

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Leonã da Silva Flores

Estudo de topologia e Síntese Racional de Redes Metalorgânicas

Juiz de Fora

2019

Leonã da Silva Flores

Estudo de Topologia e Síntese Racional de Redes Metalorgânicas

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Professora Dr.^a Charlane Cimini Corrêa.

Coorientadora: Professora Dr.^a Renata Diniz.

Juiz de Fora

2019

Imprimir na parte inferior, no verso da folha de rosto a ficha disponível em:

<http://www.ufjf.br/biblioteca/servicos/usando-a-ficha-catalografica/>

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concedido a graça de chegar até aqui...não foi fácil!

Agradeço à minha base, a minha inspiração, os que sempre investiram em mim algo que nunca tiveram ou conheceram, mas que acreditaram ser a melhor herança que me podiam deixar: agradeço a vocês, meus pais, por confiarem na minha educação e sempre acreditarem nos meus estudos.

Obrigado a toda minha família, meu irmão, minha cunhada, primãos, primãs, tios e tias, obrigado pela paciência de tolerar esse ser, muitas vezes antissocial.

Agradeço também aos amigos, por manter a amizade independente dos limites físicos ou de nossas rotinas. Não ousou colocar nomes aqui para não me comprometer...rs

Obrigado a todos os professores que também me estimularam nos estudos.

Não tenho palavras para agradecer a minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Charlane, por ter me aceitado e confiado no trabalho. A sua vida, carreira e forma de se dedicar ao que faz são uma inspiração para mim! Não me canso de dizer pra todo mundo: “a minha orientadora é demais!”. Obrigado pelo carinho, amizade, puxões de orelha e, principalmente, pelo seu exemplo.

Muito obrigado também à Prof.^a Dr.^a Renata Diniz por ter aceito o convite para a coorientação nesse trabalho.

Agradeço também ao meu grupo de pesquisa, GPQMAP. Principalmente a Roselia, Dayara, Talita e Gabriel, quem me acompanharam de perto e tornaram este trabalho possível. Tenho certeza que pudemos aprender muito. Obrigado a todos os demais do grupo pela convivência e suporte: Filipe, Rafael, Marcos, Carlos etc. Agradeço aos que se foram para longe (ao Stanley *in memoriam*) e aos demais que já passaram por aqui.

Sou grato a todos os colaboradores pelo tempo em que compartilhamos nossos esforços pela pesquisa, aprendendo e crescendo. Obrigado aos colegas do departamento de Química da UFJF e demais instituições colaboradoras.

Agradeço a Prof.^a M.^a Irene Yoshida pelas análises térmicas, ao prof. Eduardo Tonon, pelas análises elementares e ao professor Vladislav A. Blatov, por disponibilizar as ferramentas para os estudos de topologia, além de fornecer suporte nos cursos *on line* para estudantes de outros países.

Agradeço à Universidade Federal de Juiz de fora por me acolher durante toda a minha vida acadêmica, oferecendo-me um suporte pessoal e profissional para além da Química.

Agradeço também aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo incentivo e suporte financeiro e material na pesquisa, sem o qual este e outros trabalhos não teriam viabilidade para acontecerem.

RESUMO

A síntese de novas redes metalorgânicas estáveis e robustas tem se mostrado um grande desafio. Particularmente, a química reticular tem se mostrado uma importante fonte de aproximações e princípios que podem ser utilizadas no que é conhecido como “*design* racional” dessas estruturas porosas. A racionalização da síntese pode ser alcançada por meio da formação ou modulação de blocos de construção, os quais podem admitir geometrias e conectividades diversas as quais poderão produzir sistemas isoreticulados ou ainda novas topologias. Este trabalho buscou realizar a síntese racional de redes metalorgânicas, levando à obtenção de novos sistemas cristalinos, dentre os quais se destacam novas redes de coordenação formadas a partir de blocos de construção moleculares (unidades secundárias de construção – SBUs e metaloligante - ML). Dessa forma, dezessete novas estruturas cristalinas são reportadas na tentativa de construção de MOFs: um polímero de coordenação *1*-periódico homometálico, baseado em ligante dicarboxilato (**1**); uma série de polímeros de coordenação *1*-periódicos com ligantes mistos N- e O-doadores (**2-5**); uma rede de coordenação *1*-periódica, envolvendo a formação de uma SBU 4-c do tipo roda de pá (**7**); uma rede de coordenação, *2*-periódica, binodal e aresta-transitiva, de topologia **sql** (**8**); os cristais orgânicos multicomponentes (**6**, **9** e **10**); a rede metalorgânica, *3*-periódica, binodal e de topologia **seh** (**11**); a rede de coordenação *3*-periódica, binodal e de topologia **rtl** (**12**); a rede de coordenação *3*-periódica, formada a partir do empacotamento de SBUs do tipo **rod**, infinita (**13**); a série de redes de coordenação, *2*-periódicas, multicomponentes (heterometálicas), usando um metaloligante como bloco de construção molecular (**14-16**) e da rede homometálica, *2*-periódica, formada a partir da decomposição do metaloligante (**17**). Das estratégias usadas na tentativa de obtenção de MOFs, usando-se blocos de construção supermoleculares (SBBs), buscou-se empregar sistemas pré-montados tais como uma rede bidimensional de topologia **hcb** e um poliedro metalorgânico (a MOP-1). Os produtos obtidos a partir das tentativas de síntese não resultaram do aumento da dimensionalidade dos sistemas utilizados como SBBs. Os produtos obtidos foram devidamente submetidos a técnicas de caracterização físico-química e as estruturas cristalinas e topologia foram determinadas a partir dos dados de difração de raios X por monocristal.

Palavras-chave: Materiais porosos. Redes metalorgânicas. Polímeros de coordenação. Química reticular. Cristalografia.

ABSTRACT

The synthesis of novel, stable and robust metal-organic frameworks has been a major challenge. Particularly, reticular chemistry has proven to be an important source of approximations and principles that can be used in what is known as the "rational design" of these porous structures. The rationalization of synthesis can be achieved through the formation or modulation of building blocks, which can acquire different geometries and connectivity and may allow isoreticulated systems or new topologies. This work aimed to realize the rational synthesis of metal-organic frameworks, leading to the obtaining of novel crystalline systems, among which new coordination networks formed from molecular building blocks (secondary building units - SBUs and metalloligand - ML) stand out. Thus, seventeen new crystal structures are reported in the attempt to build MOFs: a homometallic and 1-periodic coordination polymer based on a dicarboxylate ligand (**1**); a series of 1-periodic coordinating polymers with mixed ligands, N- and O-donors (**2-5**); a 1-periodic coordination network involving the formation of a SBU 4-connected with paddle wheel type (**7**); a 2-periodic, binodal and edge-transitive coordination network with **sql** topology (**8**); multicomponent organic crystals (**6, 9** and **10**); the 3-periodic and binodal coordination network with **seh** topology (**11**); a 3-periodic and binodal coordination network with **rtl** topology (**12**); a 3-periodic coordination network formed from the closest packing of rods that are infinite SBUs (**13**); a series of 2-periodic and multicomponent (heterometallic) coordination networks using a metalloligand as a molecular building block (**14-16**) and the 2-periodic and homometallic coordination network formed from the decomposition of the metalloligand used (**17**). From the strategies used in the attempt to obtain MOFs by supermolecular building blocks (SBBs) approach, we sought to employ pre-assembled systems such as a two-dimensional coordination network with **hcb** topology and a metal-organic polyhedra (MOP-1). The products obtained from these synthesis attempts did not result from the increased dimensionality of the systems used as SBBs. All compounds obtained were duly submitted to the physicochemical characterization techniques and the crystalline structures and topology were determined from the single crystal X-ray diffraction.

Keywords: Porous materials. Metal-organic frameworks. Coordination polymers. Reticular chemistry. Crystallography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Número de publicações relativas às principais classes de materiais porosos.....	21
Figura 2	(a) MOF (b) Expansão periódica de uma rede de coordenação, formando ligações cruzadas (cross links) e (c) Polímero de coordenação 1D, expandindo-se em zig-zag.....	22
Figura 3	Série de PCs-1D formando ciclos mais curtos (destacados no formato de esferas) constituídos por átomos e se expandindo periodicamente ao longo de uma direção.....	23
Figura 4	Proposta de classificação hierárquica dos compostos de coordenação.....	24
Figura 5	Classificação para o tipo de interação hóspede (G) – hospedeiro (MOF).....	25
Figura 7	Comparação entre redes de coordenação e suas formas simplificadas.....	29
Figura 8	Síntese de PC ou MOF pela aproximação por nós e espaçadores.....	30
Figura 9	(a) Grupo binuclear do acetato de zinco (b) Ligante ditópico para a expansão periódica do grupo binuclear (SBU 4-conectada).....	31
Figura 10	Exemplos da desconstrução de (a) SBUs e (b) ligantes orgânicos na simplificação.....	32
Figura 11	Síntese reticular envolvendo a modulação da SBU, formando topologias distintas.....	35
Figura 12	– Representação de síntese de rede de coordenação 2D a partir de um complexo usado como bloco de construção.....	36
Figura 13	Síntese reticular de redes 3D, através da aproximação por MOPs.....	37
Figura 14	Obtenção de redes tridimensionais a partir da pilarização de redes bidimensionais de topologia padrão.....	38
Figura 15	Modulação geométrica e topológica promovida por solvente.....	42
Figura 16	Modulação por efeito de solvente em mudanças de características físicas de químicas em redes de coordenação.....	42

Figura 17	(a) Preço dos metais de transição em €/kg, (b) Abundância natural dos metais de transição na crosta terrestre, em ppm (c) Número de publicações com os respectivos nomes dos metais abaixo relacionados no título.....	44
Figura 18	Ligantes usados na tentativa de obtenção de redes aresta-transitivas e multicomponentes (ligantes mistos)	45
Figura 19	Metaloligantes usados como blocos de construção moleculares na síntese de redes de coordenação heterometálicas.....	46
Figura 20	Metaloligantes usados como blocos de construção moleculares na síntese de redes de coordenação heterometálicas.....	47
Figura 21	Metaloligantes usados como blocos de construção moleculares na síntese de redes de coordenação heterometálicas.....	48
Figura 22	Organograma utilizado nas sínteses em única etapa.....	49
Figura 23	Aumento do número de estruturas depositadas no CSD.....	50
Figura 24	Número de subestruturas cristalinas envolvendo os ligantes utilizados nas sínteses.....	51
Figura 25	Modos de coordenação do ligante tritópico B	52
Figura 26	(a) Fotodimerização intracamadas e clivagem térmica dos anéis ciclobutanos e (b) Canais unidimensionais, com a formação dos anéis ciclobutanos.....	53
Figura 27	Esquema representando a síntese do ligante A	56
Figura 28	Espectros vibracionais do ligante A , IV e Raman.....	57
Figura 29	Espectro de RMN ¹³ C para o ligante A	58
Figura 30	(a) Expansão da cadeia polimérica ao longo do eixo a (unidade assimétrica está nomeada) (b) geometria do centro metálico Zn1 (c) Conjunto gráfico do padrão das ligação de hidrogênio O1w-H1w...O1. Os átomos em cinza são parte da unidade assimétrica, enquanto os átomos em verde são gerados por simetria (C2) (d) Expansão supramolecular tridimensional.....	61
Figura 31	Estruturas cristalinas dos polímeros isoestruturais (a) cadeia polimérica (2) e (b) cadeia polimérica (4)	67

Figura 32	Estruturas cristalinas da (a) cadeia polimérica (3) e (b) da cadeia polimérica (5) e (c) do cristal multicomponente (6)	68
Figura 33	Comparação entre os difratogramas experimental e simulado para a série de compostos (a)-(2); (b)-(4); (c)-(3) e (d)-(5)	70
Figura 34	Espectros IV da série de polímeros ternários 1D.....	74
Figura 35	Curvas TG dos compostos (2), (3) e (4)	75
Figura 36	(a) Representação da SBU do polímero 1D, mostrando (b) Poliedro de Voronoi-Dirichlet (VDP) dos centros metálicos de Cu(II) e enfatizando o limite da área de contato entre os VDPs pelas linhas amarelas (c) Expansão polimérica do composto.....	79
Figura 37	Comparação entre os espectros do ligante F e o do composto (7), no IV.....	80
Figura 38	Espectro Raman de (7), na região de 380-50 cm ⁻¹	82
Figura 39	Curva TG obtida na análise de (7).....	83
Figura 40	Representação ORTEP do ambiente de coordenação.....	84
Figura 41	(a) SBU do tipo roda de pá (<i>paddle wheel</i>); e (b) Extensão tridimensional da rede de coordenação polimérica, enfatizando os poliedros de Voronoi-Dirichlet das moléculas nas cavidades.....	86
Figura 42	(a) Pilarização da rede de coordenação, ao longo da diagonal do plano <i>ab</i> , (b) Rede fundamental ou basilar e (c) Tiling da rede de máxima simetria (tiles amarelo e azul)	87
Figura 43	Esquema de obtenção de redes de coordenação ternárias multicomponentes (ligantes mistos).....	88
Figura 44	(a) Fragmento da estrutura cristalina de <i>EJANEK</i> e geometria do centro metálico Mn1 (b) Fragmento da estrutura cristalina de (8) e as geometrias dos centros metálicos Mn1 e Mn6.....	91
Figura 45	(a) Expansão bidimensional ao longo do plano que secciona o eixo <i>c</i> e está na diagonal do plano <i>ac</i> (b) Expansão tridimensional com pilarização da rede ao longo do plano <i>bc</i> , pelo ligante G	94
Figura 46	Simplificação da rede 2D uninodal 4-c em que a SBU é admitida como nó da rede.....	95

Figura 47	(a) Fragmento da estrutura cristalina do complexo, mostrando o ligante E cocrystalizado (b) Poliedro representando a geometria do centro metálico Mn1	96
Figura 48	Fragmento da estrutura cristalina do cristal multicomponente (10).....	98
Tabela 20	Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio.....	98
Figura 49	(a) Expansão supramolecular em 2D, enfatizando os diferentes conjuntos gráficos formados por ligações de hidrogênio (b) distância entre os centroides dos anéis aromáticos do ligante E na rede cristalina e (c) empilhamento dos ligantes G na rede cristalina.....	99
Figura 50	Comparação entre os difratogramas experimental e os simulados a partir dos dados de DRXM obtidos na série de compostos <i>EJANEK</i> , (8), (9) e (10).....	101
Figura 51	Espectros obtidos nas análises espectroscópicas no IV e Raman.....	102
Figura 52	Obtenção de redes de coordenação binárias, a partir de SBUs 3-c, 4-c e infinita...	103
Figura 53	Solventes apróticos contendo carbonilas na tentativa de formação da SBU, envolvendo pontes <i>oxo</i> -metálicas com o solvente.....	105
Figura 54	Fragmentos da estrutura cristalina da (11), mostrando a (a) unidade assimétrica (b) a SBU e as geometrias dos centros metálicos, (c) os modos de coordenação do ligante B e (d) a expansão da rede polimérica.....	106
Figura 55	(a) SBU 5-c (b) Topologia do ligante tritópico e (c) Rede basilar de topologia seh	109
Figura 56	(a) Fragmento da estrutura cristalina (b) Poliedros Mn ₁ O ₆ e Mn ₂ O ₆ , representando as geometrias de Mn1 e Mn2 na coordenação (c) SBU do tipo ampulheta, 6-conectada e (d) Expansão da rede polimérica em três direções, representando os ligantes DMSO como <i>spacefill</i> . A região pontilhada está destacando a SBU.....	111
Figura 57	(a) Os componentes da rede de coordenação, considerando o fragmento Mn ₃ (-CO ₂) ₆ como SBU octaédrico que se conecta ao ligante tritópico B de geometria triangular (b) Combinação de octaedros e triângulos na formação da rede de topologia rtl (c) Disposição dos vértices na célula unitária <i>P2₁/c</i> (d) Cobertura natural (<i>natural tiling</i>) para a estrutura cristalina de (12), exibindo dois tipos de cobertura (tile) em	

	azul claro e em vermelho e exibindo os vértices e arestas da rede pela representação em <i>skeleton</i>	114
Figura 58	Curvas TG (azul), DTG (vinho) and DTA (vermelho), obtidas para (I2).....	115
Figura 59	(a) Fragmento da estrutura cristalina, enfatizando os carboxilados do mesmo plano nas cores verde e vermelha (b) Poliedros representando a geometria octaédrica dos centros (c) Geometria de prisma triangular do acetado de manganês (d) destaque para ao estudo da geometria da SBU de (I3) (e) expansão da estrutura polimérica em três direções.....	117
Figura 60	Comparação entre os difratogramas, experimental e os simulado a partir dos dados de DRXM, para a série de compostos (a)-(I1), (b)-(I2) e (c)-(I3).....	120
Figura 61	Esquema de sínteses em 2 etapas, a partir dos metaloligantes I	122
Figura 62	Comparação entre o difratograma experimental obtido para os cristais TAKYIP e os difratogramas simulados a partir dos dados da análise DRXM.....	124
Figura 63	(a) Fragmento da estrutura cristalina de (I5) e as representações das geometrias de La1 e Cu1 (b)-(c) Diferentes perspectivas da expansão <i>2-periódica</i> (d)-(e) Diferentes representações da rede simplificada	127
Figura 64	(a) Representação genérica para o metaloligante I , numerando-se os sítios abertos de ligação dos grupos carboxilatos (I-6) e os sítios relacionados aos centros metálicos (A e B) (b) Metaloligante I na estrutura cristalina de (I5) (c) e (d) Metaloligante I na estrutura cristalina de TAKYIP	130
Figura 65	Modos de coordenação dos demais metaloligantes.....	131
Figura 66	(a) Fragmento da estrutura cristalina de (I7) e (b)-(c) Poliedros representando as geometrias admitidas dos centros metálicos Sm1 e Sm2.....	132
Figura 67	(a)-(b) Diferentes perspectivas da expansão polimérica (c) Rede simplificada.....	133
Figura 68	Comparação entre os difratogramas experimental e simulado para a série de compostos (a)-(I5); (b)-(I7); (c)-(I6) e (d)-(I4).....	136
Figura 69	O espectro obtido na análise TOF-LDI a partir da amostra pura.....	141
Figura 70	Empacotamento das camadas bidimensionais da rede de coordenação (8), exibindo as distâncias entre os grupos metilênicos.....	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Tipos topológicos de redes uni e bimodais que são aresta-transitivas.....	33
Tabela 2	Dados cristalográficos do polímero de coordenação (1).....	62
Tabela 3	Parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (1).....	63
Tabela 4	Principais bandas observadas nos espectros no IV.....	64
Tabela 5	Resultados da análise elementar (CHN).....	65
Tabela 6	Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento dos pcs 1D e do cristal multicomponente (6).....	69
Tabela 7	Parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (2).....	71
Tabela 8	Parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (4).....	71
Tabela 9	Parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (3).....	72
Tabela 10	Parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (5).....	72
Tabela 11	Principais bandas observadas nos espectros no IV.....	73
Tabela 12	Resultados da análise elementar (CHN) para a rede de coordenação (7).....	76
Tabela 13	Dados cristalográficos da rede de coordenação (7).....	77
Tabela 14	Modos vibracionais observados em menores números de onda, usados na caracterização da SBU.....	81
Tabela 15	Principais ângulos e distâncias de ligação para o composto WOCWAN	85
Tabela 16	Resultados da análise elementar (CHN).....	89
Tabela 17	Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina de EJANEK	92
Tabela 18	Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (8).....	93
Tabela 19	Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (9).....	97
Tabela 20	Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio	98
Tabela 21	Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos no refinamento.....	100
Tabela 22	Tentativa de atribuição dos modos vibracionais em bandas observadas nos espectros IV e Raman.....	102

Tabela 23	Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (I1)	107
Tabela 24	Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (I2)	112
Tabela 25	Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (I3)	118
Tabela 26	Dados cristalográficos da série de redes de coordenação envolvendo o ligante B e Mn(II).....	119
Tabela 27	Tentativa de atribuição de alguns modos vibracionais em função da localização das bandas nos espectros iv; regiões em (cm ⁻¹).....	121
Tabela 28	Principais distâncias de ligação na estrutura cristalina de (I4)	128
Tabela 29	Principais distâncias de ligação da estrutura cristalina de (I7)	134
Tabela 30	Principais parâmetros ângulos de ligação na estrutura cristalina de (I6)	135
Tabela 31	Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para a série de compostos de coordenação baseados em lantanídeos.....	137
Tabela 32	Compilação das características topológicas das principais redes obtidas.....	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PC	Polímeros de coordenação (<i>coordination polymer</i>)
MOF	Redes metalorgânicas (<i>metal-organic frameworks</i>)
COF	Redes covalente-orgânicas (<i>covalente-organic frameworks</i>)
ZIF	Redes imidazolato-zeolítico (<i>imidazolate-zeolitic frameworks</i>)
ML	Metaloligante (“metalloligand”)
SBU	Unidade secundária de construção (<i>secondary building unit</i>)
MBB	Bloco de construção molecular (<i>molecular building blocks</i>)
SBB	Bloco de construção supermolecular (<i>supermolecular building blocks</i>)
SBL	Camada de construção supermolecular (<i>supermolecular building layers</i>)
1D	Uni-direcional
2D	Bi-direcional
3D	Tri-direcional
CSD	Banco de dados de estruturas cristalinas de Cambridge (<i>Cambridge structural database</i>)
RCSR	Centro de pesquisas de estruturas em Química Reticular (<i>reticular chemistry structure resource</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO À QUÍMICA DOS MATERIAIS POROSOS: AS REDES METALORGÂNICAS (MOFs)	19
1.1	APECTOS GERAIS SOBRE OS MATERIAIS POROSOS.....	19
1.2	ASPECTOS GERAIS SOBRE AS REDES METALORGÂNICAS (MOFs).....	20
1.3	ALGUNS ESTUDOS E APLICABILIDADES EMERGENTES DAS MOFS.....	25
1.4	A SÍNTESE RETICULAR NO DESIGN RACIONAL DE MOFs.....	27
1.4.1	Princípios da síntese reticular.....	29
1.4.1.1	<i>Princípio do planejamento geométrico (Geometric Design Principle.....</i>	<i>30</i>
1.4.1.2	<i>Princípio da desconstrução.....</i>	<i>31</i>
1.4.1.3	<i>Princípio da transitividade mínima.....</i>	<i>33</i>
1.4.2	Obtenção de blocos de construção moleculares (MBBs).....	34
1.4.2.1	<i>Unidades Secundárias de Construção (SBUs).....</i>	<i>34</i>
1.4.2.2	<i>Metaloligantes (MLs).....</i>	<i>35</i>
1.4.3	Obtenção de blocos de construção supermoleculares (SBBs).....	36
1.4.3.1	<i>Poliedros metalorgânicos (MOPs).....</i>	<i>36</i>
1.4.3.2	<i>Camadas de construção supermoleculares (SBLs).....</i>	<i>37</i>
1.5	CONSIDERAÇÕES PRINCIPAIS SOBRE O <i>DESIGN</i> RACIONAL.....	38
1.6	OBJETIVOS DO TRABALHO.....	40
1.6.1	Objetivos gerais.....	40
1.6.2	Objetivos específicos.....	40
2	DESENVOLVIMENTO E PARTE EXPERIMENTAL.....	41
2.1	CONDIÇÕES DE SÍNTESE.....	41
2.1.1	Influência dos solventes nas sínteses de MOFs.....	41
2.1.2	Metais.....	43

2.1.3	Ligantes orgânicos para a formação de SBUs: construção de redes aresta-transitivas e multicomponentes (com ligantes mistos).....	44
2.1.4	Metaloligantes (MLs), para aumento de dimensionalidade.....	46
2.1.5	Poliedro metalorgânico (MOP-1), para aumento de dimensionalidade.....	47
2.1.6	Pilarização de uma rede 2D (SBL), para aumento de dimensionalidade.....	47
2.2	ESTRATÉGIAS.....	48
2.2.1	Síntese de redes aresta-transitivas e multicomponentes (ligantes mistos).....	48
2.2.2	Pesquisa no banco de dados de estruturas cristalinas (CCDC).....	49
2.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	54
2.3.1	Difração de raios X.....	54
2.3.2	Análises térmicas.....	55
2.3.3	Análises espectroscópicas.....	55
3	SÍNTESE, CARACTERIZAÇÕES E ANÁLISE TOPOLÓGICA DOS COMPOSTOS.....	56
3.2	SÍNTESES PARA FORMAÇÃO DE REDES DE COORDENAÇÃO MULTICOMPONENTES (LIGANTES MISTOS).....	59
3.2.1	Polímero de coordenação binários, 1-periodico, com nó metálico de Zn(II) - (I).....	59
3.2.1.1	<i>Síntese.....</i>	<i>59</i>
3.2.1.2	<i>Estrutura cristalina e análise supramolecular.....</i>	<i>59</i>
3.2.1.3	<i>Análise vibracional no IV.....</i>	<i>63</i>
3.2.2	Polímeros de coordenação ternários, 1-periódicos, com nós metálicos M(II) :. M = Mn²⁺ - (2), Co²⁺ - (3), Cu²⁺ - (4) e Zn²⁺ - (5).....	64
3.2.2.1	<i>Síntese.....</i>	<i>64</i>
3.2.2.2	<i>Análise estrutural por DRXM e DRXP.....</i>	<i>65</i>
3.2.2.3	<i>Análise espectroscópica no IV.....</i>	<i>73</i>
3.2.2.4	<i>Análise termogravimétrica.....</i>	<i>74</i>

3.2.3	Rede de coordenação binária, 1-periodica, com SBU 4-c.....	75
3.2.3.1	<i>Síntese.....</i>	75
3.2.3.2	<i>Análise estrutural e topológica.....</i>	76
3.2.3.3	<i>Análise espectroscópica no IV e Raman.....</i>	79
3.2.3.4	<i>Análise termogravimétrica.....</i>	82
3.2.3.4	<i>Modulação da SBU do polímero (7) por pilarização com o ligante G.....</i>	83
3.2.3.5	<i>Análise topológica da rede pilarizada.....</i>	86
3.2.4	Rede de coordenação ternária, uninodal (aresta transitiva), 2-periodica, SBU 4-conectada.....	87
3.2.4.1	<i>Síntese da rede de coordenação 2D-(8), 3D-(CSD EJANEK) e do co-cristal (9)...</i>	88
3.2.4.2	<i>Síntese do cristal multicomponente (10).....</i>	89
3.2.4.3	<i>Descrição da estrutura cristalina de (8).....</i>	89
3.2.4.4	<i>Análise topológica de (8).....</i>	94
3.2.4.5	<i>Tentativa de modulação da SBU 4-c.....</i>	95
3.2.4.6	<i>Análise da estrutura cristalina de (9).....</i>	95
3.2.4.6	<i>Análise da estrutura cristalina de (10).....</i>	97
3.2.4.7	<i>Análise estrutural por DRXP.....</i>	100
3.2.4.8	<i>Análise espectroscópica no IV e Raman.....</i>	101
3.2.5	Redes de coordenação binárias, 3-periodicas e binodais (não aresta-transitivas); com SBUs 5-c, 6-c e infinita.....	103
3.2.5.1	<i>Síntese da rede metalorgânica (11).....</i>	103
3.2.5.2	<i>Síntese da rede de coordenação (12).....</i>	104
3.2.5.3	<i>Síntese da rede de coordenação (13).....</i>	104
3.2.5.4	<i>Estrutura cristalina e análise topológica de (11).....</i>	105
3.2.5.5	<i>Estrutura cristalina e análise topológica de (12).....</i>	109
3.2.5.5	<i>Análises térmicas (TG/DTA) do composto (12).....</i>	114
3.2.5.6	<i>Estrutura cristalina e análise topológica de (13).....</i>	116

3.2.5.7	<i>Análise estrutural por DRXP</i>	119
3.2.5.8	<i>Análise espectroscópica no IV</i>	120
3.3	SÍNTESES PARA FORMAÇÃO DE REDES DE COORDENAÇÃO MULTICOMPONENTES (HETEROMETÁLICAS)	122
3.3.1	Obtenção da série de novas redes de coordenação tridimensionais, 2-periódicas e multicomponentes (heterometálicas)	122
3.3.1.1	<i>Síntese dos metaloligantes I e J</i>	123
3.3.1.2	<i>Síntese das redes heterometálicas (15)</i>	123
3.3.1.3	<i>Síntese das redes heterometálicas (14) e (16)</i>	124
3.3.1.4	<i>Síntese da rede homometálica (17) e heterometálica AFESUB</i>	125
3.3.1.5	<i>Descrição da estrutura cristalina e análise topológica de (15)</i>	125
3.2.1.6	<i>Descrição da estrutura cristalina de (17) e análise topológica</i>	131
3.3.1.7	<i>Análise estrutural por DRXP</i>	136
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DO TRABALHO	138
4.1	PERSPECTIVAS	140
4.1.1	Estudo de aplicação do PC 3D (12): espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-LDI)	140
4.1.2	Reações fotoquímicas de ciclo-adição na rede de coordenação (8)	141
4.1.3	Publicações em periódicos científicos internacionais	142
	REFERÊNCIAS	140
	RESUMO PESSOAL	155
	ANEXO I	156
	ANEXO II	157
	ANEXO III	158

1 INTRODUÇÃO À QUÍMICA DOS MATERIAIS POROSOS: AS REDES METALORGÂNICAS (MOFs)

Nesta seção serão apresentados os principais assuntos relacionados às redes metalorgânicas (MOFs), envolvendo problematizações de assuntos pertinentes ao estado da arte nos estudos de MOFs. Para isto está sendo apresentada uma revisão bibliográfica dos trabalhos mais relevantes produzidos.

1.1 APECTOS GERAIS SOBRE OS MATERIAIS POROSOS

A análise em nanoescala é uma importante ferramenta para a compreensão de diferentes sistemas naturais e sintéticos que compartilham a “porosidade” como principal característica estrutural. Um material poroso pode ser entendido como sendo um material estruturado em uma geometria propícia à formação de cavidades, em função de uma organização estrutural a nível atômico (LI, YU; FU; SU, 2012) . Os principais tipos de materiais porosos são os cerâmicos, semicondutores, metálicos, compósitos e os poliméricos contemplando estruturas biológicas e não biológicas, naturais e sintéticas. Esse atributo foi capaz de conferir propriedades essenciais à manutenção e preservação da vida ao longo do tempo no processo evolutivo, possibilitando ao homem até mesmo a mimetização de sistemas naturais em busca de suas facilidades.

Portanto, desde a década de 70 a IUPAC recomenda que as estruturas nanoporosas (diâmetros de poro < 100 nm) sejam definidas em função do diâmetro de poro, tal como: micro (< 2 nm), meso (2 a 50 nm) e macroporos (> 50 nm) (UNGER; UNGER, 1994). Ressalta-se ainda que as combinações entre tamanhos e formatos dos poros podem influenciar diretamente nas propriedades finais de um material, bem como em sua funcionalidade. Por exemplo, a combinação micro-/macroporos que geralmente é empregada na catálise, onde os sítios catalíticos são encontrados no interior de microporos, enquanto o transporte de massa por meio da difusão é facilitado pelos macroporos (MARTINS; BRAGA; MATA, 2009). Já a combinação entre micro-/mesoporos pode favorecer a seletividade em processos de separação (KÄRGER; FREUDE, 2002; SCHNEIDER *et al.*, 2016; YOON *et al.*, 2015). Isso é o que acontece, por exemplo, nos compósitos de zeólitas núcleo-casca (*core-shell*), em que são introduzidos os mesoporos (cascas) na zeólita micropoosa (núcleo), resultando em um material com maior acessibilidade em relação à sua superfície interna (VAN VU *et al.*, 2006). Essa

técnica de *design* é de muita importância, já que é capaz de combinar zeólitas de alto desempenho em processos de separação e baixa capacidade na adsorção (baixa eficiência no armazenamento) com zeólitas com baixo poder de separação difusivo e alta capacidade de adsorção, gerando um compósito de zeólitas núcleo-casca com elevado poder de separação e armazenamento (BOUIZI *et al.*, 2005).

Estruturalmente, os materiais porosos podem ainda ser discriminados pelo conjunto de quatro categorias principais: as esferas (0D), as fibras (1D), as camadas (2D) e os monólitos (3D); cada qual capaz de conferir propriedades bem específicas aos materiais (LI, YU; FU; SU, 2012). Considerando que as principais propriedades dos materiais porosos envolvem aspectos mecânicos relacionados ao transporte de massa, muitas vezes se torna necessária a manipulação de sua morfologia no objetivo de potencializar as suas ações. Tal fato favorece a obtenção de materiais porosos de área superficial e volume de poros cada vez mais elevadas, propiciando a acessibilidade de espécies “hóspedes”, aumentando a velocidade do transporte de massa ou mesmo a capacidade de armazenamento de substâncias, por exemplo. Portanto, uma série de aplicações vem sendo reportadas, principalmente, envolvendo a catálise, a separação/adsorção, a energia, e as ciências médicas e biológicas (CONNOLLY *et al.*, 2019; LI, YANQIANG *et al.*, 2013).

1.2 ASPECTOS GERAIS SOBRE AS REDES METALORGÂNICAS (MOFs)

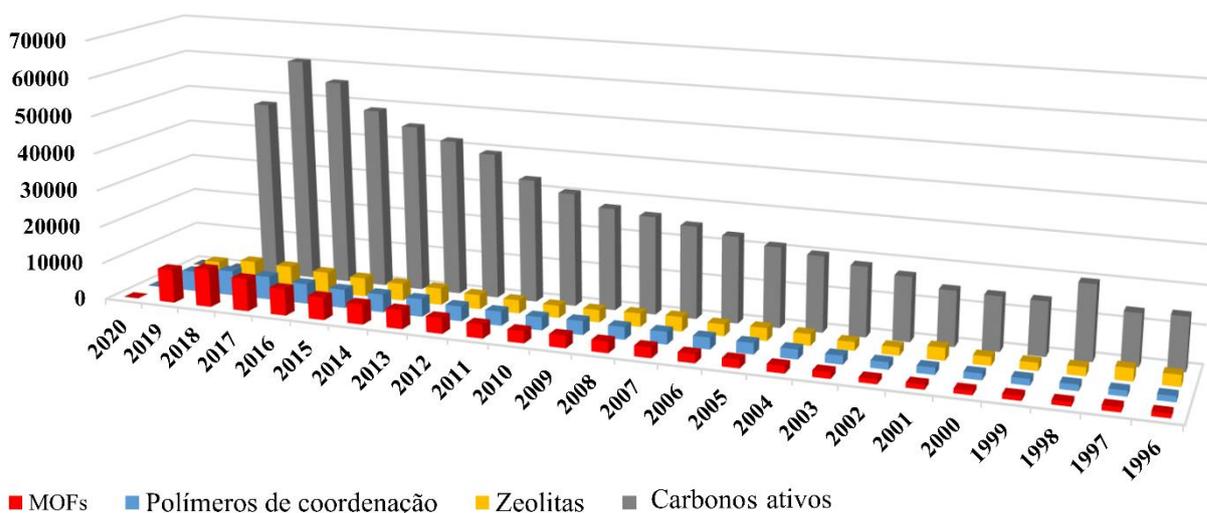
Dentre as matrizes porosas, os materiais metalorgânicos também mostraram um grande impacto nas pesquisas, principalmente a partir dos estudos envolvendo os polímeros de coordenação (PCs), seja fornecendo novas estruturas promissoras em função de suas características (componentes orgânicos e inorgânicos) ou mesmo por causa da sua relativa facilidade de obtenção (algumas sínteses envolvem condições brandas de obtenção, em curto espaço de tempo e com altos rendimentos).

Emergindo a partir dos estudos com os polímeros de coordenação, as redes metalorgânicas (*metal-organic frameworks* - MOFs) também apresentaram uma grande importância no meio científico e industrial, desde a sua popularização com a MOF-5 em meados da década de 90 (YAGHI, O. M.; LI, 1995). O trabalho com este tipo de material poroso tem se mostrado distinto em relação aos demais por apresentar, muitas vezes, propriedades físico-químicas superiores envolvendo a formação de poros com maiores diâmetro, área superficial,

flexibilidade, volume; além de uma distinta capacidade de modulação dos seus formatos, geometrias e topologias (GAO *et al.*, 2013).

Ao longo das últimas décadas o número de publicações científicas envolvendo o assunto vem aumentando progressivamente, o que reforça a importância deste tipo de estudo atualmente. Por exemplo, o gráfico ilustrado na Figura 1 indica uma relação entre o número de publicações reportadas na plataforma www.sciencedirect.com (acessado em 24/06/2019) com as seguintes palavras nos títulos: *active carbon*; *zeolite*; *coordination polymer* e *metal-organic framework/metalorganic framework*. Desde o surgimento do termo MOF até a sua popularização, empregou-se recorrentemente o uso indistinto das classificações de PCs / MOFs para esses materiais metal-orgânicos, até mesmo em função do desconhecimento das características peculiares de cada uma das classes. Contudo, ao longo dos últimos anos, percebe-se pelo gráfico representado que a utilização do termo “MOF” nos títulos das publicações tem sido superior ao emprego do termo “polímero de coordenação”; o que deve ser visto de forma crítica através da análise das seguintes possibilidades: (1) aumento do número de estudos envolvendo MOFs já conhecidas (2) melhor compreensão entre as características PCs/MOFs para a categorização ou (3) permanência do uso indistinto dos termos PCs/MOFs com a prevalência deste a fim de valorizar o material fabricado.

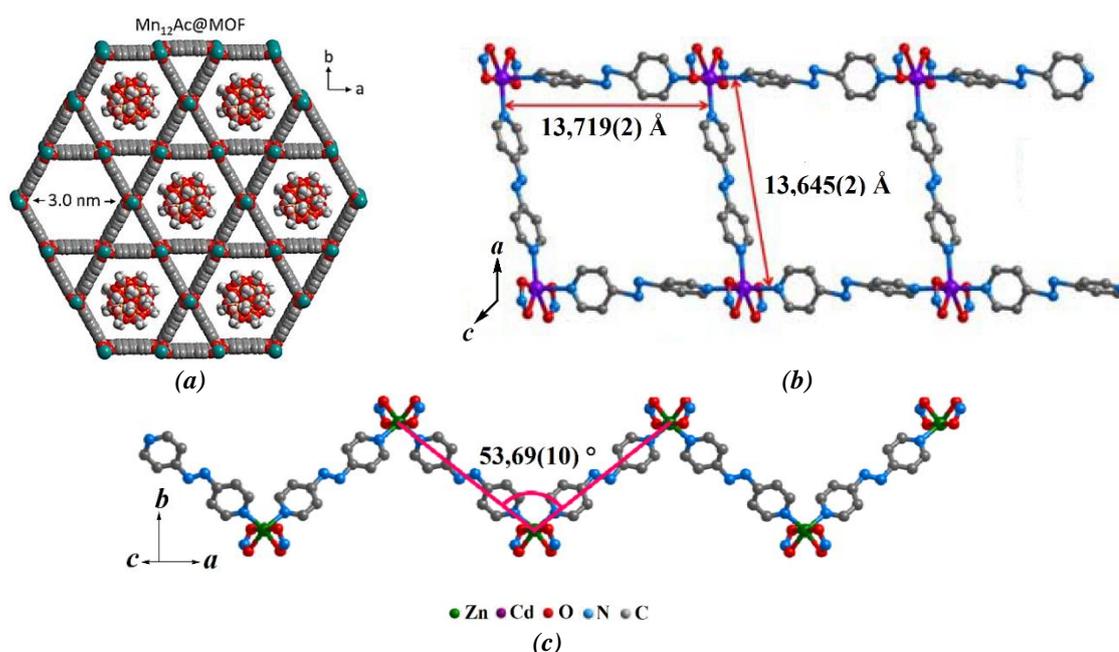
Figura 1 - Número de publicações relativas às principais classes de materiais porosos



Fonte: Próprio autor (2019).

Visando estabelecer uma linguagem mais padronizada, a IUPAC inseriu uma série de recomendações à comunidade científica, distinguindo os PCs das MOFs (BATTEN *et al.*, 2013). Nesse sentido, as MOFs podem ser classificadas como sendo um conjunto específico de redes de coordenação que são capazes de manter substâncias-hóspedes em seu interior tal como mostra a Figura 2a em que uma MOF é capaz de adsorver no interior de seus micro (15,0 Å) e mesoporos (26,4 Å), uma pequena molécula que atua como magneto. As redes de coordenação seriam então um tipo específico de polímero de coordenação, capaz de formar anéis mais curtos constituídos por átomos e que se repetem periodicamente formando padrões como ligações cruzadas (*cross-links*), entre duas ou mais cadeias individuais, além de laços (*loops*) ou ligações cruzadas (*cross-links*) (ÖHRSTRÖM *et al.*, 2015; SCHULTZ; WILKS, 2005). A Figura 2b representa uma rede de coordenação cujo anel mais curto de arestas de 13,719 (2) Å e 13,645 (2) Å se expande periodicamente ao longo de uma direção, formando ligações cruzadas entre duas cadeias de coordenação individuais. Portanto, um polímero de coordenação se distingue de uma MOF por não exigir necessariamente a presença de redes, ciclos mais curtos de átomos com potencial para interagir e adsorver substâncias, assim como mostra a expansão periódica de uma cadeia polimérica simples representada na Figura 2c.

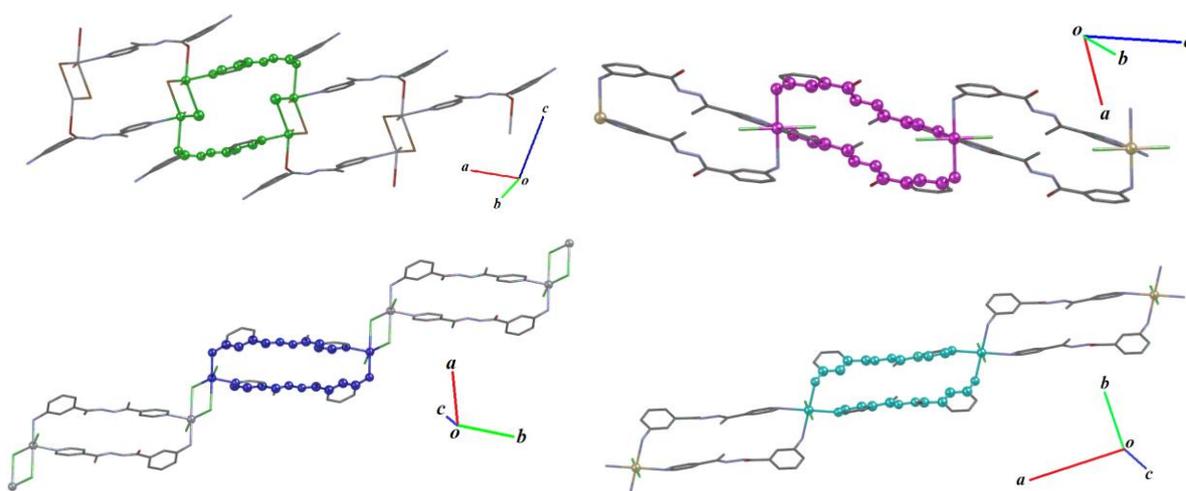
Figura 2 - (a) MOF (b) Expansão periódica de uma rede de coordenação, formando ligações cruzadas (cross links) e (c) Polímero de coordenação 1D, expandindo-se em zig-zag



Fonte: Adaptadas de (ZHAO *et al.*, 2016) e (AULAKH *et al.*, 2015), pelo autor (2019).

Embora na literatura o termo “rede de coordenação” ou MOF esteja mais restrito às expansões 2D e 3D (SETH; MATZGER, 2017), os polímeros de coordenação 1D também podem formar ciclos de átomos que se expandem periodicamente, além de apresentarem propriedades adsorptivas. Isso demanda uma reflexão maior sobre a taxonomia mais adequada desse tipo de polímero de coordenação nesse sentido. Por exemplo, o trabalho de Chen e colaboradores mostra a obtenção de uma série de polímeros de coordenação 1D-periódicos (Figura 3), em que as medidas de adsorção realizadas exibiram uma potencial utilização dos materiais como adsorventes de vapor de metanol (CHEN, DONG-MEI *et al.*, 2019).

Figura 3 – Série de PCs-1D formando ciclos mais curtos (destacados no formato de esferas) constituídos por átomos e se expandindo periodicamente ao longo de uma direção

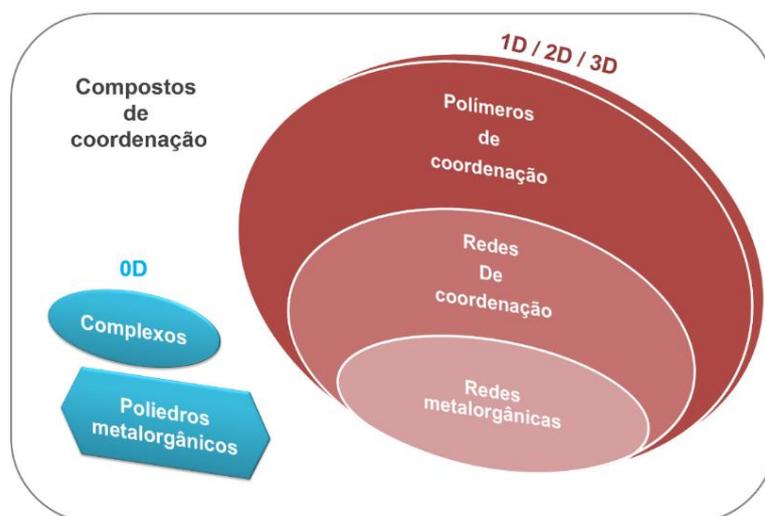


Fonte: Próprio autor (2019).

Com esse exemplo, pode-se discernir os termos dimensionalidade, periodicidade e direcionalidade; os quais podem ser encontrados com frequência em textos científicos que discutam diferenças entre PCs, MOFs e redes de coordenação. Entende-se que a dimensionalidade esteja relacionada ao espaço euclidiano. Logo, anéis ou ciclos formados por átomos seriam objetos espaciais bi ou tridimensionais. Por sua vez, a translação desses anéis ou ciclos em n -direções independentes determina a periodicidade da expansão em n -direções.

A Figura 4 representa uma tentativa de classificação hierárquica, ou taxonômica, dos compostos de coordenação usados como materiais porosos metalorgânicos; envolvendo sistemas discretos (0D) e periódicos, ao longo de n -direções (1D, 2D e 3D).

Figura 4 – Proposta de classificação hierárquica dos compostos de coordenação

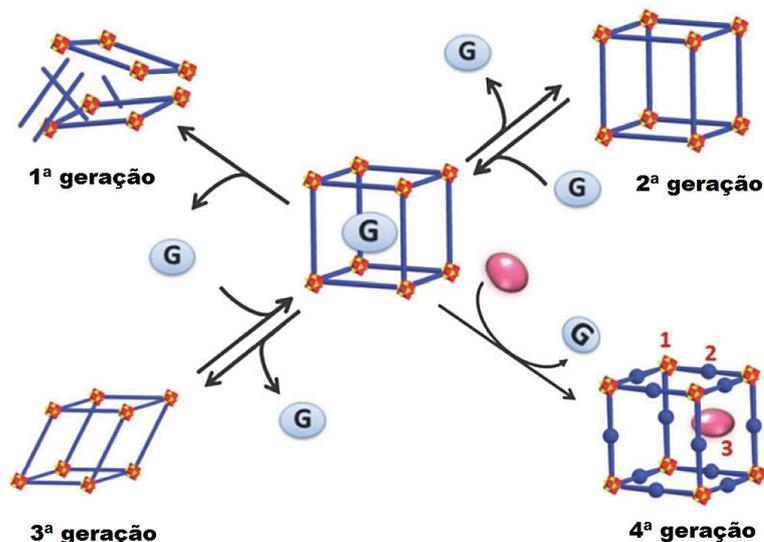


Fonte: Próprio autor (2019).

Outra classificação das MOFs diz respeito à “robustez” de seus poros (Figura 5). As MOFs de primeira geração são aquelas que geralmente não admitem porosidade permanente por causa de uma dependência estrutural para com as substâncias “hóspedes”. Este caso é frequentemente observado em MOFs iônicas, cujos poros estão ocupados por contra íons. Como exemplo, pode-se citar a gama de MOFs baseadas em ligantes carboxilatos, em que as cargas formais dos íons metálicos são apenas parcialmente compensadas pelos ligantes orgânicos; levando à formação de redes catiônicas em que suas cargas positivas são compensadas pelos ânions presentes nas cavidades (WU *et al.*, 2016).

Por outro lado, as MOFs de segunda geração se caracterizariam por manter a robustez e estabilidade de seus poros, mesmo após a remoção de espécies “hóspedes”. Tal fato é comumente observado em MOFs neutras e em MOFs do tipo zeólitas, as ZIFs (*imidazolate-zeolitic frameworks*) (TIAN *et al.*, 2015). Já as MOFs de terceira geração se caracterizam pela dinamicidade ou flexibilidade de suas redes, perante a um estímulo externo. Isso pode ser observado em MOF’s que exibem a capacidade de “respiração” de poro (CARRINGTON *et al.*, 2017; PARENT *et al.*, 2017). Finalmente, as MOFs da quarta geração estão relacionadas àquelas em que se verifica a integridade estrutural e topológica quando submetidas à modificações pós sintéticas - PSM (WANG, ZHENQIANG; COHEN, 2009).

Figura 5 - Classificação para o tipo de interação hóspede (G) – hospedeiro (MOF)



Legenda: (1) PSM no centro metálico; (2) PSM no ligante e (3) PSM envolvendo a incorporação de outras espécies ativas

Fonte: Adaptada de (LIU, JIEWEI *et al.*, 2014), pelo autor (2019.)

Dessa forma, entende-se que diversas formas de classificação podem ser empregadas para a melhor descrição e compreensão desses sistemas.

1.3 ALGUNS ESTUDOS E APLICABILIDADES EMERGENTES DAS MOFs

Muitos trabalhos estão sendo reportados utilizando as MOFs na síntese de materiais porosos com a finalidade de manipulação dos tamanhos e localizações dos poros no sólido; tornando-se possível o melhoramento de alguma propriedade almejada. Dentre os diversos trabalhos nesse sentido, Connolly e colaboradores demonstraram um excepcional desempenho no armazenamento de gás natural (até 261 cm³, a 100 bar – mantendo-se estável ao ar), devido ao aumento da porosidade promovido pela formação de monólitos de MOFs, cujo tamanho de poro está na ordem de centímetros (CONNOLLY *et al.*, 2019).

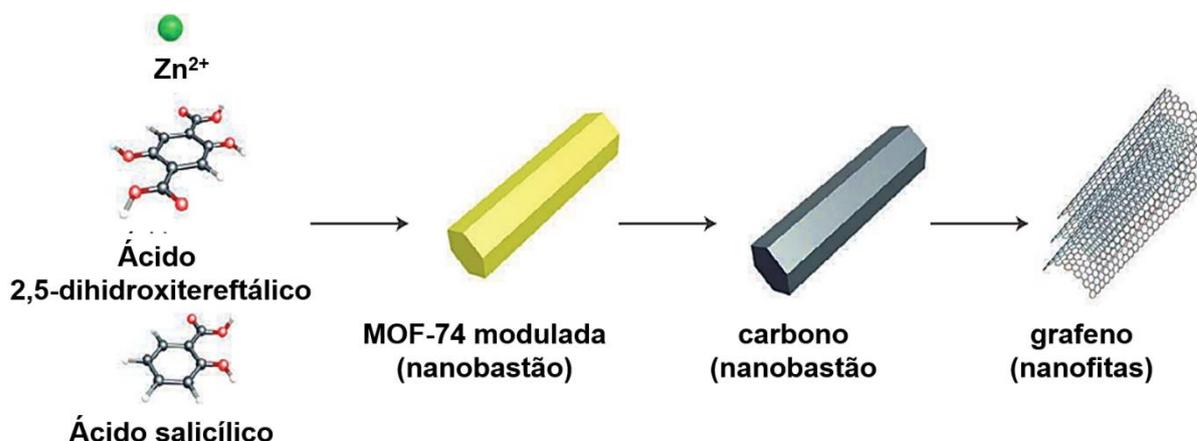
Feringa (prêmio Nobel de Química em 2016) e colaboradores, também reportam a observação de uma moção rotatória unidirecional em uma MOF (denominado moto-MOF), perante um estímulo externo, o que representa um novo enfoque na observação desse tipo de comportamento cooperativo observado nas máquinas moleculares, em materiais nanoestruturados (DANOWSKI *et al.*, 2019). Dentre as possíveis aplicações do sistema obtido, os

autores afirmam que o comportamento de motor molecular rotatório em materiais cristalinos, tais como MOFs, poderá fornecer o controle da difusão de gases e o transporte direcional de massa, perante um estímulo luminoso, por exemplo.

