

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA**

Carlos Magno Dias da Silva Junior

**Síntese e Caracterização de Polímeros de Coordenação Envolvendo Metais da Primeira
Série de Transição e Ligantes N- e O- Doadores**

**Juiz de Fora
2021**

Carlos Magno Dias da Silva Junior

**Síntese e Caracterização de Polímeros de Coordenação Envolvendo Metais da Primeira
Série de Transição e Ligantes N- e O- Doadores**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Charlane Cimini Corrêa

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Clara Ramalho Freitas

Juiz de Fora

2021

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva Júnior, Carlos Magno Dias da.
Síntese e Caracterização de Polímeros de Coordenação Envolvendo Metais da Primeira Série de Transição e Ligantes N- e O- Doadores / Carlos Magno Dias da Silva Júnior. -- .
95 f.

Orientadora: Charlane Cimini Corrêa
Coorientadora: Maria Clara Ramalho Freitas
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, ICE/Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Química,

1. DRX. 2. Polímeros de Coordenação. 3. Ligantes Carboxílicos. 4. Ligantes Nitrogenados. I. Corrêa, Charlane Cimini, orient. II. Freitas, Maria Clara Ramalho, coorient. III. Título.

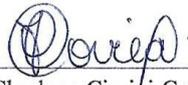
Carlos Magno Dias da Silva Junior

Síntese e Caracterização de Polímeros de Coordenação Envolvendo Metais da Primeira Série de Transição e Ligantes N- e O- Doadores

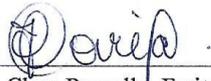
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em 26 de fevereiro de 2021.

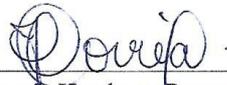
BANCA EXAMINADORA



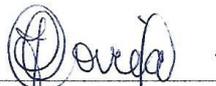
Prof. Dra. Charlane Cimini Corrêa - Orientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof. Dra. Maria Clara Ramalho Freitas - Coorientadora
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Leonardo Humberto Rezende dos Santos
Universidade Federal de Minas Gerais



Prof. Dr. Arquimedes Rafael Karam Hernandez
Universidade Federal de Juiz de Fora

AGRADECIMENTOS

Agradeço de maneira geral a todos que contribuíram na construção e na conclusão deste trabalho.

Desta forma, agradeço minha orientadora, professora doutora Charlane Cimini Corrêa, pelo voto de confiança em aceitar um total desconhecido, vindo de outra instituição de ensino, em seu laboratório e por me dar total liberdade dentro do mesmo e na forma de trabalho.

Agradeço também minha co-orientadora e amiga, professora doutora Maria Clara Ramalho Freitas, por todos os ensinamentos passados, acadêmicos e pessoais, e confiança ao longo de quatro anos trabalhando juntos.

Aos meus amigos e familiares por acreditarem em mim e pelo suporte emocional durante este período.

Agradeço a todos meus colegas e amigos de laboratório (GPQMAP) por terem me acolhido quando cheguei, nunca me senti tão bem e confortável em um laboratório. Gostaria de agradecer minha primeira aluna de iniciação científica: Julia Bruce e em especial minha segunda aluna, Talita Valverde, que se tornou uma grande parceira e confidente não só na pesquisa, mas também na vida, espero e torço muito para seu sucesso, pois você é brilhante! Também ao Leonã Flores por toda a ajuda e conselhos durante meu trabalho, com certeza você me engrandeceu quanto pesquisador. E também aos colegas e amigos dos laboratórios do NuPeq e agregados: Eduarda.

Aos colaboradores externos deste trabalho, professora Célia Machado Ronconi (UFF), pelas medidas de BET e ao Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) da UFF por nos permitir utilizar os equipamentos para análises.

Agradeço ao funcionalismo público, em especial aos professores, técnicos e funcionários contratados e terceirizados da UFJF, e aos órgãos de resistência e luta por ainda manterem a universidade pública, gratuita, acessível e de qualidade, mesmo com os ataques de políticas neoliberais e precarização da educação e pesquisa no Brasil.

Agradeço, por fim, à Universidade Federal de Juiz de Fora e aos órgãos de fomento CAPES, CNPQ e FAPEMIG.

“Viver é um rasgar-se e remendar-se.” (GUIMARÃES ROSA, 2009, p. 74-77)

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de quatro polímeros de coordenação, $[\text{Cu}_4(\text{fum})(\mu\text{-OH})_5]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{2,5n}$ (**CMD01**), $[\text{Cu}_2(\text{glu})_4(\text{HMT})_2]_n$ (**CMD02**), $[\text{Co}(\text{aze})_3(\text{HMT})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**CMD03**) e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-fum})(\text{fum})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}_n$ (**CMD04**) contendo ligantes dicarboxílicos classificados como ligantes O- doadores e dois deles contendo também ligantes N- doadores junto a centros metálicos de Cu^{2+} e Co^{3+} , na tentativa de obter redes de coordenação com ligantes mistos. Os ligantes O- doadores utilizados foram, ácido azelaico (AcAz), ácido fumárico (AcFu) e ácido glutárico (AcGl) e o N- doador utilizado foi a hexametilenotetramina (HMT). Todos os compostos obtidos são inéditos, sendo **CMD01** e **CMD04** contendo apenas ligantes carboxílicos e **CMD02** e **CMD03** O- e N- doadores. Dentre as técnicas disponíveis, nas quais alguns compostos foram caracterizados estão a análise elementar CHN, análise térmica (TG), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), difração de raios X por policristal (DRXP) e monocristal (DRXM). Os polímeros obtidos não possuem relação estrutural entre si, não sendo possível estabelecer uma relação comparativa entre eles. Os compostos **CMD01**, **CMD02** e **CMD03** se expandem tridimensionalmente através de seus ligantes dicarboxílicos e, no caso dos dois últimos, também com os nitrogenados. Já o **CMD04** é um polímero de coordenação 1D através de seus ligantes dicarboxílicos com arranjo supramolecular tridimensional regido pelas ligações de hidrogênio do tipo $\text{OH}\cdots\text{O}$. Outras ligações de hidrogênio convencionais e não-convencionais estão presentes nos demais compostos. Foi feita a análise topológica dos compostos, mas somente **CMD02** e **CMD03** obtiveram uma rede topológica simplificada, sendo elas do tipo *pcu* e *sqc*, respectivamente. As demais ainda estão em estudo devido à complexidade de suas redes.

Palavras-chave: DRX. Polímeros de Coordenação. Ligantes Carboxílicos. Ligantes Nitrogenados.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of four coordination polymers identified by the codes **CMD01**, **CMD02**, **CMD03** and **CMD04**. All compounds containing dicarboxylic ligands classified as O- donor and two of them containing also, N- donor ligands along the Cu^{2+} and Co^{2+} metallic centers in order to obtain coordination nets with mixed ligands. The O- donors ligands used were azelaic acid (AcAz), fumaric acid (AcFu) and glutaric acid (AcGl) and the N-donor ligand was hexamethylenetetramine (HMT). The novel compounds **CMD01** and **CMD04** have only dicarboxylic ligands and **CMD02** and **CMD03** mixed ligands. Among the available characterization techniques, in which some compounds were characterized, are CHN elemental analysis, thermal analysis (TG), infrared vibrational spectroscopy (IR), powder X-ray diffraction (PXRD) and single-crystal X-ray diffraction (SCXRD). The obtained polymers do not have a structural relation within each other, so it was not possible to compare them. The compounds **CMD01**, **CMD02** and **CMD03** expand three-dimensionally through the dicarboxylic ligands and, in the last two cases, nitrogenous ligands. On the other hand, **CMD04** is a 1D coordination polymer through its dicarboxylic ligands, possessing a 3D supramolecular arrangement extending through $\text{OH}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds. Classical and non-classical hydrogen bonds are present in all compounds. The topological analysis was performed for all compounds, but the simplified topological net was only available for **CMD02** and **CMD03**, with *pcu* and *sqc* types, respectively. More study needs to be done before determining the topological net for the others, mainly due to their more complex structures.

Keywords: XRD. Coordination Polimers. Carboxylic Ligands. Nitrogen Ligands.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Materiais porosos e não-porosos com formas, padrões e geometrias naturais e sintéticos.2
- Figura 2 – Estrutura de zeólitas, (a) blocos construtores tetraédricos; (b) sítios contendo cargas negativas e seus contra-íons e (c) estruturas de duas zeólitas diferentes constituídas a partir do mesmo bloco de construção secundário.3
- Figura 3 – (a) Polímero de coordenação 1D; (b) Rede de coordenação 1D e (c) Rede de coordenação 3D.5
- Figura 4 – Representação esquemática das unidades de construção envolvidas na síntese de uma rede metalorgânica tridimensional.5
- Figura 5 – Estrutura cristalina da MOF-5, formada pelas SBUs $Zn_4O(-COO)_6$ e ligantes espaçadores BDC. A esfera amarela indica o maior volume que pode ser ocupado no poro. Código de cores: Zn, azul; C, cinza; O, vermelho.6
- Figura 6 – Evolução do número de publicações de 1994 a dezembro de 2020 sobre “*metal organic frameworks*”.7
- Figura 7 – (acima) Representação esquemática das unidades de construção envolvidas na síntese de uma rede metalorgânica; (meio) das SBUs representativas e (abaixo) os ligantes orgânicos que as formam.8
- Figura 8 – Modos de coordenação de ligantes carboxilatos.8
- Figura 9 – Ligantes orgânicos selecionados para sínteses de novas MOFs contendo ligantes mistos, sendo eles O- doadores, a) Ácido Glutárico (AcGl), b) Ácido Adípico (AcAd), c) Ácido Azeláico (AcAz) e d) Ácido Fumárico (AcFu); e N- doadores, e) Hexametilenotetramina (HMT) e f) 1,3,6,8-Tetraazatriciclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecano (tatd).9
- Figura 10 – Exemplos de polímeros de coordenação contendo os ligantes AcFu, AcGl, AcAd e AcAz, (a) polímero de coordenação tridimensional $[Cu_2(\text{glutarato})_2(\text{bpp})]$; (b) MOF-801(Zr) contendo o ligante fumarato; (c) Al-MIL-53-ADP-lp contendo o ligante adipato e (d) BioMIL-5 contendo o ligante azelato.10
- Figura 11 – Modos de coordenação do ligante HMT.11
- Figura 12 – Polímeros de coordenação formados a partir do ligante HMT, (a) Polímero 1D constituído do ligante HMT (identificado como hmta) em ponte entre duas SBUs contendo átomos de Mn; (b) Polímero 2D $[HMT]_3[Cu_2(\mu-O_2C\text{Et})_4]_5$; (c) Polímero 3D $[Zn_2(C_3H_2O_4)_2(H_2O)_2(\mu_2-HMT)]_n$; Polímero 3D $[Ag_2(\mu_4-HMT)(\mu_4-ox)]_n$12

Figura 13 – Exemplos de estruturas de MOFs contendo ligantes mistos O-, N- e F- doadores com íon metálico de Zn ²⁺	13
Figura 14 – Mapa conceitual indicando a metodologia sintética e as diversas formas de combinações entre íon metálico e ligantes N- e O- doadores possíveis para a formação de diversos polímeros de coordenação.	19
Figura 15 – Representação esquemática dos métodos sintéticos empregados, em (a) Mistura Lenta e em (b) Difusão.	20
Figura 16 – Espectro na região do infravermelho, (a) CMD01; (b) AcFu; (c) Fumarato e (d) HMT.	25
Figura 17 – (a) Figura ORTEP da esfera de coordenação de átomos de Cu; (b) Estrutura cristalina do composto identificado por GOKCAL. Elipsóides com 60 % de probabilidade.	26
Figura 18 – Unidade Assimétrica do composto CMD01. Elipsóides desenhados com 50 % de probabilidade.	27
Figura 19 – (a) Esfera de coordenação do Cu1 no composto CMD01; (b) Representação expandida da camada hidroxometálica e indicação da posição dos átomos de cobre; (c) Representação poliédrica dos octaedros distorcidos, Códigos de simetria: ⁱ -x, 2-y, 1-z; ⁱⁱ -1+x, y, z; ⁱⁱⁱ 1+x, 1+y, 1+z; ^{iv} -x, 1-y, 1-z; ^v 1-x, 1-y, 1-z; ^{vi} 1-x, 2-y, 1-z; ^{vii} 1+x, y, z; ^{viii} 1-x, 1-y, 2-z. Elipsóides com 50 % de probabilidade.	30
Figura 20 – Ligações de Hidrogênio presentes no composto CMD01. Códigos de simetria: ⁱ 1-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱ 2-x, -y, 1-z; ⁱⁱⁱ -1+x, 1+y, -1+z.	31
Figura 21 – (a) Extensão da estrutura do CMD01 ao longo do eixo cristalográfico <i>c</i> e (b) ao longo do plano <i>ab</i>	32
Figura 22 – Difratoograma do composto CMD01. Em vermelho referente aos dados simulados e em preto ao experimental.	33
Figura 23 – Estudos preliminares de topologia do composto CMD01.	34
Figura 24 – Curva térmica TG (e sua derivada DTG) para o composto CMD02.	35
Figura 25 – Espectro na região do infravermelho, (a) CMD02; (b) AcGl; (c) Gl ²⁻ e (d) HMT.	37
Figura 26 – Unidade Assimétrica do composto CMD02. Elipsóides desenhados com 50 % de probabilidade. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da estrutura.	39

Figura 27 – (a) Esfera de coordenação do átomo Cu1; (b) Representação poliédrica da SBU roda de pá; (c) Representação bidimensional do polímero expandida segundo o plano <i>ac</i> . Elipsoides em <i>a</i> e <i>b</i> com 50 % de probabilidade. Códigos de simetria: ⁱ 3/2- <i>x</i> , 1/2+ <i>y</i> , 3/2- <i>z</i> ; ⁱⁱ 3/2- <i>x</i> , 1/2- <i>y</i> , 2- <i>z</i> ; ⁱⁱⁱ <i>x</i> , - <i>y</i> , 1/2+ <i>z</i>	39
Figura 28 – (a) Extensão da estrutura do CMD02 ao longo do plano cristalográfico <i>bc</i> ; (b) ao longo do plano <i>ab</i> e (c) ao longo da direção <i>abc</i>	41
Figura 29 – Ligação de Hidrogênio presente no composto CMD02. Códigos de simetria: ⁱ 1- <i>x</i> , -1+ <i>y</i> , 3/2- <i>z</i> ; ⁱⁱ + <i>x</i> , -1+ <i>y</i> , + <i>z</i> ; ⁱⁱⁱ 1- <i>x</i> , + <i>y</i> , 3/2- <i>z</i>	42
Figura 30 – Difrátograma do composto CMD02. Em vermelho referente aos dados simulados e em preto ao experimental.....	43
Figura 31 – Simplificação topológica do tipo <i>pcu</i> para o composto CMD02. Em (a) a rede se encontra mesclada com o polímero, mostrando a SBU representando os nós; (b) visão bi e tridimensional da rede simplificada.....	44
Figura 32 – Isotermas de N ₂ obtidas a 77K para o composto CMD02 (<i>esquerda</i>) primeiro experimento e (<i>direita</i>) segundo experimento.....	45
Figura 33 – Espectro na região do infravermelho, (a) CMD03; (b) AcAz; (c) Azelato e (d) HMT.....	46
Figura 34 – Unidade Assimétrica do composto CMD03. Elipsoides desenhados com 50 % de probabilidade. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da estrutura.....	48
Figura 35 – (a) Esfera de coordenação do átomo Co1; (b) Representação poliédrica do octaedro distorcido. Código de simetria: ⁱ 1- <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> . Elipsoides com 50 % de probabilidade.....	49
Figura 36 – (a) Extensão da estrutura do CMD03 ao longo do plano cristalográfico <i>ab</i> e (b) ao longo do plano <i>bc</i>	50
Figura 37 – Ligações de Hidrogênio presentes no composto CMD03. Códigos de simetria: ⁱ + <i>x</i> , - <i>y</i> , + <i>z</i> ; ⁱⁱ 1/2- <i>x</i> , 1/2- <i>y</i> , 1/2- <i>z</i> ; ⁱⁱⁱ 1- <i>x</i> , + <i>y</i> , + <i>z</i> ; ^{iv} -1/2+ <i>x</i> , 1/2- <i>y</i> , 1/2- <i>z</i>	51
Figura 38 – Simplificação topológica do tipo <i>sqc</i> para o composto CMD03. Em (a) visões bidimensionais da rede segundo os eixos representados; (b) visão tridimensional.....	52
Figura 39 – Unidade Assimétrica do composto CMD04. Elipsoides desenhados com 50 % de probabilidade.....	54

Figura 40 – (a) Esfera de coordenação do átomo Cu1; (b) Representação poliédrica da pirâmide de base quadrada levemente distorcida. Código de simetria: i 2-x, y, -z; ii 2-x, y, 1-z; iii x, y, -1+z; iv x, 1-y, z. Elipsóides com 50 % de probabilidade.....	56
Figura 41 – (a) Extensão da estrutura do CMD04 ao longo do plano cristalográfico a, b e c (b) ao longo da direção abc.....	57
Figura 42 – Ligações de Hidrogênio presentes no composto CMD04. Códigos de simetria: i 3/2-x, 1/2+y, 1-z; ii 3/2-x, 3/2-y, 1-z; iii 2-x, 1+y, 1-z.....	58
Quadro 1 – Variáveis utilizadas nas combinações sintéticas propostas, segundo a metodologia adotada e os principais resultados.....	60
Figura 43 – Espectro na região do infravermelho do ligante tatd.....	71
Figura 44 – Espectro de RMN de ^1H do ligante tatd (500 MHz. DMSO-d6).....	72
Figura 45 – Espectro de RMN de ^{13}C do ligante tatd (126 MHz. DMSO-d6).....	72
Figura 46 – Parâmetros estruturais definidores da geometria de centros polimetálicos com carboxilatos monodentados em ponte.....	80
Figura 47 – Representação esquemática de complexos de dicobre(II) contendo dois carboxilatos coordenados de forma monodentado em ponte.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados cristalográficos para o composto CMD01.	28
Tabela 2 – Ligações de hidrogênio presentes no composto CMD01.	31
Tabela 3 – Análise Elementar de C, H e N para o composto CMD02.	35
Tabela 4 – Dados cristalográficos para o composto CMD02.	38
Tabela 5 – Ligação de hidrogênio presente no composto CMD02.	42
Tabela 6 – Dados cristalográficos para o composto CMD03.	47
Tabela 7 – Ligações de hidrogênio presentes no composto CMD03.	51
Tabela 8 – Dados cristalográficos para o composto CMD04.	53
Tabela 9 – Ligações de hidrogênio presentes no composto CMD04.	58
Tabela A1 – Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para os ligantes AcFu, sal Fumarato, HMT e o composto CMD01, em cm^{-1}	73
Tabela A2 – Comprimentos de ligação envolvidos nos ambientes de coordenação dos Cu presentes no composto CMD01.	74
Tabela A3 – Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para os ligantes AcGl, e seu sal Glutarato, e HMT e o composto CMD02, em cm^{-1}	75
Tabela A4 – Comprimentos e ângulos de ligação envolvidos no ambiente de coordenação dos íons metálicos de Cu presentes no composto CMD02.	76
Tabela A5 – Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para os ligantes AcAz, e seu sal Azelato, e HMT e o composto CMD03, em cm^{-1}	77
Tabela A6 – Comprimentos e ângulos de ligação envolvidos no ambiente de coordenação do centro metálico de Co presente no composto CMD03.	78
Tabela A7 – Comprimentos e ângulos de ligação envolvidos no ambiente de coordenação do centro metálico de Co presente no composto CMD04.	78
Tabela S1 – Parâmetros estruturais para compostos e polímeros de coordenação de cobre com ligantes carboxilatos coordenados de forma monodentado em ponte.	81

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
AcAd	Ácido adípico
AcAz	Ácido azelaico
AcFu	Ácido fumárico
AcGl	Ácido glutárico
ATR	Acessório de refletância atenuada
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
DMF	Dimetilformamida
DRX / XRD	Difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
EtOH	Etanol
HMT	Hexametenotetramina
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IV / IR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
DRXM / SCXRD	Difração de raios X por monocristal
MeOH	Metanol
MOF	<i>Metal-organic framework</i> (redes metalorgânicas)
Nd ³⁺ /YAG	Ítrio e Alumínio dopado de Neodímio
PC	Polímero de coordenação
DRXP / PXRD	Difração de raios X por policristais
v	Estiramento
δ	Deformação
RC	Rede de coordenação
SBU	<i>Secondary building unit</i> (unidade secundária de construção)
tatd	Ligante 1,3,6,8-tetraazatriciclo[4.4.1.1 ^{3,8}]dodecano
TG	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	ZEÓLITAS	2
1.2	POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO.....	4
1.3	LIGANTES ORGÂNICOS	7
1.3.1	Ligantes Dicarboxílicos	7
1.3.2	Ligantes Nitrogenados	10
1.3.3	Ligantes Mistos	12
1.4	METAIS UTILIZADOS.....	14
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVOS GERAIS	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1	REAGENTES	16
3.2	MÉTODOS INSTRUMENTAIS.....	16
3.2.1	Espectroscopia Vibracional de absorção no Infravermelho (IV)	16
3.2.2	Análise elementar (C, H, N)	17
3.2.3	Análise térmica	17
3.2.4	Difração de raios X	17
3.2.5	Resolução e refinamento das estruturas	17
3.3	SÍNTESE DO LIGANTE TATD	17
3.4	SÍNTESE DOS POLÍMEROS.....	18
3.4.1	Síntese do composto CMD01	20
3.4.2	Síntese do composto CMD02	21
3.4.3	Síntese do composto CMD03	21
3.4.4	Síntese do composto CMD04	21
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1	COMPOSTO CMD01	23
4.1.1	Análises Espectroscópicas	23
4.1.2	Difração de raios X	25
<i>4.1.2.1</i>	<i>Difração de raios X – Policristal</i>	<i>33</i>
4.1.3	Análise Topológica	33
4.2	COMPOSTO CMD02	34

4.2.1	Análise Elementar de C, H e N.....	34
4.2.2	Análise Térmica	35
4.2.3	Análises Espectroscópicas	36
4.2.4	Difração de raios X	37
4.2.4.1	<i>Difração de raios X – Policristal.....</i>	<i>42</i>
4.2.5	Análise Topológica.....	43
4.2.6	Análise de adsorção BET	44
4.3	COMPOSTO CMD03	45
4.3.1	Análises Espectroscópicas	45
4.3.2	Difração de raios X	47
4.3.3	Topologia	51
4.4	COMPOSTO CMD04	52
4.4.1	Difração de raios X	53
4.5	OUTROS RESULTADOS	59
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	62
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
	ANEXO I – Espectros de IV e RMN de ¹ H e ¹³ C para o ligante tatd	71
	ANEXO II – Tabelas mencionadas no decorrer do texto	73
	ANEXO III – Força do modo de coordenação monodentado em ponte	79

1 INTRODUÇÃO

Vivemos em um mundo repleto de geometrias, padrões, simetrias e outras formas organizadas que estão presentes em diferentes materiais. Dentre eles estão os materiais porosos, que são materiais dotados de cavidades, canais ou interstícios, cujas profundidades sejam maiores do que suas larguras (SANTOS; VIANA; MEDEIROS, 2016), e que diferem entre si em razão de tamanho, geometria, conectividade entre os poros e se há contato com o ambiente externo (ROUQUEROL et al., 1994). Estes materiais estão presentes frequentemente na natureza em matérias orgânicas e inorgânicas, como rochas, ossos, tecidos, frutos e outros, mostrando sua versatilidade em muitas aplicações, **Figura 1**. Isso mostra a abrangência dos materiais porosos, que, segundo definições da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), podem ser classificados de acordo com o tamanho do poro, sendo eles microporosos quando apresentam poros menores do que 2 nm; mesoporosos quando estes possuem largura entre 2 a 50 nm e macroporosos quando a largura dos poros excede 50 nm (ROUQUEROL et al., 1994).

Dado isso, os materiais porosos logo foram introduzidos ao cotidiano dos seres humanos, como tijolo, concreto, cerâmicas e produtos sintéticos (VAN DER VOORT; LEUS; DE CANCK, 2019). Não obstante essas aplicações descritas acima, a introdução de porosidade vem atraindo o interesse dos cientistas devido à grande área superficial interna desses materiais, atraente a diversas aplicações tecnológicas. Um dos primeiros materiais porosos a ser pesquisado em aplicações tecnológicas foram as zeólitas, aluminosilicatos encontrados abundantemente na natureza (MOSHOESHOE; NADIYE-TABBIRUKA; OBUSENG, 2017).

Figura 1 – Materiais porosos e não-porosos com formas, padrões e geometrias naturais e sintéticos.



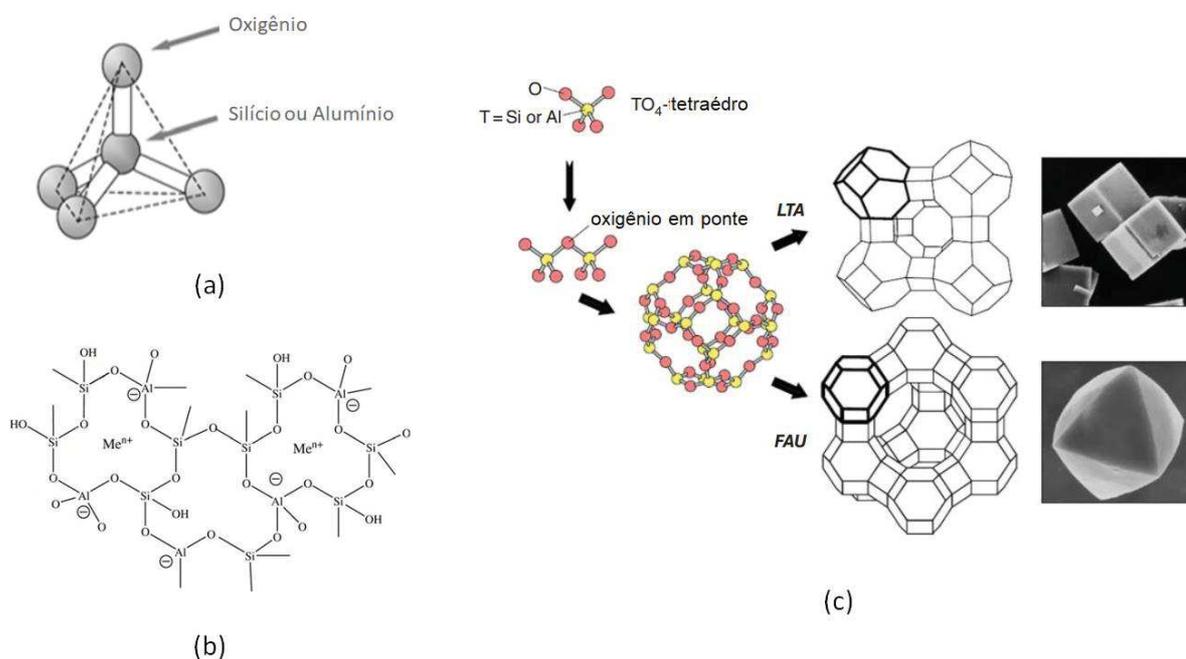
FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

1.1 ZEÓLITAS

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com estrutura tridimensional que formam poros de dimensões moleculares, em geral micro e mesoporosos. Esses aluminossilicatos, também chamados de peneiras moleculares, são constituídos por unidades tetraédricas de Si^{4+} e Al^{3+} ligados a quatro átomos de oxigênio, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$, chamados de blocos construtores tetraédricos, **Figura 2a**. Alguns íons de Si^{4+} são substituídos por íons Al^{3+} , introduzindo uma carga negativa na rede, no entanto, segundo o princípio da eletroneutralidade dos sólidos, essas cargas são contrabalanceadas por íons H^+ , metais alcalinos e alcalinos terrosos (Na^+ , K^+ e Ca^{2+}) ligados por forças eletrostáticas, **Figura 2b**. Esses íons, e também moléculas neutras, são encontrados em cavidades formadas pelo arranjo tridimensional da estrutura (XU et al., 2007).

A história das zeólitas começa em 1756 com o mineralogista Cronstedt, ao descobrir a estilbita e perceber que o mineral perdia água rapidamente ao ser aquecido. Desde então diversas estruturas naturais e sintéticas foram descobertas, totalizando mais de 232 tipos de estruturas encontradas, com diversas representantes em cada uma delas, **Figura 2c** (Xu et al. 2007; VAN DER VOORT; LEUS; DE CANCK, 2019).

Figura 2 – Estrutura de zeólitas, (a) blocos construtores tetraédricos; (b) sítios contendo cargas negativas e seus contra-íons e (c) estruturas de duas zeólitas diferentes constituídas a partir do mesmo bloco de construção secundário.



FONTES: (a) e (b) Adaptadas de Shah *et al.*, 2016; (c) Adaptada de Van Der Voot *et al.*, 2019.

Zeólitas naturais possuem grande aplicação na agricultura, devido a propriedade de troca-iônica que permite enriquecimento do solo, e também na construção civil (VAN DER VOORT; LEUS; DE CANCK, 2019). No entanto as zeólitas sintéticas são as mais comercializadas, possuindo diversas aplicações como troca-iônica; amolecimento de água; catálise, principalmente no processo de craqueamento com fluido catalítico – FCC, do inglês *Fluid Catalytic Cracking*, com a zeólita USY; além disso, produção de biomassa; purificação e separação de gases; catálise heterogênea (VAN DER VOORT; LEUS; DE CANCK, 2019); transporte de massa, principalmente fármacos (ZHU; NIU; LI *et al.*, 2017); entre outros.

