

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA - UFJF
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS - ICE
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO EM QUÍMICA

Filipe Barra de Almeida

**Síntese e Estudo de Polímeros de Coordenação para Adsorção de
Gases**

Juiz de Fora

2016

Filipe Barra de Almeida

Síntese e Estudo de Polímeros de Coordenação para Adsorção de Gases

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), como um dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Química.

Orientadora: Renata Diniz

Co-orientador: Heitor Avelino de Abreu

Juiz de Fora

2016

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

Almeida, Filipe Barra de.

Síntese e Estudo de Polímeros de Coordenação para Adsorção de Gases / Filipe Barra de Almeida. -- 2016.

157 p.

Orientadora: Renata Diniz

Coorientador: Heitor Avelino de Abreu

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

1. Polímeros de Coordenação. 2. Difração de raios X . I. Diniz, Renata, orient. II. Abreu, Heitor Avelino de, coorient. III. Título.

*Dedico este trabalho a meu pai e mãe, base
fundamental de minha formação.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a meu pai e mãe, pela paciência, boa vontade, pelos bons e maus momentos, pelos *puxões de orelha* e por toda estrutura financeira e educacional de que tanto precisei. Vocês são meu verdadeiro Deus.

À minha orientadora Renata Diniz e ao meu co-orientador Heitor Avelino de Abreu, pelo apoio, paciência, ensinamentos e principalmente pela amizade e confiança.

À minha namorada, quase esposa, Amaralina Rosa e aos meus amigos Daniel Grizendi e Arthur Barra por estarem ao meu lado nos bons e maus momentos durante estes longos anos.

A toda minha família simplesmente por existir e ser toda base de minha vida.

A todos meus ótimos amigos Marcelo, Guilherme, Debora, Walter, Laryssa, Davidson, Roberto, Danilo, Luiz, Gustavo e William por tudo de bom que passamos juntos nesses anos. A vida é muito melhor ao lado de bons amigos como vocês.

Agradeço também aos meus colegas de laboratório e de grupo de pesquisa, especialmente à Flávia e Mariana por aguentarem trabalhar comigo e por me ajudarem em muitas situações de trabalho e ao Chis Hebert pelas sugestões e companhia em momentos em que o trabalho era árduo.

À Universidade Federal de Juiz de Fora por possibilitar minha formação e a realização deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro ao meu projeto.

Aos órgãos de fomento CNPq e FAPEMIG.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meu muito obrigado.

O Destino é Inexorável

Bernard Cornwell

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e estudo de polímeros de coordenação para adsorção de gases. Especificamente, os compostos apresentados foram sintetizados pela combinação do ligante INH com um dos ligantes H₂BDC, H₃BTC e H₄BTC coordenados aos íons Co²⁺, Zn²⁺ e Mn²⁺, sendo um total de sete compostos. Os compostos *Zn-H₂BDC* e *Mn-H₂BDC* formaram-se como complexos moleculares simples pelos ligantes INH e H₂BDC coordenados aos íons Zn²⁺ e Mn²⁺, sendo caracterizados pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e espalhamento Raman, pela análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TGA e DrTGA) e por difração de raios X por monocristal. Os mesmos apresentaram várias interações intermoleculares diferenciadas e uma rica química supramolecular. Além desses compostos citados, todos os outros cinco compostos se formaram como polímeros de coordenação. Os compostos *Co-H₂BDC*, *Zn-H₃BTC* e *Co-H₃BTC* apresentaram-se como polímeros de coordenação com possibilidade de serem usados em adsorção de gases. O composto *Co-H₂BDC* foi formado pelos ligantes INH e H₂BDC com o íon Co²⁺ e se formou como um polímero de coordenação 2D policatenado, já o composto *Zn-H₃BTC* foi formado pelos ligantes INH e H₃BTC e o íon Zn²⁺ e se formou como um polímero de coordenação 1D. Ambos os compostos foram caracterizados por técnicas usuais de espectroscopia tais como espectroscopia na região do infravermelho e espalhamento Raman, análise elementar (CHN), difração de raios X por monocristais e por policristais, este último com variação de temperatura; cálculos teórico-computacionais e testes de adsorção gasosa pela metodologia B. E. T.. O composto *Co-H₂BDC* apresentou possíveis poros em relação ao eixo cristalográfico *c*, mas os mesmos não possuíam tamanho suficiente para estabilizar moléculas de gás N₂ adsorvido. Além disso, os cálculos teórico-computacionais comprovaram a maior estabilização da estrutura dopada com Li⁺ e a magnetização da mesma. Para o composto *Zn-H₃BTC*, foi verificado que a estrutura do mesmo não mantém sua cristalinidade com o aumento de temperatura, mas que o mesmo possivelmente não se decompõe na temperatura experimental do teste de adsorção gasosa, sendo que o mesmo apresentou capacidade de adsorção de gases caracteristicamente em multicamadas. O composto *Co-H₃BTC* foi formado pelos ligantes INH e H₃BTC coordenados ao íon Co²⁺, formando um polímero de coordenação 2D que se empilham de forma invertida e em pares, formando uma estrutura lamelar com potenciais vazios nas lamelas. Este composto foi

caracterizado por técnicas espectroscópicas, análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TGA e DrTGA) e difração de raios X por monocristais. Os compostos *Co-H₄BTC* e *Zn-H₄BTC* formaram-se como polímeros de coordenação 3D e 1D, composto pelos ligantes INH e H₄BTC coordenados aos íons Co²⁺ e Zn²⁺, respectivamente. Ambos os composto foram caracterizados por técnicas usuais de espectroscopia como IV e espalhamento Raman, análise elementar (CHN) e difração de raios X por monocristais.

Palavra-chave: Polímeros de Coordenação. Difração de raios X. Adsorção de gases.

ABSTRACT

This work shows the synthesis and study of gas adsorption of coordination polymers. The compounds were synthesized by the combination of the ligand INH with one of the ligands H₂BDC, H₃BTC and H₄BTC coordinated to Co²⁺, Zn²⁺ and Mn²⁺ ions, being seven compounds overall. The compounds *Zn-H₂BDC* and *Mn-H₂BDC* were formed as molecular complexes by the ligands INH and H₂BDC coordinated to Zn²⁺ and Mn²⁺ ions, being characterized by spectroscopy techniques such as IR and Raman, elemental analysis (CHN), thermogravimetric analysis (TGA and DrTGA) and by single crystal X ray diffraction. The compounds showed several intermolecular interactions and a rich supramolecular chemistry. Besides the mentioned compounds, five other compounds were formed as coordination polymers. The compounds *Co-H₂BDC*, *Zn-H₃BTC* and *Co-H₃BTC* formed as coordination polymers with the possibility to be used in the gas adsorption. The compound *Co-H₂BDC* was formed by the ligands INH and H₂BDC with Co²⁺ ion forming a 2D polycatenated coordination polymer and the compound *Zn-H₃BTC* was formed by the ligands INH and H₃BTC with Zn²⁺ forming a 1D coordination polymer. Both compounds were characterized by spectroscopy techniques as IR and Raman, elemental analysis (CHN), by single crystal X ray diffraction and by polycrystals X ray diffraction, this last one applying temperature variation, by theoretical calculation using computational models and by B. E. T. gas adsorption methodology. It was verified that in the compound *Co-H₂BDC* was formed pores in the axis *c* direction, but the pores does not have enough size to stabilize N₂ gas molecule inside it. Additionally, in the theoretical calculations was confirmed the higher stability of Li-doped structure than the non Li-doped structure and further its magnetization. In the compound *Zn-H₃BTC* was verified that its structure did not keep the crystallinity with increasing in temperature, but it did not decomposes in the experimental temperature to gas adsorption experiment. This compound showed gas adsorption properties in multilayers. The compound *Co-H₃BTC* was formed by the ligands INH and H₃BTC coordinated to the Co²⁺ forming a 2D coordination polymer that piles up in reverse way and in pairs. This configuration formed a lamellar structure and it was characterized by spectroscopy techniques as IR and Raman, elemental analysis (CHN), thermogravimetric analysis (TGA and DrTGA) and by X ray diffraction by single crystal. The compounds *Co-H₄BTC* and *Zn-H₄BTC* showed as 3D and 1D coordination polymers composed by INH and H₄BTC ligands coordinated to the

Co²⁺ and Zn²⁺ ions respectively. Both compounds were characterized by spectroscopy techniques such as IR and Raman, elemental analysis (CHN), by single crystal X ray diffraction.

Keywords: Coordination polymers. X ray diffraction. Gas adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de Polímeros de Coordenação.....	22
Figura 2 – Classificação da IUPAC para isotermas de adsorção.....	24
Figura 3 – Ciclos, anéis essenciais e anéis em uma estrutura simplificada em cubo.....	28
Figura 4 – Polímero de coordenação formado entre os ligantes 1,4-diazobicyclo(2.2.2)octano e o 1,4-naftaleno dicarboxilato coordenado ao íon Cu^{+2} . Visão ao longo da direção [100].....	29
Figura 5 – Estruturas moleculares dos ligantes usados.....	31
Figura 6 – Combinação entre pontos de rede e <i>motivo estrutural</i> para a formação de um cristal.....	33
Figura 7 – Espalhamento por átomos em um ordenamento unidimensional.....	35
Figura 8 – Projeção de vetores na célula unitária formada no espaço direto para determinação da célula no espaço recíproco.....	37
Figura 9 – Espectros de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman do composto <i>Co-H₂BDC</i>	51
Figura 10 – Análise Termogravimétrica e sua derivada do composto $\text{CoC}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_7$	52
Figura 11 – Estrutura do polímero de coordenação.....	54
Figura 12 – Esfera de coordenação mostrada a partir da unidade assimétrica.....	54
Figura 13 – Poros formados, ao longo do eixo cristalográfico <i>c</i> , na estrutura expandida...	55
Figura 14 – Extensão do polímero.....	56
Figura 15 – Redes policaténadas no composto.....	57
Figura 16 – Caminhos fechados.....	58
Figura 17 – Interação de empacotamento π entre a INH e o 14BDC protonado.....	59
Figura 18 – Sobreposição entre os anéis piridínico da INH e aromático do 14BDC.....	59
Figura 19 – Difractogramas experimentais (Verde, Azul e Vermelho) e Difractograma simulado (Preto) do composto <i>Co-H₂BDC</i>	61
Figura 20 – Difractograma de amostras policristalinas do composto <i>Co-H₂BDC</i> submetidas a variação de temperatura.....	62
Figura 21 – Isoterma de adsorção de gás nitrogênio para o polímero de coordenação...62	62
Figura 22 – Célula monoclinica do tipo <i>C</i> (com ponto de rede centrado no plano <i>ab</i>)...63	63
Figura 23 – Visão no plano <i>ab</i> das células unitárias.....	64
Figura 24 – Polímero de coordenação na nova célula unitária.....	65