O controle morfológico das MOFs vem sendo uma ferramenta para a obtenção de outros materiais porosos de morfologias específicas (CAMPBELL; TOKAY, 2017; YAO *et al.*, 2018). Isto pode ser alcançado atualmente por meio da pirolise controlada: embora inicialmente se utilizasse o aquecimento de outros precursores de carbono no interior de seus poros (KHAN *et al.*, 2017), a carbonização direta das MOFs tem se mostrado uma interessante rota de preparo de nanoestruturas de carbono (as quais adotam a mesma morfologia da MOF de origem). Esse preparo e modulação ocorre mesmo sem a necessidade de catalisadores, levando à preservação morfológica e, conseqüentemente, permitindo manter a porosidade, rigidez e em alguns casos, a distribuição das espécies metálicas (YANG, SEUNG JAE *et al.*, 2012).

Como exemplo, a MOF-74 geralmente é obtida como microcristalitos sem que haja uma morfologia específica, a partir da reação entre o ácido 2,5-dihidroxitereftálico e o nitrato de Zn(II) em dimetilformamida (DMF). No entanto, seu crescimento e morfologia podem ser modulados com a inclusão do ácido salicílico, obtendo-se especificamente a morfologia de um nanobastão em uma metodologia que envolve a reação de todos os materiais de partida em solução por 1 h, a temperatura ambiente (TANG; YAMAUCHI, 2016); o que está representado na Figura 6. Por fim, a calcinação da MOF resulta em um material de carbono com a mesma morfologia (de nanobastão); a qual prontamente pode ser submetida à esfoliação, obtendo-se nanofitas (2D) de grafeno por meio de sonicação seguida de ativação térmica.

Figura 6 - Pirolise controlada da MOF-74, com morfologia modulada pelo ácido salicílico)



Fonte: Adaptada de (TANG; YAMAUCHI, 2016), pelo autor (2019).

Pode-se dizer que os desafios futuros envolvendo as MOFs contemplam o seu controle e racionalização estrutural, a nível de composição. O controle desses parâmetros poderá então permitir uma gama de aplicações emergentes, as quais dependerão das características finais dos poros desse material. Diante das vantagens que esse material exibe, os processos de armazenamento e separação de gases são os mais proeminentes (KOBIELSKA *et al.*, 2018; KUPPLER *et al.*, 2009).

1.4 A SÍNTESE RETICULAR NO DESIGN RACIONAL DE MOFs

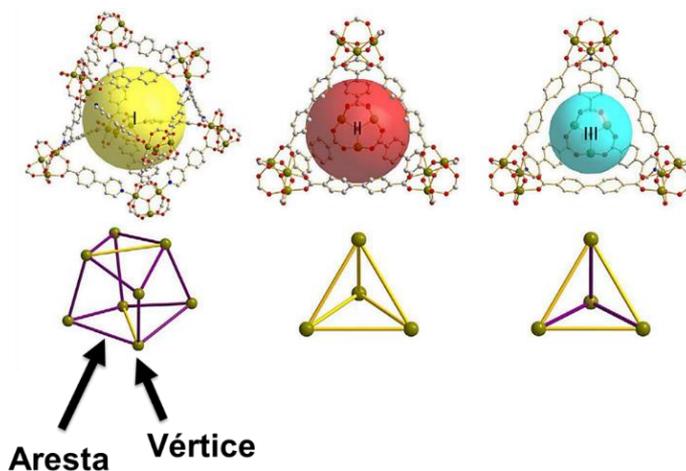
A química reticular está baseada em um conjunto de conhecimentos derivados da engenharia de cristais. Surgiu na literatura como uma aproximação lógica para a síntese de materiais robustos com blocos de construção para formar estruturas estendidas e propriedades pré-desenhadas (YAGHI, OMAR M *et al.*, 2003a). Baseia-se na utilização de conectores óxido-metálicos ou grupos polinucleares, em que seus componentes se unem por fortes ligações com ligantes orgânicos e conferem direcionalidade na automontagem e expansão de grandes redes de coordenação. Os trabalhos iniciais mostram que é possível realizar o *design* de redes expandidas a partir de blocos de construção rígidos, de geometrias bem definidas e que irão manter a integridade estrutural durante a auto-organização do sistema. Assim, de acordo com o formato de rede desejado seria possível identificar os blocos de construção necessários para esta formação. Este processo seria de

fundamental importância no que se passou a conhecer como síntese reticular de materiais porosos sólidos e cristalinos.

Atualmente, o RCSR (*Reticular Chemistry Structure Resource*) é o corpo científico responsável pela elaboração de um banco de dados de estruturas reticuladas 2D e 3D, com o propósito de ser usado no *design* de novas estruturas de materiais cristalinos e na análise comparativa com redes já reportadas para verificação de ocorrência de padrões. Dessa forma o tipo topológico é categorizado de acordo com uma tríade de letras que pode fazer menção a um tipo de material ou formato. Por exemplo, o tipo topológico **hcb**, que faz menção ao padrão de expansão em formato de favos de mel (*honeycomb*) ou mesmo o tipo **sod**, que faz menção ao mineral sodalita.

A topologia de uma rede possui um viés matemático, proveniente da Teoria dos grafos, em que uma rede pode ser considerada como um tipo especial de gráfico a qual possuiria uma simetria translacional em n -direções independentes, contendo apenas arestas simples; descrevendo um caminho contínuo entre os pares de vértice (OCKWIG *et al.*, 2005). Do ponto de vista químico, o vértice (ou nó) de uma rede pode ser interpretado como um átomo ou um conjunto de átomos (um centro metálico, clusters metálicos ou grupos polinucleares), enquanto as arestas podem se referir aos ligantes orgânicos admitindo diversas conformações; os quais admitem uma conectividade nesta rede. Dessa forma, índices topológicos tais como símbolo de ponto, símbolo de vértice, símbolo de Schafli, transitividade, sequência de coordenação etc., poderão ser utilizados na racionalização e taxonomia da rede mais simples que descreva a estrutura. A Figura 7 representa exemplos de redes de coordenação (acima), interpretadas como redes basilares, fundamentais, racionalizadas, simplificadas (abaixo). A rede basilar pode ser considerada como a rede mais simples obtida no processo de racionalização estrutural; a qual fornecerá toda informação da topologia da rede, ou seja, a rede basilar, mais simples, não pode ser racionalizada por simplificações secundárias (ALEXANDROV *et al.*, 2011).

Figura 7 – Comparação entre redes de coordenação e suas formas simplificadas



Fonte: Adptada de (DELGADO-FRIEDRICHES; O'KEEFFE, 2005), pelo autor (2019).

Assim, torna-se importante a compreensão da descrição simplificada para melhor racionalização desses sistemas, também analisando a perspectiva química.

1.4.1 Princípios da síntese reticular

O estudo topológico permite maior compreensão e racionalização de padrões de regularidade nos sistemas periódicos, sendo importante do ponto de vista químico para a modulação de condições experimentais que poderão explicar, justificar, prever ou modificar alguns padrões observáveis nas redes de coordenação. Dessa forma, torna-se importante a compreensão de alguns princípios fundamentais empregados no *design* racional das redes metalorgânicas.

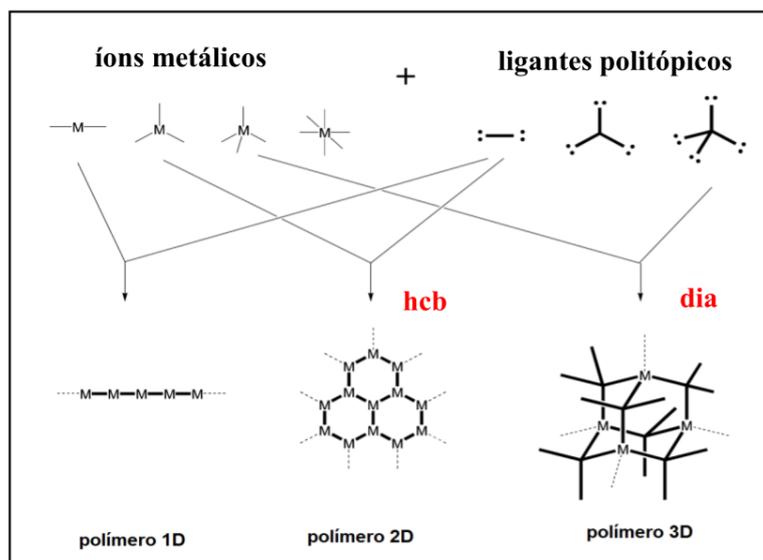
Na síntese de MOFs, as redes aresta-transitivas representam o alvo ideal, desejando-se que possuam apenas um ou dois tipos de arestas envolvendo a construção de grupos polinucleares de alta simetria (DELGADO-FRIEDRICHES; O'KEEFFE; YAGHI, 2006). Redes de menor regularidade podem ser forçadas através da formação de grupos polinucleares de menores simetrias (YAGHI, OMAR M *et al.*, 2003b). Os estudos com as estruturas aresta-transitivas foram muito importantes para o design dos poliedros metalorgânicos (MOPs) e de redes covalente-orgânicas (COFs). Particularmente, as redes binodais aresta-transitivas são aquelas que apresentam dois tipos de vértices e um único tipo de aresta (EDDAOUDI; KIM; *et al.*, 2001; LUKOSE *et al.*, 2010; O'KEEFFE, M; YAGHI, 2010).

1.4.1.1 Princípio do planejamento geométrico (*Geometric Design Principle*)

O Princípio do planejamento geométrico está baseado na ideia de que os aspectos geométricos são preponderantes na predição de estruturas (principalmente as mais simples). Isso acontece porque essas redes chamadas “padrão” (*default*) apresentam maior regularidade geométrica, de modo que a maioria das estruturas podem ser facilmente planejadas e sintetizadas esperando-se topologias determinadas por formas geométricas mais simples (envolvendo triângulos, quadrados, tetraedros etc.). Tal fato poderia ser aproveitado na síntese de materiais isoreticulares, com a mesma topologia de rede (FURUKAWA *et al.*, 2008), onde se consegue obter aumento do espaço entre os vértices de uma rede usando intencionalmente ligantes de cadeias mais longas (processo conhecido como “expansão”).

Uma aproximação mais simplória nas redes de coordenação contempla o uso de nós (centros metálicos) e conectores (ligantes orgânicos politópicos). A combinação entre as topologias locais de cada componente (geometria do centro metálico, ângulos relacionados aos sítios de coordenação do ligante etc), está diretamente relacionada ao padrão topológico final observado. A Figura 8 representa algumas combinações possíveis entre nós e conectores, as quais se pode esperar a formação de padrões regulares geométricos e topológicos das redes formadas.

Figura 8 - Síntese de PC ou MOF pela aproximação por nós e espaçadores



Legenda: topologia do tipo *honeycomb* (**hcb**); topologia do tipo *diamantoid* (**dia**).

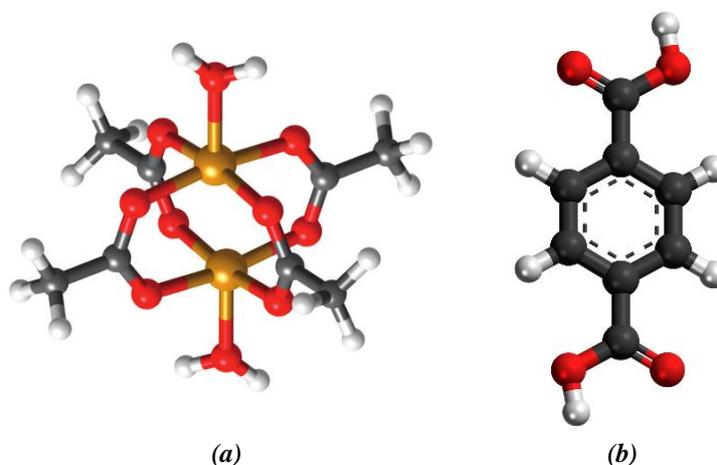
Fonte: adaptada de (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004), pelo autor (2019).

1.4.1.2 Princípio da desconstrução

Com o Princípio da desconstrução é possível reduzir a complexidade de uma estrutura cristalina em uma rede basilar, de topologia fundamental, sendo possível uma descrição topológica simplificada (KEE; YAGHI, 2012). Durante o processo de simplificação, existem várias formas (*standard, cluster, skeleton* etc.) a serem adotadas, as quais poderão representar uma descrição topológica adequada do sistema. Na simplificação das redes, os pontos essenciais para a expansão são chamados de “pontos de extensão” - (DESIGN; GROUP; ARBOR, 2003) e podem contemplar o centroide de anéis aromáticos ou de grupos polinucleares, o carbono de grupos carboxilatos etc.

Os grupos polinucleares são chamados de Unidades Secundárias de Construção (SBUs) e podem admitir diversas geometrias e conectividades. Portanto, serão as SBUs as unidades direcionadoras da expansão periódica das redes. A MOF-5 (LI, HAILIAN *et al.*, 1999), por exemplo, possui uma SBU já conhecida desde meados da década de 80 pelos estudos de Wells (WELLS, A. F. , 1985): do tipo roda de pá e formada basicamente por acetato de zinco. Na síntese reticular da MOF-5, a ideia envolve basicamente a substituição dos grupos acetato coordenados aos dois centros metálicos (Figura 9a) pelo emprego do ácido tereftálico (ligante ditópico divergente – Figura 9b), a fim de promover a expansão polimérica. A mesma ideia serviu como base para a obtenção de uma série de MOFs isoreticulares (EDDAOUDI, 2002).

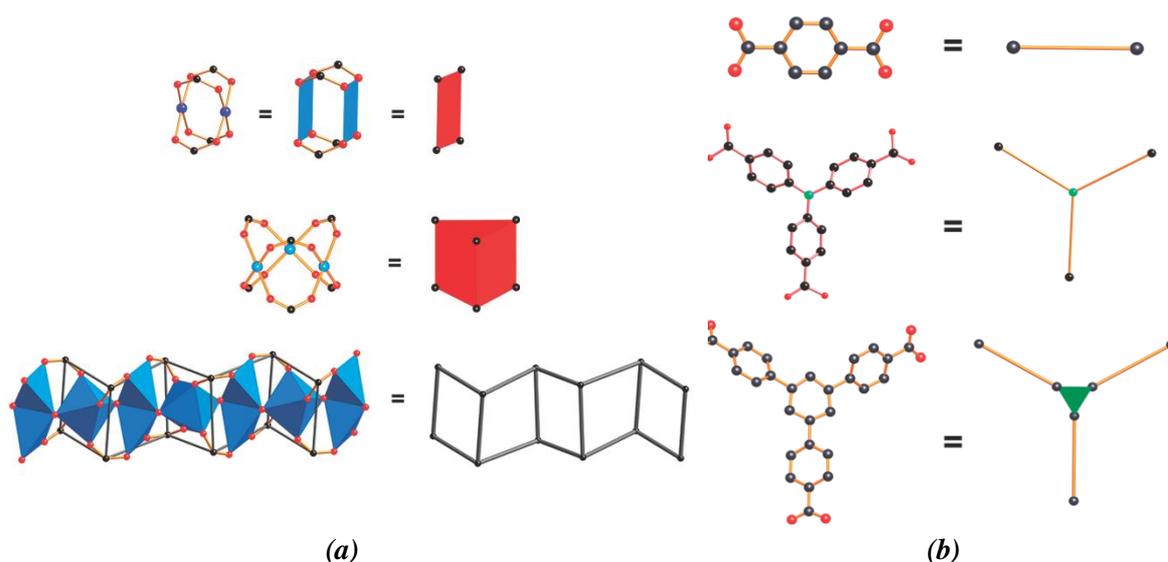
Figura 9 - (a) Grupo binuclear do acetato de zinco (b) Ligante ditópico para a expansão periódica do grupo binuclear (SBU 4-conectada)



Fonte: próprio autor (2019).

O design e síntese de novas SBUs poderá envolver distintas condições de síntese, tais como pH, temperatura, solventes etc. Portanto, a geometria do grupo polinuclear poderá ser modulada e definida por pontos de extensão os quais estão conectados aos componentes orgânicos. O formato da SBU poderá ser um polígono, um poliedro ou uma vareta (a qual não é capaz de mostrar totalmente a sua estrutura interna); tal como mostra a Figura 10a. Assim, um dos pontos centrais da química das MOFs é realizar a combinação de uma variedade de SBUs orgânicas (ligantes orgânicos – Figura 10b) juntamente com determinada(s) SBUs que contenham metais. Em função da grande possibilidade de componentes orgânicos, torna-se importante identificar todos os pontos de ramificação (vértices) e ligantes individuais (arestas) que estarão relacionados à expansão periódica.

Figura 10 - Exemplos da desconstrução de (a) SBUs e (b) ligantes orgânicos na simplificação



Legenda: as esferas em preto representam os pontos de extensão.

Fonte: adaptada de (KEE; YAGHI, 2012), pelo autor (2019).

Redes com um único tipo de vértices são chamadas uninodais, enquanto as redes com dois tipos de vértices, binodais. A Tabela 1 apresenta uma relação com os principais tipos topológicos relacionados à redes uni e binodais que são aresta-transitivas (DELGADO-FRIEDRICH *et al.*, 2007).

Tabela 1–Tipos topológicos de redes uni e bimodais que são aresta-transitivas

Uninodal	Binodal
pcu, bcu, dia, fcu, nbo, reo, sod, crs, hxg, acs, rhr, lcs, lvt, lcy, srs, lev, qtz, bcs, thp, ana	flu, ftw, bor, mgc, nia, ocu, rht, she, soc, spn, tbo, the, toc, ttt, twf, ith, scu, shp, stp, alb, pto, pts, sqc, csq, ssa, ssb, gar, iac, ibd, pyr, ssc, ifi, ctn, pth

Fonte: Próprio autor (2019).

1.4.1.3 Princípio da transitividade mínima

A transitividade $[pqrs]$ de uma rede tridimensional é um atributo topológico o qual se refere à regularidade de uma rede e pode ser descrito pelo conjunto de quatro caracteres, onde: p = indica os tipos de vértices; q = os tipos de arestas; r = os tipos de faces de uma cobertura (*tiles*) e s = os tipos de cobertura tridimensional (*tilings*). Portanto, conhecer a transitividade de uma rede possibilita determinar características estruturais até mesmo de redes com maior complexidade. O *tiling* pode ser entendido como uma forma de representar uma rede basilar; enquanto o *tile*: cada cobertura que constitui o conjunto. Estes parâmetros irão determinar os termos pq que mais descrevem a transitividade. Todavia, podem ser entendidos como um tipo de cobertura (superfície demarcada em uma rede) individual e o conjunto de todos os tipos de todas as coberturas, respectivamente.

Na química das MOFs, as vantagens da determinação e compreensão dos *tilings* das redes de coordenação possibilitam: localizar e observar o arranjo dos diferentes tipos de poros; identificar os anéis essenciais na estrutura (faces do *tile*); as semelhanças entre o mesmo tipo de *tile* ou conjunto de *tiles* (o que pode significar alguma relação estrutural), realizar a taxonomia apropriada de redes (uma vez que estão associados à transitividade) etc. Assim, o programa Systre é importante na classificação topológica das redes e estabelece uma série de regras para determinar a natureza do *tiling*: (a) a simetria do *tiling* deve ser a mesma da rede original; (b) o *tile* não deve possuir uma face maior (com mais arestas) do que outras faces do mesmo *tile*; (c) se a face do *tile* não encontra um anel (ciclo que não é a soma de dois ciclos menores) forte, e se outros desses anéis não intersectam outros, o *tile* é dividido de modo que esses anéis se encontrem com outros *tiles* menores e (d) se um dos pares de anéis fortes que se intersectam for menor do que o outro, o maior será

descartado como uma possível face (caso os dois tenham o mesmo tamanho, ambos serão rejeitados como possíveis faces).

Todavia, o Princípio da transitividade mínima se baseia na observação de que as redes fundamentais ou basilares de MOFs, geralmente tendem a apresentar uma transitividade mínima (LI, MIAN *et al.*, 2014a).

1.4.2 Obtenção de blocos de construção moleculares (MBBs)

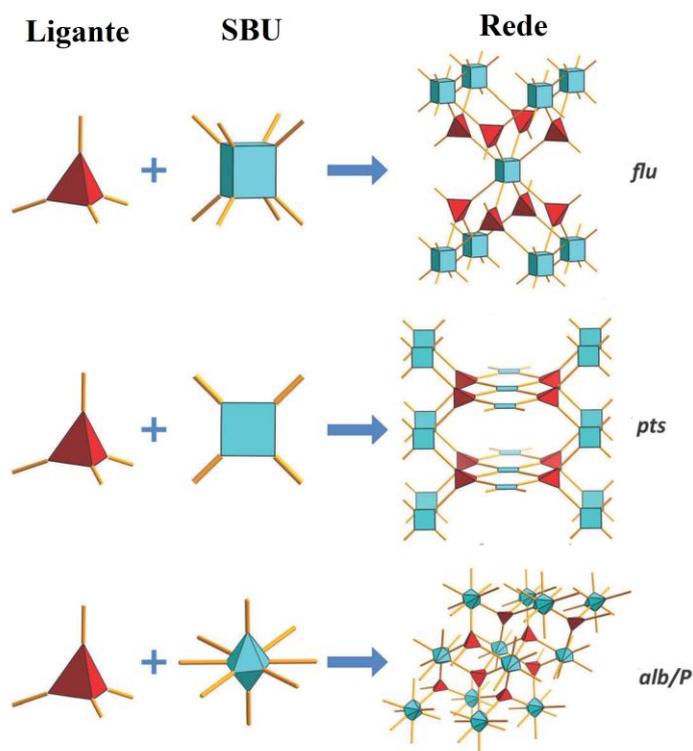
A principal estratégia da síntese reticular é a manipulação de condições sintéticas para que sejam formados blocos de construção (MBBs), estabilizados a partir de fortes ligações entre os átomos; o que confere uma simetria/geometria para a expansão periódica da rede. A seguir serão apresentados os principais blocos construtores utilizados.

1.4.2.1 Unidades Secundárias de Construção (SBUs)

A estrutura da SBU será determinada pelo conjunto de átomos que apresentam pontos de extensão para outras SBUs vizinhas, geralmente estando separadas pelos ligantes orgânicos. Dessa forma, esses átomos irão definir também as geometrias das SBUs (vértices) adjacentes; sendo relevantes na predição da topologia da rede (Figura 11). A topologia local dos ligantes orgânicos (arestas) irão fornecer os parâmetros geométricos e conformacionais necessários para isto. De maneira geral, apenas um pequeno número de estruturas mais simples, altamente simétricas estarão mais susceptíveis a predições, sendo observada a sua formação com maior frequência.

Também conhecida como “química modular”, a formação de SBUs na construção de sólidos estendidos, é capaz de conferir estabilidade ao material, de modo que a integridade estrutural das unidades de construção é mantida ao longo de reações químicas; o que garante um interesse especial por esses materiais no sentido de formação de estruturas estendidas estáveis (EDDAOUDI; MOLER; *et al.*, 2001). Nesse sentido, o estudo da topologia das redes metalorgânicas tem se mostrado tão importante a ponto de ser fortemente recomendado pela IUPAC (BATTEN *et al.*, 2013) para uma elucidação mais completa desses sistemas.

Figura 11 - Síntese reticular envolvendo a modulação da SBU, formando topologias distintas

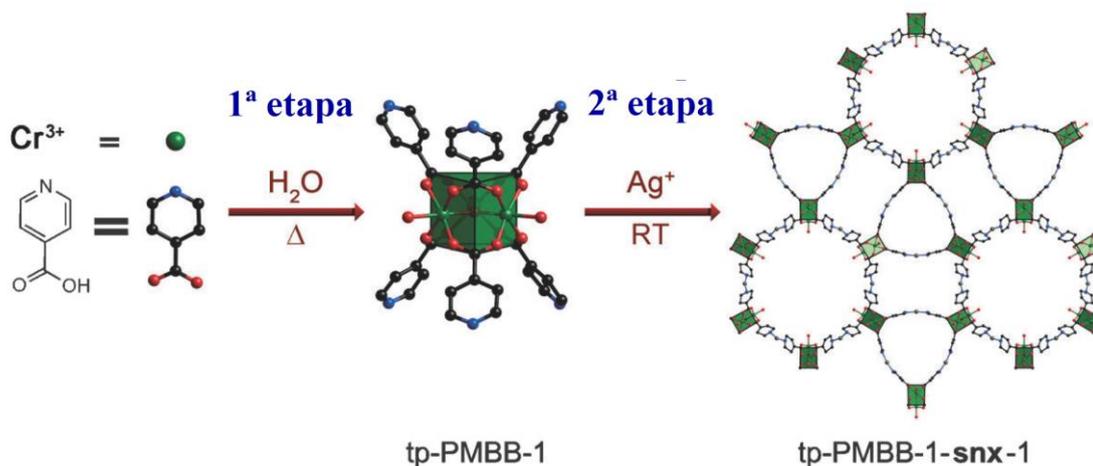


Fonte: Adaptada de (LIN, ZU-JIN *et al.*, 2014), pelo autor (2019).

1.4.2.2 Metaloligantes (MLs)

Os blocos de construção moleculares podem ser formados *in situ* através da montagem de grupos polinucleares ou também podem envolver determinados complexos metálicos para promover aumento de dimensionalidade. A Figura 12 ilustra o exemplo em que um complexo metálico está sendo utilizado como bloco de construção em uma síntese em duas etapas, levando a formação de uma rede 2-periódica e 4,6-conectada. Primeiramente, forma-se a unidade discreta de coordenação, com topologia local adequada à expansão por apresentar sítios abertos de ligação nos ligantes (representados como esferas em azul), localizados em posições divergentes; os quais poderão se coordenar a outros centros metálicos e formam uma rede heterometálica.

Figura 12 – Representação de síntese de rede de coordenação 2D a partir de um complexo usado como bloco de construção



Fonte: adaptada de (SCHOEDEL *et al.*, 2014), pelo autor (2019).

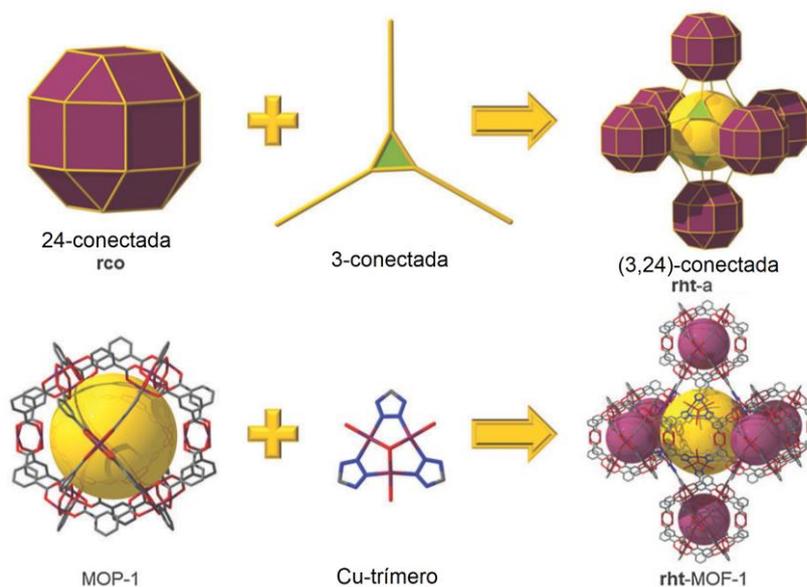
1.4.3 Obtenção de blocos de construção supermoleculares (SBBs)

Redes binodais de elevada conectividade, com transitividade mínima (número mínimo de vértices e arestas) são alvos apropriados quando se tem suficientemente informações de geometria e direcionalidade a serem incluídas na elaboração de SBBs (GUILLERM; WESELIŃSKI; *et al.*, 2014).

1.4.3.1 Poliedros metalorgânicos (MOPs)

Os poliedros metalorgânicos (MOPs) são sistemas discretos que podem ser utilizados na obtenção de sistemas 3-periódicos; muitas vezes levando à formação de nanogaiolas nas estruturas robustas (STOECK *et al.*, 2012). A Figura 13 representa um esquema de síntese reticular, empregando-se MOPs para a obtenção de redes tridimensionais de elevada conectividade. Assim, MOPs com diferentes conectividades podem ser combinadas a SBUs orgânicas ou metálicas de diversas geometrias, levando a formação das redes de coordenação.

Figura 13 – Síntese reticular de redes 3D, através da aproximação por MOPs



Fonte: adaptada de (GUILLERM; KIM; *et al.*, 2014), pelo autor (2019).

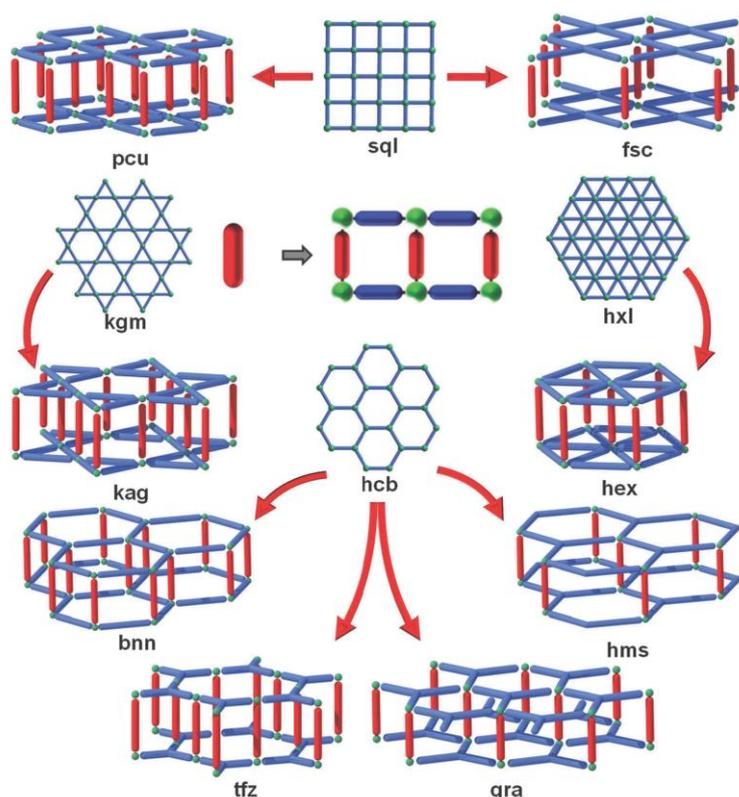
1.4.3.2 Camadas de construção supermoleculares (SBLs)

Os blocos de construção podem envolver sistemas de alta dimensionalidade, tais como as redes 2-periódicas; levando à obtenção de redes poliméricas de elevada robustez e complexidade estrutural. É o que se observa, por exemplo, na pilarização de camadas de construção supermoleculares (SBLs), as quais são descritas como blocos de construção supermoleculares (SBBs). A Figura 14 representa a pilarização de redes periódicas bidimensionais, por ligantes rígidos (representados como bastões em vermelho), levando à formação de redes tridimensionais. Normalmente as redes mais susceptíveis à pilarização são as de topologias mais simples, as redes padrão (WEN *et al.*, 2014).

Outro exemplo importante para melhor compreensão foi o da MOF HKUST-1 (MELLOT-DRAZNIIEKS; DUTOUR; FÉREY, 2004), bastante difundida na literatura. Essa rede pode ser simplificada num modelo de topologia de rede basilar do tipo **tbo-a**, sendo interpretada como o resultado da junção de arranjos bidimensionais, 2-periódicos, cada qual consiste em uma rede quadrada 4,4 aumentada (**sql-a**) e que estão cruzadas através de pilares 4-conectados (SBUs de cobre do tipo roda de pá). Estas camadas basilares ou fundamentais podem ser isoladas pela desconstrução da estrutura cristalina - “Princípio da desconstrução” (KEE; YAGHI, 2012) – e

construídas pela seleção criteriosa de metais e ligantes. A “pilarização” consiste então na inserção de um ligante (geralmente um ligante nitrogenado rígido) capaz de conectar uma camada a outra (EUBANK *et al.*, 2011; LIN, YAN YONG *et al.*, 2008).

Figura 14 – Obtenção de redes tridimensionais a partir da pilarização de redes bidimensionais de topologia padrão



Fonte: adaptada de (GUILLERM; KIM; *et al.*, 2014), pelo autor (2019).

1.5 CONSIDERAÇÕES PRINCIPAIS SOBRE O *DESIGN* RACIONAL

A síntese de MOFs não é exatamente trivial, visto que há uma grande complexidade envolvida no processo de automontagem ou auto-organização desses sistemas. Uma tentativa de descrição e melhor compreensão desse processo está sendo descrito na literatura como *design* racional ou síntese racional (CAI, 2013; CAIRNS, 2010; FARHA; HUPP, 2010; O’KEEFFE, MICHAEL *et al.*, 2008; ZHANG, MUWEI *et al.*, 2014). Nesse sentido, a síntese racional de MOFs pode ser entendida como um campo científico interdisciplinar, envolvendo desde princípios da engenharia de cristais até os fundamentos da topologia. Utiliza-se um

conjunto de técnicas ou mesmo o desenvolvimento de experimentos que irão produzir materiais com topologias específicas, levando a obtenção de poros com tamanhos e funcionalidades almejadas. É uma aproximação lógica para a síntese de materiais robustos baseados em grupos de átomos geometricamente organizados (blocos de construção) e periodicamente distribuídos nas estruturas estendidas, as quais podem exibir propriedades pré-moldadas (DESIGN; GROUP; ARBOR, 2003).

Geralmente, a síntese reticular está baseada na formação de blocos de construção formados a partir de conectores *oxo*-metálicos ou unidades secundárias de construção (SBU – que são grupos polinucleares geometricamente definidos), onde os seus componentes envolvem fortes ligações, as quais poderão conferir direcionalidade e robustez à estrutura, verificando-se que a integridade estrutural do bloco de construção é preservada na auto-montagem e formação das redes poliméricas. Todavia, a síntese reticular difere da síntese supramolecular uma vez que os blocos de construção estão envolvidos em fortes ligações no cristal, o que significa que a sua geometria é preservada quando os grupos polinucleares são formados e irão direcionar a expansão.

O processo de automontagem das MOFs é altamente dinâmico (YONEYA; TSUZUKI; AOYAGI, 2015), contemplando diversas possibilidades de orientações dos componentes ligantes orgânicos e íons metálicos. Isso é suficiente para que cientistas critiquem a palavra *design* na síntese de MOFs, no sentido de que não seja possível prever ou planejar, a rigor, a estrutura formada, mesmo conhecendo-se a sua composição química de partida (MADDOX, 1988). Por outro lado, um dos maiores pesquisadores da área de Química reticular, Michael O’Keefe, vai de encontro a tal ideia e compartilha uma visão particular sobre o “*design*” de MOFs (O’KEEFFE, MICHAEL, 2009), admitindo que o termo “*design*” esteja relacionado ao desenvolvimento de técnicas ou experimentos que irão produzir materiais de topologia, tamanho de poro e funcionalidades predeterminadas. Ressalta ainda que, pelo próprio sentido semântico da palavra na língua inglesa, as estratégias tomadas não levarão necessariamente à formação dos sistemas planejados.

Entende-se, portanto, que a síntese reticular se vale da combinação de estruturas polinucleares complexas, de geometrias diversas, com ligantes de geometrias específicas visando a obtenção de redes periódicas de diversas topologias e geometrias.

1.6 OBJETIVOS DO TRABALHO

Com base na importância do tema científico apresentado e na relevância dos diversos assuntos referentes às potencialidades deste estudo químico, os objetivos do presente trabalho são descritos a seguir.

1.6.1 Objetivos gerais

Obtenção de MOFs com elevada dimensionalidade e periodicidade. Adicionalmente, tentou-se realizar o estudo das potencialidades de cada classe de compostos obtidos, a partir da análise de suas características químicas e estruturais.

1.6.2 Objetivos específicos

Síntese de MOFs (uni- e multicomponentes) através de blocos de construção moleculares e supermoleculares, envolvendo uma ou várias etapas, na coordenação à alguns metais da primeira série de transição e alguns lantanídeos.

2 DESENVOLVIMENTO E PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção será apresentada uma justificativa dos sistemas empregados no trabalho, visando alcançar os objetivos propostos. Nesse sentido, as condições de síntese estão sendo explanadas; bem como as metodologias empregadas na parte experimental.

2.1 CONDIÇÕES DE SÍNTESE

A maioria das metodologias sintéticas envolveu a fase líquida em alguma etapa do processo; onde soluções separadas de sais de metais e ligantes orgânicos foram misturadas de diferentes formas. Paralelamente, as soluções também foram adicionadas aos reagentes de partida (no estado sólido) em um frasco metálico.

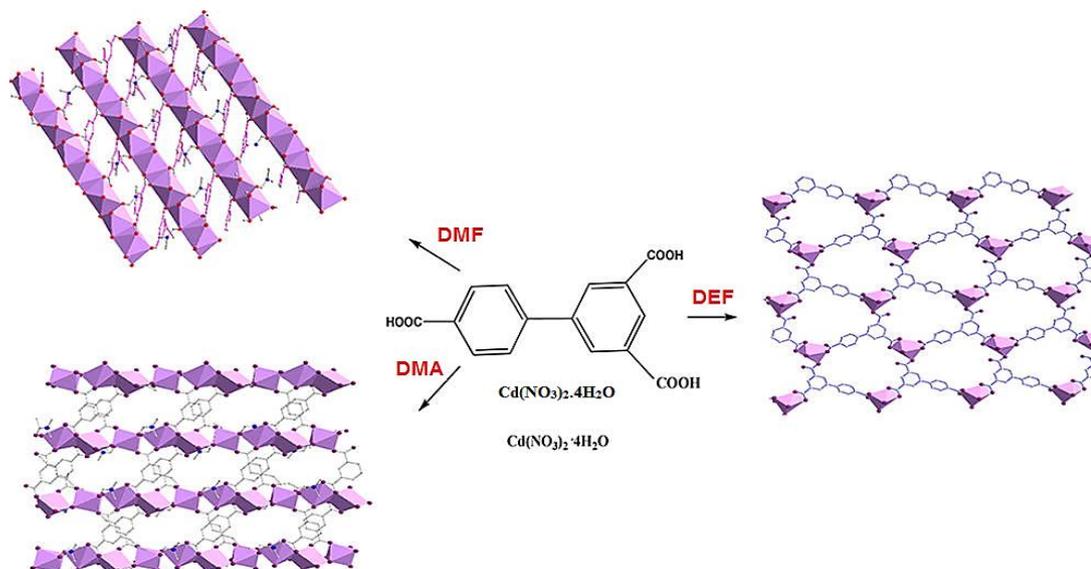
A evaporação lenta de solventes, a temperatura ambiente, foi um método muito comum utilizado na obtenção dos compostos. Após ser feita a adição lenta de soluções contendo os reagentes, em separado, em muitos casos foi possível observar a cristalização dos compostos. O tempo de cristalização foi variável, demandando dias, semanas ou meses.

Já as sínteses hidro/solvotérmicas utilizaram a reação em frascos fechados, sob pressão autógena, usando temperaturas acima do ponto de ebulição dos solventes empregados. Esperou-se que a possibilidade de adição de solventes diretamente sobre os reagentes sólidos pudesse eliminar os problemas de solubilidade entre os componentes.

2.1.1 Influência dos solventes nas sínteses de MOFs

Os solventes desempenham um importante papel na síntese de MOFs: além de poderem ocupar o interior das cavidades formadas pelas redes, podem estar envolvidos na sua constituição estrutural até mesmo fornecendo átomos para a montagem dos grupos polinucleares; permitindo pontes *oxo*-metálicas que conferem rigidez e estabilidade a esse tipo de nó das redes metalorgânicas (conhecidos como unidades secundária de construção ou SBUs). Na obtenção das MOFs, o tipo de solvente empregado na síntese pode atuar modulando a geometria e topologia das redes formadas; além de sua dimensionalidade (2D/3D), tal como mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Modulação geométrica e topológica promovida por solvente



Fonte: Adaptada de (LI, LINA *et al.*, 2012), pelo autor (2019).

O tipo de solvente no ambiente químico também influencia diretamente nas propriedades físico-químicas das MOFs. É o que ocorre, por exemplo, no processo de transformação monocristal-para-monocristal (*Single Crystal – to – Single Crystal / SC-SC*). A Figura 16 utiliza um exemplo como ilustração, onde a interconversão entre solventes no interior dos poros de uma rede de coordenação, resulta em propriedades externas totalmente distintas.

Figura 16 – Modulação por efeito de solvente em mudanças de características físicas de químicas em redes de coordenação



Fonte: Adaptada de (PETTINARI *et al.*, 2017), pelo autor (2019).

Como exemplo da importância dos solventes na síntese de MOFs: recentemente foi reportado que o grau elevado de hidratação na SBU de uma MOF tende a conferir um melhor desempenho na atividade catalítica, já que a água ligada à SBU atua como um importante sítio

de ligação (como um ácido de Brønsted forte), com habilidade eficiente na conversão de substâncias básicas em outras espécies químicas; favorecendo a atividade catalítica (TRICKETT *et al.*, 2019).

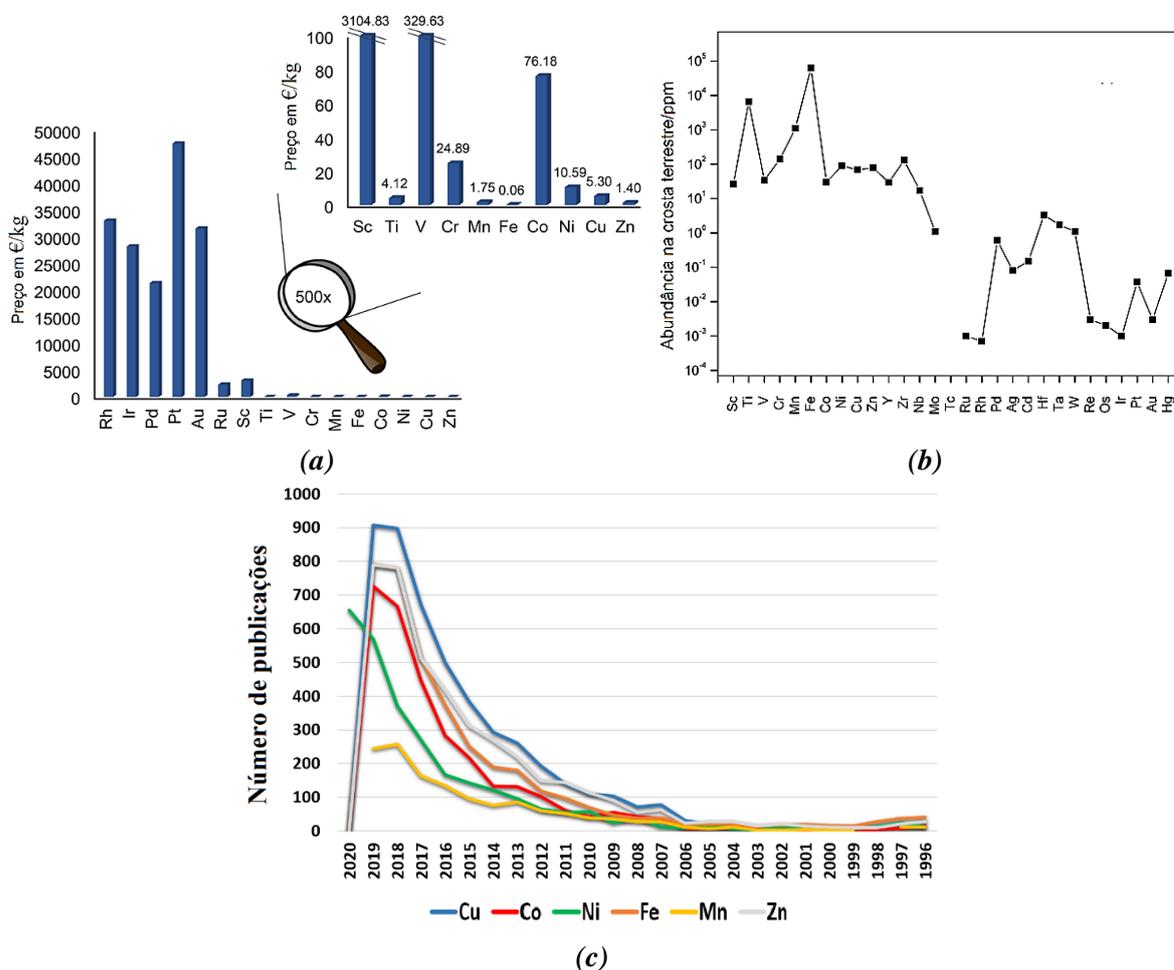
A escolha do solvente para as reações se baseou nas propriedades físico-químicas de cada solvente, tais como reatividade, constante dielétrica, solubilidade, potencial de redução etc. Para as sínteses deste trabalho, foram empregados os solventes dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), acetonitrila (ACN), etanol (EtOH), metanol (MetOH) e água deionizada.

2.1.2 Metais

A Química de coordenação, desde os tempos de Werner (CONSTABLE; HOUSECROFT, 2013), desempenha um importante papel na verificação e estudo das interações e ligações envolvendo metais e moléculas orgânicas, variação dos estados de oxidação dos metais na coordenação, geometrias dos centros metálicos, configurações eletrônicas etc. Em paralelo às propriedades químicas e eletrônicas dos metais de transição, o custo dos mesmos como matéria prima para a fabricação de MOFs também deve ser levado em consideração. Em uma análise da Figura 17, sugere-se que o baixo custo dos metais da primeira série de transição, aliado à sua abundância natural, podem significar vantagens as quais justificam o número crescente de publicações com esses metais.

Portanto, neste trabalho foram utilizados sais metálicos dos íons Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{1+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} na tentativa de construção das redes aresta-transitivas (partindo-se de um único tipo de ligante) e multicomponentes (com ligantes mistos). Para a síntese de redes heterometálicas foram empregados vários sais dos lantanídeos La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} e Th^{3+} . Foram empregados sais metálicos com os contra-íons acetato, nitrato, cloreto e tiocianato.

Figura 17 – (a) Preço dos metais de transição em €/kg, (b) Abundância natural dos metais de transição na crosta terrestre, em ppm (c) Número de publicações com os respectivos nomes dos metais abaixo relacionados no título



Fonte: Adaptada de (GANDEEPAN *et al.*, 2019) e feita pelo autor (2019).

2.1.3 Ligantes orgânicos para a formação de SBUs: construção de redes aresta-transitivas e multicomponentes (com ligantes mistos)

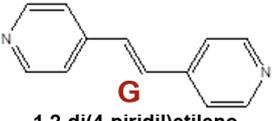
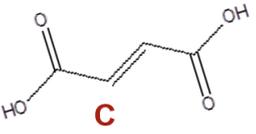
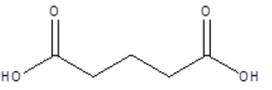
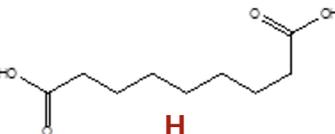
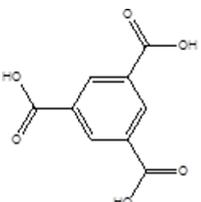
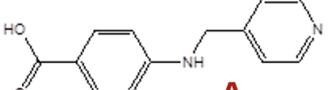
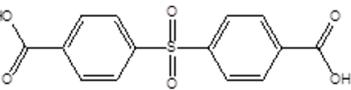
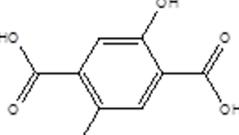
Moléculas orgânicas desempenham um importante papel na estrutura e função das MOFs. Quando se dá a coordenação, essas moléculas exibem o papel de ligante orgânico, possuindo a capacidade de se conectarem a, pelo menos, um centro metálico ou a grupos polinucleares; possibilitando a formação e expansão da estrutura polimérica. Portanto, para que isso aconteça, os ligantes orgânicos devem apresentar como requisitos básicos a presença de sítios de ligação com algum poder nucleofílico (para promover a coordenação), além de

apresentarem uma geometria adequada (divergência do sítio de interação/coordenação), ou seja, os ligantes orgânicos devem ser aptos a permitirem a expansão polimérica por coordenação.

Nesse sentido, os ligantes orgânicos representam um papel imprescindível na diversidade estrutural e funcional observada nas MOFs, uma vez que qualquer modificação a nível atômico na estrutura do ligante poderá implicar em modificações nas interações químicas com compostos químicos “hóspedes” ou mesmo irão conferir ao ligante, modificações eletrônicas. A conformação desses ligantes na coordenação perante os nós metálicos (clusters metálicos ou grupos polinucleares), pode ainda ser determinada pelo seu grau de flexibilidade, extensão de cadeia ou mesmo a presença de heteroátomos ou outras funções químicas na estrutura.

Os Ligantes apresentados na Figura 18 foram nomeados de **A** a **H** e empregados na tentativa de obtenção de redes aresta-transitivas e multicomponentes (com ligantes mistos).

Figura 18 – Ligantes usados na tentativa de obtenção de redes aresta-transitivas e multicomponentes (ligantes mistos)

	Ditópicos	Tritópico
Homofuncional	 <p>G 1,2-di(4-piridil)etileno</p>  <p>C ácido fumárico</p>  <p>F ácido glutárico</p>  <p>H ácido azelaico</p>	 <p>B ácido trimesico</p>
Heterofuncional	 <p>A ácido 4-[(4-piridinilmetil)amino]benzoico</p>  <p>D ácido 4,4'-sulfonildibenzoico</p>  <p>E ácido 3,6-dihidroxitereftálico</p>	

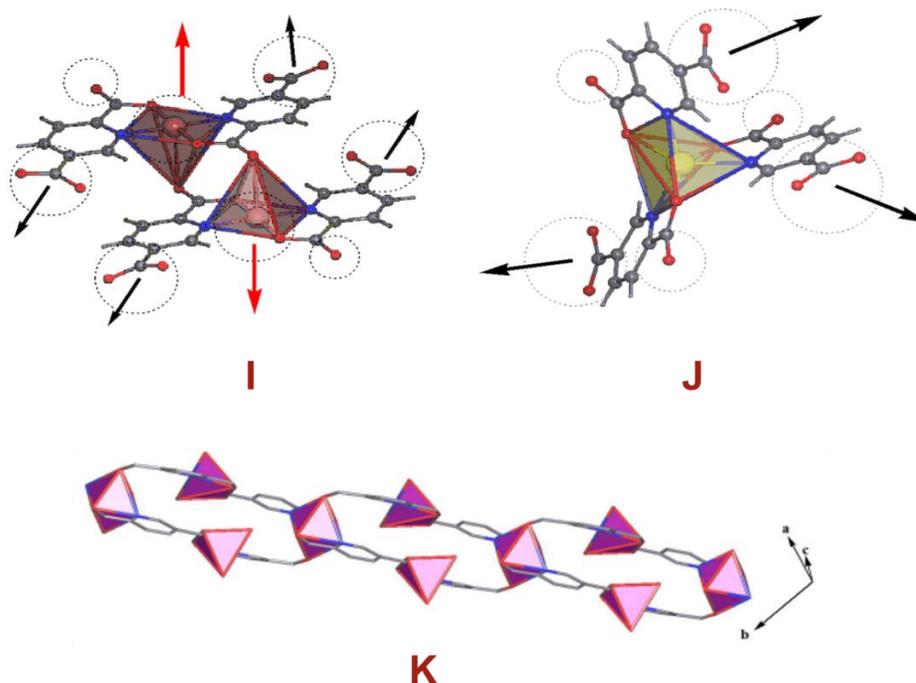
Fonte: Próprio autor (2019).

2.1.4 Metaloligantes (MLs), para aumento de dimensionalidade

Os metaloligantes desempenham um importante papel estrutural (já que permite a expansão polimérica por coordenação) e funcional (permitindo a inserção de sítios de ligação – seja no ligante ou no centro metálico na unidade primária) (DAS *et al.*, 2012; LIU, JIEWEI *et al.*, 2014).

Neste trabalho, foram empregados três compostos de coordenação obtidos na dissertação de Mestrado deste autor (os MLs **I**, **J** e **K**), com a finalidade de promover o aumento de dimensionalidade dos sistemas, os quais estão representados da Figura 19. Os compostos de coordenação são baseados no ácido 2,5-piridinodicarboxílico, apresentando-se aniônicos e co-cristalizados com o cátion etilenodiamônio.

Figura 19 - Metaloligantes usados como blocos de construção moleculares na síntese de redes de coordenação heterometálicas

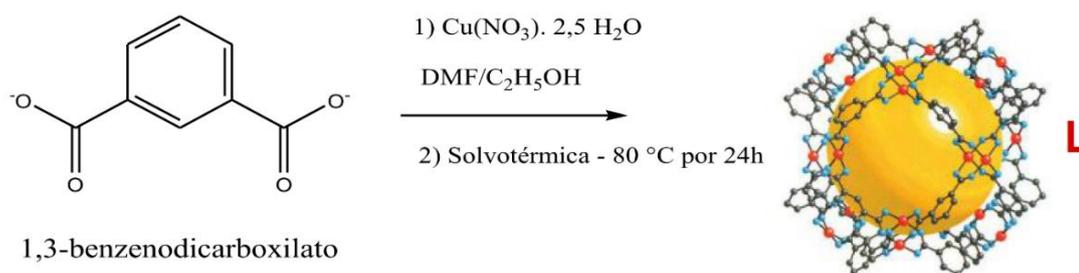


Fonte: Próprio autor (2019).

