinez J, Kitagawa S, Öhrström L, et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl Chem* [Internet]. 2013;85(8):1715–24. Available from: <https://www.degruyter.com/view/j/pac.2013.85.issue-8/pac-rec-12-11-20/pac-rec-12-11-20.xml>
10. Zhou, Hong-Cai; Long JRYOM. Introduction to Metal – Organic Frameworks. *Rev Chem*. 2012;673–4.
11. Yaghi, Omar M.; O’Keeffe M; Ockwig N. W; Chae, H. K; Eddaoudi, M; Kim J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*. 2003;423:705–14.
12. Furukawa H, Cordova KE, Koeffle MO, Yaghi OM. The Chemistry and Applications of

- Metal-Organic Frameworks. *Science* (80-). 2013;341(August):1230444-1-1230444–12.
13. Rosi NL, Kim J, Eddaoudi M, Chen B, Keeffe MO, Yaghi OM. Rod Packings and Metal - Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. *J AM CHEM SOC*. 2005;127:1504–18.
 14. Collins CS, Sun D, Liu W, Zuo J, Zhou H. Reaction-condition-controlled formation of secondary-building-units in three cadmium metal – organic frameworks with an orthogonal tetrakis (tetrazolate) ligand. *J Mol Struct [Internet]. Elsevier B.V.*; 2008;890(1–3):163–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.04.038>
 15. Saha D, Maity T, Koner S. Alkaline earth metal-based metal–organic framework: hydrothermal synthesis, X-ray structure and heterogeneously catalyzed Claisen–Schmidt reaction. *Royal Society of Chemistry*; 2014;13006–17.
 16. Farias RF de. *Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades*. 9ª. Átomo E, editor. 2009. 420 p.
 17. Stock N, Biswas S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various. *Chem Rev*. 2012;112:933–69.
 18. James SL. Metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*. 2003;32(5):276–88.
 19. Hoskins BF, 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 Zn (CN) 2 and Cd (CN) 2 Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related . *J AM CHEM SOC*. 1990;112:1546–54.
 20. Yaghi OM, Li H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J AM CHEM SOC*. 1995;117:10401–2.
 21. Kondo, M; Yoshitomi, T; Seki, H. M; Kitagawa S. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: {[M2(4,4'-bpy)3(NO3)4.X H2O)n (M = Co, Ni, Zn). *AngewChem Int Ed Engl*. 1997;36(16):1725–7.
 22. Li, H; Eddaoudi, M; O’Keeffe, M; Yaghi OM. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly. *Nat Publ Gr*. 1999;402(November):276–9.
 23. Chui, S. S; Lo, S. M; Charmant, J. P. H; Orpen, A. G; Williams ID. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material. *REPORTS*. 1999;283(February):1148–51.
 24. Riou D, Barthelet K, Férey G, Marrot J. A Breathing Hybrid Organic ± Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic. *AngewChem Int Ed Engl*. 2002;(2):281–4.
 25. Serre C, Millange F, Thouvenot C, Nogue M, Loue D. Very Large Breathing Effect in

- the First Nanoporous Chromium (III) -Based Solids : MIL-53 or $\text{CrIII(OH)}_2\{\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\}_x\{\text{HO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}\}_y\cdot n\text{H}_2\text{O}$. *J AM CHEM SOC.* 2002;9(lii):13519–26.
26. Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, Vodak D, Wachter J, Keeffe MO, et al. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* (80-). 2002;295(January):32–4.
 27. Kundu T, Sahoo SC, Banerjee R. Alkali earth metal (Ca, Sr, Ba) based thermostable metal-organic frameworks (MOFs) for proton conduction. *Chem Commun.* 2012;48(41):4998–5000.
 28. Diamantis SA, Pournara AD, Hatzidimitriou AG, Manos MJ, Papaefstathiou GS, Lazarides T. Two new alkaline earth metal organic frameworks with the diamino derivative of biphenyl-4,4'- dicarboxylate as bridging ligand: Structures , fluorescence and quenching by gas phase aldehydes. *Polyhedron* [Internet]. Elsevier Ltd; 2018;153:173–80. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.07.010>
 29. Dong X, Hu X, Yao H, Zang S, Hou H. Alkaline Earth Metal (Mg, Sr, Ba) – Organic Frameworks Based on 2,2 ' ,6,6 ' -Tetracarboxybiphenyl for Proton Conduction. *Inorg Chem.* 2014;53:4–11.
 30. Banerjee D, Wang H, Deibert BJ, Li J. Alkaline Earth Metal-Based Metal – Organic Frameworks : Synthesis , Properties, and Applications. 2016;(iv):73–103.
 31. Papazoi E, Douvali A, Rapti S, Skliri E, Armatas GS, Papaefstathiou GS, et al. A microporous Mg 2+ MOF with cation exchange properties in a single-crystal-to-single-crystal fashion. *Inorg Chem Front.* 2017;4(3):530–6.
 32. Robin AY, Fromm KM. Coordination polymer networks with O- and N-donors : What they are , why and how they are made. *Coord Chem Rev.* 2006;250:2127–57.
 33. Guo X, Yang W, Wu X, Zhang Q, Lin L, Yu R, et al. *Dalton Transactions.* 2013;(Scheme 1):15106–12.
 34. Nimmermark A, Öhrström L, Reedijk J. Metal-ligand bond lengths and strengths: Are they correlated? A detailed CSD analysis. *Zeitschrift fur Krist.* 2013;288(7):311–7.
 35. Wang H, Wang Y, Yang G, Wang C, Wen G, Shi Q, et al. A series of intriguing metal – organic frameworks with. *CrystEngComm.* 2008;1583–94.
 36. Grigolo TA, De Campos SD, Manarin F, Botteselle G V., Brandão P, Amaral AA, et al. Catalytic properties of a cobalt metal-organic framework with a zwitterionic ligand synthesized: In situ. *Dalt Trans. Royal Society of Chemistry;* 2017;46(45):15698–703.
 37. Li, J-R; Kuppler, R. J; Zhou H-C. 2009 Metal – organic frameworks issue Selective

- gas adsorption and separation in metal – organic frameworks w. *Chem Soc Rev.* 2009;38(5):1477–504.
38. Campos EA De, Silva NJO, Shi F, Rocha J. Cobalt (II)–pyrazine–chloride coordination polymers: synthesis , reactivity and magnetic properties. *CrystEngComm* [Internet]. Royal Society of Chemistry; 2014;16:10439–44. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C4CE01413H>
 39. Allendorf, M.; Bauer, C. A; Bhakta, R.K; Houk RJT. Luminescent metal–organic frameworks w. *Chem Soc Rev.* 2009;38(5):1330–52.
 40. DANDAN, Randa Hilal; BRUNTON LL (Orgs.). *Manual de farmacologia e terapêutica de Goodman & Gilman.* 2ª Edição. 2015.
 41. Chedid G, Yassin A. Recent trends in covalent and metal organic frameworks for biomedical applications. *Nanomaterials.* 2018;8(11):1–27.
 42. Reis FCC. *Investigação química de complexos de coordenação dos antibióticos enrofloxacina e norfloxacina combinados ao íon Ru (III) e suas interações com biomolécula alvo.* USP; 2014.
 43. Bruijninx PCA, Sadler PJ. New trends for metal complexes with anticancer activity. *Curr Opin Chem Biol.* 2008;12:197–206.
 44. Rocha, D.P; Pinto, G. F; Ruggiero, R; Oliveira, C. A; Guerra W. COORDENAÇÃO DE METAIS A ANTIBIÓTICOS COMO UMA ESTRATÉGIA DE COMBATE À RESISTÊNCIA BACTERIANA. *Quim Nova.* 2011;34(1):111–8.
 45. Hernando-Amado S, Coque TM, Baquero F, Martínez JL. Defining and combating antibiotic resistance from One Health and Global Health perspectives. *Nat Microbiol* [Internet]. Springer US; 2019;4(9):1432–42. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41564-019-0503-9>
 46. Cohen SM. New approaches for medicinal applications of bioinorganic chemistry. *Curr Opin Chem Biol.* 2007;11(II):115–20.
 47. Makovec T. Cisplatin and beyond: Molecular mechanisms of action and drug resistance development in cancer chemotherapy. *Radiol Oncol.* 2019;53(2):148–58.
 48. Zhang CX, ã SJL. New metal complexes as potential therapeutics. 2003;481–9.
 49. Mueller GM, Schmit JP. Fungal biodiversity: What do we know? What can we predict? *Biodivers Conserv.* 2007;16(1):1–5.
 50. Guarro J. Taxonomía y biología de los hongos causantes de infección en humanos. *Enferm Infecc Microbiol Clin.* 2012;30(1):33–9.
 51. Martins N, Ferreira ICFR, Barros L, Silva S, Henriques M. Candidiasis: Predisposing

- Factors, Prevention, Diagnosis and Alternative Treatment. *Mycopathologia*. 2014;177(5–6):223–40.
52. Pfaller MA, Diekema DJ. Epidemiology of invasive candidiasis: A persistent public health problem. *Clin Microbiol Rev*. 2007;20(1):133–63.
 53. Brown AJP, Odds FC, Gow NAR. Infection-related gene expression in *Candida albicans*. *Curr Opin Microbiol*. 2007;10(4):307–13.
 54. Nobre M de O, Nascente P da S, Meireles MC, Ferreiro L. Drogas Antifúngicas Para Pequenos E Grandes Animais. *Ciência Rural*. 2002;32(1):175–84.
 55. Norma U, Consensual G. Padronização dos Testes de Sensibilidade a Antimicrobianos por Disco-difusão : Norma Aprovada – Oitava Edição. Vol. 23. 1-58 p.
 56. Meyer BN, Ferrigni NR, Putnam JE. Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. *Planta Med*. 1982;45(1):31–4.
 57. Silverstein, R.M. WFX. SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS. 2000. 67-135 p.
 58. Alves, M. E; Mascarenhas, Y. P; Vaz CMP. Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos. *Bol Pesqui E Desenvol EMBRAPA*. 2005;1–39.
 59. OLIVEIRA MJ. CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS POR DI-FRAÇÃO DE RAIOS X. Universidade de Brasília; 2011.
 60. Leong WL, Vittal JJ. One-Dimensional Coordination Polymers: Complexity and Diversity in Structures, Properties, and Applications. *Chem Rev*. 2011;111:688–764.
 61. Zhu, H-F; Zhang, Z-H; Sun, W-Y; Okamura, T; Ueyama N. Syntheses, Structures, and Properties of Two-Dimensional Alkaline Earth Metal Complexes with Flexible Tripodal Tricarboxylate Ligands. *Cryst Growth Des*. 2005;5:177–82.
 62. Cardoso MRS. SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE NOVOS PO-LÍMEROS DE COORDENAÇÃO E COMPOSTOS MOLECULARES DE FOS-FINATOS METÁLICOS. Universidade Federal de Santa Maria; 2007.
 63. Pavia, D.L.; Lampman, G.M; Kriz GSVJR. INTRODUCTION TO SPECTROSCOPY. 2009. 59 p.
 64. Ruiz-Martínez A, Alvarez S. Stereochemistry of compounds with coordination number ten. *Chem - A Eur J*. 2009;15(30):7470–80.
 65. Dantas Ramos AL, Tanase S, Rothenberg G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. *Quim Nova*. 2014;37(1):123–33.