Mesmo com alta diversidade e possibilidades sintéticas das zeólitas e similares, viu-se a necessidade do desenvolvimento de uma classe de materiais que fossem facilmente moduláveis, como é o caso dos polímeros de coordenação e, com eles, as redes metalorgânicas, popularmente chamadas de MOFs (do inglês *Metal-organic Frameworks*). Diferente das zeólitas, que é uma classe de material consolidada ao longo de anos, os polímeros de coordenação (PCs) começaram a se desenvolver recentemente e ainda se encontram na etapa de construção de banco de dados de estruturas. Assim, a engenharia de PCs ainda caminha em

direção à síntese racional a fim de prever a estrutura desejada com poros de dimensões pré-definidas (ALLENDORF; STAVILA, 2015; BABU et al., 2018; SEOANE et al., 2016).

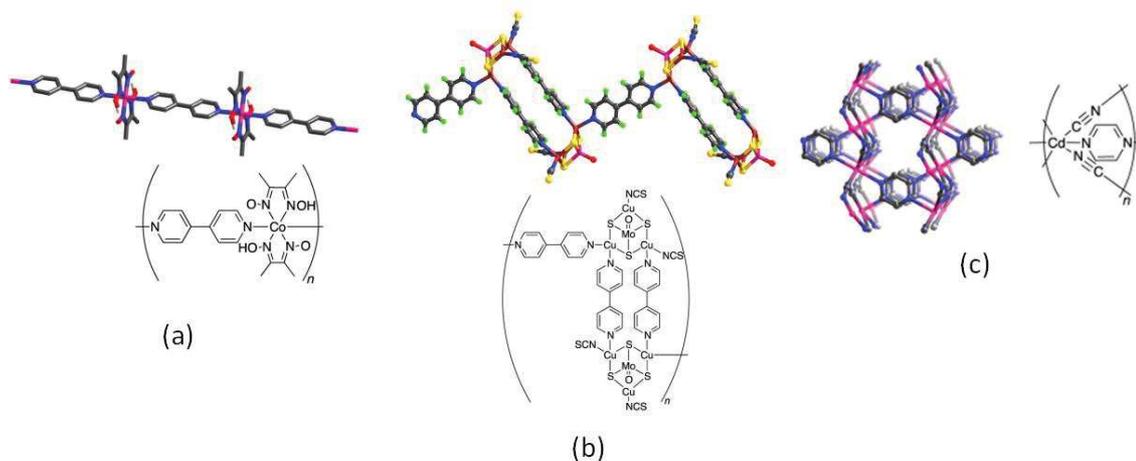
Algumas propriedades como elevada cristalinidade, grande área superficial e alta estabilidade, além de aplicações promissoras em armazenamento e separação de gases, catálise heterogênea, sensores químicos, aplicações biomédicas e condução de prótons (LEE et al., 2009; LI; KUPPLER; ZHOU, 2009; MA; ABNEY; LIN, 2009; SUMIDA et al., 2012; YUAN et al., 2018), deram destaque a esses materiais (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2018).

1.2 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Segundo as recomendações da IUPAC (BATTEN et al., 2013), os polímeros de coordenação são definidos como compostos de coordenação com entidades de coordenação que se repetem e se estendem em uma (1D), duas (2D) ou três dimensões (3D). Em outras palavras são estruturas poliméricas, em sua maioria metalorgânicas contendo um ou mais ligantes orgânicos coordenados ao centro metálico, como mostrado na **Figura 3a**.

As redes de coordenação (RC) são uma classe dos polímeros de coordenação que se estendem através de suas repetidas entidades de coordenação em uma, duas ou três dimensões (BATTEN et al., 2013). Uma RC-1D é formada entre duas ou mais cadeias, *loops* ou *spiro-links* individuais que se interconectam (*cross-links*), como mostrado na **Figura 3b**, na qual duas cadeias são conectadas pelo *loop* formado; ou por um composto de coordenação que se estende através de repetidas entidades de coordenação em duas ou três dimensões, como o exemplo de uma RC-3D na **Figura 3c**.

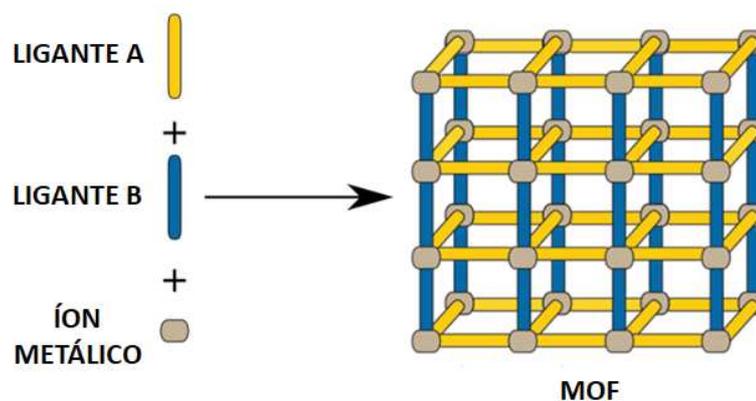
Figura 3 – (a) Polímero de coordenação 1D; (b) Rede de coordenação 1D e (c) Rede de coordenação 3D.



FONTE: Batten *et al.*, 2013.

Já as MOFs podem ser entendidas como uma subclasse das redes de coordenação, ou seja, são estruturas formadas por íons metálicos (nós), ou clusters metálicos (que podem formar unidades inorgânicas, chamadas SBUs, do inglês *Secondary building units*) estendidos através de ligantes orgânicos (espaçadores) coordenados por ligações covalentes. Ainda no contexto de uma MOF, esses polímeros de coordenação devem conter estruturas abertas com cavidades em potencial, acessados após um processo de ativação (BATTEN *et al.*, 2013). Um esquema geral de uma MOF pode ser visto na **Figura 4**.

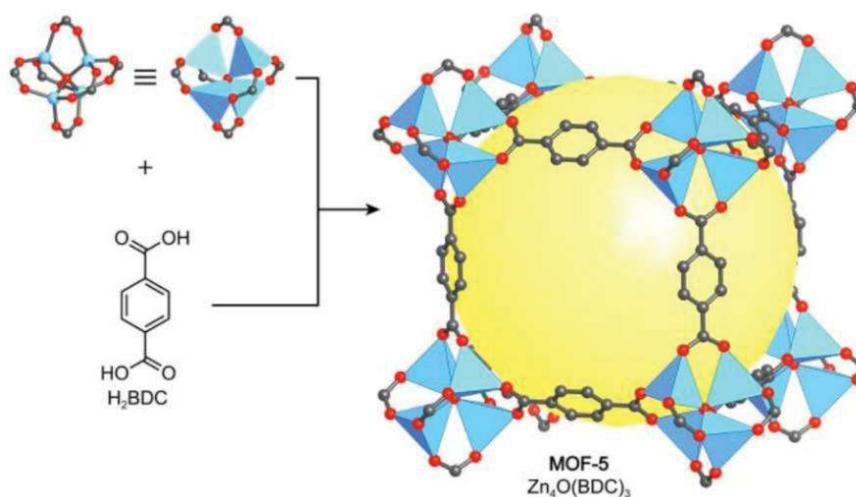
Figura 4 – Representação esquemática das unidades de construção envolvidas na síntese de uma rede metalorgânica tridimensional.



FONTE: Pullen; Clever, 2018. Modificada.

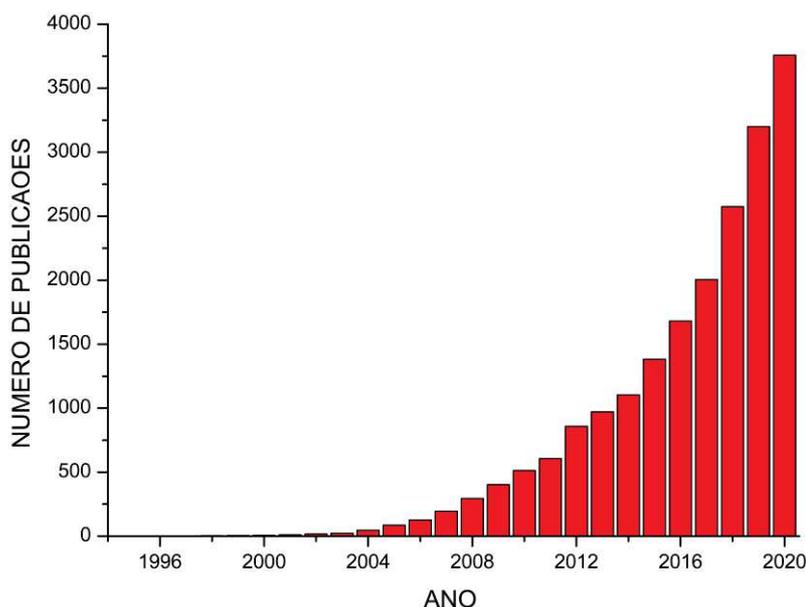
Por mais que o início da história dos polímeros de coordenação date de meados do século XX (BAILAR JR.; J. C., 1964; KINOSHITA; MATSUBARA; HIGUCHI, 1959), o grande avanço veio com a descoberta da MOF-5, em 1999, por Omar Yaghi e colaboradores (LI et al., 1999), Figura 5. Ela é formada pelo íon metálico Zn^{2+} e conectada pelo ligante tereftalato (1,4-benzenodicarboxílico-BDC); seu grande diferencial foi a porosidade permanente após dessolvatação da molécula presente nos poros. Assim, ao longo dos anos houve um crescimento exponencial de publicações no campo das MOFs, Figura 6. Isto se deve ao número quase infinito de possibilidades de construção usando diferentes metais e ligantes, criando estruturas com design e propriedades bem definidos. Uma das propriedades de grande interesse é o tamanho e natureza da cavidade formada, no qual moléculas podem ser introduzidas e transformadas de maneira que seria impossível por outros meios (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2018). Com essas possíveis modulações e funcionalizações, MOFs com propriedades magnéticas (YE et al., 2006; ZHANG et al., 2007), luminescentes e optoeletrônicas (LEE; JANG; SUH, 2005) já foram desenvolvidas.

Figura 5 – Estrutura cristalina da MOF-5, formada pelas SBUs $Zn_4O(-COO)_6$ e ligantes espaçadores BDC. A esfera amarela indica o maior volume que pode ser ocupado no poro. Código de cores: Zn, azul; C, cinza; O, vermelho.



FONTE: Yaghi; Kalmutzki; Diercks, 2018.

Figura 6 – Evolução do número de publicações de 1994 a dezembro de 2020 sobre “*metal organic frameworks*”.



FONTE: Sci-finder, retirado em 29 de dezembro de 2020.

1.3 LIGANTES ORGÂNICOS

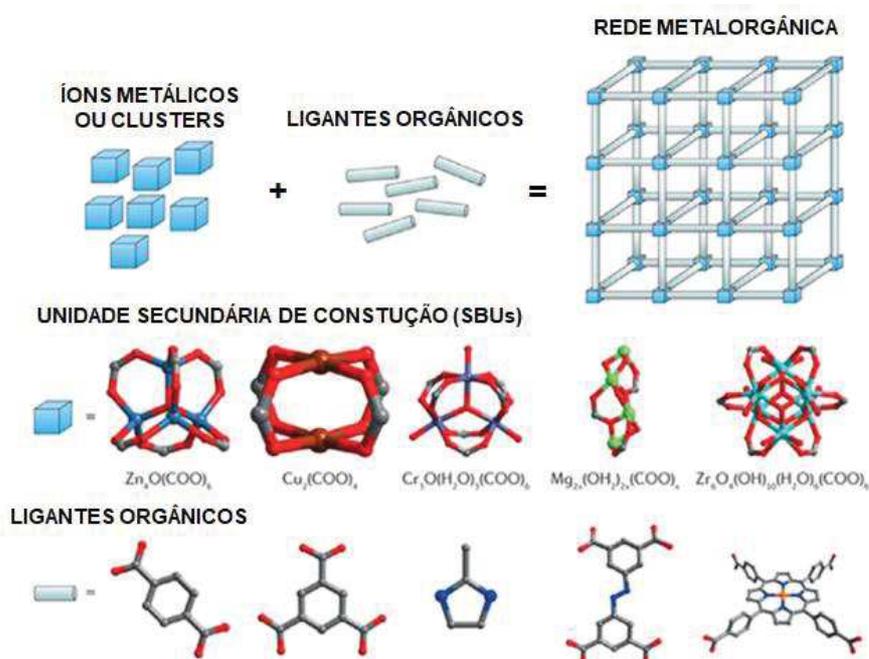
Cada parâmetro na síntese de uma MOF é importante, como por exemplo os ligantes orgânicos. Eles desempenham papel fundamental nas propriedades das MOFs e influenciam diretamente na flexibilidade, propriedades químicas e estabilidade da estrutura formada, além de serem determinantes para o tamanho da estrutura e volume final da cavidade (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2018). Os ligantes mais comumente empregados são fosfatos (REYNOLDS III et al., 2018), tetrazolatos (PETTINARI; GALLI; TABACARU, 2018), catecolatos (ZHANG et al., 2017), imidazolatos (HONG; ZHANG; ZHANG, 2019) e, o mais utilizado e que compreende o maior grupo de MOFs: carboxilatos (DECKER et al., 2020; JIN et al., 2015; LI et al., 1998; MA et al., 2010; MILLWARD; YAGHI, 2005).

1.3.1 Ligantes Dicarboxílicos

A extensa utilização dos carboxilatos advém de sua natureza quelante, que leva frequentemente à formação de SBUs (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2018), Figura 7. Além disso, os ligantes carboxilatos possuem diversos modos de coordenação, como observado

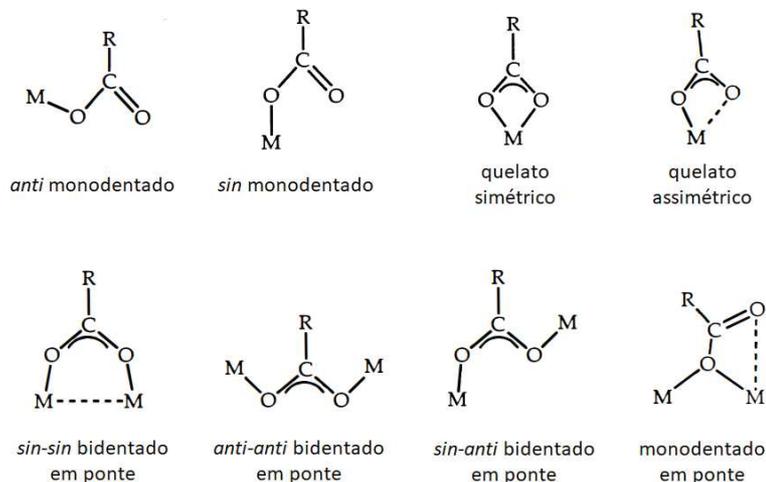
na Figura 8. Esses modos de coordenação contribuem para a neutralização das cargas positivas do nó metálico, maior rigidez e direcionamento estrutural e ligações metal-ligante mais fortes, resultando em estruturas com maior estabilidade térmica, mecânica e química. A maioria dos espaçadores utilizados possuem alta simetria e/ou são fragmentos rígidos de hidrocarbonetos insaturados (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2018).

Figura 7 – (acima) Representação esquemática das unidades de construção envolvidas na síntese de uma rede metalorgânica; (meio) das SBUs representativas e (abaixo) os ligantes orgânicos que as formam.



FONTE: Adaptada de Howarth; Liu; Li *et al.*, 2016.

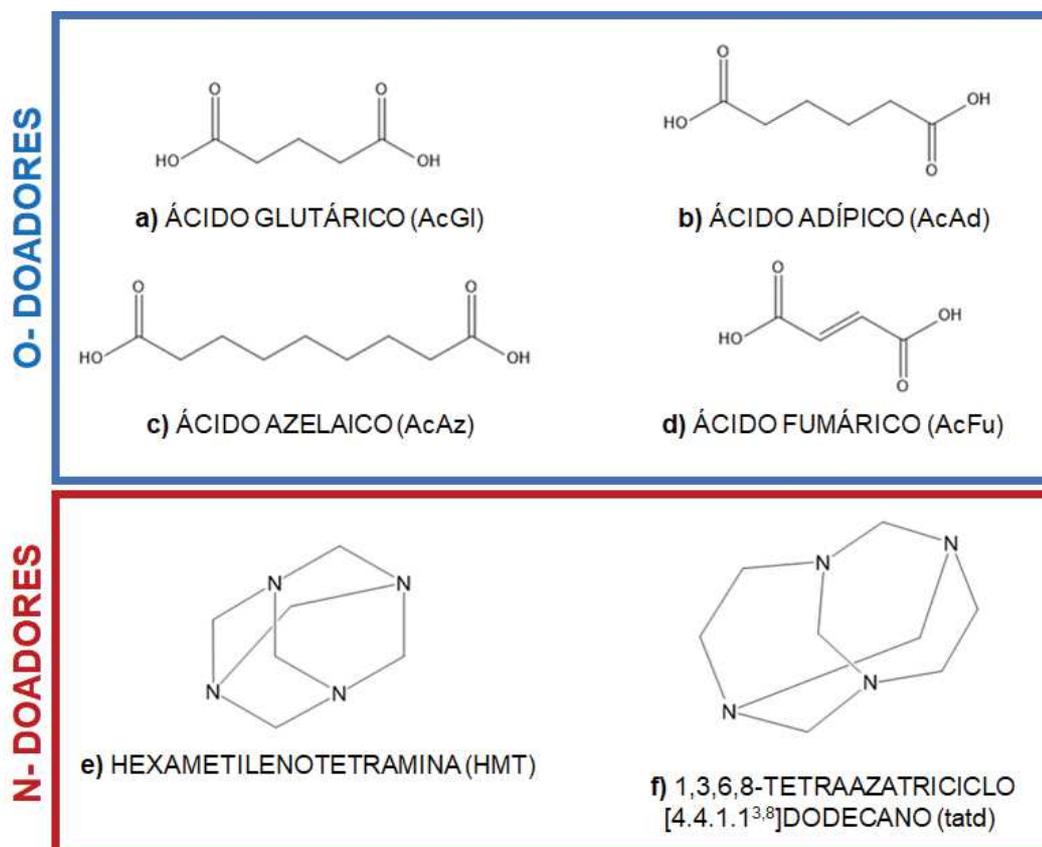
Figura 8 – Modos de coordenação de ligantes carboxilatos.



FONTE: Traduzido de Rardin; Tolman; Lippard, 1991.

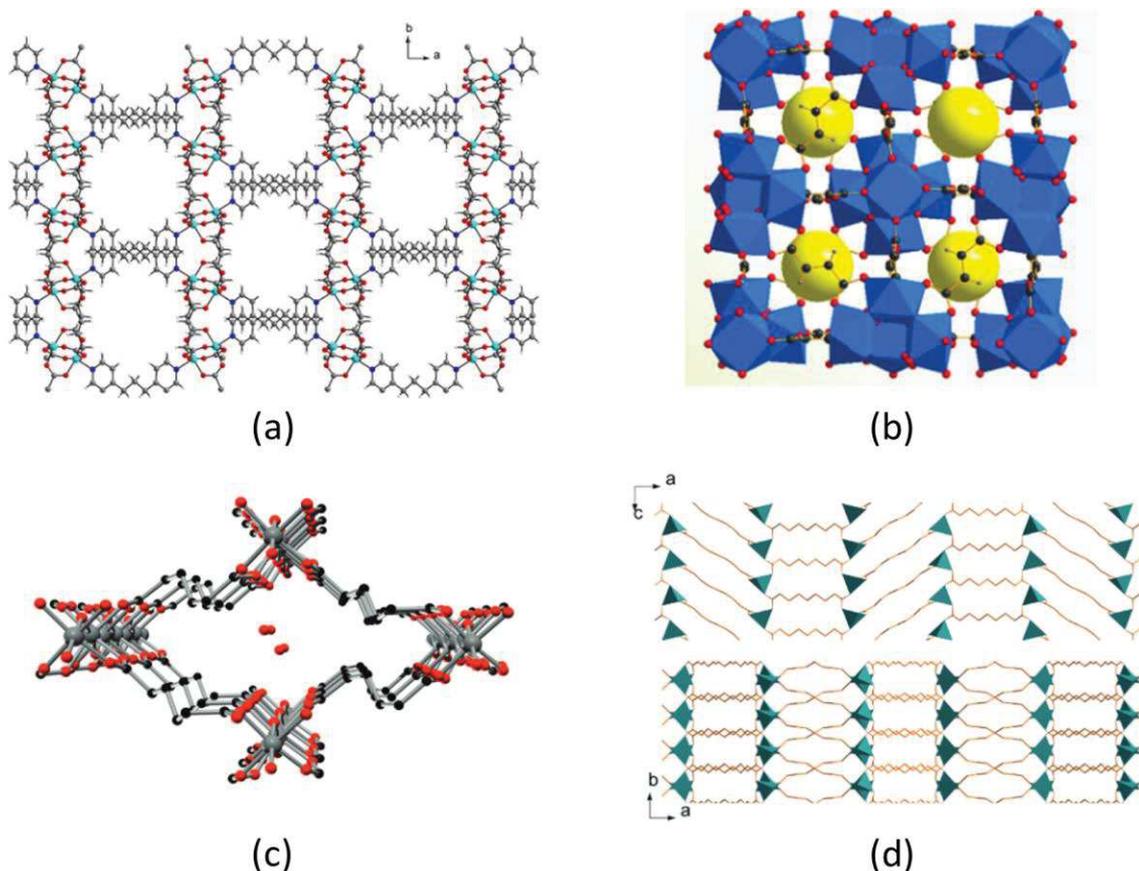
Constatações estas vistas nos ligantes dicarboxílicos escolhidos para as sínteses neste trabalho, Figura 9a-d, uma vez que contém resíduos de hidrocarbonetos com certa simetria, sendo o ácido fumárico o mais rígido de todos devido a cadeia pequena e apresentar uma insaturação. Esses ligantes selecionados já foram utilizados e estão descritos na literatura (JO et al., 2019; KE et al., 2018; REINSCH et al., 2016; TAMAMES-TABAR et al., 2014) e mostrados na Figura 10. É interessante ressaltar a diferença entre as flexibilidades apresentadas por eles, uma vez que, à medida que a cadeia carbônica saturada cresce, o ligante tende a ser mais flexível, influenciando nas propriedades dos polímeros formados, além de contribuírem de forma diferente para a estabilidade da estrutura.

Figura 9 – Ligantes orgânicos selecionados para sínteses de novas MOFs contendo ligantes mistos, sendo eles O- doadores, a) Ácido Glutárico (AcGl), b) Ácido Adípico (AcAd), c) Ácido Azelaico (AcAz) e d) Ácido Fumárico (AcFu); e N- doadores, e) Hexametilenotetramina (HMT) e f) 1,3,6,8-Tetraazatriciclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecano (tatd).



FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 10 – Exemplos de polímeros de coordenação contendo os ligantes AcFu, AcGl, AcAd e AcAz, (a) polímero de coordenação tridimensional [Cu₂(glutarato)₂(bpp)]; (b) MOF-801(Zr) contendo o ligante fumarato; (c) Al-MIL-53-ADP-1p contendo o ligante adipato e (d) BioMIL-5 contendo o ligante azelato.



FONTE: Adaptada de Jo *et al.*, 2019; Ke *et al.*, 2018; Reinsch *et al.*, 2016 e Tamames-Tabar *et al.*, 2014.

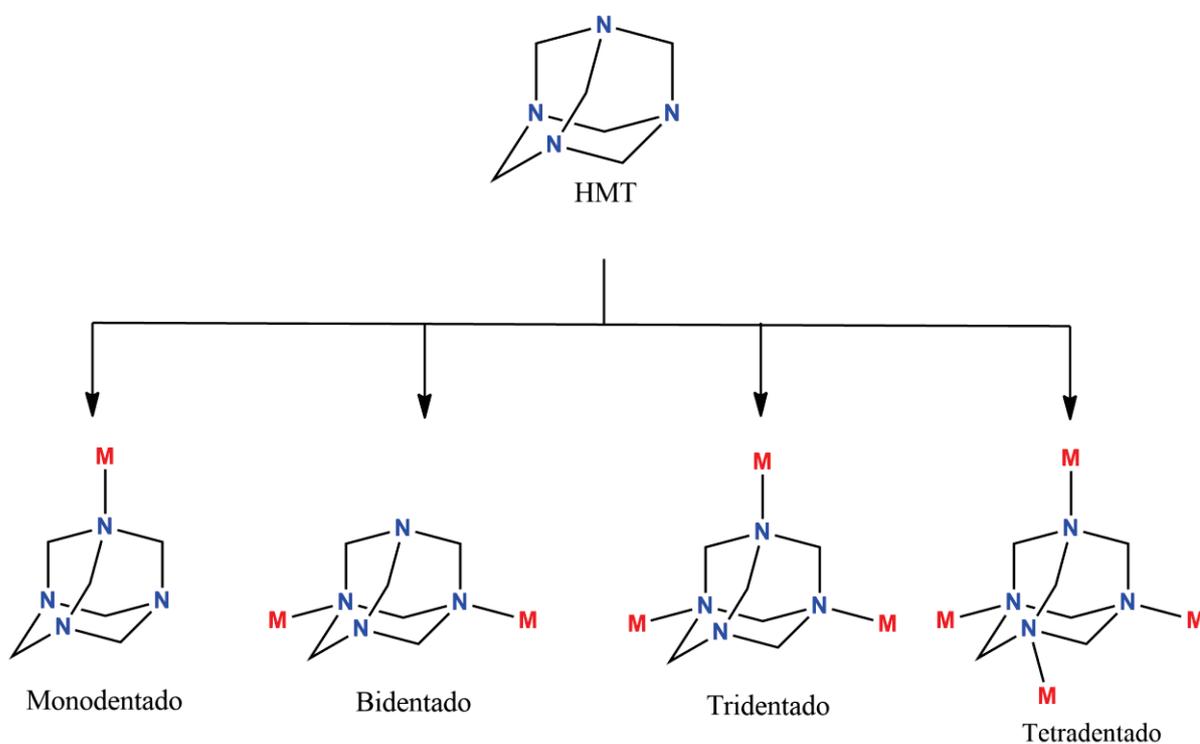
1.3.2 Ligantes Nitrogenados

Os ligantes N- doadores aparecem frequentemente em MOFs descritas na literatura (CHOI *et al.*, 2006; FURUKAWA *et al.*, 2007; TAN; BENNETT; CHEETHAM, 2010) e conferem propriedades semelhantes às dos carboxilatos, porém tendem a apresentar alto caráter hidrofóbico (DESAI *et al.*, 2019) e propriedades mecânicas distintas (COUDERT, 2017; ZHENG *et al.*, 2018). Diversos trabalhos trazem resultados de ligantes O- e N- doadores como unidades de construção úteis às MOFs e apontam o interesse em investir nesses materiais promissores (COOK; ZHENG; STANG, 2013; DESAI *et al.*, 2019; FAUSTINI *et al.*, 2018).

Contextualizando para o devido trabalho, dois ligantes N- doadores, neutros, foram escolhidos para serem aplicados na construção de novos polímeros de coordenação contendo

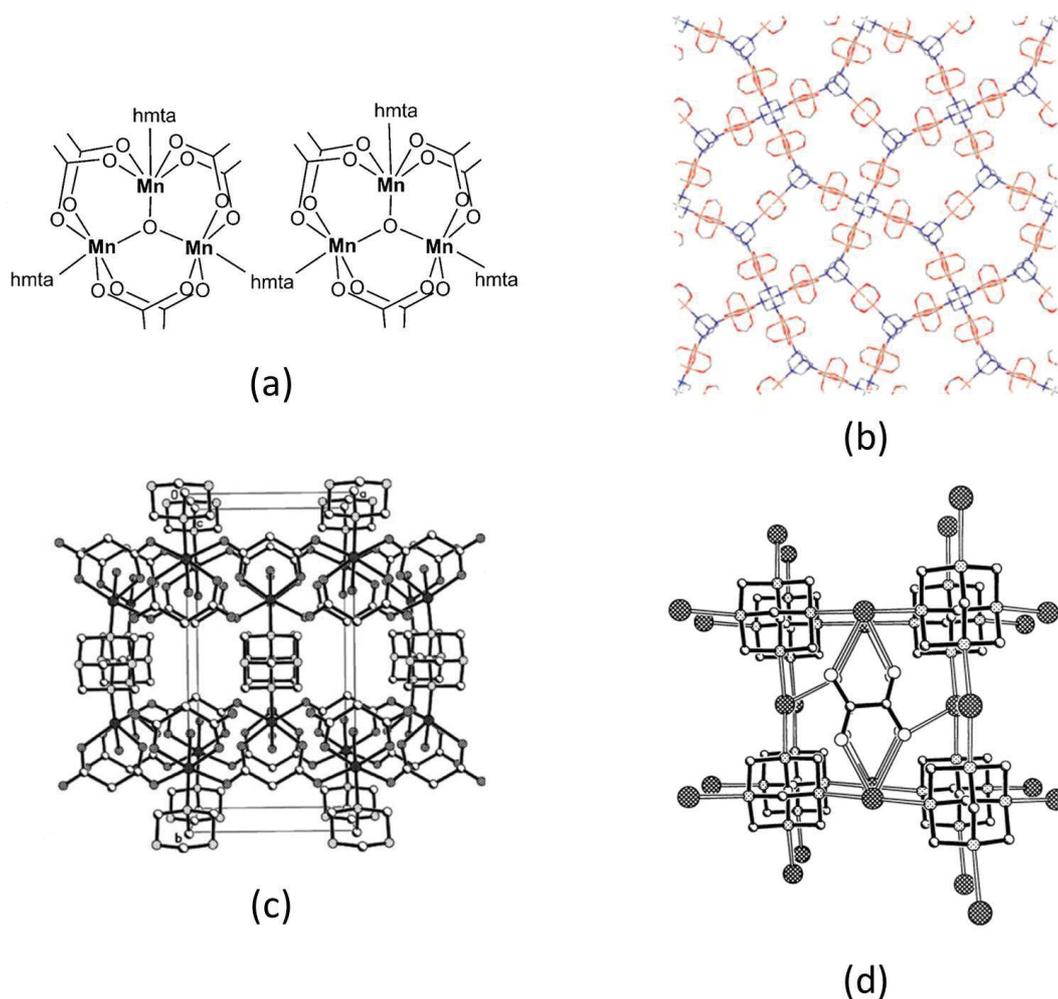
ligantes mistos. A escolha do ligante hexametilenotetramina (HMT), Figura 9e, já abundantemente descrito na literatura (KIRILLOV, 2011), se deve a sua interessante estrutura diamantóide que confere maior rigidez ao mesmo, além disso a presença de quatro átomos de nitrogênio que garante até quatro pontos de coordenação/extensão, **Figura 11**, podendo formar diferentes arquiteturas complexas, como já descritas no trabalho de Kirillov (KIRILLOV, 2011), **Figura 12**. O ligante 1,3,6,8-tetraazatriciclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecano (tatd), Figura 9f, apresenta estrutura similar ao HMT, no entanto a separação entre alguns átomos de nitrogênio é feita por uma cadeia carbônica maior, conferindo mais flexibilidade a ele. Além disso, é um ligante ainda inédito na literatura de polímeros de coordenação.