2.1.5 Poliedro metalorgânico (MOP-1), para aumento de dimensionalidade

Para a tentativa de síntese de MOFs de elevada conectividade, selecionou-se a MOP-1 (EDDAOUDI; KIM; *et al.*, 2001) como bloco de construção supermolecular, visto que sua síntese é relativamente simples. (Figura 20). A MOP-1, aqui nomeada como **L**, possui uma geometria cuboctaédrica, com 25 Å de diâmetro de poro (desconsiderando ligantes terminais) e pode ser empregada como SBB para formar redes tridimensionais robustas (STOECK *et al.*, 2012).

Figura 20 - Metaloligantes usados como blocos de construção moleculares na síntese de redes de coordenação heterometálicas

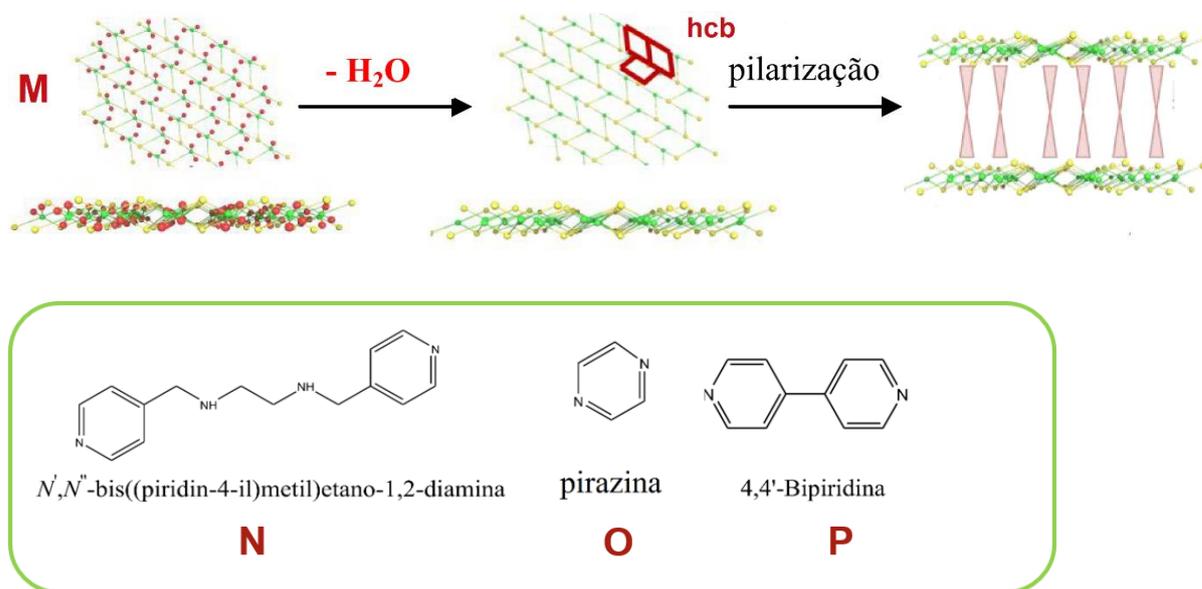


Fonte: Próprio autor (2019).

2.1.6 Pilarização de uma rede 2D (SBL), para aumento de dimensionalidade

Tentou-se empregar uma rede bidimensional (aqui nomeada como **M** – Figura 21), reportada (SAHA *et al.*, 2013; ZHANG, XIAOFENG *et al.*, 2005) e estudada na dissertação de mestrado do autor, cuja topologia foi determinada como do tipo **hcb**. Esperava-se que a topologia da rede fosse favorável ao processo de pilarização pelos ligantes nitrogenados rígidos **N**, **O** e **P**. Para isto, objetivou-se realizar a remoção das moléculas de água coordenadas aos centros metálicos, para que os sítios metálicos estivessem disponíveis para a coordenação.

Figura 21 - Metaloligantes usados como blocos de construção moleculares na síntese de redes de coordenação heterometálicas



Fonte: Próprio autor (2019).

2.2 ESTRATÉGIAS

Diante do grande número de variáveis experimentais relacionadas às condições de síntese, algumas metodologias estratégicas usando condições de síntese específicas foram adotadas e serão apresentadas a seguir.

2.2.1 Síntese de redes aresta-transitivas e multicomponentes (ligantes mistos)

A Figura 22 representa o esquema utilizado para racionalizar o número de combinações possíveis de sínteses com os ligantes de **A** a **H**, resultando em $n(n+1)/2 = 36$ possibilidades teoricamente. Nos pares de ligantes do mesmo tipo (destacados em vermelho), esperava-se maior probabilidade de obtenção de redes aresta-transitivas. Nos pares destacados em azul, esperava-se redes com ligantes mistos (ácido-base), enquanto nos pares destacados em preto, esperava-se redes com ligantes mistos (ácido-ácido). Portanto, algumas das variáveis reacionais

foram selecionadas para restringir o número de possibilidades e ainda assim, observou-se um grande número de possibilidades combinatórias.

Figura 22 - Organograma utilizado nas sínteses em única etapa

AA
AB BB
AC BC CC
AD BD CD DD
AE BE CE DE EE
AF BF CF DF EF FF
AG BG CG DG EG FG GG
AH BH CH DH EH FH GH HH

Para cada mudança de variável: **36 possibilidades.**

Metal (Acetato)	Metal (Nitrato)	Solvente
X/Y	X/Y	H ₂ O/DMF
X/Y	X/Y	ACN/EtOH

<u>TIPO DE SINTESE:</u>	<u>PROPORÇÃO</u>	
Difusão	<u>ESTEQUIOMÉTRICA:</u>	
Solvotérmica	(metal: X : Y)	

1:1:1
 2:1:1
 1:2:1
 1:1:2

TOTAL: (nº de pares X/Y) x 2 x 4 x 4 = 1152 sínteses

Legenda: **X/Y** representam genericamente os pares de ligantes, discriminados de **A** ao **H**

Fonte: Próprio autor (2019).

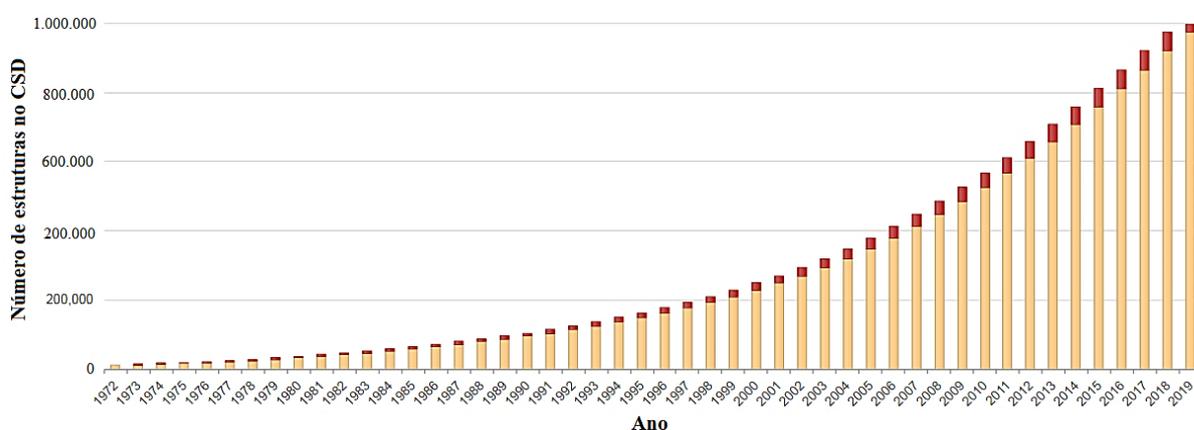
2.2.2 Pesquisa no banco de dados de estruturas cristalinas (CCDC)

Com os avanços e estudos envolvendo a difração de raios X e análises por difração de nêutrons, um grande número de estruturas cristalinas puderam ser determinadas. O centro de dados cristalográficos de Cambridge (CCDC) é o responsável por organizar e avaliar essas estruturas, coletando e fornecendo anualmente uma série de informações (GROOM; ALLEN, 2014). Dessa forma, desde 1965 o banco de dados estruturais de Cambridge (CSD) atua como um repositório mundial para pequenas moléculas orgânicas e para estruturas cristalinas metalorgânicas (ALLEN, 2002; GROOM *et al.*, 2016).

A título de informação, 2019 é o ano em que o CCDC celebra o depósito de mais de 1 milhão de estruturas cristalinas em seu banco de dados. Neste mesmo ano, foi verificado que a

maioria dos depósitos feitos correspondem a estruturas metalorgânicas (um total de 526.194), sendo os 43 % (431.037) restantes, referentes a estruturas orgânicas. Dentre essas estruturas, a grande maioria (89 %) possui natureza polimérica; verificando-se uma relativa paridade em sua constituição: 56 % são formadas por um único componente e 44 % são multicomponentes. Dados adicionais reportam ainda o depósito de mais de 10.000 famílias de polimorfos. A Figura 23 ilustra o crescente número de entradas no banco de dados, ao longo dos anos.

Figura 23 - Aumento do número de estruturas depositadas no CSD



Legenda: Amarelo (total de entradas); vermelho (novas entradas neste ano).

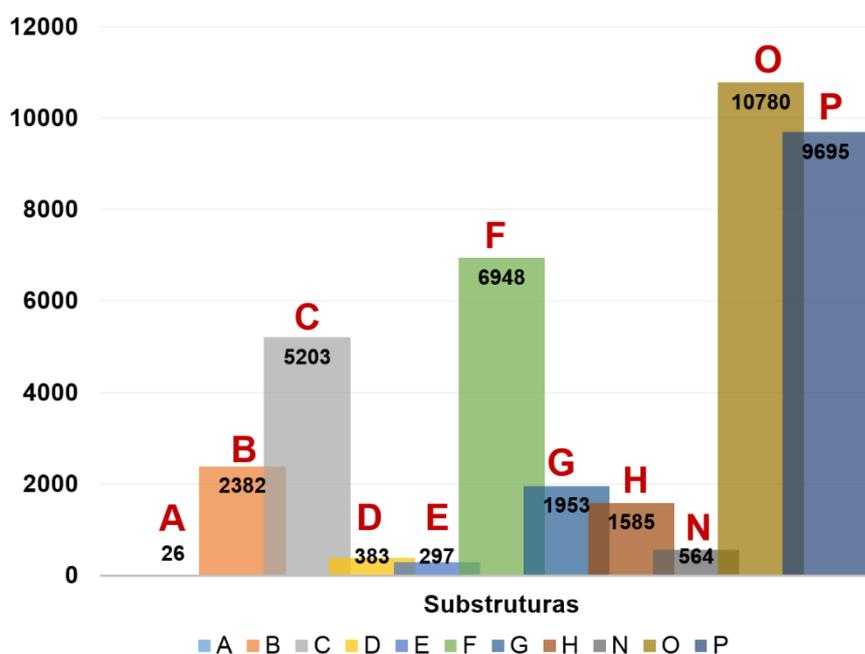
Fonte: Adaptada de <https://www.ccdc.cam.ac.uk/CCDCStats/> pelo autor (2019). Acessado em 15/06/2019.

Como a maioria dos ligantes empregados são de origem comercial, já se esperava um número expressivo de estruturas cristalinas de compostos de coordenação baseados nos mesmos. Portanto, tentou-se realizar inicialmente uma busca no ConQuest (no CCDC), como ferramenta auxiliar na avaliação de sistemas obtidos com os ligantes de **A** a **H**, almejando-se avaliar quais e de que forma determinadas variáveis nas sínteses poderiam influenciar na obtenção de novos compostos de coordenação, envolvendo os centros metálicos da primeira série de transição: Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} .

A busca por subestruturas dos ligantes no ConQuest revelou, tal como esperado, um grande número de trabalhos reportando os ligantes comerciais (Figura 24), porém um menor número de estruturas reportadas envolvendo ligantes dicarboxilatos mais caros, tal como o ligante **E**. Dentre os trabalhos reportados, cujas estruturas admitem algum fragmento similar ao ligante **A**, pode-se encontrar apenas um único trabalho (YING, 2012), no qual este ligante se

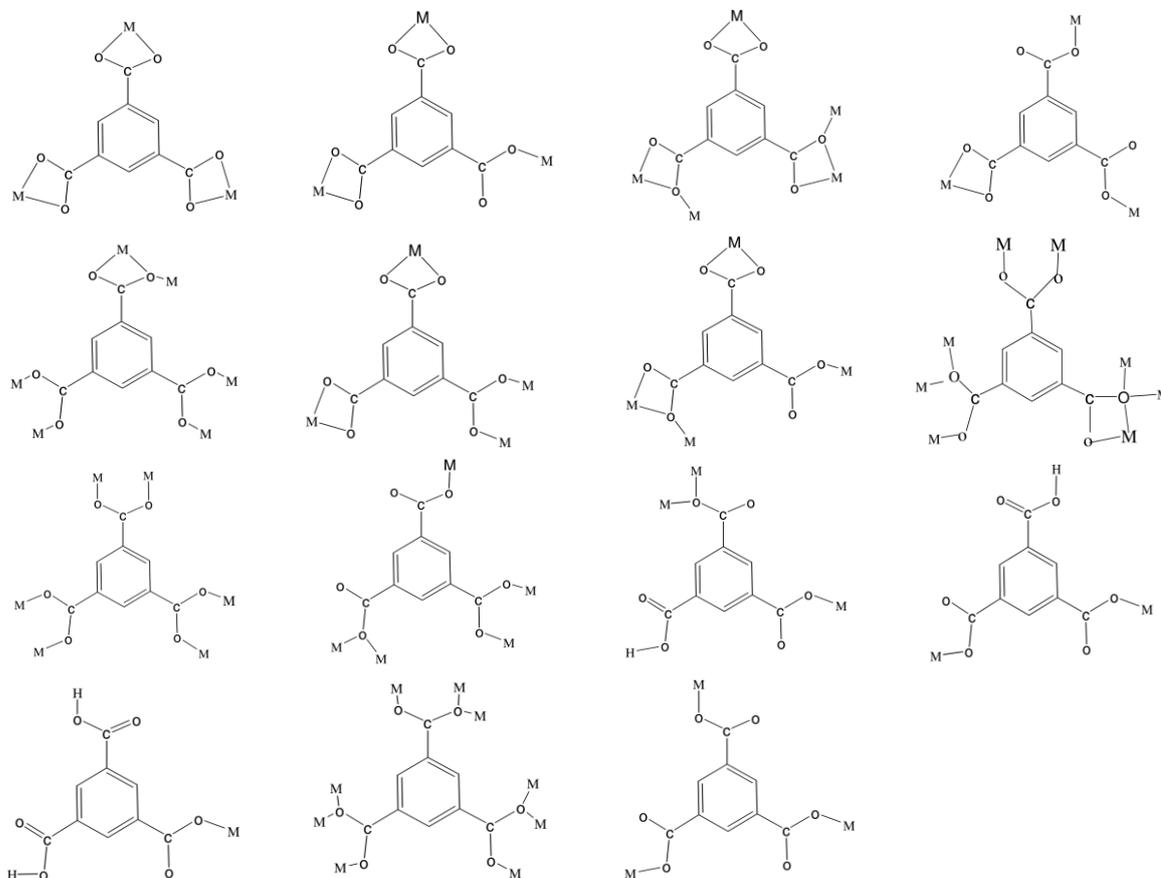
comporta como ditópico e se coordenado aos centros metálicos Zn^{2+} e Ni^{2+} , ambos admitindo a geometria octaédrica na coordenação. As sínteses empregaram a estequiometria 1:1 e 1:2 (metal:ligante), sob condições solvotérmicas (DMF e H_2O a $120\text{ }^\circ\text{C}$).

Figura 24- Número de subestruturas cristalinas envolvendo os ligantes utilizados nas sínteses



Fonte: Próprio autor (2019).

O ligante **B** apresenta um grande número de estruturas cristalinas cuja composição possui fragmentos similares, principalmente estruturas onde esse ligante se apresenta funcionalizado. A diversidade estrutural no estado sólido cristalino é muito grande; o que é justificado pelo grande número de modos de coordenação possíveis (Figura 22). Assim, este ligante, normalmente, se apresenta como tritópico e está envolvido na automontagem de um expressivo número de polímeros de coordenação.

Figura 25 – Modos de coordenação do ligante tritópico **B**

Fonte: Adaptado de (KUMAR; MURUGESAN, 2018), pelo autor (2019).

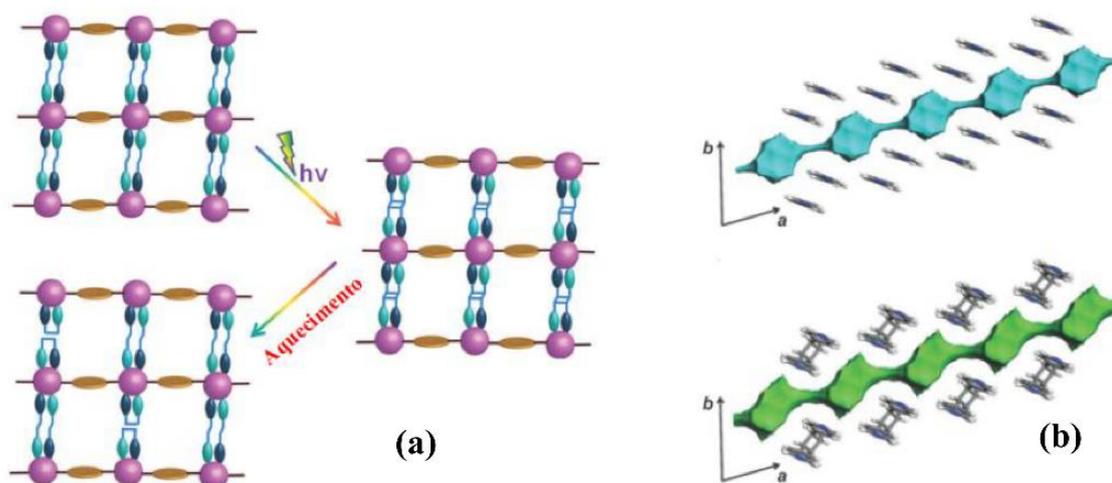
Legenda: M = centro metálico coordenado ao ligante.

Além da importância estrutural do ligante na construção das MOFs, a funcionalidade dos mesmos pode conferir uma gama de propriedades aos materiais resultantes. Por exemplo, em transformações monocristal para monocristal (*Single-Crystal-to-Single-Crystal* ou SC-SC), em que propriedades físico químicas podem ser modificadas de forma reversível diante de um estímulo externo. As reações fotoquímicas em compostos moleculares e em complexos já é amplamente estudada e difundida (HU *et al.*, 2014; MACGILLIVRAY *et al.*, 2008). Porém, esses estudos envolvendo os polímeros de coordenação ainda apresentam um alto impacto e potencial na síntese de MOFs com arquiteturas diferenciadas com características reversíveis e, portanto, manipuláveis; o que amplia a importância da utilização dos ligantes **C** e **G**.

Vale ressaltar aqui a importância das ligações C=C de geometrias adequadas no empacotamento cristalino. Isto, porque poucos trabalhos estudam a reversibilidade de fotoquímicas de ciclo-adição [2+2] em polímeros de coordenação (CHANTHAPALLY *et al.*,

2012). Nessa reação, há formação de anéis ciclobutanos em que se pode verificar o aumento de área superficial no interior da cavidade, de forma reversível perante a um estímulo externo (Figura 26).

Figura 26 - (a) Fotodimerização intracamadas e clivagem térmica dos anéis ciclobutanos e (b) Canais unidimensionais, com a formação dos anéis ciclobutanos



Fonte: Adaptado de (KOLE; VITTAL, 2013) e (SATO *et al.*, 2012), pelo autor em (2019).

Os ligantes dicarboxílicos **C**, **F** e **H** também estão envolvidos em uma diversidade de estruturas cristalinas. Comumente são encontrados co-cristalizados (BABU; SANPHUI; NANGIA, 2012; BROMANT; WICKLEDER; MEYER, 2001), formando complexos metálicos (BROMANT; WICKLEDER; MEYER, 2001) ou MOFs com ligantes mistos (SBIRCEA *et al.*, 2008; THOMAS; TROMBE, 2000).

2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Neste tópico serão apresentadas os métodos instrumentais de análise empregados para as caracterizações físicas e químicas dos compostos obtidos.

2.3.1 Difração de raios X

A difração de raios X é amplamente utilizada na determinação de parâmetros estruturais das MOFs no estado sólido cristalino. Recorrentemente, a identificação estrutural ocorre pela comparação entre o difratograma da MOF sintetizada e àquele reportado previamente ou mesmo simulado a partir dos dados do experimento de difração de raios X por monocristal (QIN; WANG; WANG, 2017; TRANCHEMONTAGNE; HUNT; YAGHI, 2008). A difração de raios X por monocristais (DRXM) permitiu a determinação e análise estrutural no estado sólido cristalino. Os experimentos foram realizados no difratômetro Supernova Agilent, com detector de área CCD ATLAS S2, contendo duas microfones de radiação (Cu e Mo) e sistema de medidas à baixa temperatura utilizando N₂ líquido. Para coleta dos dados, redução e refinamento das células unitárias, utilizou-se o programa CrysAlis RED, Oxford diffraction Ltda – Version 1.171.32.38 (CRYALIS PRO, 2010). As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando SHELX-97 (SHELDRICK, GM, 1997) e SHELX-13 (SHELDRICK, GEORGE M, 2015). Foi aplicada a correção de absorção multiscan (BLESSING, 1995). Foram atribuídos os parâmetros de deslocamento anisotrópico a todos os átomos não-hidrogenóides. Átomos de hidrogênio foram localizados a partir dos mapas da diferença de Fourier e os parâmetros de deslocamento isotrópico foram refinados em grupo ou fixados.

As estruturas foram desenhadas utilizando os programas ORTEP-3 para Windows (FARRUGIA, 1997), MERCURY (MACRAE *et al.*, 2006) e ToposPro (BLATOV; SHEVCHENKO; PROSERPIO, 2014a).

Complementarmente, utilizou-se a difração de raios X por policristais (DRXP) por meio de um equipamento Bruker D8 Advance DAVINCI, detector Lince Eye, geometria Bragg Bentano theta-theta, utilizando tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 40 kV de potência e 40 mA de corrente.

2.3.2 Análises térmicas

As análises térmicas foram empregadas utilizando uma faixa de temperatura entre 25 e 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio (N₂) e foram realizadas em colaboração com a prof.^a M^a Irene Yoshida, no departamento de Química da UFMG

2.3.3 Análises espectroscópicas

Utilizou-se a espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV) por meio de um espectrômetro Bruker Alpha FTIR, com varredura de 400–4000 cm⁻¹. Para as análises por espalhamento Raman utilizou-se um espectrômetro de Espalhamento Raman Bruker RFS 100 com laser Nd³⁺/YAG operando com uma linha de excitação na região do infravermelho próximo (1064nm) com potência variável para cada amostra, em uma faixa de 100 a 3500 cm⁻¹, especial para estudo de sistemas com acentuado grau de fluorescência. Paralelamente foi utilizado o módulo Eco-ATR, na região de 4000 a 600 cm⁻¹, com número médio de 24 scans, e resolução espectral de 4 cm⁻¹; para caracterização dos ligantes.

Os experimentos de RMN de ¹³C no estado sólido foram realizados em um espectrômetro Bruker Avance III HD 300 (7,04 T), operado a uma frequência de Larmor de 75,00 MHz. As análises foram executadas em uma sonda MAS, em rotores de ZrO₂ (e tampas de Kel-F) de 4 mm. Os espectros foram obtidos na frequência de giro de 9000 Hz, com tempo de relaxação de 2,0 s e um pulso de 90 ° de 2,5 μs utilizando ângulo mágico de giro, e polarização cruzada, sendo utilizados em colaboração com o Dr. Gustavo Senra no departamento de química da UFJF. Os deslocamentos químicos foram padronizados de forma indireta através de uma amostra de glicina, com sinal referente à carbonila em 176,00 ppm em relação ao tetrametilsilano (TMS) que é o padrão primário.

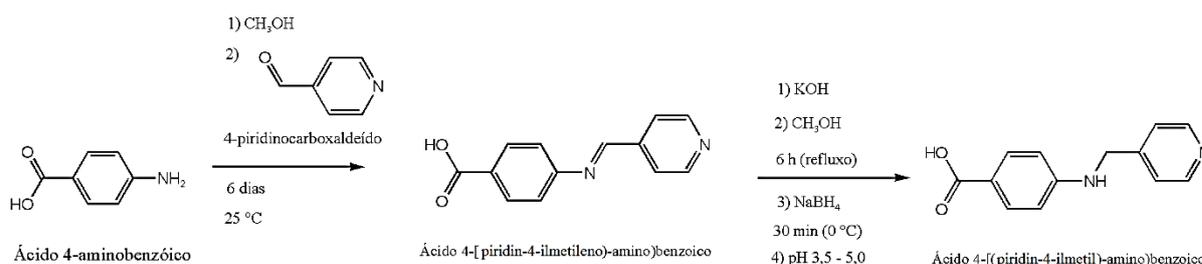
3 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÕES E ANÁLISE TOPOLOGICA DOS COMPOSTOS

Nesta seção serão apresentados os resultados relacionados aos diversos compostos obtidos: desde a síntese de um ligante ditópico até aqueles sistemas almejados e indesejados; obtidos a partir da tentativa de síntese reticular dos compostos.

3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE A

Como observado na consulta ao CSD, o ligante **A** derivado de base de Schiff possui um número menor de estruturas cristalinas reportadas, em relação aos demais ligantes utilizados neste trabalho. Dessa forma, buscou-se inicialmente obter as iminas na reação de condensação para, em seguida, promover a redução, baseando-se em várias metodologias encontradas na literatura (GE *et al.*, 2003; SUN *et al.*, 2001; YING, 2012). Tentou-se ainda variar o método de obtenção **1**) através da reação *onepot*, contemplando a redução *in situ* da amina, usando-se um excesso de NaBH₄ e **2**) realizando a formação da imina, em uma primeira etapa, para em seguida promover a redução. A Figura 27 representa o esquema genérico para a síntese do ligante **A**.

Figura 27 - Esquema representando a síntese do ligante **A**



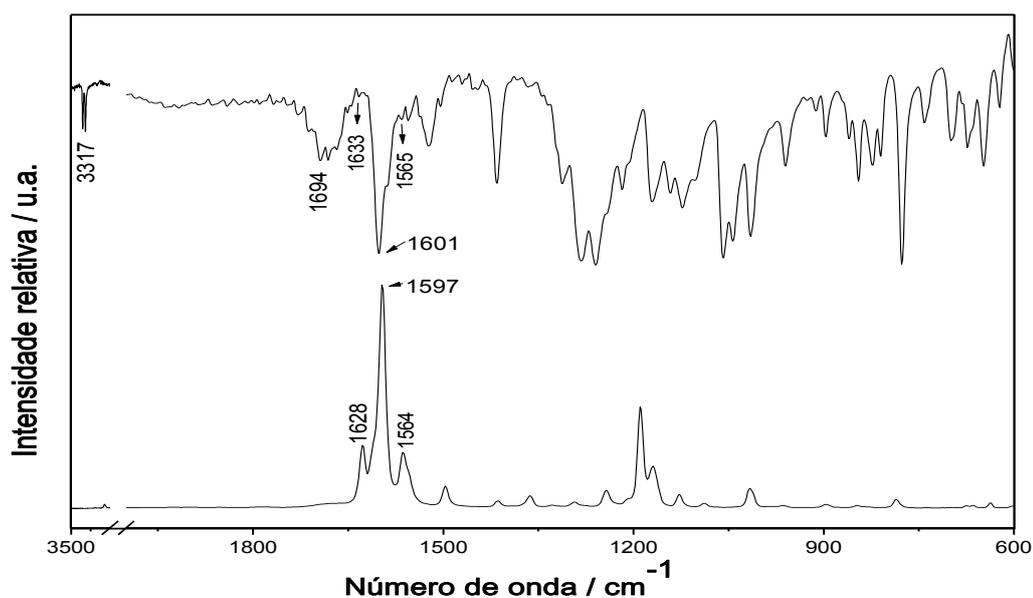
Fonte: Próprio autor (2019).

Em um balão volumétrico, adicionou-se 5 mmol (0,6282 g) do ácido 4-aminobenzoico solubilizando-o em 10 mL de metanol. Em seguida, adicionou-se lentamente cerca de 5 mmol (0,5 mL) de 4-piridil-carboxialdeído, o qual conferiu instantaneamente uma turbidez ao meio reacional. A reação ficou sob agitação constante à temperatura ambiente durante seis dias, sendo que após quatro dias observou-se a formação de um sólido branco. Após o período de reação, o sólido branco foi filtrado e lavado com etanol gelado. O rendimento foi de 76 % e o

material sintetizado se mostrou insolúvel em água e em solventes orgânicos comuns. O composto não apresentou faixa de fusão observável, sublimando-se entre os 247,2 e 248,7 °C.

A análise espectroscópica no IV revela as bandas, características dos estiramentos $\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{COOH})$ do grupo carboxílico do ligante em 3317 e 1693 cm^{-1} . A banda fraca observada em 1633 cm^{-1} possui correspondência à banda observada em 1628 cm^{-1} no Raman, pois ambas são atribuídas ao $\nu(\text{CN})$ da cadeia alifática ligada ao anel piridínico do ligante. Similarmente, ambas as bandas intensas observadas em 1601 cm^{-1} no IV e em 1597 cm^{-1} no Raman são atribuídas ao $\nu(\text{CN})$ no anel piridínico do ligante. A banda observada no IV em 1565 cm^{-1} também possui correspondência à banda média em 1564 cm^{-1} no Raman; sendo ambas atribuídas ao estiramento $\nu(\text{CC})$ do anel aromático (Figura 28).

Figura 28– Espectros vibracionais do ligante **A**, IV e Raman

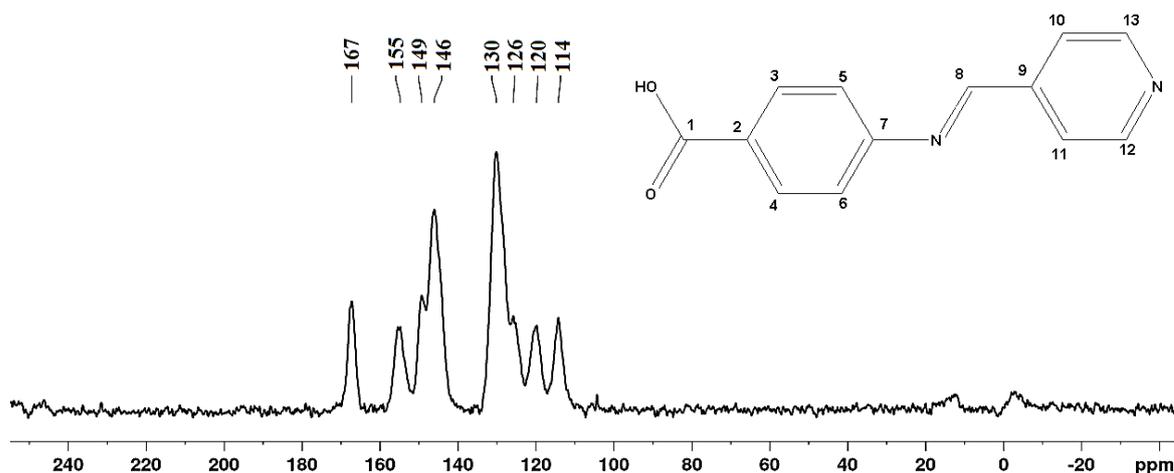


Fonte: Próprio autor (2019).

O espectro de RMN de ^{13}C do ligante **A**, no estado sólido, é mostrado na Figura 29 e revelou oito sinais, ao contrário do que se esperava (nove sinais, correspondentes aos nove carbonos que possuem relação com átomos quimicamente equivalentes). Isto, por causa dos sinais do par C3/C4 e do carbono C2 terem apresentado deslocamentos muito próximos e serem observados como um único sinal em 126 ppm. O sinal em 167 ppm foi atribuído ao C1 da carbonila, enquanto os sinais em 114; 120 e 146 ppm foram, respectivamente, atribuídos aos pares de carbonos sp^2 , metínicos, C5/C6, C10/C11 e C12/C13, dos anéis aromáticos do ligante.

Os carbonos metínicos C7 e C9 foram identificados por meio dos sinais, respectivamente, observados em 130 e 149 ppm. O sinal em 155 foi atribuído ao C8 do grupo metilênico do ligante.

Figura 29- Espectro de RMN 13C para o ligante A



Fonte: Próprio autor (2019).

A obtenção dos ligantes nitrogenados **A** e **N**, sob a forma reduzida a partir dos seus derivados imínicos, não foi observada. Ambos os ligantes foram isolados como iminas estáveis no estado sólido. Devido a obtenção relativamente fácil e rápida, a estabilidade no estado sólido e o rendimento razoável, optou-se por trabalhar com os ligantes **A** e **N** em sua forma imínica, ao invés do que foi inicialmente proposto.

Ainda assim a síntese com esses ligantes em sua forma imínica se mostrou interessante, ao passo que o número de polímeros de coordenação envolvendo ambos os ligantes ainda é baixo, em relação aos demais ligantes empregados; o que também constitui um desafio para as sínteses, principalmente no sentido de obtenção de monocristais para a caracterização por difração de raios X por monocristal. Assim, diversas tentativas de cristalização e recristalização dos produtos envolvendo ambos os ligantes foram realizadas.

3.2 SÍNTESES PARA FORMAÇÃO DE REDES DE COORDENAÇÃO MULTICOMPONENTES (LIGANTES MISTOS)

Neste tópico serão apresentadas as condições de síntese e os sistemas formados naqueles experimentos visando a obtenção de MOFs com dois tipos de ligantes orgânicos (ligantes mistos).

3.2.1 Polímero de coordenação binários, 1-periodico, com nó metálico de Zn(II) - (I)

Na tentativa de formação de uma MOF com os ligantes mistos ácido glutárico (F) e bpe (G), obteve-se sólido cristalino identificado como um novo polímero de coordenação 1D. O sistema é 1-periódico, constituído apenas pelo ligante (F) e pelo centro metálico Zn(II).

3.2.1.1 Síntese

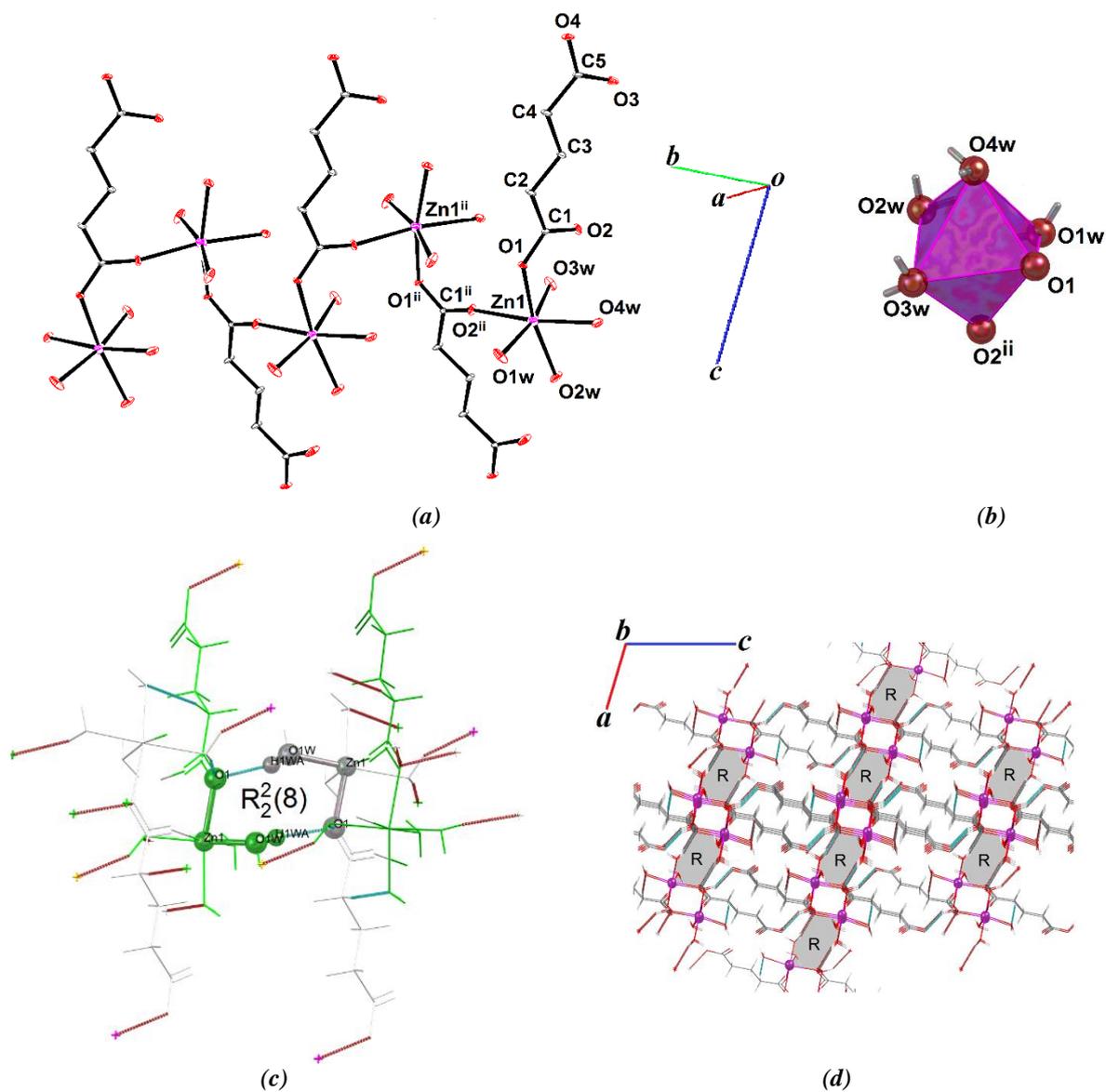
Foi realizada a mistura lenta de soluções, à temperatura ambiente. Uma solução contendo 0,3 mmol/0,0132 g do ligante **F**, dissolvido em 10 mL de H₂O:DMF (1:3) foi adicionada à outra solução contendo 0,3 mmol/0,0182 g do ligante **G** dissolvido em 10 mL de H₂O:DMF (1:3). A mistura resultante foi adicionada lentamente, pelas paredes de um béquer contendo 10,0 mL de acetato de zinco dissolvido em água. O sistema foi deixado para evaporar lentamente e após a redução do solvente (cerca de três meses), o produto foi isolado sob a forma de monocristais (Rendimento: cerca de 35 %).

3.2.1.2 Estrutura cristalina e análise supramolecular

A estrutura cristalina de (**I**) envolve a formação de uma cadeia polimérica que se estende periodicamente ao longo de uma única direção. Os ligantes **F** estão totalmente desprotonados e se coordenam ao centro metálico de Zn(II) por meio dos carboxilatos C1O1O2. Dessa forma o ligante **F** se encontra bidentado, conectando dois centros metálicos de Zn^I e Zn^{II}, os quais atuam como nó da cadeia polimérica. O ligante atua como conector, disponibilizando o grupo carboxilato O3C5O4 que está livre para realizar ligações de hidrogênio com cadeias poliméricas vizinhas. A Tabela 2 apresenta os dados cristalográficos.

A Figura 30a representa o fragmento da estrutura cristalina em que o ligante **F** age como um μ_2 ligante ao conectar-se ao centro metálico Zn1 que adquire geometria octaédrica (Figura 30b), quando saturado por moléculas de água do solvente coordenado. Os parâmetros geométricos da estrutura cristalina estão mostrados na Tabela 3, onde se verifica que a geometria está levemente distorcida. As ligações de hidrogênio formadas no ambiente supramolecular são responsáveis por formar um padrão geométrico que se expande periodicamente na estrutura ao longo do plano *ac* (por ligações de hidrogênio), tal como mostra as Figuras 30c- d. Esse arranjo supramolecular pode ser representado pelo conjunto gráfico $R_2^2(8)$, que representa o anel de 8 membros (formado por 8 átomos), no qual 2 átomos são receptores de hidrogênio (número sobrescrito) e dois átomos são doadores (número subscrito) (ETTER, 1990).

Figura 30 – (a) Expansão da cadeia polimérica ao longo do eixo a (unidade assimétrica está nomeada) (b) geometria do centro metálico Zn1 (c) Conjunto gráfico do padrão das ligação de hidrogênio O1w-H1w...O1. Os átomos em cinza são parte da unidade assimétrica, enquanto os átomos em verde são gerados por simetria (C2) (d) Expansão supramolecular tridimensional



Código de simetria: (ii) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$

Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 2 – Dados cristalográficos do polímero de coordenação (*I*)

	(<i>I</i>)
Fórmula empírica	C ₅ H ₁₄ ZnNO ₈
Massa molar / g mol ⁻¹	267,53
Comprimento de onda/Å	Mo <i>K</i> α
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	13,1390(9)
<i>b</i> / Å	7,1264(4)
<i>c</i> / Å	21.6956(16)
γ = / °	107,072(7)
<i>V</i> / Å ³	1941.9(2)
<i>Z</i>	8
Reflexões medidas / independentes	16269 / 1735
Reflexões (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) / N° parâmetros	1692 / 131
R _{int}	0,0292
^a R[F ² > 2σ(F ²)]	0,0582
^b wR(F ²)	0,1895
^c (GOF) sobre F ²	1,095
Δρ _{max} / Δρ _{min} (e.Å ⁻³)	0,864 / -0,822

$$\text{Legenda: } {}^a\text{R} = \frac{\sum ||F_b| - |F_c||}{\sum |F_b|}, \quad {}^b\text{R}_w = \left[\frac{w(F_b^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_b^2)^2} \right]^{1/2}, \quad {}^c\text{S} = \left\{ \frac{\sum [w(F_b^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$$

$$\text{onde: } w = [\sigma 2(F_b^2) + (aP)^2]^{-1}, \quad a = 1 \times 10^{-1}, \quad P = \frac{(F_b^2 + F_c^2)}{3}$$

Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 3 – Prâmetros geométricos da estrutura cristalina de (**1**)

Distâncias de ligação / Å			
Zn1—O1	2,180 (3)	Zn1—O4W	2,195 (4)
Zn1—O2 ⁱ	2,189 (3)	Zn1—O2W	2,173 (3)
Zn1—O3W	2,169 (3)	Zn1—O1W	2,132 (3)
Ângulos de ligação / °			
O1—Zn1—O2 ⁱ	88,42 (12)	O1W—Zn1—O4W	96,37 (16)
O1—Zn1—O4W	84,69 (13)	O1W—Zn1—O2W	91,55 (17)
O2 ⁱ —Zn1—O4W	172,30 (13)	C1—O1—Zn1	123,8 (3)
O3W—Zn1—O1	92,92 (13)	C1—O2—Zn1 ⁱⁱ	161,7 (3)
O3W—Zn1—O2 ⁱ	79,93 (14)	O2W—Zn1—O2 ⁱ	105,40 (13)
O3W—Zn1—O4W	96,96 (15)	O2W—Zn1—O4W	81,70 (14)
O3W—Zn1—O2W	92,88 (16)	O1W—Zn1—O1	85,79 (14)
O2W—Zn1—O1	165,76 (13)	O1W—Zn1—O2 ⁱ	86,52 (15)
		O1W—Zn1—O3W	166,43 (15)

Códigos de simetria: (i) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; (ii) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$.

Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.1.3 Análise vibracional no IV

A análise espectroscópica do produto se mostrou uma boa e simples ferramenta de suporte na caracterização da cadeia polimérica. Embora o estudo da espectroscopia permita a obtenção de informações muito mais complexas, a análise de espectros vibracionais no IV pode fornecer rapidamente dados referentes ao ambiente de coordenação ou mesmo em relação ao ambiente supramolecular.

A Tabela 4, exibe as localizações das principais bandas observadas nos espectros do ligante F, de sua forma ionizada e da cadeia polimérica de (**1**). Pode-se observar o indicio da coordenação do ligante carboxilato ao centro ao Zn(II) pelo desaparecimento da banda característica do estiramento νCOOH do grupo carboxílico e o surgimento de bandas atribuídas aos grupos carboxilatos. Além disso, pode-se inferir ainda o modo de coordenação desse grupo funcional em função da diferença dos valores de $\Delta\nu$ da forma ionizada do ligante e da amostra analisada. No

caso, o valor de $\Delta\nu(\mathbf{I}) \ll$ fumarato (\mathbf{F}^{2-}) o que sugere a coordenação do grupo carboxilato pelo modo bidentado em ponte. Verificou-se também o surgimento de uma banda em 548 cm^{-1} , atribuída ao estiramento νZnO . A banda em 3380 cm^{-1} se mostra deslocada para menores números de onda, quando comparada com o espectro do ligante \mathbf{F} livre. Tal fato corresponde ao encontrado na análise cristalográfica já que são observadas ligações de hidrogênio clássicas, tal como $\text{O-H}\cdots\text{O}$ no ambiente supramolecular.

Tabela 4 – Principais bandas observadas nos espectros no IV

<i>Modos vibracionais</i>	F	F²⁻	(I)
$\nu(\text{OH})$	3412		3380
$\nu(\text{COOH})$	1675		
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$		1665	1569
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$		1370	1394
$\Delta\nu$		295	175
$\nu(\text{CC})$	1512	1454	1577
$\nu(\text{CN})$			
$\nu(\text{ZnO})$			548

Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.2 Polímeros de coordenação ternários, 1-periódicos, com nós metálicos $\mathbf{M(II)}$:. $\mathbf{M} = \mathbf{Mn}^{2+}$ - (2), \mathbf{Co}^{2+} - (3), \mathbf{Cu}^{2+} - (4) e \mathbf{Zn}^{2+} - (5)

Na tentativa de construção de uma MOF com ligantes mistos (ácido-base), empregaram-se o ligante nitrogenado e ditópico, bep (\mathbf{G}), juntamente com o ácido ditópico de cadeia alifática longa (nove átomos de carbono), o ácido azelaico (\mathbf{H}). Com isso, foi possível obter uma série de polímeros de coordenação 1D, com ligantes mistos $\mathbf{G-H}$. Paralelamente, foi obtido um cristal multicomponente baseado nos ligantes \mathbf{G} e \mathbf{H} .

3.2.2.1 Síntese

Observando que muitos compostos envolvendo o ligante \mathbf{G} e o ácido \mathbf{F} estão reportados na literatura; e a combinação destes ligantes, foi a que se obteve mais produtos, utilizou-se o ligante ácido azelaico (\mathbf{H}) ao invés do ligante \mathbf{F} como forma de verificação do efeito da extensão

da cadeia alifática na obtenção de novos polímeros de coordenação. Inicialmente, cada uma das quatro sínteses envolveu as quantidades 0,1 mmol: 0,2 mmol : 0,2 mmol, de nitratos dos íons metálicos, do ligante **H** e do ligante **G**, respectivamente. Foram misturadas duas soluções contendo os respectivos nitratos em 2,0 mL de etanol e o ligante **H** em 4,0 mL de água. Essa mistura foi adicionada lentamente sobre outra solução contendo o ligante **G** solubilizado em 4,0 mL de H₂O e 2,0 mL de acetonitrila. Os frascos reacionais foram deixados por aproximadamente 5 minutos no ultrassom para a total solubilização e então o recipiente foi vedado com papel filme, permitindo a evaporação lenta dos solventes. Em todas as quatro sínteses, foi observado em, aproximadamente, uma semana a formação de uma mistura de monocristais com morfologias distintas para cada reação.

Como a separação da mistura dos cristais obtidos se mostrou bastante laboriosa, (o que dificultou o cálculo do rendimento), buscou-se empregar uma nova estequiometria para a reação. A nova síntese envolveu 0,2 mmol de **H**, 0,1 mmol de **G** e 0,2 mmol do sal do metal, obtendo-se um maior rendimento (68 %); porém ainda foi observada a mistura de cristais; sendo isolado o cristal multicomponente (**6**), envolvendo os ligantes **G** e **H**.

As amostras foram submetidas à análise elementar, observando-se uma significativa variância dos resultados referentes a %(C,H,N); tal como mostra a Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados da análise elementar (CHN)

Compostos	% C	% H	% N
	Calc./Exp. (desvio relativo)	Calc./Exp. (desvio relativo)	Calc./Exp. (desvio relativo)
C₃₀H₄₈CoN₂O₁ - (2)	52,3/53,4 (2%)	6,98/8,51 (22%)	7,99/4,48 (44%)
C₃₀H₄₈MnN₂O₁₂ - (3)	52,6/55,5 (5%)	7,02/6,29 (10%)	7,62/4,10 (46%)
C₃₀H₄₀CuN₂O - (4)	58,0/50,9 (12%)	6,45/6,88 (7%)	4,51/3,78 (16%)

Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.2.2 Análise estrutural por DRXM e DRXP

As estruturas cristalinas da série dos polímeros 1D com ligantes mistos (**H** e **G**) estão representadas nas Figuras 31 e 32. Tratam-se de polímeros de coordenação que estendem sua

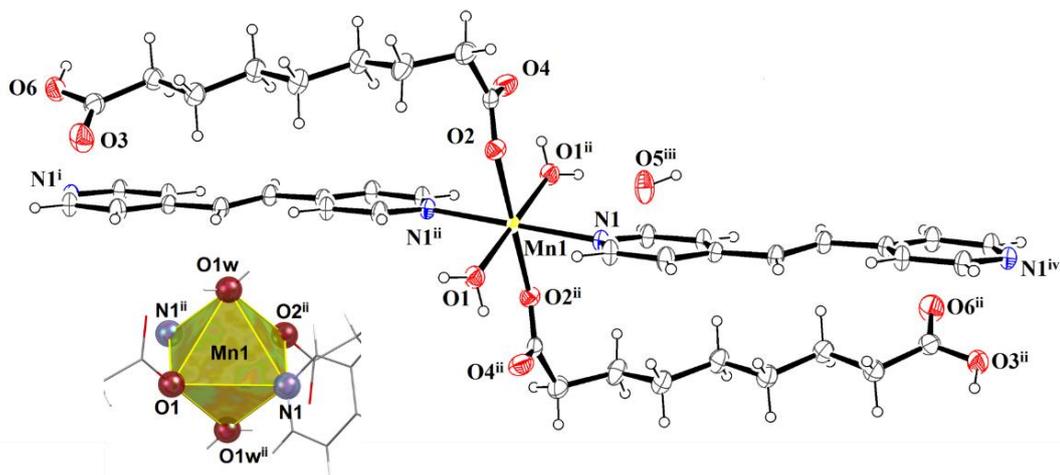
cadeia ao longo de uma única direção. Verifica-se a presença dos dois tipos de ligantes ditópicos coordenados ao centro metálico, onde o metal atua como nó e o ligante rígido, como espaçador da cadeia polimérica. O ligante alifático de cadeia longa (9 átomos de carbono) se coordena ao centro metálico de forma monodentada, porém não exibe função na expansão estrutural porque só utiliza um carboxilato na coordenação. Isso ocorre devido à protonação do ligante; o que diminui o poder nucleofílico do ligante. Com isso, não são observados grupos polinucleares (SBUs).

A expansão polimérica ocorre devido à coordenação do ligante **G** agindo como divergente na expansão polimérica.

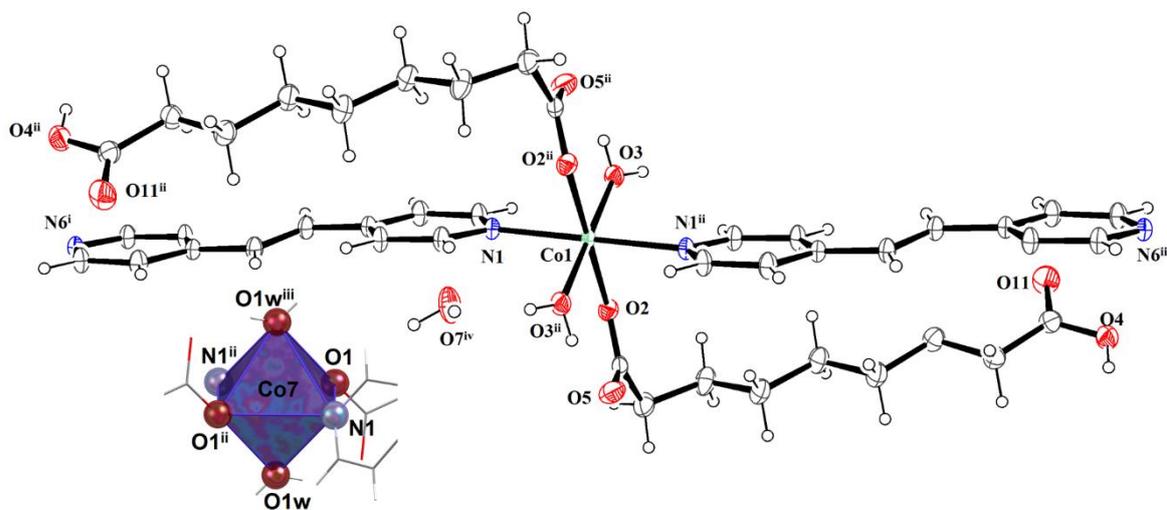
Os compostos (2) e (4) apresentam os mesmos parâmetros de célula unitária e são, portanto, isoestruturais. Já os compostos (3) e (5) são quimicamente semelhantes àqueles, porém o solvente não participa da saturação do centro metálico por coordenação. A Tabela 6 apresenta os dados cristalográficos e parâmetros estatísticos para os refinamentos das estruturas cristalinas desta série de polímeros de coordenação 1D. Observa-se que todos os polímeros da série cristalizam no sistema triclinico sendo centrossimétricos.