66. Xiaoqiang Liang, Feng Zhang, Wei Feng, Xiaoqin Zou, Chengji Zhao, Hui Na, Cong Liu FS and GZ. From metal–organic framework (MOF) to MOF–polymer composite membrane: enhancement of low-humidity proton conductivity. *Chem Sci*. 2013;4:983–92.
67. Bauer CA, Timofeeva T V, Settersten TB, Patterson BD, Liu VH, Simmons BA, et al. Influence of Connectivity and Porosity on Ligand-Based Luminescence in Zinc Metal - Organic Frameworks. *J AM CHEM SOC*. 2007;129(3):7136–44.
68. Knight RD. FÍSICA: UMA ABORDAGEM ESTRATÉGICA. 2009. 750-751 p.
69. Sudha LK, Roy S, Rao KU. Evaluation of Activation Energy (E_a) Profiles of Nanostructured Alumina Polycarbonate Composite Insulation Materials. *Int J Mater*. 2014;2(1):96–100.
70. Thomas KJ, Charles III. Revised model of calcium and magnesium binding to the bacterial cell wall. *Biometals*. 2014;27:1361–70.
71. Xie Y, Yang L. Calcium and Magnesium Ions Are Membrane-Active against Stationary-Phase *Staphylococcus aureus* with High Specificity. *Nat Publ Gr [Internet]*. Nature Publishing Group; 2016;(January):1–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/srep20628>
72. NCCLS. Método de Referência para Testes de Diluição em Caldo para Determinação da Sensibilidade de Leveduras à Terapia Antifúngica: Norma Aprovada – Segunda Edição. Vol. 22, NCCLS Documento M27-A2. 2012.
73. Rojas S, Devic T, Horcajada P. Metal organic frameworks based on bioactive components. *J Mater Chem B*. 2017;5(14):2560–73.
74. Hirota BCK, Paula CDS, Miguel OG, Miguel MD. AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE IN VITRO: APLICABILIDADE DO ENSAIO DE LETALIDADE FRENTE À *Artemia salina*. *Visão Acadêmica*. 2012;13(2):42–8.

8. APENDICE

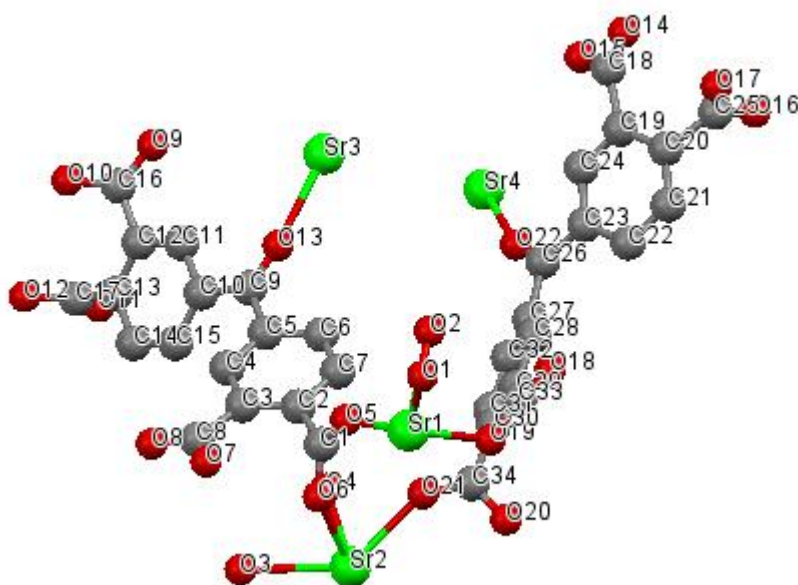


Figura 75: Classificação dos átomos e íons para o polímero de coordenação de estrôncio. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização.

Tabela 14: Distâncias e ângulos para as ligações do produto com Sr²⁺.

Distância			Ângulo			
Átomo	Átomo	Distância (Å)	Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo
Sr1	O1	2.641(3)	O1	Sr1	O2	80.3(1)
Sr1	O2	2.598(3)	O1	Sr1	O5	135.0(1)
Sr1	O5	2.492(3)	O1	Sr1	O19	118.2(1)
Sr1	O19	2.503(3)	O1	Sr1	O1	146.4(1)
Sr1	O1	2.665(3)	O1	Sr1	O19	70.98(9)
Sr1	O19	2.542(3)	O1	Sr1	O20	71.27(9)
Sr1	O20	2.529(3)	O1	Sr1	O20	82.27(9)
Sr1	O20	2.568(3)	O2	Sr1	O5	74.9(1)
Sr2	O3	2.642(3)	O2	Sr1	O19	72.8(1)
Sr2	O4	2.601(3)	O2	Sr1	O1	131.4(1)
Sr2	O6	2.535(3)	O2	Sr1	O19	146.9(1)
Sr2	O21	2.490(3)	O2	Sr1	O20	84.67(9)
Sr2	O3	2.665(3)	O2	Sr1	O20	125.28(9)
Sr2	O6	2.570(3)	O5	Sr1	O19	89.40(9)
Sr2	O7	2.501(3)	O5	Sr1	O1	73.2(1)
Sr2	O7	2.540(3)	O5	Sr1	O19	114.76(9)

Sr3	O13	2.549(3)	O5	Sr1	O20	69.59(9)
Sr3	O9	2.590(3)	O5	Sr1	O20	142.46(9)
Sr3	O11	2.789(3)	O19	Sr1	O1	71.15(9)
Sr3	O12	2.647(2)	O19	Sr1	O19	135.59(9)
Sr3	O14	2.572(2)	O19	Sr1	O20	152.71(9)
Sr3	O14	2.674(3)	O19	Sr1	O20	70.99(8)
Sr3	O15	2.659(3)	O1	Sr1	O19	80.64(9)
Sr3	O16	2.760(3)	O1	Sr1	O20	116.31(9)
Sr3	O17	2.607(3)	O1	Sr1	O20	70.27(9)
Sr4	O22	2.551(3)	O19	Sr1	O20	71.01(8)
Sr4	O9	2.653(3)	O19	Sr1	O20	67.46(8)
Sr4	O10	2.567(2)	O20	Sr1	O20	136.10(8)
Sr4	O10	2.679(3)	O3	Sr2	O4	80.3(1)
Sr4	O11	2.762(3)	O3	Sr2	O6	71.30(9)
Sr4	O12	2.604(3)	O3	Sr2	O21	135.1(1)
Sr4	O15	2.588(3)	O3	Sr2	O3	146.4(1)
Sr4	O16	2.793(3)	O3	Sr2	O6	82.11(9)
Sr4	O17	2.648(2)	O3	Sr2	O7	118.2(1)
O1	H1A	0.83(4)	O3	Sr2	O7	71.0(1)
O1	H1B	0.83(3)	O4	Sr2	O6	84.64(9)
O1	Sr1	2.665(3)	O4	Sr2	O21	75.1(1)
O2	H2A	0.83(4)	O4	Sr2	O3	131.4(1)
O2	H2B	0.84(3)	O4	Sr2	O6	125.3(1)
O3	H3A	0.83(3)	O4	Sr2	O7	72.8(1)
O3	H3B	0.83(3)	O4	Sr2	O7	146.9(1)
O3	Sr2	2.665(3)	O6	Sr2	O21	69.49(9)
O4	H4A	0.83(3)	O6	Sr2	O3	116.34(9)
O4	H4B	0.83(5)	O6	Sr2	O6	136.02(8)
O5	C1	1.245(5)	O6	Sr2	O7	152.75(9)
O6	C1	1.264(5)	O6	Sr2	O7	71.00(9)
O6	Sr2	2.570(3)	O21	Sr2	O3	73.1(1)
O7	C8	1.278(5)	O21	Sr2	O6	142.55(9)
O7	Sr2	2.501(3)	O21	Sr2	O7	89.6(1)
O7	Sr2	2.540(3)	O21	Sr2	O7	114.5(1)
O8	C8	1.248(5)	O3	Sr2	O6	70.38(9)
O9	C16	1.265(5)	O3	Sr2	O7	71.2(1)
O9	Sr3	2.590(3)	O3	Sr2	O7	80.7(1)
O9	Sr4	2.653(3)	O6	Sr2	O7	71.02(9)
O10	C16	1.270(5)	O6	Sr2	O7	67.42(9)
O10	Sr4	2.567(2)	O7	Sr2	O7	135.6(1)
O10	Sr4	2.679(3)	O13	Sr3	O9	143.29(9)
O11	C17	1.255(5)	O13	Sr3	O11	105.51(9)
O11	Sr3	2.789(3)	O13	Sr3	O12	86.04(9)
O11	Sr4	2.762(3)	O13	Sr3	O14	83.04(9)
O12	C17	1.255(5)	O13	Sr3	O14	120.53(9)
O12	Sr3	2.647(2)	O13	Sr3	O15	132.80(9)
O12	Sr4	2.604(3)	O13	Sr3	O16	69.03(9)
O13	C9	1.220(5)	O13	Sr3	O17	69.64(9)
O14	C18	1.264(4)	O9	Sr3	O11	64.41(8)
O14	Sr3	2.572(2)	O9	Sr3	O12	106.33(8)
O14	Sr3	2.674(3)	O9	Sr3	O14	80.22(8)