Figura 25 – Estrutura otimizada do composto <i>Co-H₂BDC</i> com 12mB.....	68
Figura 26 – Densidade de Estados calculada para <i>Co-H₂BDC</i>	69
Figura 27 – Diferença de Densidade de Carga Eletrônica.....	70
Figura 28 – Estrutura do <i>Co-H₂BDC</i> dopada com Li^+	71
Figura 29 – Densidade de estados (<i>Co-H₂BDC</i>) <i>Li</i>	74
Figura 30 – Moléculas de H_2 adicionada à estrutura do <i>Co-H₂BDC</i> (São as mesmas posições para <i>Li(Co-H₂BDC)</i>).....	76
Figura 31 – Estrutura otimizada da <i>Co-H₂BDC</i> com a estrutura da molécula de H_2 adsorvida. Posição final para (1) e (2).....	77
Figura 32 – Estrutura otimizada da <i>Li(Co-H₂BDC)</i> com a estrutura da molécula de H_2 adsorvida. Posição final para (1) e (2).....	77
Figura 33 – Espectros da região do infravermelho e por espalhamento Raman do composto <i>Zn-H₂BDC</i>	80
Figura 34 – Análise termogravimétrica e sua derivada do composto <i>Zn-H₂BDC</i>	80
Figura 35 – Visualização demonstrativa das células unitárias indexadas para cada componente no espaço recíproco.	82
Figura 36 – Unidade assimétrica do composto <i>Zn-H₂BDC</i>	83
Figura 37 – Geometria dos íon Zn^{2+}	84
Figura 38 – Ligações de hidrogênio formadas com os grupos carboxilato do H_2BDC no <i>Zn-H₂BDC</i>	85
Figura 39 – Padrões formados por três conjuntos de ligações de hidrogênio formadas entre o íon do H_2BDC e as moléculas de água.....	85
Figura 40 – Ligações de hidrogênio entre os grupos hidrazida das INH1 e INH3, íon do H_2BDC e moléculas de água.....	87
Figura 41 – Ligações de hidrogênio entre o grupo hidrazida da INH2, íon do H_2BDC e moléculas de água.....	88
Figura 42 – Interações de empacotamento π entre os grupos piridínico dos INH1 e INH3 e ligações de hidrogênio entre os anéis piridínico e as moléculas de água na estrutura estendida.....	88
Figura 43 – Espectros da região do infravermelho e por espalhamento Raman do composto <i>Mn-H₂BDC</i>	91
Figura 44 – Análise termogravimétrica e sua derivada para o composto <i>Mn-H₂BDC</i>	91
Figura 45 – Unidade assimétrica do composto <i>Mn-H₂BDC</i>	93

Figura 46 – Ligações de hidrogênio no composto entre INH, H ₂ BDC e moléculas de água.....	94
Figura 47 – Ligações de hidrogênio no composto <i>Mn-H₂BDC</i> ao longo do eixo a.....	95
Figura 48 – Espectros da região do infravermelho e por espalhamento Raman do composto <i>Co-H₃BTC</i>	97
Figura 49 – Análise termogravimétrica e sua derivada para o composto <i>Zn-H₃BTC</i>	98
Figura 50 – Estrutura do polímero de coordenação do composto <i>Co-H₃BTC</i>	99
Figura 51 – Moléculas de acetonitrila desordenadas na estrutura.....	101
Figura 52 – Expansão do polímero de coordenação e formação de caminhos fechados.....	102
Figura 53 – Disposição dos polímeros de coordenação no arranjo cristalino.....	104
Figura 54 – Potenciais espaços vazios na estrutura do polímero de coordenação do composto <i>Co-H₃BTC</i>	106
Figura 55 – Formação das possíveis cavidades no composto <i>Co-H₃BTC</i>	107
Figura 56 – Espectros da região do infravermelho e por espalhamento Raman do composto <i>Zn-H₃BTC</i>	108
Figura 57 – Análise termogravimétrica e sua derivada para o composto <i>Zn-H₃BTC</i>	109
Figura 58 – Composição da unidade assimétrica do composto <i>Zn-H₃BTC</i>	110
Figura 59 – Extensão do polímero de coordenação do composto <i>Zn-H₃BTC</i>	111
Figura 60 – Geometria dos íons Zn ₁ e Zn ₂	112
Figura 61 – Formação do polímero de coordenação 1D em forma de escada.....	112
Figura 62 – Arranjo cristalino dos polímeros de coordenação.....	113
Figura 63 – Simplificação da estrutura do polímero de coordenação do composto <i>Zn-H₃BTC</i>	114
Figura 64 – Ligações de hidrogênio entre polímeros no arranjo cristalino do <i>Zn-H₃BTC</i> ..	114
Figura 65 – Difratoformas do composto <i>Zn-H₃BTC</i> com aquecimento <i>in situ</i>	117
Figura 66 – Espectros Raman do composto <i>Zn-H₃BTC</i> com variação de temperatura de 25°C a 250°C.....	119
Figura 67 – Análise de adsorção gasosa pela metodologia B.E.T.....	120
Figura 68 – Estrutura otimizada do composto <i>Zn-H₃BTC</i>	121
Figura 69 – Ligações de hidrogênio envolvendo as moléculas de água de cristalização....	122
Figura 70 – Densidade de Estados para o composto <i>Zn-H₃BTC</i>	123

Figura 71 – Diferença de Densidade de Carga Eletrônica.....	124
Figura 72 – Espectros da região do infravermelho e por espalhamento Raman do composto <i>Co-H₄BTC</i>	127
Figura 73 – Unidade assimétrica do composto <i>Co-H₄BTC</i>	128
Figura 74 – Geometria dos íons Co^{2+}	128
Figura 75 – Estrutura cristalina do composto <i>Co-H₄BTC</i> formando um polímero de coordenação.....	130
Figura 76 – Extensão do polímero de coordenação.....	131
Figura 77 – Simplificação dos anéis aromáticos e piridínico e expansão da estrutura no plano.....	132
Figura 78 – Simplificação da estrutura do composto.....	133
Figura 79 – Espectros da região do infravermelho e por espalhamento Raman do composto <i>Zn-H₄BTC</i>	136
Figura 80 – Unidade Assimétrica do composto <i>Zn-H₄BTC</i>	137
Figura 81 – Estrutura cristalina do composto <i>Zn-H₄BTC</i> formando um polímero de coordenação.....	138
Figura 82 – Extensão do polímero de coordenação em direção ao eixo <i>a</i>	139
Figura 83 – Arranjo cristalino em relação ao plano <i>bc</i>	139
Figura 84 – Ligações de hidrogênio que estabilizam o arranjo cristalino.....	140
Figura 85 – Simplificação do composto <i>Zn-H₄BTC</i>	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos poros.....	23
Tabela 2 – Os sete sistemas cristalinos possíveis em uma estrutura cristalina.....	34
Tabela 3 – Dados de análise elementar (CHN) do composto <i>Co-H₂BDC</i>	50
Tabela 4 - Dados cristalográficos do composto <i>Co-H₂BDC</i>	53
Tabela 5 - Ligações de hidrogênio clássicas e não-clássicas.....	59
Tabela 6 – Distância de ligação e ângulos na estrutura experimental e teórica do <i>Co-H₂BDC</i>	67
Tabela 7 – Posições da molécula de H ₂ , antes e depois da otimização e suas respectivas energia de adsorção.....	75
Tabela 8 – Análise Elementar do composto <i>Zn-H₂BDC</i>	79
Tabela 9 – Dados cristalográficos do composto <i>Zn-H₂BDC</i>	81
Tabela 10 – Ligações de hidrogênio no <i>Zn-H₂BDC</i>	89
Tabela 11 – Análise Elementar (CHN) do composto <i>Mn-H₂BDC</i>	90
Tabela 12 – Dados cristalográficos do composto <i>Mn-H₂BDC</i>	92
Tabela 13 – Distância de ligação na INH.....	93
Tabela 14 – Ligações de hidrogênio no composto <i>Mn-H₂BDC</i>	94
Tabela 15 – Análise elementar (CHN) do composto <i>Co-H₃BTC</i>	96
Tabela 16 – Dados cristalográficos do composto <i>Co-H₃BTC</i>	99
Tabela 17 – Posições atômicas e ocupação dos átomos da molécula de acetonitrila.....	100
Tabela 18 – Análise elementar (CHN) do composto <i>Zn-H₃BTC</i>	107
Tabela 19 – Dados cristalográficos do composto <i>Zn-H₃BTC</i>	110
Tabela 20 – Ligações de hidrogênio no composto <i>Zn-H₃BTC</i>	115
Tabela 21 – Distância de ligação e ângulos na estrutura experimental e teórica <i>Zn-H₃BTC</i>	121
Tabela 22 – Análise elementar (CHN) do composto <i>Co-H₄BTC</i>	126
Tabela 23 – Dados cristalográficos do composto <i>Co-H₄BTC</i>	127
Tabela 24 – Ligações de hidrogênio no composto <i>Co-H₄BTC</i>	134
Tabela 25 – Análise elementar (CHN) do composto <i>Zn-H₄BTC</i>	135
Tabela 26 – Dados Cristalográficos do composto <i>Zn-H₄BTC</i>	137
Tabela 27 – Ligações de hidrogênio no composto <i>Zn-H₄BTC</i>	141

ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIATURAS

H₂BDC = Ácido 1,4-benzodicarboxílico

H₃BTC = Ácido 1,3,5-benzotricarboxílico

H₄BTC = Ácido 1,2,4,5-benzotetracarboxílico

INH = Isonicotino-hidrazida ou Isoniazida

CP = Polímero de Coordenação

MOF = Rede Metal-Orgânica

IV = Infravermelho

R = Raman

CHN = Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

ass = Antissimétrico

s = Simétrico

py = Anel piridínico

aromático = Anel aromático

F = Forte

m = Médio

f = Fraca

mf = Muito fraca

o = Ombro

Is = Índice de separação

TGA = Análise termogravimétrica

DrTGA = Derivada da análise termogravimétrica

DMF = Dimetilformamida

v = Estiramento

δ = Deformação angular no plano

γ = Deformação angular fora do plano

1D = Unidimensional

2D = Bidimensional

3D = Tridimensional

hcb = 'Honey comb'

B.E.T = Brunauer, Emmett and Teller theory

μB = Magnetons de Bohr

eV = Elétron-volt

gap = intervalo de energia

DFT = Teoria do Funcional de Densidade

DOS =Densidade de Estados

SUMÁRIO

1.0 – INTRODUÇÃO	21
1.1– POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E A ADSORÇÃO DE GASES.....	21
1.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	32
2.0 – OBJETIVO	41
3.0 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL	42
3.1 – REAGENTES.....	42
3.2 – SÍNTESES DOS COMPOSTOS COM OS LIGANTES H ₂ BDC, INH E OS ÍONS Co ²⁺ , Zn ²⁺ OU Mn ²⁺	42
3.2.1– Síntese do composto Co-H₂BDC (CoC₁₉H₁₄N₃O₇)	42
3.2.2 – Síntese do composto Zn-H₂BDC (Zn₂C₃₄H₄₉N₉O₂₁)	43
3.2.3 – Síntese do composto Mn-H₂BDC (MnC₁₄H₂₁N₃O₁₀)	43
3.3 – SÍNTESES DOS COMPOSTOS H ₃ BTC, INH E OS ÍONS Co ²⁺ OU Zn ²⁺	44
3.3.1 – Síntese do Composto Co-H₃BTC (CoC₁₆H_{14,5}N_{3,5}O₈)	44
3.3.2 – Síntese do Composto Zn-H₃BTC (Zn_{1,5}C₁₅H₂₀N₃O₁₂)	44
3.4 – SÍNTESES DOS COMPOSTOS H ₄ BTC, INH E OS ÍONS Co ²⁺ OU Zn ²⁺	45
3.4.1 – Síntese do Composto Co-H₄BTC (Co₂C₂₂H₁₆N₆O₁₀)	45
3.4.2 – Síntese do Composto Zn-H₄BTC (ZnC₁₁H₁₀N₃O₆)	45
3.5 – INSTRUMENTAÇÃO.....	46
3.5.1 – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)	46
3.5.2 – Espectros vibracionais	46
3.5.2.1 – Espectros vibracionais na região do infravermelho (IV).....	46
3.5.2.2 – Espectros vibracionais Raman (R).....	46
3.5.3 – Análise Termogravimétrica (TGA, DrTGA)	47
3.5.4 – Análise de Difração de raios X	47
3.5.4.1 – Amostras Monocristalinas.....	47
3.5.4.2 – Amostras Policristalinas.....	48