Figura 11 – Modos de coordenação do ligante HMT.



FONTE: Elaborado por Talita Valverde, IC do projeto, 2020.

Figura 12 – Polímeros de coordenação formados a partir do ligante HMT, (a) Polímero 1D constituído do ligante HMT (identificado como hmta) em ponte entre duas SBUs contendo átomos de Mn; (b) Polímero 2D $[\text{HMT}]_3[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_5$; (c) Polímero 3D $[\text{Zn}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-HMT})]_n$; Polímero 3D $[\text{Ag}_2(\mu_4\text{-HMT})(\mu_4\text{-ox})]_n$.

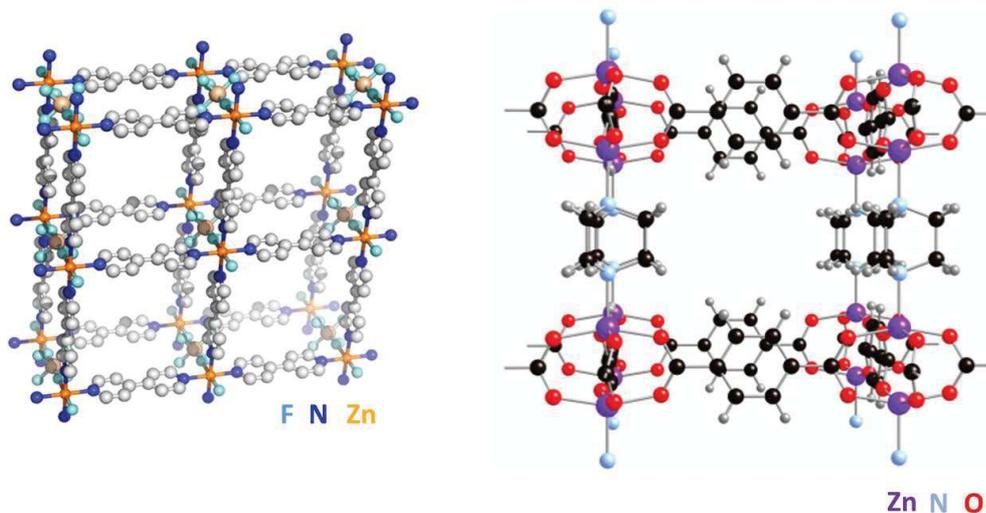


FONTE: Adaptadas de Baca *et al.*, 2008; Moulton *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2004 e Zheng *et al.*, 2003.

1.3.3 Ligantes Mistos

A fim de diversificar as propriedades das MOFs, aumentando sua complexidade e funções, varia-se a natureza dos ligantes empregados. Estudos envolvendo ligantes-mistos mostram uma rota promissora, na qual a combinação de ligantes com diferentes átomos doadores resultam em propriedades únicas, que não são obtidas pela soma dos ligantes independentes (QIN *et al.*, 2017), como pode ser observado na **Figura 13**, na qual duas MOFs tridimensionais contendo ligantes mistos são mostradas, enquanto o ligante carboxilato expande a rede em 2D, o ligante F- ou N- doador pilariza a rede.

Figura 13 – Exemplos de estruturas de MOFs contendo ligantes mistos O-, N- e F- doadores com íon metálico de Zn^{2+} .



FONTE: Adaptadas de Cook, 2013 e Burrows, 2011.

Dentre os ligantes-mistos, estão os já citados O- doadores, que compreendem, por exemplo, os carboxilatos; N- doadores, como azolatos, S- doadores, como os sulfonatos, P- doadores, como fosfonatos, entre outros. Quando dois ou mais ligantes orgânicos com diferentes tamanhos, formas e modos de coordenação são usados, é necessária uma cooperação sinérgica entre esses ligantes e o nó metálico a fim de obter MOFs multifuncionais com topologia desenhável, porosidade ajustável, funcionalidade sintonizável e ambientes com superfícies variadas em um único material (KOH; WONG-FOY; MATZGER, 2008, 2009, 2010; QIN et al., 2017). Estas MOFs podem ser preparadas de forma direta nas sínteses ou através de processos de modificação pós-síntese.

O importante na síntese de MOFs contendo ligantes mistos é que os diferentes ligantes empregados devem apresentar papéis estruturais similares na construção do polímero, assim é possível variar a proporção desses ligantes na MOF, permitindo potencial controle do tamanho dos poros e composição estrutural, e, portanto, ajustar suas propriedades (BURROWS, 2011). Como pode ser visto, não é uma tarefa trivial e a complexidade por trás dos processos de automontagem desses materiais levam a um alto nível de incerteza da estrutura formada ao final da síntese. Os trabalhos já citados de QIN *et al.* e BURROWS oferecem um panorama mais abrangente das metodologias sintéticas e modificações pós-sintéticas em diversas MOFs, e como essas diferenças estruturais, oriundas da variação dos ligantes afetam as propriedades e aplicações dessas MOFs.

Visando a obtenção de novos produtos com propriedades interessantes para possíveis aplicações tecnológicas, como separação de gases e catálise heterogênea, MOFs construídas a partir de ligantes-mistos têm recebido grande atenção (YU *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020). A investigação com relação à estrutura e as propriedades decorrentes da natureza e flexibilidade dos ligantes envolvidos é determinante para futuras aplicações.

1.4 METAIS UTILIZADOS

Os metais escolhidos da primeira série de transição para este trabalho foram Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , provenientes de diversos sais metálicos (cloreto, sulfato, acetato e nitrato). Além disso também foi utilizado o metal Ag^+ com contra-íon nitrato. Um dos motivos da escolha dos metais da primeira série de transição foi estabelecer uma série (iso-estrutural ou não) com um dos ligantes a fim de comparação do efeito do metal nas estruturas formadas. Na literatura é possível encontrar polímeros de coordenação de diversas dimensionalidades com o HMT, $[Mn_3(\mu_3-O)(\mu_2-ibut)_6(\mu_2-HMT)(HMT)]_n.nEtOH$ (1D) (BACA *et al.*, 2008), $[Co_2(\mu_3-mal)_2(\mu_2-HMT)(H_2O)_2]_n$ (3D) (KONAR *et al.*, 2003), $[Cu_2(\mu_2-prop)_4(\mu_4-HMT)(\mu_3-HMT)_2]_n$ (2D) (MOULTON; LU; ZAWOROTKO, 2001) e $[Zn_2(\mu_3-mal)_2(\mu_2-HMT)(H_2O)_2]_n$ (3D) (LIU *et al.* 2004; ZHENG, YING, 2005), nos quais algumas estruturas se encontram na **Figura 12**. Já o Ag^+ foi escolhido particularmente para o ligante *tatd*, seu uso com o ligante HMT já contém mais de 250 estruturas reportadas na literatura, e está bem descrito nos trabalhos de revisão de Chen *et al.* (ZHENG; TONG; CHEN, 2003), Zubieta *et al.* (HAGRMAN; ZUBIETA, 1999) e Carlucci *et al.* (CARLUCCI *et al.*, 2000).

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram separados em objetivos gerais e específicos.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e caracterizar polímeros de coordenação, sendo pelo menos um deles uma rede polimérica porosa, construídos a partir dos ligantes nitrogenados e dicarboxílicos junto aos íons metálicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar polímeros de coordenação, a partir dos ligantes nitrogenados hexametenotetramina (HMT) ou 1,3,6,8-tetraazatriciclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecano (tatd) e dos ligantes dicarboxílicos ácido glutárico (AcGl), ácido fumárico (AcFu), ácido azelaico (AcAz) e ácido adípico (AcAd), junto aos íons metálicos Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ag^+ ;
- b) Sintetizar o ligante 1,3,6,8-tetraazatriciclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecano (tatd);
- c) Caracterizar os produtos obtidos por técnicas espectroscópicas, estruturais e térmicas;
- d) Realizar o estudo topológico das redes formadas;
- e) Realizar testes catalíticos e de adsorção.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Entre os materiais utilizados estão os reagentes, solventes e métodos instrumentais e entre métodos as metodologias sintéticas empregadas para os compostos obtidos.

3.1 REAGENTES

Todos os reagentes químicos utilizados são de grau analítico sendo utilizados sem prévia purificação.

Os solventes utilizados foram álcool etílico (EtOH) 99 % (*Éxodo Científica*), dimetilformamida (DMF) 99 %, hidróxido de amônio 30 %, metanol (MeOH) 99 %, da *Sigma-Aldrich*.

Os reagentes utilizados foram ácido glutárico (C₅H₈O₄) 99 %, ácido azelaico (C₉H₁₆O₄) 98 %, ácido adípico (C₆H₁₀O₄) 99 %, ácido fumárico (C₄H₄O₄) 99 %, hexametenotetramina (C₆H₁₂N₄) 99 %, acetato de cobre (C₄H₆CuO₄.H₂O) 99 %, nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂.3H₂O) 99 %, acetato de cobalto (C₄H₆CoO₄.4H₂O) 98 %, todos da *Sigma-Aldrich*.

3.2 MÉTODOS INSTRUMENTAIS

Os compostos obtidos neste trabalho foram caracterizados utilizando diversas técnicas a fim de coletar a maior quantidade possível de informações sobre os mesmos. Todas as técnicas empregadas foram realizadas no Departamento de Química da UFJF.

3.2.1 Espectroscopia Vibracional de absorção na região do Infravermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram obtidos de 4000 a 400 cm⁻¹ utilizando os espectrômetros *ALPHA*, *Bruker* e *Hyperion 3000-VORTEX 70*, todos com pastilhas de KBr como suporte, além disso alguns espectros foram obtidos utilizando o acessório de ATR de diamante. Todas medidas foram feitas com resolução espectral de 4 cm⁻¹, e aproximadamente 128 varreduras.

3.2.2 Análise elementar (C, H, N)

As análises elementares do percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio (C, H, N) foram realizadas no equipamento *Thermo Scientific FLASH 2000 Organic Elemental Analyzer*.

3.2.3 Análise térmica

As análises térmicas (TG/DTA) foram realizadas com faixa de temperatura entre 25 a 600 °C; taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio (N₂). Os experimentos foram realizados em um calorímetro DSC-60, termogravimetria DTG-60, utilizando software modelo TA-60 WS da *Schimidzu*.

3.2.4 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X por monocristal foram realizadas em um difratômetro *Supernova Agilent*, com detector de área CCD ATLAS S2, contendo duas microfones de radiação X (Cu e Mo). Já os dados de difração por policristais foram obtidos no difratômetro *Bruker D8 Advance DaVinci* com geometria Bragg-Brentano θ - θ , tubo de cobre ($\lambda = 1,54056$ Å), filtro de Ni e detector linear *LynxEye*, 40 kV de potência e 40 mA de corrente.

3.2.5 Resolução e refinamento das estruturas

As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando programas de cristalografia como SHELX-2014 (SHELDRICK, 1997), um programa gratuito, que utiliza os métodos de Patterson (PATTERSON, 1934) e Diretos (LADD; PALMER, 2013) para resolução e dos mínimos quadrados para refinamento (COPPENS; ROW; LEUNG, 1979). As estruturas e seus fragmentos foram desenhados utilizando os programas Mercury (MACRAE et al., 2008), Ortep3 (FARRUGIA, 1997) e TOPOS 4.0 (BLATOV; SHEVCHENKO; PROSERPIO, 2014).

3.3 SÍNTESE DO LIGANTE TATD

A síntese do ligante tatd ocorreu por via de condensação do formaldeído com etilenodiamina na proporção de 1 equimolar de etilenodiamina (aproximadamente 15 mmols, 1 mL) para 2 equimolar de aldeído (aproximadamente 30 mmols, 0,9 g). O aldeído foi adicionado

em pequenas proporções à etilenodiamina, pois é uma reação exotérmica, sob agitação e em temperatura ambiente. Garantiu-se que a temperatura do meio reacional não ultrapassasse os 50 °C. A reação prosseguiu por 48 h. O produto foi então deixado para cristalização, no qual cristais de coloração branca, e em forma de agulha foram rapidamente formados. Os cristais foram lavados com álcool isopropílico e o produto foi recristalizado utilizando o mesmo álcool.

A caracterização foi realizada através de IV e Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e de ^{13}C (RMN), ANEXO I.

IV (cm^{-1}): 2900 ($\nu\text{C-H}$); 2855 ($\nu\text{C-H}_2$); 1453 ($\delta\text{C-H}_2$); 1380 ($\nu\text{C-H}_{2scissor}$); 1300, 1270 ($\nu\text{C-H}_{rock}$); 1142 ($\nu\text{C-H}_{2wag}$); 1055, 1000 ($\nu\text{C-N}$); 900 ($\delta\text{C-N}$); 643 ($\nu\text{H}_2\text{O}$).

RMN de ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 3,79 (s, 4H, H-1); 3,33 (s, H_2O); 3,10 (s, 4H, H-2).

RMN de ^{13}C (126 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 73,2 (s, 4C, CH_2); 58,1 (s, 4C, CH_2CH_2).

3.4 SÍNTESE DOS POLÍMEROS

Para a síntese dos polímeros de coordenação, duas metodologias foram empregadas majoritariamente neste trabalho: mistura lenta e difusão (QIU; ZHU, 2009). Essas metodologias foram adotadas preferencialmente visto que sistemas semelhantes, contendo ligantes mistos N- e O- doadores, foram descritos na literatura (COOK; ZHENG; STANG, 2013; DESAI et al., 2019; FAUSTINI et al., 2018) utilizando essas metodologias.

Com o intuito de sintetizar polímeros de coordenação contendo os ligantes propostos, diversas combinações entre ligantes e íons metálicos foram propostos. Aplicando as metodologias mistura lenta e difusão, foram calculadas aproximadamente 40 sínteses para cada uma, sem considerar outros fatores como a proporção. O mapa conceitual da **Figura 14** discrimina os elementos utilizados nas sínteses e exemplifica uma combinação sintética utilizando o íon Cu^{2+} , HMT e AcGl.

O método sintético de mistura lenta consiste na evaporação lenta do solvente que leva em consideração o crescimento de cristais em soluções saturadas como uma das principais condições convenientes para a formação de monocristais (QIU et al., 2009). Uma representação esquemática do método está presente na **Figura 15a**.

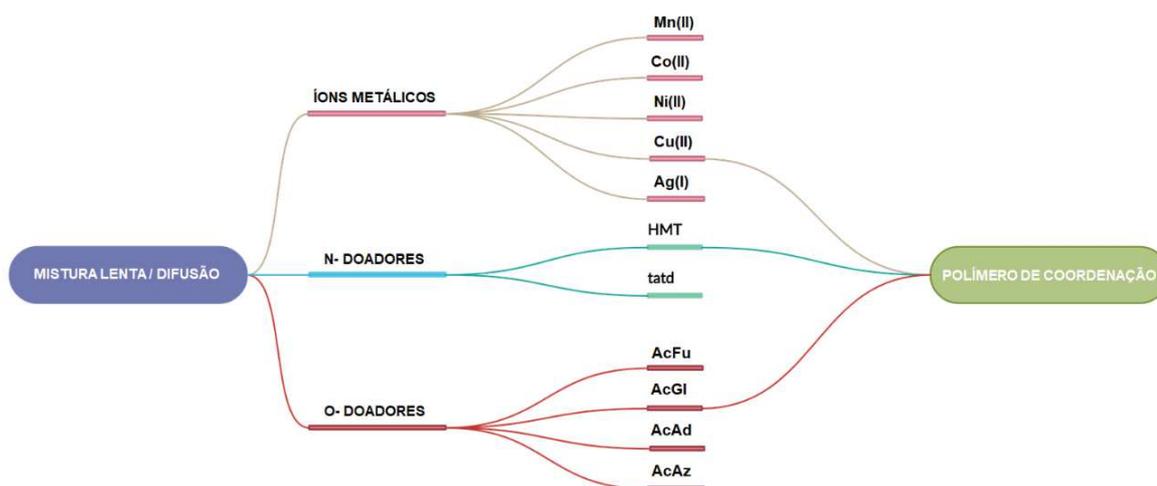
Já o método da difusão tem como princípio o contato entre duas espécies ser feito de forma lenta. Uma das abordagens é através de difusão em solventes líquidos no qual duas camadas com diferentes densidades são formadas: uma contendo o produto em um solvente e a outra contendo o solvente precipitante, separadas por uma camada de solvente. O solvente

precipitante lentamente difunde em uma camada separada e o crescimento do cristal ocorre na interface (QIU et al., 2009), **Figura 15b**.

Dessa forma, as sínteses foram realizadas com base nessa proposta combinatória, com isso 294 sínteses foram realizadas. As variáveis empregadas nesse grande número de sínteses levam em conta fatores além das combinações descritas acima, variação da proporção entre metal/ligantes, solventes, testes e metodologias sintéticas alternativas.

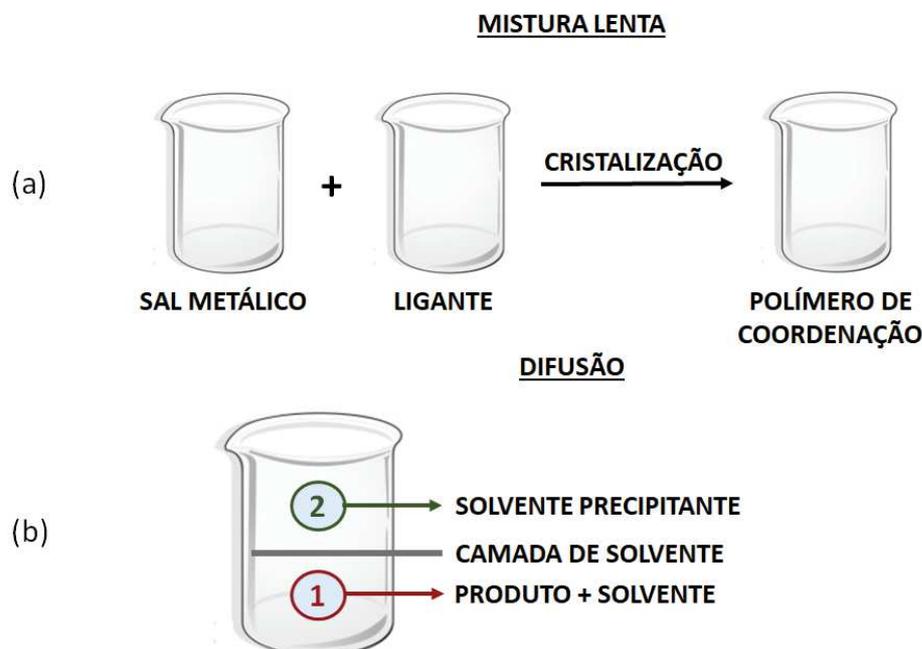
Além dos resultados mais promissores e inéditos, cujas sínteses serão descritas abaixo, monocristais de estruturas já descritas na literatura foram obtidos, identificados com o código CSD (*Cambridge Structural Database*) WIPQAN: polímero 1D de cobre expandido através do AcAd (SURESH; BHADBHADE; VENKATASUBRAMANIAN, 1999); BARPUF: polímero 2D de prata expandido através do HMT (MICHELET et al., 1981); AFUMCO01: polímero 2D de cobalto expandido através do AcFu e polímero supramolecular 3D (POROLLO et al., 1997); XAMCUK: polímero 2D de cobre expandido através do AcFu e polímero supramolecular 3D (LIU et al., 2005). Também foram obtidos uma série de produtos policristalinos e amorfos que ainda não foram completamente caracterizados.

Figura 14 – Mapa conceitual indicando a metodologia sintética e as diversas formas de combinações entre íon metálico e ligantes N- e O- doadores possíveis para a formação de diversos polímeros de coordenação.



FONTE: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 15 – Representação esquemática dos métodos sintéticos empregados, em (a) Mistura Lenta e em (b) Difusão.



FONTE: Elaborado pelo autor (2021).

3.4.1 Síntese do composto CMD01

O composto **CMD01** foi obtido pela combinação de 25 mg de ácido fumárico (0,20 mmol), 30 mg de hexametenotetramina (0,20 mmol) e 42 mg de acetato de cobre monohidratado (0,21 mmol), utilizando como solvente somente água deionizada (aproximadamente 15 mL). Os ligantes AcFu e HMT foram pesados e solubilizados em aproximadamente 5 mL de água deionizada, cada, sendo o AcFu levemente aquecido. Em seguida, foram misturados e adicionados lentamente a uma solução aquosa de 5 mL do acetato de cobre. A mistura foi levada ao ultrassom por 15 minutos aproximadamente. Após dois meses houve a formação de cristais de coloração azul em forma de agulha, com rendimento de 15 %, que foram filtrados e armazenados.

Com o tempo, os cristais apresentaram perda do brilho cristalino tornando a coloração azul-claro opaco. Além disso, a síntese não foi reproduzível.

3.4.2 Síntese do composto CMD02

De forma similar ao anterior, o composto **CMD02** foi obtido pela combinação de 29 mg de ácido glutárico (0,22 mmol), 30 mg de hexametenotetramina (0,20 mmol) e 52 mg de nitrato de cobre trihidratado (0,21 mmol), utilizando como solvente somente água deionizada (aproximadamente 15 mL). Os ligantes AcGl e HMT foram pesados e solubilizados em aproximadamente 5 mL de água deionizada. Em seguida, foram misturados e adicionados lentamente a uma solução aquosa de 5 mL de nitrato de cobre. Após um dia houve a formação de cristais de coloração verde em forma de agulha, com rendimento de 40 %, que foram filtrados e armazenados.

3.4.3 Síntese do composto CMD03

O composto **CMD03** foi obtido pela combinação de 28 mg de ácido azelaico (0,15 mmol), 14 mg de hexametenotetramina (0,10 mmol) e 38 mg de acetato de cobalto tetrahidratado (0,15 mmol), utilizando como solvente 1,5 mL de DMF e 0,5 mL de MeOH. O ligante AcAz e o sal metálico foram pesados e solubilizados em água deionizada (somente o necessário para solubilizar). Os dois foram misturados e foi adicionado aproximadamente 1,5 mL de DMF. Em seguida, com auxílio de um conta-gotas, foi depositado lentamente, na superfície dessa solução; 0,5 mL de MeOH e, a esta, depositou-se uma solução aquosa de 1 mL de HMT, criando um sistema de difusão com três fases. O sistema foi colocado dentro de uma câmara contendo 10 mL de MeOH e 10 mL de EtOH. Após cinco meses houve a formação de aglomerados de cristais de coloração rosa em forma de placas.

3.4.4 Síntese do composto CMD04

O composto **CMD04** foi obtido a partir de uma tentativa de reprodução do composto **CMD01** ao variar a estequiometria. Dessa forma foi feita a combinação de 26 mg de ácido fumárico (0,20 mmol), 31 mg de hexametenotetramina (0,20 mmol) e 86 mg de acetato de cobre monohidratado (0,40 mmol), utilizando como solvente somente água deionizada (aproximadamente 10 mL). Os ligantes AcFu e HMT foram pesados e solubilizados em aproximadamente 2 mL de água deionizada, cada, sendo o AcFu levemente aquecido. Em seguida, foram misturados e adicionados simultaneamente a uma solução aquosa de 5 mL do

acetato de cobre. Houve a formação de cristais de coloração azul em forma de agulha que foram filtrados e armazenados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Abaixo serão discutidos os resultados positivos e promissores obtidos com este trabalho. No entanto é válida uma discussão dos percalços e de resultados não tão promissores e aqueles que não deram certo. Uma abordagem mais completa será discutida no último tópico desta seção. Como dito anteriormente, foram realizadas mais de 290 sínteses e apenas quatro resultados são aqui mostrados.

4.1 COMPOSTO CMD01

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para o composto **CMD01**.

4.1.1 Análises Espectroscópicas

Espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos para o composto **CMD01** (*a*), o ligante ácido fumárico (AcFu) (*b*), e seu respectivo sal fumarato (*c*), e o ligante HMT (*d*), **Figura 16**. Na **Figura 16a**, referente ao composto **CMD01**, observa-se uma banda larga na região compreendida entre 3000-3500 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos $\nu(\text{OH})_{\text{água}}$. Tal banda é menos intensa no ácido e em seu respectivo sal, o que indica que o ácido e o sal estavam relativamente anidros quando foram medidos. Já o HMT não apresenta essa banda larga, indicando que o ligante estava seco.

Em seguida, é possível observar no espectro do composto **CMD01** duas bandas de média intensidade em 1569 e 1394 cm^{-1} , atribuídos aos estiramentos assimétrico, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, e simétrico, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, dos grupos carboxilato (IONASHIRO et al., 2011). Essas bandas não podem ser observadas nos espectros de infravermelho do AcFu, **Figura 16b**, pois, neste, o ácido carboxílico não se encontra desprotonado, apresentando uma banda forte em torno de 1681 cm^{-1} para $\nu(\text{CO})$ e outra em 1428 cm^{-1} atribuída à deformação angular $\delta(\text{C-O-H})$. Já no fumarato, **Figura 16c**, o grupo carboxílico antes presente no ligante ácido, encontra-se desprotonado e os modos vibracionais assimétrico e simétrico de COO^- são perceptíveis, respectivamente, em 1574 e 1396 cm^{-1} . Em relação às bandas relacionadas aos grupos carboxilatos, é notado um deslocamento destas para menores números de onda no espectro do composto formado, que é uma indicação da coordenação do ligante Fu^{2-} ao íon metálico através dos átomos de oxigênio (SELVAKUMAR; NADELLA; SAHOO, 2013).

Para fins de previsão do modo de coordenação, utilizou-se do método descrito na literatura (NAKAMOTO, 2009), no qual a diferença entre os valores referentes aos modos vibracionais assimétrico e simétrico do grupo COO^- , Δ , prevê o modo de coordenação desse grupo ao centro metálico. Se Δ no composto de coordenação é muito maior que Δ_{sal} , no sal do ligante (livre), $\Delta \gg \Delta_{\text{sal}}$, indica que a coordenação é da forma monodentada, enquanto se $\Delta \ll \Delta_{\text{sal}}$ indica que a coordenação é bidentada quelato e quando $\Delta \approx \Delta_{\text{sal}}$ indica que a coordenação é de forma bidentada em ponte (NAKAMOTO, 2009). Nesse caso a diferença entre os modos de vibração, $\Delta v(v_{\text{as}} - v_{\text{s}})$, resultou em um valor de 175 cm^{-1} , que comparado ao valor do seu respectivo sal fumarato ($\Delta v = 178 \text{ cm}^{-1}$) resulta em um valor próximo que do sal de partida, sendo um forte indício de coordenação bidentada em ponte.

Adicionalmente, as bandas no espectro de IV do composto **CMD01** presentes em 1041 e 974 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais $\nu(\text{C-OH})$ e $\delta(\text{O-H})$ respectivamente. Esses mesmos modos são observados no espectro do ácido fumárico.

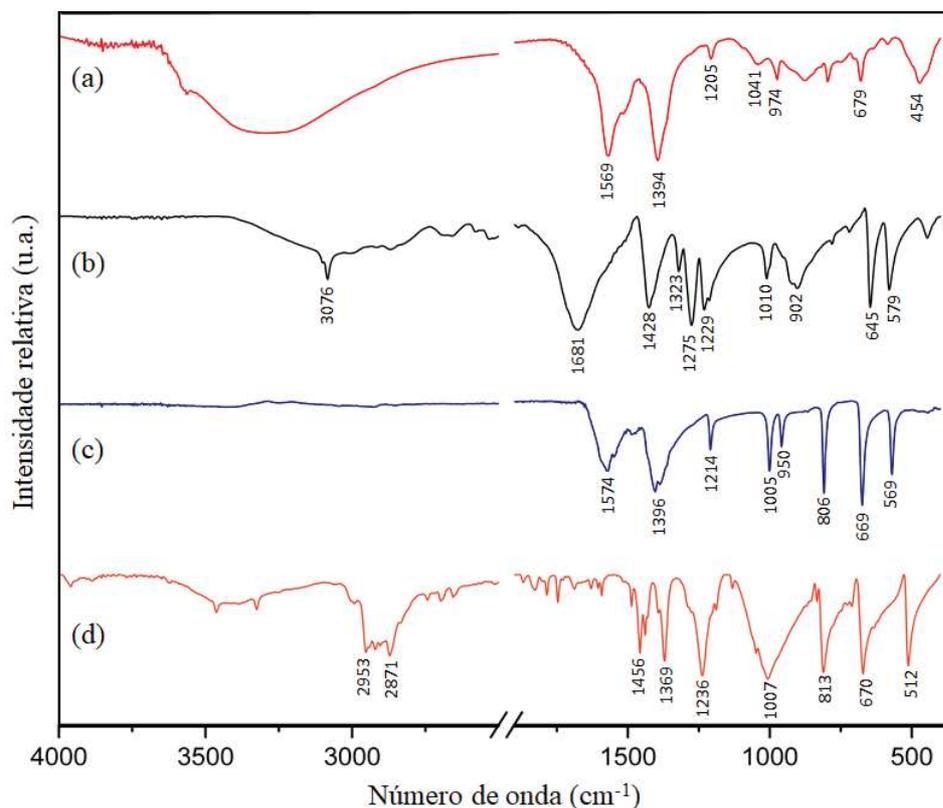
Em aproximadamente 454 cm^{-1} há uma banda de baixa intensidade, larga, que foi atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{Cu-O})$, que é um forte indício da coordenação do ligante O-doador ao centro metálico.