O15	C18	1.262(4)	O9	Sr3	O14	83.70(8)
O15	Sr3	2.659(3)	O9	Sr3	O15	83.75(8)
O15	Sr4	2.588(3)	O9	Sr3	O16	147.67(9)
O16	C25	1.254(5)	O9	Sr3	O17	74.16(8)
O16	Sr3	2.760(3)	O11	Sr3	O12	48.09(8)
O16	Sr4	2.793(3)	O11	Sr3	O14	131.36(9)
O17	C25	1.258(5)	O11	Sr3	O14	132.26(8)
O17	Sr3	2.607(3)	O11	Sr3	O15	90.72(8)
O17	Sr4	2.648(2)	O11	Sr3	O16	115.05(9)
O18	C33	1.244(5)	O11	Sr3	O17	67.17(8)
O19	C33	1.272(5)	O12	Sr3	O14	168.19(8)
O19	Sr1	2.542(3)	O12	Sr3	O14	119.75(8)
O20	C34	1.279(5)	O12	Sr3	O15	72.42(8)
O20	Sr1	2.529(3)	O12	Sr3	O16	67.07(8)
O20	Sr1	2.568(3)	O12	Sr3	O17	100.05(8)
O21	C34	1.241(5)	O14	Sr3	O14	70.17(8)
O22	C26	1.221(5)	O14	Sr3	O15	118.61(8)
C1	C2	1.516(6)	O14	Sr3	O16	112.68(9)
C2	C3	1.397(5)	O14	Sr3	O17	71.91(8)
C2	C7	1.402(6)	O14	Sr3	O15	49.30(8)
C3	C4	1.402(5)	O14	Sr3	O16	74.13(8)
C3	C8	1.498(5)	O14	Sr3	O17	138.64(8)
C4	H4	0.949	O15	Sr3	O16	63.97(8)
C4	C5	1.381(6)	O15	Sr3	O17	153.75(8)
C5	C6	1.399(6)	O16	Sr3	O17	137.34(9)
C5	C9	1.500(5)	O22	Sr4	O9	132.80(9)
C6	H6	0.950	O22	Sr4	O10	83.17(9)
C6	C7	1.391(6)	O22	Sr4	O10	120.63(9)
C7	H7	0.950	O22	Sr4	O11	68.99(9)
C9	C10	1.488(6)	O22	Sr4	O12	69.68(9)
C10	C11	1.400(5)	O22	Sr4	O15	143.49(9)
C10	C15	1.395(6)	O22	Sr4	O16	105.39(9)
C11	H11	0.949	O22	Sr4	O17	85.81(9)
C11	C12	1.385(6)	O9	Sr4	O10	118.68(8)
C12	C13	1.413(6)	O9	Sr4	O10	49.48(8)
C12	C16	1.499(6)	O9	Sr4	O11	64.02(8)
C13	C14	1.398(5)	O9	Sr4	O12	153.63(8)
C13	C17	1.513(6)	O9	Sr4	O15	83.54(8)
C14	H14	0.949	O9	Sr4	O16	90.62(8)
C14	C15	1.386(6)	O9	Sr4	O17	72.46(8)
C15	H15	0.949	O10	Sr4	O10	70.05(8)
C18	C19	1.502(5)	O10	Sr4	O11	112.72(8)
C19	C20	1.407(6)	O10	Sr4	O12	71.93(8)
C19	C24	1.381(6)	O10	Sr4	O15	80.35(8)
C20	C21	1.392(5)	O10	Sr4	O16	131.37(8)
C20	C25	1.518(6)	O10	Sr4	O17	168.08(8)
C21	H21	0.949	O10	Sr4	O11	74.28(8)
C21	C22	1.390(6)	O10	Sr4	O12	138.51(8)
C22	H22	0.948	O10	Sr4	O15	83.55(8)
C22	C23	1.398(6)	O10	Sr4	O16	132.29(8)
C23	C24	1.403(5)	O10	Sr4	O17	119.97(8)

C23	C26	1.475(6)	O11	Sr4	O12	137.35(9)
C24	H24	0.951	O11	Sr4	O15	147.51(9)
C26	C27	1.499(5)	O11	Sr4	O16	115.00(9)
C27	C28	1.390(6)	O11	Sr4	O17	67.03(8)
C27	C32	1.394(6)	O12	Sr4	O15	74.28(8)
C28	H28	0.951	O12	Sr4	O16	67.15(8)
C28	C29	1.394(5)	O12	Sr4	O17	99.96(8)
C29	C30	1.399(6)	O15	Sr4	O16	64.38(8)
C29	C33	1.511(6)	O15	Sr4	O17	106.27(8)
C30	C31	1.402(6)	O16	Sr4	O17	48.07(8)
C30	C34	1.511(6)	Sr1	O1	H1A	125(3)
C31	H31	0.950	Sr1	O1	H1B	104(3)
C31	C32	1.385(5)	Sr1	O1	Sr1	92.0(1)
C32	H32	0.949	H1A	O1	H1B	111(5)
Sr1	O1	2.641(3)	H1A	O1	Sr1	93(3)
Sr1	O20	2.529(3)	H1B	O1	Sr1	134(3)
Sr1	O19	2.503(3)	Sr1	O2	H2A	121(3)
Sr1	O20	2.568(3)	Sr1	O2	H2B	110(3)
Sr2	O7	2.501(3)	H2A	O2	H2B	109(5)
Sr3	O14	2.674(3)	Sr2	O3	H3A	129(3)
Sr3	O14	2.572(2)	Sr2	O3	H3B	97(3)
Sr4	O10	2.679(3)	Sr2	O3	Sr2	92.0(1)
Sr4	O10	2.567(2)	H3A	O3	H3B	114(4)
			H3A	O3	Sr2	90(3)
			H3B	O3	Sr2	138(3)
			Sr2	O4	H4A	114(3)
			Sr2	O4	H4B	124(4)
			H4A	O4	H4B	103(5)
			Sr1	O5	C1	145.6(3)
			Sr2	O6	C1	135.1(2)
			Sr2	O6	Sr2	96.84(9)
			C1	O6	Sr2	124.6(2)
			C8	O7	Sr2	126.4(3)
			C8	O7	Sr2	131.7(3)
			Sr2	O7	Sr2	98.5(1)
			C16	O9	Sr3	139.1(2)
			C16	O9	Sr4	94.0(2)
			Sr3	O9	Sr4	101.11(9)
			C16	O10	Sr4	153.2(2)
			C16	O10	Sr4	92.7(2)
			Sr4	O10	Sr4	109.95(9)
			C17	O11	Sr3	90.4(2)
			C17	O11	Sr4	169.8(3)
			Sr3	O11	Sr4	93.68(9)
			C17	O12	Sr3	97.2(2)
			C17	O12	Sr4	128.2(2)
			Sr3	O12	Sr4	100.90(9)
			Sr3	O13	C9	163.2(3)
			C18	O14	Sr3	152.8(2)
			C18	O14	Sr3	93.0(2)
			Sr3	O14	Sr3	109.83(9)

C18	O15	Sr3	93.7(2)
C18	O15	Sr4	139.6(2)
Sr3	O15	Sr4	101.01(9)
C25	O16	Sr3	169.9(3)
C25	O16	Sr4	90.5(2)
Sr3	O16	Sr4	93.63(9)
C25	O17	Sr3	127.9(2)
C25	O17	Sr4	97.2(2)
Sr3	O17	Sr4	100.80(9)
Sr1	O19	C33	126.3(2)
Sr1	O19	Sr1	98.4(1)
C33	O19	Sr1	131.7(3)
C34	O20	Sr1	135.2(2)
C34	O20	Sr1	124.3(2)
Sr1	O20	Sr1	97.03(8)
Sr2	O21	C34	146.6(3)
Sr4	O22	C26	162.5(3)
O5	C1	O6	124.9(4)
O5	C1	C2	115.1(4)
O6	C1	C2	119.9(4)
C1	C2	C3	124.6(4)
C1	C2	C7	115.6(4)
C3	C2	C7	119.8(4)
C2	C3	C4	118.3(3)
C2	C3	C8	124.3(3)
C4	C3	C8	117.2(3)
C3	C4	H4	118.9
C3	C4	C5	122.2(4)
H4	C4	C5	118.9
C4	C5	C6	119.1(4)
C4	C5	C9	123.8(4)
C6	C5	C9	116.8(4)
C5	C6	H6	120.2
C5	C6	C7	119.7(4)
H6	C6	C7	120.2
C2	C7	C6	120.8(4)
C2	C7	H7	119.6
C6	C7	H7	119.6
O7	C8	O8	123.3(4)
O7	C8	C3	118.2(3)
O8	C8	C3	118.5(3)
O13	C9	C5	117.6(3)
O13	C9	C10	119.8(3)
C5	C9	C10	122.7(3)
C9	C10	C11	116.1(3)
C9	C10	C15	125.1(3)
C11	C10	C15	118.7(4)
C10	C11	H11	118.9
C10	C11	C12	122.1(4)
H11	C11	C12	119.1
C11	C12	C13	118.7(4)