3.5.5 – Dados para análise por adsorção gasosa através da metodologia do	
B.E.T.....	48
3.6 – METODOLOGIA PARA OS MODELOS COMPUTACIONAIS.....	48
3.6.1 – Para o composto <i>Co-H₂BDC</i> ($\text{CoC}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_7$).....	48
3.6.2 – Para o composto <i>Zn-H₃BTC</i> ($\text{Zn}_{1,5}\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_{12}$).....	49
4.0 – RESULTADOS E DISCUSÕES.....	50
4.1 – COMPOSTOS COM OS LIGANTES H ₂ BDC, INH E OS ÍONS Co ²⁺ , Zn ²⁺ OU Mn ²⁺	50
4.1.1 – Composto <i>Co-H₂BDC</i> ($\text{CoC}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_7$).....	50
4.1.1.1 – <i>Análise elementar (CHN), espectros vibracionais e análise térmica (TGA,DrTGA)</i>	50
4.1.1.2 – <i>Análise Estrutural (Difração de Raios X por monocristal, por policristais e B.E.T)</i>	53
4.1.1.3 – <i>Estudo teórico baseado em modelos computacionais</i>	62
4.1.2 – Composto <i>Zn-H₂BDC</i> ($\text{Zn}_2\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{N}_9\text{O}_{21}$).....	78
4.1.2.1 – <i>Análise elementar (CHN), Espectros vibracionais e Análise térmica (TGA, DrTGA)</i>	78
4.1.2.2 – <i>Análise dos dados de Difração de Raios X por Monocristal</i>	80
4.1.3 – Composto <i>Mn-H₂BDC</i> ($\text{MnC}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_{10}$).....	90
4.1.3.1 – <i>Análise elementar (CHN), Espectros vibracionais e Análise térmica (TGA, DrTGA)</i>	90
4.1.3.2 – <i>Análise dos dados de Difração de Raios X por Monocristal</i>	92
4.2 – COMPOSTOS COM OS LIGANTES H ₃ BTC, INH E OS ÍONS Co ²⁺ OU Zn ²⁺ .	96
4.2.1 – Composto <i>Co-H₃BTC</i> ($\text{CoC}_{16}\text{H}_{14,5}\text{N}_{3,5}\text{O}_8$).....	96
4.2.1.1 – <i>Análise elementar (CHN) e Espectros vibracionais</i>	96
4.2.1.2 – <i>Análise dos dados de Difração de Raios X por Monocristal</i>	98
4.2.2 – Composto <i>Zn-H₃BTC</i> ($\text{Zn}_{1,5}\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_{12}$).....	107
4.2.2.1 – <i>Análise elementar (CHN) e espectros vibracionais</i>	107

4.2.2.2 – <i>Análise Estrutural (Difração de Raios X por Monocristal, por Policristais e B.E.T)</i>	109
4.2.2.3 – <i>Estudo teórico baseado em modelos computacionais</i>	120
4.3 – COMPOSTOS COM OS LIGANTES H₄BTC, INH E OS ÍONS Co²⁺ OU Zn²⁺	126
4.3.1 – Composto Co-H₄BTC (Co₂C₂₂H₁₆N₆O₁₀)	126
4.3.1.1 – <i>Análise elementar (CHN) e espectros vibracionais</i>	126
4.3.1.2 – <i>Análise dos dados de Difração de Raios X por Monocristal</i>	127
4.3.2 – Composto Zn-H₄BTC (ZnC₁₁H₁₀N₃O₆)	135
4.3.2.1 – <i>Análise elementar (CHN) e Espectros vibracionais</i>	135
4.3.2.2 – <i>Análise dos dados de Difração de Raios X por Monocristal</i>	136
5.0 – CONCLUSÕES	143
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147
ANEXO 1	155

1.0 – INTRODUÇÃO

1.1 – POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E A ADSORÇÃO DE GASES

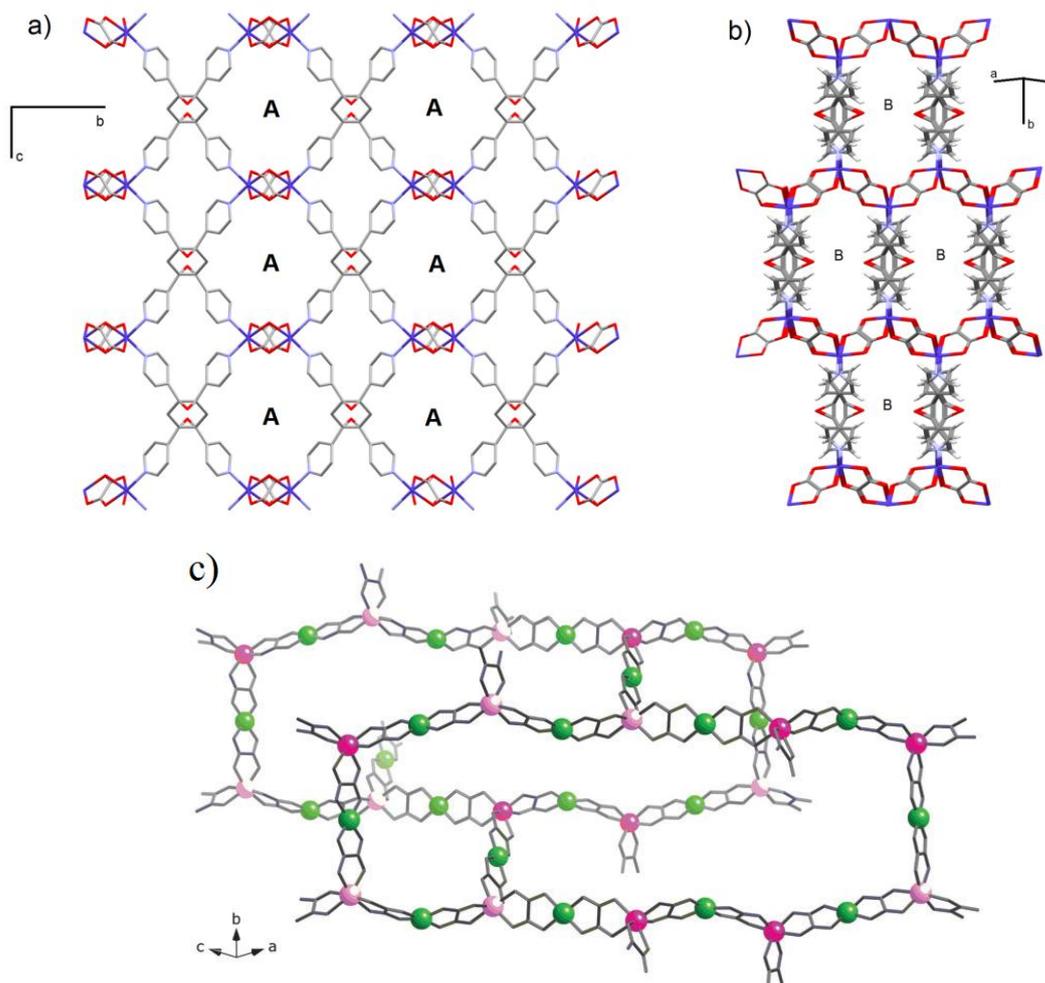
Atualmente, muitos estudos têm sido realizados no intuito de conhecer melhor os Polímeros de Coordenação [CP], os quais são definidos como estruturas baseadas na ligação entre um íon metálico e um ligante orgânico, que se estende infinitamente em torno dessas, formando uma macroestrutura (STEED,ATWOOD, 2009).

O grande interesse em se estudar esse tipo de estrutura se deve às suas propriedades, que podem ser relacionadas a várias aplicações, tais como sua capacidade de formar poros e sua capacidade de apresentar ordenamento magnético molecular. De acordo com a recomendação publicada pela IUPAC em 2013 (BATTEN, 2013), quando a estrutura formada como Polímeros de Coordenação [CP] apresenta vazios em potenciais ela pode ser classificada como Rede Metal-Orgânica [MOF]. Assim, quando estes vazios em potenciais estão presentes na estrutura possibilitam a utilização dos mesmos em separações seletivas (HARTLIEB, 2016; MA, 2007; MATSUDA, 2005; PAN, 2003), catálise (HU, 2003), transportador de fármacos (AN, 2009; SUN, 2011) e estocagem de gases (BOURRELLY, 2005; EDDAOUDI, 2002; MILLWARD,YAGHI, 2005; XIA,WANG, 2016). É importante ressaltar que o surgimento de poros a partir desses vazios em potencial são referentes principalmente a um arranjo estrutural específico. Quando direcionamos o estudo em relação ao ordenamento eletrônico e magnético na estrutura do CP podemos determinar suas propriedades como magneto molecular e suas possíveis aplicações em dispositivos eletrônicos, devido a suas possíveis propriedades ferromagnética, antiferromagnética, condutora, semicondutora, etc (GRANCHA, 2014; SUN, 2016). Todas essas propriedades e aplicações mostram o quão importante é o estudo de polímeros de coordenação e a compreensão mais detalhada de seu processo de formação. Na Figura 1 são apresentados dois exemplos de polímeros de coordenação, sendo que um possui propriedades de adsorção de gases e transporte de fármacos (Figura 1(a) e (b)) e outro propriedades de magnetos moleculares (Figura 1(c)).

Muitos trabalhos já foram publicados nos quais polímeros de coordenação têm sido usados para adsorção envolvendo estocagem e separação de gases (AGARWAL, 2012; BETARD, 2012; HUANG, 2016; JAYARAMULU, 2012; WANG, 2012), mas ainda há muito a se explorar nessa área, principalmente no sentido de encontrar um

polímero de coordenação que apresente boa estabilidade em longo prazo depois da adsorção. Estabilidade é determinante caso o polímero de coordenação seja usado para transporte e estocagem de gases, mas também é muito importante na purificação de gases a partir de separação seletiva.

Figura 1 – Estrutura de Polímeros de Coordenação



Legenda: (a) e (b) Polímero de coordenação formado entre oxalato do cobalto e o ligante 1a,4a-dihidroxi-1e,2e,4e,5e-tetra(4-piridil)cicloexano.
 (c) Polímero de coordenação formado pelos íons Cu^{2+} e Mn^{2+} e N-2,6-dietilfenileno(oxamato).

Fonte: Modificado ([Hao, 2010] [Grancha, 2014]), eixos e legendas.

Anteriormente aos polímeros de coordenação, outros tipos de estruturas, tais como zeólitas, nanotubos de carbono e carvão ativado, já tiveram sua aplicabilidade testada para as mesmas propriedades, porém, não foram obtidos bons resultados quando comparadas aos polímeros de coordenação. Quando se compara as zeólitas com os

polímeros de coordenação pode-se notar que as zeólitas são menos flexíveis, pois as mesmas são formadas por tetraedros rígidos de óxidos, muitas vezes aluminossilicatos (KITAGAWA, 2004). Já os polímeros de coordenação são estabilizados por ligações de coordenação, ligações de hidrogênio ou interações de van der Waals, que proporcionam à estrutura dos mesmos uma maior flexibilidade em condições mais amenas que as zeólitas (BRADSHAW, 2005; FLETCHER, 2005; KITAGAWA, 2004). Por muitas vezes esta flexibilidade proporciona ao polímero de coordenação uma capacidade de adsorção seletiva de gases, o que também será discutido posteriormente. Em muitos casos as zeólitas também se mostraram instáveis à adsorção, característica muitas vezes necessária para a estocagem de gases. De modo geral, as zeólitas apresentam também poros com capacidade comparavelmente menor aos dos polímeros de coordenação, quando comparado por área superficial, sendo em torno de $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para zeólitas, cerca de $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para materiais de carbono que muitas vezes são calculados com base na soma de duas superfícies de grafite e de aproximadamente $4500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para alguns polímeros de coordenação (KITAGAWA, 2004). Há de se ressaltar, que existem polímeros de coordenação que apresentam poros com áreas superficiais variadas desde $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ até maiores que $4500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Adsorção de moléculas de gases em polímeros de coordenação está diretamente ligada à porosidade do mesmo, como forma e tamanho dos poros, as interações que as moléculas fazem com o mesmo, etc. Assim os poros são classificados conforme descrito na Tabela 1 (KITAGAWA, 2004; SING, 1985).

