

## Estrutura cristalina de ácidos carboxílicos utilizados como ligantes versáteis na química de coordenação.

Laíse S. Amorim\* (IC)<sup>2</sup>, Felipe M. Scaldini (PG)<sup>1</sup>, Charlane C. Corrêa (PQ)<sup>2</sup>, Flávia C. Machado (PQ)<sup>1</sup>, Carlos B. Pinheiro (PQ)<sup>2</sup>.

\*laise\_serra@hotmail.com

<sup>1</sup>Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário Martelos, Juiz de Fora - MG, 36036-330.

<sup>2</sup>Laboratório de Cristalografia, Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Antônio Carlos, Pampulha, Belo Horizonte – MG, 31270-901.

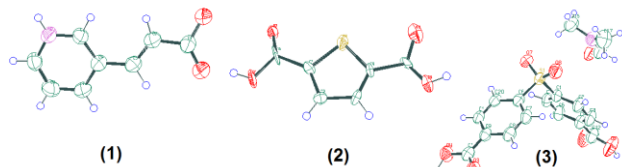
Palavras Chave: Química Supramolecular, Ligantes Carboxilatos, Difração de raios X.

### Introdução

Ligantes carboxilatos são bastante versáteis, pois podem adotar diferentes modos de coordenação frente a cátions metálicos, tais como: monodentado, bidentado-quelato, bidentado em ponte e ponte monoatômica. Devido a essa versatilidade, esses ligantes têm sido usados amplamente em compostos de coordenação<sup>1</sup>. Neste contexto destacam-se os ácidos trans-3-(3-piridil) acrílico (**1**), 2,5-tiofenodicarboxílico (**2**) e 4,4'-sulfonildibenzóico (**3**), muito utilizados na química de coordenação como ligantes bidentados originando polímeros de coordenação e rede metalo-orgânicas (MOF's) e também na formação de arranjos supramoleculares, através de ligações de hidrogênio<sup>2</sup> e interações  $\pi$ - $\pi$ . Este trabalho tem por objetivo determinar a estrutura cristalina desses ácidos através da difração de raios X de monocristal e o estudo do empacotamento cristalino destes.

### Resultados e Discussão

Na tentativa de se obter os complexos metálicos derivados dos ligantes (**1**), (**2**) e (**3**), ocorreu, inesperadamente, a cristalização dos ácidos mostrados na **Figura 1**.



**Figura 1.** Representação das estruturas cristalinas para os ácidos (**1**), (**2**) e (**3**).

O ácido (**1**) cristalizou-se em H<sub>2</sub>O, DMF e etanol, na forma zwitteriônica, ocorrendo a protonação do nitrogênio do anel piridínico, comprovada também pela banda N-H em 2453 cm<sup>-1</sup> e a banda de deformação N-H em 1641 cm<sup>-1</sup> no espectro de infravermelho. Há a formação de um arranjo 2D através de ligações de hidrogênio fracas do tipo C-H...O (3,5 Å). Por outro lado, o arranjo supramolecular do ácido (**2**), que se cristalizou em etanol, é formado através de ligações de hidrogênio

fortes do tipo O-H...O (2,6 Å) e fracas do tipo C-H...S (3,6 Å). A estrutura do ácido (**3**), cristalizado em H<sub>2</sub>O e DMF, é descrita na literatura como um arranjo supramolecular conectados por ligações de hidrogênio<sup>3</sup>. A presença de DMF na rede cristalina impediu a formação de um arranjo supramolecular semelhante ao reportado na literatura, levando à formação de dímeros conectados por ligações de hidrogênio fortes (O-H...O (2,6 Å)) na forma de zig-zag.

**Tabela 1.** Dados cristalográficos dos ácidos.

|                     | (1)                                           | (2)                                            | (3)                                               |
|---------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Fórmula             | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S | C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>7</sub> S |
| MM(g/mol)           | 149,15                                        | 172,15                                         | 379,38                                            |
| Z                   | 2                                             | 4                                              | 2                                                 |
| Grupo Espacial      | Pc                                            | Cc                                             | P-1                                               |
| Sist. Cristalino    | Monoclínico                                   | Monoclínico                                    | Triclínico                                        |
| A (Å)               | 3,985(4)                                      | 12,215(13)                                     | 7,467(11)                                         |
| B (Å)               | 7,389(6)                                      | 5,896(4)                                       | 8,051(13)                                         |
| c/ (Å)              | 12,160(10)                                    | 9,719(10)                                      | 16,687(3)                                         |
| $\alpha$ (°)        | 90,00                                         | 90,00                                          | 77,63(14)                                         |
| $\beta$ (°)         | 92,81(9)                                      | 107,45(11)                                     | 88,52(13)                                         |
| $\gamma$ (°)        | 90,00                                         | 90,00                                          | 64,51(16)                                         |
| V (Å <sup>3</sup> ) | 357,67(5)                                     | 667,79(11)                                     | 882,0(2)                                          |
| R1                  | 0,0417                                        | 0,0411                                         | 0,0444                                            |
| wR                  | 0,0973                                        | 0,0947                                         | 0,1166                                            |

### Conclusões

Através da difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho foi possível elucidar as estruturas cristalinas de três ácidos utilizados na química de coordenação e observar a formação de estruturas supramoleculares.

### Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, CAPES.

<sup>1</sup>E.J. Jung, U.K. Lee, B.K. Koo, *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, 361, 2962.

<sup>2</sup>Desiraju, R. G. and Steiner, T. *The Weak hydrogen Bond*, **1999**, IUCr monographs. <sup>3</sup>Lian, F.; Yuan, D.; Jiang, F.; Hong, M., *Acta Crystallographica Section E*. **2007**, E63, o2879.