C11	C12	C16	116.6(4)
C13	C12	C16	124.6(4)
C12	C13	C14	119.0(4)
C12	C13	C17	123.2(3)
C14	C13	C17	117.5(3)
C13	C14	H14	119.3
C13	C14	C15	121.4(4)
H14	C14	C15	119.3
C10	C15	C14	119.9(4)
C10	C15	H15	120.1
C14	C15	H15	120.1
O9	C16	O10	123.4(4)
O9	C16	C12	118.1(3)
O10	C16	C12	118.4(3)
O11	C17	O12	124.2(4)
O11	C17	C13	115.9(3)
O12	C17	C13	119.8(3)
O14	C18	O15	123.4(3)
O14	C18	C19	118.9(3)
O15	C18	C19	117.6(3)
C18	C19	C20	124.6(3)
C18	C19	C24	116.6(3)
C20	C19	C24	118.7(4)
C19	C20	C21	119.3(4)
C19	C20	C25	122.8(4)
C21	C20	C25	117.6(4)
C20	C21	H21	119.3
C20	C21	C22	121.2(4)
H21	C21	C22	119.5
C21	C22	H22	120.0
C21	C22	C23	120.0(4)
H22	C22	C23	120.0
C22	C23	C24	118.0(4)
C22	C23	C26	125.2(4)
C24	C23	C26	116.8(3)
C19	C24	C23	122.5(4)
C19	C24	H24	118.6
C23	C24	H24	118.8
O16	C25	O17	124.2(4)
O16	C25	C20	115.9(4)
O17	C25	C20	119.9(4)
O22	C26	C23	120.1(3)
O22	C26	C27	116.4(3)
C23	C26	C27	123.5(3)
C26	C27	C28	123.3(4)
C26	C27	C32	117.9(4)
C28	C27	C32	118.6(4)
C27	C28	H28	119.1
C27	C28	C29	121.9(4)
H28	C28	C29	119.0
C28	C29	C30	119.0(4)

C28	C29	C33	117.3(4)
C30	C29	C33	123.6(4)
C29	C30	C31	119.3(4)
C29	C30	C34	125.2(4)
C31	C30	C34	115.5(4)
C30	C31	H31	119.5
C30	C31	C32	120.8(4)
H31	C31	C32	119.7
C27	C32	C31	120.4(4)
C27	C32	H32	119.9
C31	C32	H32	119.7
O18	C33	O19	124.0(4)
O18	C33	C29	117.9(4)
O19	C33	C29	118.1(4)
O20	C34	O21	123.9(4)
O20	C34	C30	119.4(4)
O21	C34	C30	116.5(4)
O19	Sr1	O20	67.46(8)
O19	Sr1	O1	70.98(9)
O19	Sr1	O20	71.01(8)
O20	Sr1	O1	82.27(9)
O20	Sr1	O20	136.10(8)
O1	Sr1	O20	71.27(9)
O1	Sr1	O19	71.15(9)
O1	Sr1	O20	70.27(9)
O19	Sr1	O20	70.99(8)
O3	Sr2	O6	70.38(9)
O3	Sr2	O7	80.7(1)
O3	Sr2	O7	71.2(1)
O6	Sr2	O7	67.42(9)
O6	Sr2	O7	71.02(9)
O7	Sr2	O7	135.6(1)
O11	Sr3	O12	48.09(8)
O14	Sr3	O17	71.91(8)
O9	Sr3	O14	83.70(8)
O9	Sr3	O14	80.22(8)
O14	Sr3	O14	70.17(8)
O14	Sr3	O15	49.30(8)
O10	Sr4	O12	71.93(8)
O16	Sr4	O17	48.07(8)
O9	Sr4	O10	49.48(8)
O15	Sr4	O10	83.55(8)
O15	Sr4	O10	80.35(8)
O10	Sr4	O10	70.05(8)
Sr1	O1	Sr1	92.0(1)
Sr2	O7	Sr2	98.5(1)
Sr3	O9	Sr4	101.11(9)
Sr4	O10	Sr4	109.95(9)
Sr4	O10	Sr4	109.95(9)
Sr3	O11	Sr4	93.68(9)
Sr3	O14	Sr3	109.83(9)

Sr3	O14	Sr3	109.83(9)
Sr3	O17	Sr4	100.80(9)
Sr1	O19	Sr1	98.4(1)
Sr1	O20	Sr1	97.03(8)
Sr1	O20	Sr1	97.03(8)
Atom1	Atom2	Atom3	Angle
O1	Sr1	O2	80.3(1)
O1	Sr1	O5	135.0(1)
O1	Sr1	O19	118.2(1)
O1	Sr1	O1	146.4(1)
O1	Sr1	O19	70.98(9)
O1	Sr1	O20	71.27(9)
O1	Sr1	O20	82.27(9)
O2	Sr1	O5	74.9(1)
O2	Sr1	O19	72.8(1)
O2	Sr1	O1	131.4(1)
O2	Sr1	O19	146.9(1)
O2	Sr1	O20	84.67(9)
O2	Sr1	O20	125.28(9)
O5	Sr1	O19	89.40(9)
O5	Sr1	O1	73.2(1)
O5	Sr1	O19	114.76(9)
O5	Sr1	O20	69.59(9)
O5	Sr1	O20	142.46(9)
O19	Sr1	O1	71.15(9)
O19	Sr1	O19	135.59(9)
O19	Sr1	O20	152.71(9)
O19	Sr1	O20	70.99(8)
O1	Sr1	O19	80.64(9)
O1	Sr1	O20	116.31(9)
O1	Sr1	O20	70.27(9)
O19	Sr1	O20	71.01(8)
O19	Sr1	O20	67.46(8)
O20	Sr1	O20	136.10(8)
O3	Sr2	O4	80.3(1)
O3	Sr2	O6	71.30(9)
O3	Sr2	O21	135.1(1)
O3	Sr2	O3	146.4(1)
O3	Sr2	O6	82.11(9)
O3	Sr2	O7	118.2(1)
O3	Sr2	O7	71.0(1)
O4	Sr2	O6	84.64(9)
O4	Sr2	O21	75.1(1)
O4	Sr2	O3	131.4(1)
O4	Sr2	O6	125.3(1)
O4	Sr2	O7	72.8(1)
O4	Sr2	O7	146.9(1)
O6	Sr2	O21	69.49(9)
O6	Sr2	O3	116.34(9)
O6	Sr2	O6	136.02(8)
O6	Sr2	O7	152.75(9)

O6	Sr2	O7	71.00(9)
O21	Sr2	O3	73.1(1)
O21	Sr2	O6	142.55(9)
O21	Sr2	O7	89.6(1)
O21	Sr2	O7	114.5(1)
O3	Sr2	O6	70.38(9)
O3	Sr2	O7	71.2(1)
O3	Sr2	O7	80.7(1)
O6	Sr2	O7	71.02(9)
O6	Sr2	O7	67.42(9)
O7	Sr2	O7	135.6(1)
O13	Sr3	O9	143.29(9)
O13	Sr3	O11	105.51(9)
O13	Sr3	O12	86.04(9)
O13	Sr3	O14	83.04(9)
O13	Sr3	O14	120.53(9)
O13	Sr3	O15	132.80(9)
O13	Sr3	O16	69.03(9)
O13	Sr3	O17	69.64(9)
O9	Sr3	O11	64.41(8)
O9	Sr3	O12	106.33(8)
O9	Sr3	O14	80.22(8)
O9	Sr3	O14	83.70(8)
O9	Sr3	O15	83.75(8)
O9	Sr3	O16	147.67(9)
O9	Sr3	O17	74.16(8)
O11	Sr3	O12	48.09(8)
O11	Sr3	O14	131.36(9)
O11	Sr3	O14	132.26(8)
O11	Sr3	O15	90.72(8)
O11	Sr3	O16	115.05(9)
O11	Sr3	O17	67.17(8)
O12	Sr3	O14	168.19(8)
O12	Sr3	O14	119.75(8)
O12	Sr3	O15	72.42(8)
O12	Sr3	O16	67.07(8)
O12	Sr3	O17	100.05(8)
O14	Sr3	O14	70.17(8)
O14	Sr3	O15	118.61(8)
O14	Sr3	O16	112.68(9)
O14	Sr3	O17	71.91(8)
O14	Sr3	O15	49.30(8)
O14	Sr3	O16	74.13(8)
O14	Sr3	O17	138.64(8)
O15	Sr3	O16	63.97(8)
O15	Sr3	O17	153.75(8)
O16	Sr3	O17	137.34(9)
O22	Sr4	O9	132.80(9)
O22	Sr4	O10	83.17(9)
O22	Sr4	O10	120.63(9)
O22	Sr4	O11	68.99(9)

O22	Sr4	O12	69.68(9)
O22	Sr4	O15	143.49(9)
O22	Sr4	O16	105.39(9)
O22	Sr4	O17	85.81(9)
O9	Sr4	O10	118.68(8)
O9	Sr4	O10	49.48(8)
O9	Sr4	O11	64.02(8)
O9	Sr4	O12	153.63(8)
O9	Sr4	O15	83.54(8)
O9	Sr4	O16	90.62(8)
O9	Sr4	O17	72.46(8)
O10	Sr4	O10	70.05(8)
O10	Sr4	O11	112.72(8)
O10	Sr4	O12	71.93(8)
O10	Sr4	O15	80.35(8)
O10	Sr4	O16	131.37(8)
O10	Sr4	O17	168.08(8)
O10	Sr4	O11	74.28(8)
O10	Sr4	O12	138.51(8)
O10	Sr4	O15	83.55(8)
O10	Sr4	O16	132.29(8)
O10	Sr4	O17	119.97(8)
O11	Sr4	O12	137.35(9)
O11	Sr4	O15	147.51(9)
O11	Sr4	O16	115.00(9)
O11	Sr4	O17	67.03(8)
O12	Sr4	O15	74.28(8)
O12	Sr4	O16	67.15(8)
O12	Sr4	O17	99.96(8)
O15	Sr4	O16	64.38(8)
O15	Sr4	O17	106.27(8)
O16	Sr4	O17	48.07(8)
Sr1	O1	H1A	125(3)
Sr1	O1	H1B	104(3)
Sr1	O1	Sr1	92.0(1)
H1A	O1	H1B	111(5)
H1A	O1	Sr1	93(3)
H1B	O1	Sr1	134(3)
Sr1	O2	H2A	121(3)
Sr1	O2	H2B	110(3)
H2A	O2	H2B	109(5)
Sr2	O3	H3A	129(3)
Sr2	O3	H3B	97(3)
Sr2	O3	Sr2	92.0(1)
H3A	O3	H3B	114(4)
H3A	O3	Sr2	90(3)
H3B	O3	Sr2	138(3)
Sr2	O4	H4A	114(3)
Sr2	O4	H4B	124(4)
H4A	O4	H4B	103(5)
Sr1	O5	C1	145.6(3)