Tabela 1 – Classificação dos poros.

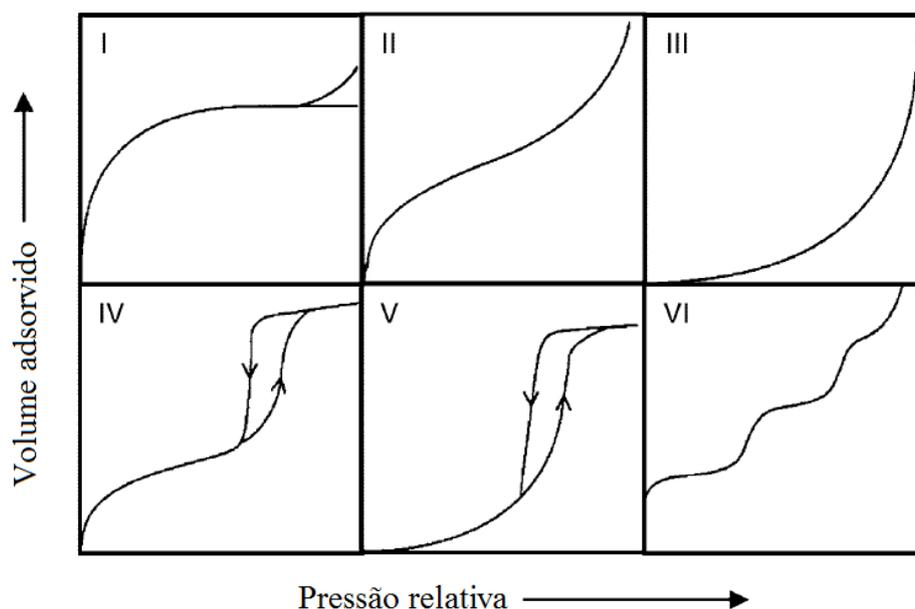
Tipo de poro	Tamanho do poro / Å
Ultramicroporo	< 5
Microporo	5-20
Mesoporo	20-500
Macroporo	> 500

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A adsorção de gases em polímeros de coordenação tem como característica, na maioria dos casos, adsorção em multicamadas. Dessa forma, a teoria Brunauer-Emmett-Teller (B. E. T.) que descreve adsorções gasosas em multicamadas serve como metodologia base para a descrição da adsorção gasosa em polímeros de coordenação. Existem seis tipos de isotermas as quais podem ser usadas para determinar a relação

entre estrutura do polímero de coordenação e do poro com o tipo de adsorção. Essas isotermas foram classificadas pelas IUPAC (SING, 1985) de acordo com a Figura 2. Quando a estrutura é microporosa, ela apresentará a isoterma do tipo I. Caso a estrutura seja não-porosa, macroporosa ou adsorva em camada única de adsorvente ela poderá apresentar isoterma do tipo II, III ou VI. A diferença entre as estruturas representadas por essas isotermas é relativa à interação entre o gás e o sólido adsorvente. Quando o gás usado apresentar interações mais fortes entre suas moléculas do que com a estrutura macroporosa do sólido adsorvente a isoterma de adsorção será a do tipo III. Quando as interações entre as moléculas do gás e do sólido adsorvente forem as mais fortes, então as isotermas características serão as do tipo II e VI. De modo geral, não há muita diferença na adsorção entre estruturas macroporosas e adsorção em superfícies de camadas do adsorvente. Quando a estrutura é mesoporosa sua isoterma será do tipo IV ou V. A diferença entre as duas provém da mesma natureza de interação. A isoterma V representa a adsorção onde as moléculas do gás tem maior interação com a estrutura do sólido do que entre si.

Figura 2 – Classificação da IUPAC para isotermas de adsorção.



Fonte: Modificado (Kitagawa, 2004.), traduzido.

O processo de adsorção gasosa em polímeros de coordenação também envolve os processos de separação seletiva de gases. O processo de separação seletiva de moléculas de gases específicas em meio a uma mistura de diferentes moléculas de gases está relacionado diretamente com a interação das mesmas com a estrutura do polímero

de coordenação, com a forma dos poros e com o equilíbrio de pressão e temperatura do processo. De forma mais específica podemos citar alguns mecanismos que determinam a adsorção e a separação por adsorção de gases. Pode-se destacar três mecanismos (LI, 2009): o mecanismo (I) relaciona a separação por exclusão de tamanho e forma das moléculas de gases e dos poros formados nos polímeros de coordenação. Esse mecanismo de separação é determinado como um mecanismo de separação estérico e faz com que moléculas de gases que não apresentem tamanho e forma proporcional aos poros formados não sejam adsorvidas pelo polímero de coordenação. Muitas vezes esse processo pode ser influenciado pela temperatura, caso a forma e o tamanho dos poros seja sensível à mesma. Neste contexto, os polímeros de coordenação e as MOF's surgiram como grandes e diferenciais candidatos em relação aos outros adsorventes, pois a partir dos mesmos puderam-se obter adsorventes com poros de tamanhos e formas diferentes. O mecanismo (II) relaciona a separação por diferença de interações entre a superfície do adsorbato e do adsorvente. Quando o tamanho dos poros do polímero de coordenação permite que moléculas de gases de vários tamanhos acessem seu interior, a diferença na força e nas características das interações dessas moléculas com a superfície do polímero adsorvente é que determinarão qual molécula será favoravelmente adsorvida em detrimento de outras. Essas interações podem estar relacionadas à possibilidade de interações intermoleculares que possam surgir entre o polímero de coordenação e as moléculas de gases, tais como ligações de hidrogênio e interações de empacotamento π . Porém, também podem estar relacionadas com a natureza molecular do adsorvente e do adsorbato tais como polarizabilidade, suscetibilidade magnética, momento dipolo permanente e momento de quadrupolo. De forma geral, algumas combinações podem favorecer a adsorção específica; se a molécula do gás tiver alta polarizabilidade, mas não polaridade, um adsorvente com grande área superficial deve ser o melhor candidato para adsorvê-la efetivamente, mas se caso o adsorvente possuir uma superfície altamente polarizada, uma molécula de gás com pronunciado momento de dipolo será a melhor candidata para ser adsorvida. Por último, há o mecanismo (III) que está relacionado à taxa de difusão. Alguns componentes podem se difundir mais rapidamente que outros nos poros, favorecendo sua adsorção. Sendo que normalmente essa difusão está relacionada ao diâmetro cinético dos poros.

Polímeros de coordenação que apresentam propriedade de adsorção gasosa normalmente apresentam vazios em potencial que se formam como poros, cavidades e/

ou camadas. Na maioria dos casos, quando há a formação da estrutura, estes vazios em potencial ficam preenchidos com moléculas de solventes que foram usados para a formação da estrutura cristalina (LI, 2009). Dessa forma, para que seja possível a adsorção de gases na estrutura do polímero de coordenação o mesmo deve manter sua estrutura estável sem a presença dessas moléculas para que os poros e ou os potenciais espaços vazios estejam disponíveis e possam receber as moléculas de gás e adsorvê-las sob a estrutura. Muitas vezes a saída dessas moléculas de solvente da estrutura do polímero de coordenação envolve aquecimento ou variação de pressão sob o mesmo, assim o polímero de coordenação também deverá ser estável nessas condições. Adicionalmente, de acordo com a química supramolecular, que é a química que estuda as interações de caráter não covalente, estruturas que apresentam cavidades com alguma espécie molecular retida são classificadas como estruturas pertencentes a um sistema hóspede-hospedeiro. No caso do sistema de nosso interesse, a molécula de gás e ou solvente será o hóspede e o polímero de coordenação será o hospedeiro.

A dimensionalidade, a forma e o arranjo dos polímeros de coordenação no sistema cristalino também são preponderantes na determinação de sua capacidade de adsorção.

Em relação à dimensionalidade, os polímeros de coordenação podem ser classificados de acordo com suas ligações de coordenação, que expandem a estrutura do mesmo em relação às direções na estrutura cristalina. Quando essa ligação de coordenação se estende ao longo de apenas uma direção o polímero é caracterizado como unidimensional (1D), quando as ligações de coordenação estendem o polímero ao longo de duas direções ele é caracterizado como bidimensional (2D) e quando a extensão das ligações de coordenação são ao longo das três direções o polímero de coordenação é caracterizado como tridimensional (3D) (BATTEN, 2009). De forma geral, para aplicá-lo como adsorvedor de gases tem-se como preferência a obtenção de um polímero de coordenação 2D polícatenado ou 3D, o termo polícatenado será definido mais a frente. Este fato está diretamente relacionado à estabilidade do mesmo no arranjo cristalino, pois polímeros de coordenação formados como 2D polícatenado ou 3D tendem a ter sua estabilidade relativa às ligações de coordenação, que são mais forte que as interações intermoleculares, sendo estas últimas as maiores responsáveis pela estabilização do polímero de coordenação 1D e 2D. Em vários casos, polímeros de coordenação 1D e 2D se estabilizam no arranjo cristalino por interações intermoleculares com moléculas de solvente de cristalização usados na síntese dos

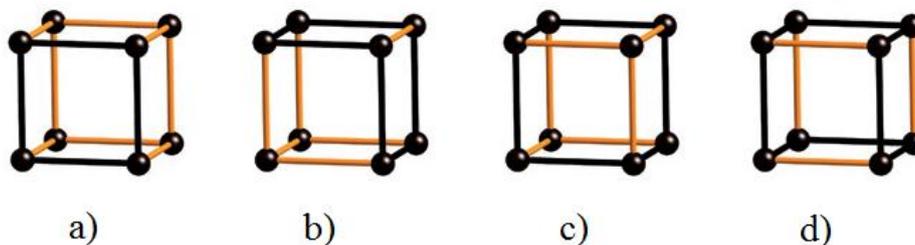
mesmos. Assim, para que as moléculas de gases sejam adsorvidas pelo CP há a necessidade de que estas moléculas de solvente sejam removidas da estrutura, por aquecimento ou pressão. Conseqüentemente, quando essas moléculas saem, em muitos casos, a estrutura colapsa ou se torna amorfa. Estes fatos não inviabilizam o uso de polímeros de coordenação 1D e 2D para adsorção de gases, mas sua análise deve ser mais rigorosa e provavelmente seu uso será mais limitado.

Quanto à forma e à formação dos polímeros de coordenação, uma das melhores metodologias usadas para se estudar sua conectividade, formação de poros, cavidades e caminhos fechados, a partir de sua dimensionalidade, é pelo estudo de sua topologia pela simplificação de sua rede e parâmetros específicos, como o símbolo de ponto e o símbolo de vértice (BLATOV, 2010). A simplificação da rede consiste em eliminar da rede todos os componentes que não apresentem conectividade e transformar os componentes dos vértices dos caminhos fechados formados em nós e os ligantes que os conectam em barras, assim pode-se ter uma visão mais limpa da rede (BRAGA, GREPIONI, 2007). Para se compreender o que são os símbolos de ponto e símbolos de vértice é importante definir o que são anéis, anéis essenciais e o que não pode ser chamado de anel. Quando simplificamos uma rede e notamos a formação de caminhos fechados pelos polímeros de coordenação, podemos chamar esses caminhos fechados de ciclos e que quando apresenta n lados podem ser chamados de n -ciclo. Assim, um anel essencial é um caminho fechado definido somente por um ciclo. Quando esse ciclo é formado pela soma de mais de dois ciclos menores este é chamado somente de anel. Já quando esse caminho fechado é formado pela soma de somente dois ciclos menores esse não pode ser chamado de anel. Na Figura 3 tem-se um exemplo de uma estrutura simplificada em cubo, no qual os caminhos marcados em preto definem os ciclos em exemplo, definidos em sua legenda (BLATOV, 2010).