A

, no ANEXO II, mostra os modos vibracionais citados acima, bem como as demais tentativas de atribuição que foram realizadas para os espectros de infravermelho.

É interessante ressaltar a ausência de bandas referentes ao ligante HMT. Acredita-se que o ligante nitrogenado tenha agido como base em alguma etapa da reação ou tenha se degradado.

Figura 16 – Espectro na região do infravermelho, (a) **CMD01**; (b) **AcFu**; (c) **Fumarato** e (d) **HMT**.

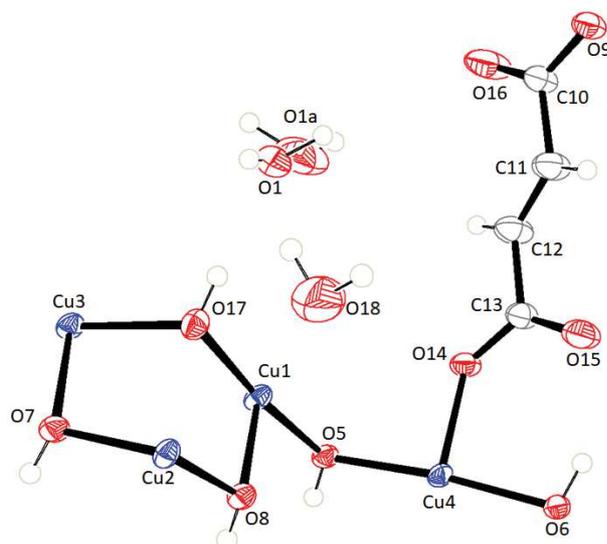


FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

4.1.2 Difração de raios X

Através da síntese via evaporação lenta, obteve-se monocristais azuis com hábito acicular que, após criteriosamente escolhidos, foram selecionados para medida de difração de raios X. O cristal foi fixado em suporte polimérico e anexado à cabeça goniométrica do equipamento. Foi realizada uma busca na base de dados CCDC ao qual foi possível verificar que esta estrutura é inédita. Foi encontrado uma estrutura similar identificada por GOKCAL, no trabalho de Zheng e Lin (ZHENG; LIN, 2008), no qual o polímero bidimensional era formado com íons de Cu^{2+} e ácido glutárico, como mostrado na **Figura 17**.

Figura 18 – Unidade Assimétrica do composto **CMD01**. Elipsoides desenhados com 50 % de probabilidade.



FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Os parâmetros estatísticos R , S e wR , apresentados na **Tabela 1**, indicam a confiabilidade do ajuste. O coeficiente de correlação encontrado, $R = 3,62\%$ e $wR = 9,57\%$, faz a correlação entre o modelo e o observado, estando dentro do valor esperado (HAMILTON, 1965), R abaixo de 5% e wR menor que 15% . Já o parâmetro S , *goodness of fitness*, pode ser entendido como o desvio padrão de um observável e, quanto mais próximo da unidade, mais confiável será o resultado (“Steps in Structure Refinement”, 2016). O valor encontrado para esse parâmetro foi de $S = 1,041$; demonstrando, assim, um bom ajuste do modelo à realidade presente no cristal.

Tabela 1 – Dados cristalográficos para o composto **CMD01**.

Fórmula	C ₈ H ₂₂ Cu ₇ O ₂₂
Massa molar (g mol ⁻¹)	905,03
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$
a (Å)	8,3355(5)
b (Å)	8,3374(4)
c (Å)	9,2949(4)
α (°)	73,491(4)
β (°)	78,488(4)
γ (°)	61,056(6)
V (Å ³)	540,49(6)
Z	1
d _{calc} (g cm ⁻³)	2,811
Radiação	CuK α ($\lambda = 1,54184$)
Alcance 2 θ /°	9,952 a 152,462
Reflexões coletadas/independentes	11234 / 2252
Nº de parâmetros refinados	216
R _{int} / R(F _o ²)	0,0558/0,0362
wR(F _o ²)	0,0957
S	1,041

Nota:

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad wR = \left(\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_o^2)^2} \right)^{1/2} \quad S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{1/2}$$

F_o = fator de estrutura observado; F_c = fator de estrutura calculado; w = função peso; n = número de dados coletados; p = número de parâmetros.

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

O composto **CMD01** apresenta uma camada bidimensional hidroxometálica formada por grupos hidróxido e cobre, pilarizada pelas moléculas de AcFu, criando espaços entre essas camadas hidroxometálicas formando um polímero tridimensional. É possível identificar que os íons metálicos se apresentam hexacoordenados a átomos de oxigênio, assumindo todos os quatro (Cu1, Cu2, Cu3 e Cu4) geometria octaédrica distorcida. Isso ocorre, uma vez que o

comprimento das ligações entre o metal e os ligantes são diferentes, denotando maiores comprimentos nas posições axiais, como pode ser observado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Esse comportamento indica forte efeito de alongamento Jahn-Teller (HUHEEY et al., 2006). Os comprimentos de ligação foram avaliados segundo valores reportados na Tabela Internacional de Cristalografia (PRINCE, 2004).

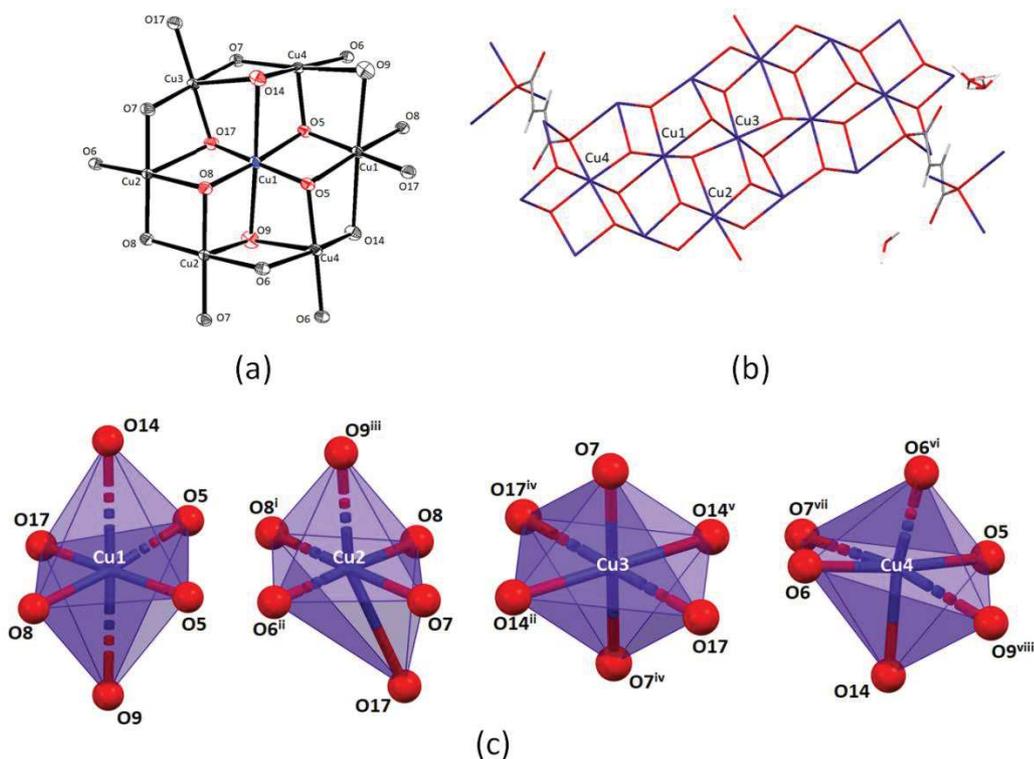
Assim, o íon Cu1 se encontra coordenado na posição axial pelos átomos de oxigênio O9 e O14, dos grupos hidroxilo, em ponte $\mu_3\text{-}\eta^3$ (NAKAMOTO, 2009), provenientes do grupo carboxilato do AcFu. As distâncias de ligação Cu1-O9 é 2,544(3) Å e Cu1-O14 é 2,616(3) Å e o ângulo entre eles 177,85(9)°. Nas posições equatoriais, o íon metálico encontra-se coordenado a quatro átomos de oxigênio: O5 e O5', (sendo este último advindo de outra unidade assimétrica *código de simetria* $1-x, 1-y, 1-z$), com ângulo O5-Cu1-O5' de 80,29(1)° e distâncias de ligação Cu1-O5 1,974(2) Å e Cu1-O5' 1,998(2) Å. Os outros dois átomos de oxigênio coordenados ao Cu1 são O8 e O17, possuindo distâncias Cu1-O8 1,968(2) Å e Cu1-O17 1,928(2) Å e ângulo O8-Cu1-O17 de 87,6(1)°.

Por sua vez, os átomos de oxigênio O8 e O17 estão coordenados em ponte tripla ($\mu_3\text{-O}$) a outros íons Cu2, **Figura 19a**, sendo um de outra unidade assimétrica (*código de simetria* $-x, 2-y, 1-z$). A ligação Cu2-O17 ocorre no eixo equatorial e possui o maior comprimento de ligação com 2,517(2) Å, seguida pela ligação Cu2-O9 com 2,264(2) Å, sendo o átomo de oxigênio O9 advindo de outra molécula de AcFu, o ângulo entre O9-Cu2-O17 de 160,18(9)°, com desvio em relação ao octaedro perfeito com 180. As outras duas ligações presentes no eixo equatorial são Cu2-O6 e Cu2-O8, ambas com distâncias de ligação semelhantes, 2,030(2) e 2,025(2) Å. Já no eixo axial, há ligação entre Cu2-O7 e Cu2-O8 de outra molécula (*código de simetria* $-x, 2-y, 1-z$), ambas com comprimentos de ligação abaixo de 2,0 Å. Quanto aos ângulos, na posição equatorial se aproximam de 90° e na axial o ângulo formado por O7-Cu2-O8 é de 178,97(1)°. Uma ilustração da rede expandida através desses centros metálicos de Cu^{2+} é mostrada na **Figura 19b**.

Além disso, há ainda mais dois íons metálicos, Cu3 e Cu4, **Figura 19c**. O Cu3 compartilha seus ligantes com os outros núcleos metálicos devido aos ligantes serem em ponte. Logo, a posição axial do Cu3 está ocupada por dois átomos de oxigênio O17, sendo um referente a outra unidade assimétrica (*código de simetria* $-x, 1-y, 1-z$), com distância Cu3-O17 de 1,958(2) Å e ângulo O17-Cu3-O17^{iv} de exatos 180°. Já no eixo equatorial, este íon metálico compartilha os dois átomos O14, coordenados em ponte, com Cu1 e Cu4, sendo a distância Cu3-O14 de 2,565(2) Å, uma das maiores distorções. Está coordenado também a dois átomos O7, coordenados em ponte com Cu2 e Cu4, com distância Cu3-O7 de 1,931(2) Å. Os ângulos

entre os átomos equatoriais são próximos de 90° , o que garante a esta unidade uma geometria mais aproximada ao octaedro.

Figura 19 – (a) Esfera de coordenação do Cu1 no composto **CMD01**; (b) Representação expandida da camada hidroxometálica e indicação da posição dos átomos de cobre; (c) Representação poliédrica dos octaedros distorcidos, Códigos de simetria: $^i-x, 2-y, 1-z$; $^{ii}-1+x, y, z$; $^{iii}1+x, 1+y, 1+z$; $^{iv}-x, 1-y, 1-z$; $^v1-x, 1-y, 1-z$; $^{vi}-1-x, 2-y, 1-z$; $^{vii}1+x, y, z$; $^{viii}1-x, 1-y, 2-z$. Elipsoides com 50 % de probabilidade.



FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Por fim, o íon Cu4 é coordenado no eixo axial a O5, compartilhado por dois átomos de Cu1, e O6, compartilhado por outro Cu4 e Cu2. Na posição equatorial é coordenado a O6, O7 e a O9 e O14, de carboxilatos do ligante Fu^{2-} , sendo a ligação Cu4-O9 a maior com distância de $2,580(2)$ Å. Quanto aos ângulos, tem-se O5-Cu4-O6 com $174,39(1)^\circ$ e os ângulos entre os átomos equatoriais próximos a 90° , com destaque para O6-Cu4-O7 cujo ângulo ultrapassa o reto, com $106,63(9)^\circ$.

A orientação angular, comprimentos de ligação e a natureza dos átomos contribuem para a formação de interações intermoleculares que levam à estabilização do sólido, empacotamento cristalino e estruturas supramoleculares. Na

Tabela 2 e **Figura 20** observa-se as principais interações intermoleculares presentes no composto **CMD01**. Vale ressaltar que as interações identificadas são do tipo ligações de hidrogênio convencionais, ou clássicas, nas quais átomos de alta eletronegatividade estão ligados covalentemente aos átomos de hidrogênio participantes das interações; e não-convencionais, nas quais átomos de hidrogênio doadores estão ligados covalentemente a átomos de carbono, que interagem com outros átomos de carbono ou átomos mais eletronegativos como N e O (CUNHA, 2017; DESIRAJU, 1991; JOHNSTON; CHEONG, 2013; STEED; ATWOOD, 2009).

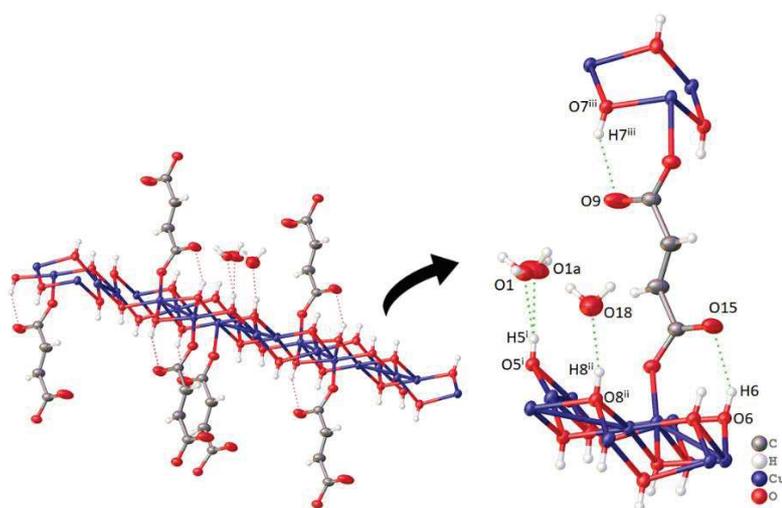
Tabela 2 – Ligações de hidrogênio presentes no composto **CMD01**.

Doador-H	Receptor	D-H (Å)	H···R (Å)	D···R (Å)	D-H···R (°)
O6-H6	O15	0,80	2,04	2,7598 (2)	149
O5-H5	O1 ⁽ⁱ⁾	0,73	2,03	2,7156 (2)	157
O5-H5	O1A ⁽ⁱ⁾	0,73	1,97	2,6945 (2)	177
O8-H8	O18 ⁽ⁱⁱ⁾	0,80	1,91	2,6752 (2)	160
O7-H7	O9 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0,80	2,10	2,7772 (2)	142

Códigos de simetria: ⁱ1-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱx, 1+y, z; ⁱⁱⁱx, -1+y, 1+z.

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 20 – Ligações de Hidrogênio presentes no composto **CMD01**. Códigos de simetria: ⁱ1-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱ2-x, -y, 1-z; ⁱⁱⁱ-1+x, 1+y, -1+z.

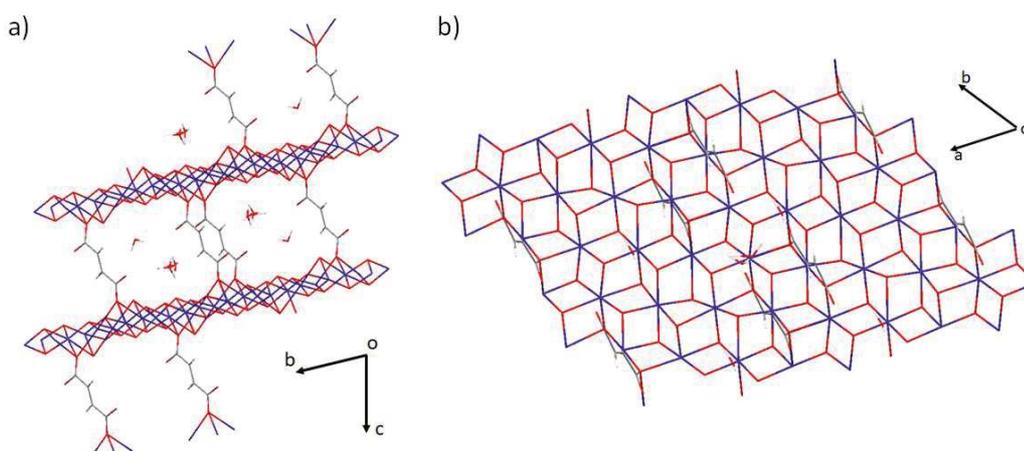


FONTE: Elaborada pelo autor (2020).

As interações ocorrem principalmente entre os átomos de oxigênio do ligante Fu^{2-} , que funciona como um pilar entre as camadas hidroxometálicas, e moléculas do solvente, água, que estão presas dentro dos poros formados por essa pilarização, **Figura 21a**. Essas são interações de hidrogênio convencionais, como $O7-H7\cdots O9$ e $O8-H8\cdots O18$, com distância de 2,7772(2) e 2,6752(2) Å, respectivamente. Essas interações não auxiliam na expansão do polímero, mas sim na estabilização do sólido cristalino, determinante para o empacotamento, e na interação com moléculas hóspedes em seus poros.

Na **Figura 21b**, é possível observar que o polímero se estende bidimensionalmente através dos eixos cristalográficos a e b pela rede hidroxometálica e tridimensionalmente através do eixo c pela pilarização com o ligante Fu^{2-} (**Figura 21a**).

Figura 21 – (a) Extensão da estrutura do **CMD01** ao longo do eixo cristalográfico c e (b) ao longo do plano ab .



FONTE: Elaborada pelo autor (2020).

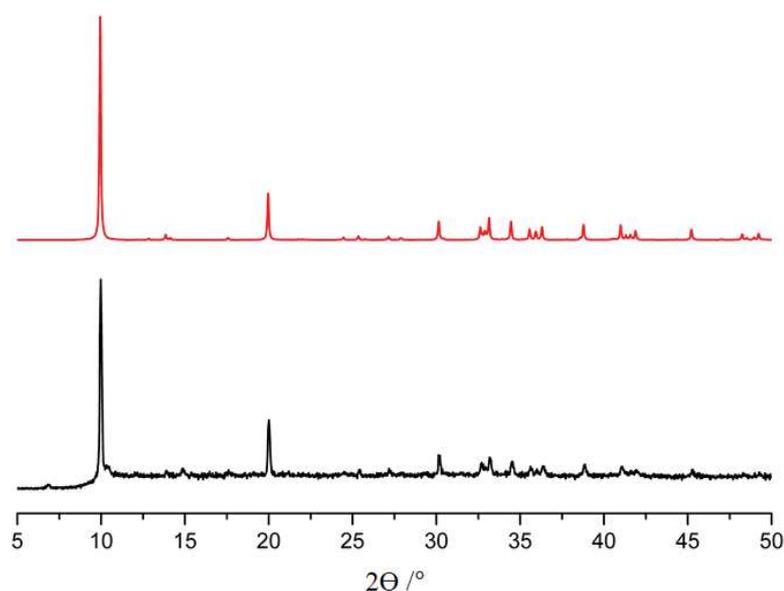
Através de ferramentas dos *softwares* Mercury e Olex2 (DOLOMANOV et al., 2009), foi possível estimar os espaços vazios (*void spaces*) presentes na estrutura. Com o comando “*calcvoid*” no Olex2 foi possível estimar que, do volume total da célula (**Tabela 1**), 405,36 Å³ são ocupados pela estrutura, isso corresponde a 75% do volume total. Além disso, a estrutura nos eixos a e b pode ser penetrada por uma esfera com raio de até 0,20 Å. O raio da maior esfera vazia (*spherical void*) encontrado é 1,20 Å, e o volume desta 7,24 Å³. O resultado gerado pelo *software* Mercury encontra espaços vazios (*voids*), em células unitárias, que conseguem comportar uma sonda esférica (*probe*) de um determinado raio. Além disso, também determina o valor aproximado do espaço da grade (*grid spacing*) formado pelos espaços vazios. O valor padrão do raio da sonda é 1,2 Å e o do espaço da grade 0,7 Å. Nos valores padrões não

foi encontrado espaços vazios. Reduzindo o raio da sonda esférica ao valor encontrado dos poros no Olex2, 0,20 Å, respeitando o espaço da grade de 0,7 Å, encontra-se que o volume dos espaços vazios na célula unitária é 55,23 Å³, correspondendo a 10,2% do volume total.

4.1.2.1 Difração de raios X – Policristal

Usando os dados obtidos no experimento de difração de raios X por monocristais e, com auxílio do software Mercury, foi possível simular o padrão de difração de raios X de policristais do cristal analisado. A fim de comparação, um padrão experimental foi coletado, **Figura 22**, e observa-se que ambos os padrões são idênticos pelas posições dos picos em 2θ , evidenciando uma única fase presente na síntese e alta pureza do cristal obtido, concluindo que o monocristal medido faz parte do *bulk* da amostra.

Figura 22 – Difratoograma do composto **CMD01**. Em vermelho referente aos dados simulados e em preto ao experimental.



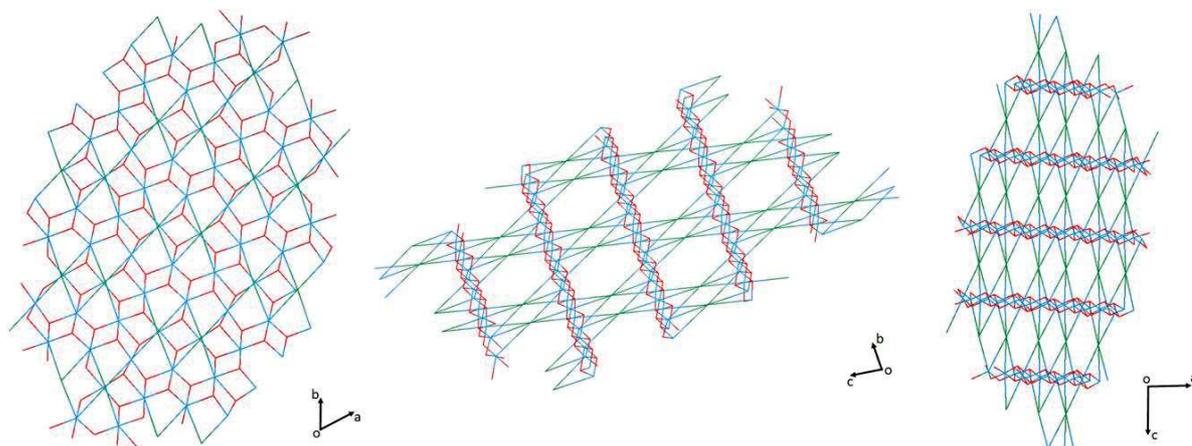
FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

4.1.3 Análise Topológica

A análise topológica para o composto **CMD01** não encontrou uma rede fundamental com as simplificações nos modos *standard*, *cluster* e *skeleton*. Para a determinação da topologia, maiores estudos precisam ser feitos, uma vez que se trata de uma estrutura diferenciada e complexa, demandando maior tempo e conhecimento. No entanto, nos resultados

obtidos é possível analisar, na **Figura 23**, uma rede *pcu* tridimensional, pilarizada pelo carboxilato, representado pelo nó 6-conectado em verde. Estudos mais aprofundados serão feitos a fim de determinar a topologia correta desta rede.

Figura 23 – Estudos preliminares de topologia do composto **CMD01**.



FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

4.2 COMPOSTO CMD02

Nesta seção serão abordados os resultados obtidos para o composto **CMD02**.

4.2.1 Análise Elementar de C, H e N

A análise elementar realizada para determinar o percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio do composto **CMD02** gerou resultados coerentes com o esperado, no entanto para o H há desvio de mais de 10% da fórmula mínima proposta $C_8H_{12}N_2O_4Cu$, com o valor experimental indicando menores quantidades dos elementos analisados. Visto que os valores dos desvios se encontravam altos, uma molécula de água de hidratação foi adicionada à fórmula mínima proposta, sendo esta $C_8H_{12}N_2O_4Cu.H_2O$. A **Tabela 3** mostra os percentuais de C, H e N experimentais, calculados e os desvios relativos. A fórmula mínima proposta sugere a presença de um mol de Cu^{2+} para um mol do ligante carboxilato, Gl^{2-} , e meio mol do ligante nitrogenado, HMT e uma molécula de água de hidratação.

Tabela 3 – Análise Elementar de C, H e N para o composto **CMD02**.

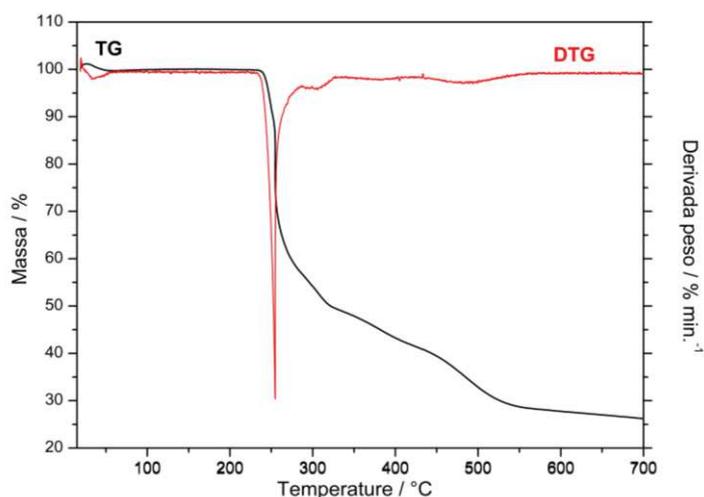
	C (%)	H (%)	N (%)
EXPERIMENTAL	34,22	4,31	9,49
CALCULADO	34,07	4,97	9,94
DESVIO RELATIVO	0,44	13,28	4,53

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

4.2.2 Análise Térmica

Na **Figura 24** são apresentadas as curvas de TG e DTG para o composto **CMD02**, com elas é possível observar que o composto possui estabilidade térmica até a temperatura de 233 °C. Após esta temperatura há perda de massa de 71,24 %, em um evento único, que ocorre entre 238 a 555 °C, evidenciado pela derivada dessa curva, DTG, que atinge seu ponto de mínimo absoluto em 254 °C. Esse evento é atribuído à termodecomposição dos ligantes do composto **CMD02**, sendo primeiramente atribuído à termodecomposição do fragmento $C_3N_2H_6$ do ligante nitrogenado HMT e, em seguida ao fragmento $C_5O_3H_6$ do ligante carboxilato Gl^{2-} (a massa calculada para perda de ambos os ligantes é de 69,77 %). A massa residual, com valor experimental de 28,76 % (calculada: 30,14 %) foi atribuída ao óxido de cobre (II).

Figura 24 – Curva térmica TG (e sua derivada DTG) para o composto **CMD02**.



FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

4.2.3 Análises Espectroscópicas

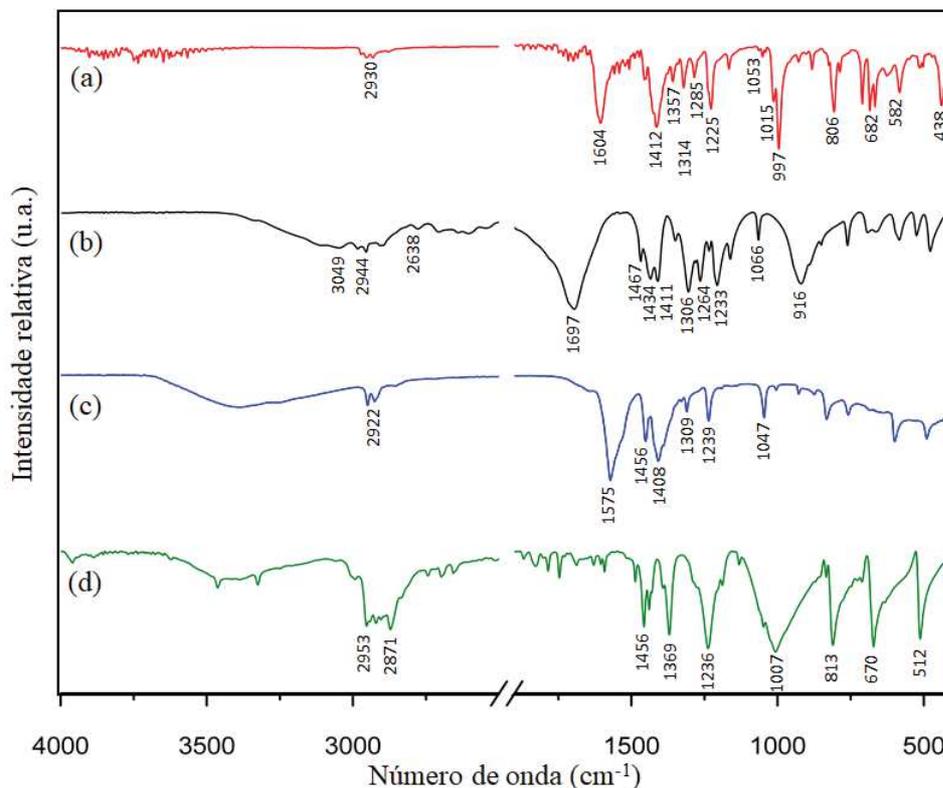
Através dos espectros na região do infravermelho, **Figura 25**, do composto (a) **CMD02**, dos ligantes (b) ácido glutárico AcGl, e seu respectivo sal (c) Glutarato, e (d) HMT, foi possível realizar uma tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais do produto formado.

O espectro na região do infravermelho do composto **CMD02** apresenta uma banda de baixa intensidade, em aproximadamente 2930 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos $\nu(\text{CH})$. Tal banda também é observada nos ligantes, sendo assim um indício da presença de pelo menos um dos ligantes no produto.