Sr2	O6	C1	135.1(2)
Sr2	O6	Sr2	96.84(9)
C1	O6	Sr2	124.6(2)
C8	O7	Sr2	126.4(3)
C8	O7	Sr2	131.7(3)
Sr2	O7	Sr2	98.5(1)
C16	O9	Sr3	139.1(2)
C16	O9	Sr4	94.0(2)
Sr3	O9	Sr4	101.11(9)
C16	O10	Sr4	153.2(2)
C16	O10	Sr4	92.7(2)
Sr4	O10	Sr4	109.95(9)
C17	O11	Sr3	90.4(2)
C17	O11	Sr4	169.8(3)
Sr3	O11	Sr4	93.68(9)
C17	O12	Sr3	97.2(2)
C17	O12	Sr4	128.2(2)
Sr3	O12	Sr4	100.90(9)
Sr3	O13	C9	163.2(3)
C18	O14	Sr3	152.8(2)
C18	O14	Sr3	93.0(2)
Sr3	O14	Sr3	109.83(9)
C18	O15	Sr3	93.7(2)
C18	O15	Sr4	139.6(2)
Sr3	O15	Sr4	101.01(9)
C25	O16	Sr3	169.9(3)
C25	O16	Sr4	90.5(2)
Sr3	O16	Sr4	93.63(9)
C25	O17	Sr3	127.9(2)
C25	O17	Sr4	97.2(2)
Sr3	O17	Sr4	100.80(9)
Sr1	O19	C33	126.3(2)
Sr1	O19	Sr1	98.4(1)
C33	O19	Sr1	131.7(3)
C34	O20	Sr1	135.2(2)
C34	O20	Sr1	124.3(2)
Sr1	O20	Sr1	97.03(8)

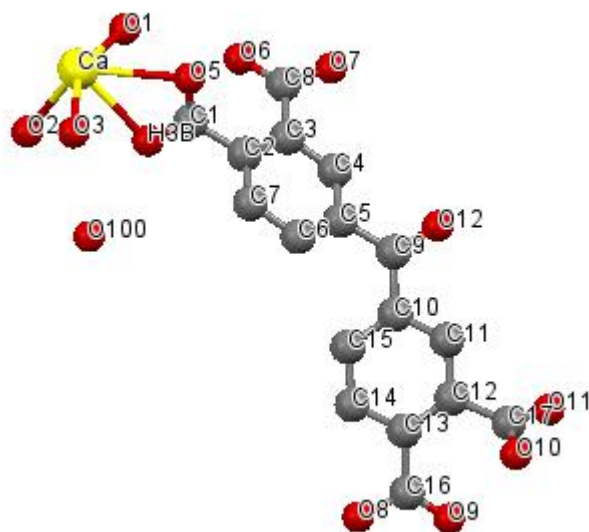


Figura 76: Classificação dos átomos e íons para o polímero de coordenação de estrôncio. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização.

Tabela 15: Distâncias e ângulos para as ligações do produto polímero de coordenação de cálcio.

Distância			Ângulo			
Átomo	Átomo	Distância (Å)	Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo
Ca	O1	2.378(2)	O1	Ca	O2	91.68(6)
Ca	O2	2.380(2)	O1	Ca	O3	151.94(6)
Ca	O3	2.356(2)	O1	Ca	H3B	73.76(5)
Ca	H3B	2.512(1)	O1	Ca	O5	73.76(5)
Ca	O5	2.704(1)	O1	Ca	O5	83.42(5)
Ca	O5	2.349(1)	O1	Ca	O10	124.60(5)
Ca	O10	2.499(1)	O1	Ca	O11	72.07(5)
Ca	O11	2.476(1)	O2	Ca	O3	90.55(7)
O1	H1A	0.87(3)	O2	Ca	H3B	74.25(5)
O1	H1B	0.95(4)	O2	Ca	O5	123.81(5)
O2	H2A	0.81(4)	O2	Ca	O5	163.64(6)
O2	H2B	0.88(5)	O2	Ca	O10	80.47(5)
O3	H3A	0.84(4)	O2	Ca	O11	81.82(5)
O3	Q13	0.94(4)	O3	Ca	H3B	79.98(6)
H3B	C1	1.258(2)	O3	Ca	O5	81.82(6)
O5	C1	1.245(2)	O3	Ca	O5	101.12(6)
O5	Ca	2.349(1)	O3	Ca	O10	83.34(6)
O6	C8	1.225(2)	O3	Ca	O11	135.87(6)
O7	C8	1.295(3)	H3B	Ca	O5	49.57(4)
O8	C16	1.321(2)	H3B	Ca	O5	118.81(5)
O9	C16	1.211(2)	H3B	Ca	O10	149.39(4)
O10	C17	1.236(2)	H3B	Ca	O11	137.23(5)
O10	Ca	2.499(1)	O5	Ca	O5	69.80(5)
O11	C17	1.282(2)	O5	Ca	O10	151.46(4)
O11	Ca	2.476(1)	O5	Ca	O11	137.49(4)
O12	C9	1.233(2)	O5	Ca	O10	89.45(5)
C1	C2	1.511(2)	O5	Ca	O11	81.82(5)

C2	C3	1.402(2)	O10	Ca	O11	52.55(4)
C2	C7	1.392(3)	Ca	O1	H1A	114(2)
C3	C4	1.393(2)	Ca	O1	H1B	119(2)
C3	C8	1.498(3)	H1A	O1	H1B	107(3)
C4	H4	0.930	Ca	O2	H2A	122(2)
C4	C5	1.394(3)	Ca	O2	H2B	119(3)
C5	C6	1.400(3)	H2A	O2	H2B	103(4)
C5	C9	1.491(2)	Ca	O3	H3A	122(3)
C6	H6	0.930	Ca	O3	Q13	132(3)
C6	C7	1.393(2)	H3A	O3	Q13	106(4)
C7	H7	0.930	Ca	H3B	C1	98.4(1)
C9	C10	1.489(2)	Ca	O5	C1	89.6(1)
C10	C11	1.399(2)	Ca	O5	Ca	110.20(5)
C10	C15	1.392(2)	C1	O5	Ca	158.4(1)
C11	H11	0.930	C17	O10	Ca	92.4(1)
C11	C12	1.391(2)	C17	O11	Ca	92.3(1)
C12	C13	1.402(2)	H3B	C1	O5	122.4(2)
C12	C17	1.511(2)	H3B	C1	C2	116.8(2)
C13	C14	1.397(2)	O5	C1	C2	120.7(2)
C13	C16	1.499(2)	C1	C2	C3	122.9(1)
C14	H14	0.931	C1	C2	C7	117.6(1)
C14	C15	1.387(2)	C3	C2	C7	119.5(1)
C15	H15	0.929	C2	C3	C4	119.6(1)
Ca	O5	2.704(1)	C2	C3	C8	121.7(1)
O100	H10A	0.85(3)	C4	C3	C8	118.7(1)
O100	H10B	0.87(3)	C3	C4	H4	119.6
			C3	C4	C5	120.8(2)
			H4	C4	C5	119.6
			C4	C5	C6	119.6(1)
			C4	C5	C9	117.1(1)
			C6	C5	C9	123.2(1)
			C5	C6	H6	120.2
			C5	C6	C7	119.6(2)
			H6	C6	C7	120.2
			C2	C7	C6	120.9(2)
			C2	C7	H7	119.6
			C6	C7	H7	119.5
			O6	C8	O7	124.1(2)
			O6	C8	C3	122.3(2)
			O7	C8	C3	113.7(2)
			O12	C9	C5	119.6(1)
			O12	C9	C10	119.0(1)
			C5	C9	C10	121.4(1)
			C9	C10	C11	117.8(1)
			C9	C10	C15	122.4(1)
			C11	C10	C15	119.7(1)
			C10	C11	H11	119.6
			C10	C11	C12	120.9(1)
			H11	C11	C12	119.5
			C11	C12	C13	118.9(1)
			C11	C12	C17	117.8(1)

C13	C12	C17	123.3(1)
C12	C13	C14	120.2(1)
C12	C13	C16	121.7(1)
C14	C13	C16	117.9(1)
C13	C14	H14	119.8
C13	C14	C15	120.4(1)
H14	C14	C15	119.8
C10	C15	C14	119.9(1)
C10	C15	H15	120.0
C14	C15	H15	120.1
O8	C16	O9	123.0(1)
O8	C16	C13	112.1(1)
O9	C16	C13	124.8(1)
O10	C17	O11	122.0(1)
O10	C17	C12	120.8(1)
O11	C17	C12	117.2(1)
O10	Ca	O11	52.55(4)
O5	Ca	O5	69.80(5)
Ca	O5	Ca	110.20(5)
H10A	O100	H10B	105(3)

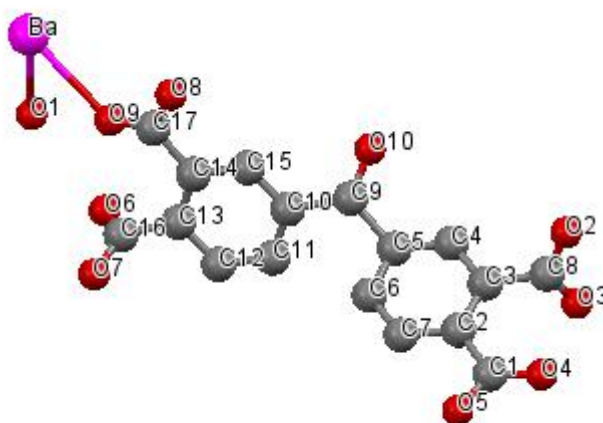


Figura 77: Classificação dos átomos e íons para o polímero de coordenação de bário. Os átomos de hidrogênio foram suprimidos para melhor visualização.

Tabela 16: Distâncias e ângulos para as ligações do produto polímero de coordenação de bário.