Adicionalmente, os parâmetros geométricos, tais como distâncias e ângulos de ligação estão mostrados nas Tabela 7-10, verificando-se a geometria octaédrica, levemente distorcida referente aos centros metálicos de Co(II) e Mn(II), das isoestruturas poliméricas (4) e (2). Paralelamente, observou-se que o centro metálico Cu1 no polímero de coordenação (3) admite uma geometria octaédrica consideravelmente distorcida, enquanto o polímero (5) apresenta a geometria tetraédrica.

Figura 31 - Estruturas cristalinas dos polímeros isoestruturais (a) cadeia polimérica (2) e (b) cadeia polimérica (4)



(a)

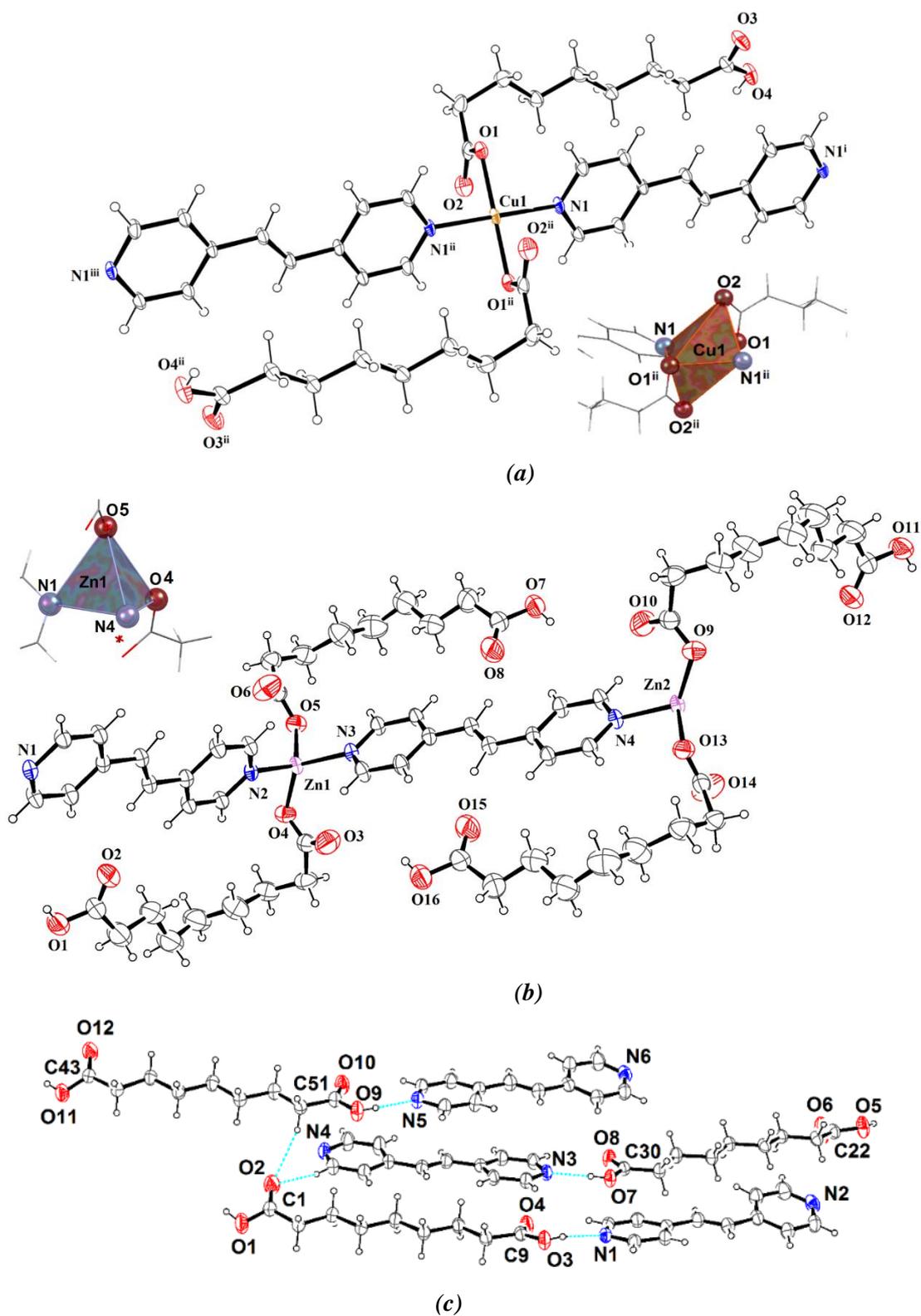


(b)

Códigos de simetria: (a)- (i) $x, y, z-1$; (ii) $-x, -y+1, -z+2$; (iii) $x-1, y, z$; (iv) $-x, -y+1, -z+3$; (b)- (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+1, -y, -z+2$; (iii) $x, y, z+1$; (iv) $x+1, y, z$.

Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 32 - Estruturas cristalinas da (a) cadeia polimérica (3) e (b) da cadeia polimérica (5) e (c) do cristal multicomponente (6)



Códigos de simetria: (a)- (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y, -z$; (iii) $-x-1, -y-1, -z-1$

Fonte: Próprio autor (2019).

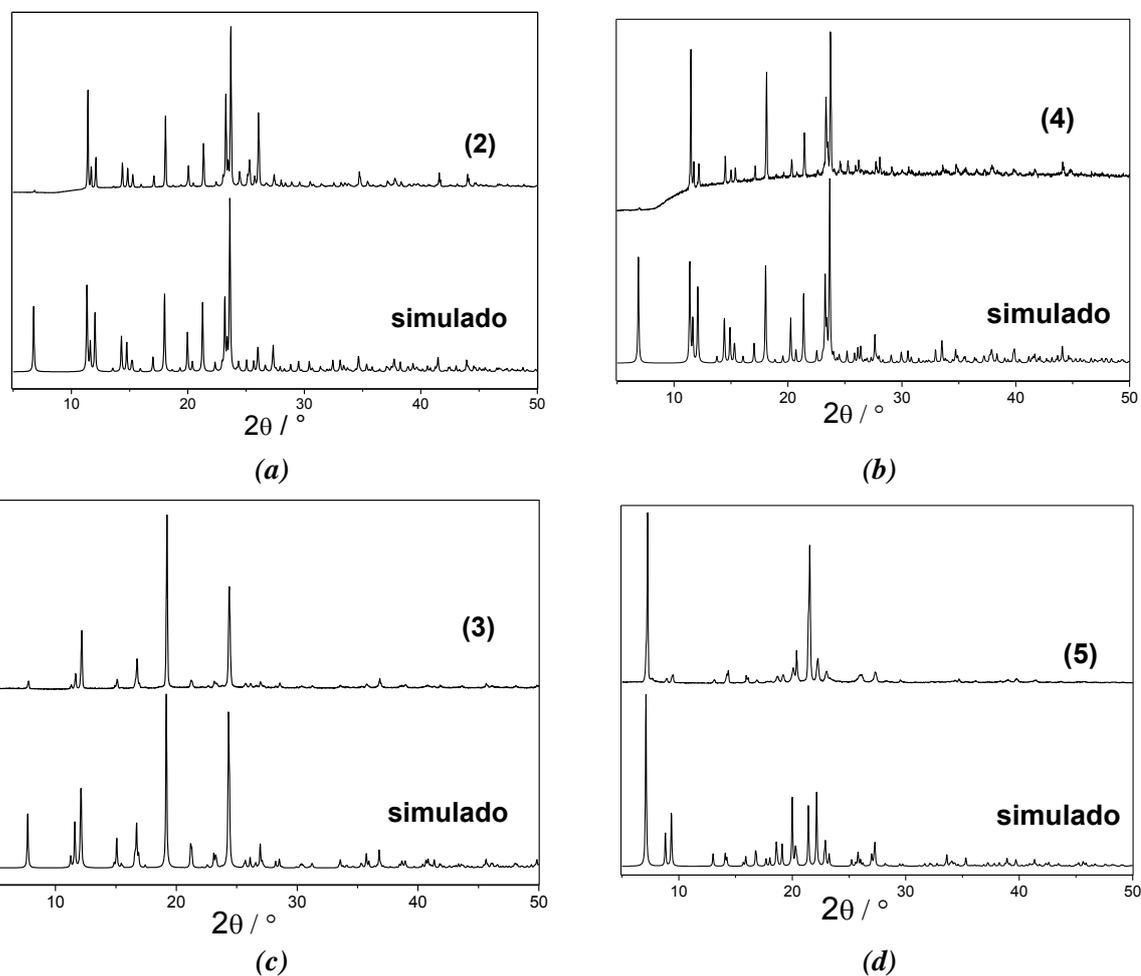
Tabela 6 - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento dos PCs 1D e do cristal multicomponente (6)

<i>Cadeias 1D</i>	(2)	(4)	(3)	(5)	(6)
Fórmula empírica	C ₃₀ H ₄₈ MnN ₂ O ₁₂	C ₃₀ H ₄₈ CoN ₂ O ₁₂	C ₃₀ H ₄₀ CuN ₂ O ₈	C ₆₀ H ₈₀ Zn ₂ N ₄ O ₁₆	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₄
Massa molar/g mol ⁻¹	683,64	687,63	620,18	1244,02	370,44
$\lambda/\text{Å}$	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Cu <i>K</i> α	Cu <i>K</i> α	Cu <i>K</i> α
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	8,0711 (3)	8,0456 (4)	7,9421 (3)	11,5917 (3)	21,6294 (3)
<i>b</i> / Å	8,1583 (3)	8,1382 (5)	8,1199 (3)	14,2417 (5)	11,1107 (2)
<i>c</i> / Å	13,9100 (5)	13,7062 (8)	12,1332 (5)	19,6180 (7)	25,1401 (5)
$\alpha = / ^\circ$	106,942 (3)	106,872 (5)	101,575 (3)	75,698 (3)	90
$\beta = / ^\circ$	97,545 (3)	97,801 (4)	103,635 (3)	81,518 (3)	93,390 (2)
$\gamma = / ^\circ$	99,988 (3)	99,840 (5)	95,891 (3)	78,222 (3)	90
<i>V</i> / Å ³	846,66 (6)	829,67 (9)	735,65 (5)	3056,07 (18)	6031,04(18)
<i>Z</i>	1	1	1	2	12
Refl. medidas/indep.	17435 / 3056	15673 / 2993	15654 / 2669	55006 / 10957	28673 / 10253
Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	2819	2793	2530	5134	7272
Nº parâmetros	215	221	188	756	742
<i>R</i> _{int}	0,0356	0,0379	0,0656	0,0467	0,0407
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0,0319	0,0322	0,0402	0,0514	0,0634
w <i>R</i> (<i>F</i> ²)	0,0768	0,0832	0,1156	0,1852	0,1920
(GOF) sobre <i>F</i> ²	1,062	1,058	1,054	0,947	1,019
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ (e.Å ⁻³)	0,157 / - 0,218	0,400 / -0,300	0,386 / -0,571	0,524 / -0,395	0,284 / -0,343

Fonte: Próprio autor, 2019.

Os difratogramas obtidos por análises de DRXP (Figura 33) indicam boa correspondência entre os picos de difração simulados a partir da estrutura cristalina determinada por DRXM e os obtidos empiricamente. Tal fato pode indicar que uma única fase cristalina é representativa de toda a amostra. A análise DRXP foi importante para para determinação da pureza de fase, visto que foi observada uma mistura de monocristais nas sínteses.

Figura 33 – Comparação entre os difratogramas experimental e simulado para a série de compostos (a)-(2); (b)-(4); (c)-(3) e (d)-(5)



Fonte: Próprio autor, 2019.

Tabela 7 – Parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (2)

Distâncias de ligação / Å			
Mn1—O1 ⁱ	2,1793 (11)	Mn1—O1W	2,1904 (12)
Mn1—O1	2,1793 (11)	Mn1—N1	2,2800 (12)
Mn1—O1W ⁱ	2,1904 (12)	Mn1—N1 ⁱ	2,2800 (12)
Ângulos de ligação / °			
O1 ⁱ —Mn1—O1	180,0	O1W—Mn1—O1W ⁱ	180,00 (7)
O1—Mn1—O1W	92,98 (5)	O1W—Mn1—N1	92,57 (5)
O1—Mn1—O1W ⁱ	87,02 (5)	O1W ⁱ —Mn1—N1 ⁱ	92,57 (5)
O1 ⁱ —Mn1—O1W	87,03 (5)	O1W—Mn1—N1 ⁱ	87,43 (5)
O1 ⁱ —Mn1—O1W ⁱ	92,97 (5)	O1W ⁱ —Mn1—N1	87,43 (5)
O1—Mn1—N1	93,02 (5)	N1—Mn1—N1 ⁱ	180,0
O1—Mn1—N1 ⁱ	86,98 (5)	C1—O1—Mn1	126,19 (11)
O1 ⁱ —Mn1—N1 ⁱ	93,02 (5)	C11—N1—Mn1	119,55 (10)
O1 ⁱ —Mn1—N1	86,98 (5)	C10—N1—Mn1	124,01 (10)

Códigos de simetria: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$. Fonte: Próprio autor, 2019.

Tabela 8 – Parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (4)

Distâncias de ligação / Å			
Co7—O1	2,1081 (13)	Co7—O1W	2,0994 (14)
Co7—O1 ⁱ	2,1081 (13)	Co7—N1 ⁱ	2,1691 (14)
Co7—O1W ⁱ	2,0994 (14)	Co7—N1	2,1691 (14)
Ângulos de ligação / °			
O1 ⁱ —Co7—O1	180,00 (5)	O1W—Co7—O1 ⁱ	86,43 (6)
O1—Co7—N1	87,22 (5)	O1W ⁱ —Co7—O1	86,43 (6)
O1 ⁱ —Co7—N1 ⁱ	87,22 (5)	O1W ⁱ —Co7—O1W	180,0
O1 ⁱ —Co7—N1	92,78 (5)	O1W ⁱ —Co7—N1	92,88 (6)
O1—Co7—N1 ⁱ	92,78 (5)	O1W—Co7—N1	87,12 (6)
O1W ⁱ —Co7—O1 ⁱ	93,57 (6)	O1W ⁱ —Co7—N1 ⁱ	87,12 (6)
O1W—Co7—O1	93,57 (6)	O1W—Co7—N1 ⁱ	92,88 (6)
		N1 ⁱ —Co7—N1	180,0

Códigos de simetria: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$. Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 9 – Parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (3)

Distâncias de ligação / Å			
Cu1—O1	1,9757 (14)	Cu1—N1 ⁱ	2,0035 (15)
Cu1—O1 ⁱ	1,9757 (14)	Cu1—N1	2,0035 (15)
Cu1—O2	2,503		
Ângulos de ligação / °			
O1—Cu1—O1 ⁱ	180,0	O1 ⁱ —Cu1—N1 ⁱ	91,02 (6)
O1 ⁱ —Cu1—N1	88,98 (6)	N1—Cu1—N1 ⁱ	180,0
O1—Cu1—N1 ⁱ	88,98 (6)	C1—O1—Cu1	103,14 (13)
O1—Cu1—N1	91,02 (6)	C14—N1—Cu1	120,52 (13)
O2—Cu1—O1 ⁱ	123,113	C15—N1—Cu1	121,76 (12)
O1—Cu1—O2	56,87		

Códigos de simetria: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+3, -y+2, -z+2$

Fonte: Próprio autor, 2019.

Tabela 10 – Prâmetros geométricos da estrutura cristalina de (5)

Distâncias de ligação / Å			
Zn2—O3	1,973 (3)	Zn1—O13	1,972 (3)
Zn2—N2	2,043 (3)	Zn1—N4 ⁱ	2,043 (3)
Zn2—N3	2,041 (3)	Zn1—N1	2,042 (3)
Zn2—O5	1,974 (3)	Zn1—O11	1,974 (3)
Ângulos de ligação / °			
O3—Zn2—N2	124,87 (14)	C47—N2—Zn2	121,4 (2)
O3—Zn2—N3	100,31 (12)	C48—N2—Zn2	121,0 (2)
O3—Zn2—O5	99,66 (12)	C48—N2—C47	117,6 (3)
N2—Zn2—N3	108,58 (11)	C60—N4—Zn1 ⁱⁱ	121,4 (2)
O5—Zn2—N2	100,55 (12)	C59—N4—Zn1 ⁱⁱ	120,7 (2)
O5—Zn2—N3	124,92 (14)	C59—N4—C60	117,9 (3)
O13—Zn1—N4 ⁱ	100,52 (12)	C37—N1—Zn1	121,0 (2)
O13—Zn1—N1	124,72 (14)	C37—N1—C38	117,2 (3)

Códigos de simetria: (i) $x, y-1, z+1$; (ii) $x, y+1, z-1$

Fonte: Próprio autor, 2019.

3.2.2.3 Análise espectroscópica no IV

A análise espectroscópica no IV usando os espectros obtidos na Figura 34, permitiu observar as bandas em 1735, 1738, 1730 e 1695 cm^{-1} , referentes, respectivamente a e (2), (4), (3) e (5), as quais foram atribuídas ao νCOOH do grupo carboxílico do ligante **H**. As bandas em 3535 cm^{-1} observadas nos espectros de (2) e (4) são características do νOH de moléculas de água de coordenação.

Além disso, foi observada uma grande semelhança entre os espectros de (2) e (4). As bandas em 1614, 1611, 1610, 1616 cm^{-1} , respectivamente para (2), (4), (3) e (5) e foram atribuídas ao $\nu\text{CC/CN}$ no anel piridínico do ligante **G**. Os modos antissimétrico e simétrico do grupo carboxilato foram atribuídos devido a observação das bandas em 1554, 1552, 1547, 1558 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{COO}$) e em aproximadamente 1384 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{COO}$); respectivamente (2), (4), (3) e (5). As (também respectivas) bandas em 557, 556, 557 e 551 cm^{-1} sugerem o modo $\nu(\text{Metal-O})$; enquanto as bandas características do estiramento $\nu(\text{Metal-N})$ não foram observadas em nenhum dos espectros no IV.

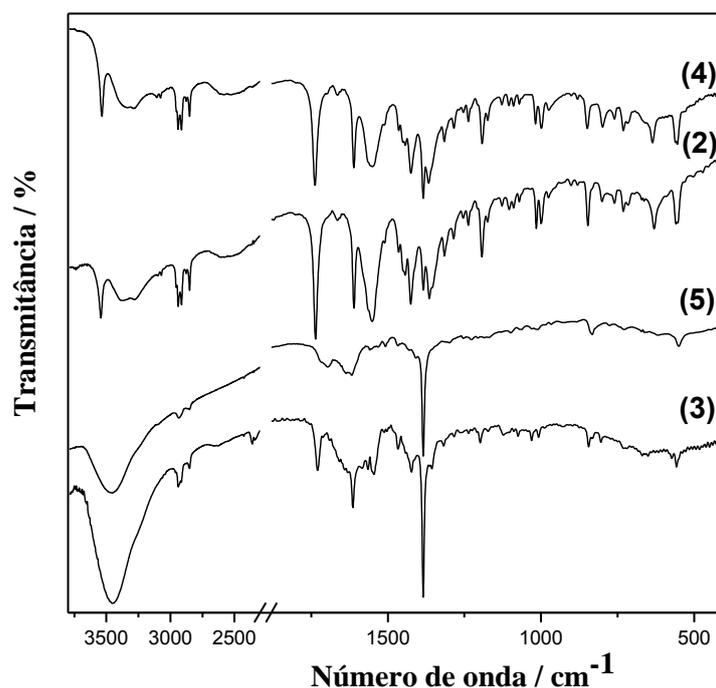
Paralelamente, a análise espectroscópica do cristal multicomponente (6) sugere a relevância das ligações de hidrogênio observadas no cristal. Isto porque, mesmo sem influência do metal, os grupos carboxílicos estão envolvidos em fortes ligações de hidrogênio, as quais podem justificar a presença de bandas nas regiões de atribuição dos estiramentos simétrico e antissimétrico do carboxilato. A Tabela 11 relaciona as localizações dos principais modos vibracionais nos espectros IV.

Tabela 11 - Principais bandas observadas nos espectros no IV

<i>Modos vibracionais</i>	(2)	(4)	(3)	(5)	(6)
$\nu(\text{OH})$	3536	3535			3517
$\nu(\text{COOH})$	1735	1738	1730	1795	1703
$\nu(\text{CC/CN})$	1614	1611	1610	1616	1604
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1554	1552	1547	1558	1557
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1383	1384	1384	1385	1389
$\nu(\text{Metal-O})$	557	556	557	551	
$\nu(\text{Metal-N})$					

Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 34 – Espectros IV da série de polímeros ternários 1D



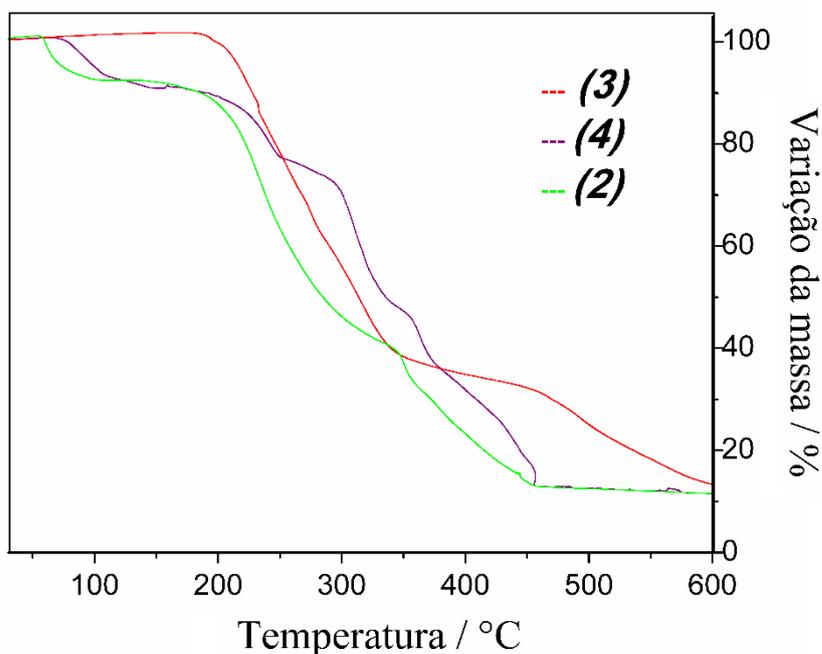
Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.2.4 Análise termogravimétrica

Tal como esperado, as curvas TG obtidas nas análises termogravimétricas (Figura 35) permite verificar a similaridade no perfil de termodecomposição de (4) e (2), isoestruturais. A primeira variação da massa no composto (4) ocorre na faixa de 78 – 156 °C ($\Delta m_{\text{calc}} = 9 / \Delta m_{\text{exp}} = 9$) % referente à remoção das águas de coordenação. A segunda e última variação seria correspondente à termodecomposição dos ligantes orgânicos na faixa de 156 a 467 °C ($\Delta m_{\text{calc}} = 78 / \Delta m_{\text{exp}} = 77$) %, resultando no resíduo metálico com massa correspondente ao CoO ($\Delta m_{\text{calc}} = 13 / \Delta m_{\text{exp}} = 14$) %. Para (2), observa-se remoção de água na faixa de 55 – 142 °C ($\Delta m_{\text{calc}} = 9 / \Delta m_{\text{exp}} = 8$) %. A segunda e última variação correspondente à decomposição térmica dos ligantes orgânicos ocorre na faixa de 142 a 600 °C ($\Delta m_{\text{calc}} = 78 / \Delta m_{\text{exp}} = 81$) %, resultando no resíduo metálico de massa correspondente ao MnO ($\Delta m_{\text{calc}} = 12 / \Delta m_{\text{exp}} = 11$) %. Para o composto (3) observa-se a decomposição térmica dos ligantes, como sucessivas variações de massa na faixa de 183 a 600 °C ($\Delta m_{\text{calc}} = 85 / \Delta m_{\text{exp}} = 87$) % resultando no resíduo metálico cuja massa corresponde à de CuO ($\Delta m_{\text{calc}} = 15 / \Delta m_{\text{exp}} = 13$) %, acima dos 600 °C. Os dados

das análises térmicas do polímero (5) não serão apresentados, uma vez que os resultados não condizem com o esperado.

Figura 35 – Curvas TG dos compostos (2), (3) e (4)



Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.3 Rede de coordenação binária, 1-periódica, com SBU 4-c

Na tentativa de construção de uma MOF com o ligante carboxilato ditópico de cadeia alifática curta (cinco átomos de carbono - o ácido glutárico **F**); foi possível obter uma nova rede de coordenação 1-periódica, observando-se a formação de uma SBU do tipo roda de pá que está 2-conectada às SBUs adjacentes. Moléculas do solvente DMF se apresentam como ligantes coordenados aos centros metálicos de Cu(II); limitando a expansão periódica naquela direção.

3.2.3.1 Síntese

A rede de coordenação (7) foi obtida através da síntese usando apenas o ligante **F** na proporção 1:2 (metal:ligante), por meio de difusão de soluções. Para isso, preparou-se uma solução contendo cerca de 0,0208 g /0,15 mmol de nitrato de cobre(II) hidratado, dissolvido em

10,0 mL de água; sendo a mesma adicionada lentamente sobre outra solução contendo 0,0400 g/ 0,30 mmol do ligante **F** dissolvido em 10,0 mL de DMF. Após a difusão lenta entre as soluções, o sistema foi deixado livre de perturbações até que depois de um mês foi possível observar a formação de monocristais verdes. O sólido foi analisado por DRXM, ao lado de outras técnicas de caracterização (IV, CHN e TG). O rendimento foi de 86%.

Os dados obtidos na análise elementar foram calculados para a fórmula $C_8H_3CuNO_5$ (**7**) e estão apresentados na Tabela 12, observando-se uma boa concordância com a fórmula molecular proposta.

Tabela 12 – Resultados da análise elementar (CHN) para a rede de coordenação (**7**)

	% C Calc./Exp. <i>(desvio relativo)</i>	% H Calc./Exp. <i>(desvio relativo)</i>	% N Calc./Exp. <i>(desvio relativo)</i>
C₈H₃CuNO₅ - (7)	35,99/36,46 <i>(1%)</i>	4,87/5,11 <i>(5%)</i>	5,24/5,39 <i>(3%)</i>

Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.3.2 *Análise estrutural e topológica*

O composto (**7**) cristaliza no sistema monoclinico, com grupo espacial $P2_1/n$. Os parâmetros cristalográficos e estatísticos estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 – Dados cristalográficos da rede de coordenação (7)

Fórmula empírica	C ₈ H ₁₃ CuNO ₅
Massa molar / g mol ⁻¹	266,73
Comprimento de onda/Å	Mo K α
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>
a / Å	9,2891 (14)
b / Å	8,0546 (7)
c / Å	15,2742 (14)
$\gamma = / ^\circ$	107,546(14)
V / Å ³	1089,7 (2)
Z	4
Reflexões medidas / independentes	3456 / 1870
Reflexões ($I > 2\sigma(I)$) / N° parâmetros	1650 / 140
R _{int}	0,0256
R[F ² > 2 σ (F ²)]	0,0506
wR(F ²)	0,1363
(GOF) sobre F ²	1,064
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$ (e.Å ⁻³)	1,618 / -0,446

Fonte: Próprio autor (2019).

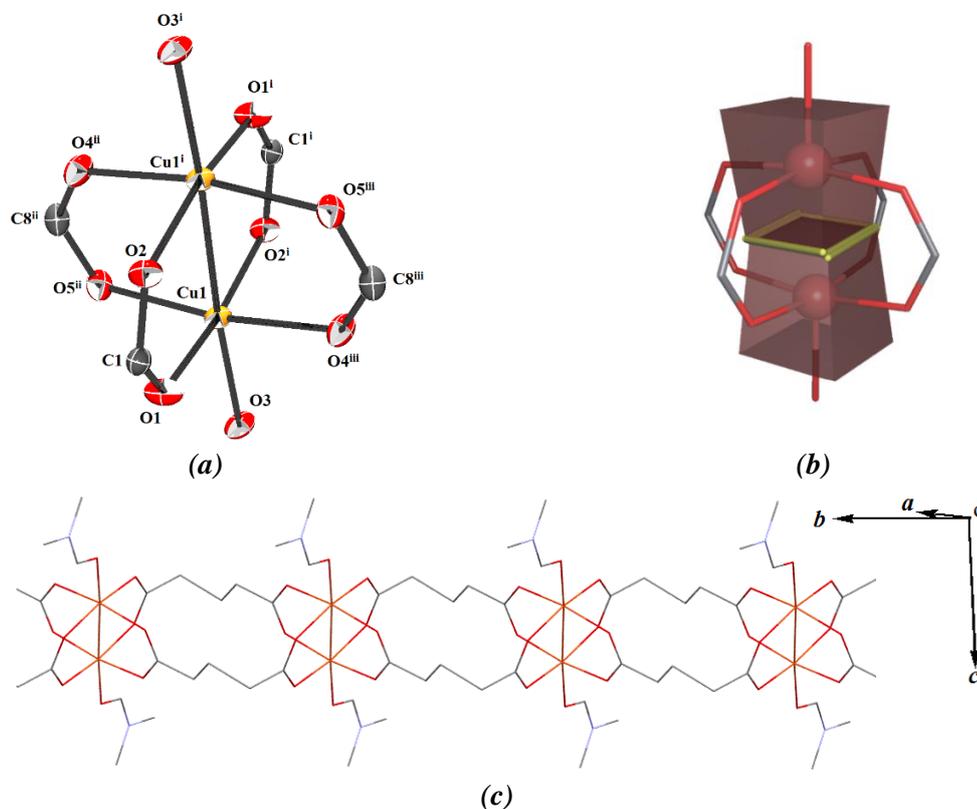
A análise cristalográfica do polímero de coordenação revela a formação de uma SBU binuclear, do tipo roda de pá. A Figura 36a representa a SBU formada, onde os átomos Cu1 e Cu1¹ estão separados por uma distância $d(\text{Cu1-Cu1}^1) = 2,612 (1) \text{ \AA}$. A geometria do centro metálico nesse tipo de SBU é importante, já que a distância da interação Cu...Cu pode influenciar em propriedades magnéticas, tal como verificado da MOF HKUST-1 (Cu) (HENDON; WALSH, 2015).

Um poliedro de Voronoi-Dirichlet (VDP) de um átomo *A* que está cercado por um outro átomo *Y* pode ser considerado como sendo um poliedro convexo de volume mínimo, o qual contempla este átomo. O átomo central *A* está relacionado a planos perpendiculares os quais passam através do ponto médio do segmento *A-Y*. Portanto, pelo método das esferas interceptadas, todos os contatos *A-Y* podem ser interpretados como ligações químicas *A-X* e interações não covalentes *A-Z* (SEREZHKIN, V N; MIKHAILOV; BUSLAEV, 1997; SEREZHKIN, VIKTOR N.; SAVCHENKOV, 2015), usando como parâmetro geométrico de

análises, os ângulos sólidos e as faces VDP. Por meio da aproximação dos poliedros de Voronoi-Dirichlet, os ângulos sólidos (Ω) das faces expressos em % da soma dos ângulos de todas as faces (4π steradian), envolvendo os centros metálicos Cu(II) foram determinados como Ω (Cu...Cu) = 9,3 % e usando a metodologia descrita previamente (VOLOGZHANINA; KORLYUKOV; ANTIPIN, 2008), a ordem de ligação ρ_i foi determinada com o valor numérico de 0,7 para a interação Cu...Cu. Assim, o VDP dos centros metálicos de Cu(II) estão mostrados na Figura 36b, destacando a área de contato entre os poliedros.

Sendo assim, cada centro metálico Cu(II) adota a geometria pirâmide de base quadrada, onde a base da pirâmide é composta pelos átomos O1ⁱ, O2, O4ⁱⁱ e O5ⁱⁱⁱ relacionados a Cu1ⁱ na posição apical e, paralelamente, os átomos da base O1, O2ⁱ, O4ⁱⁱⁱ e O5ⁱⁱ se relacionam a Cu1 na posição apical. Diante da forte influência geométrica entre os centros metálicos de cobre, pode-se dizer que o número de coordenação é melhor descrito como sendo [5+1], ou de geometria pseudohexagonal, onde o Cu(II) está pentacoordenado por quatro átomos de oxigênio dos carboxilatos vizinhos, um átomo de oxigênio do DMF e sob forte influência de um cobre metálico gerado por simetria. Todos os átomos de oxigênio da base da pirâmide são provenientes dos grupos carboxílicos do ligante **F**, enquanto os átomos O3 e O3ⁱ que ocupam as posições axiais da pirâmide são provenientes do DMF. Portanto, o índice de trigonalidade para o centro metálico Cu(II), desprezando-se Cu...Cu, é $\tau \sim 0$, indicando que o modelo está proximamente adequado à geometria pirâmide de base quadrada perfeita (MICERA; GARRIBBA, 2011). Além disso, observa-se que o ligante **F** apresenta os grupos carboxilatos coordenados aos centros metálicos de cobre com o modo de coordenação $\mu_2\text{-}\eta^1$: η^1 , em que COO⁻ apresentam conformação *syn-syn* em uma ponte entre dois centros metálicos distintos. A rede de coordenação (7) se estende periodicamente ao longo do eixo cristalográfico *b* (Fig. 36c).

Figura 36 – (a) Representação da SBU do polímero 1D, mostrando (b) Poliedro de Voronoi-Dirichlet (VDP) dos centros metálicos de Cu(II) e enfatizando o limite da área de contato entre os VDPs pelas linhas amarelas (c) Expansão polimérica do composto



Códigos de simetria: (i) $1-x, 1-y, -z$; (ii) $x, 1+y, z$ e (iii) $1-x, -y, -z$

Fonte: Publicada pelo autor (FLORES *et al.*, 2016).

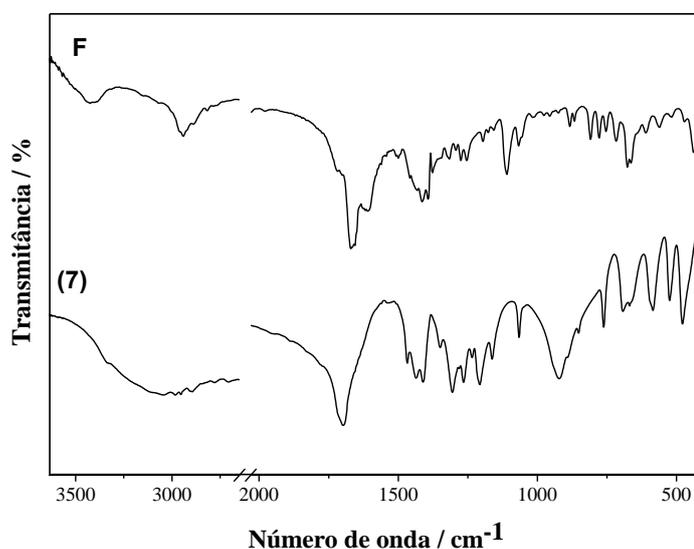
3.2.3.3 Análise espectroscópica no IV e Raman

As análises espectroscópicas da rede de coordenação envolvendo a SBU binuclear forneceram as principais bandas características no IV e no Raman. Pelas análises espectroscópicas, foi possível observar que alguns modos vibracionais estão presentes no espectro IV e Raman, enquanto outros modos não estão. Isto pode ser explicado pelo fato de que o sólido cristalino possui uma organização em larga escala, na qual é descrita por um grupo espacial centrossimétrico. As análises espectrais demonstram que na faixa $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ os modos de coordenação mais significativos foram aqueles que envolveram ligações de hidrogênio (como observado em $\text{O-H}\cdots\text{O}$ intramolecular). Por outro lado, bandas observadas abaixo de 600 cm^{-1} nos espectros IV e Raman são importantes para descreverem vibrações

relacionadas à coordenação, enquanto a região abaixo 100 cm^{-1} é capaz de exibir bandas atribuídas a deformações angulares. O DMF coordenado em (7) pode ser descrito pela observação de uma banda muito fraca no Raman, em 956 cm^{-1} , atribuída a deformação angular no plano da ligação C-N-C. A banda observada em 1660 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da carbonila relacionada ao DMF O-coordenado pelo grupo amida ao Cu(II).

Tal como mencionado anteriormente, a estrutura cristalina de (7) revela que os grupos carboxilatos do ligante **F** se apresentam desprotonados, totalmente comprometidos na coordenação. Nos espectros, é possível observar que a banda característica, próxima a 1700 cm^{-1} , do grupo carboxílico devido ao estiramento COOH, não está presente. O ligante **F**, protonado, apresenta uma banda em 1697 cm^{-1} no IV, atribuída à carbonila do grupo carboxila. O modo de estiramento antissimétrico COO^- do carboxilato foi observado em 1606 cm^{-1} (Raman) e no IV, o modo simétrico aparece em 1433 cm^{-1} . A deformação angular do grupo COO^- foi atribuída pela observação de uma banda em 808 cm^{-1} no IV, enquanto a deformação angular simétrica foi atribuída pela observação da banda em 561 cm^{-1} . Comparando-se o valor de $\Delta\nu = [\nu(\text{COO})_{\text{as}} - \nu(\text{COO})_{\text{s}}]$ encontrado na forma iônica do ligante ($\Delta\nu$ do glutarato = 167 cm^{-1}) com o observado nos espectros de (7), verifica-se um valor $\Delta\nu\text{-}(7) = 173\text{ cm}^{-1}$, próximo ao encontrado para a forma iônica do ligante. Isto sugere, por análises espectrais (Figura 37), o modo de coordenação bidentado em ponte para o ligante **F**; o que concorda com os dados cristalográficos.

Figura 37 – Comparação entre os espectros do ligante **F** e o do composto (7), no IV



Fonte: Próprio autor (2019).

As análises espectrais de (7) podem ainda permitir a caracterização da própria SBU. A espectroscopia Raman pode ser uma importante ferramenta de investigação e caracterização das fracas interações envolvendo os dímeros acetato de cobre, visto que é satisfatoriamente empregada no entendimento dessas interações metal-metal no âmbito das aceto-pontes (MATHEY; GREIG; SHRIVER, 1982). As principais bandas observadas no Raman relacionadas à coordenação do centro metálico Cu(II) estão mostradas na Figura 38. As principais bandas observadas nos espectros estão apresentadas na Tabela 14. Percebe-se uma banda muito fraca em 363 cm^{-1} é observada no Raman e foi atribuída ao estiramento da ligação Cu-O; que envolve os átomos de oxigênio dos grupos carboxilato, ao contrário das bandas atribuídas ao DMF nas regiões de menores números de onda.

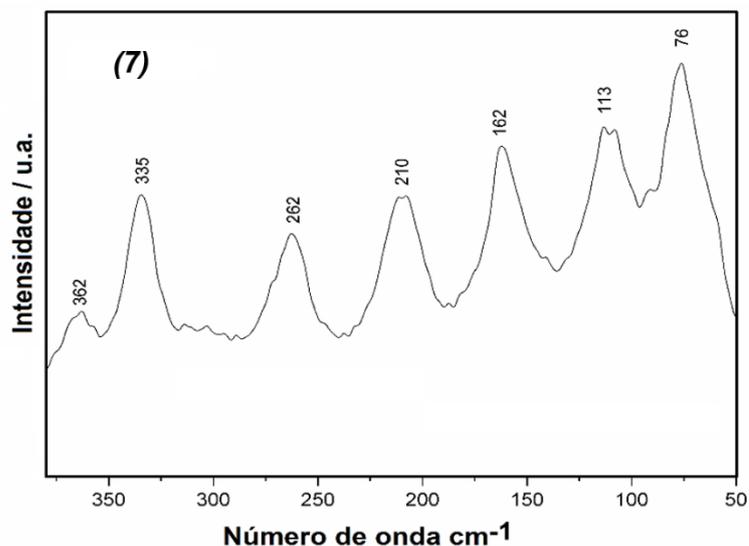
Tabela 14– Modos vibracionais observados em menores números de onda, usados na caracterização da SBU

(7)	Modos vibracionais
Raman	
363 m	$\nu(\text{Cu-O})$
335 F	$\nu(\text{Cu-O})_{\text{DMF}}$
262 F / 113 F	$\beta(\text{Cu-Cu-O})_{\text{DMF}}$
210 F	$\beta(\text{O-Cu-O})$
162 mF / 76 mF	$\beta(\text{Cu-Cu-O})_{\text{ring deform.}}$

Legenda: - (mF) muito forte; (F) forte e (m) média intensidade da banda.

Fonte: Próprio autor, 2019.

Os modos vibracionais relativos a Cu-Cu podem envolver átomos de oxigênio vizinhos, provenientes do grupo carboxilato. Isto porque verifica-se na estrutura cristalina, os quatro anéis formados pelos átomos: C1, O1, O2, Cu1, Cu1ⁱ / C1ⁱ, O1ⁱ, O2ⁱ; Cu1, Cu1ⁱⁱ / C8ⁱⁱ, O4ⁱⁱ, O5ⁱⁱ; Cu1, Cu1ⁱ e C8ⁱⁱⁱ, O4ⁱⁱⁱ, O5ⁱⁱⁱ; Cu1, Cu1ⁱ. A deformação angular relacionada à ligação Cu-Cu-O na deformação do anel pode ser atribuída à uma banda observada em 162 cm^{-1} . Adicionalmente, fora destes anéis, o DMF se apresenta O-coordenado e o modo vibracional de deformação angular da subestrutura Cu-Cu-O foi atribuído a uma banda observada em 262 cm^{-1} .

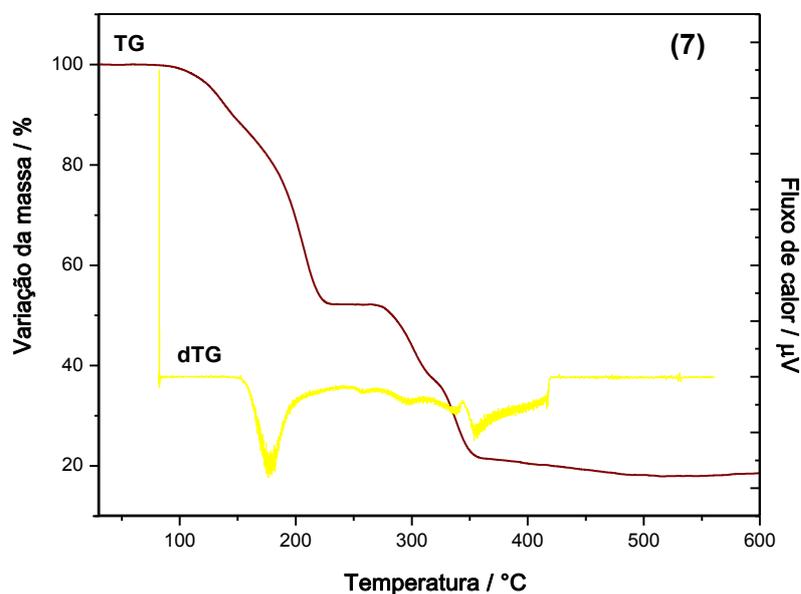
Figura 38 – Espectro Raman de (7), na região de 380-50 cm^{-1} 

Fonte: Publicada pelo autor (FLORES *et al.*, 2016).

3.2.3.4 Análise termogravimétrica

A curva obtida na análise termogravimétrica (Figura 39) sugere a estabilidade do composto acima de 100 °C. Inicialmente, observa-se uma ampla variação de massa no intervalo entre 158–198 °C; atribuída à remoção do DMF coordenado (calc. 21,4 e exp. 21,1 %). O ligante **F** é então termodecomposto na faixa de temperatura compreendida entre 287-572 °C (calc. 48,7 e exp. 48,2 %), obtendo-se uma massa remanescente a qual corresponde a CuO (calc. 29,8 e exp. 30,7 %).

Figura 39 – Curva TG obtida na análise de (7)



Fonte: Próprio autor (2019).

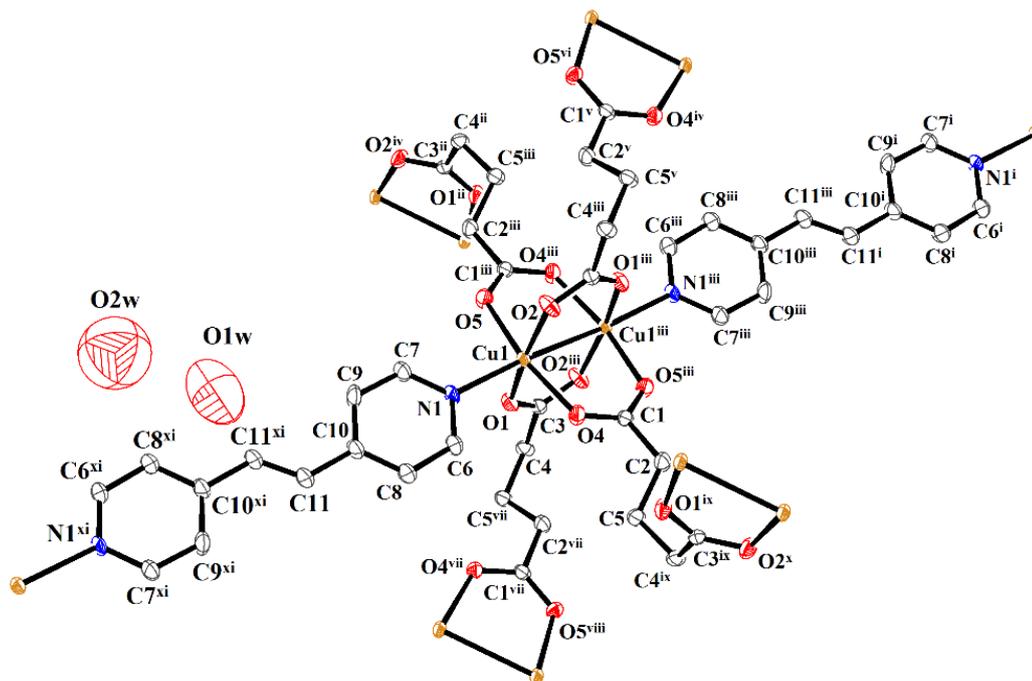
3.2.3.4 Modulação da SBU do polímero (7) por pilarização com o ligante G

A pilarização ocorreu *in situ* onde foi realizada a difusão lenta da mistura contendo 0,1 mmol do ligante **F** e 0,1 mmol do ligante **G**, solubilizados em uma mistura de H₂O/DMF 1:2 (v/v) sobre uma solução contendo 0,1 mmol de Cu(NO₃)₂·3H₂O solubilizados em 5,0 mL de água. O meio reacional foi vedado com papel-filme e deixado por alguns dias para a evaporação lenta do solvente. Após cerca de duas semanas foi observada a formação de monocristais de coloração verde, no formato de losango. Os monocristais foram lavados com água e pesados, obtendo-se um rendimento de 45 % para o produto formado.

A Figura 40 representa um fragmento da estrutura cristalina reportada no CSD com o código WOCWAN em que, comparado à SBU 2-c do composto (7), há um aumento da conectividade da SBU (passando de 2-c para 6-c), estando a rede bidimensional pilarizada pelo ligante **G**. A unidade dinuclear envolve os centros metálicos Cu^I e Cu^{III}, relacionados a quatro ligantes dicarboxilatos **F** os quais estão coordenados como μ_6 ligantes, de modo bidentado e na conformação *syn-syn* (cada ligante está fazendo uma ponte com quatro centros metálicos distintos de Cu(II)). Dessa forma, verifica-se a formação dos quatro anéis quelatos distintos, tal como observados na SBU de (7), agora envolvendo os átomos C1^{III}/O4^{III}/Cu1^{III}/Cu1/O5;

C1/O4/Cu1/Cu1ⁱⁱⁱ/O5ⁱⁱⁱ; C3/O1/Cu1/Cu1ⁱⁱⁱ/O2ⁱⁱⁱ e C3ⁱⁱⁱ/O1ⁱⁱⁱ/Cu1ⁱⁱⁱ/Cu1/O2. O ligante **G**, por sua vez, se coordena ao metal na conformação *anti* (LLANO-TOME *et al.*, 2014).

Figura 40 – Representação ORTEP do ambiente de coordenação



Legenda: (i) $x-1/2, y+1/2, z-1$; (ii) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+1/2, -y+1/2, -z$; (iv) $x, -y+1, z+1/2$; (v) $-x+1/2, y+1/2, -z-1/2$; (vi) $x, -y+1, z-1/2$; (vii) $x, -y, z+1/2$; (viii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (ix) $x, -y, z-1/2$; (x) $-x+1/2, y-1/2, -z-1/2$; (xi) $-x+1, -y, -z+1$.

Fonte: Próprio autor (2019).

A Tabela 15, relaciona os principais parâmetros geométricos no ambiente de coordenação do cobre na estrutura determinada. Pode-se observar que o núcleo metálico de Cu1 admite um número de coordenação (5+1) onde os átomos O1 O2, O4 e O5 são a base quadrada de uma pirâmide cujo ápice é constituído pelo átomo N1 do ligante **G**; o qual pode ser interpretado também como vértice da posição axial de um octaedro. Assim, o outro vértice do octaedro, também em posição axial está ocupado pelo íon Cu1ⁱⁱⁱ; configurando uma geometria octaédrica com alojamento axial - possível efeito Jahn-Teller - (HALCROW, 2013).

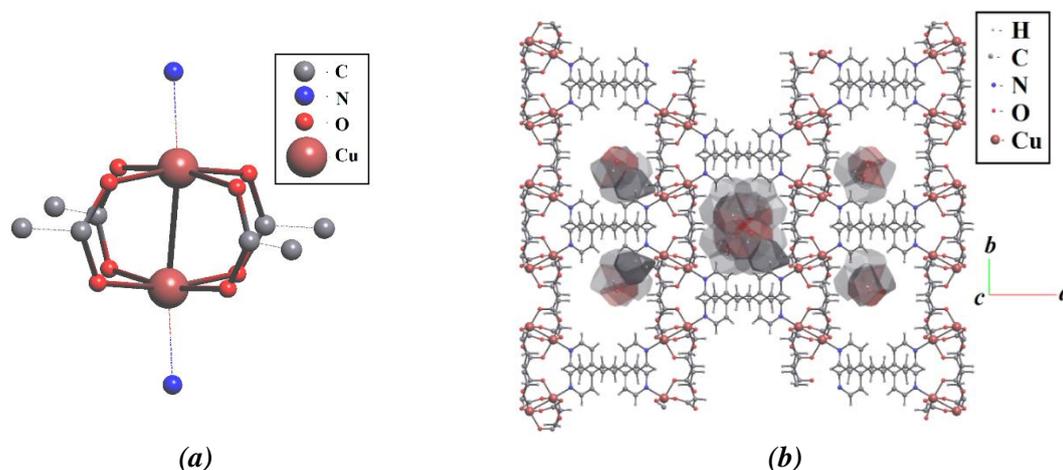
Tabela 15 – Principais ângulos e distâncias de ligação para o composto *WOCWAN*

Comprimentos de ligação / Å			
Cu1—O1	1,980 (3)	Cu1—O5	1,982 (4)
Cu1—O2	1,978 (3)	Cu1—Cu ⁱⁱⁱ	2,6428 (13)
Cu1—O4	1,989 (3)	Cu1—N1	2,160 (3)
Ângulos de ligação / °			
O2—Cu1—O1	167,52 (13)	O5—Cu1—O4	168,04 (13)
O2—Cu1—O5	87,03 (15)	O2—Cu1—N1	102,17 (14)
O1—Cu1—O5	89,65 (14)	O1—Cu1—N1	90,12 (14)
O2—Cu1—O4	91,38 (15)	O5—Cu1—N1	95,63 (15)
O1—Cu1—O4	89,38 (15)	O4—Cu1—N1	96,29 (15)

Fonte: Próprio autor (2019).

A Figura 41 mostra detalhadamente a SBU em formato de roda de pá pilarizada pelos ligantes **G**; enquanto os ligantes carboxilatos contribuem para extensão bidimensional da cadeia polimérica. Por meio da expansão tridimensional do polímero, mostrada na Figura 45b; é possível observar a extensão bidimensional da SBU com os ligantes F ao longo do plano *bc* e os pilares (ligantes **G**) interconectando cada camada. As moléculas de água que ocupam as cavidades estão representadas pelos poliedros de Voronoi-Dirichlet – VDPs - (BLATOV *, 2004).