Em seguida, é possível observar duas bandas de média intensidade em 1604 e 1412 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos assimétrico, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, e simétrico, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, do grupo carboxilato, respectivamente. Essas bandas são observadas no Gl^{2-} em 1575 e 1408 cm^{-1} , ou seja, houve aumento nos números de onda, e, segundo Nakamoto (NAKAMOTO, 2009), aumento no número de onda é um indicativo de uma ligação mais fraca, mas, ainda assim, possivelmente uma coordenação ao metal. O valor de $\Delta\nu$ encontrado para o complexo, 192 cm^{-1} , foi maior do que o do Gl^{2-} ($\Delta_{\text{sal}} = 167\text{ cm}^{-1}$), indicando o modo de coordenação bidentado em ponte $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ (NAKAMOTO, 2009), no qual cada átomo de oxigênio do grupo carboxilato está coordenado a um íon Cu^{2+} diferente.

As bandas no espectro do composto **CMD02**, em 1015 e 806 cm^{-1} , são atribuídas aos modos vibracionais $\nu(\text{CN})$. Esses mesmos modos são observados no HMT em 1007 e 813 cm^{-1} . Não obstante, o composto sintetizado exibe ainda banda de média intensidade em 682 cm^{-1} , atribuído ao dobramento N-C-N do HMT. A presença desses modos vibracionais bem como o deslocamento destes no composto são sinais não só da presença como da coordenação do ligante nitrogenado, HMT ao íon metálico.

Figura 25 – Espectro na região do infravermelho, (a) **CMD02**; (b) **AcGI**; (c) **GI²⁻** e (d) **HMT**.



FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Em aproximadamente 582 cm^{-1} há uma banda de baixa intensidade, estreita, que foi atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{Cu-O})$ (IONASHIRO et al., 2011). E, em 438 cm^{-1} , uma banda de média intensidade, atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{Cu-N})$ (TABONG; YUFANYI; ENI, 2016).

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra os modos vibracionais citados acima, bem como as demais atribuições que foram realizadas para os espectros IV.

4.2.4 Difração de raios X

Através da síntese via evaporação lenta, obteve-se monocristais de coloração verde, de brilho cristalino, com hábito acicular que, após escolha criteriosa, foram selecionados para medida de difração de raios X por monocristais.

Com os dados de difração obtidos, foi possível determinar a estrutura do composto **CMD02**, no qual este se mostrou pertencente ao sistema cristalino monoclinico, como pode ser visto na tabela de dados cristalográficos, **Tabela 4**. Os eixos cristalográficos apresentam

tamanhos diferentes, $a \neq b \neq c$; já os ângulos α e γ são iguais a 90° , já o β é dotado de um obtusângulo de $140,36^\circ$, logo $\alpha = \gamma \neq \beta$. Esse sistema apresenta o elemento de simetria eixo de rotação de ordem 2 (*twofold*) e um plano especular de deslizamento no eixo c , o que o caracteriza no grupo espacial $C2/c$.

Tabela 4 – Dados cristalográficos para o composto **CMD02**.

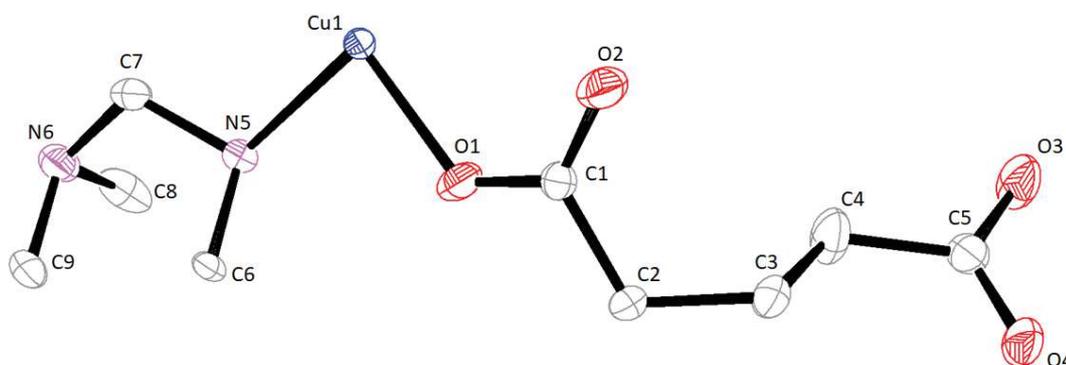
Fórmula	$C_8H_{12}CuN_2O_4$
Massa molar ($g\text{mol}^{-1}$)	263,74
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$C2/c$
a (Å)	24,654(2)
b (Å)	8,1920(2)
c (Å)	15,882(1)
α ($^\circ$)	90
β ($^\circ$)	140,36(2)
γ ($^\circ$)	90
V (Å^3)	2046,4 (5)
Z	8
d_{calc} ($g\text{cm}^{-3}$)	1,712
Radiação	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)
Alcance $2\Theta/^\circ$	11,252 a 130,164
Reflexões coletadas/independentes	1745 / 1745
Nº de parâmetros refinados	138
$R_{\text{int}} / R(F_0^2)$	0,108/0,0615
wR (F_0^2)	0,1798
S	1,160

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

A unidade assimétrica, **Figura 26**, consiste em um centro de Cu^{2+} coordenado pelo átomo de N a um fragmento do ligante HMT e a um átomo de oxigênio de uma molécula de Gl^{2-} . Segundo a tabela cristalográfica, **Tabela 4**, há a presença de oito unidades assimétricas por célula unitária, $Z=8$.

Para o composto **CMD02**, os parâmetros estatísticos estão próximos do valor ideal (menor do que 5 % para R e 15 % para wR e próximo de 1 para S), isso se deve à geminação encontrada, na qual foram encontrados dois domínios não identificados pelo padrão de difração ou defeitos no cristal. Assim, um dos domínios encontrados corresponde a 45% das intensidades do padrão sobreposto e o outro a 55%. O coeficiente de correlação encontrado foi R = 6,15 % e wR = 17,98 %. Já o parâmetro S, apresenta valor igual a 1,160, ou seja, o ajuste do modelo está coerente à realidade.

Figura 26 – Unidade Assimétrica do composto **CMD02**. Elipsoides desenhados com 50 % de probabilidade. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da estrutura.

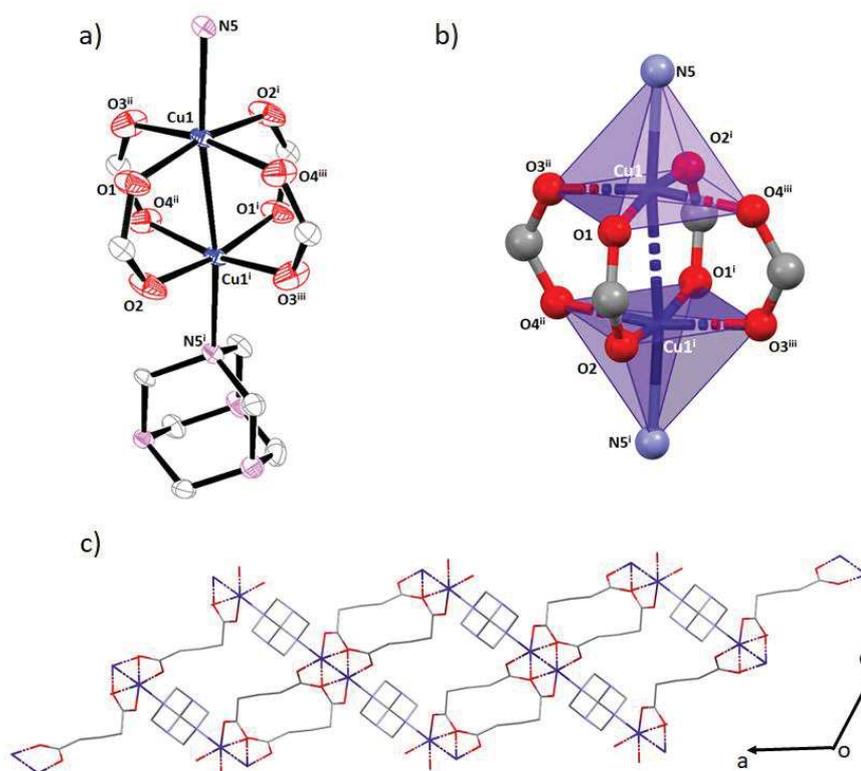


FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Sobre a estrutura do composto, o centro de Cu^{2+} é coordenado por quatro átomos de oxigênio no eixo equatorial, pertencentes a quatro moléculas diferentes do ligante Gl^2 . No eixo axial encontra-se um átomo de nitrogênio, oriundo do ligante HMT, consistindo em uma geometria pirâmide de base quadrada. Essa estrutura geométrica se repete, de forma espelhada, formando a unidade básica secundária, do tipo roda de pá, **Figura 27a**. A distância Cu1-Cu1^i é de 2,613(9) Å (*código de simetria*: $^i3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$). O poliedro representando a SBU e as unidades primárias que a compõem estão representados na **Figura 27b**.

Figura 27 – (a) Esfera de coordenação do átomo Cu1; (b) Representação poliédrica da SBU roda de pá; (c) Representação bidimensional do polímero expandida segundo o plano *ac*.

Elipsoides em a e b com 50 % de probabilidade. Códigos de simetria: i $3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$;
 ii $3/2-x, 1/2-y, 2-z$; iii $x, -y, 1/2+z$.



FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

O comprimento das ligações presentes na esfera de coordenação do Cu1 varia de 1,954(2) a 1,972(2) Å para as ligações Cu1-O1 e Cu1-O4, respectivamente, e o comprimento da ligação Cu1-N5 é de 1,485(3) Å. Os ângulos entre O-Cu-O e O-Cu-N são todos próximos a 90°. Os valores de comprimentos e ângulos de ligação selecionados correspondem aos encontrados na literatura (SELVAKUMAR; NADELLA; SAHOO, 2013) e podem ser encontrados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

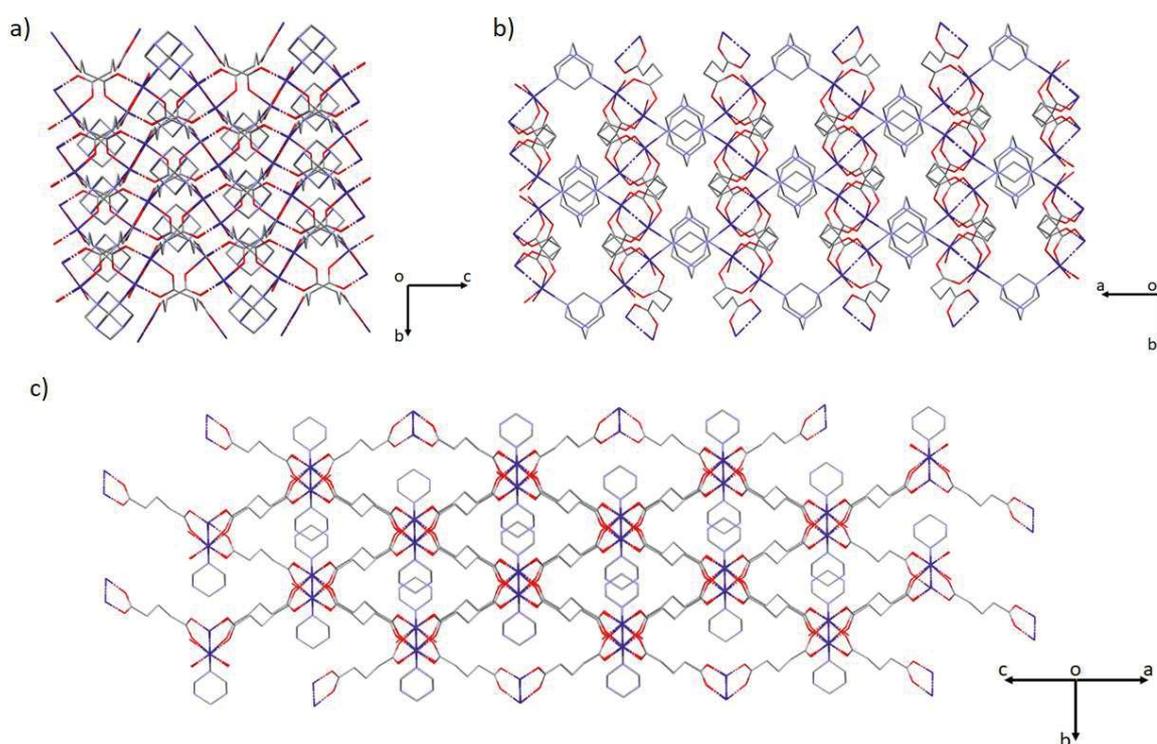
Como o átomo de Cu se apresenta pentacoordenado, foi avaliado o índice de trigonalidade utilizando a fórmula $\tau_5 = \frac{\beta - \alpha}{60}$, na qual β corresponde ao maior ângulo de ligação e α o segundo maior (MAGHERUSAN et al., 2018). Segundo os dados da **Tabela A4** (ANEXO II), o maior ângulo apresentado é 93,4° e o segundo maior 91,6°, portanto $\tau_5 = 0,03$. Quanto mais próximo de 0 o valor de τ_5 , mais próximo a uma geometria pirâmide de base quadrada perfeita. Logo, a geometria adotada pelo centro metálico é a pirâmide de base quadrada, que se encontra levemente distorcida, como pode ser visto no poliedro.

A extensão do polímero no plano ac é dada pelo ligante HMT, que se coordena em ponte μ_2 -N com dois centros metálicos de Cu^{2+} , e através do ligante Gl^{2-} , **Figura 27c**, de forma

semelhante, o polímero também se estende em direção ao eixo *b*, configurando sua tridimensionalidade (3D). Logo, a rede estendida de **CMD02** consiste em um *cluster* binuclear $\{\text{Cu}_2(\text{COO})_4\}$, como SBU, e os ligantes HMT, no eixo axial, e Gl^{2-} , no eixo equatorial, servindo como conectores.

A estrutura pode ser penetrada em todos os eixos por uma esfera com raio de até 0,60 Å. O raio da maior esfera vazia encontrado é 1,40 Å, e o volume ocupado 11,49 Å³. O espaço ocupado na célula unitária pela estrutura é de 1264,23 Å³ (61,78%). Nos valores padrões não foi encontrado espaços vazios que possam ser ocupados por sondas esféricas e, por isso, reduziu-se o raio da sonda esférica a 0,60 Å, respeitando o espaço da grade de 0,7 Å, no qual o volume dos espaços vazios na célula unitária encontrado foi de 240,55 Å³, correspondendo a 11,8% do volume total.

Figura 28 – (a) Extensão da estrutura do **CMD02** ao longo do plano cristalográfico *bc*; (b) ao longo do plano *ab* e (c) ao longo da direção *abc*.

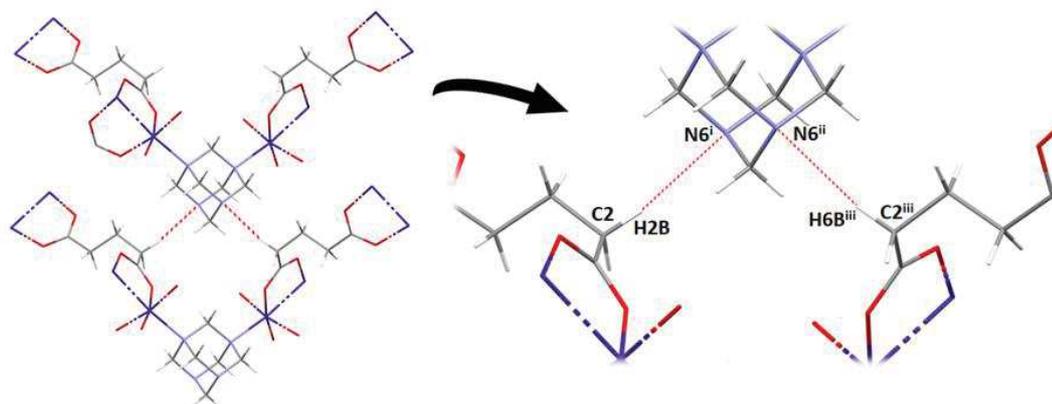


FONTE: Elaborada pelo autor (2020).

As interações intermoleculares foram estudadas e observou-se que apenas uma interação de hidrogênio não-convencional se encontra presente no sólido cristalino, **Figura 29**, sendo ela $\text{C2-H2B}\cdots\text{N6}$ 3,5265(3) Å. É uma interação mais fraca, contudo contribui para a estabilização

do sólido cristalino. Na **Tabela 5**, é possível encontrar maiores detalhes a respeito dessa interação.

Figura 29 – Ligação de Hidrogênio presente no composto **CMD02**. Códigos de simetria: $^i1-x, -1+y, 3/2-z$; $^{ii}+x, -1+y, +z$; $^{iii}1-x, +y, 3/2-z$.



FONTE: Elaborada pelo autor (2020).

Tabela 5 – Ligação de hidrogênio presente no composto **CMD02**.

Doador-H	Receptor	D-H (Å)	H···R (Å)	D···R (Å)	D-H···R (°)
C2-H2B	N6 ⁽ⁱ⁾	0,97	2,58	3,5265 (3)	166

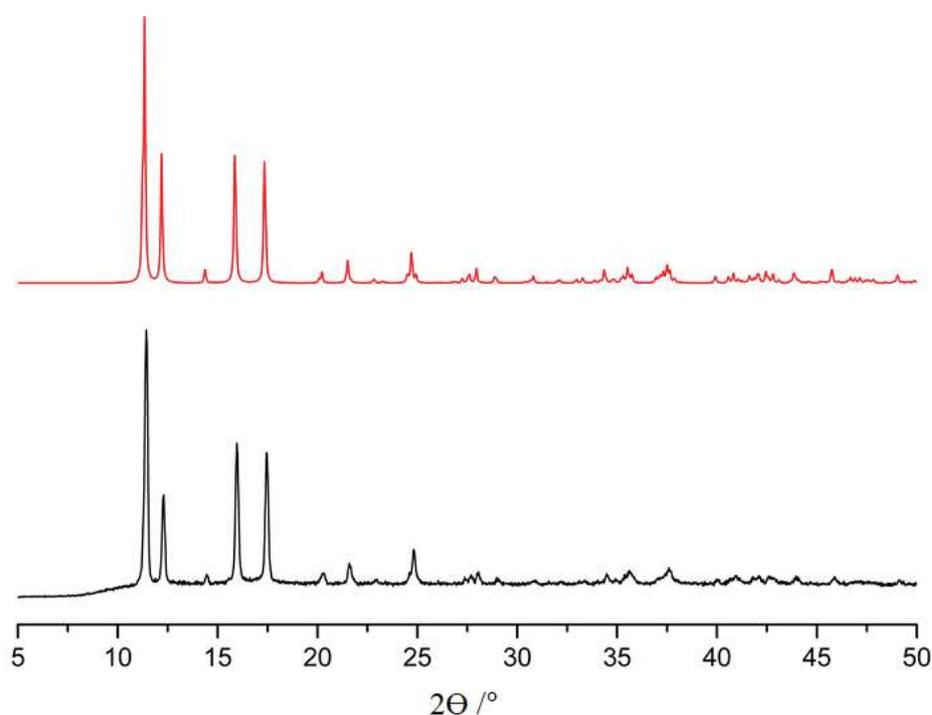
Códigos de simetria: $^i-x, 1+y, 1/2-z$.

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

4.2.4.1 Difração de raios X – Policristal

Usando os dados obtidos no experimento de difração de raios X por monocristais e, com auxílio do software Mercury, foi possível simular o padrão de difração de raios X de policristais do cristal analisado. A fim de comparação, um padrão experimental foi feito, **Figura 30**, e observou-se que ambos os padrões são idênticos pela posição dos picos em 2θ , evidenciando uma única fase presente na síntese e alta pureza do cristal obtido.

Figura 30 – Difratoograma do composto **CMD02**. Em vermelho referente aos dados simulados e em preto ao experimental.

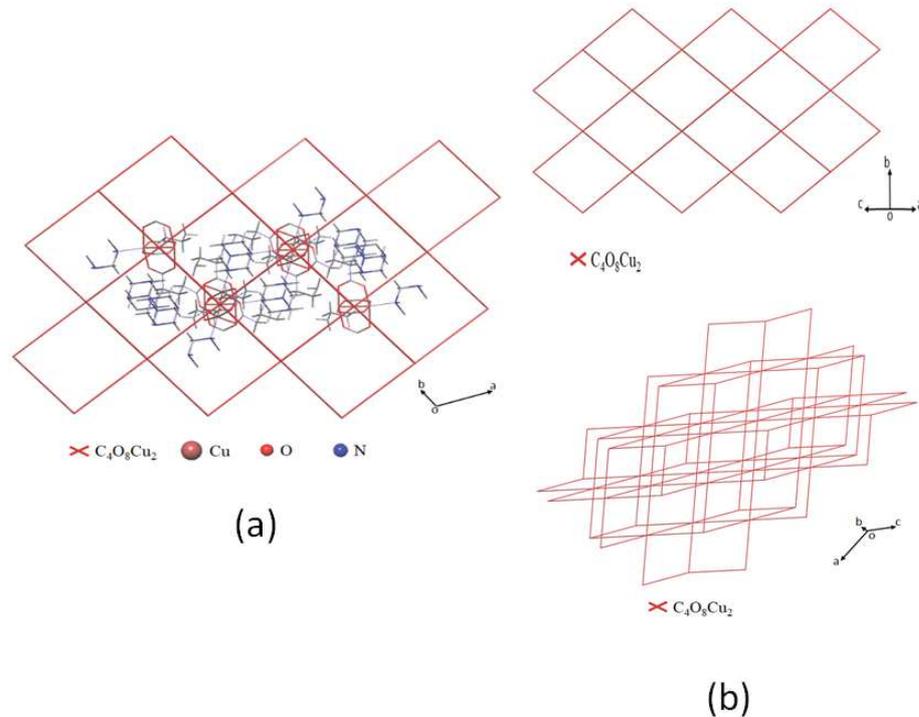


FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

4.2.5 Análise Topológica

O composto **CMD02** possui uma rede periódica tridimensional e, com a análise topológica essa expansão se torna evidente, na qual o grupo dinuclear de Cu^{2+} , formado pela SBU do tipo roda-de-pá, é 6-conectado, uma SBU conectada a outras seis SBUs vizinhas, formando o nó da rede. Já o ligante carboxilato está 2-conectado, estabelecendo uma ponte entre duas SBUs vizinhas, sendo assim responsável pela expansão bidimensional da rede ao longo do plano *bc*; enquanto o ligante nitrogenado, também 2-conectado, está pilarizando essas camadas bidimensionais, como pode ser visto na **Figura 31a**. O processo de simplificação em modo *standard* para a determinação da rede fundamental não foi satisfatório, pois não conseguiu reduzir a SBU a um único vértice da rede. Portanto realizou-se uma simplificação em modo *cluster* e foi possível determinar a rede fundamental como sendo do tipo *pcu* (cúbica); uninodal e com símbolo de ponto ($4^{12}.6^3$), ou seja, para cada vértice (ou SBU), existem 12 ângulos envolvendo ciclos mais curtos que são 4-ciclos, bem como existem 3 ângulos com ciclos mais curtos que são 6-ciclos, **Figura 31b**.

Figura 31 – Simplificação topológica do tipo **pcu** para o composto **CMD02**. Em (a) a rede se encontra mesclada com o polímero, mostrando a SBU representando os nós; (b) visão bi e tridimensional da rede simplificada.

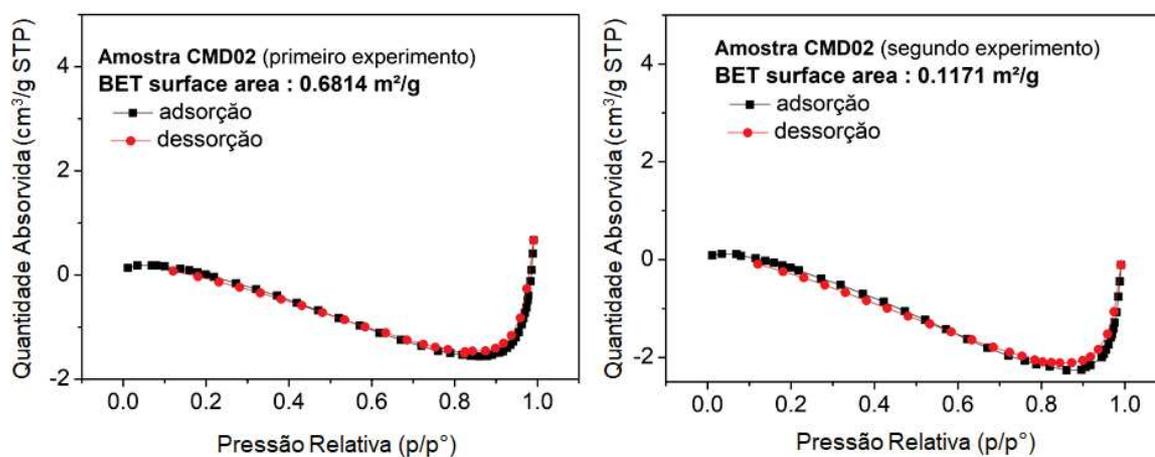


FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

4.2.6 Análise de adsorção BET

Como forma de comprovar se o composto **CMD02** é poroso e ainda identificar a capacidade de adsorção, área superficial e estimar o tamanho dos poros, foram feitas medidas de adsorção pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller) (NADERI, 2014). Neste método o gás empregado é o nitrogênio, por ser um gás inerte e faz uso do princípio de preenchimento por camadas de uma determinada área, descrevendo isotermas de adsorção. Desta forma, os gráficos da **Figura 32** mostram a análise de adsorção e dessorção de nitrogênio realizadas a 77K para amostra **CMD02**. No primeiro experimento a amostra foi pré-tratada a 130°C durante 24h, e resultou em uma área de aproximadamente 0,7 m²/g. O segundo experimento foi realizado com um pré-tratamento de 48h a 150°C e resultou em uma área superficial menor. Em ambos os experimentos é visível a baixa adsorção do gás pela amostra, o que leva à conclusão de se tratar de microporos.

Figura 32 – Isotermas de N₂ obtidas a 77K para o composto **CMD02** (*esquerda*) primeiro experimento e (*direita*) segundo experimento.



FONTE: Elaborado pelo analista (2021).

4.3 COMPOSTO CMD03

Nesta seção serão abordados os resultados obtidos para o composto **CMD03**.

4.3.1 Análises Espectroscópicas

Através da obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho, **Figura 33**, obtidos do composto (*a*) **CMD03**, dos ligantes (*b*) ácido azelaico, AcAz, e seu respectivo sal (*c*) Azelato, e (*d*) HMT, as atribuições vibracionais puderam ser feitas. Assim como nos compostos anteriores, as análises espectroscópicas e tentativas de atribuição de bandas foram baseadas em trabalhos descritos na literatura (GNANAMANI; SAILAKSHMI; MITRA, 2012).

Ao analisar o espectro na região do infravermelho do composto **CMD03** atribui-se a banda de baixa intensidade, em aproximadamente 2918 cm^{-1} , aos estiramentos $\nu(\text{CH})$. Posteriormente, é possível observar duas bandas de alta intensidade em 1586 e 1440 cm^{-1} , atribuídos aos estiramentos assimétrico, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, e simétrico, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, respectivamente, do grupo carboxilato. Essas bandas são observadas no AZ^{2-} em 1559 e 1459 cm^{-1} , mostrando que houve discrepância nos números de onda. Analisando o valor de $\Delta\nu(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$ do composto, $\Delta\nu_{\text{comp}} = 148\text{ cm}^{-1}$, e comparando ao valor do sal ($\Delta\nu_{\text{sal}} = 100\text{ cm}^{-1}$), como $\Delta\nu_{\text{comp}} > \Delta\nu_{\text{sal}}$ prevê-se que o modo de coordenação do **CMD03** é bidentado em ponte $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ (NAKAMOTO, 2009), no qual cada átomo de oxigênio do grupo carboxilato está ligado a um sítio de Co^{2+} diferente.

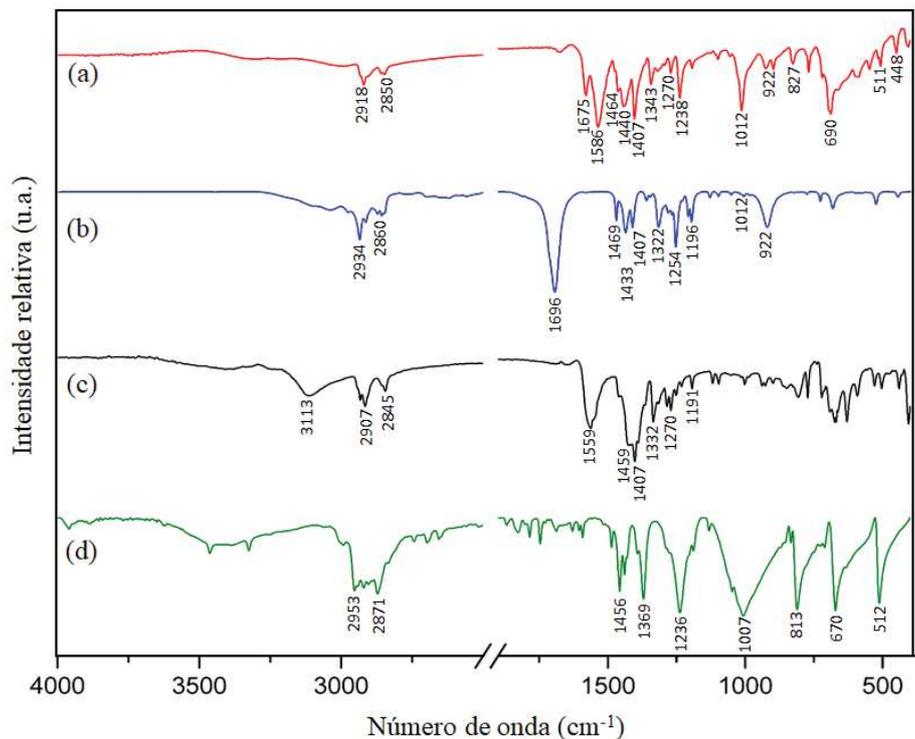
É interessante ressaltar a presença de uma banda pouco intensa em 1675 cm^{-1} atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{O})$ que pode ser atribuída a carbonila ainda presente ou um resquício do AcAz presente no composto.