Distância			Ângulo			
Átomo	Átomo	Distância (Å)	Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo
Ba	O1	2.834(5)	O1	Ba	O9	61.6(1)
O2	C8	2.834(5)	O1	Ba	O1	101.3(1)
C8	O2	2.813(4)	O1	Ba	O2	132.8(1)
O2	Ba	2.813(4)	O1	Ba	O2	61.8(1)
Ba	O2	2.844(5)	O1	Ba	O3	127.6(1)
O3	C8	2.844(5)	O1	Ba	O3	104.4(1)
C8	O3	2.842(5)	O1	Ba	O4	138.3(1)
O3	Ba	2.842(5)	O1	Ba	O4	64.1(1)
Ba	O3	3.084(5)	O1	Ba	O7	67.3(1)

O3	Ba	3.084(5)	O9	Ba	O1	67.3(1)
Ba	O3	2.778(4)	O9	Ba	O2	71.7(1)
O4	C1	2.778(4)	O9	Ba	O2	68.3(1)
C1	O4	2.870(6)	O9	Ba	O3	157.2(2)
O4	Ba	2.870(6)	O9	Ba	O3	94.2(1)
Ba	O4	2.886(4)	O9	Ba	O4	129.5(1)
O4	Ba	2.886(4)	O9	Ba	O4	124.0(1)
Ba	O4	2.831(4)	O9	Ba	O7	100.3(1)
O5	C1	2.831(4)	O1	Ba	O2	64.8(1)
C1	O5	2.811(5)	O1	Ba	O2	135.2(1)
O6	C16	2.811(5)	O1	Ba	O3	123.0(1)
C16	O6	0.83(5)	O1	Ba	O3	135.5(1)
O7	C16	0.83(5)	O1	Ba	O4	63.3(1)
C16	O7	0.84(9)	O1	Ba	O4	137.9(1)
O7	Ba	0.84(9)	O1	Ba	O7	68.0(1)
Ba	O7	2.844(5)	O2	Ba	O2	95.5(1)
O8	C17	2.844(5)	O2	Ba	O3	93.7(1)
C17	O8	1.277(8)	O2	Ba	O3	71.1(1)
O9	C17	1.277(8)	O2	Ba	O4	78.1(1)
C17	O9	2.842(5)	O2	Ba	O4	154.1(1)
O10	C9	2.842(5)	O2	Ba	O7	131.4(1)
C9	O10	3.084(5)	O2	Ba	O3	96.7(1)
C1	C2	3.084(5)	O2	Ba	O3	43.3(1)
C2	C1	1.241(8)	O2	Ba	O4	155.7(1)
C2	C3	1.241(8)	O2	Ba	O4	75.1(1)
C3	C2	2.778(4)	O2	Ba	O7	126.8(1)
C2	C7	2.778(4)	O3	Ba	O3	64.0(2)
C7	C2	2.870(6)	O3	Ba	O4	60.7(1)
C3	C4	2.870(6)	O3	Ba	O4	64.2(1)
C4	C3	1.232(8)	O3	Ba	O7	102.5(1)
C3	C8	1.232(8)	O3	Ba	O4	113.3(1)
C8	C3	2.831(4)	O3	Ba	O4	86.3(1)
C4	H4	2.831(4)	O3	Ba	O7	156.3(1)
H4	C4	2.886(4)	O4	Ba	O4	100.3(1)
C4	C5	2.886(4)	O4	Ba	O7	71.1(1)
C5	C4	1.29(1)	O4	Ba	O7	70.0(1)
C5	C6	1.29(1)	Ba	O1	H1A	112(5)
C6	C5	1.231(7)	Ba	O1	H1B	118(8)
C5	C9	1.231(7)	Ba	O1	Ba	101.3(1)
C9	C5	1.276(9)	H1A	O1	H1B	112(9)
C6	H6	1.276(9)	H1A	O1	Ba	121(5)
H6	C6	2.811(5)	H1B	O1	Ba	92(8)
C6	C7	2.811(5)	C8	O2	Ba	140.1(4)
C7	C6	1.319(9)	C8	O2	Ba	87.8(4)
C7	H7	1.319(9)	Ba	O2	Ba	95.5(1)
H7	C7	1.214(7)	C8	O3	Ba	135.1(4)
C10	C11	1.214(7)	C8	O3	Ba	98.5(4)
C11	C10	1.26(2)	Ba	O3	Ba	116.0(2)
C10	C9	1.26(2)	C1	O4	Ba	124.2(4)
C9	C10	1.485(7)	C1	O4	Ba	127.0(4)
C10	C15	1.485(7)	Ba	O4	Ba	100.3(1)

C15	C10	1.41(1)	C16	O7	Ba	143.0(4)
C11	H11	1.41(1)	Ba	O9	C17	135.6(4)
H11	C11	1.39(1)	O4	C1	O5	124.7(6)
C11	C12	1.39(1)	O4	C1	C2	122.6(6)
C12	C11	1.39(1)	O5	C1	C2	112.7(6)
C12	H12	1.39(1)	C1	C2	C3	122.8(6)
H12	C12	1.498(9)	C1	C2	C7	117.4(7)
C12	C13	1.498(9)	C3	C2	C7	119.8(7)
C13	C12	0.95	C2	C3	C4	118.0(7)
C13	C14	0.95	C2	C3	C8	124.3(6)
C14	C13	1.37(2)	C4	C3	C8	117.7(7)
C13	C16	1.37(2)	C3	C4	H4	119
C16	C13	1.37(2)	C3	C4	C5	122(1)
C14	C15	1.37(2)	H4	C4	C5	119
C15	C14	1.59(1)	C4	C5	C6	120(1)
C14	C17	1.59(1)	C4	C5	C9	125(1)
C17	C14	0.95	C6	C5	C9	108(1)
C15	H15	0.95	C5	C6	H6	120
H15	C15	1.39(2)	C5	C6	C7	120(1)
Ba	O2	1.39(2)	H6	C6	C7	120
O2	Ba	0.95	C2	C7	C6	120(1)
Ba	O4	0.95	C2	C7	H7	120
O4	Ba	1.35(2)	C6	C7	H7	120
Ba	O1	1.35(2)	C11	C10	C9	114(1)
O1	Ba	1.52(2)	C11	C10	C15	120(1)
Ba	O9	1.52(2)	C9	C10	C15	124(1)
O9	Ba	1.39(1)	C10	C11	H11	120
Ba	O1	1.39(1)	C10	C11	C12	120(1)
O1	Ba	0.949	H11	C11	C12	120
Ba	O2	0.949	O2	C8	O3	122.3(6)
O2	Ba	1.40(1)	O2	C8	C3	118.0(5)
Ba	O2	1.40(1)	O3	C8	C3	119.4(6)
O2	Ba	0.95	O10	C9	C5	117(1)
Ba	O3	0.95	O10	C9	C10	121(1)
O3	Ba	1.396(9)	C5	C9	C10	121(1)
Ba	O3	1.396(9)	C11	C12	H12	120
O3	Ba	1.396(9)	C11	C12	C13	120.1(9)
Ba	O4	1.396(9)	H12	C12	C13	120.0
O4	Ba	1.520(9)	C12	C13	C14	118.8(7)
Ba	O4	1.520(9)	C12	C13	C16	115.6(6)
O4	Ba	1.39(1)	C14	C13	C16	125.5(6)
O1	H1A	1.39(1)	C13	C14	C15	119.9(7)
H1A	O1	1.489(7)	C13	C14	C17	123.0(6)
O1	H1B	1.489(7)	C15	C14	C17	117.1(6)
H1B	O1	0.95	C10	C15	C14	120.6(9)
O1	Ba	0.95	C10	C15	H15	120
Ba	O1	2.842(5)	C14	C15	H15	119.7
O2	C8	2.842(5)	O6	C16	O7	124.0(6)
C8	O2	2.886(4)	O6	C16	C13	120.4(5)
O2	Ba	2.886(4)	O7	C16	C13	115.4(5)
Ba	O2	2.834(5)	O8	C17	O9	123.4(6)

O2	Ba	2.834(5)	O8	C17	C14	112.2(6)
Ba	O2	2.813(4)	O9	C17	C14	124.3(6)
O3	C8	2.813(4)	O3	Ba	O4	60.7(1)
C8	O3	2.844(5)	O1	Ba	O2	64.8(1)
O3	Ba	2.844(5)	O1	Ba	O4	63.3(1)
Ba	O3	2.842(5)	O2	Ba	O4	78.1(1)
O3	Ba	2.842(5)	O2	Ba	O3	43.3(1)
Ba	O3	3.084(5)	Ba	O2	Ba	95.5(1)
O4	C1	3.084(5)	Ba	O4	Ba	100.3(1)
C1	O4	2.778(4)				
O4	Ba	2.778(4)				
Ba	O4	2.870(6)				
O4	Ba	2.870(6)				
Ba	O4	2.886(4)				
O5	C1	2.886(4)				
C1	O5	2.811(5)				
O6	C16	2.811(5)				
C16	O6	0.83(5)				
O7	C16	0.83(5)				
C16	O7	0.84(9)				
O8	C17	0.84(9)				
C17	O8	2.844(5)				
O9	C17	2.844(5)				
C17	O9	1.277(8)				
O10	C9	1.277(8)				
C9	O10	2.842(5)				
C1	C2	2.842(5)				
C2	C1	3.084(5)				
C2	C3	3.084(5)				
C3	C2	1.241(8)				
C2	C7	1.241(8)				
C7	C2	2.778(4)				
C3	C4	2.778(4)				
C4	C3	2.870(6)				
C3	C8	2.870(6)				
C8	C3	1.232(8)				
C4	H4	1.232(8)				
H4	C4	2.831(4)				
C4	C5	2.831(4)				
C5	C4	2.886(4)				
C5	C6	2.886(4)				
C6	C5	1.29(1)				
C5	C9	1.29(1)				
C9	C5	1.231(7)				
C6	H6	1.231(7)				
H6	C6	1.276(9)				
C6	C7	1.276(9)				
C7	C6	2.811(5)				
C7	H7	2.811(5)				
H7	C7	1.319(9)				
C10	C11	1.319(9)				