Figura 41 – (a) SBU do tipo roda de pá (paddle wheel); e (b) Extensão tridimensional da rede de coordenação polimérica, enfatizando os poliedros de Voronoi-Dirichlet das moléculas nas cavidades



Fonte: Próprio autor, 2019.

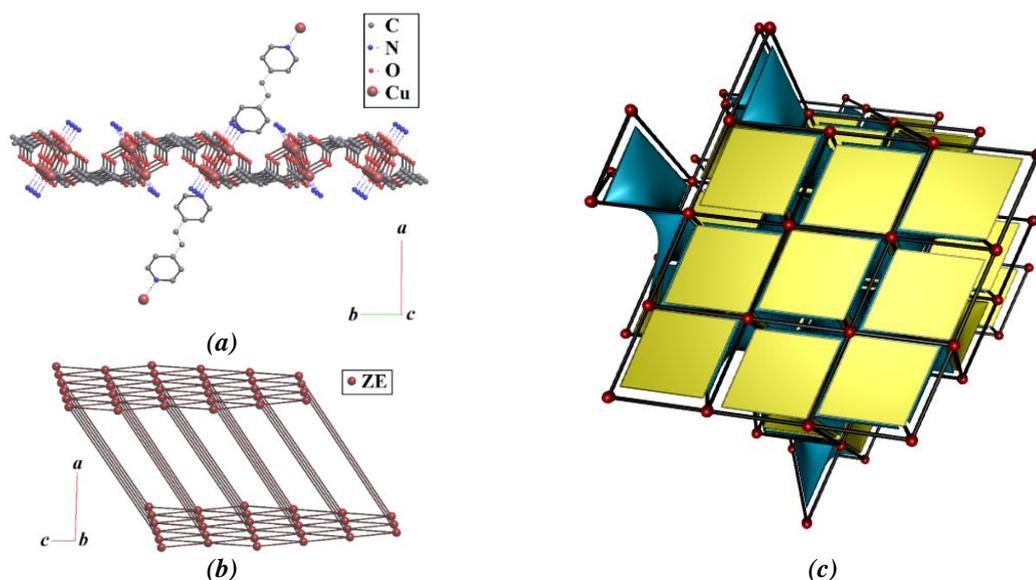
3.2.3.5 Análise topológica da rede pilarizada

Aplicando-se o Princípio da desconstrução na SBU obtida em WOCWAN, é possível realizar a racionalização da rede periódica. A SBU 6-c é montada a partir da expansão de uma rede bidimensional com topologia local do tipo *sql*, pilarizadas *in situ* pelo ligante **G** (Figura 42a). Dessa forma, a Figura 42b representa a simplificação em modo *cluster* da rede tridimensional obtida com a pilarização, destacando-se o único nó ZE presente na rede. O símbolo de ponto para a rede simplificada é $\{4^8.6^6.8\}$ e o tipo topológico é no banco de dados *topos&RCSR* (ALEXANDROV *et al.*, 2011; DELGADO-FRIEDRICHS *et al.*, 2017; O'KEEFFE, MICHAEL *et al.*, 2008) como do tipo **rob**, onde se verifica o Princípio da transitividade mínima (BLATOV *et al.*, 2007).

A representação do *tiling* da rede simplificada está mostrada na Figura 42c e foi refeita por meio do conjunto de programas *Systre/3dt* (FEDOROV; SHAMANAEV, 2017) onde se determinou novamente a topologia da rede, encontrando-se a sua representação mais simétrica; o que quer dizer que o programa tenta dispor todas as arestas da rede com o mesmo comprimento e todos os vértices em posições simetricamente equivalentes. Vale ressaltar que, em poucos casos, quando o grupo espacial dessa nova representação é igual ao da rede basilar de origem, o *tiling* representado refletirá os tamanhos e formas dos poros presentes na estrutura.

A rede equivalente de máxima simetria foi determinada, apresentando o grupo espacial é *Cccm*, transitividade [1232] com topologia da rede também do tipo **rob**.

Figura 42 – (a) Pilarização da rede de coordenação, ao longo da diagonal do plano *ab*, (b) Rede fundamental ou basilar e (c) Tiling da rede de máxima simetria (tiles amarelo e azul)



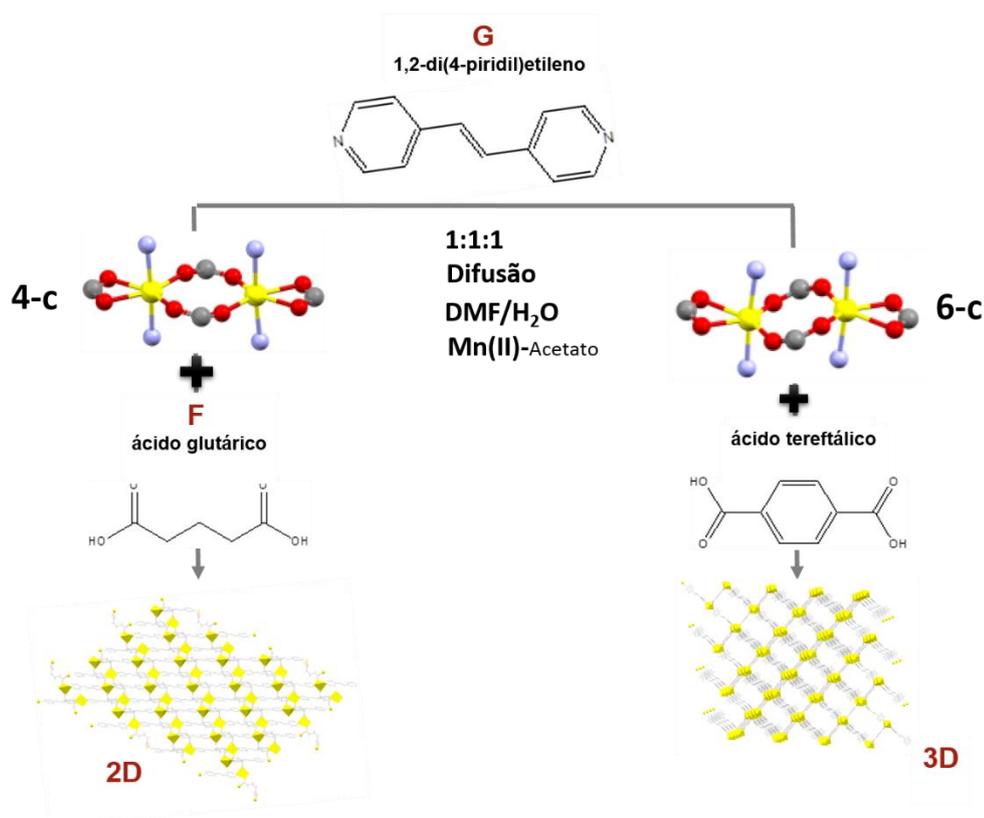
Legenda: Os nós ZE representam o fragmento $C_4O_8Cu_2$ da SBU.

Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.4 Rede de coordenação ternária, uninodal (aresta transitiva), 2-periodica, SBU 4-c

Nesta seção será apresentada a SBU 4-conectada, usada como bloco de construção na tentativa de modulação pelo ligante carboxilato. A Figura 43 ilustra o esquema em que se combinou o ligante nitrogenado **G** com os ligantes carboxilatos ditópicos **F** e o ácido tereftálico (adicionalmente), observando-se a formação de SBU com mesma geometria, porém tendo sua conectividade modulada pela rigidez do ligante dicarboxilato. Consequentemente, foram obtidas duas redes de coordenação ternárias com diferentes topologias e periodicidades (a rede 2-periodica (8) e a rede 3-periodica já está reportada como CSD *EJANEK*). Durante a tentativa de modulação da SBU, outros produtos foram isolados como cristais multicomponentes (9) e (10).

Figura 43 – Esquema de obtenção de redes de coordenação ternárias multicomponentes (ligantes mistos)



Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.4.1 Síntese da rede de coordenação 2D-(8), 3D-(CSD EJANEK) e do co-cristal (9)

Foi realizada a mistura lenta de soluções, à temperatura ambiente. Para isso, prepararam-se três soluções: a primeira contendo 0,3 mmol do ligante carboxilato (0,0396 g do ligante **F** na obtenção de **(8)**); 0,0498 do ácido tereftálico na obtenção da rede tridimensional com código CSD **EJANEK** e 0,0579 g do ligante **E** na obtenção de **(9)**; a segunda 0,3 mmol/0,0182 g do ligante **G** dissolvido em 7,5 mL de H₂O:DMF (1:1) e a terceira, com 0,3 mmol/0,0735 g do acetato de manganês. Em seguida, foi adicionado, gota a gota e sob ultrassom, uma mistura da primeira e a última solução preparada, na solução contendo o ligante **G**. O sistema resultante envolveu a formação de um precipitado branco e um sobrenadante amarelo, sendo deixados no frasco reacional para evaporação lenta dos solventes. Após a redução de volume (cerca de um mês), foi observada a formação de monocristais de coloração amarela em formato de placas finas. Rendimentos: **EJANEK** – 73%; **(8)** – 65% e **(9)** – 56%.

As amostras foram submetidas à análise elementar e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 16, com os respectivos desvios para cada amostra.

Tabela 16 – Resultados da análise elementar (CHN)

Compostos	% C	% H	% N
	Calc./Exp. (desvio relativo)	Calc./Exp. (desvio relativo)	Calc./Exp. (desvio relativo)
C₂₀H₂₅NO₁₈Mn₂ - (EJANEK)	58,9/56,0 (5%)	4,00/4,93 (23%)	7,99/8,57 (7%)
C₃₄H₃₂Mn₂N₄O₈ - (8)	55,9/56,7 (1%)	4,36/4,93 (13%)	7,62/9,12 (20%)
C₂₀H₂₅NO₁₈Mn₂ - (9)	55,9/56,4 (1%)	4,65/4,99 (7%)	8,15/7,53 (8%)

Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.4.2 Síntese do cristal multicomponente (10)

Os ligantes **G** (0,3 mmol/0,0548 g) e **E** (0,3 mmol/0,0579 g) foram adicionados a uma mistura contendo 2,5 mL de H₂O e 5,0 mL de DMF, cada. Tentou-se promover a solubilização completa dos ligantes com o auxílio de ultrassom, por 30 min. Em seguida, foi adicionada a solução contendo 0,6 mmol/0,1475 g de acetato de manganês em 5,0 mL de água deionizada, em um copo de teflon. Posteriormente, foram adicionadas as soluções contendo os ligantes. O copo de teflon foi vedado e colocado dentro de uma autoclave. A reação solvotérmica partiu da temperatura ambiente, durando 20 min. Até atingir 150 °, temperatura na qual a reação foi mantida por 48 h. Em seguida, as autoclaves foram resfriadas lentamente (cerca de 20 h) até atingir os 25 °C. O rendimento para (10) foi 68 %.

3.2.4.3 Descrição da estrutura cristalina de (8)

Da série de compostos obtidos, o polímero de coordenação **EJANEK** foi reportado na literatura com o código CSD de mesmo nome (FOO *et al.*, 2016). No trabalho reportado, o polímero exibe uma importante propriedade de adsorção seletiva de CO₂ sobre C₂H₂ e pode ser obtido, usando-se a difusão de soluções por coluna, seguida de aquecimento a 80 °C em banho de glicerina.

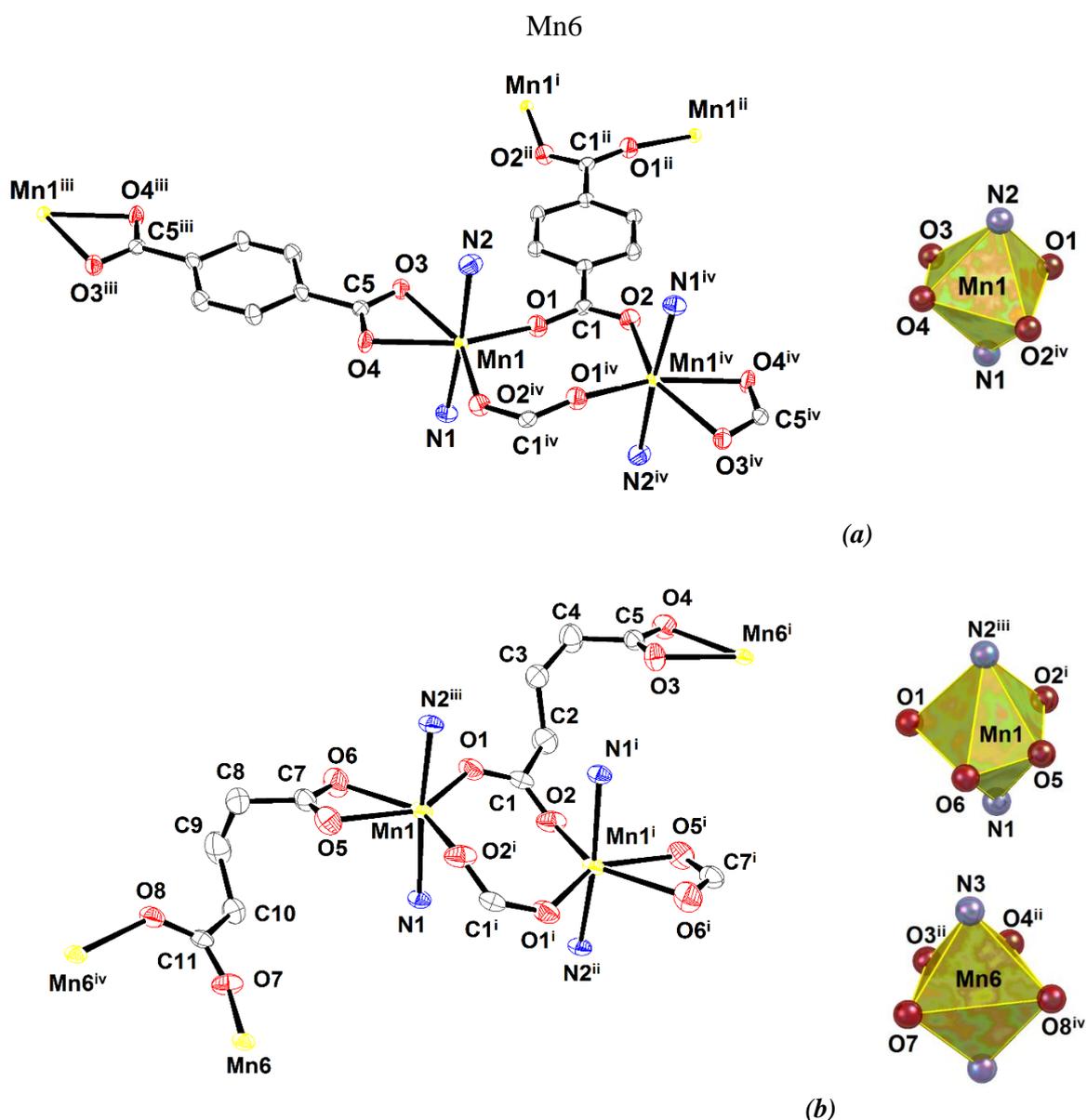
As estruturas de **(8)**, **(9)** e **(10)** são inéditas e cristalizam no sistema triclinico. Apenas nas estruturas cristalinas dos compostos **EJANEK** e **(8)** foi observada a formação de um grupo dinuclear (SBU) baseado no centro metálico Mn(II). Quatro ligantes dicarboxilatos, **F** (em **8**) e tereftalato (em **EJANEK**), estão envolvidos na formação da SBU e apresentam-se totalmente desprotonados com os seus grupos carboxilatos coordenados aos centros metálicos de Mn(II) de modo bidentado em ponte e bidentado formando um anel quelato, adquirindo uma conformação *syn-syn*. Já o ligante **G** se coordena ao metal na conformação *anti*- (LLANO-TOME *et al.*, 2014) pelos átomos de nitrogênio; atuando como um ligante espaçador ditópico e divergente, conectando as diferentes SBUs.

A Figura 44a-b mostra os fragmentos das estruturas cristalinas dos polímeros de coordenação 2D e 3D, respectivamente, **EJANEK** e **(8)**, bem como as respectivas geometrias adotadas pelos centros metálicos de Mn(II). A estrutura cristalina contempla dois centros metálicos cristalograficamente independentes, os quais exibem em ambos os casos a geometria octaédrica distorcida (parâmetros geométricos na Tabela 17). O ângulo de ligação O-Mn-O mais agudo (56,45 °) está presente no poliedro referente a Mn1, do composto **(8)**, tal como mostra os parâmetros geométricos descritos na Tabela 18. É importante é destacar que o ligante **F** está coordenado como um μ_3 -ligante, conectando-se a três centros metálicos de Mn(II). Tal fato irá determinar a topologia da rede.

A Figura 45a mostra uma perspectiva lateral da expansão polimérica de **(8)**, envolvendo então a formação de camadas 2D poliméricas. Já a Figura 45b mostra que a expansão periódica da SBU ao longo do plano *ac* é pilarizada com os ligantes **G** conectando essas camadas poliméricas na direção paralela ao plano *bc*, fazendo com que a estrutura se expanda em três direções independentes. Atribui-se essa diferença de direcionalidade na expansão polimérica a dois principais fatores estruturais: *A*) Ao modo de coordenação do ligante dicarboxilato: em **EJANEK**, os ligantes tereftalatos exibem um mesmo tipo de modo de coordenação de seus carboxilatos, ou todos se encontram bidentado formando um quelato ou ambos se apresentam bidentado em ponte; já em **(8)**, o mesmo ligante apresenta os dois grupos carboxilatos coordenando-se de formas distintas. *B*) Outro fator de influência seria a rigidez do ligante dicarboxilato. A flexibilidade do ligante **F** pode ter influência na sua disposição espacial, de modo que um par de ligantes coordenados a Mn1 estão convergindo na mesma direção para formar a SBU subjacente; enquanto no composto **EJANEK**, todos os quatro ligantes tereftalato da SBU irão se expandir em direções diferentes. Ambos os fatores supracitados são verificados, por exemplo, na estrutura 3D de CSD **SODNIJ** (MICHAELIDES; SKOULIKA; SISKOS, 2008), em que o ligante fumarato apresenta

uma ligação C=C que confere alguma rigidez à estrutura, além de apresentar os dois modos de coordenação bidentados (porém em cada ligante é verificado apenas o mesmo modo de coordenação nos carboxilatos, ou ambos estão quelato ou ambos estão em ponte), tal como em *EJANEK*.

Figura 44 – (a) Fragmento da estrutura cristalina de *EJANEK* e geometria do centro metálico Mn1 (b) Fragmento da estrutura cristalina de (8) e as geometrias dos centros metálicos Mn1 e



Código de simetria: (a) – (i) $x-1, y, z$; (ii) $-x+1, -y, -z$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+2, -y, -z$; (b) – (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iii) $x, y, z-1$ e (iv) $-x, -y, -z+2$.

Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 17 – Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina de **EJANEK**

Distâncias de ligação / Å			
Mn1—O1	2,066 (7)	Mn1—O4	2,211 (6)
Mn1—O2 ⁱ	2,090 (4)	Mn1—N1	2,270 (6)
Mn1—O3	2,305 (4)	Mn1—N2	2,269 (6)
Ângulos de ligação / °			
O1—Mn1—O2 ⁱ	106,3 (2)	O2 ⁱ —Mn1—N1	90,6 (2)
O1—Mn1—O3	100,2 (2)	O2 ⁱ —Mn1—N2	93,7 (2)
O1—Mn1—O4	157,44 (17)	O3—Mn1—O4	57,4 (2)
O1—Mn1—N1	88,7 (2)	O3—Mn1—N1	87,52 (17)
O1—Mn1—N2	92,3 (3)	O3—Mn1—N2	87,58 (18)
O2 ⁱ —Mn1—O3	153,4 (2)	O4—Mn1—N1	87,8 (2)
O2 ⁱ —Mn1—O4	96,1 (2)	O4—Mn1—N2	89,4 (2)
		N1—Mn1—N2	175,09 (19)

Códigos de simetria: (i) $-x+2, -y, -z$.

Fonte: Próprio autor (2019).

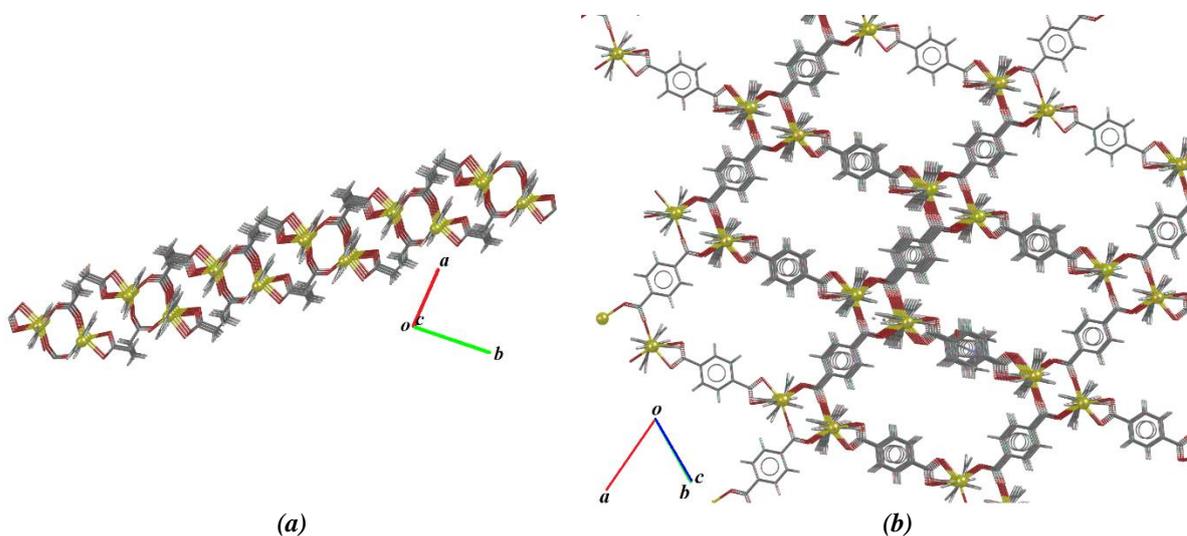
Tabela 18 – Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (8)

Distâncias de ligação / Å			
Mn6—O8 ⁱ	2,119 (2)	Mn6—C5 ⁱⁱ	2,611 (4)
Mn6—O7	2,124 (3)	Mn1—O1	2,116 (2)
Mn6—O4 ⁱⁱ	2,337 (3)	Mn1—N1	2,278 (3)
Mn6—N3	2,270 (3)	Mn1—O2 ⁱⁱ	2,132 (3)
Mn6—O3 ⁱⁱ	2,223 (3)	Mn1—N2 ^{iv}	2,274 (3)
Mn6—N4 ⁱⁱⁱ	2,269 (3)	Mn1—O5	2,190 (3)
Ângulos de ligação / °			
O1—Mn1—O6	87,83 (11)	O1—Mn1—N1	95,64 (10)
N1—Mn1—O6	89,96 (11)	O1—Mn1—O2 ⁱⁱ	123,80 (12)
O2 ⁱⁱ —Mn1—N1	86,94 (10)	O1—Mn1—N2 ^{iv}	87,55 (10)
O2 ⁱⁱ —Mn1—N2 ^{iv}	85,29 (11)	O1—Mn1—O5	143,25 (12)
O2 ⁱⁱ —Mn1—O5	92,26 (12)	N2 ^{iv} —Mn1—O6	97,39 (11)
O2 ⁱⁱ —Mn1—O6	148,37 (11)	O5—Mn1—N1	92,89 (11)
N2 ^{iv} —Mn1—N1	172,11 (11)	O5—Mn1—N2 ^{iv}	88,80 (11)
O7—Mn6—N4 ⁱⁱⁱ	87,12 (10)		

Códigos de simetria: (i) $-x, -y, -z+2$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x, y, z+1$; (iv) $x, y, z-1$.

Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 45 – (a) Expansão bidimensional ao longo do plano que secciona o eixo c e está na diagonal do plano ac (b) Expansão tridimensional com pilarização da rede ao longo do plano bc , pelo ligante **G**



Fonte: Próprio autor (2019).

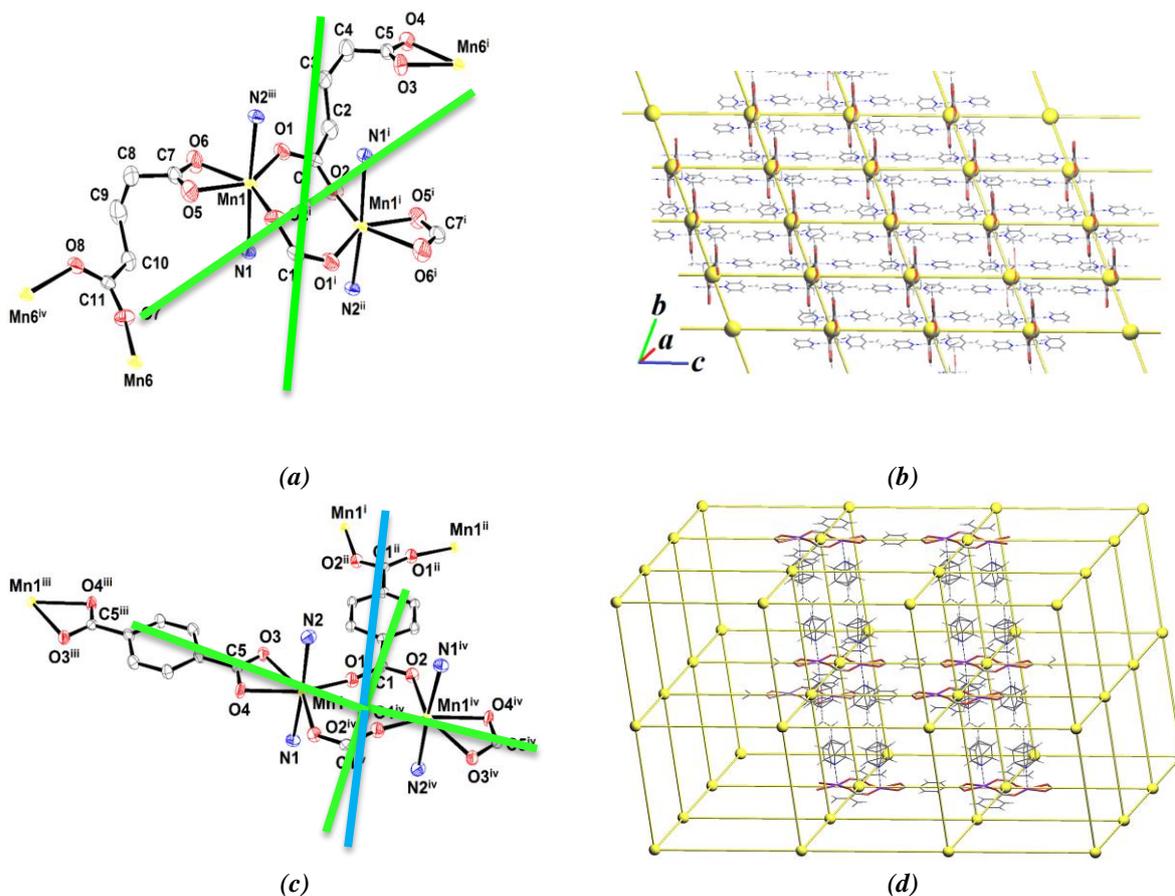
3.2.4.4 Análise topológica de (8)

A simplificação topológica da rede utilizou a representação por *clusters* no programa Topos; visto que a simplificação em modo *standard* não foi satisfatória para a racionalização (resultou em uma rede de maior conectividade).

A classificação topológica da rede indica que a mesma é 2D, uninodal, com as SBUs agindo como nós 4-conectados. O símbolo de ponto para a rede é $(4^4.6^2)$ e o tipo topológico identificado foi o **sql**, um dos tipos topológicos mais simples e recorrentes. O processo de racionalização da rede está mostrado na Figura 46, onde as representações em modo cluster e da rede simplificada estão fundidas para melhor compreensão. Nessa representação percebe-se a presença de um único tipo de nó (SBU) de conectividade 4.

Aplicando-se o princípio da desconstrução, percebe-se que dois pontos de extensão estão sobre os ligantes carboxilatos e dois estão sobre os ligantes nitrogenados. Os pontos de extensão sobre os carboxilatos são resultantes do modo de coordenação de **F**, o qual forma anéis periódicos conectando as SBUs ao longo de uma direção; enquanto os outros dois pontos de extensão estão sobre os ligantes nitrogenados que também se conectam às SBUs formando anéis.

Figura 46 – Simplificação da rede 2D uninodal 4-c em que a SBU é admitida como nó da rede



Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.4.5 Tentativa de modulação da SBU 4-c

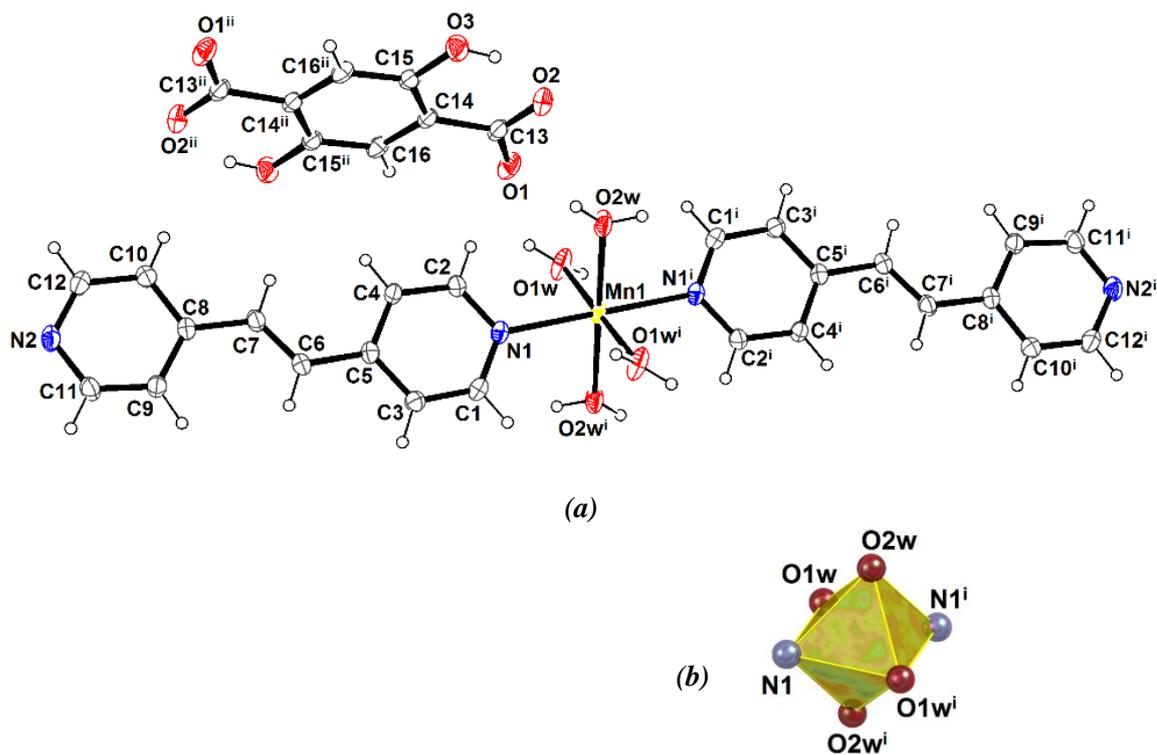
Foi realizada a tentativa de modulação da SBU 4-c, analisando-se o efeito da funcionalização do ligante rígido ditópico e carboxilato, empregando-se o ligante **E** nas sínteses. O ligante **E** se mostrou insolúvel nos solventes empregados nas tentativas, tais como água, DMF, acetonitrila e etanol. Por isso, tentou-se mudar a metodologia de obtenção utilizando sínteses sob condições solvotérmicas. Contudo, os produtos obtidos possuem natureza não polimérica.

3.2.4.6 Análise da estrutura cristalina de (9)

O complexo metálico (9), representado na Figura 47, envolve a coordenação dos ligantes **G** ao centro metálico Mn1, o qual adota uma geometria próxima de um octaedro perfeito (os

parâmetros geométricos estão apresentados na Tabela 19). A carga catiônica do complexo de coordenação está balanceada pela forma ionizada do ligante **E**, cocrystalizado.

Figura 47 – (a) Fragmento da estrutura cristalina do complexo, mostrando o ligante **E** cocrystalizado (b) Poliedro representando a geometria do centro metálico Mn1



Código de simetria: (i) $-x+1, -y, -z$ e (ii) $-x, -y, -z+1$

Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 19 – Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina de **(9)**

Distâncias de ligação / Å			
Mn1—O2W	2,1999 (12)	Mn1—O1W ⁱ	2,2030 (13)
Mn1—O2W ⁱ	2,2000 (12)	Mn1—N1	2,2520 (12)
Mn1—O1W	2,2030 (13)	Mn1—N1 ⁱ	2,2520 (12)
Ângulos de ligação / °			
O2W—Mn1—O2W ⁱ	180,0	O2W ⁱ —Mn1—N1	88,73 (5)
O2W ⁱ —Mn1—O1W ⁱ	90,66 (6)	O2W ⁱ —Mn1—N1 ⁱ	91,27 (5)
O2W ⁱ —Mn1—O1W	89,34 (6)	O1W ⁱ —Mn1—O1W	180,0
O2W—Mn1—O1W ⁱ	89,34 (6)	O1W ⁱ —Mn1—N1	89,12 (5)
O2W—Mn1—O1W	90,66 (6)	O1W—Mn1—N1	90,88 (5)
O2W—Mn1—N1	91,27 (5)	O1W ⁱ —Mn1—N1 ⁱ	90,88 (5)
O2W—Mn1—N1 ⁱ	88,73 (5)	O1W—Mn1—N1 ⁱ	89,12 (5)

Legenda: Códigos de simetria (i) $-x+1, -y, -z$; (ii) $-x, -y, -z+1$.

Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.4.6 Análise da estrutura cristalina de **(10)**

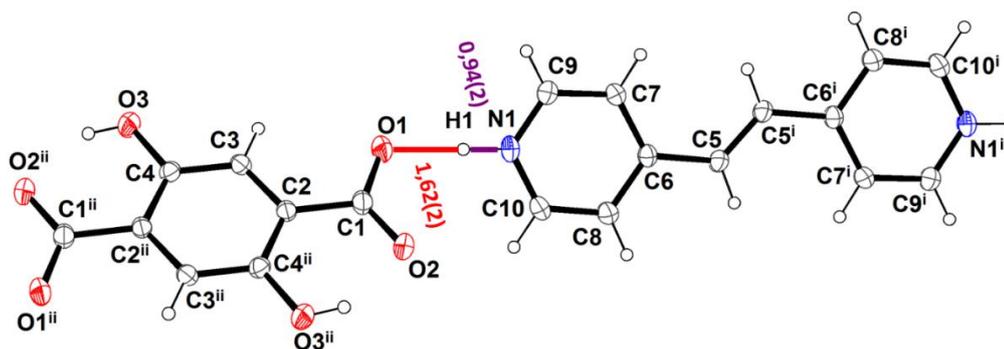
Na tentativa de coordenação do ligante **E** ao centro metálico, foi obtido um cristal multicomponente, envolvendo os ligantes **E** e **G**.

O estudo de compostos moleculares e cocristais tem se mostrado de grande valia no meio acadêmico, principalmente por permitirem um melhor entendimento do processo de automontagem de processos químicos envolvidos na química supramolecular e na engenharia de cristais (TOTHADI; SANPHUI; DESIRAJU, 2014; TRZESOWSKA-KRUSZYNSKA, 2015). Com o estudo de compostos moleculares e cocristais, muitas nomenclaturas para estas espécies são descritas na literatura, dentre as quais a definição de que um cocrystal seja um sólido cristalino formado por dois ou mais componentes iônicos ou moleculares na mesma rede cristalina. Adicionalmente, um sal formado pela transferência de prótons envolveria uma molécula doadora de hidrogênio (ácido de Brønsted) a uma molécula receptora de prótons (base de Brønsted), em função do caráter iônico da ligação (D'VRIES *et al.*, 2017).

Paralelamente, a distinção de cristais multicomponentes em sais ou cocristais pode ser auxiliada pela localização do próton entre um ácido e uma base. (CHILDS; STAHLY; PARK, 2007). Embora a cristalografia seja uma das técnicas mais poderosas e frequentes na determinação estrutural, a difração de raios X por monocristal nem sempre será uma técnica inequívoca quando se trata da localização do próton, justificando o uso de outras técnicas de caracterização para melhor compreensão (STEVENS *et al.*, 2015).

A Figura 48 representa o fragmento da estrutura cristalina do cristal multicomponente (constituído pelo ligante **G** protonado e o ligante **E**, desprotonado). No modelo adotado para a descrição da estrutura cristalina, considera-se que o ligante **E** atue como ácido de Bronsted, enquanto o ligante **G**, como uma base de Bronsted.

Figura 48 – Fragmento da estrutura cristalina do cristal multicomponente (**10**)



Código de simetria: (i) $-x+1, -y, -z+2$, (ii) $-x+2, -y+2, -z+1$ e (iii) $-x+1, -y+1, -z+2$

Fonte: Próprio autor (2019).

A análise supramolecular do composto indica a formação de ligações de hidrogênio médias clássicas (N-H \cdots O) e fracas não clássicas (C-H \cdots O), as quais foram analisadas de acordo com as geometrias descritas na Tabela 20.

Tabela 20 – Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio

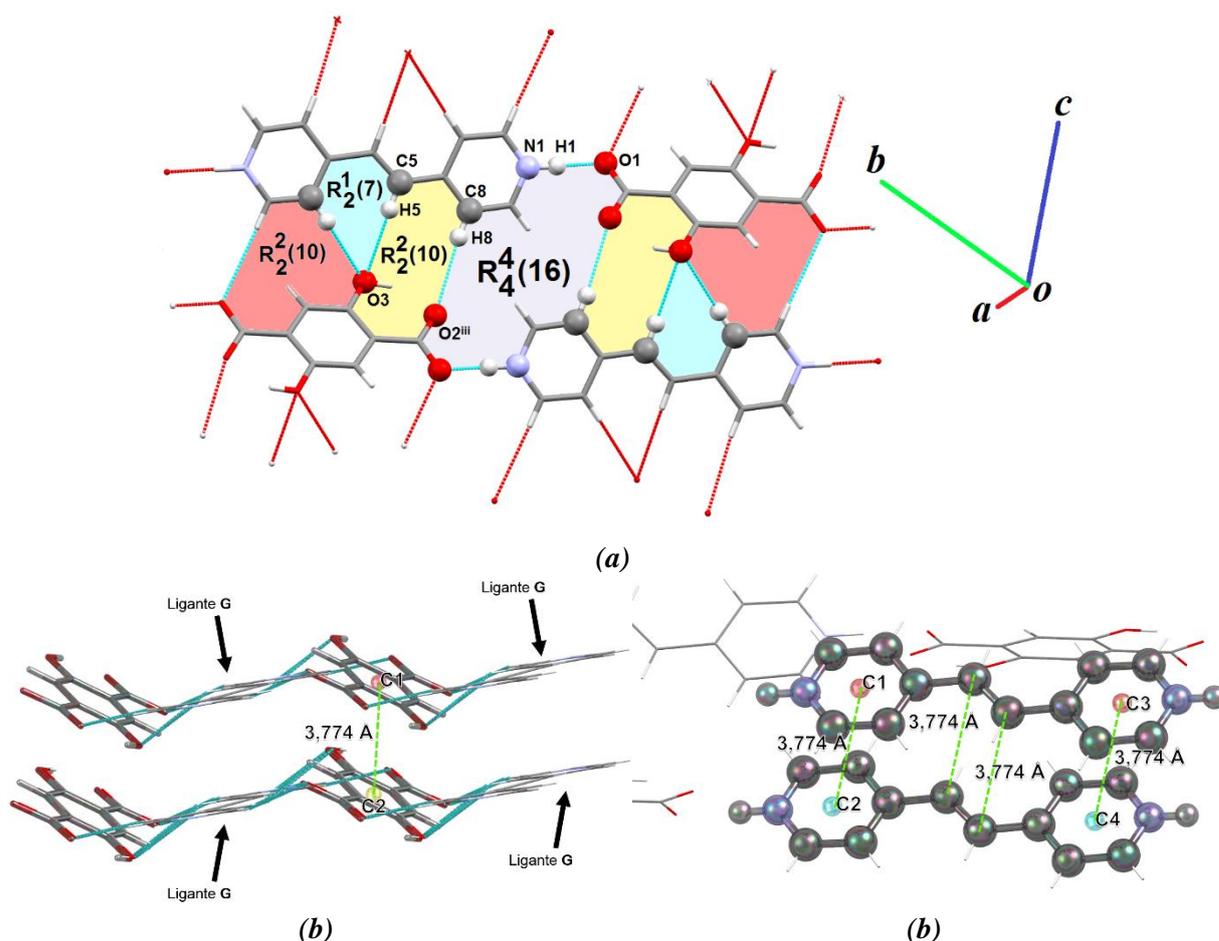
D-H \cdots R	$d(\text{H}\cdots\text{R}) / \text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{R}) / \text{Å}$	$\angle(\text{DHR}) / ^\circ$
N1-H1 \cdots O2	1,62 (2)	2,558 (2)	177 (3)
C5-H5 \cdots O3	2,654	3,540 (2)	159,5
C8-H8 \cdots O2 ⁱⁱⁱ	2,626	3,330 (3)	171,9

Legenda: doador-D; receptor-R e H-hidrogênio. Código de simetria: iii = $-x+1, -y+1, -z+2$

Fonte: Próprio autor (2019).

A análise supramolecular também indica a presença de padrões bem definidos pelas ligações de hidrogênio, as quais envolvem a formação de anéis (R) contemplando de 7 a 16 átomos (Figura 49a). Os contatos observados são então responsáveis pela expansão bidimensional da estrutura, por ligações de hidrogênio. O arranjo tridimensional é formado a partir do empilhamento dos anéis aromáticos de ambos os ligantes, tal como representado nas Figuras 49b- c. Vale ressaltar que o ligante **G** apresenta um empilhamento favorável às reações de fotoadição, estando separados por uma distância de 3,774 Å em que as ligações C=C se apresentam justapostas.

Figura 49 – (a) Expansão supramolecular em 2D, enfatizando os diferentes conjuntos gráficos formados por ligações de hidrogênio (b) distância entre os centroides dos anéis aromáticos do ligante E na rede cristalina e (c) empilhamento dos ligantes G na rede cristalina



Código de simetria: i = $-x+1, -y, -z+2$, ii = $-x+2, -y+2, -z+1$, iii = $-x+1, -y+1, -z+2$ e iv = $-x+1, -y+1, -z+2$

Fonte: Próprio autor (2019).

A Tabela 21, mostra os parâmetros cristalográficos, bem como os dados estatísticos obtidos no refinamento das estruturas nesta seção apresentadas.

Tabela 21 – Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos no refinamento

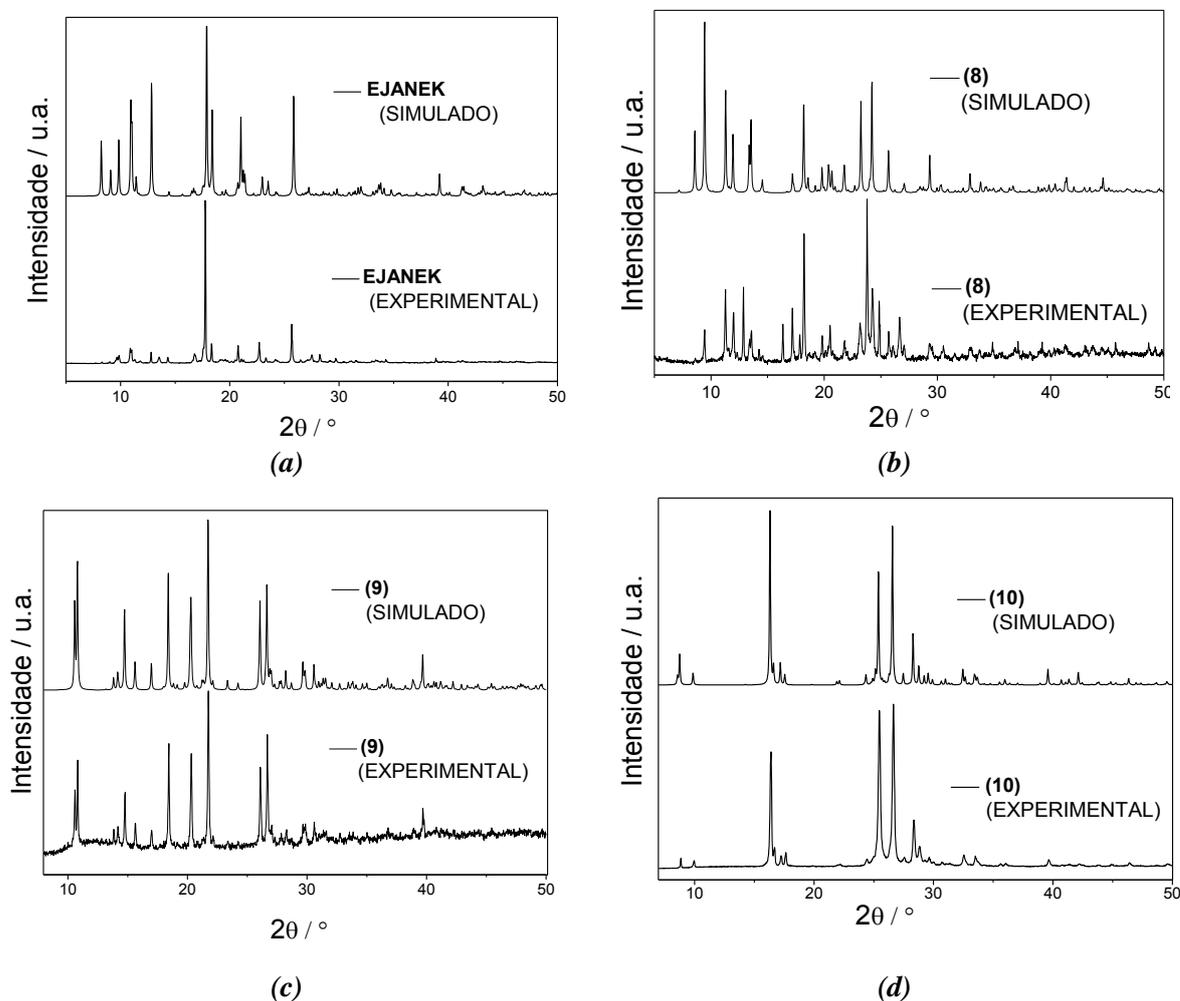
	(8)	(9)	(10)
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₃₂ Mn ₂ N ₄ O ₈	C ₃₂ H ₃₂ MnN ₄ O ₁₀	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₆
Massa molar / g mol ⁻¹	734,51	687,55	380,35
Comprimento de onda/Å	Mo K α	Mo K α	Mo K α
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
a / Å	10,5401(9)	6,9295(2)	3,7741(2)
b / Å	12,9377(9)	8,9700(3)	10,8583(6)
c / Å	13,9125(10)	13,4128(5)	11,0186(6)
α = / °	70,464(6)	106,004(3)	69,439(5)
β = / °	67,836(7)	92,708(3)	88,454(5)
γ = / °	79,877(6)	102,712(3)	83,282(5)
V / Å ³	1653,2(2)	776,56(5)	419,83(4)
Z	2	1	1
Refl. medidas / independ.	10269 / 5723	14783 / 2798	8481 / 1511
Refl. ($I > 2\sigma(I)$) / N° param.	4055 / 433	2580 / 226	1295 / 132
R _{int}	0,0304	0,0291	0,0364
R[F ² > 2 σ (F ²)]	0,0480	0,0278	0,0431
wR(F ²)	0,1483	0,0718	0,1094
(GOF) sobre F ²	1,054	1,141	1,099
$\Delta\rho_{\max}$ / $\Delta\rho_{\min}$ (e.Å ⁻³)	0,444 / -0,361	0,183 / -0,194	0,236 / -0,184

Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.4.7 Análise estrutural por DRXP

Foi realizada a análise comparativa entre os padrões de difração dos compostos obtidos nos experimentos PRXD frente àqueles simulados a partir dos dados coletados no DRXM (Figura 50); sendo possível observar uma boa similaridade e correspondência entre as fases cristalinas. Sugere-se então a pureza da fase cristalina na amostra.

Figura 50 – Comparação entre os difratogramas experimental e os simulados a partir dos dados de DRXM obtidos na série de compostos *EJANEK*, (8), (9) e (10)



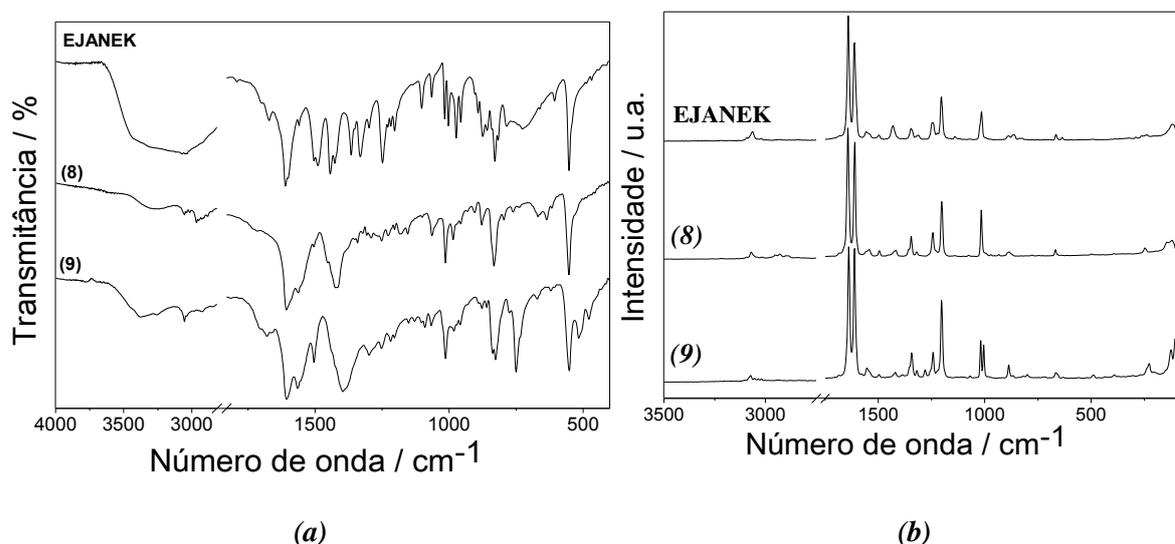
Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.4.8 Análise espectroscópica no IV e Raman

A análise espectroscópica foi realizada utilizando-se dos espectros mostrados na Figura 51. A Tabela 22 resume a tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais. Uma banda em 3386 cm^{-1} foi observada no espectro de (9) a qual foi atribuída ao estiramento da ligação OH do ligante E. A banda próxima a 1700 cm^{-1} , característica do estiramento COOH do grupo carboxílico não foi observada em nenhum dos espectros analisados, indicando que os ligantes carboxílicos se apresentam totalmente desprotonados. Tal fato pode ser reforçado pela observação das bandas entre 1564 a 1604 cm^{-1} e também entre 1398 e 1444 cm^{-1} , referentes aos modos vibracionais do estiramento νCOO_a e νCOO_s , respectivamente. A coordenação ao centro metálico de Mn(II) pode

ser sugerida pela observação de bandas abaixo de 600 cm^{-1} , onde as análises Raman complementaram o estudo da coordenação.