A partir desse conhecimento, pode-se definir que para uma rede 3D n -conectada haverá $n(n - 1)/2$ ângulos formados entre os conectores. O símbolo de ponto será definido como $\{A^a.B^b \dots\}$, sendo que $A < B < \dots$ e $a + b + \dots = n(n - 1)/2$, onde A, B, \dots representam o tamanhos dos ciclos e a, b, \dots o número de ciclos em cada ângulo. Especificamente, o símbolo de ponto é definido somente pelos ciclos mais curtos em relação aos ângulos formados. Por outro lado, o símbolo de vértice é determinado somente pelos ciclos que formam anéis essenciais, sendo definido como $[A_a.B_b \dots]$ onde existem a anéis essenciais com tamanho A para o primeiro ângulo, b anéis essenciais com tamanho B para o segundo ângulo, etc. Quando em determinado ângulo

não houver nenhum ciclo ou anel essencial esse ângulo será representado no símbolo de vértice por “*”.

Figura 3 – Ciclos, anéis essenciais e anéis em uma estrutura simplificada em cubo.



Legenda: Os ciclos estão marcados em preto.

- (a) 4-ciclo é um anel essencial.
- (b) 6-ciclo é a soma de dois 4-ciclos, portanto não é um anel.
- (c) 6-ciclo é a soma de três ciclos menores, portanto é um anel, mas não um anel essencial.
- (d) 8-ciclo é a soma de dois ciclos menores 6-ciclo e 4-ciclo, portanto não é um anel.

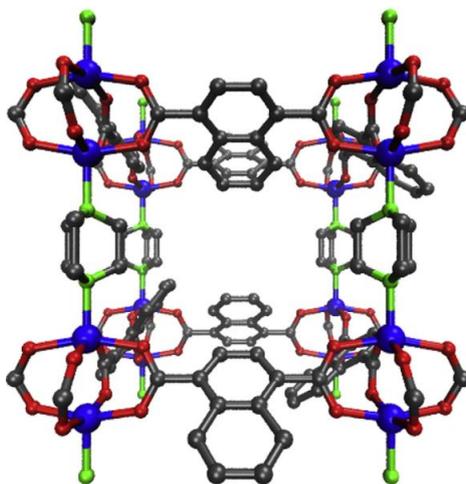
Fonte: Modificado (Blatov, 2010.), legendas e composição da figura.

Entre os possíveis arranjos do polímero de coordenação existem os entrelaçamentos. Estes entrelaçamentos podem ocorrer entre estruturas de dois ou mais polímeros de coordenação de mesma dimensionalidade ou diferente. Quando ocorrem estes entrelaçamentos a rede também pode ser classificada de acordo com $nD + mD \rightarrow kD$, sendo n e m a dimensionalidade dos polímeros de coordenação e k a dimensionalidade da rede formada pelo entrelaçamento (ALEXANDROV, 2012; PROSERPIO, 2010). Recentemente, uma nomenclatura adicional foi criada para ampliar o entendimento da formação dos polímeros de coordenação no sistema cristalino. Assim quando m e n coincidem com k , ou seja, os polímeros de coordenação que se entrelaçam não aumentam a dimensionalidade da rede, o entrelaçamento é chamado de interpenetração. Quando $m, n < k$, significa que a dimensionalidade da rede aumenta com o entrelaçamento que é chamado de policatenação (PROSERPIO, 2010).

A busca de novos polímeros de coordenação que adsorvam gases provém da necessidade de se estocar, separar ou capturar certos tipos de gases, sendo alguns referentes às suas utilidades, outras referentes ao dano que determinados gases podem

causar ao meio ambiente, tal como o CO₂. Este gás, atualmente, é produzido diretamente pela queima de combustíveis fósseis por indústrias, carros e todo tipo de processos que dependem desse tipo de combustível, sendo o CO₂ emitido um dos responsáveis em grande parte pelo efeito estufa (SERVICE, 2004). Nesse sentido, os polímeros de coordenação seriam usados como uma membrana para evitar o lançamento de tal gás na atmosfera. Na literatura já se encontram algumas estruturas que promovem a captura e/ou a separação seletiva de CO₂ (CHEN, 2010; GASSENSMITH, 2011). Dentre as descritas, pode-se citar os polímeros de coordenação formados entre o 1,4-diazobisciclo(2.2.2)octano e os ligantes 1,4-naftaleno dicarboxilato e 2,5-bis(2-metoxietoxi)-1,4-benzeno dicarboxilato coordenados a um sítio metálico de Cu⁺², que podem formar membranas e proporcionar essa captura e seletividade (BETARD, 2012). Na Figura 4 é apresentada a estrutura de um desses polímeros.

Figura 4 – Polímero de coordenação formado entre os ligantes 1,4-diazobisciclo(2.2.2)octano e o 1,4-naftaleno dicarboxilato coordenado ao íon Cu⁺². Visão ao longo da direção [100].



Fonte: Modificado (Betard, 2012).

Conhecendo-se os impactos ambientais causados pelo CO₂, muitas pesquisas começaram a ser desenvolvidas com o intuito de promover o uso de novos combustíveis que gerassem pouco ou nenhum gás poluente em sua combustão (EBERLE, 2009; SCHLAPBACH,ZUTTEL, 2001; SERVICE, 2004). A partir disso surgiu a opção de uso do gás hidrogênio, pois sua combustão além de energética o suficiente, gera água como produto final (SCHLAPBACH,ZUTTEL, 2001; TZIMAS, 2003). Teoricamente a aplicação de gás hidrogênio como combustível é a solução para vários problemas ambientais, mas na prática essa aplicação passa por vários problemas de adaptação

física, como por exemplo, a necessidade do emprego de altas pressões (cerca de 700 bar) e/ou baixíssimas temperaturas (de até 21K) (SCHRÖDER, 2010) para ser estocado e usado como combustível veicular.

Tendo em vista esses problemas com o gás hidrogênio, os polímeros de coordenação microporosos tornaram-se uma das opções de suporte para o gás, podendo estabilizá-lo e tornando-o aplicável em condições normais de temperatura e pressão em vários processos, inclusive em automóveis. Vários polímeros de coordenação já foram sintetizados e testados em relação à sua capacidade de estocar hidrogênio (CHUN, 2005; ISAEVA, KUSTOV, 2007; KESANLI, 2005), mas ainda não foi encontrada nenhuma estrutura que atenda a todas as necessidades, sendo algumas vezes a adsorção instável ou insuficiente.

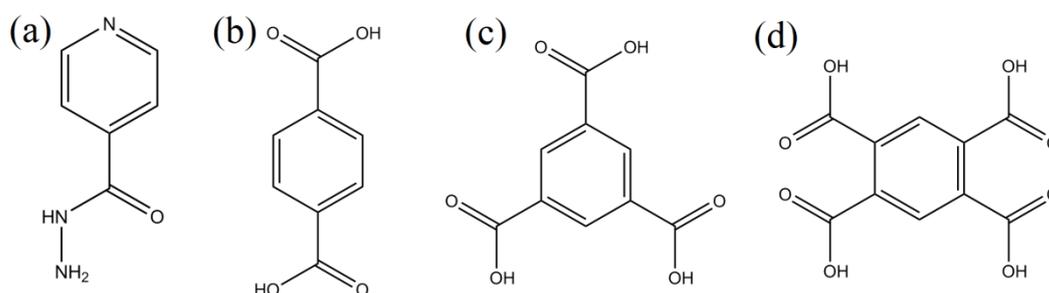
Para resolver esses problemas, algumas soluções foram sugeridas, sendo que duas são consideradas as mais úteis e aplicáveis a esse sistema. Uma delas sugere a obtenção de polímeros de coordenação interpenetrados ou policatênados 3D e 2D, contanto que não se tenha um alto grau de entrelaçamento (ROWSELL, YAGHI, 2005). A interpenetração ou a policatenação poderá resolver um grande problema da adsorção do gás hidrogênio, pois ela possibilitará a obtenção de estruturas mais estáveis e com poros menores, tendendo estes a serem de tamanho mais adequado à adsorção da molécula do gás e com os sítios metálicos mais próximos. Outra solução seria a tentativa da dopagem dos polímeros de coordenação com os cátions de Li^+ e K^+ . Evidências experimentais indicam que quando um polímero é dopado com esses íons, a taxa de adsorção de moléculas de N_2 e H_2 aumenta, pois sendo a interação de tais moléculas com o hospedeiro muito fraca, a dopagem e a introdução da carga pontual na rede melhora as interações eletrostáticas entre o gás e a mesma (VALENZANO, 2010; WATANABE, SHOLL, 2010). Isso acontece, pois para que moléculas como N_2 e o H_2 sejam adsorvidas pelo polímero de coordenação há a necessidade de que o íon metálico presente no mesmo induza uma mudança de dipolo na molécula do gás proporcionando uma melhor interação com a estrutura do composto. Outro importante objetivo no estudo de polímeros de coordenação dopados com Li^+ é referente à produção de baterias. Atualmente, sabe-se que polímeros orgânicos e de coordenação podem ser usados na fabricação de baterias de Li^+ , nas quais os polímeros podem ser usados como hospedeiros do íon Li^+ e promover sua locomoção entre os eletrodos. Adicionalmente, a inserção do íon Li^+ na estrutura do polímero de coordenação pode ajudar na estabilização do mesmo através da estabilização da ligação de coordenação, por

minimização da forte repulsão entre os elétrons 3d do metal de transição. Desta forma há o favorecimento da formação de uma retro-doação entre os orbitais 3d e os orbitais do tipo π tanto nos anéis aromáticos e piridínicos como no grupos funcionais (COMBELLES, 2011; MOROZAN,JAOUEN, 2012).

Outros gases tais como o CH_4 e o N_2 também são testados nos polímeros de coordenação, mas atualmente com menos destaque devido à necessidade de se encontrar um polímero que adsorva bem os gases citados anteriormente.

Procurando-se então obter polímeros de coordenação que apresentem cavidades para que gases possam ser adsorvidos, quatro ligantes foram escolhidos, para que se coordenem com um íon metálico de um metal de transição. Um dos ligantes é um ligante nitrogenado chamado isonicotino-hidrazida [INH] cujo nome comercial é Isoniazida. Esse composto tem grande aplicação no tratamento da tuberculose sendo um fármaco de primeira escolha sintetizado pela primeira vez em 1952 (FREITAS, 2011). A escolha desse ligante, independentemente da sua aplicação farmacológica, foi feita pelo fato de ser um ligante divergente e que apresenta capacidade de formar polímeros de coordenação 2D (FREITAS, 2011). Os outros ligantes escolhidos foram: o ácido 1,4-benzenodicarboxílico [H_2BDC], o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico [H_3BTC] e o ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico [H_4BTC]. Na Figura 5 são apresentadas as estruturas moleculares desses ligantes.

Figura 5 – Estruturas moleculares dos ligantes usados.



Legenda: (a) isonicotino-hidrazida. (b) ácido 1,4-Benzenodicarboxílico.

(c) ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico.

(d) ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Pode-se notar que todos os ligantes são divergentes, sendo esse tipo de ligante determinante para a formação de polímeros de coordenação. Adicionalmente, os ácidos

carboxílicos foram escolhidos devido às suas possibilidades de criação de diferentes conectividades na rede.