C11	C10	1.214(7)
C10	C9	1.214(7)
C9	C10	1.26(2)
C10	C15	1.26(2)
C15	C10	1.485(7)
C11	H11	1.485(7)
H11	C11	1.41(1)
C11	C12	1.41(1)
C12	C11	1.39(1)
C12	H12	1.39(1)
H12	C12	1.39(1)
C12	C13	1.39(1)
C13	C12	1.498(9)
C13	C14	1.498(9)
C14	C13	0.95
C13	C16	0.95
C16	C13	1.37(2)
C14	C15	1.37(2)
C15	C14	1.37(2)
C14	C17	1.37(2)
C17	C14	1.59(1)
C15	H15	1.59(1)
H15	C15	0.95
Ba	O2	0.95
O2	Ba	1.39(2)
Ba	O4	1.39(2)
O4	Ba	0.95
Ba	O1	0.95
O1	Ba	1.35(2)
Ba	O9	1.35(2)
O9	Ba	1.52(2)
Ba	O1	1.52(2)
O1	Ba	1.39(1)
Ba	O3	1.39(1)
O3	Ba	0.949
Ba	O4	0.949
O4	Ba	1.40(1)
Ba	O4	1.40(1)
O4	Ba	0.95
Ba	O7	0.95
O7	Ba	1.396(9)
O1	H1A	1.396(9)
H1A	O1	1.396(9)
O1	H1B	1.396(9)
H1B	O1	1.520(9)
O2	C8	1.520(9)
C8	O2	1.39(1)
O3	C8	1.39(1)
C8	O3	1.489(7)
O3	Ba	1.489(7)
Ba	O3	0.95

O4	C1	0.95
C1	O4	2.842(5)
O4	Ba	2.842(5)
Ba	O4	2.834(5)
O4	Ba	2.834(5)
Ba	O4	2.813(4)
O5	C1	2.813(4)
C1	O5	3.084(5)
O6	C16	3.084(5)
C16	O6	2.870(6)
O7	C16	2.870(6)
C16	O7	2.831(4)
O7	Ba	2.831(4)
Ba	O7	2.811(5)
O8	C17	2.811(5)
C17	O8	0.83(5)
O9	C17	0.83(5)
C17	O9	0.84(9)
O10	C9	0.84(9)
C9	O10	2.844(5)
C1	C2	2.844(5)
C2	C1	1.277(8)
C2	C3	1.277(8)
C3	C2	2.842(5)
C2	C7	2.842(5)
C7	C2	3.084(5)
C3	C4	3.084(5)
C4	C3	1.241(8)
C3	C8	1.241(8)
C8	C3	2.778(4)
C4	H4	2.778(4)
H4	C4	2.870(6)
C4	C5	2.870(6)
C5	C4	1.232(8)
C5	C6	1.232(8)
C6	C5	2.831(4)
C5	C9	2.831(4)
C9	C5	2.886(4)
C6	H6	2.886(4)
H6	C6	1.29(1)
C6	C7	1.29(1)
C7	C6	1.231(7)
C7	H7	1.231(7)
H7	C7	1.276(9)
C10	C11	1.276(9)
C11	C10	2.811(5)
C10	C9	2.811(5)
C9	C10	1.319(9)
C10	C15	1.319(9)
C15	C10	1.214(7)
C11	H11	1.214(7)

H11	C11	1.26(2)
C11	C12	1.26(2)
C12	C11	1.485(7)
C12	H12	1.485(7)
H12	C12	1.41(1)
C12	C13	1.41(1)
C13	C12	1.39(1)
C13	C14	1.39(1)
C14	C13	1.39(1)
C13	C16	1.39(1)
C16	C13	1.498(9)
C14	C15	1.498(9)
C15	C14	0.95
C14	C17	0.95
C17	C14	1.37(2)
C15	H15	1.37(2)
H15	C15	1.37(2)
Ba	O1	1.37(2)
O1	Ba	1.59(1)
Ba	O9	1.59(1)
O9	Ba	0.95
Ba	O1	0.95
O1	Ba	1.39(2)
Ba	O2	1.39(2)
O2	Ba	0.95
Ba	O3	0.95
O3	Ba	1.35(2)
Ba	O4	1.35(2)
O4	Ba	1.52(2)
Ba	O4	1.52(2)
O4	Ba	1.39(1)
Ba	O7	1.39(1)
O7	Ba	0.949
O1	H1A	0.949
H1A	O1	1.40(1)
O1	H1B	1.40(1)
H1B	O1	0.95
O2	C8	0.95
C8	O2	1.396(9)
O3	C8	1.396(9)
C8	O3	1.396(9)
O4	C1	1.396(9)
C1	O4	1.520(9)
O4	Ba	1.520(9)
Ba	O4	1.39(1)
O5	C1	1.39(1)
C1	O5	1.489(7)
O6	C16	1.489(7)
C16	O6	0.95
O7	C16	0.95
C16	O7	2.842(5)

O7	Ba	2.842(5)
Ba	O7	2.886(4)
O8	C17	2.886(4)
C17	O8	2.834(5)
O9	C17	2.834(5)
C17	O9	2.813(4)
O10	C9	2.813(4)
C9	O10	3.084(5)
C1	C2	3.084(5)
C2	C1	2.778(4)
C2	C3	2.778(4)
C3	C2	2.870(6)
C2	C7	2.870(6)
C7	C2	2.831(4)
C3	C4	2.831(4)
C4	C3	2.811(5)
C3	C8	2.811(5)
C8	C3	0.83(5)
C4	H4	0.83(5)
H4	C4	0.84(9)
C4	C5	0.84(9)
C5	C4	2.844(5)
C5	C6	2.844(5)
C6	C5	1.277(8)
C5	C9	1.277(8)
C9	C5	2.842(5)
C6	H6	2.842(5)
H6	C6	3.084(5)
C6	C7	3.084(5)
C7	C6	1.241(8)
C7	H7	1.241(8)
H7	C7	2.778(4)
C10	C11	2.778(4)
C11	C10	2.870(6)
C10	C9	2.870(6)
C9	C10	1.232(8)
C10	C15	1.232(8)
C15	C10	1.29(1)
C11	H11	1.29(1)
H11	C11	1.231(7)
C11	C12	1.231(7)
C12	C11	1.276(9)
C12	H12	1.276(9)
H12	C12	2.811(5)
C12	C13	2.811(5)
C13	C12	1.319(9)
C13	C14	1.319(9)
C14	C13	1.214(7)
C13	C16	1.214(7)
C16	C13	1.26(2)
C14	C15	1.26(2)

C15	C14	1.485(7)
C14	C17	1.485(7)
C17	C14	1.41(1)
C15	H15	1.41(1)
H15	C15	1.39(1)
Ba	O1	1.39(1)
O1	Ba	1.39(1)
Ba	O9	1.39(1)
O9	Ba	1.498(9)
Ba	O1	1.498(9)
O1	Ba	0.95
Ba	O2	0.95
O2	Ba	1.37(2)
Ba	O2	1.37(2)
O2	Ba	1.37(2)
Ba	O3	1.37(2)
O3	Ba	1.59(1)
Ba	O3	1.59(1)
O3	Ba	0.95
Ba	O4	0.95
O4	Ba	1.39(2)
Ba	O4	1.39(2)
O4	Ba	0.95
Ba	O7	0.95
O7	Ba	1.35(2)
O1	H1A	1.35(2)
H1A	O1	1.52(2)
O1	H1B	1.52(2)
H1B	O1	1.39(1)
O1	Ba	1.39(1)
Ba	O1	0.949
O2	C8	0.949
C8	O2	1.40(1)
O2	Ba	1.40(1)
Ba	O2	0.95
O2	Ba	0.95
Ba	O2	1.396(9)
O3	C8	1.396(9)
C8	O3	1.396(9)
O3	Ba	1.396(9)
Ba	O3	1.520(9)
O4	C1	1.520(9)
C1	O4	1.39(1)
O5	C1	1.39(1)
C1	O5	1.489(7)
O6	C16	1.489(7)
C16	O6	0.95
O7	C16	0.95
C16	O7	2.842(5)
O7	Ba	2.842(5)
Ba	O7	2.886(4)

O8	C17	2.886(4)
C17	O8	2.834(5)
O9	C17	2.834(5)
C17	O9	2.813(4)
O10	C9	2.813(4)
C9	O10	2.844(5)
C1	C2	2.844(5)
C2	C1	3.084(5)
C2	C3	3.084(5)
C3	C2	2.778(4)
C2	C7	2.778(4)
C7	C2	2.870(6)
C3	C4	2.870(6)
C4	C3	2.886(4)
C3	C8	2.886(4)
C8	C3	2.831(4)
C4	H4	2.831(4)
H4	C4	2.811(5)
C4	C5	2.811(5)
C5	C4	0.83(5)
C5	C6	0.83(5)
C6	C5	0.84(9)
C5	C9	0.84(9)
C9	C5	2.844(5)
C6	H6	2.844(5)
H6	C6	1.277(8)
C6	C7	1.277(8)
C7	C6	3.084(5)
C7	H7	3.084(5)
H7	C7	1.241(8)
C10	C11	1.241(8)
C11	C10	2.778(4)
C10	C9	2.778(4)
C9	C10	2.870(6)
C10	C15	2.870(6)
C15	C10	1.232(8)
C11	H11	1.232(8)
H11	C11	2.831(4)
C11	C12	2.831(4)
C12	C11	2.886(4)
C12	H12	2.886(4)
H12	C12	1.29(1)
C12	C13	1.29(1)
C13	C12	1.231(7)
C13	C14	1.231(7)
C14	C13	1.276(9)
C13	C16	1.276(9)
C16	C13	2.811(5)
C14	C15	2.811(5)
C15	C14	1.319(9)
C14	C17	1.319(9)