Figura 51 – Espectros obtidos nas análises espectroscópicas no IV e Raman



Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 22 – Tentativa de atribuição dos modos vibracionais em bandas observadas nos espectros IV e Raman

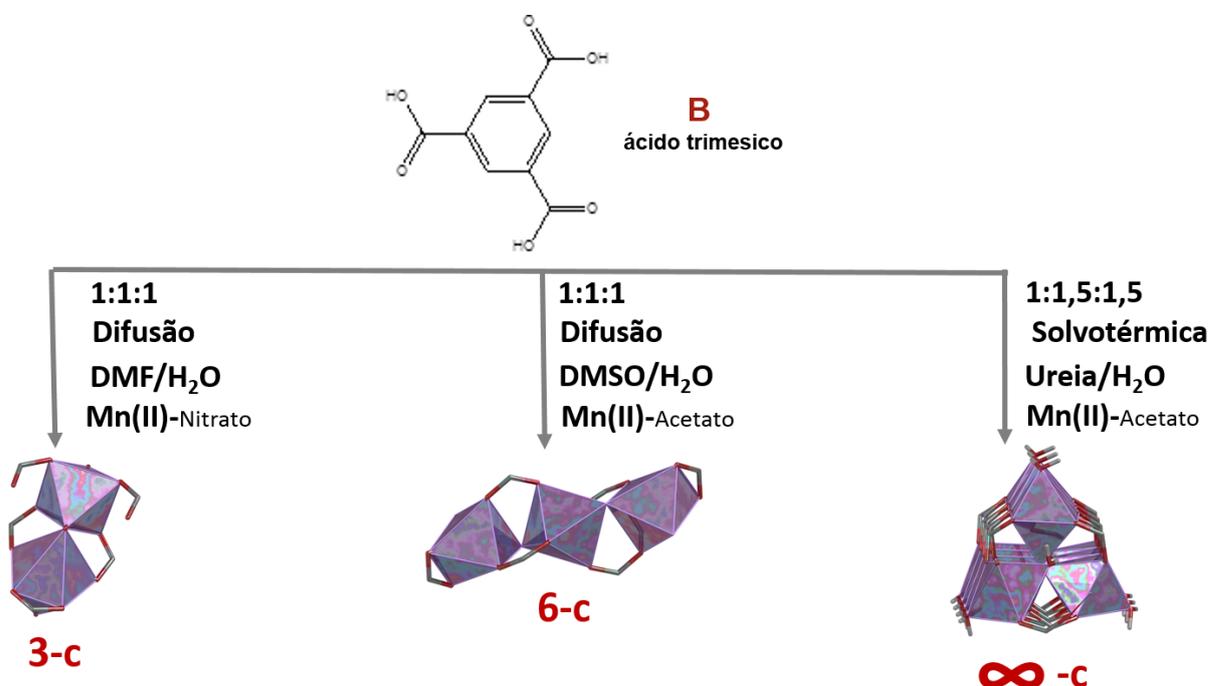
Modo vibracional	<i>EJANEK</i>		(8)		(9)	
	<i>IV</i>	<i>R</i>	<i>IV</i>	<i>R</i>	<i>IV</i>	<i>R</i>
$\nu(\text{OH})$					3386	
$\nu(\text{CH})$	3072	3065	3057	3068	3054	3072
$\omega(\text{H}_2\text{O})$						633
$\nu(\text{CC/CN})$	1610	1641/1612	1607	1643/1610	1605	1639/1612
$\nu(\text{COO})_a$	1604/1560	1552	1564	1547	1565	1554
$\nu(\text{COO})_s$	1444/1427	1433	1424/1417	1419	1398	1417
$\gamma(\text{COO})_s$					750	
$\nu(\text{MnO})$	553		553		551	
$\nu(\text{MnN})$				243		228

Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.5 Redes de coordenação binárias, 3-periodicas e binodais (não aresta-transitivas); com SBUs 5-c, 6-c e infinita

A formação das SBUs envolveu apenas o ligante tritópico **B**. Observou-se a influência do contra-íon e solventes utilizados na geometria e conectividade das SBUs, resultando em diferentes topologias de rede. A Figura 52 representa um esquema de obtenção das SBUs, as quais juntamente com o ligante orgânico, compõem uma rede binária.

Figura 52 – Obtenção de redes de coordenação binárias, a partir de SBUs 3-c, 4-c e infinita



Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.5.1 Síntese da rede metalorgânica (II)

A síntese da MOF envolveu a difusão lenta de soluções usando a proporção 1:1:1 (metal:ligante:ligante), a temperatura ambiente. Foi adicionada, cuidadosamente, uma solução contendo 0,3 mmol/0,0753 g de $\text{Mn}(\text{NO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissolvido 5,0 mL de água deionizada sobre uma mistura preparada a partir de uma solução contendo 0,3 mmol, 0,0547 g do ligante **G** em 7,5 mL

(H₂O:DMF) e outra solução contendo 0,3 mmol / 0,0396 g do ligante **F** em 7,5 mL (H₂O:DMF). O rendimento observado foi o de 54 %.

Análise elementar calculada para a fórmula C₂₀H₂₅NO₁₈Mn₂; C: 35,4 / H: 3,69 / N: 2,07 %.
Experimental: C: 46,4 / H: 4,91 / N: 7,51 %.

3.2.5.2 Síntese da rede de coordenação (**12**)

A síntese do composto (**12**) também envolveu a difusão lenta de soluções usando a proporção 1:1:1 (metal:ligante:ligante), a temperatura ambiente. Em um tubo de ensaio, foi adicionada uma mistura de 1,5 mL de água deionizada e 0,5 mL de DMSO, contendo (0,3 mmol, 0,05519 g) de Mn(CH₃COO)₂.4H₂O. Em seguida, foi adicionada cuidadosamente uma fina camada composta pela mistura de 3,0 mL de DMSO e 1,0 mL de água deionizada. Finalmente, uma solução contendo o ligante **B** (0,3 mmol, 0,0396 g) e o ligante **F** (0,3 mmol, 0,0519 g), dissolvidos em 4,0 mL de DMSO com o seu pH previamente modificado pela adição de 1,5 mL de NaOH 1M foi cuidadosamente adicionado como última camada. Após as adições, o sistema foi deixado livre de perturbações, à temperatura ambiente, onde foi observada a formação de monocristais incolores sobre as paredes do tubo após cerca de três semanas. O sólido obtido foi filtrado, lavado com etanol e seco ao ar, a temperatura ambiente. O rendimento observado foi de 68 %.

Análise elementar calculada para a fórmula C₂₆H₃₀S₄O₁₆Mn₃; C: 35,0 / H: 3,36 / N: 0 %.
Experimental: C: 32,1 / H: 4,97 / N: 0 %.

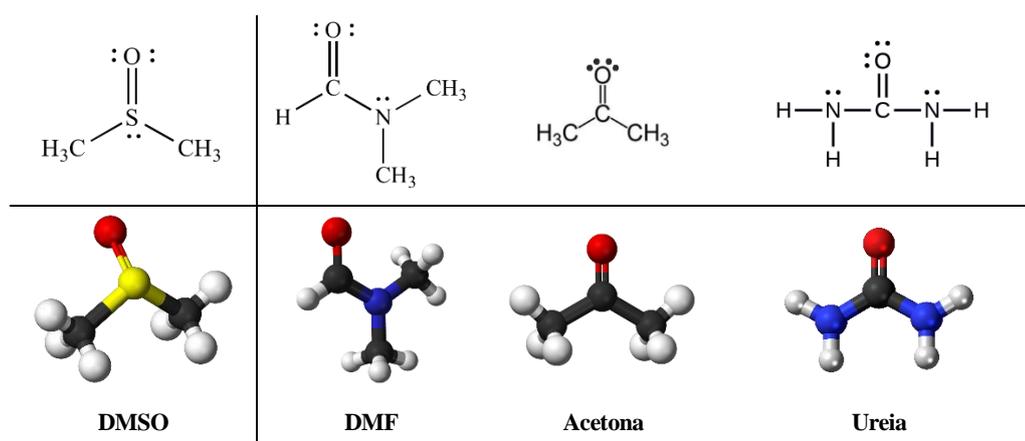
3.2.5.3 Síntese da rede de coordenação (**13**)

Na tentativa de modulação da SBU 6-c, buscou-se analisar a formação/modificação da SBU de (**13**), observando-se a influência dos solventes apróticos relacionados na Figura 53.

Portanto, a síntese de (**13**) ocorreu em condições solvotérmicas, sob pressão autógena. Em um copo de teflon, foi adicionado cerca de 0,3 mmol/0,0519g do acetato de manganês, dissolvido em 1,5 mL de água deionizada e 0,5 mL de solução de ureia 1M preparada previamente. Em seguida, adicionou-se uma mistura contendo 3,0 mL de ureia e 1,0 mL de água para, finalmente, ser adicionada uma mistura contendo 0,3 mmol/0,0703 g do ligante **B** e 0,2 mmol/ 0,0311 g do ligante **F**, dissolvidos em 4,0 mL de ureia. O recipiente foi vedado, colocado em uma autoclave e

submetido ao aquecimento (80 °C) por cerca de sete dias. Observaram-se a formação de monocristais incolores em formato de agulha. O rendimento da reação foi de aproximadamente 54 %.

Figura 53 – Solventes apróticos contendo carbonilas na tentativa de formação da SBU, envolvendo pontes *oxo*-metálicas com o solvente



Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.5.4 Estrutura cristalina e análise topológica de (II)

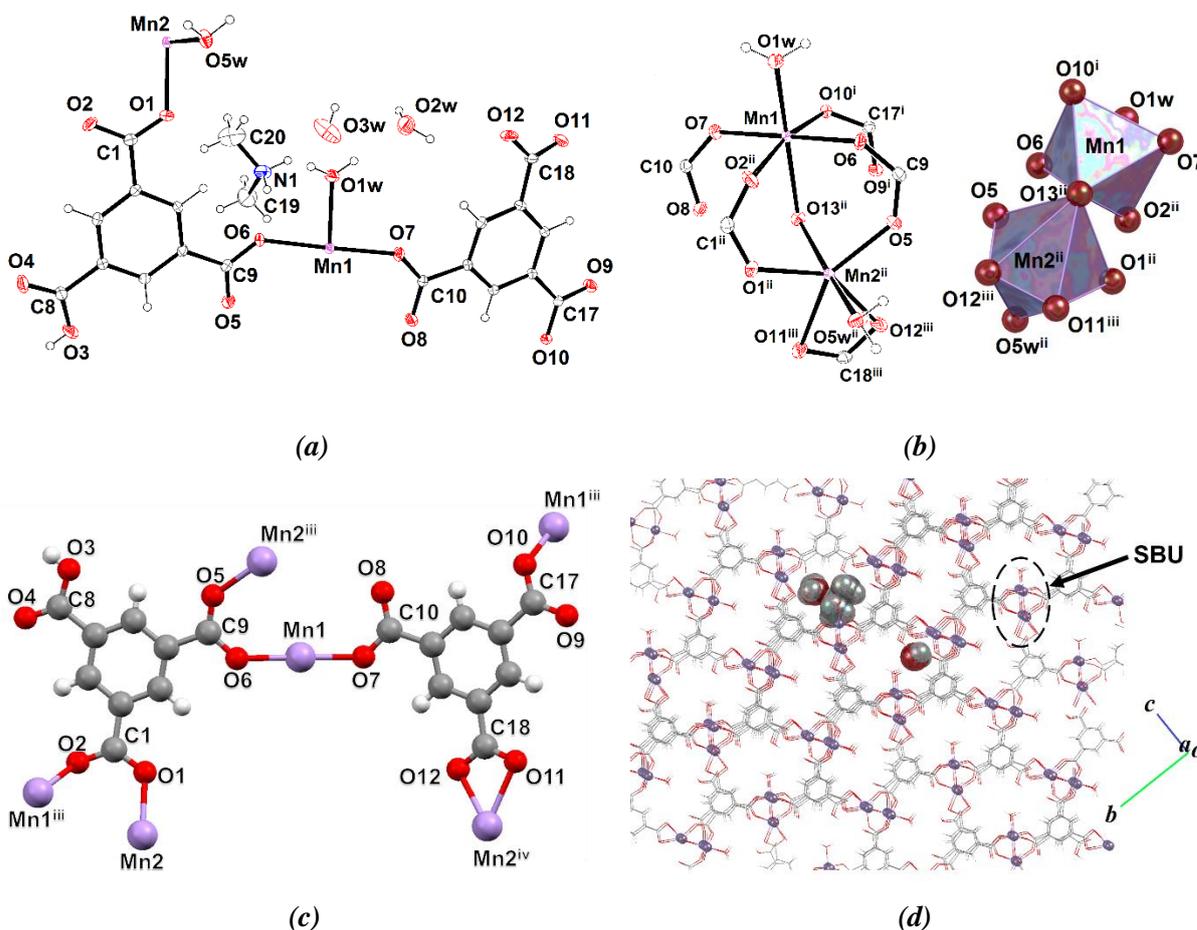
Em consulta ao CSD, observou-se que o composto (II) é uma rede metalorgânica isoestrutural a uma rede de coordenação reportada como uma MOF 3D com topologia não usual, baseada em Zn(II), que se mantém estável em processos reversíveis de desidratação (DAVIES *et al.*, 2010). O composto cristaliza no sistema monoclinico, com o grupo espacial não centrosimétrico $P2_1$, onde o ligante **B** se apresenta coordenado ao Mn(II) com todos os grupos carboxilatos desprotonados, expandindo a estrutura periodicamente em três direções independentes.

A Figura 54a representa a unidade assimétrica do polímero, envolvendo a cristalização de água e dimetilamina; ao lado de dois ligantes **B** e dois centros metálicos Mn1 e Mn2, cristalograficamente independentes. Observando-se os parâmetros geométricos de Mn1 e Mn2, verifica-se em ambos os casos a geometria octaédrica levemente distorcida, formando um grupo dinuclear contendo ligação *oxo*-metálica (Figura 54b). Os parâmetros geométricos, tais como distâncias e ângulos de ligação estão relacionados na Tabela 23. A Figura 54c representa o ligante **B** exibindo dois modos de coordenação distintos: tetradentado como um μ_4 -ligante, no qual o grupo

O4-C8-O3 se encontra protonado, e tridentado como um μ_5 -ligante, no qual todos os grupos carboxilatos se apresentam desprotonados. Nota-se que não há participação de solvente na coordenação aos centros metálicos.

A expansão da rede da MOF em três direções está representada pela Figure 54d, na qual o crescimento das vacâncias da rede pode ser observado ao longo do eixo *a* e estão ocupadas pelo solvente de cristalização e pela dimetilamina (representados como *spacefill*). A região pontilhada está destacando a SBU.

Figura 54 – Fragmentos da estrutura cristalina da (II), mostrando a (a) unidade assimétrica (b) a SBU e as geometrias dos centros metálicos, (c) os modos de coordenação do ligante **B** e (d) a expansão da rede polimérica



Códigos de simetria: (i) $-x+1, y-1/2, -z+1$; (ii) $-x, y+1/2, -z+1$; (iii) $x-1, y, z-1$ e (iv) $-x+1, y+1/2, -z+2$.

Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 23 – Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (**II**)

Distâncias de ligação / Å			
Mn1—O7	2,079 (3)	Mn2—O1	2,122 (3)
Mn1—O6	2,106 (3)	Mn2—O5W	2,183 (3)
Mn1—O2 ⁱ	2,149 (3)	Mn2—O13	2,254 (3)
Mn1—O1W	2,160 (3)	Mn2—O12 ^{iv}	2,256 (3)
Mn1—O10 ⁱⁱ	2,170 (3)	Mn2—O11 ^{iv}	2,326 (3)
Mn1—O13 ⁱ	2,429 (3)	Mn2—C18 ^{iv}	2,636 (4)
Mn2—O5 ⁱⁱⁱ	2,110 (3)		
Ângulos de ligação / °			
O7—Mn1—O6	176,57 (13)	O5 ⁱⁱⁱ —Mn2—O1	127,43 (13)
O7—Mn1—O2 ⁱ	89,42 (12)	O5 ⁱⁱⁱ —Mn2—O5W	88,28 (13)
O6—Mn1—O2 ⁱ	87,44 (12)	O1—Mn2—O5W	87,81 (13)
O7—Mn1—O1W	92,77 (13)	O5 ⁱⁱⁱ —Mn2—O13	87,39 (12)
O6—Mn1—O1W	85,88 (13)	O1—Mn2—O13	86,31 (12)
O2 ⁱ —Mn1—O1W	90,41 (13)	O5W—Mn2—O13	168,44 (11)
O7—Mn1—O10 ⁱⁱ	93,77 (12)	O5 ⁱⁱⁱ —Mn2—O12 ^{iv}	88,84 (12)
O6—Mn1—O10 ⁱⁱ	89,58 (11)	O1—Mn2—O12 ^{iv}	143,39 (12)
O2 ⁱ —Mn1—O10 ⁱⁱ	168,46 (12)	O5W—Mn2—O12 ^{iv}	88,58 (12)
O1W—Mn1—O1 ⁱⁱ	100,50 (13)	O13—Mn2—O12 ^{iv}	102,05 (12)
O7—Mn1—O13 ⁱ	89,16 (11)	O5 ⁱⁱⁱ —Mn2—O11 ^{iv}	145,77 (13)
O6—Mn1—O13 ⁱ	91,96 (11)	O1—Mn2—O11 ^{iv}	86,66 (12)
O2 ⁱ —Mn1—O13 ⁱ	85,65 (11)	O5W—Mn2—O11 ^{iv}	90,36 (13)
O1W—Mn1—O13 ⁱ	175,59 (13)	O13—Mn2—O11 ^{iv}	99,22 (12)
O10 ⁱⁱ —Mn1—O13 ⁱ	83,31 (10)	O12 ^{iv} —Mn2—O11 ^{iv}	56,93 (11)

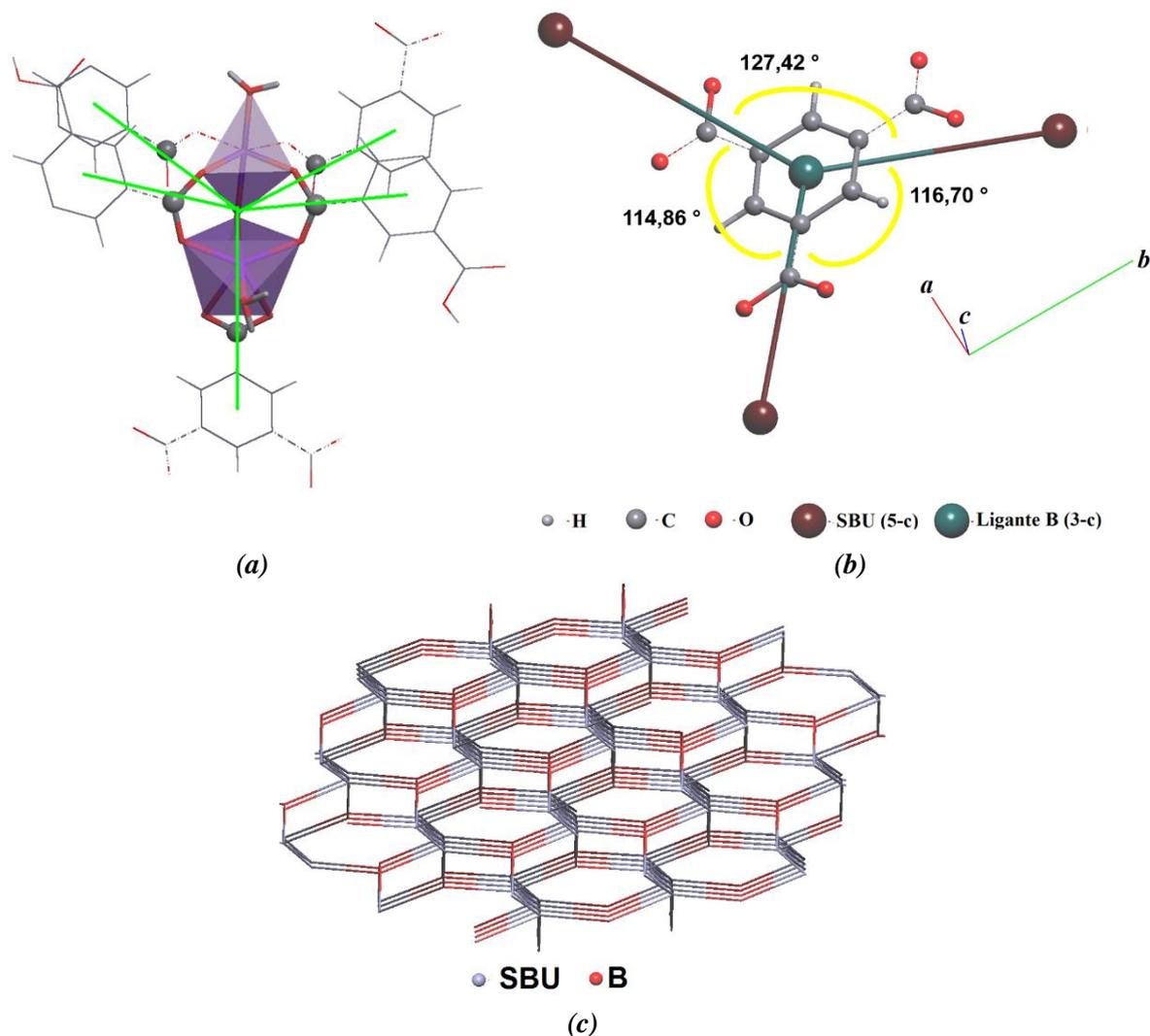
Códigos de simetria: (i) $-x, y+1/2, -z+1$; (ii) $-x+1, y-1/2, -z+1$; (iii) $-x, y-1/2, -z+1$; (iv) $-x+1, y-1/2, -z+2$; (v) $-x+1, y+1/2, -z+1$; (vi) $-x+1, y+1/2, -z+2$.

Fonte: Próprio autor (2019).

A simplificação topológica da rede utilizou a representação por *clusters* no programa Topos; visto que a simplificação em modo *standard* não foi satisfatória para a racionalização. Verificou-se a formação de uma SBU dinuclear 5-conectada (Figura 55a). Observa-se pelo fragmento da rede simplificada (Figura 55b) que o centroide que representa o ligante está conectado a três SBUs vizinhas em cujo as direções de expansão configuram um formato de Y, ou seja, a expansão mais regular seria aquela onde se observariam ângulos muito próximos de 120° . No caso de (**II**), a o ligante orgânico representa um vértice conectado a três vértices vizinhos que são relativos às SBUs vizinhas, porém envolvendo um ângulo muito maior que 120° ($127,42^\circ$) e dois ângulos menores ($114,08^\circ$ e $116,70^\circ$).

A topologia da rede basilar não é usual (Figura 55c); em função da topologia local admitida pelo ligante **B**, de modo que uma busca no programa Toris, usando o banco de dados TTO e TTD (BLATOV; SHEVCHENKO; PROSERPIO, 2014b), relacionou a nova topologia encontrada com as topologias **kdd** e **seh**, em uma MOF 3,5-conectada, de simetria $Cmc2_1$ (LIU, YEN-HSIANG *et al.*, 2001) – CSD BAHGUN.

Figura 55 – (a) SBU 5-c (b) Topologia do ligante tritópico e (c) Rede basilar de topologia **seh**



Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.5.5 Estrutura cristalina e análise topológica de (12)

A rede de coordenação $[\text{Mn}_3(\mathbf{B})_2(\text{DMSO})_4]_n$ se cristaliza no sistema monoclinico, com o grupo espacial centrosimétrico $P2_1/c$, onde o ligante **B** se apresenta coordenado ao Mn(II) com todos os grupos carboxilatos desprotonados, expandindo a estrutura periodicamente em três direções.

A Figura 56a representa o ambiente de coordenação no fragmento da estrutura cristalina do composto $[\text{Mn}_3(\mathbf{B})_2(\text{DMSO})_4]_n$. A unidade assimétrica envolve dois centros metálicos Mn1 e Mn2,

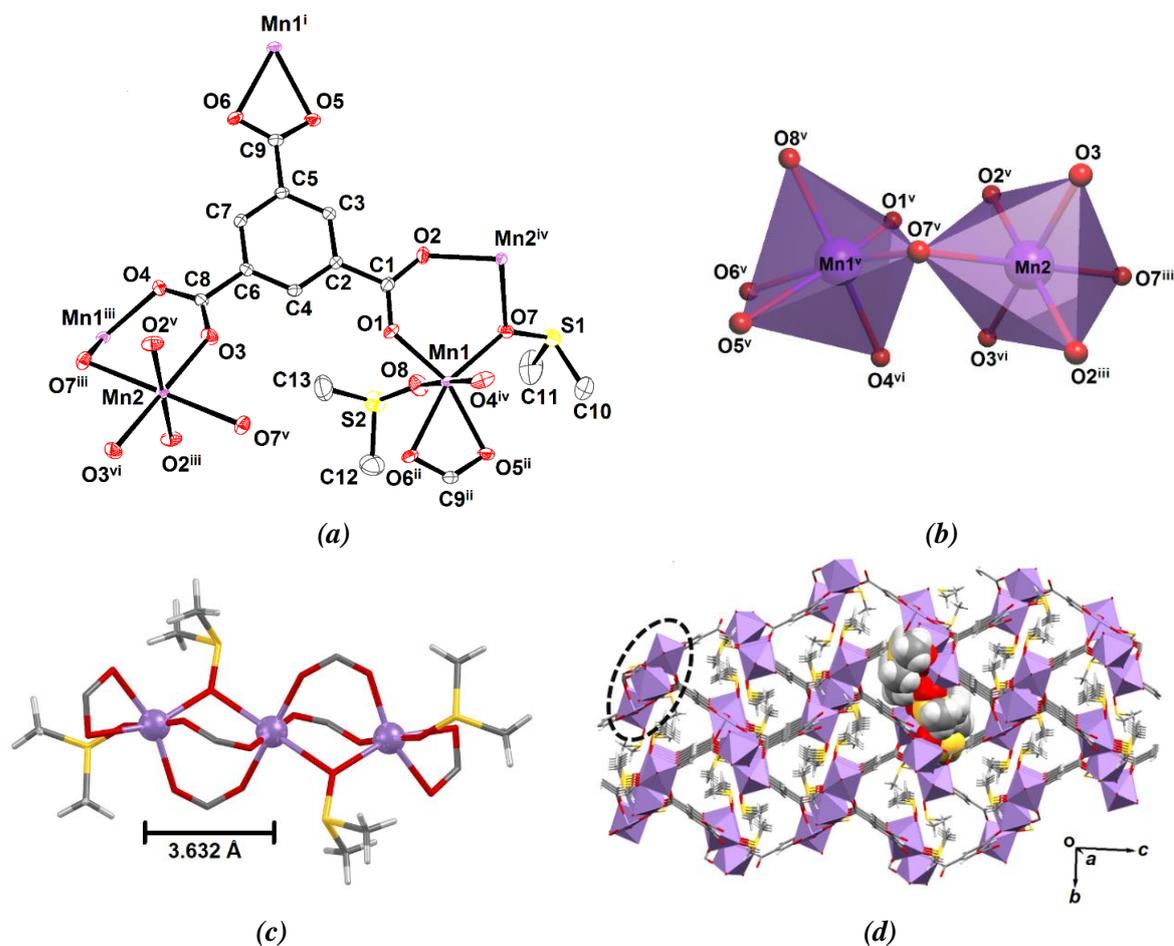
crystalograficamente independentes e a análises dos seus parâmetros geométricos sugere que ambos Mn1 e Mn2 adotam uma geometria octaédrica distorcida, na qual Mn1 é o mais distorcido entre eles. Os parâmetros geométricos estão listados na Tabela 24. O ligante **B** está hexadentado como um μ_5 -ligante, no qual o grupo O5-C9-O6 se coordena a Mn1ⁱ em um modo η^2 . Paralelamente, o grupo C1-O1-O2 está coordenado em ponte, conectando os centros metálicos Mn1 e Mn2^{iv} em um modo μ_2 - η^1 : η^1 (exibindo uma conformação *syn-syn*) e o grupo carboxilato O3-C8-O4 está coordenado a Mn2 da mesma forma. Dois ligantes DMSO, crystalograficamente independentes (O7-DMSO e O8-DMSO) estão coordenados ao Mn1. Vale ressaltar que apenas o O7-DMSO está em coordenado em ponte (μ_2 -O) aos dois centros metálicos Mn2 e Mn1^v. A Figura 56b representa os poliedros Mn1O₆ e Mn2O₆ da unidade binuclear, os quais admitem geometrias octaédricas distorcidas frente ao ambiente de coordenação: existem quatro átomos de oxigênio provenientes do ligante **B** (Mn1-O1, Mn1-O4, Mn1-O5, Mn1-O6) e dois, oriundos do ligante DMSO (Mn1-O7 e Mn1-O8), resultando em uma distância média $d(\text{Mn-O}) = 2,194(9) \text{ \AA}$. A maior deformação de ângulo envolve o centro metálico Mn1 e é atribuída à formação do anel Mn1-O5-C9-O6; o qual exibe o ângulo mais agudo: $58,22(7)^\circ$ e a maior distância de ligação $d(\text{Mn-O}) = 2,348(2) \text{ \AA}$, como Mn2-O7ⁱ e Mn2-O7ⁱⁱ.

Foi observada a formação do grupo binuclear (SBU), conferindo uma complexidade estrutural ao composto, devido à sua geometria. A expansão periódica da SBU está representada Figure 56c. Percebe-se que cada par de Mn(II) está separado por uma distância $d(\text{Mn1} \cdots \text{Mn2}) = 3,632 \text{ \AA}$. Comparando-se a estrutura cristalina de (**12**) com outros compostos de coordenação trinucleares, de Mn(II), observam-se valores variáveis de $d(\text{Mn} \cdots \text{Mn}) = 3,213; 3,207; 3,232$ e $3,223 \text{ \AA}$ (ZHANG, SHAONAN *et al.*, 2018); $3,370$ e $3,715 \text{ \AA}$ (RARDIN *et al.*, 1992) até $3,593 \text{ \AA}$ (YANG, YING-QUN *et al.*, 2012), por exemplo. Outra formação de SBU envolve diferentes arranjos espaciais nos quais uma unidade secundária de construção, não linear, admite uma geometria prismática com distância $d(\text{Mn} \cdots \text{Mn}) = 3,572 \text{ \AA}$ (JEONG *et al.*, 2011), similar à da rede de coordenação em questão.

A expansão da rede de coordenação em três direções está representada pela Figure 56d, na qual as vacâncias da rede se estendem ao longo do eixo *a* e estão ocupadas por ligantes DMSO (representados como *spacefill*). A região pontilhada está destacando a SBU. Na literatura, são observados compostos de coordenação poliméricos nos quais grupos carboxilatos também estão comprometidos em *oxo*-pontes, levando até mesmo a uma expansão infinita e 1-periódica desses arranjos (FOMINA *et al.*, 2012). A notável MOF MIL-53 possui uma SBU infinita similar, composta por infinitas *oxo*-pontes envolvendo o ligante tereftalato (HOFFMAN *et al.*, 2018). No

caso da rede de coordenação (**12**), pode-se dizer que a expansão infinita da ponte *oxo*-metálica está impedida pela formação do quelato.

Figura 56 – (a) Fragmento da estrutura cristalina (b) Poliedros Mn_1O_6 e Mn_2O_6 , representando as geometrias de Mn1 e Mn2 na coordenação (c) SBU do tipo ampulheta, 6-conectada e (d) Expansão da rede polimérica em três direções, representando os ligantes DMSO como *spacefill*. A região pontilhada está destacando a SBU



Código de simetria: (i) $x-1, z, z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x-1, y-1/2, -z+3/2$; (iv) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (v) $x, -y+3/2, z+1/2$

Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 24 – Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (12)

Distâncias de ligação / Å			
Mn2—O7 ⁱ	2,3449 (18)	Mn1—O1	2,1067 (19)
Mn2—O7 ⁱⁱ	2,3449 (18)	Mn1—O6 ^v	2,3047 (19)
Mn2—O3 ⁱⁱⁱ	2,1188 (17)	Mn1—O5 ^v	2,2266 (19)
Mn2—O3	2,1188 (17)	Mn1—O8	2,167 (2)
Mn2—O2 ⁱ	2,1052 (17)	Mn1—C9 ^v	2,583 (2)
Mn2—O2 ⁱⁱ	2,1052 (18)	S4—O7	1,5251 (19)
Mn1—O7	2,2157 (18)	S8—O8	1,504 (2)
Mn1—O4 ^{iv}	2,139 (2)	Mn1—O1	2,1067 (19)
		Mn1—O6 ^v	2,3047 (19)
Ângulos de ligação / °			
O7 ⁱⁱ —Mn2—O7 ⁱ	180,00 (7)	O7—Mn1—O6 ^v	158,62 (7)
O3—Mn2—O7 ⁱ	95,76 (7)	O7—Mn1—O5 ^v	100,46 (7)
O3 ⁱⁱⁱ —Mn2—O7 ⁱⁱ	95,76 (7)	O4 ^{iv} —Mn1—O7	89,14 (8)
O3 ⁱⁱⁱ —Mn2—O7 ⁱ	84,24 (7)	O4 ^{iv} —Mn1—O6 ^v	88,05 (8)
O3—Mn2—O7 ⁱⁱ	84,24 (7)	O4 ^{iv} —Mn1—O5 ^v	86,30 (8)
O3 ⁱⁱⁱ —Mn2—O3	180,0	O4 ^{iv} —Mn1—O8	176,71 (9)
O2 ⁱ —Mn2—O7 ⁱ	90,97 (7)	O1—Mn1—O7	101,30 (7)
O2 ⁱⁱ —Mn2—O7 ⁱⁱ	90,97 (7)	O1—Mn1—O4 ^{iv}	91,87 (8)
O2 ⁱ —Mn2—O7 ⁱⁱ	89,03 (7)	O1—Mn1—O6 ^v	99,98 (7)
O2 ⁱⁱ —Mn2—O7 ⁱ	89,03 (7)	O1—Mn1—O5 ^v	158,13 (8)
O2 ⁱⁱ —Mn2—O3 ⁱⁱⁱ	89,66 (8)	O1—Mn1—O8	91,34 (9)
O2 ⁱ —Mn2—O3	89,66 (8)	O5 ^v —Mn1—O6 ^v	58,21 (7)
O2 ⁱⁱ —Mn2—O3	90,34 (8)	O8—Mn1—O7	89,52 (8)
O2 ⁱ —Mn2—O3 ⁱⁱⁱ	90,34 (8)	O8—Mn1—O6 ^v	92,11 (8)
O2 ⁱⁱ —Mn2—O2 ⁱ	180,0	O8—Mn1—O5 ^v	90,99 (9)

Códigos de simetria: (i) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; (ii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iv) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (v) $x+1, y, z$; (vi) $x-1, y, z$.

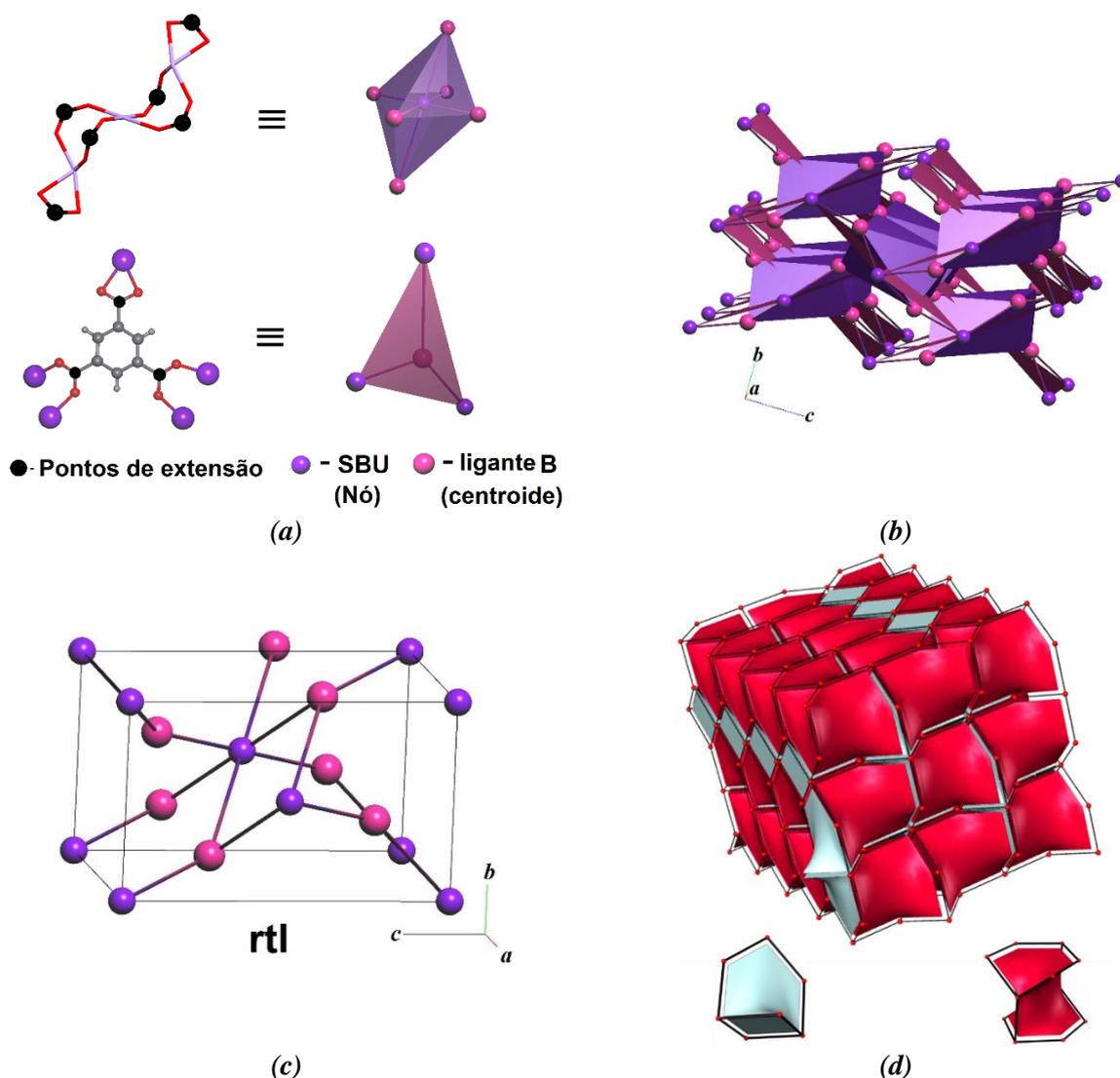
Fonte: Próprio autor (2019).

A simplificação topológica da rede utilizou a representação por *clusters* no programa Topos, visto que a simplificação em modo padrão (*standard*) não era satisfatória para considerar os pontos de extensão na SBU determinada. A conexão entre os pontos de extensão justifica a geometria octaédrica da SBU e a geometria triangular do ligante tritópico **B**, tal como mostrado na Figura 57a. Vale notar que os átomos 0-, 1- e 2-conectados não contribuem para a extensão da rede de coordenação e, por isso, foram omitidos. Isto quer dizer que mesmo desempenhando um papel quimicamente importante pela coordenação aos centros metálicos, o solvente DMSO não possui relevância para a topologia da rede.

Portanto, a junção de poliedros octaédricos e triangulares irá levar à formação da rede 3D simplificada (Fig. 57b); a qual pode ser classificada como binodal, 3,6-conectada, assim como mostra a Figure 57c. O símbolo de ponto para esta rede $(4.6^2)_2$ ($4^2 \cdot 6^{10} \cdot 8^3$) e o tipo topológico está reportado no banco de dados topos&RCSR como do tipo rutilo (**rtl**), indicando a obtenção de uma rede padrão com alta simetria na combinação de octaedros com triângulos (ZHANG, YUE BIAO *et al.*, 2015).

Ainda na análise topológica, utilizou-se a construção de *tiles* para exibir o conjunto de canais que conectam as cavidades da rede. No caso de **(I2)**, o símbolo de face para o *tile* $[4.6^2]+[6^2.8^2]$, o que indica que 2 faces do *tile* são 6-anéis e 1 face é um 4-anel (para o *tile* azul claro - Fig. 57d). Já o *tile* vermelho é formado por 2 faces que são 6-anéis e 2 faces que são 8-anéis. Este resultado está de acordo com o Princípio da Transitividade Mínima (BONNEAU *et al.*, 2004; LI, MIAN *et al.*, 2014b), indicando que o número de vértices e arestas independentes na rede são os menores quanto o possível. A determinação da estrutura cristalina foi de fundamental importância para a descrição dessas características topológicas da rede

Figura 57 – (a) Os componentes da rede de coordenação, considerando o fragmento $\text{Mn}_3(-\text{CO}_2)_6$ como SBU octaédrico que se conecta ao ligante tritópico **B** de geometria triangular (b) Combinação de octaedros e triângulos na formação da rede de topologia **rtl** (c) Disposição dos vértices na célula unitária $P2_1/c$ (d) Cobertura natural (*natural tiling*) para a estrutura cristalina de (**12**), exibindo dois tipos de cobertura (tile) em azul claro e em vermelho e exibindo os vértices e arestas da rede pela representação em *skeleton*



Fonte: Próprio autor (2019).

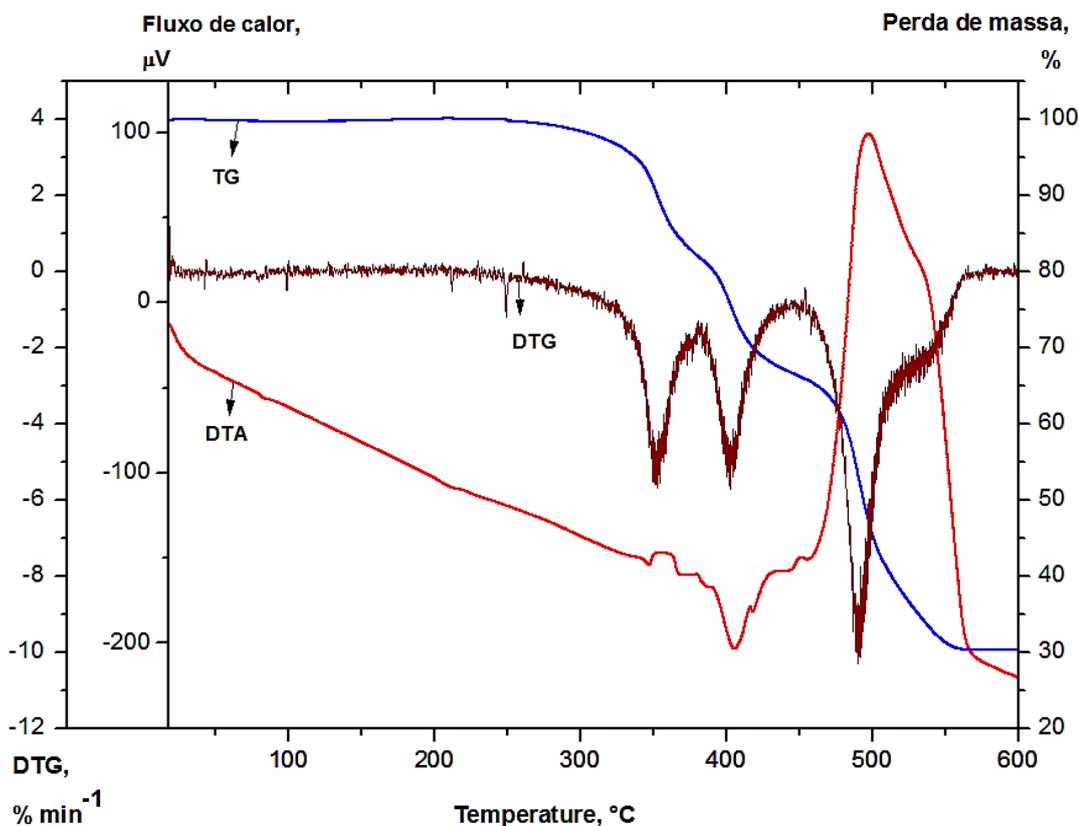
3.2.5.5 Análises térmicas (TG/DTA) do composto (**12**)

As curvas TG, DTG e DTA obtidas nas análises térmicas de (**12**) estão mostradas na Figura 58. A curva DTG foi usada para auxiliar a análise dos dados da TG, os quais sugerem que o

composto é termicamente estável até 250 °C. As duas primeiras variações de massa são bem definidas e ocorrem nas faixas de temperatura de 250 a 375,4 °C (obs. 17,1 %, calc. 17,5 %) e de 375,4 a 460,8 °C (obs. 17,7 %, calc. 17,5 %) cada qual atribuída à remoção do equivalente a 2 mol de DMSO, respectivamente, e envolvem eventos endotérmicos observados na curva DTA.

As diferenças de temperatura observadas na remoção de DMSO podem ser justificadas em função da ligação mais fraca desse ligante enquanto se coordena aos centros metálicos de Mn(II) em ponte μ_2 -O. Já no intervalo de temperatura entre 460,8 a 569,2 °C, são observados dois eventos exotérmicos intensos aparecendo geminados: a variação de massa correspondente a esses eventos foi atribuída à termodecomposição do ligante **B**, envolvendo o equivalente a eliminação de 3 mol de CO₂ + decomposição de 1 mol do fragmento C₆H₃ + 1 mol do fragmento C₉H₃ (obs. 35,2 %, calc. 34,3 %). A porcentagem em massa de resíduo gerado concorda com o equivalente a 3 mol do dióxido de manganês para cada mol de [Mn₃(B)₂(DMSO)₄]_n (obs. 30,4 %, calc. 29,3 %).

Figura 58 – Curvas TG (azul), DTG (vinho) and DTA (vermelho), obtidas para (**12**)



Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.5.6 Estrutura cristalina e análise topológica de (**13**)

O composto cristaliza no sistema ortorrômbico, com o grupo espacial não centrosimétrico $Pca2_1$, onde o ligante **B** se apresenta coordenado ao Mn(II) com todos os grupos carboxilatos desprotonados, expandindo a estrutura periodicamente em três direções.

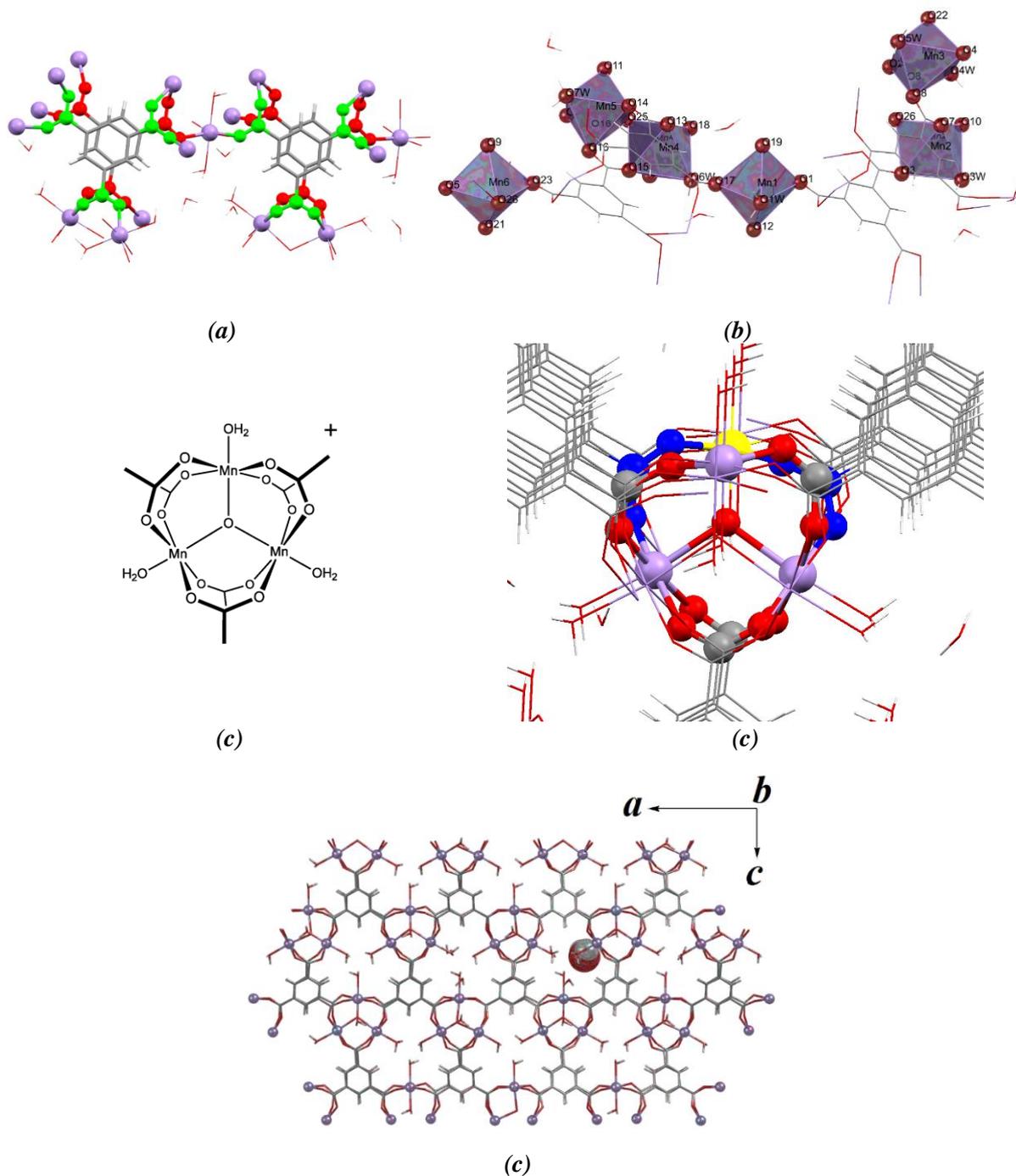
A Figura 59a representa um fragmento da estrutura cristalina de (**13**), em que quatro ligantes **B** da unidade assimétrica se apresentam hexacoordenados por centros metálicos de Mn(II), agindo como um μ_6 -ligante. Todos os grupos carboxilatos do ligante se encontram coordenados de modo bidentado em ponte. São observados também 6 centros metálicos cristalograficamente independentes (Mn1 a Mn6), tal como mostrado na Figura 59b, cada qual com uma geometria octaédrica levemente distorcida. Os parâmetros geométricos, tais como distâncias e ângulos de ligação estão relacionados na Tabela 25.

A geometria dessa SBU é complexa e ainda está sendo estudada. Porém, é interessante ressaltar a sua similaridade geométrica com a SBU de geometria prisma triangular, já conhecida na construção de outras MOFs e conhecida também na geometria do acetato de manganês (Figura 61c), em que três centros metálicos de manganês estão conectados por 6 grupos carboxilatos, em que cada par de carboxilato faz uma ponte entre dois núcleos Mn(II). Porém, a Figura 59c representa a SBU do composto (**13**) em que se verifica uma geometria parecida com a de prisma triangular, observando-se os três núcleos distintos de manganês (esferas em roxo), conectados por grupos carboxilatos e envolvendo a ligação *oxo*-metálica. Os centros metálicos se apresentam saturados por moléculas de águas para atingir a geometria octaédrica.

Porém, a visualização da estrutura permite realizar uma comparação entre a SBU relacionada ao acetato de manganês e o (**13**): comparando-se as duas estruturas, percebe-se uma clivagem na coordenação de dois grupos carboxilatos (destacados em azul), permitindo uma nova coordenação dos centros metálicos na SBU vizinha (destacados em amarelo), tornando a estrutura polinuclear infinita. A análise topológica desse composto se mostra complexa e está sendo estudada.

A expansão da rede polimérica em três direções está representada pela Figure 59d, na qual o crescimento das vacâncias da rede se estendem ao longo do eixo *b*. A expansão bidimensional ao longo do plano *ac* permite visualizar a similaridade da geometria de prisma triangular do grupo polinuclear.

Figura 59 – (a) Fragmento da estrutura cristalina, enfatizando os carboxilados do mesmo plano nas cores verde e vermelha (b) Poliedros representando a geometria octaédrica dos centros (c) Geometria de prisma triangular do acetato de manganês (d) destaque para ao estudo da geometria da SBU de (**13**) (e) expansão da estrutura polimérica em três direções



Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 25 – Principais parâmetros geométricos da estrutura cristalina de (**13**)

Distâncias de ligação / Å			
Mn2—O26 ⁱ	2,313 (9)	Mn3—O4 ^{vii}	2,273 (9)
Mn2—O7	2,145 (8)	Mn5—O25	2,345 (9)
Mn2—O10 ⁱⁱ	2,190 (9)	Mn5—O14	2,140 (9)
Mn2—O6 ⁱⁱⁱ	2,139 (9)	Mn5—O16	2,155 (9)
Mn2—O3	2,148 (8)	Mn5—O11 ^{viii}	2,112 (8)
Mn2—O3W	2,184 (10)	Mn5—O2 ^{viii}	2,147 (8)
Mn6—O23	2,138 (10)	Mn5—O7W	2,210 (10)
Mn6—O26	2,319 (8)	Mn4—O25	2,296 (8)
Mn6—O21 ^{iv}	2,164 (9)	Mn4—O13	2,176 (9)
Mn6—O8W	2,192 (9)	Mn4—O15	2,133 (9)
Mn6—O9 ^v	2,140 (10)	Mn4—O18 ^{ix}	2,130 (9)
Mn6—O5 ^{vi}	2,158 (10)	Mn4—O20 ^{ix}	2,139 (9)
Mn3—O22 ⁱ	2,096 (8)	Mn4—O6W	2,185 (11)
Mn3—O24 ⁱ	2,289 (9)	Mn1—O1W	2,164 (9)
Mn3—O4W	2,147 (10)	Mn1—O12 ^{iv}	2,255 (9)
Ângulos de ligação / °			
O7—Mn2—O26 ⁱ	85,8 (3)	O22 ⁱ —Mn3—O5W	81,2 (4)
O7—Mn2—O10 ⁱⁱ	84,6 (3)	O22 ⁱ —Mn3—O4 ^{vii}	86,4 (3)
O7—Mn2—O3	94,8 (3)	O4W—Mn3—O4 ^{vii}	85,6 (4)
O7—Mn2—O3W	93,0 (4)	O8—Mn3—O24 ⁱ	86,6 (3)
O10 ⁱⁱ —Mn2—O26 ⁱ	95,3 (3)	O8—Mn3—O4W	101,3 (4)
O6 ⁱⁱⁱ —Mn2—O26 ⁱ	89,9 (3)	O8—Mn3—O5W	82,8 (4)
O6 ⁱⁱⁱ —Mn2—O7	171,9 (3)	O8—Mn3—O4 ^{vii}	96,3 (3)
O6 ⁱⁱⁱ —Mn2—O10 ⁱⁱ	88,9 (4)	O5W—Mn3—O24 ⁱ	93,9 (5)
O6 ⁱⁱⁱ —Mn2—O3	91,6 (4)	O5W—Mn3—O4 ^{vii}	94,0 (5)
O6 ⁱⁱⁱ —Mn2—O3W	92,1 (4)	O4 ^{vii} —Mn3—O24 ⁱ	171,9 (4)
O3—Mn2—O26 ⁱ	84,9 (3)	O14—Mn5—O25	89,8 (3)

Fonte: Próprio autor (2019).