1.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

Dentre as técnicas usadas na determinação de estrutura de compostos cristalinos, a difração de raios X é uma das técnicas mais completas. Tal determinação se dá através da caracterização estrutural, que pode ser aplicada em várias áreas como na saúde, área de materiais, engenharia, dentre outras.

O fenômeno de difração ocorre quando uma onda eletromagnética encontra em seu percurso um anteparo ou fenda, da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda (λ) da radiação eletromagnética, que provoca a modificação da sua direção de propagação. No caso, quando átomos de uma estrutura que possuem organização em longo alcance são submetidos aos raios X, eles se tornam o anteparo ou a rede de difração para essa radiação eletromagnética, pois tais são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X.

A organização dos átomos em um sólido, ocupando posições dispostas regularmente e formando padrões de repetição infinitos em todas as direções em torno dessas, definem empiricamente um cristal. Sabe-se que tal definição não é completa quando consideramos um cristal real, mas pode-se dizer que é a mais completa e suficiente. Esta definição sugere que mesmo que o cristal real tenha um padrão de repetição em longo alcance, esse padrão não será infinito, pois o mesmo é delimitado por sua superfície.

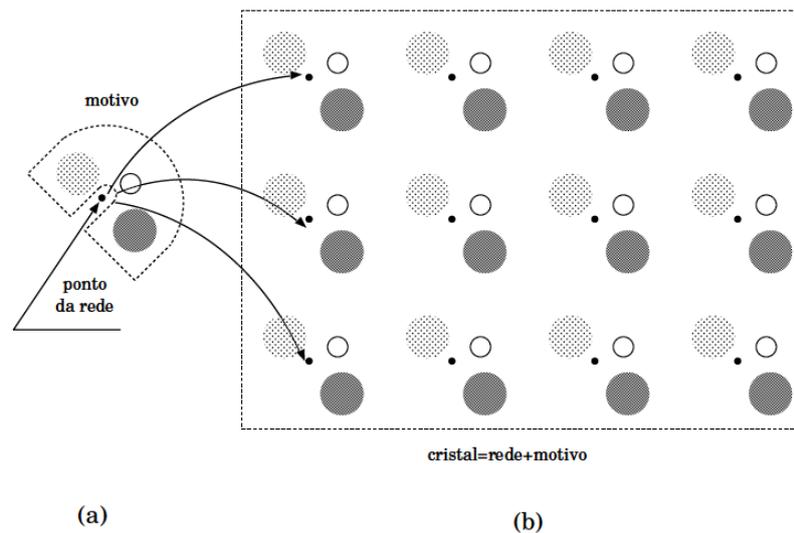
Matematicamente, pode-se definir o cristal por um conjunto de átomos que podem ser orientados por uma rede definida por três vetores, chamados vetores fundamentais de translação, que são linearmente independentes e definidos como a , b e c em uma rede primitiva. Adicionalmente, o arranjo atômico deve ser o mesmo quando observado de dois pontos definidos por vetores posição r e r' , relacionados através de:

$$r' = r + ha + kb + lc \quad h, k e l \in \mathbb{Z} \quad \text{Equação 1}$$

Aos conjuntos de pontos que se obtém variando $h, k e l$ com r fixo dá se o nome de rede de Bravais ou rede cristalina. Esta rede é formada por um conjunto de pontos, definidos como pontos de rede, e que determinam a unidade de repetição da rede. Cada ponto de rede é gerado a partir de um *motivo estrutural* e determina a posição do

mesmo. Já o *motivo estrutural* é definido como unidades moleculares ou atômicas que se repetem na estrutura. Correlacionando todos os pontos de rede a seu *motivo estrutural* teremos a estrutura do cristal (*rede + motivo = cristal*). A partir da Figura 6 pode-se entender melhor a relação entre *motivo estrutural*, pontos de rede e estrutura do cristal. Nela está disposta a estrutura de um cristal hipotético composto por três diferentes átomos, os quais são o *motivo estrutural* onde a posição do mesmo na rede cristalina é determinada pelos pontos de rede (KITTEL, 2005).

Figura 6 – Combinação entre pontos de rede e *motivo estrutural* para a formação de um cristal.



Legenda: (a) Três átomos hipotéticos formando o *motivo estrutural*.

(b) O cristal, onde em todos os pontos de rede tem-se um motivo estrutural.

Fonte: Modificado (Amoreira, Jesus, 2002).

Como citado anteriormente, estes pontos de rede definem a unidade de repetição da rede ou a célula unitária da mesma. A célula unitária é a menor unidade de repetição da rede e que contem todos os elementos de simetria da mesma. A célula unitária é formada por vetores determinados entre os pontos de rede, sem nenhum intermediário entre eles. Estes vetores que determinam o tamanho e a forma da célula unitária são os eixos cristalográficos e são delimitados pela simetria do sistema, sendo independentes do sistema cartesiano, tendo assim tamanho próprio e podendo ter ângulos diferentes de 90° entre si. Assim, esses eixos determinados como eixos cristalográficos são chamados de a , b e c e os ângulos entre eles de α , β e γ . Existindo a possibilidade de diferentes relações entres os eixos cristalográficos e os ângulos haverá a possibilidade da obtenção

de sete sistemas cristalinos diferentes, tal como listados na tabela 2. Estes conceitos são muito importantes para definição e estudo de redes cristalinas.

Os estudos de difração de raios X por uma rede cristalina tiveram seu grande advento no início do século XX. Tal fenômeno pôde pela primeira vez ser estudado detalhadamente por Max von Laue em 1912 e posteriormente por Sir W.H. Bragg e seu filho Sir W.L. Bragg, em 1913.

Tabela 2 – Os sete sistemas cristalinos possíveis em uma estrutura cristalina.

Sistemas Cristalinos	Relação entre eixos
Cúbico	$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c, \quad \alpha \neq 90^\circ, \beta \neq 90^\circ \text{ e } \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$
Trigonal ou	$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma \text{ ou}$
Romboédrico	$a' = b' \neq c', \quad \alpha' = \beta' = 90^\circ \gamma' = 120^\circ$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Antes de descrever ambas as teorias, é interessante ressaltar que a difração, de modo geral, pode ser considerada como a combinação entre espalhamento e interferência. Se definirmos um vetor \vec{s}_0 como feixe incidente e o vetor \vec{s} como feixe difratado a diferença de fase gerada pela radiação espalhada por dois pontos separados por um vetor \vec{r} será igual a $2\pi\vec{S} \cdot \vec{r}$, sendo \vec{S} um vetor normal ao plano de difração e definido pela Equação 2:

$$\vec{S} = \frac{(\vec{s}_0 - \vec{s})}{\lambda} \quad \text{Equação 2}$$

A partir dos estudos de Laue e suas equações, foi possível começar a entender bem a relação de interação entre os raios X e a estrutura de Bravais formada na estrutura do cristal e seus correspondentes valores h, k e l . Para entender isso, vamos considerar um ordenamento unidimensional de átomos com espaçamento b entre si em um sistema tridimensional. Considerando que há feixes incidentes de raios X paralelos entre si sob tais átomos com ângulo de incidência ϕ_2 e de espalhamento ψ_2 como na Figura 7 (a) teremos que a diferença de caminho percorrido pelos feixes será $AQ - BP$. Pode ser

observado que essa diferença deve ser igual a um número inteiro do comprimento de onda e respeitando a geometria imposta pelo exemplo na Figura 7, teremos:

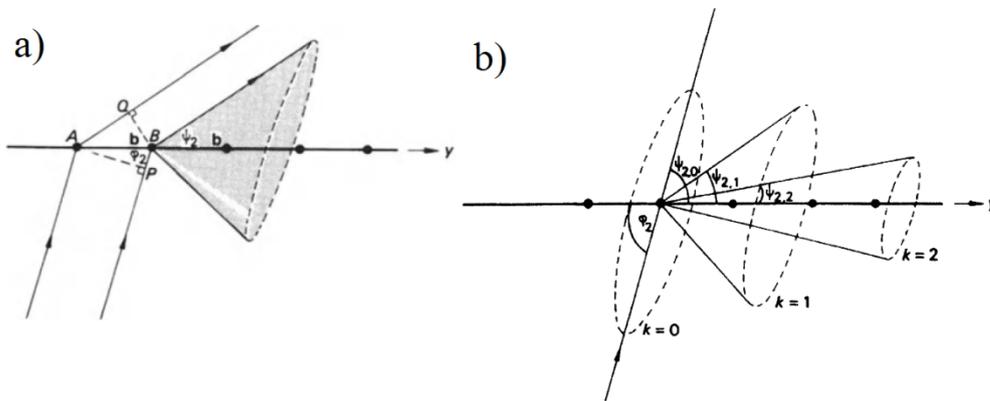
$$b(\cos\psi_2 - \cos\phi_2) = k\lambda \quad \text{Equação 3}$$

Considerando a diferença de fase como já citado e fazendo uma análise vetorial:

$$\vec{b} \cdot \frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda} = \vec{b} \cdot \vec{s} = k \quad \text{Equação 4}$$

Para cada feixe difratado haverá um cone de difração correspondente à possível direção de difração para aquele determinado ângulo e para cada ângulo haverá a formação de um cone de difração correspondente a k , que é um múltiplo inteiro da radiação e corresponde a posição de cada plano no ordenamento.

Figura 7 – Espalhamento por átomos em um ordenamento unidimensional.



Legenda: (a) Cone de difração gerado pelo espalhamento por um grupo de átomos.

(b) Diferentes cones de difração que podem ser formados pela difração na rede.

Fonte: Modificado (Ladd, Palmer, 2003).

Estendendo esse raciocínio a um ordenamento de átomos em um arranjo tridimensional a , b e c e sempre respeitando que a diferença de caminho percorrido pelos feixes deve ser igual a um número inteiro do comprimento de onda, teremos:

$$\vec{a} \cdot \frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda} = \vec{a} \cdot \vec{s} = h \quad \text{Equação 5}$$

$$\vec{b} \cdot \frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda} = \vec{b} \cdot \vec{s} = k \quad \text{Equação 6}$$

$$\vec{c} \cdot \frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda} = \vec{c} \cdot \vec{s} = l \quad \text{Equação 7}$$

Essas equações representam o espalhamento por uma rede tridimensional que quando espalham raios X simultaneamente e em fase produzem o que chamamos de espectro *hkl*.

Adicionalmente aos estudos de Laue, Sir W.H. Bragg e seu filho Sir W.L. Bragg puderam com estudos em cristais de NaCl, ZnS e diamante obter um maior conhecimento físico da radiação de raios X quando esta interage com estruturas cristalinas. Eles descobriram que ondas que se propagam por caminhos óticos diferentes só se combinarão de forma construtiva se o dobro do caminho ótico entre os feixes for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidida. Tal enunciado é o que chamamos de lei de Bragg e é determinado como na equação 8.

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad \text{Equação 8}$$

A lei de Bragg trouxe um grande avanço para o estudo de estruturas cristalinas, mas usando unicamente dela não é possível ter um entendimento completo da estrutura. Isso ocorre, pois a Lei de Bragg correlaciona somente posição de espalhamento (2θ) com distância interplanar (d). Deste modo, cristais que possuem composição química diferente, mas que apresentam ordenamento cristalino idêntico não poderão ser diretamente diferenciados usando apenas da Lei de Bragg. Para se diferenciar estes cristais e para se ter um entendimento completo da composição química do cristal um estudo relacionando a natureza da radiação espalhada se tornou necessário.