As bandas referentes aos modos vibracionais $\nu(\text{CN})$ e dobramento N-C-N também se encontram presentes no composto analisado, a elas são atribuídas em 1012 , 827 e 690 cm^{-1} . A presença desses modos vibracionais no composto são sinais da presença do ligante nitrogenado, HMT, ao íon metálico.

Em aproximadamente 511 cm^{-1} há uma banda de baixa intensidade, estreita, que foi atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{Co-O})$. E, em 448 cm^{-1} , uma banda também de baixa intensidade, atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{Cu-N})$.

A Erro! Fonte de referência não encontrada. mostra os modos vibracionais citados a cima, bem como as demais atribuições que foram realizadas para os espectros IV.

Figura 33 – Espectro na região do infravermelho, (a) **CMD03**; (b) AcAz; (c) Azelato e (d) HMT.



FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

4.3.2 Difração de raios X

Através da metodologia sintética de evaporação lenta, obteve-se monocristais de coloração rosa, com hábito de placas agregadas que, após escolha criteriosa, foram selecionados para medida de difração de raios X.

Com os dados de difração obtidos, foi possível determinar a estrutura do composto **CMD03**, sendo este pertencente ao sistema cristalino tetragonal, como pode ser visto na tabela de dados cristalográficos, **Tabela 6**. Devido a simetria do sólido, os eixos cristalográficos apresentam dois vetores de mesma magnitude e um diferente, $a = b \neq c$. Já os ângulos são iguais a 90° , logo $\alpha = \gamma = \beta$. Esse sistema apresenta o elemento de simetria eixo de rotação 4 (*fourfold*) e um plano especular perpendicular ao eixo C_4 que, quando combinados, geram um centro de inversão, o que o caracteriza no grupo espacial $I4/m$. A unidade assimétrica, **Figura 34**, consiste em um centro de Co^{2+} coordenado a dois fragmentos do ligante Az^{2-} , em posição *cis*, e a duas moléculas de água no eixo equatorial. Já no eixo axial, o Co^{2+} se encontra coordenado a um fragmento do ligante HMT, através de um átomo de nitrogênio, configurando uma geometria pirâmide de base quadrada, como pode ser visualizado pelas distâncias e ângulos de ligação na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Segundo a **Tabela 6**, há a presença de oito unidades assimétricas por célula unitária, $Z=8$.

Os parâmetros estatísticos, que indicam a confiabilidade do resultado, estão dentro dos valores considerados ideais. O coeficiente de correlação encontrado foi $R = 4,31\%$ e $wR = 10,23\%$, já o parâmetro S, apresenta valor igual a 1,052, ou seja, o ajuste do modelo é próximo do dado experimental.

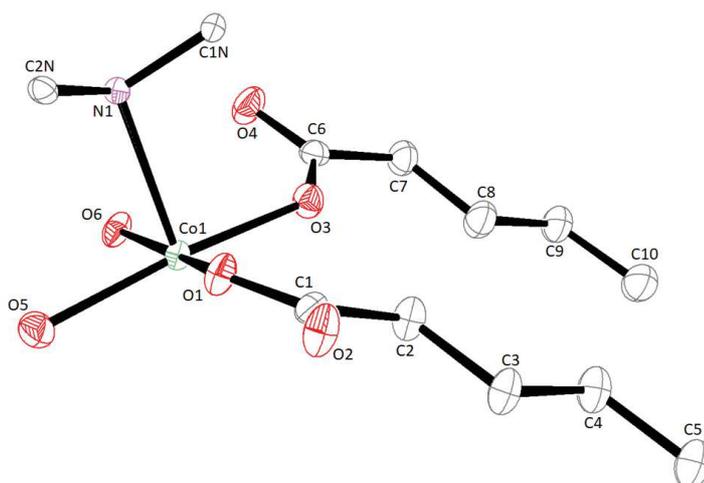
Tabela 6 – Dados cristalográficos para o composto **CMD03**.

Fórmula	$C_{21}H_{42}Co_2N_2O_{12}$
Massa molar ($gmol^{-1}$)	632,43
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	$I4/m$
a (Å)	12,1543(3)
b (Å)	12,1543(3)
c (Å)	35,7618(13)
α, β, γ ($^\circ$)	90
V (Å^3)	5283,0(3)

Z	8
d_{calc} (gcm^{-3})	1,320
Radiação	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
Alcance $2\theta/^\circ$	6,576 a 50,392
Reflexões coletadas/independentes	9474 / 3189
Nº de parâmetros refinados	173
R_{int} / $R(F_0^2)$	0,054/0,050
wR (F_0^2)	0,118
S	1,052

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 34 – Unidade Assimétrica do composto **CMD03**. Elipsoides desenhados com 50 % de probabilidade. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da estrutura.

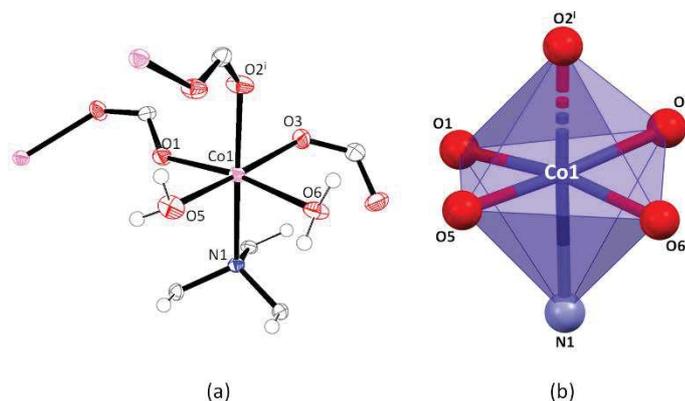


FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Na forma expandida, o centro metálico de Co^{2+} é coordenado por quatro átomos de oxigênio no eixo equatorial (O1, O3, O5 e O6): dois pertencentes a duas moléculas diferentes do ligante Az^{2-} (O1 e O3) e os outros dois oriundos de moléculas de água (O5 e O6). No eixo axial, o centro metálico está coordenado por um átomo de oxigênio (O2), de uma molécula de Az^{2-} , e por um átomo de nitrogênio (N1), do ligante HMT (sendo este atuando como ponte μ_4), consistindo em uma geometria octaédrica distorcida, **Figura 35**. É interessante ressaltar os dois modos de coordenação do ligante carboxilato presentes na estrutura. Os átomos de oxigênio O1 e O2ⁱ, dos ligantes Az^{2-} coordenados ao centro metálico de forma *sin-anti* bidentado em ponte,

realizam uma distribuição da carga entre cada um deles (1/2- para cada) e o átomo de oxigênio O3, de um outro ligante Az^{2-} que está coordenado de forma *sin* monodentado, tem sua carga completa (1-), estabelecendo assim o equilíbrio de cargas e confirmando o estado de oxidação do cobalto sendo 2+.

Figura 35 – (a) Esfera de coordenação do átomo Co1; (b) Representação poliédrica do octaedro distorcido. Código de simetria: $^1I-x, y, z$. Elipsoides com 50 % de probabilidade.



FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

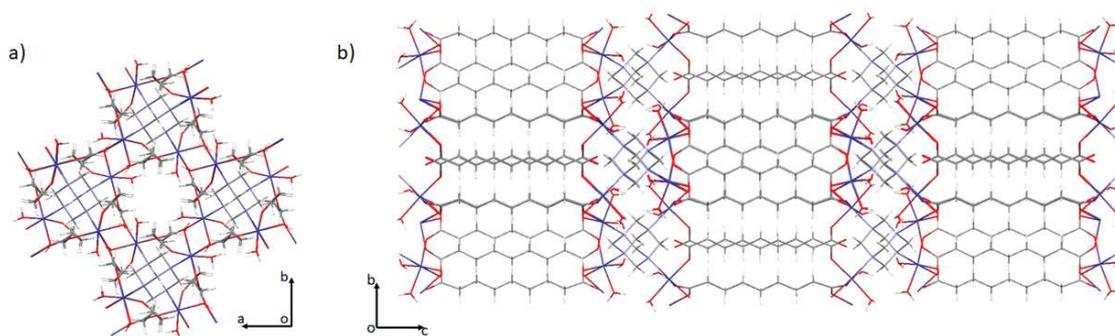
Os comprimentos de ligação Co-O do μ_2 - Az^{2-} são de 2,045(2) e 2,068(2) Å para as ligações Co1-O1 e Co1-O3, respectivamente, com ângulo O1-Co1-O3 de 100,68(9)°. Os comprimentos de ligação do íon metálico com os átomos de oxigênio de moléculas de água são 2,104(2) e 2,165(2) Å, para as ligações Co1-O5 e Co1-O6, respectivamente, com ângulo O5-Co1-O6 de 89,33(9)°. Para a ligação Co1-N1 do μ_4 -HMT o comprimento é 2,343(2) Å, já a ligação Co1-O2, do Az^{2-} , possui 2,112(2) Å, com ângulo de 176,57(9)°.

Dado que a força da ligação é inversamente proporcional à distância (HUHEEY et al., 2006), a ligação do Co^{2+} com os átomos de oxigênio O1, de um Az^{2-} , e o O6, de água coordenada, são as ligações mais fracas. Complementando o argumento, pode-se citar o efeito Jahn-Teller (HUHEEY et al., 2006), que gera neste caso um enfraquecimento de ligações em um determinado eixo (e contração nos demais), levando ao alongamento das mesmas. Isso pode ser visto com maior clareza no comprimento da ligação Co1-O1 e Co1-O6, ambas no mesmo eixo com 170,63(9)°, O1-Co1-O6, que se apresenta maior frente aos outros átomos coordenados. Na Erro! Fonte de referência não encontrada. estão discriminadas as distâncias e ângulos de ligação selecionados.

A extensão do polímero é dada através de todos os eixos pelo ligante HMT, devido a sua forma diamantoide e por se coordenar em ponte, μ_4 -N, com outros três centros metálicos

de Co^{2+} . Além disso, há uma maior extensão da rede através do eixo c pelo Az^{2-} , **Figura 36**, criando canais. Desta forma, o polímero **CMD03** pode ser configurado como um polímero 3D.

Figura 36 – (a) Extensão da estrutura do **CMD03** ao longo do plano cristalográfico ab e (b) ao longo do plano bc .



FONTE: Elaborada pelo autor (2020).

A estrutura pode ser penetrada pelos eixos a e b por uma esfera com raio de até $0,40 \text{ \AA}$ e pelo eixo c por uma esfera com raio até $0,80 \text{ \AA}$. O raio da maior esfera vazia encontrado é $1,60 \text{ \AA}$, e o volume ocupado $17,16 \text{ \AA}^3$. O espaço ocupado na célula unitária pela estrutura é de $3523,46 \text{ \AA}^3$ (66,69%). Nos valores padrões de raio de sonda foram encontrados espaços vazios referentes a 3,1% do volume total da célula unitária, com volume de $163,06 \text{ \AA}^3$.

No estudo das interações intermoleculares do sólido cristalino foram encontradas ligações de hidrogênio convencionais e não-convencionais, **Tabela 7**. As ligações de hidrogênio convencionais ocorrem entre as moléculas de água de coordenação de dois octaedros diferentes, $\text{O6-H6A}\cdots\text{O5}$ com distância de $2,8015(1) \text{ \AA}$; entre uma molécula de água coordenada e o átomo de oxigênio O4 do Az^{2-} , que não está coordenado, $\text{O6-H6B}\cdots\text{O4}$ de $2,6441(1) \text{ \AA}$ e entre molécula de água coordenada e um átomo de oxigênio coordenado na posição equatorial, $\text{O5-H5B}\cdots\text{O1}$ de $2,8228(1) \text{ \AA}$, **Figura 37**. As interações convencionais e não-convencionais, que são mais fracas, contribuem para a estabilização do sólido cristalino.

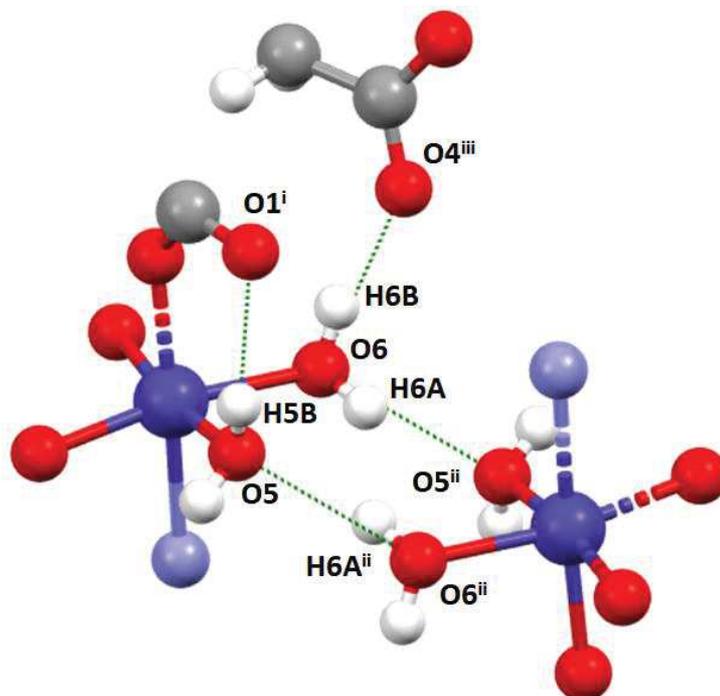
Tabela 7 – Ligações de hidrogênio presentes no composto **CMD03**.

Doador-H	Receptor	D-H (Å)	H···R (Å)	D···R (Å)	D-H···R (°)
O5-H5B	O1 ⁽ⁱ⁾	0,86	2,07	2,8228 (1)	146
O6-H6A	O5 ⁽ⁱⁱ⁾	0,87	2,05	2,8015 (1)	144
O6-H6B	O4 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0,87	1,81	2,6441 (1)	160
C2-H2B	O2 ⁽ⁱ⁾	0,97	2,43	3,2861 (1)	146
C2N-H2NA	O4 ^(iv)	0,97	2,43	3,2707 (1)	145

Códigos de simetria: ⁱ+x, -y, +z; ⁱⁱ1/2-x, 1/2-y, 1/2-z; ⁱⁱⁱ1-x, +y, +z; ^{iv}-1/2+x, 1/2-y, 1/2-z.

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 37 – Ligações de Hidrogênio presentes no composto **CMD03**. Códigos de simetria: ⁱ+x, -y, +z; ⁱⁱ1/2-x, 1/2-y, 1/2-z; ⁱⁱⁱ1-x, +y, +z; ^{iv}-1/2+x, 1/2-y, 1/2-z.



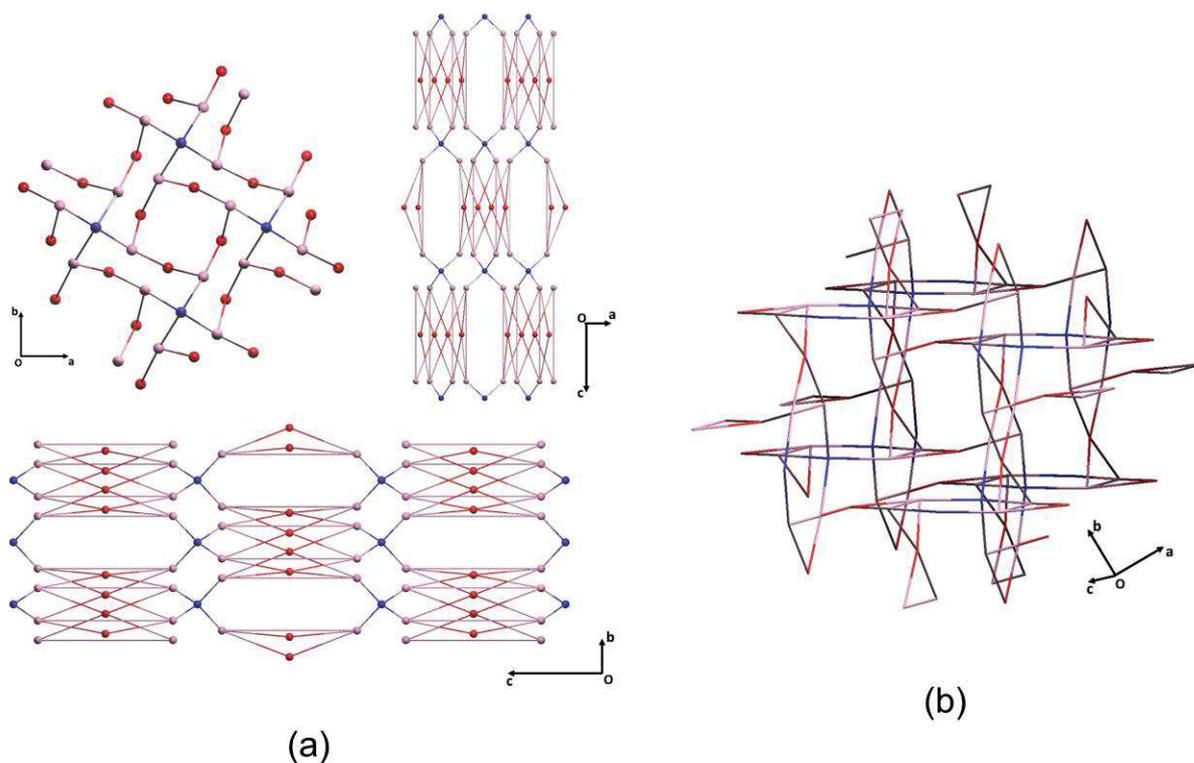
FONTE: Elaborada pelo autor (2020).

4.3.3 Topologia

O composto **CMD03** também possui uma rede periódica tridimensional, tornando-se mais evidente com a análise topológica, na qual o Co^{2+} é 4-conectado, identificado na **Figura 38a** como a esfera em rosa, estando conectada a duas unidades do carboxilato Az^{2-} , identificado por rosa, e ao HMT, em azul. O ligante carboxilato, em vermelho, é 2-conectado entre dois Co^{2+} vizinhos, sendo parcialmente responsável pela expansão bidimensional da rede ao longo

dos planos *bc* e *ac*. O ligante nitrogenado, HMT, em azul, é 4-conectado e é responsável pela expansão do polímero em todas as direções. O processo de simplificação foi feito em modo *standard* para a determinação da rede fundamental sendo ela do tipo *sqc* (cúbica); trinodal e com símbolo de ponto $(3^2.4.5.7^2)4(3^2.8^4)2(6^2.8^4)$, ou seja, para o primeiro nó, correspondente ao íon metálico, existem 2 ângulos envolvendo 3-ciclos, um ângulo para 4-ciclos, um para 5-ciclos e dois ângulos envolvendo 7-ciclos. Já no segundo caso, o ligante carboxilato, são dois ângulos que envolvem 3-ciclos e 4 ângulos que envolvem 8-ciclos. O último nó, correspondendo ao HMT, são dois ângulos que envolvem 6-ciclos e quatro ângulos que envolvem 8-ciclos, **Figura 38b**.

Figura 38 – Simplificação topológica do tipo *sqc* para o composto **CMD03**. Em (a) visões bidimensionais da rede segundo os eixos representados; (b) visão tridimensional.



FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

4.4 COMPOSTO CMD04

Nesta seção serão abordados os resultados obtidos para o composto **CMD04**.

4.4.1 Difração de raios X

Através de uma tentativa de reprodução da síntese do composto **CMD01**, no qual as proporções entre o sal metálico e os ligantes orgânicos foram alteradas, como descrito anteriormente, obteve-se monocristais de coloração azul, translúcido, com hábito de agulhas finas após evaporação lenta, assim foi feita uma escolha criteriosa, na qual alguns cristais com hábito bem definido e não contendo defeitos visíveis foram selecionados para medida de difração de raios X por monocristal.

Com os dados de difração obtidos, foi possível determinar a estrutura do composto **CMD04**, sendo este pertencente ao sistema cristalino monoclinico, como pode ser visto na tabela de dados cristalográficos, **Tabela 8**. Devido a simetria do sólido, os eixos cristalográficos apresentam seus lados diferentes um do outro, $a \neq b \neq c$. Já os ângulos α e γ são iguais a 90° e $\beta > 90^\circ$. Este composto apresenta os elementos de simetria eixo de rotação 2 (*twofold*) e um plano especular perpendicular ao eixo C_2 que, quando combinados, geram um centro de inversão, o que o caracteriza no grupo espacial $C2/m$. A unidade assimétrica, **Figura 39**, consiste de um centro de Cu^{2+} coordenado a um átomo de oxigênio do grupo carboxilato do ligante Fu^{2-} , O2, e a uma molécula de água, O1W. Há a presença de uma molécula de água na rede, identificada na figura pelo átomo de oxigênio O2W. Segundo a **Tabela 8**, há a presença de quatro unidades assimétricas por célula unitária, $Z=4$.

Os parâmetros estatísticos, que indicam a confiabilidade do resultado, estão dentro dos valores considerados ideais. O coeficiente de correlação encontrado foi $R = 4,74\%$ e $wR = 11,43\%$, já o parâmetro S, apresenta valor igual a 1,066, ou seja, o ajuste do modelo é próximo do dado experimental.

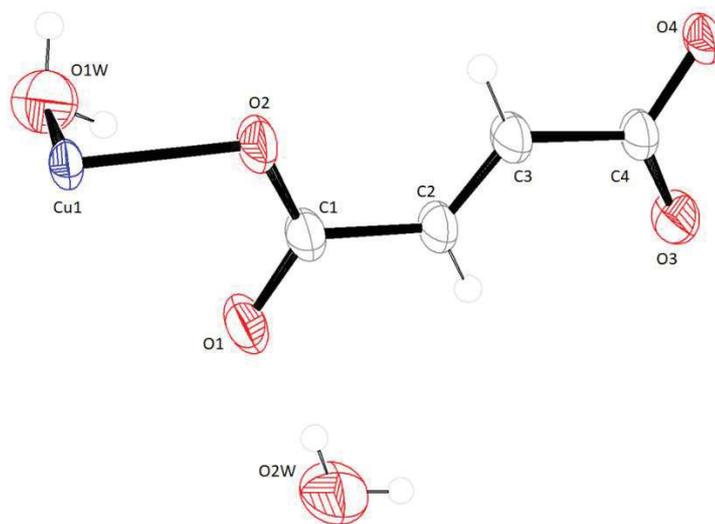
Tabela 8 – Dados cristalográficos para o composto **CMD04**.

Fórmula	$C_4H_8CuO_7$
Massa molar ($g\text{mol}^{-1}$)	231,64
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$C2/m$
a (Å)	14,0398(11)
b (Å)	7,3495(8)
c (Å)	8,9167(7)
α, γ ($^\circ$)	90

β (°)	102,825(7)
V (Å ³)	897,12(14)
Z	4
d _{calc} (gcm ⁻³)	1,715
Radiação	MoK α (λ = 0,71073)
Alcance 2 θ /°	2,976 a 29,675
Reflexões coletadas/independentes	3501 / 1198
Nº de parâmetros refinados	74
R _{int} / R(F _o ²)	0,0505/0,0474
wR (F _o ²)	0,1143
S	1,066

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 39 – Unidade Assimétrica do composto **CMD04**. Elipsoides desenhados com 50 % de probabilidade.



FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

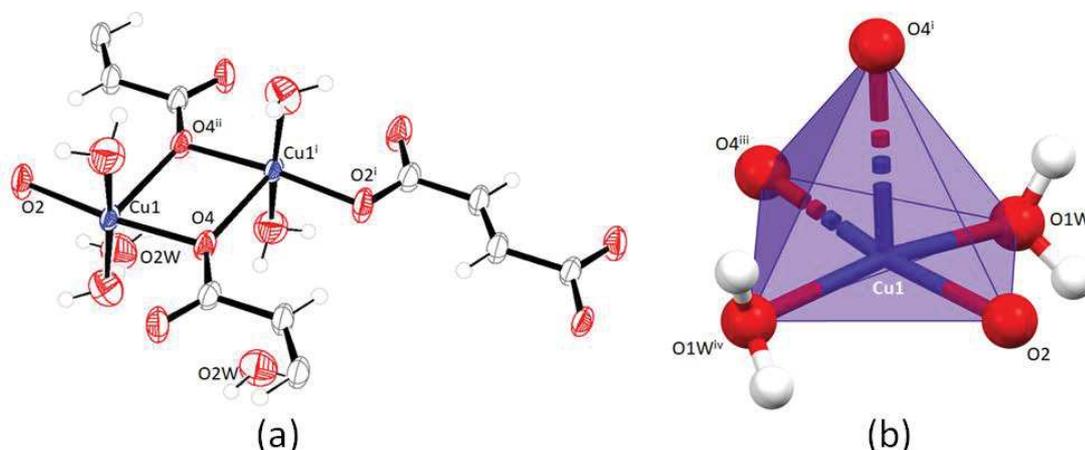
Na forma expandida, o centro metálico de Cu²⁺ se encontra coordenado a cinco átomos de oxigênio provenientes de duas moléculas de água; duas moléculas do ligante Fu²⁻ e um carboxilato em ponte. Através da representação ORTEP, **Figura 40a**, é possível observar as cinco ligações do átomo de cobre. Os átomos O4 e O4ⁱⁱ se coordenam a dois centros metálicos de forma monodentada em ponte, e o átomo O2 se coordena ao centro metálico de forma

monodentada. Além disso, é observado a presença de duas moléculas de água livre, O2W, abaixo da cadeia do polímero.

Devido à pandemia, não foi possível realizar outras técnicas de caracterização para complementar e corroborar os dados obtidos pela DRXM. Na tentativa de complementar o trabalho, foi utilizado um critério estabelecido no trabalho de Lynn Rardin, William B. Tolman e Stephen J. Lippard de 1991 (RARDIN; TOLMAN; LIPPARD, 1991), descrito melhor no ANEXO III, para estudar os modos de coordenação dos grupos carboxilatos. Neste trabalho, foram estudados com base em sua estequiometria diversos complexos e polímeros de coordenação, já descritos na literatura, contendo ligantes com o grupo carboxilato coordenado de forma monodentada em ponte. Assim, eles foram classificados em três grupos dependendo da força de interação (D) entre o átomo de oxigênio “pendurado”, ou não-coordenado (O_d), do grupo carboxilato, com um dos átomos metálicos que compõem a ponte (M_{int}). A **Tabela S1** que se encontra no ANEXO III, traz os principais parâmetros estruturais de diversos compostos e polímeros de coordenação com centro metálico de cobre coordenado a ligantes carboxilatos de forma monodentado em ponte. Com base nesses parâmetros estruturais, o **CMD04** apresenta $D(O_d-M_{int}) = 2,854 \text{ \AA}$, $C-O_d = 1,231(6) \text{ \AA}$ e $C-O_{b(ligante)} = 1,278(6) \text{ \AA}$, $\tau = \alpha - \beta = 29,7^\circ$, $M-M = 3,550 \text{ \AA}$; sendo possível classificar o modo de coordenação como monodentado em ponte e enquadrar o composto **CMD04** na *Classe II*, que descreve a ligação O_d-M_{int} com força moderada (RARDIN; TOLMAN; LIPPARD, 1991).

Como o átomo de Cu se apresenta pentacoordenado, foi avaliado o índice de trigonalidade τ_5 . Segundo os dados da **Tabela A7** (ANEXO II), o maior ângulo apresentado é $172,18^\circ$ e o segundo maior $169,02^\circ$, portanto $\tau_5 = 0,05$. Logo, a geometria adotada pelo centro metálico é a pirâmide de base quadrada, que se encontra levemente distorcida, como pode ser visto no poliedro da **Figura 40b**.

Figura 40 – (a) Esfera de coordenação do átomo Cu1; (b) Representação poliédrica da pirâmide de base quadrada levemente distorcida. Código de simetria: $^i2-x, y, -z$; $^{ii}2-x, y, 1-z$; $^{iii}x, y, -1+z$; $^{iv}x, 1-y, z$. Elipsoides com 50 % de probabilidade.



FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

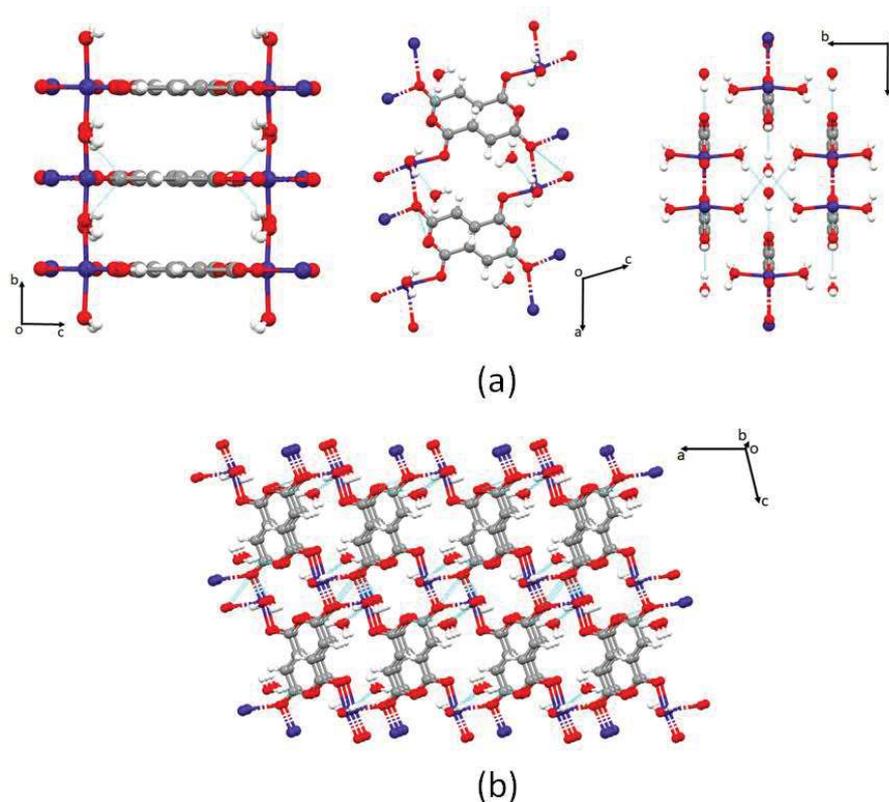
A base da pirâmide é composta pelo núcleo metálico de Cu^{2+} e quatro átomos de oxigênio, sendo dois oriundos de moléculas de água equidistantes $\text{Cu1-O1W/O1W}^{iv} = 1,985(4)$ Å, que se encontram a $169,0(2)^\circ$ um do outro; um átomo de oxigênio do grupo carboxilato do Fu^{2-} , coordenado de modo monodentado, $\text{Cu1-O2} = 1,988(4)$ Å e, por último, do átomo de oxigênio O4^{iii} de outra molécula de Fu^{2-} , $\text{Cu1-O4}^{iii} = 1,985(3)$ que se realiza uma ponte com outro centro metálico da cadeia adjacente. Os ângulos $\text{O4}^{iii}\text{-Cu1-O2} = 172,2(2)^\circ$, $\text{O4}^{iii}\text{-Cu1-O1W} = 90,12(10)^\circ$, $\text{O1W-Cu1-O2} = 90,63(9)^\circ$ evidenciam uma geometria sutilmente distorcida na base. No eixo axial se encontra o átomo O4^i , ele também é um átomo proveniente do carboxilato de uma molécula de Fu^{2-} que se coordena de forma monodentado em ponte, com $\text{Cu1-O4}^i = 2,489(4)$ Å, esta distância é a maior entre as outras, logo é a ligação mais fraca. O ângulo formado entre $\text{O4}^{iii}\text{-Cu1-O4}^i$ é de $75,53(15)^\circ$. Além disso, há o efeito Jahn-Teller (HUHEEY et al., 2006), que pode gerar um enfraquecimento de ligações em um determinado eixo (e contração nos demais), levando ao alongamento confirmado nesta estrutura. Na **Tabela A7** estão discriminadas as distâncias e ângulos de ligação selecionados.

A extensão do polímero é dada através do eixo c pelos ligantes Fu^{2-} , formando uma cadeia polimérica em uma dimensão. No entanto, devido às ligações de hidrogênio com as moléculas de água livres na rede, o polímero se expande de forma supramolecular pelos eixos a e b , **Figura 41a**. Desta forma, o polímero **CMD04** pode ser configurado como um polímero supramolecular 3D, **Figura 41b**.

Em todos os eixos a estrutura pode ser penetrada por uma esfera com raio de até 0,40 Å. O raio da maior esfera vazia encontrado é 1,20 Å, e o volume ocupado 7,24 Å³. O espaço

ocupado na célula unitária pela estrutura é de $508,43 \text{ \AA}^3$ (56,67 %). Nos valores padrões não foi encontrado espaços vazios que possam ser ocupados por sondas esféricas e, por isso, reduziu-se o raio da sonda esférica a $0,40 \text{ \AA}$, respeitando o espaço da grade de $0,7 \text{ \AA}$, no qual o volume dos espaços vazios na célula unitária encontrado foi de $115,61 \text{ \AA}^3$, correspondendo a 12,9 % do volume total.

Figura 41 – (a) Extensão da estrutura do **CMD04** ao longo do plano cristalográfico *a*, *b* e *c* (b) ao longo da direção *abc*.



FONTE: Elaborada pelo autor (2020).

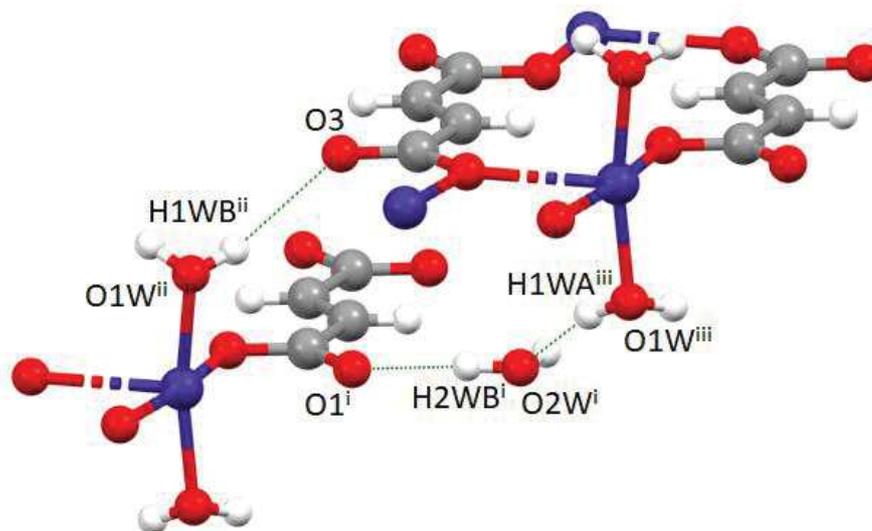
No estudo das interações intermoleculares do sólido cristalino foram encontradas três ligações de hidrogênio convencionais, **Tabela 9**. Elas ocorrem entre as moléculas de água de coordenação, identificadas pelo átomo de oxigênio O1W, no qual um de seus átomos de hidrogênio, H1WA, interage com uma molécula de água livre na rede, identificada pelo átomo de oxigênio O2W e o átomo H1WB interage com o átomo de oxigênio O3 não ligado de um carboxilato do fumarato. A molécula de água livre, por sua vez, interage com o átomo de oxigênio O1 não ligado também de um carboxilato do ligante orgânico, gerando uma expansão supramolecular para este polímero, como visto na **Figura 42**.

Tabela 9 – Ligações de hidrogênio presentes no composto **CMD04**.

Doador-H	Receptor	D-H (Å)	H···R (Å)	D···R (Å)	D-H···R (°)
O1W-H1WA	O2W ⁽ⁱ⁾	0,85	2,16	2,9833 (3)	161
O1W-H1WB	O3 ⁽ⁱⁱ⁾	0,85	2,30	3,0840 (3)	153
O2W-H2WB	O1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0,85	1,83	2,6750 (3)	171

Códigos de simetria: ⁱ1/2+x, 1/2+y, +z; ⁱⁱ1/2-x, 1/2+y, 1-z; ⁱⁱⁱ1/2+x, 1/2-y, +z.

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 42 – Ligações de Hidrogênio presentes no composto **CMD04**. Códigos de simetria: ⁱ3/2-x, 1/2+y, 1-z; ⁱⁱ3/2-x, 3/2-y, 1-z; ⁱⁱⁱ2-x, 1+y, 1-z.

FONTE: Elaborada pelo autor (2020).

Através de uma análise das ligações na **Figura 42**, é possível determinar a topologia *graph-set* para o padrão das ligações de hidrogênio presentes (ETTER, 1990). Desta forma, é observado um anel composto por 14 átomos, no qual é formado entre duas cadeias do polímero unidimensional, através do átomo de oxigênio receptor O3 e os átomos doadores O1W-H1WB; e no outro lado deste anel, uma molécula de água livre realiza essa conexão doando contato através dos átomos O2W-H2WB, para o átomo receptor O1 de uma das cadeias, e recebendo contato dos átomos doadores O1W-H1WA de outra cadeia. Assim, o *graph-set* para essa rede é $R_3^3(14)$.

4.5 OUTROS RESULTADOS

No decorrer destes dois anos de mestrado, diversos resultados experimentais e ideias novas surgiram. Em um trabalho como este, exibimos somente trabalhos que se encaixam e atendem aos objetivos previamente traçados. Portanto, nesta seção serão abordados, de forma superficial, alguns percalços e desafios vivenciados durante o desenvolvimento deste trabalho.

O primeiro grande desafio começou com a pouca experiência e total falta de conhecimento do objeto de estudo do grupo GPQMAP. Eu, vindo de outra universidade como analista e não experimentalista, tive dificuldades até entender o que eram e como produzir polímeros de coordenação. O projeto, em si, possui um objetivo amplo com inúmeras possibilidades, mas também permitiu uma visão completa do que são polímeros de coordenação.

Visto isso e as inúmeras combinações possíveis dos íons metálicos, ligantes orgânicos e metodologias sintéticas, viu-se a necessidade de priorizar algumas rotas. Isto foi feito com a mistura lenta e a difusão, deixando a síntese solvotérmica para outro momento. No pouco tempo que nos restou devido à pandemia do Coronavírus, menos de 10 meses foram dedicados às sínteses e com isso foram realizadas um pouco mais de 290 reações neste pouco tempo. Problemas para definir meios e métodos de adição, evaporação, cristalização foram discutidos, metodologias foram aprimoradas, técnicas foram aprendidas.

Dessas 290 sínteses, a grande maioria foi realizada por meio de mistura lenta, seguida de difusão e algumas solvotérmicas que ainda estavam em fase de testes. Entre os resultados das duas primeiras metodologias, a grande maioria ou eram em forma de pó, ou eram óleos. Os materiais na forma de óleo foram deixados para solidificar, mas nenhum deixou seu estado oleaginoso. Alguns dos compostos obtidos em forma de pó foram estudados, no entanto, como o objetivo do projeto era a análise de monocristais, o foco recaiu sobre os poucos obtidos.

Um resumo das combinações sintéticas realizadas, de acordo com as variáveis exploradas, é exibido no Quadro 1, na qual os resultados obtidos também estão descritos, dando ênfase aos descritos neste trabalho.

Quadro 1 – Variáveis utilizadas nas combinações sintéticas propostas, segundo a metodologia adotada e os principais resultados.

Metodologia	Ligante Nitrogenado	Variáveis	Especificações	Resultados
Mistura Lenta	HMT	Temperatura	Ambiente e aquecimento	Majoritariamente temperatura ambiente, aquecimento para solubilização
		Proporção L ₁ -M-L ₂	1:1:1 2:1:1 1:2:1 1:1:2	Majoritariamente proporção 1:1:1 → CMD01 , CMD02 CMD04 → 1:2:1
		Solvente	H ₂ O, EtOH, MeOH, DMF, THF, DMSO	Majoritariamente único solvente utilizado H ₂ O
		Íon metálico	Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	Mn ²⁺ e Zn ²⁺ → produtos oleaginosos/pós Co ²⁺ → alguns monocristais, oleaginosos e pós; Cu ²⁺ → alguns monocristais, oleaginosos e pós; CMD01 , CMD02 e CMD04
		Contra-íon	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , SO ₄ ²⁻	CMD01 → CH ₃ COO ⁻ CMD02 → NO ₃ ⁻ CMD04 → CH ₃ COO ⁻
		Ligante Carboxilato	Fu ²⁻ , Gl ²⁻ , Ad ²⁻ , Az ²⁻	CMD01 , CMD04 → Fu ²⁻ CMD02 → Gl ²⁻
	tatd	Íon metálico	Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ag ⁺	Majoritariamente em forma de pó ou óleo
		Contra-íon	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , SO ₄ ²⁻	Majoritariamente em forma de pó ou óleo
		Ligante Carboxilato	Fu ²⁻ , Gl ²⁻ , Ad ²⁻ , Az ²⁻	Majoritariamente em forma de pó ou óleo
Difusão	HMT	Íon metálico	Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	Majoritariamente em forma de pó CMD03 → Co ²⁺
		Contra-íon	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , SO ₄ ²⁻	CMD03 → CH ₃ COO ⁻
		Ligante Carboxilato	Fu ²⁻ , Gl ²⁻ , Ad ²⁻ , Az ²⁻	CMD03 → Ad ²⁻
		Solvente	H ₂ O, EtOH, MeOH, DMF, THF, DMSO	Majoritariamente H ₂ O e DMF para solubilização dos reagentes
Solvotérmica	HMT	Temperatura	90 a 180°C	Os produtos degradaram
		Tempo	8 a 96h	Os produtos degradaram

		Solvente	H ₂ O, EtOH, MeOH, DMF, THF, DMSO	Menor grau de degradação com solventes DMF, DMSO e THF
--	--	----------	--	---

L₁ = Ligante carboxilato; L₂ = Ligante nitrogenado.

FONTE: Elaborado pelo autor (2021).

Dos monocristais obtidos, apenas dois possuem ligantes mistos coordenados ao centro metálico, **CMD02** e **CMD03**. Os outros dois, **CMD01** e **CMD04** possuem apenas o ligante carboxilato coordenado. Dessa forma, os objetivos para o segundo ano do mestrado foram: reprodução da síntese do composto **CMD01**; reprodução e caracterização completa dos compostos já obtidos; síntese de novos polímeros com mesmos ligantes orgânicos e metais diferentes, ou o mesmo metal e ligante carboxilato diferente, para uma série ser montada e estudada; síntese de complexos e/ou polímeros de coordenação contendo o ligante nitrogenado tadt com a prata ou outro metal. No entanto, com o avanço da pandemia da COVID-19 e o isolamento social, a universidade só veio a liberar os laboratórios recentemente, em sistema de rodízio. Com isso, as ideias para o segundo ano da pós-graduação tiveram que ser revistas e medidas a curto prazo feitas, mas o cenário ainda não foi favorável para grandes avanços e esses objetivos devem se estender para 2021.

Mesmo com esses entraves, ainda foi possível descrever as quatro estruturas obtidas mostradas anteriormente, mesmo que estejam sendo descritas de forma limitada devido a ausência de algumas técnicas.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Foram sintetizados quatro polímeros de coordenação, denominados **CMD01**, **CMD02**, **CMD03** e **CMD04**. Os compostos foram caracterizados por difração de raios X por monocristal, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (exceto **CMD04**), difração de raios X por policristais (**CMD01** e **CMD02**), CHN (**CMD02**), análise térmica TG (**CMD02**) apresentando resultados coerentes em cada uma das técnicas.

A análise estrutural do composto **CMD01** revelou um polímero de coordenação tridimensional (3D), dada pela expansão bidimensional através de átomos de cobre coordenados a átomos de oxigênio em ponte, formando folhas hidroxometálicas, na qual são pilarizadas pelo ligante Gl^{2-} , conferindo tridimensionalidade ao polímero. Essa pilarização forma vazios que são ocupados por moléculas de água e, por isso, apresenta volume de vazios de $55,23 \text{ \AA}^3$ (10,2%). Esta, por sua vez, se apresenta desordenada com ocupação (56:44). As interações intermoleculares investigadas contribuem na estabilização da rede cristalina. Quanto à análise topológica, o resultado foi inconclusivo, visto que o composto apresenta uma topologia incomum.

O composto **CMD02** é um polímero de coordenação, tridimensional (3D), formado pela SBU roda de pá contendo íons de Cu^{2+} , estendidos pelos ligantes Gl^{2-} e HMT, sendo assim um composto de coordenação com ligantes mistos O- e N- doadores. Não foi observado solvente ou outra molécula presente nos vazios da rede, cujo volume é de $240,55 \text{ \AA}^3$ (11,8%). O cristal cresce de forma geminada com dois domínios presentes no qual um apresenta 45% e o outro 55 % do padrão de difração. A ligação de hidrogênio não convencional do tipo $\text{C-H}\cdots\text{N}$ contribui na estabilização da rede cristalina. A análise topológica, realizada através de uma simplificação em modo *cluster* determinou a rede fundamental do tipo *pcu* (cúbica); uninodal e com símbolo de ponto ($4^{12}.6^3$). A análise de adsorção por BET mostrou que o composto adsorve pequena quantidade do gás nitrogênio, resultando em baixa área superficial.

O polímero de coordenação **CMD03** é tridimensional (3D), na qual a rede é expandida, em todos os eixos, através da coordenação de íons cobalto coordenados ao HMT, em ponte (μ_4), e por duas moléculas do ligante Az^{2-} , coordenados de forma *sin-anti* bidentado em ponte e outra molécula do ligante Az^{2-} coordenada de forma *sin* monodentado ao longo do eixo *c*. Essa expansão cria canais vazios ao longo da rede com volume de aproximadamente $163,06 \text{ \AA}^3$ (3,1 %). Novamente, as interações intermoleculares do tipo $\text{O-H}\cdots\text{O}$ e $\text{C-H}\cdots\text{O}$ contribuem para a estabilização da rede cristalina. O resultado da análise topológica, pelo processo de

simplificação em modo *standard*, demonstrou se tratar da rede fundamental do tipo *sqc* (cúbica); trinodal e com símbolo de ponto $(3^2.4.5.7^2)_4(3^2.8^4)_2(6^2.8^4)$.

O polímero **CMD04** é unidimensional (1D), na qual a rede se expande através do eixo *c*, porém, devido às ligações de hidrogênio clássicas do tipo O-H···O se expande tridimensional de forma supramolecular. Ele é formado pelo íon metálico Cu²⁺, coordenado ao ligante fumarato. Apresenta apenas o ligante O-doador, e não possui ligantes mistos, sendo uma variação do composto **CMD01** através da tentativa de reprodução deste, com volume de espaços vazios de 115,61 Å³ (12,9 %). A análise topológica foi realizar, no entanto foi inconclusivo, não sendo possível determinar a rede fundamental dado o padrão geométrico singular desta rede.

O objetivo principal do projeto, a síntese de polímeros de coordenação contendo ligantes mistos, foi alcançado, uma vez que dois dos produtos apresentados, **CMD02** e **CMD03**, contemplam a presença de ambos os ligantes nitrogenado e oxigenado coordenados ao centro metálico. Os produtos **CMD01** e **CMD04** foram apresentados por serem resultados inéditos e interessantes, além de promissores para futuras aplicações. Para o ligante nitrogenado tadt, não se obteve produto monocristalino até o momento.

Visto o interesse nos polímeros de coordenação com ligantes mistos, devido suas propriedades e possíveis aplicações, é posto como perspectiva futura a aplicação catalítica e para adsorção desses produtos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLENDORF, M. D.; STAVILA, V. Crystal engineering, structure-function relationships, and the future of metal-organic frameworks. **CrystEngComm**, v. 17, n. 2, p. 229-246, 2015.
- BABU, D.; HE, G.; VILLALOBOS, L. F.; AGRAWAL, K. V. Crystal engineering of metal-organic frameworks thin films for gas separations. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**, v. 7, p. 49-69, 2018.
- BACA, S. G.; MALAESTEAN, I. L.; KEENE, T. D.; ADAMS, H.; WARD, M. D.; HAUSER, J.; NEELS, A.; DECURTINS, S. One-dimensional manganese coordination polymers composed of polynuclear cluster blocks and polypyridyl linkers: structures and properties. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 23, p. 11108-11119, 2008.
- BAILAR JR.; J. C. **Preparative Inorganic Reactions**. 1. ed. New York: Interscience, 1964.
- BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715-1724, 2013.
- 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.
- BURROWS, A. D. Mixed-component metal-organic frameworks (MC-MOFs): enhancing functional solid solution formation and surface modifications. **CrystEngComm**, v. 13, n. 11, p. 3623-3642, 2011.
- CARLUCCI, L.; CIANI, G.; PROSERPIO, D. M.; RIZZATO, S. Structural properties and topological diversity of polymeric Ag(I)-hexamethylenetetramine complexes: self-assembly of three novel two-dimensional coordination networks and their supramolecular interactions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 152, n. 1, p. 211-220, 2000.
- CHEN, Y. et al. Three Cd(II)-based luminescent metal-organic frameworks constructed from the mixed-ligand strategy for highly selective detection of nitrobenzene. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 286, p. 121314, 2020.
- CHOI, J. Y. et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, n. 27, p. 10186-10191, 2006.
- COOK, T. R.; ZHENG, Y.; STANG, P. J. Metal-Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal-Organic Materials. **Chemical Reviews**, v. 113, p. 734-777, 2013.
- COPPENS, B. Y. P.; ROW, T. N. G.; LEUNG, P. Net Atomic Charges and Molecular Dipole Moments from Spherical-Atom X-ray Refinements, and the Relation between Atomic Charge and Shape. **Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography**, v. 35, n. 1, p. 63-72, 1979.
- COUDERT, F. Molecular Mechanism of Swing Effect in Zeolitic Imidazolate Framework

ZIF-8 : Continuous Deformation Upon Adsorption. **ChemPhysChem**, v. 18, n. 19, p. 2732–2738, 2017.

CUNHA, Mariana Da Silva. **Análise de Ligação de Hidrogênio por Superfície de Hirshfeld**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2017.

DECKER, G. E. et al. MOF-mimetic molecules: carboxylate-based supramolecular complexes as molecular metal-organic framework analogues. **Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability**, v. 8, n. 2, p. 4217-4229, 2020.

DESAI, A. V et al. N-donor linker based metal-organic frameworks (MOFs): Advancement and prospects as functional materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 395, p. 146–192, 2019.

DESIRAJU, G. R. The C-H···O hydrogen bond in crystals: what is it? **Acc. Chem. Res.**, v. 24, n. 008/4, p. 290–296, 1991.

DOLOMANOV, O.V.; BOURHIS, L.J.; GILDEA, R.J.; HOWARD, J.A.K.; PUSCHMANN, H., OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. **J. Appl. Cryst.**, v. 42, p. 339-341, 2009.

ETTER, M. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. **American Chemical Society**, v. 23, p. 120-126, 1990.

FARRUGIA, L. J. ORTEP -3 for Windows - a version of ORTEP -III with a Graphical User Interface (GUI). **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, n. 5, p. 565–565, 1997.

FAUSTINI, M. et al. History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. **Advance Functional Materials**, v. 1704158, p. 1–30, 2018.

FURUKAWA, H. et al. Zeolite A imidazolate frameworks. **Nature**, v. 6, p. 501–506, 2007.

GNANAMANI, A.; SAILAKSHMI, G.; MITRA, T. Use of Dicarboxylic Acid (azelaic acid) to Prepare Carbohydrate and Protein Based Scaffold Biopolymer with Improved Mechanical and Thermal Property for Biomedical Applications. **Trends Biomater. Artig. Organs**, v. 26, n. 4, p. 183–196, 2012.

HAGRMAN, P. J.; HAGRMAN, D.; ZUBIETA, J. **Angewandte Chemie International**, v. 38, n. 18, p. 2638-2684, 1999.

HAMILTON, W. C. Significance Tests on the Crystallographic R Factor. **Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography**, v. 18, p. 502–510, 1965.

HONG, Q.; ZHANG, H.; ZHANG, J. Synthesis of boron imidazolate frameworks with cobalt clusters for efficient visible-light driven CO₂. **Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability**, 2019.

HUHEEY, James E. et al. **Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity**. New York: Pearson Education, 2006.

- IONASHIRO, E. Y. et al. Thermal behaviour of fumaric acid, sodium fumarate and its compounds with light trivalent lanthanides in air atmosphere. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 108, n. 3, p. 1183–1188, 2011.
- JIN, S. et al. Six new metal (II) complexes with 3D network structures based on carboxylate and hexamethylenetetramine : Syntheses and structures. **POLYHEDRON**, v. 95, p. 108–119, 2015.
- JO, J. H. et al. Antibacterial activities of Cu-MOFs containing glutarates and bipyridyl ligands. **Dalton Transactions**, 2019.
- JOHNSTON, R. C.; CHEONG, P. H.-Y. C–H···O non-classical hydrogen bonding in the stereomechanics of organic transformations: theory and recognition. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 11, n. 31, p. 5057, 2013.
- KE, F. et al. Fumarate-based metal-organic frameworks as a new platform for highly selective removal of fluoride from brick tea. **Scientific Reports**, v. 8, n. 939, p. 1–11, 2018.
- KINOSHITA, Y.; MATSUBARA, I.; HIGUCHI, T. The Crystal Structure of Bis(adiponitrilo)copper(I) Nitrate. **Bull. Chem. Soc. Japan**, v. 32, p. 1221–1226, 1959.
- KIRILLOV, A. M. Hexamethylenetetramine : An old new building block for design of coordination polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 15–16, p. 1603–1622, 2011.
- KOH, K.; WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J. A Crystalline Mesoporous Coordination Copolymer with High Microporosity. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, p. 677–680, 2008.
- KOH, K.; WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J. A Porous Coordination Copolymer with over 5000 m²/g BET Surface Area. **Journal of American Chemical Society**, v. 131, p. 4184–4185, 2009.
- KOH, K.; WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J. Coordination Copolymerization Mediated by Zn₄O(CO₂R)₆ Metal Clusters: a Balancing Act between Statistics and Geometry. **Journal of American Chemical Society**, n. 11, p. 15005–15010, 2010.
- KONAR, S.; MUKHERJEE, S.; DREW, M. G. B.; RIBAS, J.; CHAUDHURI, N. R. Synthesis of two new 1D and 3D networks of Cu(II) and Co(II) using malonate and urotropine as bridging ligands: crystal structures and magnetic studies. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 8, p. 2545–2552, 2003.
- LADD, M.; PALMER, R. **Structure Determination by X-ray Crystallography**. 5th. ed. Boston, MA: Springer US, 2013.
- LEE, E. Y.; JANG, S. Y.; SUH, M. P. Multifunctionality and Crystal Dynamics of a Highly Stable, Porous Metal-Organic Framework [Zn₄O(NTB)₂]. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 17, p. 6374–6381, 2005.
- LEE, J. et al. Metal – organic framework materials as catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1450–1459, 2009.

- LI, H. et al. Establishing Microporosity in Open Metal - Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC). **Journal of American Chemical Society**, v. 120, n. 33, p. 8571–8572, 1998.
- LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, n. 6759, p. 276–279, 1999.
- LI, J.-R.; KUPPLER, R. J.; ZHOU, H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1477–1504, 2009.
- LIU, Q. et al. Synthesis and structure of a novel three-dimensional coordination polymer topological motifs (hmt Z hexamethylenetetramine). **Journal of Molecular Structure**, v. 733, n. 1–3, p. 25–28, 2005.
- LIU, Q.; LI, Y.; SONG, Y.; LIU, H.; XU, Z. Three-dimensional five-connected coordination polymer $[M_2(C_3H_2O_4)_2(H_2O)_2(\mu_2\text{-hmt})]_n$ with 4^46^6 topologies (M=Zn, Cu; hmt = hexamethylenetetramine). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 12, p. 4701-4705, 2004.
- MA, K. et al. Structure and characterisation of a novel 3-D Ba(II)–MOF based on the {Ba4O7} core. **Journal of Chemical Research**, p. 705–709, 2010.
- MA, L.; ABNEY, C.; LIN, W. Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1248–1256, 2009.
- MACRAE, C. F. et al. Mercury CSD 2.0–new features for the visualization and investigation of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 2, p. 466–470, 2008.
- MAGHERUSAN, A. M.; NELIS, D. N.; TWAMLEY, B.; MCDONALD, A. R. Catechol oxidase activity of comparable dimanganese and dicopper complexes. **Dalton Transactions**, v. 47, p. 15555-15564, 2018.
- MICHELET, A. et al. Structure du Nitrate d'Argent Hexaméthylènetétramine. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. B37, p. 2171–2175, 1981.
- MILLWARD, A. R.; YAGHI, O. M. Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. **Journal of American Chemical Society**, v. 127, p. 17998–17999, 2005.
- MOSHOESHOE, M.; NADIYE-TABBIRUKA, M. S.; OBUSENG, V. A Review of the Chemistry , Structure , Properties and Applications of Zeolites. **American Journal of Materials Science**, v. 7, n. 5, p. 196–221, 2017.
- MOULTON, B.; LU, J.; ZAWOROTKO, M. J. Periodic tiling of pentagons: the first example of a two-dimensional (5_4^3) -net. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 37, p. 9224-9225, 2001.
- NADERI, M. Surface Area: Braunauer-Emmett-Teller (BET). **Progress in Filtration and Separation**. [S.l: s.n.], 2014.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part B**. 6. ed. New Jersey: Jhon Wiley & Sons Ltd, 2009.

PATTERSON, A. L. A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals. **Physical Review**, v. 46, n. 5, p. 372–376, 1934.

PETTINARI, C.; GALLI, S.; TABACARU, A. Coordination polymers and metal-organic frameworks built up with poly(tetrazolate) ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 372, p. 1–30, 2018.

POROLLO, N. P. et al. No Title. **Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.**, p. 375, 1997.

PRINCE, E. (ED.). **International Tables for Crystallography. Volume C, Mathematical, Physical and Chemical Tables**. Dordrecht, Boston, London: International Union of Crystallography by Kluwer Academic Publishers, 2004. v. 37

PULLEN, S.; CLEVER, G. H. Mixed-Ligand Metal – Organic Frameworks and Heteroleptic Coordination Cages as Multifunctional Scaffolds - A Comparison. **Acc. Chem. Res.**, 2018.

QIN, J. et al. Mixed-linker strategy for the construction of multifunctional metal – organic frameworks. **Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability**, v. 5, p. 4280–4291, 2017.

QIU, S.; ZHU, G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal – organic frameworks with multifunctional properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, n. 23–24, p. 2891–2911, 2009.

RARDIN, R. L.; TOLMAN, W. B.; LIPPARD, S. J. Monodentate carboxylate complexes and the carboxylate shift: implications for polymetalloprotein structure and function. **New Journal of Chemistry**, v. 15, n. 6, p. 417-430, 1991.

REINSCH, H. et al. Structure and properties of Al-MIL-53-ADP, a breathing MOF based on the aliphatic linker molecule adipic acid. **Dalton Transactions**, v. 45, p. 4179–4186, 2016.

REYNOLDS III, J. E. et al. A Survey of Metal-Organic Frameworks Based on Phosphorus- and Sulfur- Containing Building Blocks. **Elaboration and Applications of Metal-Organic Frameworks**, p. 37–141, 2018.

ROSA, G. **Tutaméia: terceiras estórias**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2009.

ROUQUEROL, J.; AVIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNESS, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

SANTOS, A. V.; VIANA, M. M.; MEDEIROS, F. H. A. O Incrível Mundo dos Materiais Porosos – Características, Propriedades e Aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 38, n. 1, p. 4–11, 2016.