Os dados cristalográficos, bem como os parâmetros de refinamento da série de compostos de coordenação envolvendo o ligante **B** e o Mn(II) estão descritos na Tabela 26.

Tabela 26 – Dados cristalográficos da série de redes de coordenação envolvendo o ligante **B** e Mn(II)

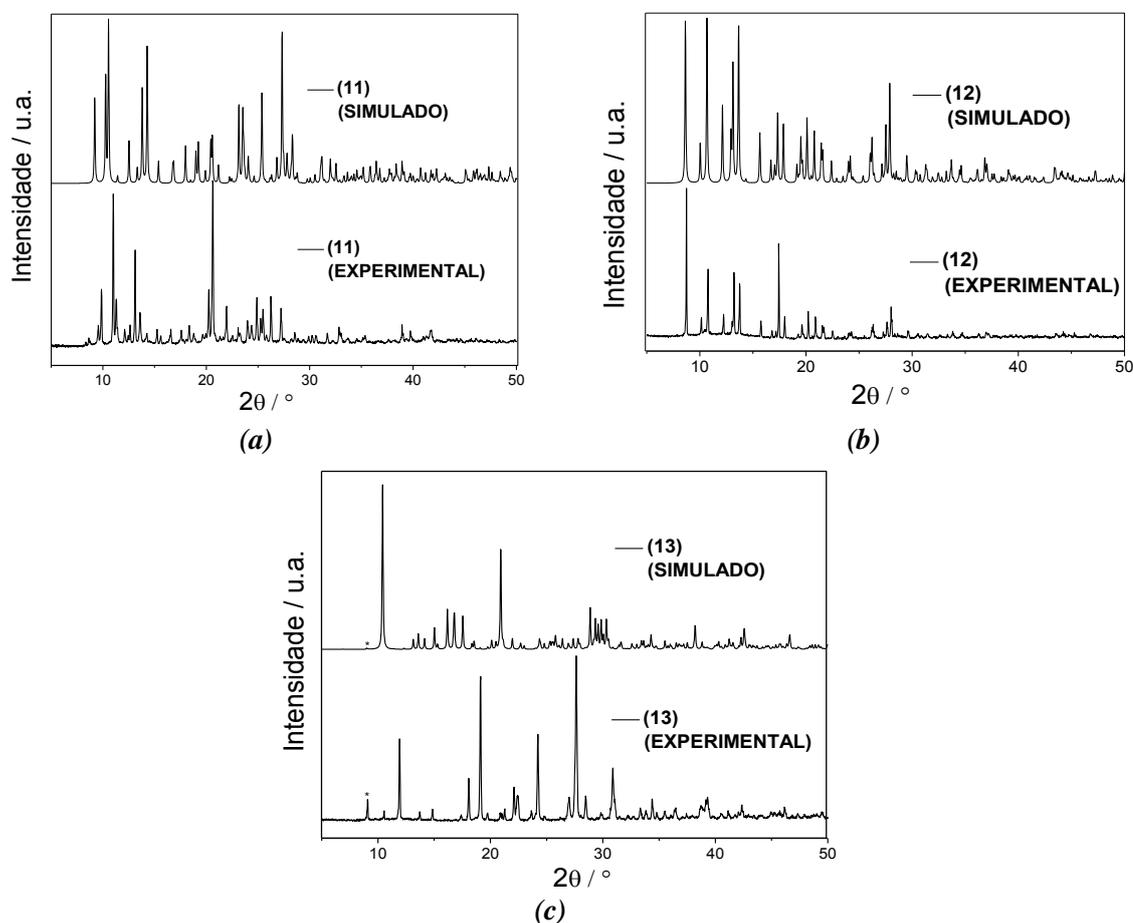
<i>Compostos de coordenação</i>	<i>(I1)</i>	<i>(I2)</i>	<i>(I3)</i>
Fórmula empírica	C ₂₀ H ₂₅ NO ₁₈ Mn ₂	C ₂₆ H ₃₀ S ₄ O ₁₆ Mn ₃	C _{144,1} H ₁₆₀ O ₁₈₄ Mn ₂₄
Massa molar / g mol ⁻¹	677,29	891,56	5770,47
Comprimento de onda/Å	Mo Kα	Mo Kα	Cu Kα
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>P2₁</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pca2₁</i>
a / Å	7,8716 (2)	10,2683 (2)	39,2241 (11)
b / Å	17,2223 (4)	10,3933 (2)	7,1666 (2)
c / Å	9,7578 (3)	16,6366 (3)	16,9623 (4)
β = / °	100,403 (3)	95,189 (2)	90
V / Å ³	1301,09 (6)	1768,21 (6)	4768,2 (2)
Z	2	2	1
Reflex. medidas / independentes	23792 / 4690	37629 / 4178	13534 / 5569
Reflex. (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) / N° parâmetros	4529 / 393	2793 / 227	4532 / 767
R _{int}	0,0382	0,041	0,0709
R[F ² > 2σ(F ²)]	0,0288	0,040	0,0639
wR(F ²)	0,0651	0,0975	0,2108
(GOF) sobre F ²	1,057	1,058	1,056
Δρ _{max} / Δρ _{min} (e.Å ⁻³)	0,370 / -0,215	0,400 / -0,300	-1,057 / 1,056

Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.5.7 Análise estrutural por DRXP

A análise comparativa entre os padrões de difração observados nos difratogramas das amostras analisadas e do simulado a partir dos dados de DRXM indicaram uma boa similaridade e boa correspondência entre as fases cristalinas (Figure 60). Isto é importante, uma vez que endossa a pureza da fase cristalina da amostra.

Figura 60 – Comparação entre os difratogramas, experimental e os simulado a partir dos dados de DRXM, para a série de compostos (a)-(11), (b)-(12) e (c)-(13)



Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.5.8 Análise espectroscópica no IV

As localizações das bandas e atribuições dos modos vibracionais estão apresentados na Tabela 27 (CHEN, LINJIANG *et al.*, 2013; COTTON; FRANCIS; HORROCKS, 1960; HOFFMAN *et al.*, 2018; NAKAMOTO, 2009). Tal como discutido, a presença de DMSO na estrutura cristalina da rede polimérica pode ser sugerida pela observação de um par de bandas no espectro IV em 2361 e 1331 cm^{-1} , as quais foram atribuídas, respectivamente, ao estiramento antissimétrico e simétrico da ligação CH dos grupos metílicos do DMSO. Uma banda observada em 1001 cm^{-1} e foi atribuída ao estiramento $\nu(\text{SO})$ do DMSO O-coordenado e a banda localizada em 674 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento $\nu(\text{CS})$. As análises de (12) no IV indicam a ausência da banda observada em 1721 cm^{-1} no espectro de **B**, que são característica do estiramento $\nu(\text{COOH})$

do grupo carboxílico protonado, confirmando que os grupos carboxila deste ligante se apresentam totalmente desprotonados na estrutura.

Os estiramentos antissimétrico e simétrico do grupo carboxilato foram observados como múltiplas bandas no IV, localizadas em $\nu(\text{COO})_{\text{as}} = 1623 / 1548 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu(\text{COO})_{\text{s}} = 1441$ e 1378 cm^{-1} . Portanto, foram calculados dois valores de $\Delta\nu = [\nu(\text{COO})_{\text{as}} - \nu(\text{COO})_{\text{s}}]$ (NAKAMOTO, 2008), referentes aos modos de coordenação dos grupos carboxilatos de **B**, no qual o valor $\Delta\nu = 182$ encontrado para o composto está próximo ao valor encontrado na forma iônica do ligante **B** ($\Delta\nu = 183$), sugerindo o modo de coordenação bidentado em ponte. Por sua vez, o valor de $\Delta\nu = 170$ encontrado pode indicar o modo de coordenação bidentado quelato. O estiramento $\nu(\text{MnO})$ relacionado à coordenação pelo átomo de oxigênio foi verificado por meio da observação de uma banda em 541 cm^{-1} .

Tabela 27 – Tentativa de atribuição de alguns modos vibracionais em função da localização das bandas nos espectros IV; regiões em (cm^{-1})

<i>Modos vibracionais</i>	B	B³⁺	<i>(II)</i>	<i>(I2)</i>
$\nu(\text{OH})$			3422	
$\nu(\text{COOH})$	1721			
$\nu(\text{COO})_{\text{as}}$		1620	1574	1623, 1548
$\nu(\text{COO})_{\text{s}}$		1437	1396	1441, 1378
$\Delta\nu$		183	178	182, 170
$\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$	1605	1573	1606	1587
$\nu(\text{CO})_{\text{DMF}}$			1656	
$\beta(\text{CNC})_{\text{pl}}$			763	
$\nu(\text{CH})_{\text{as-DMSO}}$				2361
$\nu(\text{CH})_{\text{s-DMSO}}$				2331
$\nu(\text{SO})$				1001
$\nu(\text{CS})_{\text{s}}$				674
$\nu(\text{MnO})$			553	541

Fonte: Próprio autor (2019).

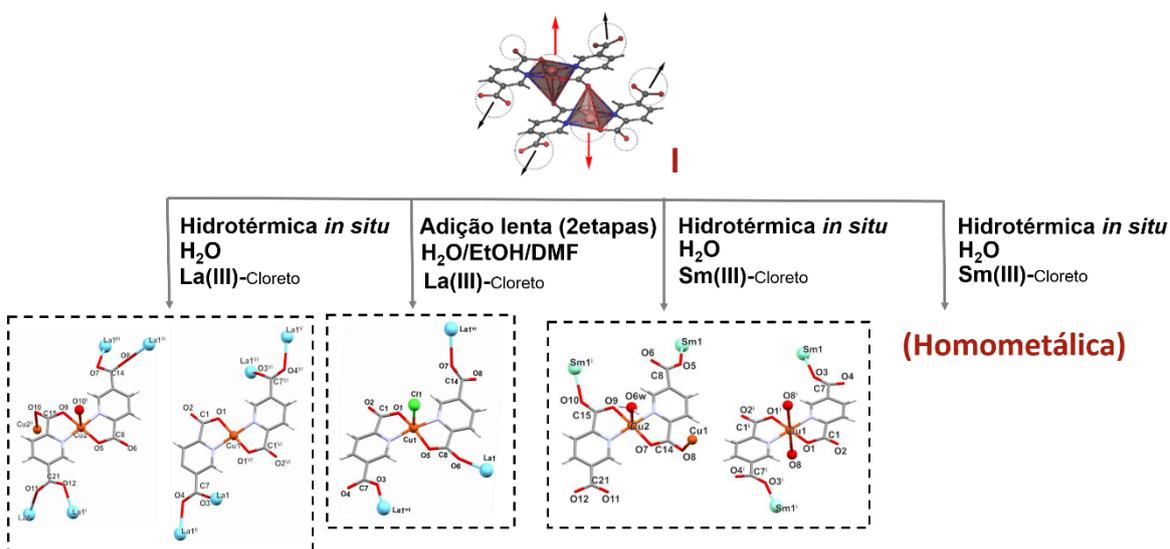
3.3 SÍNTESES PARA FORMAÇÃO DE REDES DE COORDENAÇÃO MULTICOMPONENTES (HETEROMETÁLICAS)

Este tópico está relacionado à série de redes de coordenação que foram obtidas a partir de tentativas de uso de metaloligantes como blocos de construção molecular.

3.3.1 Obtenção da série de novas redes de coordenação tridimensionais, 2-periódicas e multicomponentes (heterometálicas)

Uma série de rotas sintéticas foram elaboradas na tentativa de obtenção de redes de coordenação heterometálicas, em função do aumento de dimensionalidade de metaloligantes, tal como mostrado na Figura 61. O procedimento sintético adotado permitiu o controle de uma diversidade de topologias.

Figura 61 – Esquema de sínteses em 2 etapas, a partir dos metaloligantes **I**



Fonte: Próprio autor (2019).

3.3.1.1 Síntese dos metaloligantes **I** e **J**

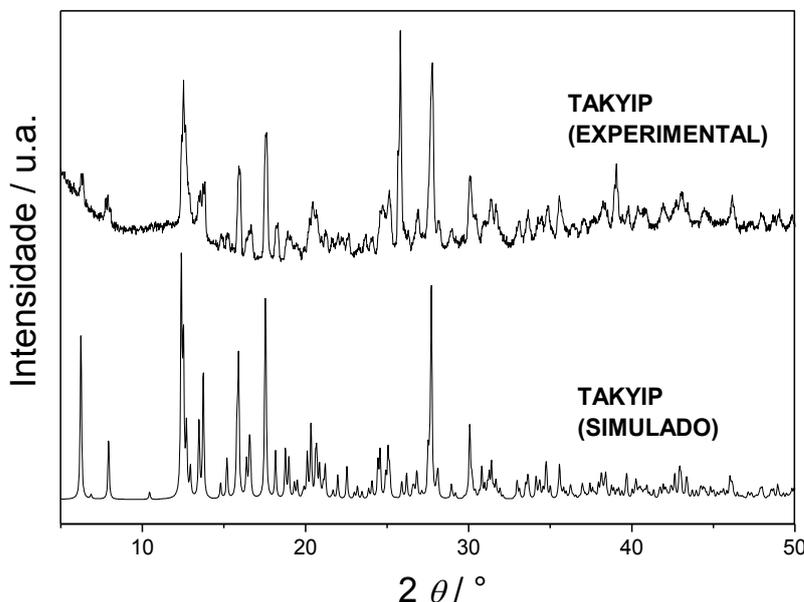
A síntese, caracterização e descrição estrutural dos metaloligantes **I** e **J** foi descrita em trabalhos anteriores (FLORES, 2015). Os metaloligantes foram utilizados *ex-situ* através da síntese em duas etapas (a partir dos monocristais formados) e também foram empregados em reações *in situ* em reação hidrotérmica.

3.3.1.2 Síntese das redes heterometálicas (**I5**)

A estrutura cristalina da rede de coordenação heterometálica **TAKYIP** está reportada na literatura (HE *et al.*, 2010), sendo obtido o composto através de reação em única etapa, sob condições hidrotérmicas. Contudo, este trabalho apresenta uma outra via sintética, por meio de reação em 2 etapas. A reação ocorreu partindo-se da formação do metaloligante **I**, sendo adicionado ao mesmo frasco reacional de sua obtenção, a quantidade de 0,0556 g/0,13 mmol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. O sistema foi deixado sob sonicação ultrassônica (40 Hz) por 40 min. A suspensão formada foi deixada para decantação e após cerca de quatro semanas, foram observados cristais em formato de prisma azul escuro. A Figura 62 apresenta o difratograma obtido a partir das análises DRXP; indicando a pureza da fase cristalina obtida.

O mesmo procedimento foi utilizado para a obtenção de (**I5**), empregando-se cerca de 0,0502 g/0,13 mmol de $\text{La}(\text{Cl})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ao frasco contendo os cristais do metaloligante **I**. O sistema foi deixado sob sonicação ultrassônica (40 Hz) por 40 min. A suspensão formada foi deixada para decantação e após cerca de um mês e meio, foram observados cristais de coloração azul clara, em formato de losango.

Figura 62 – Comparação entre o difratograma experimental obtido para os cristais **TAKYIP** e os difratogramas simulados a partir dos dados da análise DRXM



Fonte: Próprio autor, 2019.

3.3.1.3 Síntese das redes heterometálicas (**14**) e (**16**)

A síntese de (**14**) foi realizada via reação hidrotérmica, à temperatura de 140 °C. Para realizar a síntese foram pesados cerca de 0,0201 g/0,1 mmol de $C_4H_6CuO_4 \cdot H_2O$; cerca de 0,0351 g/0,2 mmol, ácido 2,5-piridinodicarboxílico e (0,0384 g/0,1 mmol,) de $LaCl_3 \cdot 7H_2O$. Todos os reagentes foram transferidos para um béquer, onde foi adicionado 20,0 mL de água deionizada. Em seguida, a mistura foi levada para o ultrassom por cerca de 30 minutos. Após o tempo, a mistura foi transferida para uma autoclave e levada para a estufa por 3 dias. A mistura formada foi transferida para um béquer, onde foi deixada livre de perturbações e à temperatura ambiente. Após o período de reação já foram observados os monocristais azuis.

O mesmo procedimento foi usado para obtenção de (**16**), porém, usando-se a massa de (0,0383 g/0,1 mmol,) de $SmCl_3 \cdot 6H_2O$

3.3.1.4 Síntese da rede homometálica (17) e heterometálica AFESUB

A síntese do composto foi realizada via reação hidrotérmica, à temperatura de 140 °C. Para realizar a síntese foram pesados 0,0175 g/0,1 mmol de $C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$; cerca de 0,0353 g/0,2 mmol, ácido 2,5-piridinodicarboxílico e (0,0472 g/0,1 mmol,) de $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ e foi acrescentada a alíquota de 6,7 μL /0,1 mmol, de etilenodiamina. Todos os compostos pesados foram transferidos para um béquer, onde foi adicionado 20,0 mL de água deionizada. Em seguida, a mistura foi levada para o ultrassom por cerca de 30 minutos. Após o tempo, a mistura foi transferida para uma autoclave e levada para a estufa por 3 dias. A mistura formada foi transferida para um béquer, onde foi deixada livre de perturbações e à temperatura ambiente. Foram observados a formação de monocristais amarelos ainda em solução.

A síntese do composto **AFESUB** foi realizada via reação hidrotérmica, a temperatura de 140 °C. Para realizar a síntese foram pesados 0,0170 g/0,1 mmol de $C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$, cerca de 0,0342 g/0,2 mmol do ácido 2,5-piridinodicarboxílico; a massa de 0,0235 g/0,1 mmol do ligante 4-bpen (previamente preparado) e 0,0386 g/0,1 mmol de $SmCl_3 \cdot 6H_2O$. Todos os compostos pesados foram transferidos para um béquer, onde foi adicionado 20,0 mL de água deionizada. Em seguida, a mistura foi levada para o ultrassom por cerca de 30 minutos. Após o tempo, a mistura foi transferida para uma autoclave e levada ao aquecimento por três dias. A mistura formada foi transferida para um béquer e deixada para evaporação de solventes, à temperatura ambiente. Foi observada a formação de monocristais incolores.

3.3.1.5 Descrição da estrutura cristalina e análise topológica de (15)

A estrutura cristalina de coordenação (15) é uma nova rede de coordenação 2D-lantânio/cúprica (Figura 63a). A geometria do centro metálico La1 está representada pelo poliedro LaO_9 , o qual admite a geometria distorcida de prisma trigonal triencapsado, com simetria $D3h$. As bases trigonais do prisma são compostas pelos átomos O1w, O2w, O6 e O5w, O6w, O4w; além dos átomos O3ⁱⁱ, O7ⁱ e O2w, respectivamente relacionados a cada uma das faces laterais: O5w, O6w, O1w, O2w; O6w, O4w, O2w, O6 e O5w, O4w, O1w, O6. O centro metálico La1 está se coordenando ao Cu-metaloligante, descrito como $Cu(2,5-pdc)_2Cl$, o qual possui um centro metálico Cu1 de geometria pirâmide de base quadrada, envolvendo o poliedro $Cu1O_2N_2Cl$. A base da pirâmide é composta pelos átomos O1, N1, O2, e N2, enquanto o átomo

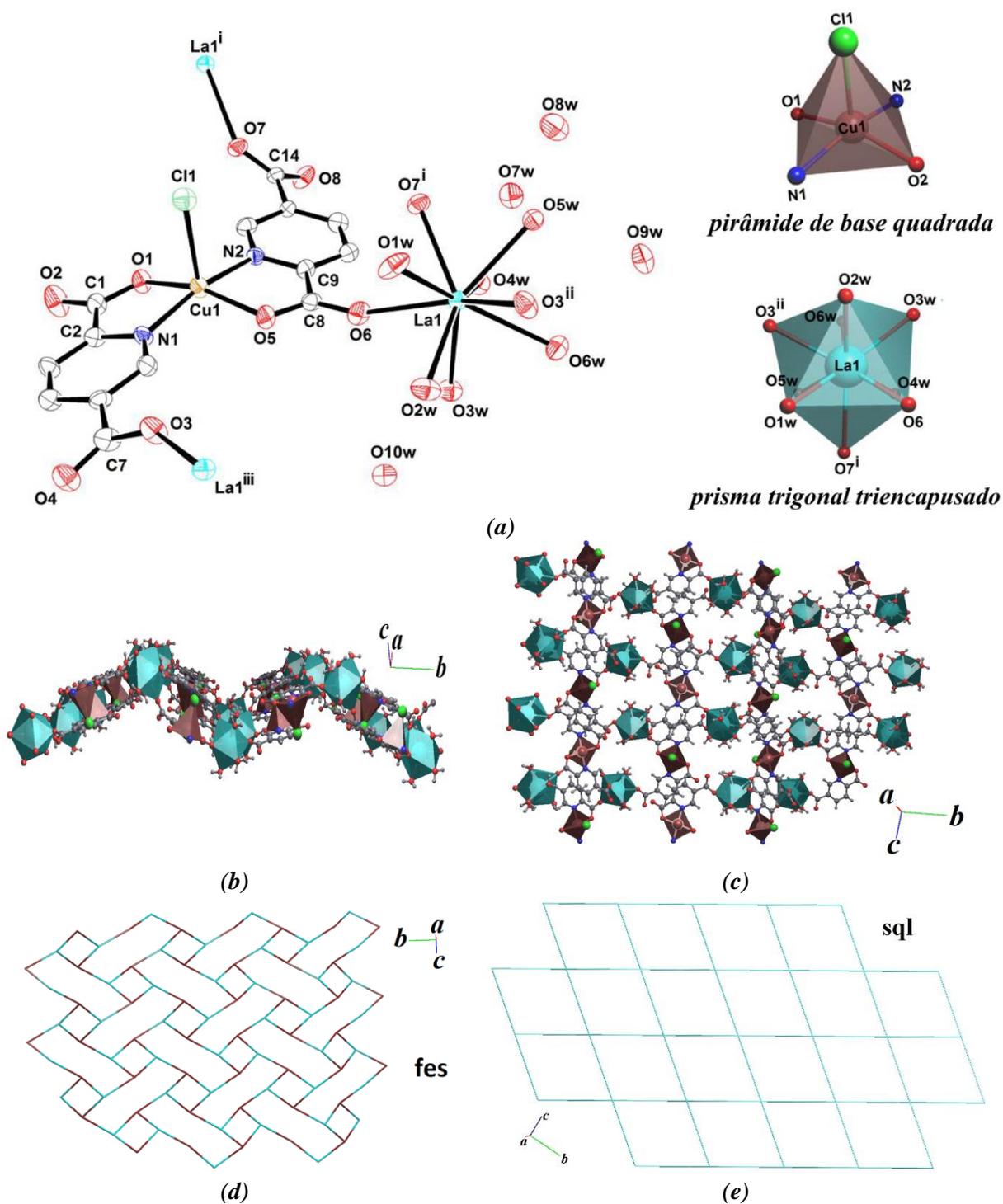
Cl1 ocupa a posição axial. O índice de trigonalidade $\tau = 0,11$ calculado está de acordo com a geometria proposta. Na coordenação aos La(III), existem três Cu-ML se coordenando pelos grupos carboxilatos pelo modo monodentado, por meio dos átomos de oxigênio O7ⁱ, O3ⁱⁱ e O6. As Figuras 63b-c representam diferentes perspectivas de expansão da rede heterometálica.

A racionalização da estrutura identificou dois tipos de interclusters no processo de simplificação: contemplando ligações e átomos para anéis >6 e para anéis >18. Assim, verifica-se duas formas de representação da rede simplificada. A rede simplificada de topologia **fes** obtida para ligações e átomos para anéis >6 (Figura 65d), admite dois tipos de nós 3-c: o centro metálico de La(III) e o metaloligante **I**. Por outro lado, a topologia padrão **sql** (Figura 63d), tipo topológico mais recorrente do que **fes** é obtido quando se admite um nó referente ao centroide do anel formado pelos átomos $C_{26}H_{36}N_4O_{24}Cl_2Cu_2La_2$. Neste trabalho, para fins de simplificação, será discutida apenas a topologia **fes**, relacionada aos nós formados pelo metaloligante e pelo centro metálico La(III).

Pode-se dizer que a aparente ambiguidade observada na racionalização através dos tipos topológicos distintos pode indicar apenas que existem diferentes caminhos para comparar esta estrutura com outros PCs (ALEXANDROV *et al.*, 2011).

A Tabela 28 apresenta os principais parâmetros geométricos relacionados ao cristal de
(15)

Figura 63 – (a) Fragmento da estrutura cristalina de (15) e as representações das geometrias de La1 e Cu1 (b)-(c) Diferentes perspectivas da expansão 2-periódica (d)-(e) Diferentes representações da rede simplificada



Códigos de simetria: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x+2, -y+1, -z+1$ e (iv) $-x+2, -y+1, -z+1$

Fonte: Próprio autor, 2019.

Tabela 28– Principais distâncias de ligação na estrutura cristalina de (**14**)

Distâncias de ligação / Å			
La1—O4 ⁱ	2,550 (4)	La1—C14 ⁱⁱⁱ	3,134 (5)
La1—O12 ⁱⁱ	2,512 (4)	Cu1—O1	1,919 (4)
La1—O3	2,492 (4)	Cu1—O1 ^v	1,919 (4)
La1—O8 ⁱⁱⁱ	3,017 (4)	Cu1—N1	1,961 (4)
La1—O8 ^{iv}	2,536 (4)	Cu1—N1 ^v	1,961 (4)
La1—O11	2,485 (4)	Cu2—O5	1,930 (3)
La1—O2W	2,608 (3)	Cu2—O9	1,942 (4)
La1—O7 ⁱⁱⁱ	2,586 (4)	Cu2—N3	1,958 (4)
La1—O1W	2,544 (3)	Cu2—N2	1,963 (4)
Ângulos de ligação / °			
O4 ⁱ —La1—O8 ⁱⁱⁱ	85,66 (11)	O3—La1—O8 ^{iv}	66,14 (12)
O4 ⁱ —La1—O2W	139,47 (12)	O3—La1—O8 ⁱⁱⁱ	135,11 (11)
O4 ⁱ —La1—O7 ⁱⁱⁱ	130,98 (12)	O3—La1—O2W	119,33 (12)
O4 ⁱ —La1—C14 ⁱⁱⁱ	108,42 (12)	O3—La1—O7 ⁱⁱⁱ	133,82 (12)
O12 ⁱⁱ —La1—O4 ⁱ	78,99 (12)	O3—La1—O1W	69,52 (13)
O12 ⁱⁱ —La1—O8 ^{iv}	93,47 (12)	O3—La1—C14 ⁱⁱⁱ	134,71 (12)
O12 ⁱⁱ —La1—O8 ⁱⁱⁱ	145,85 (11)	O8 ^{iv} —La1—O4 ⁱ	139,92 (12)
O12 ⁱⁱ —La1—O2W	72,62 (12)	O8 ^{iv} —La1—O8 ⁱⁱⁱ	117,19 (13)
O12 ⁱⁱ —La1—O7 ⁱⁱⁱ	141,97 (11)	O8 ^{iv} —La1—O2W	71,13 (12)
O12 ⁱⁱ —La1—O1W	137,50 (13)	O8 ^{iv} —La1—O7 ⁱⁱⁱ	76,87 (12)
O12 ⁱⁱ —La1—C14 ⁱⁱⁱ	155,70 (12)	O8 ^{iv} —La1—O1W	79,17 (12)
O3—La1—O4 ⁱ	74,48 (12)	O8 ⁱⁱⁱ —La1—C14 ⁱⁱⁱ	23,70 (11)
O3—La1—O12 ⁱⁱ	69,28 (12)	O8 ^{iv} —La1—C14 ⁱⁱⁱ	94,56 (12)
O11—La1—O4 ⁱ	72,79 (11)	O1W—La1—O2W	139,40 (13)
O11—La1—O12 ⁱⁱ	76,90 (12)	O1W—La1—O7 ⁱⁱⁱ	77,43 (12)
O11—La1—O3	136,46 (12)	O1W—La1—C14 ⁱⁱⁱ	66,67 (13)

Códigos de simetria: (i) $x-1, y, z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $x+1, y-1, z$; (v) $-x+1, -y+1, -z+2$; (vi) $x-1, y+1, z$; (vii) $x, y+1, z$

Fonte: Próprio autor, 2019.

Comparando-se as estruturas cristalinas de *TAKYIP* e (15), verifica-se que ambas as redes envolvem o metaloligante **I** como nó conector entre os centros metálicos Ln(III), levando ao aumento da dimensionalidade do sistema de 0D a 2D. Isto significa que os sítios abertos de ligação observados nos carboxilatos livres de **I** são determinantes para a expansão por coordenação, o que reforça a importância da análise do ambiente químico relacionado a esses sistemas.

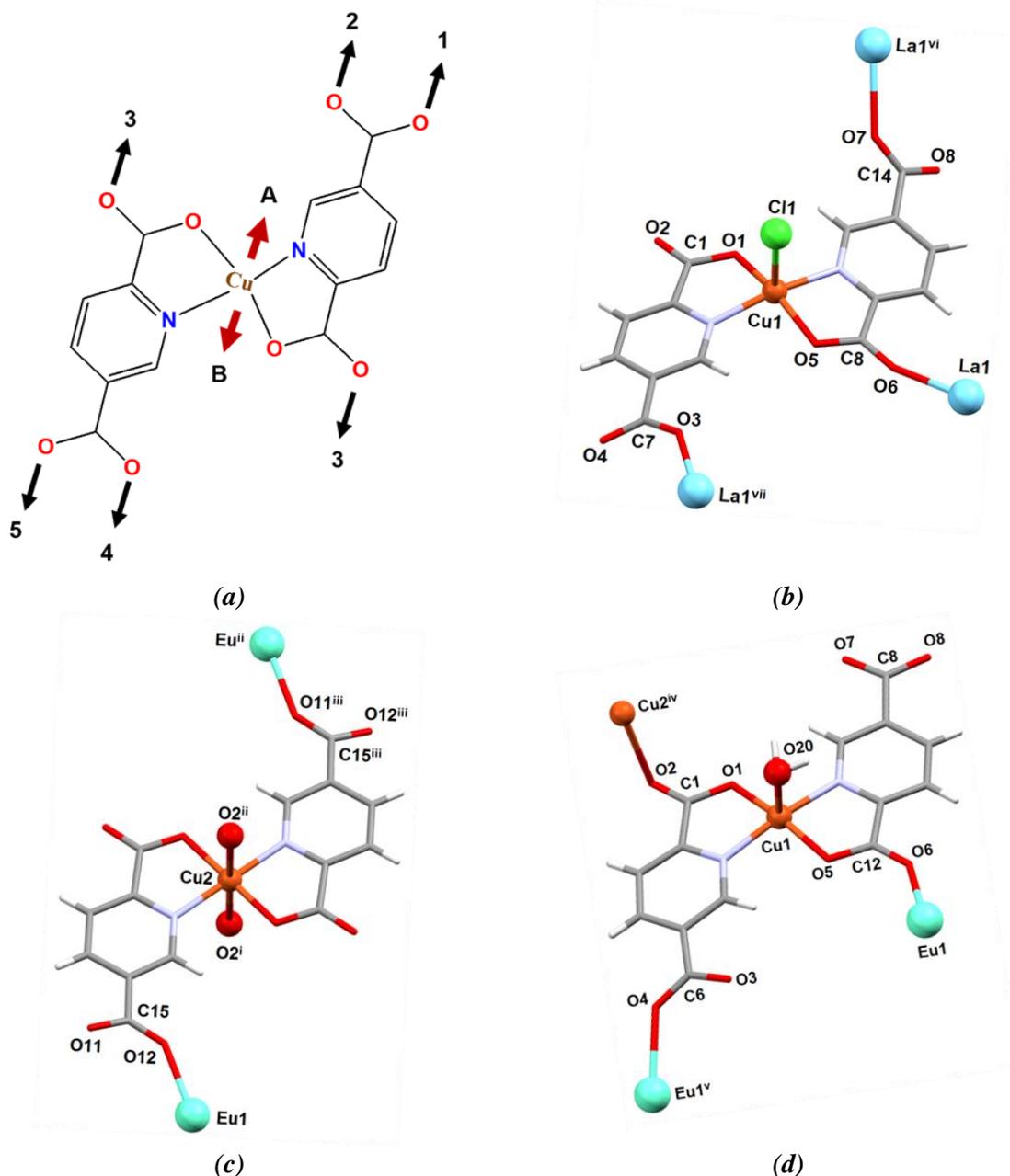
A Figura 64a ilustra uma descrição genérica para **I**, no qual os seus sítios abertos, tais como os átomos de oxigênio numerados de 1 a 6 nos grupos carboxila livres. Da mesma maneira, a saturação dos centros metálicos também se mostra possível através dos sítios nomeados como A e B. Os grupos carboxilatos O3-C7-O4, O7-C14-O8 exibem o modo de coordenação monodentado $\eta^1:\eta^0$ na estrutura de (15), conectando o metaloligante aos centros metálicos vizinhos. Porém, o carboxilato O5-C8-O6 está fazendo uma ponte entre os centros metálicos Cu1 e La1.

Nesse sentido, os grupos carboxilatos dos ligantes 2,5-piridinodicarboxilato (2,5-pdc) admitem dois modos distintos de coordenação: monodentado pelos átomos O3, O7, e O1 do anel heteroquelato, ao lado do modo bidentado em ponte, envolvendo os átomos O5 e O6. Cada metaloligante exibe então o modo de coordenação em ponte com os La(III), onde $\text{Cu}(2,5\text{-pdc})_2\text{Cl}$ está tridentado como um μ_3 -metaloligante, fazendo uma ponte entre três centros metálicos distintos de La(III), através dos sítios abertos de ligação 2, 4 e 6 (Fig. 64b).

O metaloligante em *TAKYIP* se mostra bidentado como um μ_2 -Metaloligante e conecta dois centros metálicos distintos de Eu(III) usando os sítios de ligação 2 e 5 e saturação do seu centro metálico. Por outro lado, o metaloligante, também se apresenta tridentado como um μ_3 -Metaloligante; conectando um centro metálico de cobre dois centros metálicos distintos do lantanídeo usando, respectivamente os sítios de ligação 3, 4 e 6. O sítio de ligação B sobre o metal se mantém na estrutura 2D polimérica (Fig. 66c-d).

Figura 64 – (a) Representação genérica para o metaloligante **I**, numerando-se os sítios abertos de ligação dos grupos carboxilatos (**I-6**) e os sítios relacionados aos centros metálicos (**A** e **B**)

(b) Metaloligante **I** na estrutura cristalina de (**15**) (c) e (d) Metaloligante **I** na estrutura cristalina de **TAKYIP**

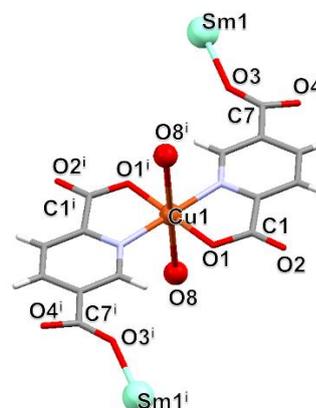
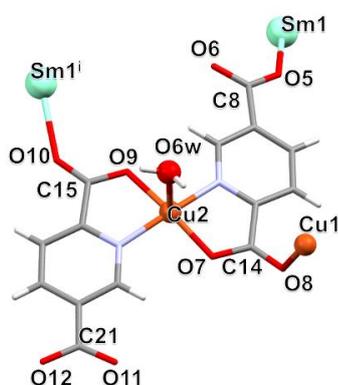


Fonte: Próprio autor (2019).

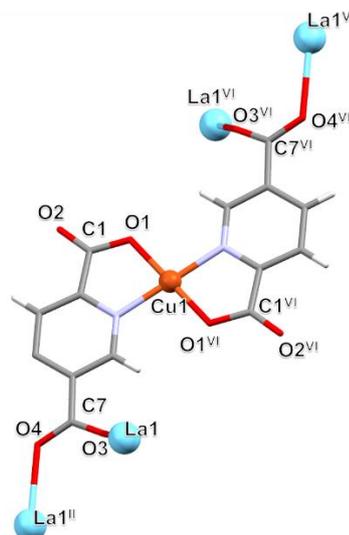
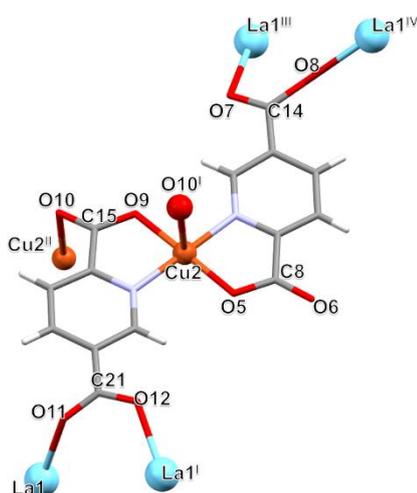
A Figura 65 resume os modos de coordenação do metaloligante **J** observados nas redes heterometálicas, onde se observa que apenas os sítios envolvendo o anel heteroquelato foram utilizados na coordenação dos centros metálicos Cu(II).

Figura 65– Modos de coordenação dos demais metaloligantes

(16)



(14)



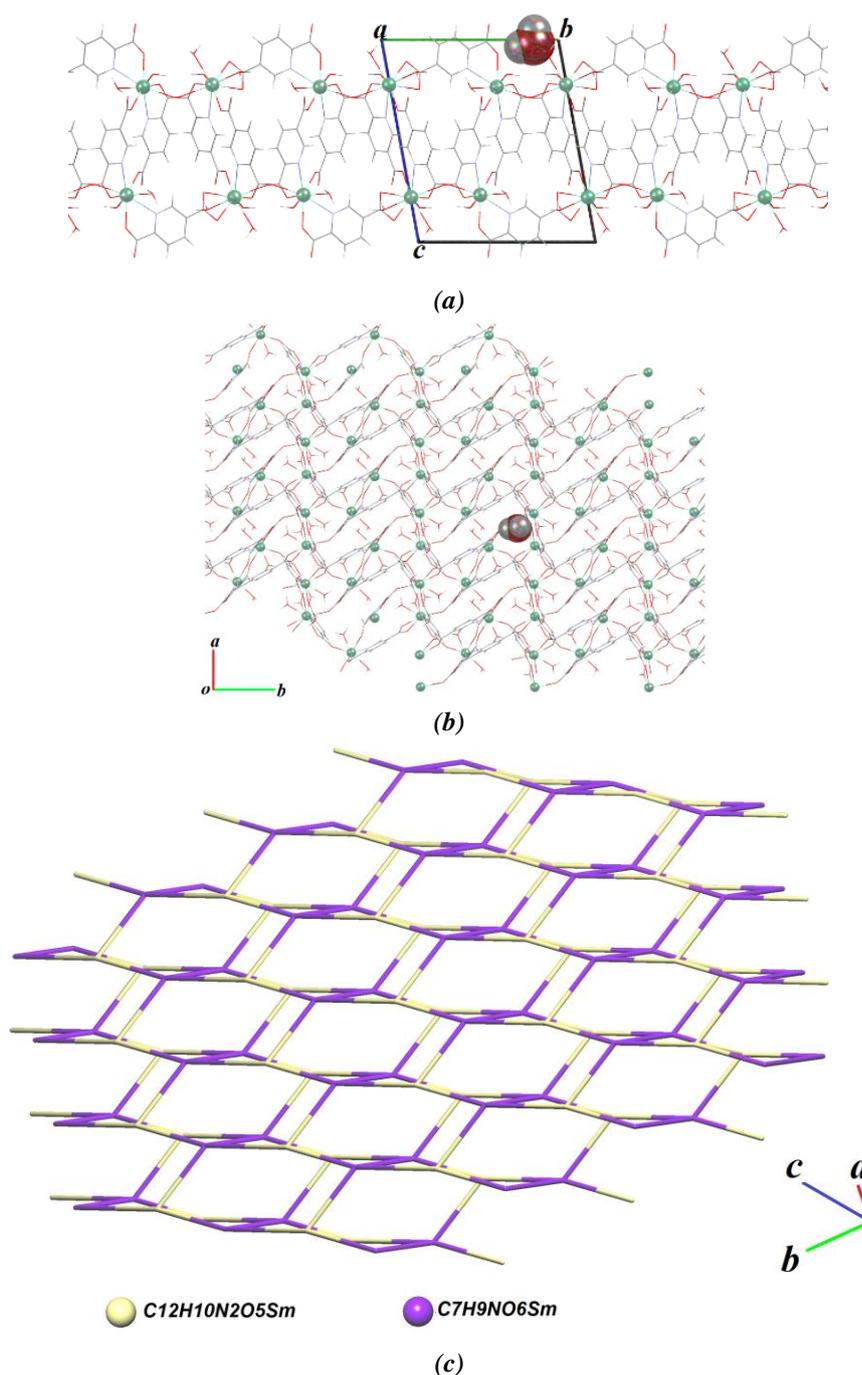
Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.1.6 Descrição da estrutura cristalina de (17) e análise topológica

A Figura 66 representa o fragmento da estrutura cristalina de (17). O composto cristalizado no sistema triclinico é uma nova rede de coordenação 2D, homometálica, não sendo observado a formação in situ do metaloligante J. A Figura 68a representa um fragmento da estrutura cristalina do composto, bem como destaca a unidade assimétrica. Os carboxilatos no ligante 2,5-piridinodicarboxilato exibem os modos de coordenação monodentado, bidentado em ponte e bidentado quelato (envolvendo os átomos O7C14O8). Observam-se também os

A Figura 67a-b representam diferentes perspectivas da expansão da rede; enquanto a Figura 67c representa a rede basilar determinada pelo processo de simplificação. A rede simplificada é uninodal, 4-c, tridimensional e 2-periodica. A topologia da rede é não usual, sendo encontrada relação topológica no banco de dados TTD com os tipos $(6,3)Ib / 3,5L2$.

Figura 67 – (a)-(b) Diferentes perspectivas da expansão polimérica (c) Rede simplificada



Fonte: Próprio autor (2019).

As Tabelas 29 e 30 apresentam os parâmetros geométricos relacionados à estrutura do composto.

Tabela 29 – Principais distâncias de ligação da estrutura cristalina de (**17**)

Distâncias de ligação / Å			
Sm2—O8 ⁱ	2.425 (3)	Sm2—C1 ⁱⁱ	2.849 (5)
Sm2—O9	2.411 (3)	Sm1—O1	2.350 (3)
Sm2—O4 ⁱⁱ	2.445 (3)	Sm1—O7 ^{iv}	2.397 (3)
Sm2—N3	2.690 (4)	Sm1—O2W	2.479 (3)
Sm2—O11 ⁱⁱⁱ	2.412 (3)	Sm1—O1W	2.443 (3)
Sm2—O3 ⁱⁱ	2.547 (3)	Sm1—O38	2.345 (3)
Sm2—O4W	2.499 (4)	Sm1—O5	2.381 (3)
Sm2—O3W	2.497 (4)	Sm1—N2 ^{iv}	2.609 (4)
Sm2—O5W	2.516 (3)	Sm1—N1	2.613 (4)

Códigos de simetria: (i) $-x, -y+1, -z+1$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x, -y+2, -z+1$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $x, y-1, z$.

Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 30 – Principais parâmetros ângulos de ligação na estrutura cristalina de (16)

Ângulos de ligação / °			
O8 ⁱ —Sm2—O4 ⁱⁱ	140,68 (12)	O5—Sm1—N2 ^{iv}	78,22 (11)
O8 ⁱ —Sm2—N3	72,10 (11)	O5—Sm1—N1	79,98 (11)
O8 ⁱ —Sm2—O3 ⁱⁱ	143,72 (11)	N2 ^{iv} —Sm1—N1	135,08 (11)
O8 ⁱ —Sm2—O4W	74,86 (12)	O8 ⁱ —Sm2—C1 ⁱⁱ	153,09 (12)
O8 ⁱ —Sm2—O3W	137,59 (12)	O9—Sm2—O8 ⁱ	70,77 (11)
O8 ⁱ —Sm2—O5W	79,76 (12)	O9—Sm2—O4 ⁱⁱ	75,69 (12)
O3W—Sm2—O5W	95,13 (15)	O3W—Sm2—O4W	64,46 (13)
O9—Sm2—N3	63,15 (11)	O5W—Sm2—N3	133,76 (13)
O9—Sm2—O1 ⁱⁱⁱ	132,15 (11)	O5W—Sm2—O3 ⁱⁱ	123,35 (12)
O9—Sm2—O3 ⁱⁱ	88,47 (12)	O1—Sm1—O7 ^{iv}	76,96 (10)
O9—Sm2—O4W	131,75 (12)	O1—Sm1—O2W	76,59 (12)
O9—Sm2—O3W	148,15 (12)	O1—Sm1—O1W	87,50 (11)
O9—Sm2—O5W	73,35 (12)	O1—Sm1—O5	140,35 (11)
O4 ⁱⁱ —Sm2—N3	110,05 (12)	O1—Sm1—N2 ^{iv}	140,26 (11)
O4 ⁱⁱ —Sm2—O3 ⁱⁱ	52,12 (11)	O1—Sm1—N1	65,07 (11)
O4 ⁱⁱ —Sm2—O4W	115,91 (13)	O7 ^{iv} —Sm1—O2W	127,85 (11)
O4 ⁱⁱ —Sm2—O3W	72,48 (13)	O7 ^{iv} —Sm1—O1W	75,87 (11)
O4 ⁱⁱ —Sm2—O5W	71,34 (12)	O7 ^{iv} —Sm1—N2 ^{iv}	64,70 (11)
O11 ⁱⁱⁱ —Sm2—O8 ⁱ	82,81 (12)	O7 ^{iv} —Sm1—N1	130,06 (11)
O11 ⁱⁱⁱ —Sm2—O4 ⁱⁱ	136,07 (12)	O2W—Sm1—N2 ^{iv}	135,75 (11)
O11 ⁱⁱⁱ —Sm2—N3	71,14 (11)	O2W—Sm1—N1	74,23 (11)
O11 ⁱⁱⁱ —Sm2—O3 ⁱⁱ	90,53 (12)	O1W—Sm1—O2W	145,63 (11)
O11 ⁱⁱⁱ —Sm2—O4W	73,63 (13)	O1W—Sm1—N2 ^{iv}	73,86 (11)
O11 ⁱⁱⁱ —Sm2—O3W	75,00 (13)	O1W—Sm1—N1	71,44 (11)
O11 ⁱⁱⁱ —Sm2—O5W	140,77 (12)	O38—Sm1—O1	108,23 (12)
O3 ⁱⁱ —Sm2—N3	71,99 (11)	O38—Sm1—O7 ^{iv}	73,64 (12)
O4W—Sm2—N3	133,90 (13)	O38—Sm1—O2W	73,25 (11)

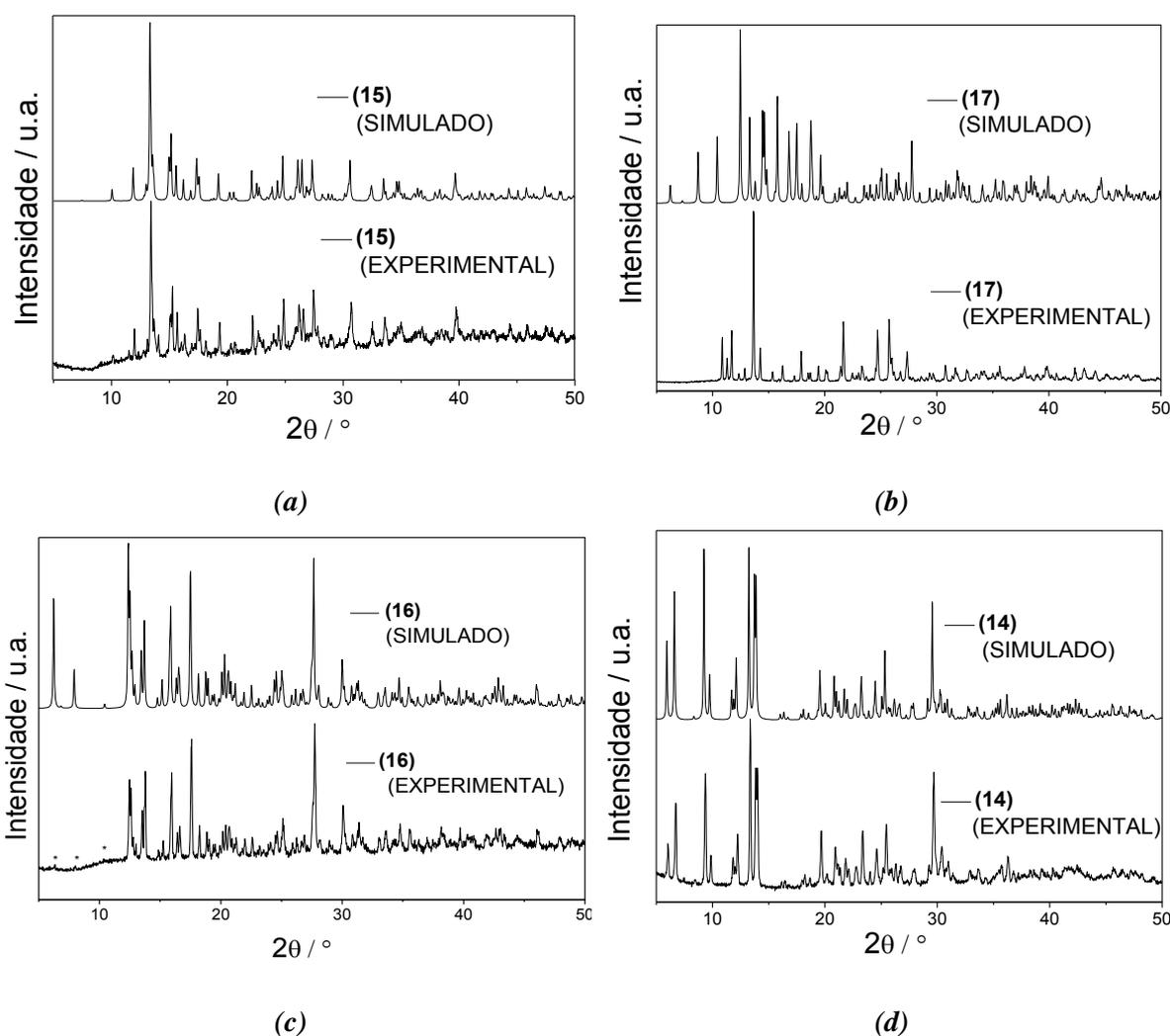
Códigos de simetria: (i) $-x, -y+1, -z+1$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x, -y+2, -z+1$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $x, y-1, z$.

Fonte: Próprio autor (2019).

3.3.1.7 Análise estrutural por DRXP

Os difratogramas obtidos nas análises de DRXP (Figura 68) sugerem uma boa correspondência, em relação aos picos de difração observados nos difratogramas simulados a partir da análise DRXM, salvo no caso do composto (17), em que os picos de difração não correspondem e o padrão não se mostra similar. Isto pode estar relacionado à alguma mudança estrutural na fase cristalina; o que demanda mais estudos para melhor compreensão.

Figura 68 – Comparação entre os difratogramas experimental e simulado para a série de compostos (a)–(15); (b)–(17); (c)–(16) e (d)–(14)



Fonte: Próprio autor (2019).

A Tabela 31 apresenta os dados cristalográficos dos compostos de coordenação obtidos para a formação das redes heterometálicas, bem como os parâmetros estatísticos do refinamento.