Antes de avançar na análise da natureza da radiação discutiremos outra importante propriedade relacionada à rede de Bravais. Quando se submete um cristal à difração de raios X, os átomos ordenados que espalham a radiação tem uma correspondente rede de Bravais no espaço direto ou espaço real. Essa mesma rede de Bravais possuiu uma correspondente rede recíproca que é diretamente formada pela radiação espalhada pelos átomos no cristal. De forma mais simples, quando um cristal é submetido à difração de raios X a radiação espalhada é coletada como um filme no qual se marca intensidades e posições de espalhamento. Para se ter uma informação completa desse cristal, o mesmo é girado em todas as direções de forma a privilegiar a difração em todas as direções e por todos os planos cristalinos, assim se é obtido um filme para cada radiação espalhada por cada plano. Após se obter uma relação de espalhamento completa do cristal estes filmes são combinados para formar uma rede. Como essa rede é formada por pontos de difração em um espaço que não é o real, definimos o espaço da mesma como espaço recíproco. Essa rede no espaço recíproco, que é chamada de rede

recíproca, apresenta uma relação direta entre os pontos de rede do cristal na rede de Bravais no espaço direto.

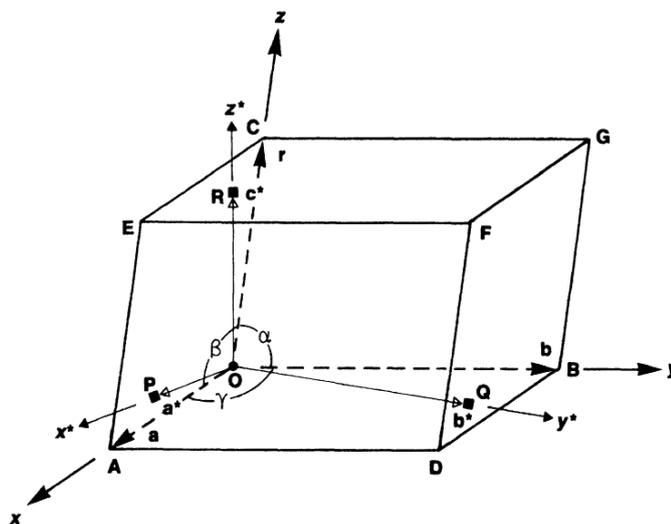
Matematicamente, pode-se obter a rede recíproca traçando três vetores da origem da rede no espaço direto e perpendiculares a cada face da célula unitária, nas três direções formada pelos pontos de rede no espaço real, tal como na Figura 8. Chamando assim os eixos cristalográficos no espaço direto de a , b e c e os eixos na rede recíproca de a^* , b^* e c^* , tem-se que:

$$a^* = 1/\overline{OP}, b^* = 1/\overline{OQ} \text{ e } c^* = 1/\overline{OR} \quad \text{Equação 9}$$

Os seguimentos \overline{OP} , \overline{OQ} e \overline{OR} apresentam relação trigonométrica com os eixos da rede no espaço real a , b e c e para cada sistema cristalino haverá sua correspondência para se obter a^* , b^* e c^* . De modo geral as equações abaixo, chamadas de Equação 10, determinam bem a correlação entre a célula unitária no espaço real e recíproco:

$$\begin{aligned}
 & VxV^* = 1 \\
 & a^* = \frac{bc \operatorname{sen}\alpha}{V}, \quad b^* = \frac{ac \operatorname{sen}\beta}{V}, \quad c^* = \frac{ab \operatorname{sen}\gamma}{V} \\
 & \operatorname{sen}\alpha^* = \frac{V}{abc \cdot \operatorname{sen}\beta \cdot \operatorname{sen}\gamma}, \quad \operatorname{sen}\beta^* = \frac{V}{abc \cdot \operatorname{sen}\alpha \cdot \operatorname{sen}\gamma}, \\
 & \operatorname{sen}\gamma^* = \frac{V}{abc \cdot \operatorname{sen}\alpha \cdot \operatorname{sen}\beta} \quad \text{Equação 10}
 \end{aligned}$$

Figura 8 – Projeção de vetores na célula unitária formada no espaço direto para determinação da célula no espaço recíproco.



Fonte: Modificado (Ladd, Palmer, 2003.)

Para entender como se correlaciona a composição química com a intensidade de espalhamento, pode-se analisar o deslocamento da onda espalhada, tal como sua amplitude e diferença de fase. Iniciando nossa análise considerando uma única onda espalhada por um único centro espalhador, sabemos que a melhor forma de representa essa onda espalhada por um único elétron no espaço tridimensional é:

$$y = A \exp[i2\pi(vt - R/\lambda)] \quad \text{Equação 11}$$

Sendo $2\pi R/\lambda$ a mudança de fase coletada à distancia R da origem do centro espalhador após um tempo t . É importante lembrar que o processo de difração em si gera uma diferença de fase α e uma mudança na intensidade da onda espalhada relacionada à amplitude. Assim a equação 11 fica:

$$y = \psi_{2\theta}(A/R) \exp[i2\pi(vt - R/\lambda) - \alpha] \quad \text{Equação 12}$$

A partir desse tratamento surge a primeira relação entre a onda espalhada e o material que a espalha, onde a função $\psi_{2\theta}$ está relacionada ao material e o termo $-\left[(2\pi R/\lambda) + \alpha\right]$ é a diferença de fase a uma distância R .

Expandindo esta análise para um sistema com dois elétrons distantes r um do outro. Sabe-se da análise feita anteriormente que a diferença de fase gerada pela diferença de caminho percorrido entre uma frente de onda espalhada pelos dois elétrons é $2\pi\vec{S} \cdot \vec{r}$. Considerando isso, à equação 12 deverá ser adicionada um termo correlacionado a essa diferença de caminho percorrido pelo feixe.

$$\begin{aligned} y &= \psi_{2\theta}(A/R) \exp\{i[2\pi(vt - R/\lambda) - \alpha]\} \\ &\quad + \psi_{2\theta}(A/R) \exp\{i[2\pi(vt - R/\lambda + \vec{S} \cdot \vec{r}) - \alpha]\} \\ y &= \psi_{2\theta}(A/R) \exp\{i[2\pi(vt - R/\lambda) - \alpha]\} [1 + \exp(i2\pi\vec{S} \cdot \vec{r})] \quad \text{Equação 13} \end{aligned}$$

Tomando diretamente os termos correlacionados somente com a composição química, a amplitude resultante da onda espalhada pelos dois elétrons é:

$$\Psi_2 = \psi_{2\theta}(A/R) [1 + \exp(i2\pi\vec{S} \cdot \vec{r})] \quad \text{Equação 14}$$

De forma geral a equação para n elétrons será:

$$\Psi_n = \psi_{2\theta}(A/R) \sum_{j=1}^n \exp(i2\pi\vec{S} \cdot \vec{r}) \quad \text{Equação 15}$$

Em caso de n espalhadores não equivalentes:

$$\Psi_n = \frac{A}{R} \sum_{j=1}^n (\psi_{2\theta})_j \exp(i2\pi\vec{S} \cdot \vec{r}) \quad \text{Equação 16}$$

Considerando agora que o espalhamento dos raios X em uma estrutura cristalina é ocasionado por elétrons em átomos, teremos que a função $\psi_{2\theta}$ representará a forma como estes elétrons espalham a radiação. Assim $\psi_{2\theta}$ será chamado de fator de espalhamento atômico para o elétron localizado no centro atômico:

$$\psi_{2\theta} = f_a(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(i2\pi\vec{S} \cdot \vec{r}) d\tau \quad \text{Equação 17}$$

Sendo tal fator, transformada de Fourier da densidade de probabilidade de se encontrar o elétron em um volume $d\tau$ distante \vec{r} da origem do átomo.

Considerando que a radiação de raios X é espalhada pelos elétrons nos átomos e que os mesmos estão em torno do núcleo atômico e não na origem do átomo, pode-se qualificar a equação 17 como incompleta. Fazendo o devido tratamento matemático (LADD,PALMER, 2003) para considerar essa propriedade tem-se que:

$$f_{2\theta}(\vec{S}) = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \rho(\vec{r}) (\text{sen} 2\pi\vec{S} \cdot \vec{r}) / (2\pi\vec{S} \cdot \vec{r}) d\tau \quad \text{Equação 18}$$

Dessa forma a equação 16 para um sistema químico será:

$$\Psi_n(2\theta, R) = \frac{A}{R} \sum_{j=1}^n (f_{2\theta})_j \exp(i2\pi\vec{S} \cdot \vec{r}) \quad \text{Equação 19}$$

A partir da equação 19 surge uma relação direta entre arranjo cristalino e composição química. Em cristalografia a função $\Psi_n(2\theta, R)$ é denominada como Fator de Estrutura (F):

$$F_n(2\theta, R) = \frac{A}{R} \sum_{j=1}^n (f_{2\theta})_j \exp(i2\pi\vec{S} \cdot \vec{r}) \quad \text{Equação 20}$$

Que pode ser representada na forma reduzida:

$$F_n = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j} \quad \text{Equação 21}$$

Sendo que ϕ_j é a fase da radiação espalhada.

Sabendo que em uma rede cristalina real:

$$\vec{S} \cdot \vec{r} = hx_j + ky_j + lz_j \quad \text{Equação 22}$$

Então:

$$\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad \text{Equação 23}$$

Sendo assim, o Fator de Estrutura completo para uma rede cristalina real será:

$$F_n(2\theta, R) = \frac{A}{R} \sum_{j=1}^n (f_{2\theta})_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad \text{Equação 24}$$

A partir do fator de estrutura e os parâmetros de vibração térmica determinam-se os parâmetros estatísticos onde se faz a relação direta do Fator de Estrutura obtido experimentalmente e o calculado a partir de um modelo sugerido. Tais parâmetros que mostram a qualidade do modelo sugerido são; o coeficiente de correlação (R), o coeficiente de correlação ponderado (wR) e o coeficiente da qualidade de ajuste (S). Suas determinações são obtidas através das Equações 25, 26 e 27 respectivamente. Quanto melhor o modelo sugerido menor tenderá a serem estes valores de R e wR e $S \approx 1$ (MÜLLER, 2006).

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad \text{Equação 25}$$

$$wR = \left(\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w (F_o^2)^2} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 26}$$

$$S = \left\{ \frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{(n - p)} \right\}^{1/2} \quad \text{Equação 27}$$

Onde, F_o é o fator de estrutura observado e F_c , o fator de estrutura calculado, que estão relacionados aos átomos constituintes da estrutura; w , o peso dado para as reflexões; n , o número de reflexões utilizadas no refinamento e p , o número de parâmetros refinados.

O fator de estrutura observado F_o é comparado estatisticamente a um fator de estrutura calculado F_c e é obtido a partir da intensidade da radiação espalhada. Em um experimento de difração de raios X a intensidade de espalhamento é uma das informações primárias obtidas. Tal intensidade está relacionada com a energia de espalhamento e que nada mais é que o quadrado da função de onda espalhada. Sendo assim pode-se obter o fator de estrutura observado a partir da mesma considerando a condição que:

$$I = |\psi_n(2\theta, R)|^2 \quad \text{Equação 28}$$

$$I \propto |F|^2 \quad \text{Equação 29}$$

2.0 – OBJETIVO

Esse trabalho tem como objetivo sintetizar polímeros de coordenação e testar a sua possibilidade de adsorção e estocagem de gases. Além de estudos de suas propriedades eletrônicas com e sem a dopagem de íons Li^+ através de modelos teóricos computacionais.

Objetivos Específicos:

- Sintetizar e caracterizar estruturalmente polímeros de coordenação formados com os ligantes destacados.
- Verificar a possibilidade dos mesmos adsorver gases.
- Estudar as propriedades eletrônicas e estruturais por cálculos teóricos computacionais de pelo ao menos um polímeros de coordenação.
- E testar a possibilidade da dopagem de uma estrutura com o íon Li^+ a partir de cálculos teóricos computacionais.