C17	C14	1.214(7)
C15	H15	1.214(7)
H15	C15	1.26(2)
Ba	O2	1.26(2)
O2	Ba	1.485(7)
Ba	O4	1.485(7)
O4	Ba	1.41(1)
Ba	O1	1.41(1)
O1	Ba	1.39(1)
Ba	O9	1.39(1)
O9	Ba	1.39(1)
Ba	O2	1.39(1)
O2	Ba	1.498(9)
Ba	O3	1.498(9)
O3	Ba	0.95
Ba	O3	0.95
O3	Ba	1.37(2)
Ba	O4	1.37(2)
O4	Ba	1.37(2)
Ba	O7	1.37(2)
O7	Ba	1.59(1)
O1	H1A	1.59(1)
H1A	O1	0.95
O1	H1B	0.95
H1B	O1	1.39(2)
O1	Ba	1.39(2)
Ba	O1	0.95
O2	C8	0.95
C8	O2	1.35(2)
O2	Ba	1.35(2)
Ba	O2	1.52(2)
O2	Ba	1.52(2)
Ba	O2	1.39(1)
O3	C8	1.39(1)
C8	O3	0.949
O3	Ba	0.949
Ba	O3	1.40(1)
O4	C1	1.40(1)
C1	O4	0.95
O5	C1	0.95
C1	O5	1.396(9)
O6	C16	1.396(9)
C16	O6	1.396(9)
O7	C16	1.396(9)
C16	O7	1.520(9)
O7	Ba	1.520(9)
Ba	O7	1.39(1)
O8	C17	1.39(1)
C17	O8	1.489(7)
O9	C17	1.489(7)
C17	O9	0.95

O10	C9	0.95
C9	O10	2.842(5)
C1	C2	2.842(5)
C2	C1	2.886(4)
C2	C3	2.886(4)
C3	C2	2.834(5)
C2	C7	2.834(5)
C7	C2	2.813(4)
C3	C4	2.813(4)
C4	C3	2.844(5)
C3	C8	2.844(5)
C8	C3	2.842(5)
C4	H4	2.842(5)
H4	C4	3.084(5)
C4	C5	3.084(5)
C5	C4	2.778(4)
C5	C6	2.778(4)
C6	C5	2.870(6)
C5	C9	2.870(6)
C9	C5	2.886(4)
C6	H6	2.886(4)
H6	C6	2.831(4)
C6	C7	2.831(4)
C7	C6	0.83(5)
C7	H7	0.83(5)
H7	C7	0.84(9)
C10	C11	0.84(9)
C11	C10	2.844(5)
C10	C9	2.844(5)
C9	C10	1.277(8)
C10	C15	1.277(8)
C15	C10	2.842(5)
C11	H11	2.842(5)
H11	C11	3.084(5)
C11	C12	3.084(5)
C12	C11	1.241(8)
C12	H12	1.241(8)
H12	C12	2.778(4)
C12	C13	2.778(4)
C13	C12	2.870(6)
C13	C14	2.870(6)
C14	C13	1.232(8)
C13	C16	1.232(8)
C16	C13	2.831(4)
C14	C15	2.831(4)
C15	C14	2.886(4)
C14	C17	2.886(4)
C17	C14	1.29(1)
C15	H15	1.29(1)
H15	C15	1.231(7)
Ba	O2	1.231(7)

O2	Ba	1.276(9)
Ba	O4	1.276(9)
O4	Ba	1.319(9)
		1.319(9)
		1.214(7)
		1.214(7)
		1.26(2)
		1.26(2)
		1.485(7)
		1.485(7)
		1.41(1)
		1.41(1)
		1.39(1)
		1.39(1)
		1.39(1)
		1.39(1)
		1.498(9)
		1.498(9)
		0.95
		0.95
		1.37(2)
		1.37(2)
		1.37(2)
		1.37(2)
		1.59(1)
		1.59(1)
		0.95
		0.95
		1.39(2)
		1.39(2)
		0.95
		0.95
		1.35(2)
		1.35(2)
		1.52(2)
		1.52(2)
		1.39(1)
		1.39(1)
		0.949
		0.949
		1.40(1)
		1.40(1)
		0.95
		0.95
		1.396(9)
		1.396(9)
		1.396(9)
		1.396(9)
		1.520(9)
		1.520(9)
		1.39(1)

1.39(1)
1.489(7)
1.489(7)
0.95
0.95
2.842(5)
2.842(5)
2.886(4)
2.886(4)
2.834(5)
2.834(5)
2.813(4)
2.813(4)
2.844(5)
2.844(5)
2.778(4)
2.778(4)
2.886(4)
2.886(4)
2.831(4)
2.831(4)
2.811(5)
2.811(5)
0.83(5)
0.83(5)
0.84(9)
0.84(9)
1.277(8)
1.277(8)
1.241(8)
1.241(8)
2.778(4)
2.778(4)
1.232(8)
1.232(8)
2.831(4)
2.831(4)
2.886(4)
2.886(4)
1.29(1)
1.29(1)
1.231(7)
1.231(7)
1.276(9)
1.276(9)
2.811(5)
2.811(5)
1.319(9)
1.319(9)
1.214(7)
1.214(7)

1.26(2)
1.26(2)
1.485(7)
1.485(7)
1.41(1)
1.41(1)
1.39(1)
1.39(1)
1.39(1)
1.39(1)
1.498(9)
1.498(9)
0.95
0.95
1.37(2)
1.37(2)
1.37(2)
1.37(2)
1.59(1)
1.59(1)
0.95
0.95
1.39(2)
1.39(2)
0.95
0.95
1.35(2)
1.35(2)
1.52(2)
1.52(2)
1.39(1)
1.39(1)
0.949
0.949
1.40(1)
1.40(1)
0.95
0.95
1.396(9)
1.396(9)
1.396(9)
1.396(9)
1.520(9)
1.520(9)
1.39(1)
1.39(1)
1.489(7)
1.489(7)
0.95
0.95
2.834(5)

2.834(5)
2.813(4)
2.813(4)
2.844(5)
2.844(5)
2.842(5)
2.842(5)
2.778(4)
2.778(4)
2.886(4)
2.886(4)
2.831(4)
2.831(4)
2.811(5)
2.811(5)
0.83(5)
0.83(5)
0.84(9)
0.84(9)
1.277(8)
1.277(8)
1.241(8)
1.241(8)
1.232(8)
1.232(8)
2.831(4)
2.831(4)
1.29(1)
1.29(1)
1.231(7)
1.231(7)
1.276(9)
1.276(9)
2.811(5)
2.811(5)
1.319(9)
1.319(9)
1.214(7)
1.214(7)
1.26(2)
1.26(2)
1.485(7)
1.485(7)
1.41(1)
1.41(1)
1.39(1)
1.39(1)
1.39(1)
1.39(1)
1.498(9)
1.498(9)

0.95
0.95
1.37(2)
1.37(2)
1.37(2)
1.37(2)
1.59(1)
1.59(1)
0.95
0.95
1.39(2)
1.39(2)
0.95
0.95
1.35(2)
1.35(2)
1.52(2)
1.52(2)
1.39(1)
1.39(1)
0.949
0.949
1.40(1)
1.40(1)
0.95
0.95
1.396(9)
1.396(9)
1.396(9)
1.396(9)
1.520(9)
1.520(9)
1.39(1)
1.39(1)
1.489(7)
1.489(7)
0.95
0.95
2.834(5)
2.834(5)
2.813(4)
2.813(4)
2.844(5)
2.844(5)
2.842(5)
2.842(5)
3.084(5)
3.084(5)
2.778(4)
2.778(4)
2.870(6)

2.870(6)
2.886(4)
2.886(4)
2.831(4)
2.831(4)
2.811(5)
2.811(5)
0.83(5)
0.83(5)
0.84(9)
0.84(9)
2.844(5)
2.844(5)
1.277(8)
1.277(8)
2.842(5)
2.842(5)
3.084(5)
3.084(5)
1.241(8)
1.241(8)
2.870(6)
2.870(6)
1.232(8)
1.232(8)
1.29(1)
1.29(1)
1.231(7)
1.231(7)
1.276(9)
1.276(9)
2.811(5)
2.811(5)
1.319(9)
1.319(9)
1.214(7)
1.214(7)
1.26(2)
1.26(2)
1.485(7)
1.485(7)
1.41(1)
1.41(1)
1.39(1)
1.39(1)
1.39(1)
1.39(1)
1.39(1)
1.498(9)
1.498(9)
0.95
0.95

1.37(2)
1.37(2)
1.37(2)
1.37(2)
1.59(1)
1.59(1)
0.95
0.95
1.39(2)
1.39(2)
0.95
0.95
1.35(2)
1.35(2)
1.52(2)
1.52(2)
1.39(1)
1.39(1)
0.949
0.949
1.40(1)
1.40(1)
0.95
0.95
1.396(9)
1.396(9)
1.396(9)
1.396(9)
1.520(9)
1.520(9)
1.39(1)
1.39(1)
1.489(7)
1.489(7)
0.95
0.95
2.842(5)
2.842(5)
2.886(4)
2.886(4)
2.834(5)
2.834(5)
2.813(4)
2.813(4)
3.084(5)
3.084(5)
2.778(4)
2.778(4)
2.870(6)
2.870(6)
2.831(4)

2.831(4)
2.811(5)
2.811(5)
0.83(5)
0.83(5)
0.84(9)
0.84(9)
2.844(5)
2.844(5)
1.277(8)
1.277(8)
2.842(5)
2.842(5)
3.084(5)
3.084(5)
1.241(8)
1.241(8)
2.870(6)
2.870(6)
1.232(8)
1.232(8)
1.29(1)
1.29(1)
1.231(7)
1.231(7)
1.276(9)
1.276(9)
2.811(5)
2.811(5)
1.319(9)
1.319(9)
1.214(7)
1.214(7)
1.26(2)
1.26(2)
1.485(7)
1.485(7)
1.41(1)
1.41(1)
1.39(1)
1.39(1)
1.39(1)
1.39(1)
1.498(9)
1.498(9)
0.95
0.95
1.37(2)
1.37(2)
1.37(2)
1.37(2)

1.59(1)
1.59(1)
0.95
0.95
1.39(2)
1.39(2)
0.95
0.95
1.35(2)
1.35(2)
1.52(2)
1.52(2)
1.39(1)
1.39(1)
0.949
0.949
1.40(1)
1.40(1)
0.95
0.95
1.396(9)
1.396(9)
1.396(9)
1.396(9)
1.520(9)
1.520(9)
1.39(1)
1.39(1)
1.489(7)
1.489(7)
0.95
0.95
2.842(5)
2.842(5)
2.886(4)
2.886(4)