Tabela 31 - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento para a série de compostos de coordenação baseados em lantanídeos

	(15)	(14)	(16)	(17)
Fórmula empírica	$C_{14}H_{26}ClCuLaN_2O_{18}$	$C_{42}H_{36}Cu_3La_2N_6O_{38}$	$C_{42}H_{50}Cu_3Sm_2N_6O_{44}$	$C_{21}H_{21}Sm_2N_3O_{18}$
Massa molar / g mol ⁻¹	748,27	1711,29	1770,20	904,11
Comprimento de onda/Å	Cu K α	Mo K α	Mo K α	Mo K α
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
a / Å	7,8857 (3)	4,7464 (3)	7,40731 (16)	7,8109 (2)
b / Å	22,7389 (6)	15,3258 (6)	13,6126 (4)	12,3179 (3)
c / Å	13,8898 (5)	19,6748 (8)	15,1660 (4)	14,8979 (4)
α = / °	90	103,546 (3)	72,661 (3)	79,401 (2)
β = / °	90,873 (3)	90,323 (4)	76,073 (2)	75,486 (2)
γ = / °	90	92,508 (4)	80,171 (2)	87,493 (2)
V / Å ³	2490,33 (15)	1389,86(12)	1408,72 (7)	1363,96 (6)
Z	4	1	1	2
Refl. medidas. / indep.	14602 / 4393	26307 / 5019	23051 / 5071	26201 / 4922
Refl. ($I > 2\sigma(I)$) / N° param.	3227 / 356	4484 / 429	4547 / 437	4356 / 405
R _{int}	0,1059	0,0896	0,0463	0,0456
R[F ² > 2 σ (F ²)]	0,0675	0,0474	0,0316	0,0260
wR(F ²)	0,1920	0,1264	0,0709	0,0714
(GOF) sobre F ²	0,997	1,065	1,066	1,108
$\Delta\rho_{\max}$ / $\Delta\rho_{\min}$ (e.Å ⁻³)	2,502 / -1,318	1,551/ -2,116	1,286 / -0,572	0,926/ -0,740

Fonte: Próprio autor (2019).

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DO TRABALHO

Neste trabalho foi possível realizar a síntese de, pelo menos, dezessete novas estruturas cristalinas. A química reticular se mostrou uma boa ferramenta, no sentido de proporcionar uma racionalização mais completa dos sistemas periódicos e facilitar tentativas estratégicas para modulação de estruturas e obtenção de novas topologias. A fim de obter novas redes de coordenação, pode-se dizer que a síntese racional (ou reticular) foi possível, levando à formação de blocos de construção moleculares formados *in situ* (SBUs) ou mesmo sendo possível a utilização de blocos de construção pré-montados (MLs). Os estudos com blocos de construção supermoleculares ficaram limitados a um único tipo de rede bisimensional ou a um único tipo de MOP; o que pode ter restringido as possibilidades de obtenção de novas redes.

Obtiveram-se polímeros 1-periódicos envolvendo a formação de redes de coordenação (7) e cadeias poliméricas abertas, sem a formação de ciclos fechados de átomos (1, 2, 3, 4 e 5).

Paralelamente aos sistemas de maiores dimensionalidades, obtiveram-se cristais multicomponentes (6, 9 e 10), como subprodutos e de estrutura cristalina inéditas. As principais características topológicas dos compostos 2 e 3-periódicos estão indicadas na Tabela 32.

Tabela 32 – Compilação das características topológicas das principais redes obtidas

Compostos	Nós	Conectividade (Ligante)	Conectividade (SBU)	Transitividade	Topologia da rede
(8)	1		4	111	sql
(11)	2	3	5	2232	seh; kdd
(12)	2	3	6	2232	rtl
(13)	10	3	∞		Empacotamento rod
(14)					
(15)	1		3	122	fes
(16)					
(17)	1		4 (Sm ²⁺)	132	(6,3)Ib / 3,5L2

Fonte: Próprio autor (2019).

Foi obtida uma nova rede ternária (8), com ligantes mistos (F e G). A rede 2-periódica, binodal e aresta-transitiva; com topologia padrão do tipo **sql**. Este tipo topológico possui grande regularidade e recorrência de obtenção. A tentativa de modulação da SBU por influência da

rigidez do ligante ditópico levou ao aumento de conectividade da SBU, causando pequenas distorções de sua geometria. Tal fato foi suficientemente responsável por uma mudança na topologia da rede e ganho de dimensionalidade (formou-se a rede 3-periódica WOCWAN).

Obteve-se a série de redes de coordenação (**I1**), (**I2**) e (**I3**) binárias e 3-periodicas. As redes não são aresta-transitivas, tal como esperado devido às geometrias das SBUs formadas. As diferentes topologias de rede desta série foram obtidas a partir da tentativa de modulação da SBU de (**I1**); com o objetivo de avaliar a influência dos solventes e contra-íons empregados nas sínteses. As redes (**I1**) e (**I2**) são binodais (não são aresta-transitivas) e possuem graus de conectividade (3,5) e (3,6), respectivamente. A análise topológica indica que as redes formadas não são aresta-transitivas devido à distorções nos ângulos envolvendo os centroides referentes ao ligante tritópico **B** e as SBUs adjacentes (deformação em forma de Y); levando à formação de uma rede de menor simetria. A rede de coordenação 3-periodica (**I3**) possui topologia não-usual e não pode ser enquadrada, por hora, dentro de um novo tipo topológico; uma vez que não obedece os principais critérios para o depósito de uma nova topologia no banco de dados TTD:

- (i) a topologia verificada não é simples (geralmente, não deve conter mais que 3-4 nós topologicamente diferentes); sendo este o principal critério;
- (ii) não é frequentemente encontrada (frequência mínima de ocorrência maior que 4-5 vezes) em estruturas cristalinas;
- (iii) não foi encontrada nenhuma MOF ou zeólita com topologia parecida.

Logo, a rede em questão pode ser melhor descrita como um empacotamento de hastes (empacotamento **rod**) de SBUs que são infinitas.

As redes 3-periódicas de topologia **seh** e **rtl** apresentaram maior transitividade pq , com $p > 2$ e $q \geq p - 1$; portanto não são aresta-transitivas e obedecem o Princípio da transitividade mínima (22). Porém, essa discussão é limitada para a rede 3D que apresenta SBU infinita.

Foi possível obter também uma série de três novas redes de coordenação multicomponentes (heterometálicas), 2-periodicas, formadas a partir do aumento de dimensionalidade do metaloligante **I**, em sínteses envolvendo uma (**I4**, e **I6**) e duas etapas (**I5**). Paralelamente, observou-se a decomposição do metaloligante, levando à formação de uma rede de coordenação homometálica (**I7**).

Portanto, este trabalho ressalta que a aproximação topológica no estudo e obtenção de redes periódicas é importante, levando a maior compreensão na obtenção de sistemas mais próximos a padrões de regularidade estrutural e facilitando a compreensão daqueles sistemas

de menor simetria (seja por distorções na geometria dos blocos de construção ou por alterações provocadas pela conformação de ligantes politópicos).

As tentativas de pilarização da SBL levaram à formação do composto de partida ou mesmo de complexos e PCs em que o ligante adicionado como pilar não se apresentava coordenado ao centro metálico. Sendo assim, torna-se necessário verificar melhor as condições de síntese que poderiam viabilizar a pilarização.

Apesar da fácil obtenção da MOP-1, os cristais obtidos nas sínteses rapidamente perdiam sua cristalinidade; o que dificultou o estudo do aumento de dimensionalidade ao ponto de optar-se por interromper esta etapa.

4.1 PERSPECTIVAS

Neste tópico serão apresentados alguns estudos realizados na tentativa de avaliar as potencialidades dos sistemas formados.

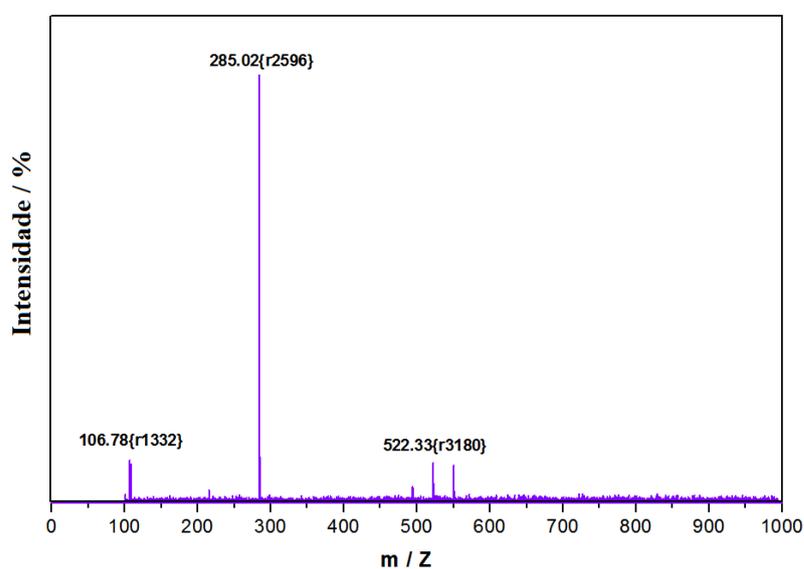
4.1.1 Estudo de aplicação do PC 3D (12): espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-LDI)

A análise preliminar por espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS) foi realizada utilizando-se da desorção/ionização por laser. O objetivo dessa análise é avaliar o mecanismo de irradiação do laser sobre a amostra, a qual deve se mostrar capaz de absorver energia na região do ultravioleta; permitindo a identificação de algum analito por desorção/ionização. Esta ferramenta analítica é amplamente utilizada para análise de moléculas maiores (CARBONNELLE *et al.*, 2011), porém, a análise de pequenas moléculas tem se mostrado limitada por muitas interferências de sinal (GUO *et al.*, 2002; GUO; HE, 2007). Portanto, novas plataformas as quais não dependem de uma matriz para ionização/desorção, tem sido desenvolvidas no objetivo de eliminar ou minimizar os efeitos de interferências que venham a ser produzidos. Esses novos materiais são capazes de produzir um mínimo sinal de fundo, geralmente menores do que 500 Da, permitindo a aplicação no MALDI (*mass spectrometry Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization*) para identificação de pequenas moléculas (COHEN; GUSEV, 2002).

Avaliando-se a rede de coordenação (**12**), obteve-se o espectro de massas descrito na Figura 69; o qual sugere que $[\text{Mn}_3(\text{B})_2(\text{DMSO})_4]_n$ é fragmentado em diferentes íons de razão massa/carga (m/z), em que se observa a maior abundância em 284. O experimento LDI-TOF utilizou um laser pulsado de N_2 ($\lambda = 337 \text{ nm}$), mostrando que o composto absorve a energia do laser neste comprimento de onda e produz desorção/ionização sem depender de matriz.

Consequentemente, esta rede de coordenação apresenta alguma potencialidade de aplicação como matriz na técnica de MALDI na análise de pequenas moléculas, tais como poluentes ou moléculas de baixo peso molecular, por exemplo (WANG, SAIHUA *et al.*, 2017).

Figura 69 – O espectro obtido na análise TOF-LDI a partir da amostra pura

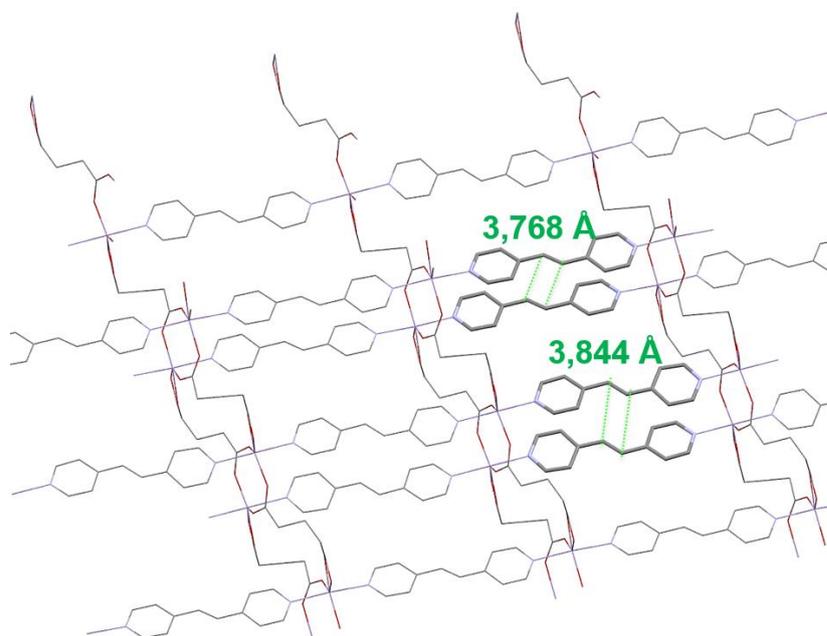


Fonte: Próprio autor (2019)

4.1.2 Reações fotoquímicas de ciclo-adição na rede de coordenação (**8**)

Pretende-se ainda realizar testes nos sistemas poliméricos potencialmente susceptíveis à reação de fotodimerização, em função do arranjo estrutural favorável. Pretende-se estudar a fotodimerização, principalmente no polímero 2-periódico (**8**). Tal como observado na Figura 70, a estrutura cristalina deste composto possui os ligantes **G** em conformação adequada para a fotodimerização. Comparações de topologia e propriedades físico-químicas poderão ser realizadas, caso o novo sistema seja formado.

Figura 70 – Empacotamento das camadas bidimensionais da rede de coordenação (8), exibindo as distâncias entre os grupos metilênicos



Fonte: Próprio autor (2019).

4.1.3 Publicações em periódicos científicos internacionais

Pretende-se reportar as novas estruturas cristalinas em periódicos internacionais, realizando-se a sua análise cristalográfica, supramolecular e topológica. Paralelamente, estudos envolvendo a análise de porosidade, adsorção, medidas de propriedades magnéticas entre outras poderão ser incorporados nos trabalhos. Até o presente momento, foi possível publicar um trabalho envolvendo a rede 1-periódica (7), em revista de espectroscopia (FLORES *et al.*, 2016); além de um trabalho publicado em revista de Química,, reportando a descrição estrutural e topológica do polímero 3-periódico

REFERÊNCIAS

- ALEXANDROV, E. V.; Blatov, V. A.; Kochetkov, A. V.; Proserpio, D. M. Underlying nets in three-periodic coordination polymers: Topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database. **CrystEngComm**. [S.l: s.n.], 2011
- ALLEN, Frank H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, 2002.
- AULAKH, D.; Pyser, J. B.; Zhang, X.; Yakovenko, A. A.; Dunbar, K. R.; Wriedt, M. Metal–Organic Frameworks as Platforms for the Controlled Nanostructuring of Single-Molecule Magnets. **Journal of the American Chemical Society** v. 137, n. 29, p. 9254–9257, 2015.
- BABU, N Jagadeesh; Sanphui, Palash; Nangia, Ashwini. Crystal Engineering of Stable Temozolomide Cocystals. **Chemistry – An Asian Journal** v. 7, n. 10, p. 2274–2285, 2012.
- BATTEN, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M. Garcia-Martinez, J. Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Paik S. M.; Reedijk, J. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure Appl. Chem**. v. 85, p. 1715–1724, 2013.
- BLATOV, V. A. Voronoi–dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications. **Crystallography Reviews**. [S.l: s.n.], 2004
- BLATOV, V. A.; Delgado-Friedrichs, O.; O’Keeffe, M.; Proserpio, D. M. Three-periodic nets and tilings: Natural tilings for nets. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography** v. 63, n. 5, p. 418–425, 2007.
- BLATOV, V. A.; Shevchenko, A. P.; Proserpio, D. M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. **Crystal Growth & Design** v. 14, n. 7, p. 3576–3586, 2014.
- BLESSING, R H. An empirical correction for absorption anisotropy. **Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography** v. 51 (Pt 1), p. 33–38, 1995.
- BONNEAU, C.; Delgado-friedrichs, O.; O’Keeffe, M.; Omar, M. Three-periodic nets and tilings: minimal nets. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography** p. 517–520, 2004.
- BOUIZI, Y.; Diaz, I.; Rouleau, L.; Valtchev, V. P. Core–Shell Zeolite Microcomposites. **Advanced Functional Materials** v. 15, n. 12, p. 1955–1960, 2005.
- BROMANT, C.; Wickleder, M. S.; Meyer, G. Einfach Und Doppelt Deprotonierte Maleinsäure in Praseodym-hydrogenmaleat-octahydrat, $\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, und Praseodym-maleatchlorid-tetrahydrat, $\text{Pr}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2)\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie** v. 627, n. 4, p. 768–773, 2001.

CAI, Yang. **Toward the Rational Design of Multifunctional Nanomaterials : Synthesis and Characterization of Functionalized Metal-Organic Frameworks**. 2013.

CAIRNS, Amy J. **Structural Diversity in Crystal Chemistry: Rational Design Strategies Toward the Synthesis of Functional Metal-Organic Materials**. University of South Florida, 2010.

CAMPBELL, J.; Tokay, B. Controlling the size and shape of Mg-MOF-74 crystals to optimize film synthesis on alumina substrates. **Microporous and Mesoporous Materials** v. 251, p. 190–199, 2017.

CARBONNELLE, E.; Mesquita, C.; Bille, E.; Day, N.; Dauphin, B.; Beretti, J. L.; Ferroni, A.; Gutmann, L.; Nassif, X. MALDI-TOF mass spectrometry tools for bacterial identification in clinical microbiology laboratory. **Clinical Biochemistry**. [S.l: s.n.], 2011

CARRINGTON, E. J.; McAnally, C. A.; Fletcher, A. J.; Thompson, S. P.; Warren, M.; Brammer, L. Solvent-switchable continuous-breathing behaviour in a diamondoid metal-organic framework and its influence on CO₂ versus CH₄ selectivity. **Nature Chemistry**, 2017.

CHANTHAPALLY, A.; Kole, G. K.; Qian, K.; Tan, G. K.; Gao, S.; Vittal, J. J. Thermal cleavage of cyclobutane rings in photodimerized coordination-polymeric sheets. **Chemistry - A European Journal** v. 18, n. 25, p. 7869–7877, 2012.

CHEN, D. M.; Wu, X. F.; Liu, Y. J.; Huang, C.; Zhu, B. X. Synthesis, crystal structures and vapor adsorption properties of Hg(II) and Cd(II) coordination polymers derived from two hydrazone Schiff base ligands. **Inorganica Chimica Acta** v. 494, p. 181–186, 2019.

CHEN, L.; Mowat, J. P.S.; Fairen-Jimenez, D.; Morrison, C. A.; Thompson, S. P.; Wright, P. A. Düren, Tina et al. Elucidating the breathing of the metal-organic framework MIL-53(Sc) with ab initio molecular dynamics simulations and in situ X-ray Powder Diffraction Experiments. **Journal of the American Chemical Society**, 2013.

CHILDS, S. L.; Stahly, G P.; Park, A. The Salt–Cocrystal Continuum: The Influence of Crystal Structure on Ionization State. **Molecular Pharmaceutics** v. 4, n. 3, p. 323–338, 2007.

COHEN, L. H.; Gusev, A. I. Small molecule analysis by MALDI mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry** v. 373, n. 7, p. 571–586, 2002.

CONNOLLY, B. M.; Aragonés-Anglada, M.; Gandara-Loe, J.; Danaf, N. A.; Lamb, D. C.; Mehta, J. P.; Vulpe, D.; Wuttke, S.; Silvestre-Albero, J.; Moghadam, P. Z.; Wheatley, A. E. H. Fairen-Jimenez, D. Tuning porosity in macroscopic monolithic metal-organic frameworks for exceptional natural gas storage. **Nature Communications**, 2019.

CONSTABLE, E. C.; Housecroft, C. E. Coordination chemistry: the scientific legacy of Alfred Werner. **Chemical Society Reviews** v. 42, n. 4, p. 1429–1439, 2013.

COTTON, F. A.; Francis, R; Horrocks, W. D. Sulfoxides as ligands. ii. the infrared spectra of some dimethyl sulfoxide complexes. **The Journal of Physical Chemistry** v. 64, n. 10, p. 1534–1536, 1960.

D'VRIES, R. F.; Moreno-Fuquen, R.; Camps, I.; Ayala, A. P.; Kennedy, A. R.; Reinheimer, E. W.; Ellena, J. Order–disorder phase transition induced by proton transfer in a co-crystal of 2,4-dichlorobenzoic acid and trimethylamine N-oxide. **CrystEngComm** v. 19, n. 27, p. 3753–3759, 2017.

DANOWSKI, W.; Van Leeuwen, T.; Abdolazadeh, S.; Roke, D.; Browne, W. R.; Wezenberg, S. J.; Feringa, B. L. Unidirectional rotary motion in a metal–organic framework. *Nature Nanotechnology*, 2019.

DAS, M. C.; Guo, Q.; He, Y.; Kim, J.; Zhao, C. G.; Hong, K.; Xiang, S.; Zhang, Z.; Thomas, K. M.; Krishna, R.; Chen, B. Interplay of metalloligand and organic ligand to tune micropores within isostructural mixed-metal organic frameworks (M'MOFs) for their highly selective separation of chiral and achiral small molecules. **Journal of the American Chemical Society** v. 134, n. 20, p. 8703–8710, 2012.

DAVIES, K.; Bourne, S. A.; Ohrstrom, L.; Oliver, C. L. Anionic zinc-trimesic acid MOFs with unusual topologies: Reversible hydration studies. **Dalton Trans.** v. 39, n. 11, p. 2869–2874, 2010.

DELGADO-FRIEDRICHS, O.; Hyde, S. T.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Crystal structures as periodic graphs: the topological genome and graph databases. **Structural Chemistry**. [S.l: s.n.], 2017.

DELGADO-FRIEDRICHS, O.; O'keeffe, M. Three-periodic tilings and nets : face-transitive tilings and edge-transitive nets revisited. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography** p. 344–347, 2007.

DELGADO-FRIEDRICHS, O.; O'keeffe, M. Crystal nets as graphs: Terminology and definitions. **Journal of Solid State Chemistry** v. 178, p. 2480–2485, 2005.

DELGADO-FRIEDRICHS, O.; O'KEEFFE, Michael; YAGHI, Omar M. Three-periodic nets and tilings: Edge-transitive binodal structures. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography** v. 62, p. 350–355, 2006.

EDDAOUDI, M.; KIM, J.; Wachter, J. B.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Porous metal-organic polyhedra: 25 Å cuboctahedron constructed from 12 Cu₂(CO₂)₄ paddle-wheel building blocks. **Journal of the American Chemical Society**. [S.l: s.n.], 2001

EDDAOUDI, M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. **Science** v. 295, n. 5554, p. 469–472, 2002.

EDDAOUDI, M; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; Keffe, M. O.; Yaghi, O. M. Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. **Accounts of chemical research**, 2001.

ETTER, Margaret C. Encoding and decoding hydrogen bond patterns of organic compounds. **Accounts of Chemical Research** v. 23, n. 3, p. 120–126, 1990.

EUBANK, J. F.; Wojtas, L.; Hight, M. R.; Bousquet, T.; Kravtsov, V. C.; Eddaoudi, M. The next chapter in MOF pillaring strategies: Trigonal heterofunctional ligands to access targeted high-connected three-dimensional nets, isorecticular platforms. **Journal of the American Chemical Society** v. 133, p. 17532–17535, 2011.

FARHA, Omar K.; HUPP, Joseph T. Rational design, synthesis, purification, and activation of metal-organic framework materials. **Accounts of Chemical Research** v. 43, n. 8, p. 1166–1175, 2010.

FARRUGIA, L.J. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). **Journal of Applied Crystallography** v. 30, p. 565, 1997.

FEDOROV, A. V.; Shamanaev, I. V. Crystal Structure Representation for Neural Networks using Topological Approach. **Molecular Informatics** v. 36, n. 8, 1868-1751, 2017.

FLORES, L. S. **Síntese, Caracterização e Estrutura Cristalina de Redes Metalorgânicas com Ligantes Mistos N- e O- doadores**. Universidade Federal de Juiz de Fora, 2015.

FLORES, L.S.; Alcântara, S.P.; de Lima, G.C.G.; Yoshida, M.I.; Corrêa, C.C. Vibrational analysis and crystal structure of two new 1D Cu(II) and Co(II) coordination polymers, involving the ligands 2,5-dihydroxyterephthalate and glutarate. **Vibrational Spectroscopy** v. 86, 2016.

FOMINA, I.; Dobrokhotova, Z.; Aleksandrov, G.; Emelina, A.; Bykov, M.; Malkerova, I.; Bogomyakov, A.; Puntus, L.; Novotortsev, V.; Eremenko, I. Novel 1D coordination polymer {Tm(Piv)₃}_n: Synthesis, structure, magnetic properties and thermal behavior. **Journal of Solid State Chemistry** v. 185, p. 49–55, 2012.

FOO, M. L.; Matsuda, R.; Hijikata, Y.; Krishna, R.; Sato, H.; Horike, S.; Hori, A.; Duan, J.; Sato, Y.; Kubota, Y.; Takata, M.; Kitagawa, S. An Adsorbate Discriminatory Gate Effect in a Flexible Porous Coordination Polymer for Selective Adsorption of CO₂ over C₂H₂. **Journal of the American Chemical Society** v. 138, n. 9, p. 3022–3030, 2016.

FURUKAWA, H.; Kim, J.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Control of vertex geometry, structure dimensionality, functionality, and pore metrics in the reticular synthesis of crystalline metal-organic frameworks and polyhedra. **Journal of the American Chemical Society** v. 130, n. 35, p. 11650–11661, 2008.

GANDEEPAN, P.; Müller, T.; Zell, D.; Cera, G.; Warratz, S.; Ackermann, L. 3d Transition Metals for C-H Activation. **Chemical Reviews**. [S.l: s.n.], 2019

GAO, J.; Ye, K.; He, M.; Xiong, W. W.; Cao, W.; Lee, Z. Y.; Wang, Y.; Wu, T.; Huo, F.; Liu, X.; Zhang, Qichun et al. Tuning metal-carboxylate coordination in crystalline metal-organic frameworks through surfactant media. **Journal of Solid State Chemistry** v. 206, p. 27–31, 2013.

GE, C. H.; Zhang, X. D.; Zhang, P.; Guan, W.; Guo, F.; Liu, Q. T. Construction of coordination polymers by different conformational flexible pyridyl-type ligands and copper (II) ions. **Polyhedron** v. 22, n. 27, p. 3493–3497, 2003.

GROOM, C. R.; Allen, F. H. The Cambridge Structural Database in retrospect and prospect. **Angewandte Chemie** - International Edition. [S.l.: s.n.], 2014

GROOM, C. R.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. **Acta crystallographica Section B, Structural science, crystal engineering and materials**, 2016.

GUILLERM, V.; Kim, D.; Eubank, J. F.; Luebke, R.; Liu, X.; Adil, K.; Lah, Myoung S.; Eddaoudi, M. A supermolecular building approach for the design and construction of metal-organic frameworks. **Chemical Society reviews** v. 43, p. 6141–6172, 2014.

GUILLERM, V.; Weseliński, Ł. J.; Belmabkhout, Y.; Cairns, A. J.; D'Elia, V.; Wojtas, Ł.; Adil, K.; Eddaoudi, M. Discovery and introduction of a (3,18)-connected net as an ideal blueprint for the design of metal–organic frameworks. **Nature Chemistry**, 2014.

GUO, Z.; Zhang, Q.; Zou, H.; Guo, B.; Ni, J. A Method for the Analysis of Low-Mass Molecules by MALDI-TOF Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry** v. 74, n. 7, p. 1637–1641, 2002.

GUO, Zhong; HE, Lin. A binary matrix for background suppression in MALDI-MS of small molecules. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, p.1939–1944, 2007.

HALCROW, Malcolm A. Jahn–Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials. **Chem. Soc. Rev.** v. 42, n. 4, p. 1784–1795, 2013.

HE, R.; Liang, Q.; Song, H. H.; Wei, Z. A series of three-dimensional 3d-4f heterometallic coordination frameworks based on pyridinedicarboxylic acid. **Structural Chemistry** , 2010.

HENDON, Christopher H; WALSH, Aron. Chemical principles underpinning the performance of the metal-organic framework HKUST-1. **Chem. Sci.** v. 6, n. 7, p. 3674–3683, 2015.

HOFFMAN, A. E. J.; Vanduyfhuys, L.; Nevjestic, I.; Wieme, J.; Rogge, S. M.J.; Depauw, H.; Van Der Voort, P.; Vrielinck, H.; Van Speybroeck, V. Elucidating the Vibrational Fingerprint of the Flexible Metal-Organic Framework MIL-53(Al) Using a Combined Experimental/Computational Approach. **Journal of Physical Chemistry C**, 2018.

HU, F. L.; Wang, S. L.; Lang, J. P.; Abrahams, B. F. In-situ X-ray diffraction snapshotting: determination of the kinetics of a photodimerization within a single crystal. **Scientific reports** v. 4, p. 6815, 2014.

JEONG, S.; Song, X.; Jeong, S.; Oh, M.; Liu, X.; Kim, D.; Moon, D.; Lah, M. S. Metal-organic frameworks based on unprecedented trinuclear and pentanuclear metal-tetrazole clusters as secondary building units. **Inorganic Chemistry**, 2011.

KÄRGER, J; Freude, D. Mass Transfer in Micro- and Mesoporous Materials. **Chemical Engineering & Technology** v. 25, n. 8, p. 769–778, 2002.

KEE, Michael O; Yaghi, O. M. Deconstructing the Crystal Structures of Metal À Organic Frameworks and Related Materials into Their Underlying Nets, **Chemical Reviews**, 2012.

KHAN, I. A.; Badshah, A.; Khan, I.; Zhao, D.; Nadeem, M. A. Soft-template carbonization approach of MOF-5 to mesoporous carbon nanospheres as excellent electrode materials for supercapacitor. **Microporous and Mesoporous Materials** v. 253, p. 169–176, 2017.

KITAGAWA, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie** v. 43, p. 2334–2375, 2004.

KOBIELSKA, P. A.; Howarth, A. J.; Farha, O. K.; Nayak, S. Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water. **Coordination Chemistry Reviews**. [S.l: s.n.], 2018

KOLE, G.; Kumar; V., Jagadese J. Solid-state reactivity and structural transformations involving coordination polymers. **Chemical Society Reviews**. [S.l: s.n.], 2013

KUMAR, K; Murugesan, S. Synthesis, characterization and anti-bacterial activity of divalent transition metal complexes of hydrazine and trimesic acid. **Journal of Saudi Chemical Society** v. 22, n. 1, p. 16–26, 2018.

KUPPLER, R. J.; Timmons, D. J.; Fang, Q. R.; Li, J. R.; Makal, T.; Young, M. D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H. C. Potential applications of metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews** v. 253, p. 3042–3066, 2009.

LI, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M. Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature** v. 402, p. 276–279, 1999.

LI, L.; Wang, S.; Chen, T.; Sun, Z.; Luo, J.; Hong, M. Solvent-dependent formation of Cd(II) coordination polymers based on a C₂-symmetric tricarboxylate linker. **Crystal Growth and Design**, 2012.

Li, M., Li, D., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Topological analysis of metal-organic frameworks with polytopic linkers and/or multiple building units and the minimal transitivity principle. **Chemical Reviews**. v. 114, n. 2, p. 1343–1370, 2014

LI, Y.; Ben, T.; Zhang, B.; Fu, Y.; Qiu, S. Ultrahigh gas storage both at low and high pressures in KOH-activated carbonized porous aromatic frameworks. **Scientific reports** v. 3, p. 2420, 2013.

LI, Yu; FU, Zheng-Yi; SU, Bao-Lian. Hierarchically Structured Porous Materials for Energy Conversion and Storage. **Advanced Functional Materials** v. 22, n. 22, p. 4634–4667, 2012.

LIN, Y. Y.; Zhang, Y. B.; Zhang, J. P.; Chen, X. M. Pillaring Zn-triazolate layers with flexible aliphatic dicarboxylates into three-dimensional metal-organic frameworks. **Crystal Growth and Design** v. 8, n. 10, p. 3673–3679, 2008.

LIN, Z. J.; Lü, J.; Hong, M.; Cao, R. Metal–organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): structures and applications. **Chem. Soc. Rev.** v. 43, n. 16, p. 5867–5895, 2014.

LIU, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C. Y. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. **Chemical Society Reviews**. [S.l: s.n.], 2014

- LIU, Y. H.; Lu, Y. L.; Tsai, H. L.; Wang, J. C.; Lu, K. L. Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Property of Copper(II) Coordination Networks with Chessboard Tunnels. **Journal of Solid State Chemistry** v. 158, n. 2, p. 315–319, 2001.
- LLANO-TOME, F.; Bazán, B.; Urtiaga, M. K.; Barandika, G.; Lezama, L.; Arriortua, M. I. Cu(II)-PDC-bpe frameworks (PDC = 2,5-pyridinedicarboxylate, bpe = 1,2-di(4-pyridyl)ethylene): mapping of herringbone-type structures. **CrystEngComm** v. 16, n. 37, p. 8726–8735, 2014.
- LUKOSE, B.; Kuc, A.; Frenzel, J.; Heine, T. On the reticular construction concept of covalent organic frameworks. **Beilstein Journal of Nanotechnology** v. 1, p. 60–70, 2010.
- MACGILLIVRAY, L. R.; Papaefstathiou, G. S.; Friščić, T.; Hamilton, T. D.; Bučar, D. K.; Chu, Q.; Varshney, D. B.; Georgiev, I. G. Supramolecular control of reactivity in the solid state: From templates to ladderanes to metal-organic frameworks. **Accounts of Chemical Research** v. 41, n. 2, p. 280–291, 2008.
- MACRAE, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; Van De Streek, Jacco et al. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**. [S.l: s.n.], 2006
- MADDOX, J. Crystals from first principles. **Nature** v. 335, p. 201, 1988.
- MARTINS, A.; BRAGA, C. H.; MATA, T. M. Macroscopic and Microscopic Effects in Diffusion and Reaction in Catalyst Porous Particles. **Defect and Diffusion Forum** v. 283–286, p. 388–393, 2009.
- MATHEY, Y; GREIG, D R; SHRIVER, D F. Variable-temperature Raman and infrared spectra of the copper acetate dimer $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ and its derivatives. **Inorganic Chemistry** v. 21, n. 9, p. 3409–3413, 1982.
- MELLOT-DRAZNIIEKS, Caroline; DUTOUR, Julien; FÉREY, Gérard. Hybrid organic-inorganic frameworks: Routes for computational design and structure prediction. **Angewandte Chemie - International Edition** v. 43, n. 46, p. 6290–6296, 2004.
- MICERA, Giovanni; GARRIBBA, Eugenio. The Effect of Trigonal Bipyramidal Distortion of Pentacoordinate VIVO_2^+ Species on their Structural, Electronic and Spectroscopic Parameters. **European Journal of Inorganic Chemistry** v. 2011, n. 25, p. 3768–3780, 2011.
- MICHAELIDES, Adonis; SKOULIKA, Stavroula; SISKOS, Michael G. Designed self-assembly of a reactive metal–organic framework with quasi α -Po topology. **CrystEngComm** v. 10, n. 7, p. 817–820, 2008.
- NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry**. [S.l: s.n.], The Sixth Edition of this classic work comprises the most comprehensive and current guide to infrared and Raman spectra of inorganic, organometallic, bioinorganic, and coordination compounds. From fundamental theories of vibrational spectroscopy to applications in a variety of compound types, this has been extensively updated. New topics include the

theoretical calculations of vibrational frequencies (DFT method), chemical synthesis by matrix co-condensation reactions, time-resolved Raman spectroscopy, and more. This volume is a core reference for chemists and medical professionals working with infrared or Raman spectroscopies and an excellent textbook for graduate courses.; 1–432 p. 2009.

NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry.** [S.l: s.n.], The 6th edition of this classic comprises the most comprehensive guide to infrared and Raman spectra of inorganic, organometallic, bioinorganic, and coordination compounds. From fundamental theories of vibrational spectroscopy to applications in a variety of compound types, it is extensively updated. Part B details applications of Raman and IR spectroscopy to larger and complex systems. It covers interactions of cisplatin and other metallodrugs with DNA and cytochrome c oxidase and peroxidase. This is a great reference for chemists and medical professionals working with infrared or Raman spectroscopies and for graduate students, 1–408 p. 2008.

O'KEEFFE, M; YAGHI, Om. New Microporous Crystalline Materials: Mofs, Cofs, and Zifs. **American Crystallographic Association Annual Meeting**, 2010.

O'KEEFFE, Michael. Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: a personal view. **Chemical Society reviews** v. 38, n. 5, p. 1215–1217, 2009.

O'KEEFFE, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets. **Accounts of Chemical Research** v. 41, p. 1782–1789, 2008.

OCKWIG, N. W.; Delgado-Friedrichs, O.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Reticular chemistry: Occurrence and taxonomy of nets and grammar for the design of frameworks. **Accounts of Chemical Research** v. 38, n. 3, p. 176–182, 2005.

ÖHRSTRÖM, L. Let's Talk about MOFs—Topology and Terminology of Metal-Organic Frameworks and Why We Need Them. **Crystals** p. 154–162, 2015.

PARENT, L. R.; Pham, C. H.; Patterson, J. P.; Denny, M. S.; Cohen, Seth M Gianneschi, Nathan C.; Paesani, F. Pore Breathing of Metal–Organic Frameworks by Environmental Transmission Electron Microscopy. **Journal of the American Chemical Society** v. 139, n. 40, p. 13973–13976, 2017.

PETTINARI, C.; Marchetti, F.; Mosca, N.; Tosi, G.; Drozdov, A. Application of metal – organic frameworks. **Polymer International.** [S.l: s.n.], 2017.

QIN, J.; Wang, S.; Wang, X. Visible-light reduction CO₂ with dodecahedral zeolitic imidazolate framework ZIF-67 as an efficient co-catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 209, p. 476–482, 2017.

RARDIN, R. L.; Poganiuch, P.; Bino, A.; Goldberg, D. P.; Tolman, W. B.; Liu, S.; Lippard, S. J. Synthesis and characterization of novel trinuclear iron(II) and manganese(II) carboxylate complexes: structural trends in low valent iron and manganese carboxylates. **Journal of the American Chemical Society** v. 114, n. 13, p. 5240–5249, 1992.

- SAHA, R.; Dey, S. K.; Biswas, S.; Jana, A. D.; Kumar, S. Transformation of a mother crystal to a daughter crystal through amorphous phase: De-assembly of coordination helices upon heating and re-assembly through aqutation. **Crystal Growth and Design** v. 13, p. 2135–2142, 2013.
- SATO, H.; Matsuda, R.; Mir, M. H.; Kitagawa, S. Photochemical cycloaddition on the pore surface of a porous coordination polymer impacts the sorption behavior. **Chem. Commun.** v. 48, n. 64, p. 7919–7921, 2012.
- SBIRCEA, L.; Sharma, N. D.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B.; Apperley, D. C.; Boyd, D. R.; James, S. L. Chemoenzymatic synthesis of chiral 4,4'-bipyridyls and their metal–organic frameworks. **Chemical Communications** n. 43, p. 5538–5540, 2008.
- SCHNEIDER, D.; Mehlhorn, D.; Zeigermann, P.; Kärger, J.; Valiullin, R. Transport properties of hierarchical micro–mesoporous materials. **Chemical Society Reviews** v. 45, n. 12, p. 3439–3467, 2016.
- SCHOEDEL, A.; Jaquier, M.; Boyette, W.; Wojtas, L.; Eddaoudi, M.; Zaworotko, M J.. 4,6-Connected fsb Topology Networks Obtained Through Two-Step Crystal Engineering of Decorated Trigonal Prismatic Nodes. **Crystal Growth and Design** v. 14, n. 5, p. 2115–2117, 2014.
- SCHULTZ, J L; Wilks, E S. Nomenclature of Polymers. **Encyclopedia Of Polymer Science and Technology**. [S.l: s.n.], p. 76, 2005.
- SEREZHKIN, V N; Mikhailov, Y N; Buslaev, Y A. The method of intersecting spheres for determination of coordination numbers of atoms in crystal structures. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii** v. 42, n. 12, p. 2036–2077, 1997.
- SEREZHKIN, V. N.; Savchenkov, A. V. Application of the Method of Molecular Voronoi–Dirichlet Polyhedra for Analysis of Noncovalent Interactions in Crystal Structures of Flufenamic Acid—The Current Record-Holder of the Number of Structurally Studied Polymorphs. **Crystal Growth & Design** v. 15, n. 6, p. 2878–2882, 2015.
- SETH, Saona; MATZGER, Adam J. Metal-Organic Frameworks: Examples, Counterexamples, and an Actionable Definition. **Crystal Growth and Design**. [S.l: s.n.], 2017
- SHELDRICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallographica. Section C, Structural Chemistry** v. 71, n. Pt 1, p. 3–8, 2015.
- SHELDRICK, GM. SHELX-97: Programs for crystal structure analysis. **Göttingen, Germany**, 1997.
- STEVENS, J. S.; Newton, L. K.; Jaye, C.; Muryn, C. A.; Fischer, D. A.; Schroeder, Sven L M et al. Proton Transfer, Hydrogen Bonding, and Disorder: Nitrogen Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure and X-ray Photoelectron Spectroscopy of Bipyridine–Acid Salts and Co-crystals. **Crystal Growth & Design** v. 15, n. 4, p. 1776–1783, 2015.

STOECK, U.; Krause, S.; Bon, V.; Senkovska, I.; Kaskel, S. A highly porous metal – organic framework, constructed from a cuboctahedral super-molecular building block , with exceptionally high methane uptake. **ChemComm** p. 10841–10843, 2012.

SUN, W. Y.; Fei, B. L.; Okamura, T. A.; Tang, W. X.; Ueyama, N. Construction and Characterization of Organic-Inorganic Hybridized Molecules with Infinite 2D Grid Network and 1D Zigzag Chain Structures. **European Journal of Inorganic Chemistry** v. 2001, n. 7, p. 1855–1861, 2001.

TANG, Jing; Yamauchi, Y. Carbon materials: MOF morphologies in control. **Nature Chemistry**. [S.l: s.n.], 2016

THOMAS, P; Trombe, J C. Synthesis and crystal structure of $[Tb_4(H_2O)_2](C_2O_4)_2(C_5H_6O_4)_4$. **Journal of Chemical Crystallography** v. 30, n. 10, p. 633–639, 2000.

TIAN, T.; Velazquez-Garcia, J.; Bennett, T. D.; Fairen-Jimenez, D. Mechanically and chemically robust ZIF-8 monoliths with high volumetric adsorption capacity. **Journal of Materials Chemistry A**, 2015.

TOTHADI, S.; Sanphui, P.; Desiraju, G. Obtaining Synthron Modularity in Ternary Cocrystals with Hydrogen Bonds and Halogen Bonds. **Crystal Growth & Design**. [S.l: s.n.], v.14, 2014.

TRANCHEMONTAGNE, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. **Tetrahedron** v. 64, n. 36, p. 8553–8557, 2008.

TRICKETT, C. A.; Osborn Popp, T. M.; Su, J.; Yan, C.; Weisberg, J.; Huq, A.; Urban, P.; Jiang, J.; Kalmutzki, M. J.; Liu, Q.; Baek, J.; Head-Gordon, M. P.; Somorjai, G. A.; Reimer, J. A.; Yaghi, O. M. Identification of the strong Brønsted acid site in a metal–organic framework solid acid catalyst. **Nature Chemistry** v. 11, n. 2, p. 170–176, 2019.

TRZESOWSKA-KRUSZYNSKA, A. Solid State Studies of Phthalazinylhydrazones and Triazolophthalazines The Role of the Nitro Group. **CrystEngComm**, 2015.

UNGER, J. Rouquerolt; D. Avnir; C. W. Fairbridge; D. H. Everett; J. H. Haynes; N. Pernicone; J. D. F. Ramsay; K. S. W. Sing And K. K.; Unger, J. Rouquerol; D. Avnir; C. W. Fairbridge; D. H. Everett; J. H. Haynes; N. Pernicone; J. D. F. Ramsay; K. S. W. Sing And K. K. Recommendations For The Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry** v. 66, p. 1739–1758, 1994.

VAN VU, D.; Miyamoto, M.; Nishiyama, N.; Egashira, Y.; Ueyama, K. Selective formation of para-xylene over H-ZSM-5 coated with polycrystalline silicalite crystals. **Journal of Catalysis** v. 243, n. 2, p. 389–394, 2006.

VOLOGZHANINA, A. V.; Korlyukov, A. A.; Antipin, M. Y. Special features of intermolecular bonding A...D (A = Si, Ge and D = nucleophile) in crystal structures. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science** v. 64, n. 4, p. 448–455, 2008.

WANG, S.; Niu, H.; Zeng, T.; Zhang, X.; Cao, D.; Cai, Y. Rapid determination of small molecule pollutants using metal-organic frameworks as adsorbent and matrix of MALDI-TOF-MS. **Microporous and Mesoporous Materials** v. 239, p. 390–395, 2017.

WANG, Z.; Cohen, S. M. Postsynthetic Modification Of Metal-Organic Frameworks. **Chem. Soc. Rev.** V. 38, N. 5, P. 1315–1329, 2009.

WELLS, A. F. **Structural inorganic chemistry**. 5th ed. ed. [S.l.]: Oxford [Oxfordshire] : Clarendon Press ; New York : Oxford University Press, v. 41, p. 208, 1985.

WEN, Y.; Sheng, T.; Sun, Z.; Xue, Z.; Wang, Y.; Wang, Y.; Hu, S.; Ma, X.; Wu, X. A combination of the “pillaring” strategy and chiral induction: an approach to prepare homochiral three-dimensional coordination polymers from achiral precursors. **Chemical Communications** v. 50, n. 61, p. 8320–8323, 2014.

WU, B.; Ge, L.; Yu, D.; Hou, L.; Li, Q.; Yang, Z.; Xu, T. Cationic metal-organic framework porous membranes with high hydroxide conductivity and alkaline resistance for fuel cells. **Journal of Materials Chemistry A**, 2016.

YAGHI, O. M.; LI, Hailian. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. **Journal of the American Chemical Society** v. 117, p. 10401–10402, 1995.

YAGHI, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature** v. 423, n. 6941, p. 705–714, 2003

YANG, S. J.; Kim, T.; Im, J. H.; Kim, Y.S.; Lee, K.; Jung, H.; Park, C. R. MOF-Derived Hierarchically Porous Carbon with Exceptional Porosity and Hydrogen Storage Capacity. **Chemistry of Materials** v. 24, n. 3, p. 464–470, 2012.

YANG, Y. Q.; Zhang, M. B.; Chen, M. S.; Chen, Z. M. Synthesis, Crystal Structure and Properties of a New Trinuclear Manganese(II) Complex $Mn_3(2,2'-bipy)_2(C_7H_5O_3)_6$. **Zeitschrift für Naturforschung B** v. 67, p. 209, 2012.

YAO, Z. Y.; Guo, J. H.; Wang, P.; Liu, Y.; Guo, F.; Sun, W. Y. Controlled synthesis of micro/nanoscale Mg-MOF-74 materials and their adsorption property. **Materials Letters** v. 223, p. 174–177, 2018.

YING, S. M. Syntheses, crystal structures and characterizations of six coordination polymers from reduced Schiff base ligands. **Inorganica Chimica Acta Supplement C**, v. 387, p. 366–372, 2012.

YONEYA, M.; Tsuzuki, S.; Aoyagi, M. Simulation of metal-organic framework self-assembly. **Phys. Chem. Chem. Phys.** v. 17, n. 14, p. 8649–8652, 2015.

YOON, H. C.; Rallapalli, P. B. S.; Han, S. S.; Beum, H. T.; Jung, T. S.; Cho, D. Woo Ko, M.; Kim, J. N. Micro- and mesoporous CuBTCs for CO₂/CH₄ separation. **Korean Journal of Chemical Engineering** v. 32, n. 12, p. 2501–2506, 2015.

ZHANG, M.; Bosch, M.; Zhou, H. C. Rational design of metal-organic frameworks with anticipated porosities and functionalities. **CrystEngComm** v. 16, n. 20, p. 4069–4083, 2014.

ZHANG, S.; Hua, Y.; Chen, Z.; Zhang, S.; Hai, H. Manganese trinuclear clusters based on schiff base: Synthesis, characterization, magnetic and electrochemiluminescence properties. **Inorganica Chimica Acta**, 2018.

ZHANG, X.; Huang, D.; Chen, C.; Liu, Q.; Liao, D.; Li, L. Synthesis, structural characterization and magnetic property of metal 2,5-pyridine dicarboxylate complex. **Inorganic Chemistry Communications** v. 8, p. 22–26, 2005.

ZHANG, Y. B.; Furukawa, H.; Ko, N.; Nie, W.; Park, H. J.; Okajima, S.; Cordova, K. E.; Deng, H.; Kim, J.; Yaghi, O. M. Introduction of functionality, selection of topology, and enhancement of gas adsorption in multivariate metal-organic framework-177. **Journal of the American Chemical Society**, 2015.

ZHAO, H.; Jia, D.; Meng, S.; Li, J.; Zhang, C. Metal-directed assembly of two one-dimensional coordination polymers: Structural, theoretical, fluorescent and non-linear optical studies. **Polyhedron** v. 106, p. 144–152, 2016.

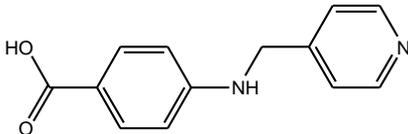
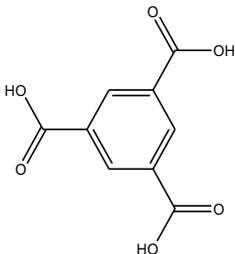
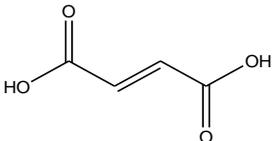
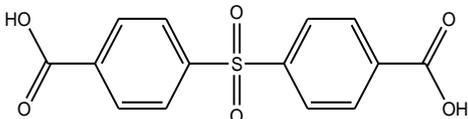
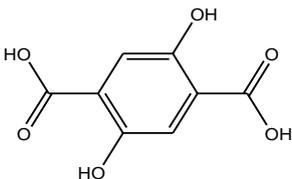
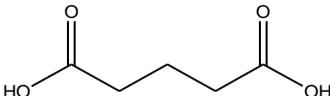
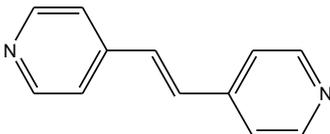
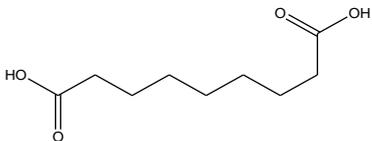
RESUMO PESSOAL

Leonã da Silva Flores

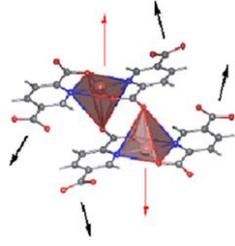
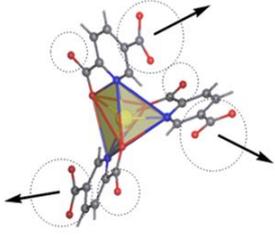
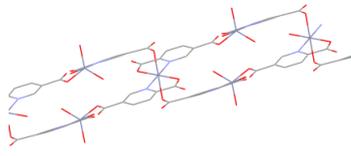
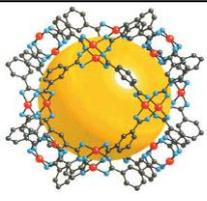
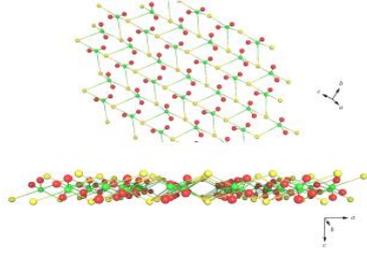
- Endereço para acessar este CV: <http://lattes.cnpq.br/0122656139651807>
- Última atualização do currículo em 09/09/2019

Sou graduado em Química (Licenciatura) pela Universidade Federal de Juiz de Fora e mestre em Química Inorgânica pela mesma Instituição. Sou doutor em Química na UFJF, apresentando experiência na área de Química, com ênfase em Química Inorgânica, onde atuo na síntese e caracterização de complexos e polímeros de coordenação. Meu trabalho é interdisciplinar, envolvendo a descrição estrutural de compostos de coordenação através de elementos de estudo da Cristalografia e Química Supramolecular até a Engenharia de Cristais e Química Reticular.

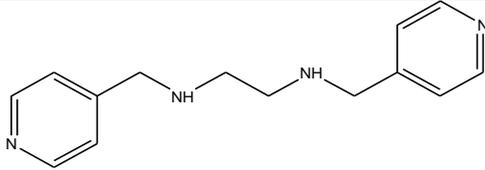
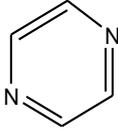
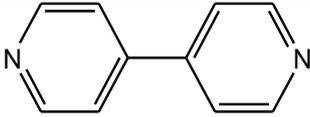
ANEXO I

Ligantes divergentes		
<i>Ligante</i>	<i>Fórmula estructural</i>	<i>Código</i>
ácido 4-[(4-piridinilmetil)amino]benzoico		A
ácido trimesico		B
Ácido fumárico		C
Ácido 4,4'-sulfonildibenzoico		D
ácido 3,6-dihidroxitereftálico		E
ácido glutárico		F
1,2-di(4-piridil)etileno		G
ácido azelaico		H

ANEXO II

Blocos de construção moleculares		
Ligante	Fórmula estrutural	Código
ácido 4-[(4-piridinilmetil)amino]benzoico		I
ácido trimesico		J
Ácido fumárico		K
Ácido 4,4'-sulfonildibenzoico		L
ácido 3,6-dihidroxitereftálico		M

ANEXO III

Ligantes usados como pilares		
Ligante	Fórmula estructural	Código
ácido glutárico		N
1,2-di(4-piridil)etileno		O
ácido azelaico		P