SELVAKUMAR, P. M.; NADELLA, S.; SAHOO, J. Copper (II) bis-chelate paddle wheel complex and its bipyridine/phenanthroline adducts. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 66, n. 2, p. 287–299, 2013.

SEOANE, B.; CASTELLANOS, S.; DIKHTIARENKO, A.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J. Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks. **Coordination Chemistry**

Reviews, v. 307, p. 147-187, 2016.

SHAH, B.; PANDYA, D.; PATEL, H.; AYALEW, A.; SHAH A. Zeolitic composites from agricultural detritus for pollution remedy: a review. **Journal of Critical Review**, v. 3, n. 3, p. 41-49, 2016.

SHELDRICK, G. M. **SHELXS97 and SHELXL97 Program for Crystal Structure Solution and Refinement**. Göttingen: University of Göttingen, 1997.

STEED, J. W.; ATWOOD, J. L. **Supramolecular chemistry**. 2nd. ed. Chichester, UK: Wiley & Sons Ltd, 2009.

Steps in Structure Refinement. Disponível em:
<<http://xrayweb.chem.ou.edu/notes/refine.html>>. Acesso em: 12 abr. 2020.

SUMIDA, K. et al. Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 724–781, 2012.

SURESH, E.; BHADBHADE, M. M.; VENKATASUBRAMANIAN, K. Metal a, w dicarboxylate complexes. 4. Effect of N-donor substitutions on the polymeric network in cobalt(II) hexanedioate complexes: synthesis and single crystal X-ray investigations. **Polyhedron**1, v. 18, p. 657–667, 1999.

TABONG, C. D.; YUFANYI, D. M.; ENI, D. B. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Properties of Some Co(II) Complexes of Hexamethylenetetramine. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 8, n. 12, p. 144–151, 2016.

TAMAMES-TABAR, C. et al. A Zn azelate MOF: combining antibacterial effect. **CrystEngComm**, v. 17, n. 2, p. 456–462, 2014.

TAN, J. C.; BENNETT, T. D.; CHEETHAM, A. K. Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 107, n. 22, p. 9938–943, 2010.

VAN DER VOORT, P.; LEUS, K.; DE CANCK, E. **Introduction to Porous Materials**. 1. ed. Belgium: Jhon Wiley & Sons Ltd, 2019.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: synthesis and structure**. 1. ed. Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2007.

YAGHI, O. M.; KALMUTZKI, M. J.; DIERCKS, C. S. **Introduction to Reticular Chemistry**. 1. ed. [s.l.] Jhon Wiley & Sons Ltd, 2018.

YE, Q. et al. Ferroelectric Metal - Organic Framework with a High Dielectric Constant. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 20, p. 6554–6555, 2006.

YOON, J.; SOLOMON, E. I. Ground-State Electronic and Magnetic Properties of a μ_3 -Oxo-Bridged Trinuclear Cu(II) Complex: Correlation to the Native Intermediate of the Multicopper Oxidases. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 22, p. 8076–8086, 2005.

YU, L.; SUN, Y.; WANG, Z. Mixed-ligand strategy affording two new metal-organic

frameworks: Photocatalytic, luminescent and anti-lung cancer properties. **Journal of Molecular Structure**, v. 1180, p. 209-214, 2019.

YUAN, S. et al. Stable Metal – Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. **Advance Materials**, v. 1704303, p. 1–35, 2018.

ZHANG, R.; WANG, Z.; WANG, T.; SU, P.; YANG, Y. Boronic acid-decorated metal-organic frameworks modified via a mixed-ligand strategy modified via a mixed-ligand strategy for the selective enrichment of cis-diol containing nucleosides. **Analytica Chimica Acta**. v. 1106, p. 42-51, 2020.

ZHANG, X. et al. Dehydration-Induced Conversion from a Single-Chain Magnet into a Metamagnet in a Homometallic Nanoporous Metal – Organic Framework. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 19, p. 3456–3459, 2007.

ZHANG, Z. et al. Construction of a Supramolecular Drug-Drug Delivery System for Non-Small-Cell Lung Cancer Therapy. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 35, p. 29505–29514, 2017.

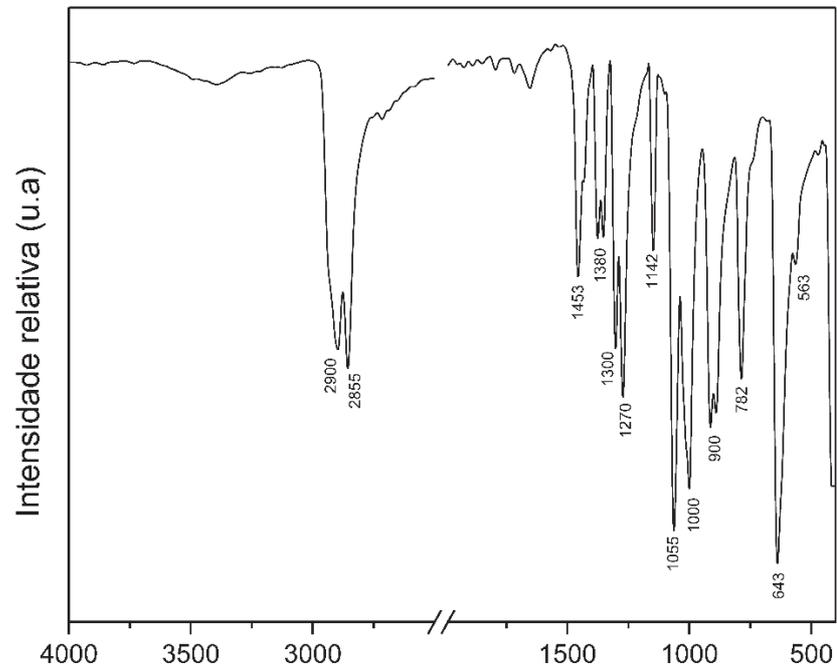
ZHENG, B. et al. Investigation of the Linker Swing Motion in the Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-90. **Journal of Physical Chemistry C**, 2018.

ZHENG, S.; TONG, M.; CHEN, X. Silver(I)-hexamethylenetetramine molecular architectures: from self-assembly to designed assembly. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 246, n. 1-2, p. 185-202, 2003.

ZHENG, Y.; LIN, J. New 1D and 2D metal oxygen connectivities in Cu(II) succinato and glutarato coordination polymers: $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}_5(\text{OH})_6(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 61, n. 21, p. 3420–3437, 2008.

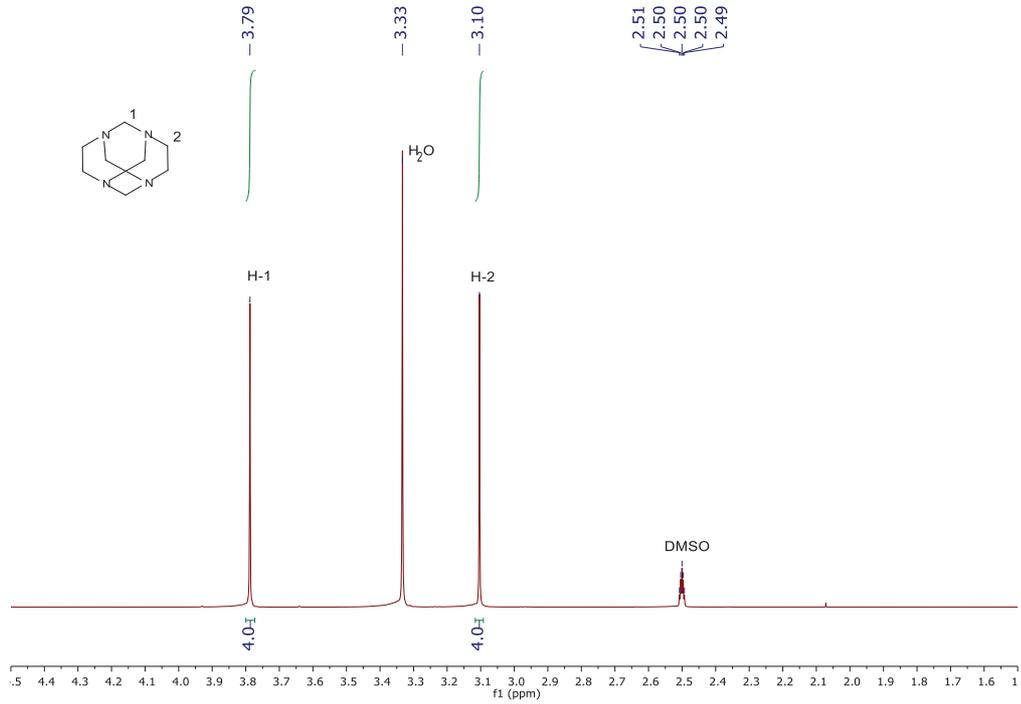
ZHENG, Y.; YING, E. Malonato-bridged hexamethylenetetramine coordination polymers containing Mn(II) and Cu(II). **Journal of Coordination Chemistry**, v. 58, n. 5, p. 453-460, 2006.

ZHU, J. H.; NIU, Y. M.; LI, Y. et al. Stimuli-responsive delivery vehicles based on mesoporous silica nanoparticles: recent advances and challenges. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, n. 7., p. 1339-1352, 2017.

ANEXO I – Espectros de IV e RMN de ^1H e de ^{13}C para o ligante tatd**Figura 43 – Espectro na região do infravermelho do ligante tatd.**

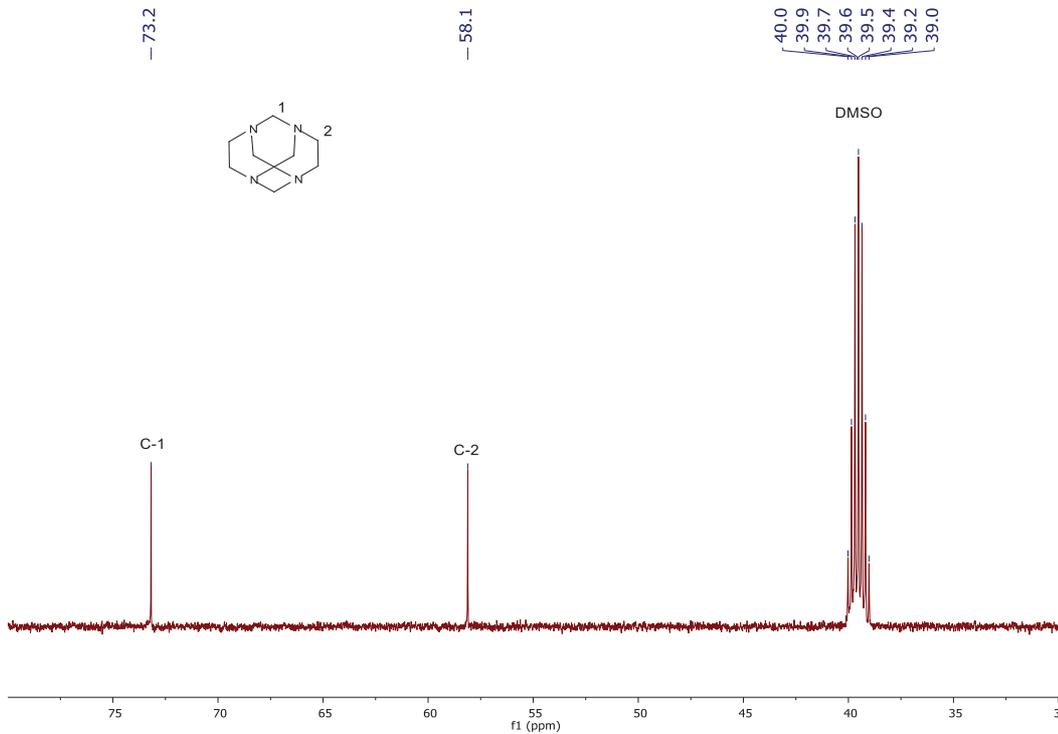
FONTE: Elaborado pelo próprio autor (2021)

Figura 44 – Espectro de RMN de ^1H do ligante tatd (500 MHz. DMSO- d_6).



FONTE: Elaborado pelo analista (2019).

Figura 45 – Espectro de RMN de ^{13}C do ligante tatd (126 MHz. DMSO- d_6).



FONTE: Elaborado pelo analista (2019)

ANEXO II – Tabelas mencionadas no decorrer do texto

Tabela A1 – Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para os ligantes AcFu, sal Fumarato, HMT e o composto **CMD01**, em cm^{-1} .

CMD01	AcFu	Fumarato	HMT	Atribuição
---	3076(f)	---	---	$\nu(\text{OH})$
---	---	---	2953(m)	$\nu(\text{CH})$
---	---	---	2871(m)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
---	1681(F)	---	---	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1569(F)	---	1574(m)	---	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1394(F)	---	1396(F)	---	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
---	---	---	1456(m)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
---	1428(m)	---	---	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$
---	---	---	1369(m)	$\nu(\text{CH}_2)$ abano
---	1323(f)	---	---	$\nu(\text{C}-\text{O})$
---	1275(F)	---	---	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$
1205(f)	1229(m)	1214(f)	1236(F)	$\nu(\text{CH}_2)$ rotação
---	---	---	1007(F)	$\nu(\text{CN})$
1041(f)	1010(f)	1005(m)	---	$\nu(\text{C}-\text{OH})$
974(f)	902(m)	950(f)	---	$\delta(\text{O}-\text{H})$
---	---	---	813(F)	$\nu(\text{CN})$
679(f)	645(m)	669(F)	670(F)	$\text{H}_2\text{O}_{\text{livre}}$
454(f)	---	---	---	$\nu(\text{MO})$

Nota: F = forte; m = média; f = fraca; a = assimétrico; s = simétrico; ν = estiramento da ligação; δ = deformação angular.

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela A2 – Comprimentos de ligação envolvidos nos ambientes de coordenação dos Cu presentes no composto **CMD01**.

Átomos	Distâncias de ligação (Å)	Átomos	Distâncias de ligação (Å)
Cu1-O5	1,974 (2)	Cu2-O9 ^{iv}	2,264 (2)
Cu1-O5 ⁱ	1,998 (2)	Cu3-O7	1,931 (2)
Cu1-O8	1,968 (2)	Cu3-O7 ^v	1,931 (2)
Cu1-O9	2,544 (3)	Cu3-O14 ⁱⁱⁱ	2,565 (2)
Cu1-O14	2,616 (3)	Cu3-14 ⁱ	2,565 (2)
Cu1-O17	1,928 (2)	Cu3-O17	1,958 (2)
Cu2-O5 ⁱⁱ	3,661 (2)	Cu3-O17 ^v	1,958 (2)
Cu2-O6 ⁱⁱⁱ	2,030 (2)	Cu4-O5	1,959 (2)
Cu2-O7	1,930 (2)	Cu4-O6	1,967 (2)
Cu2-O8	2,025 (2)	Cu4-O6 ^{vi}	1,990 (2)
Cu2-O8 ⁱⁱ	1,970 (2)	Cu4-O7 ^{vii}	2,291 (2)
Cu2-O17	2,517 (2)	Cu4-O14	2,005 (2)

Códigos de simetria: ⁱ1-x,1-y,1-z; ⁱⁱ-x,2-y,1-z; ⁱⁱⁱ-1+x,+y,+z; ^{iv}-1+x,1+y,1+z; ^v-x,1-y,1-z; ^{vi}1-x,2-y,1-z; ^{vii}1+x,+y,+z.

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela A3 – Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para os ligantes AcGl, e seu sal Glutarato, e HMT e o composto **CMD02**, em cm^{-1} .

CMD02	AcGl	Glutarato	HMT	Atribuição
---	3049(f)	---	---	$\nu(\text{OH})$
2930(f)	2944(f)	2922(f)	2953(m)	$\nu(\text{CH})$
---	2638(f)	---	2871(m)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
---	1697(F)	---	---	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1604(F)	---	1575(F)	---	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1412(F)	---	1408(F)	---	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
---	1467(m)	1456(m)	1456(m)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
---	1434(m)	---	---	$\delta(\text{C-O-H})$
1357(f)	1411(m)	---	1369(m)	$\nu(\text{CH}_2)$ abano
1314(f)	1306(m)	1309(f)	---	$\nu(\text{C-O})$
1285(f)	1264(m)	1239(f)	---	$\delta(\text{C-C-H})$
1225(m)	1233/1207(m)	---	1236(F)	$\nu(\text{CH}_2)$ rotação
1015(m)	---	---	1007(F)	$\nu(\text{CN})$
1053(f)	1066(m)	1047(f)	---	$\nu(\text{C-OH})$
997(F)	916(F)	---	---	$\delta(\text{O-H})$
806(m)	---	---	813(F)	$\nu(\text{CN})$ N-C-N
682(m)	---	---	670(F)	dobramento HMT
582(m)	---	---	---	$\nu(\text{MO})$
438(m)	---	---	---	$\nu(\text{MN})$

Nota: F = forte; m = média; f = fraca; a = assimétrico; s = simétrico; ν = estiramento da ligação; δ = deformação angular.

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela A4 – Comprimentos e ângulos de ligação envolvidos no ambiente de coordenação dos íons metálicos de Cu presentes no composto **CMD02**.

Átomos	Distâncias de ligação (Å)
Cu1-Cu1 ⁱ	2,6131 (9)
Cu1-O4 ⁱⁱ	1,972 (2)
Cu1-O1	1,954 (2)
Cu1-O2 ⁱ	1,962 (2)
Cu1-N5	2,221 (2)
Cu1-O3 ⁱⁱⁱ	1,968 (3)

Códigos de simetria: ⁱ3/2-x, 1/2-y, 2-z; ⁱⁱ+x, -y, 1/2+z; ⁱⁱⁱ3/2-x, 1/2+y, 3/2-z.

Átomos	Ângulos de ligação (°)
O4 ⁱ -Cu1-O1	91,6 (1)
O4 ⁱ -Cu1-O2 ⁱⁱ	87,2 (1)
O4 ⁱ -Cu1-N5	93,4 (1)
O1-Cu1-O3 ⁱⁱⁱ	88,4 (1)

Códigos de simetria: ⁱ+x, -y, 1/2+z; ⁱⁱ3/2-x, 1/2-y, 2-z; ⁱⁱⁱ3/2-x, 1/2+y, 3/2-z.

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela A5 – Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para os ligantes AcAz, e seu sal Azelato, e HMT e o composto **CMD03**, em cm^{-1} .

CMD03	AcAz	Azelato	HMT	Atribuição
---	---	3113(f)	---	$\nu(\text{OH})$
2918(f)	2934(m)	2907(f)	2953(m)	$\nu(\text{CH})$
2850(f)	2860(f)	2845(f)	2871(m)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
1675(m)	1696(F)	---	---	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1586(F)	---	1559(m)	---	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1440(m)	---	1459(F)	---	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1464(F)	1469(f)	---	1456(m)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
---	1433(m)	---	---	$\delta(\text{C-O-H})$
1407(f)	1407(m)	1407(F)	1369(m)	$\nu(\text{CH}_2)$ abano
1343(f)	1322(m)	1332(m)	---	$\nu(\text{C-O})$
1270(m)	1254(m)	1270(m)	---	$\delta(\text{C-C-H})$
1238(F)	1196(m)	1191(f)	1236(F)	$\nu(\text{CH}_2)$ rotação
1012(f)	---	---	1007(F)	$\nu(\text{CN})$
---	1012(m)	---	---	$\nu(\text{C-OH})$
922(f)	922(m)	---	---	$\delta(\text{O-H})$
827(f)	---	---	813(F)	$\nu(\text{CN})$
690(F)	---	---	670(F)	N-C-N dobramento HMT
511(f)	---	---	---	$\nu(\text{MO})$
448(f)	---	---	---	$\nu(\text{MN})$

Nota: F = forte; m = média; f = fraca; a = assimétrico; s = simétrico; ν = estiramento da ligação;
 δ = deformação angular.

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela A6 – Comprimentos e ângulos de ligação envolvidos no ambiente de coordenação do centro metálico de Co presente no composto **CMD03**.

Átomos	Distâncias de ligação (Å)	Átomos	Ângulos de ligação (°)
Co1-O1	2,612 (2)	O1-Co1-O3	100,68 (9)
Co1-O3	1,968 (2)	O3-Co1-O6	86,38 (9)
Co1-O5	1,972 (2)	O6-Co1-O5	89,33 (9)
Co1-O2 ⁱ	1,962 (2)	O5-Co1-O1	84,34 (9)
Co1-O6	2,211 (2)	O2 ⁱ -Co1-N1	176,57 (9)
Co1-N1	1,963 (2)	O1-Co1-N1	84,97 (9)

Código de simetria: ⁱ+x, 1-y, +z.

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela A7 – Comprimentos e ângulos de ligação envolvidos no ambiente de coordenação do centro metálico de Co presente no composto **CMD04**.

Átomos	Distâncias de ligação (Å)	Átomos	Ângulos de ligação (°)
Cu1-O4 ⁱ	1,985 (3)	O4 ⁱ -Cu1-O2	172,2 (2)
Cu1-O2	1,988 (4)	O4 ⁱ -Cu1-O1W	90,12 (10)
Cu1-O1W ⁱⁱ	1,985 (4)	O1W-Cu1-O2	90,63 (9)
Cu1-O1W	1,985 (4)	O1W ⁱⁱ -Co1-O1W	169,0 (2)
Cu1-O4 ⁱⁱⁱ	2,489 (4)	O4 ⁱⁱⁱ -Cu1-O4 ⁱ	75,53 (15)

Código de simetria: ⁱ+x, +y, +z; ⁱⁱ+x, 1-y, +z; ⁱⁱⁱ2-x, +y, 1-z.

FONTE: Elaborado pelo autor (2020).

ANEXO III – Força do modo de coordenação monodentado em ponte

Entre os modos de coordenação dos ligantes carboxílicos existe o *monodentado em ponte* no qual dois íons metálicos se coordenam a um dos átomos de oxigênio do carboxilato e o outro átomo de oxigênio fica “pendurado”. Este átomo “pendurado”, por sua vez, interage com um dos íons metálicos da ponte ou com um terceiro centro metálico (RARDIN; TOLMAN; LIPPARD, 1991). A flexibilidade dessa interação metal-oxigênio resulta em variações estruturais significante nessa classe de moléculas, chamado de “deslocamento carboxilato”, organizados em três classes dependendo da força desse deslocamento (RARDIN; TOLMAN; LIPPARD, 1991). Alguns parâmetros estruturais utilizados para esta análise são mostrados na **Figura 46**, que são a distância entre o oxigênio pendurado (O_d) e o íon metálico que está interagindo (M_{int}) chamada de D ; A e B são as distâncias entre o oxigênio em ponte (O_b) e os íons metálicos coordenados que não interage (M_{non}) e o que interage (M_{int}), respectivamente; α e β correspondem aos ângulos entre A e B e a distância $C-O_b$ e $M-M$ é a distância entre os íons metálicos. A diferença entre os ângulos α e β é dada por τ , que é a inclinação do O_d em direção ao M_{int} devido à força da interação entre eles.

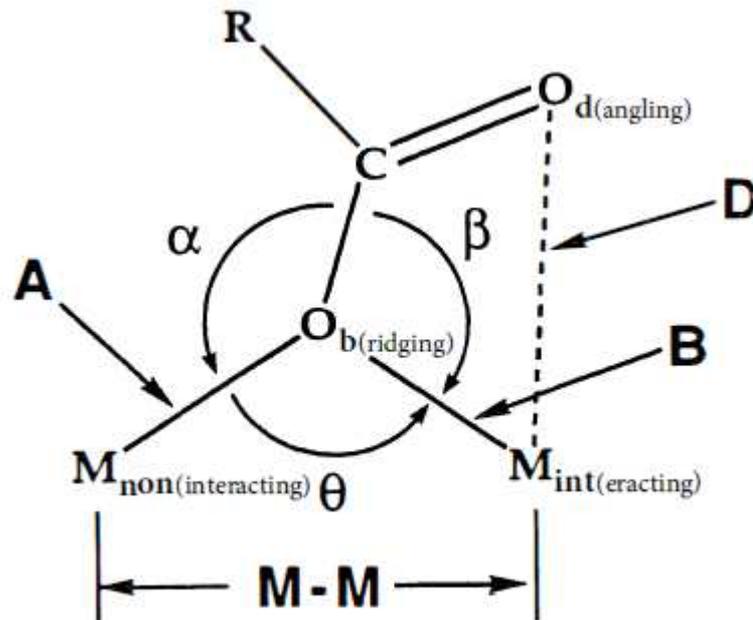
De modo geral, a *Classe I* compreende os compostos com pouca ou nenhuma interação entre M_{int} e O_d , $M-M$ varia entre 3,257(2) a 3,39?(1) Å; $B \sim 2$ Å e menor do que A (RARDIN; TOLMAN; LIPPARD, 1991).

A *Classe II* difere da primeira nos parâmetros estruturais e é referente aos compostos com média interação. A medida em que D diminui, $M-M$ aumenta; o aumento da força da interação $M_{int}-O_d$ é dado por um aumento da inclinação do carboxilato em direção a M_{int} , direcionando a geometria a bipirâmide trigonal distocida (RARDIN; TOLMAN; LIPPARD, 1991).

Já a *Classe III* representa os compostos com forte interação $M_{int}-O_d$, possuem valores pequenos de D e $B > D$ e $A \geq D$; tendem ao modo de coordenação *sin-sin* bidentado em ponte a medida que D diminui e B aumenta e ao quelato quando D diminui e A aumenta, resultando em grandes valores de $M-M$ e maior inclinação do carboxilato em direção a M_{int} (RARDIN; TOLMAN; LIPPARD, 1991).

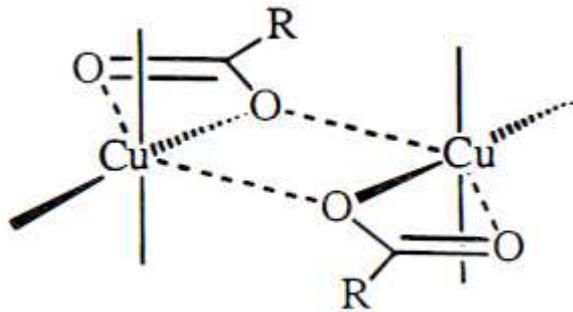
De forma a ilustrar esses parâmetros, diversos compostos de cobre (II) das três diferentes classes foram selecionados na **Tabela S1** para comparação com o composto **CMD04** cujo centro metálico é constituído de íons de Cu^{2+} e assume arranjo similar ao apresentado na **Figura 47**.

Figura 46 – Parâmetros estruturais definidores da geometria de centros polimetálicos com carboxilatos monodentados em ponte.



FONTE: Rardin, Tolman e Lippard, 1991.

Figura 47 – Representação esquemática de complexos de dicobre(II) contendo dois carboxilatos coordenados de forma monodentado em ponte.



FONTE: Rardin, Tolman e Lippard, 1991.

Tabela S1 – Parâmetros estruturais para compostos e polímeros de coordenação de cobre com ligantes carboxilatos coordenados de forma monodentado em ponte.

Composto	B(A)	D(A)	A(A)	M-M(A)	C-O _b (A)	C-O _d (A)	O _b -C-O _d (°)	θ(°)	β(°)	α(°)	τ(°)
<i>Classe I</i>											
[Cu ₂ L(OAc) ₂] _n ^a	1,953(8)	2,934(9)	2,496(5)	3,383(3)	1,260(10)	1,210(10)	124,0(1)	98,3(3)	117,8(6)	143,8(7)	26,0
[Cu ₂ (OAc) ₃ (BIPhMe) ₂](BF ₄)	1,952(5)	3,040(6)	2,334(6)	3,257(2)	1,290(10)	1,220(3)	123,6(8)	98,5(2)	120,9(6)	123,6(5)	2,7
[Cu ₂ (OAc) ₃ (bpy) ₂]ClO ₄	1,977(2)	2,716(2)	2,169(2)	3,392(1)	1,319(4)	1,224(4)	121,5(3)	109,8(1)	108,4(2)	127,3(2)	18,9
<i>Classe II</i>											
[Cu ₂ L ₂ (OAc) ₂] ^b	1,978(3)	2,828(6)	2,512(5)	3,379(2)	1,277(8)	1,235(9)	123,3(5)	96,9(2)	112,6(4)	150,2(3)	37,6
[Cu ₂ L ₂ (OAc) ₂] ^c	1,960(9)	2,900(9)	2,498(8)	3,384(4)	1,280(10)	1,240(2)	124,0(1)	98,1(3)	114,4(8)	147,1(8)	32,7
[Cu ₂ L ₂ (OAc) ₂] ^d	1,987(4)	2,817(6)	2,496(4)	3,542(3)	1,265(9)	1,240(1)	123,7(7)	103,8(2)	114,4(8)	147,1(8)	32,7
<i>Classe III</i>											
[CuL(imH) ₂] ₂ ^e	3,755(2)	2,874(4)	1,939(1)	5,029(1)	1,271(2)	1,232(2)	123,7(2)	120,7(1)	57,1(1)	117,2(1)	60,1
[Cu ₂ L ₂ (OAc) ₂] ^f	2,003(2)	2,604(3)	2,665(2)	3,506(1)	1,280(5)	1,236(5)	123,1(4)	96,3(1)	103,7(2)	159,8(2)	56,1
<i>Composto</i>											
CMD04	1,985	2,854	2,489	3,550	1,278(6)	1,231(6)	123,9	104,5	112,9	142,6	29,7

Legenda: ^a (L²⁻ = N, N'-bis(2-((o-hidroxibenzidrilideno)amino)etil)-1,2-etanodiamina, C₆H₅(C₆H₄OH)(C=N-(CH₂)₂-NH-CH₂-)₂);

^b (LH = N-metil-N'-salicilideno-1,3-propanodiamina);

^c (LH = N-metil-N'-(5-metóxisalicilideno)-1,3-propanodiamina);

^d (LH = N-(2-(4-imidazolil)etil)piridino-2-carboxamida);

^e (L = (N-carboximetil)glicinato(2-), imH = imidazol);

^f (LH = N-metil-N'-(5-bromosalicilideno)-1,3-propanodiamina).

FONTE: Rardin, Tolman e Lippard, 1991.