3.0 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL.

Em ordem de facilitar a análise e a nomenclatura usada para se referir a determinados compostos durante o texto, uma simplificação para o nome dos mesmos foi criada. Como o ligante INH está presente em todos os compostos seu nome será omitido nessa nomenclatura, a qual será baseada no íon da primeira série de transição e no ácido carboxílico presentes na estrutura. Por exemplo: em estruturas que contêm além do ligante INH também contém o íon Co^{2+} e o ligante H_2BDC , esta estrutura será chama de *Co-H₂BDC* e assim por diante.

3.1 – REAGENTES.

Todos os reagentes utilizados foram adquiridos de fontes comerciais e não necessitaram de tratamento ou purificação prévia, sendo os ligantes INH, H_2BDC , H_3BTC e H_4BTC usados comercializados pela Aldrich®.

3.2 – SÍNTESES DOS COMPOSTOS COM OS LIGANTES H_2BDC , INH E OS ÍONS Co^{2+} , Zn^{2+} OU Mn^{2+} .

3.2.1–Síntese do composto *Co-H₂BDC* ($\text{CoC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_7$).

A síntese desse composto foi feita através de uma rota solvotérmica onde não há necessidade da pré-solubilização dos ligantes. Portanto, pesou-se em um mesmo béquer 0,0500g (0,36 mmol) de INH, 0,0605g (0,36 mmol) de H_2BDC , 0,1060g (0,36 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,0300g (0,72 mmol) de NaOH. Em seguida todos os compostos foram misturados em 25 mL água e transferidos para um copo de teflon® que foi fechado e armazenado em uma autoclave. A autoclave citada permite que o sistema reacional seja submetido a altas temperaturas e pressões.

Posteriormente a montagem do sistema reacional na autoclave, a mesma foi levada a uma estufa com controle de temperatura, no caso específico dessa síntese a temperatura da reação foi elevada a 130 °C e mantida por uma semana. O resfriamento da reação pode ser relacionado à cristalinidade da amostra que se deseja obter, sendo que quanto mais lento for o resfriamento melhor a cristalinidade da amostra obtida. Ao se retirar a reação da estufa notou-se a formação de dois compostos diferentes precipitados na solução: um pó rosado e vários pequenos cristais vermelho escuros.

Esses cristais tiveram um rendimento de aproximadamente 69 %, que foram separados e lavados com metanol para posteriores caracterizações. O pó rosado não despertou nenhum interesse diretamente por se tratar de uma mistura de complexos mistos dos ligantes com o íon Co^{2+} . Além de apresentar um bom rendimento, a síntese de tais cristais é altamente reprodutiva, com seu rendimento podendo ser aumentado com o aumento de tempo de reação.

3.2.2 – Síntese do composto *Zn-H₂BDC* ($\text{Zn}_2\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{N}_9\text{O}_{21}$).

A síntese desse composto foi feita por uma rota solvotérmica onde, como já dito anteriormente, não há necessidade da prévia solubilização dos ligantes. Sendo assim, pesou-se diretamente em um béquer 0,0500g (0,36 mmol) de INH, 0,0605g (0,36 mmol) de H_2BDC , 0,0300g (0,72 mmol) de NaOH para provocar total desprotonação do H_2BDC e 0,1357g (0,36 mmol) de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida todos os compostos foram misturados em 25 mL água e transferidos para um copo de teflon® que foi fechado e armazenado em uma autoclave.

Posteriormente a montagem do sistema reacional na autoclave a mesma foi levada a uma estufa, no caso específico dessa síntese a temperatura da reação foi elevada a 120 °C e mantida durante três dias. Com o fim da síntese solvotérmica notou-se que a solução estava incolor e que não havia a formação de produto imediato na forma sólida. A solução foi então armazenada em um béquer e deixada em repouso por três meses onde se constatou a formação de um único e grande cristal, de aproximadamente dois centímetros de comprimento, e de coloração amarelo escura. Tal cristal precisou ser cortado várias vezes para ser usado no experimento de difração de raios X por monocristal.

3.2.3 – Síntese do composto *Mn-H₂BDC* ($\text{MnC}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_{10}$).

A síntese desse complexo foi feita por mistura simples, onde inicialmente pesou-se em um mesmo béquer 0,0500g (0,36 mmol) de INH, 0,0605g (0,36 mmol) de H_2BDC e 0,0300g (0,72 mmol) de NaOH para provocar total desprotonação do H_2BDC . Em seguida, adicionou-se 20 mL de água aos compostos pesados que foram solubilizados depois de um aquecimento a 100°C e agitação por vinte minutos. Depois

de solubilizado colocou-se a solução em repouso e esperou-se o resfriamento natural até a temperatura ambiente.

Em outro béquer foi pesado 0,0925g (0,36 mmol) de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que foi solubilizado em água. Posteriormente a solução com Perclorato de Manganês foi adicionada a solução com INH e H_2BDC sob agitação. A mistura então foi levada à geladeira onde após um dia foi constatada a presença de cristais incolores que foram filtrados e separados para posteriores caracterizações.

3.3 – SÍNTESES DOS COMPOSTOS H_3BTC , INH E OS ÍONS Co^{2+} OU Zn^{2+} .

3.3.1 – Síntese do Composto $\text{Co-H}_3\text{BTC}$ ($\text{CoC}_{16}\text{H}_{14.5}\text{N}_{3.5}\text{O}_8$).

A síntese desse composto foi feita por uma rota solvotérmica. Sendo assim, pesou-se diretamente em um béquer 0,0500g (0,36 mmol) de INH, 0,0760g (0,36 mmol) de H_3BTC e 0,1578g (0,54mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida todos os compostos foram transferidos para um copo de teflon® usando uma mistura de água/acetonitrila 50% v/v que foi fechado e armazenado em uma autoclave. Foi excluído o uso de base forte nesta reação para se proporcionar uma reação mais lenta entre o H_3BTC e o íon metálico e uma melhor formação cristalina da amostra.

Posteriormente a montagem do sistema reacional na autoclave, a mesma foi levada a uma estufa com variação de temperatura, no caso específico dessa síntese a temperatura da reação foi elevada a 100 °C e mantida durante uma semana. Depois de resfriar lentamente e se retirar a reação da estufa notou-se a formação de cristais vermelho-escuros que foram separados por filtração simples para posteriores caracterizações.

3.3.2 – Síntese do Composto $\text{Zn-H}_3\text{BTC}$ ($\text{Zn}_{1.5}\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_{12}$).

A síntese desse composto se procedeu em duas etapas. Na primeira etapa macerou-se levemente, usando um bastão de vibro e um béquer 0,0500g (0,39mmol) de INH juntamente com 0,1160g (0,39mmol) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em seguida solubilizou-se a mistura com uma solução de 15 mL de DMF/água 60% v/v. Em um segundo béquer macerou-se 0,0760g (0,39 mmol) de H_3BTC com 0,0468g (1,17 mmol) de

NaOH, em seguida solubilizou-se a mistura em uma solução de 35 mL de DMF/água 60% v/v.

Na segunda etapa adicionou-se lentamente a solução H₃BTC/NaOH à solução INH/Zn(NO₃)₂·6H₂O. Com o fim da adição a mistura se manteve homogênea e foi guardada em repouso. Depois de alguns dias pode-se notar a formação de cristais amarelo claros que foram filtrados e separados para posteriores caracterizações.

3.4 – SÍNTESES DOS COMPOSTOS H₄BTC, INH E OS ÍONS Co²⁺ OU Zn²⁺.

3.4.1 – Síntese do Composto *Co-H₄BTC* (Co₂C₂₂H₁₆N₆O₁₀).

A síntese desse composto foi feita através de uma rota solvotérmica. Desta forma, foram pesados conjuntamente em um copo de teflon® 0,1000g (0,73 mmol) de INH, 0,1850g (0,73 mmol) H₄BTC, 0,4236g (1,46 mmol) de Co(NO₃)₂·6H₂O e 0,116g (2,92 mmol) de NaOH; na mesma também foi adicionada 20 mL de água como solvente reacional.

Depois de misturar bem todos os reagentes, o copo de teflon® foi lacrado em uma autoclave e levado para uma estufa. No caso específico dessa reação, a mesma foi aquecida até 130°C e mantida por 40 horas. Em seguida a reação foi resfriada até 25°C lentamente em um processo de 32 horas.

Com o fim da síntese solvotérmica notou-se que a solução manteve a mesma coloração anterior, vermelha, mas que havia formado pequenos cristais vermelhos no meio reacional. Assim, tais cristais foram separados da solução por filtração simples e armazenados para as devidas caracterizações.

3.4.2 – Síntese do Composto *Zn-H₄BTC* (ZnC₁₁H₁₀N₃O₆).

A síntese desse composto procedeu-se em duas etapas. Na primeira, foram pesados em um mesmo béquer 0,1000g (0,73 mmol) de INH e 0,4330g (1,46 mmol) de Zn(NO₃)₂·6H₂O. Usando de 60 mL de uma mistura de água/DMF 50 % v/v como solvente, solubilizou-se todo conteúdo do béquer por aquecimento, a 100 °C, e agitação; a solução manteve-se incolor. Enquanto isso, em outro béquer, foi pesado 0,1850g (0,73 mmol) H₄BTC para se iniciar a segunda etapa sintética.

Na segunda etapa, todo H_4BTC pesado foi adicionado diretamente à solução da primeira etapa na mesma temperatura. A solução que era incolor tornou-se amarelo claro e todo H_4BTC solubilizou-se. Em seguida, a mistura foi mantida por uma hora a $50^\circ C$ de forma a privilegiar a reação entre todos os ligantes na reação.

Por fim, deixou-se a solução resfriar a $25^\circ C$ a qual foi deixada sob repouso. Três dias depois foi notada na mesma a formação de vários cristais incolores. Tais cristais foram filtrados e separados para as devidas caracterizações. Foi excluído o uso de base forte nesta reação para se proporcionar uma reação mais lenta entre o H_4BTC e o íon metálico e uma melhor formação cristalina da amostra.

3.5 – INSTRUMENTAÇÃO.

3.5.1 – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um analisador Perkin-Elmer 2400, na central analítica da Universidade de São Paulo(USP).

3.5.2 – Espectros vibracionais.

3.5.2.1 – Espectros vibracionais na região do infravermelho (IV).

Para os compostos $Co-H_2BDC$, $Zn-H_2BDC$ e $Mn-H_2BDC$ os espectros vibracionais na região do infravermelho foram registrados em um espectrômetro FT-IR Bomen MB102 na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ com uma média de 64 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução espectral utilizando como suporte pastilhas de KBr. Para todos outros composto os espectros foram registrados em um espectrômetro Bruker ALPHA, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com um número médio de 128 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} , utilizando como suporte pastilhas de KBr.

3.5.2.2 – Espectros vibracionais Raman (R).

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando um instrumento Bruker RFS 100 equipado com um laser Nd^{3+}/YAG operando em 1064nm , no infravermelho próximo, e um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido, com

uma média de acumulações de 200 para os compostos *Zn-H₂BDC*, *Mn-H₂BDC*, *Zn-H₃BTC* e *Zn-H₄BTC* e 5000 para os compostos *Co-H₂BDC*, *Co-H₃BTC* e *Co-H₄BTC* com 4 cm⁻¹ de resolução espectral.

Para o composto *Zn-H₃BTC* foram feitos também espectros Raman com variação de temperatura utilizando espectrômetro Raman dispersivo da Bruker, modelo Senterra, com radiação excitante em 785nm, potencia de 100mW e célula de aquecimento com variações de temperatura de 25°C a 250°C.

3.5.3 – Análise Termogravimétrica (TGA, DrTGA).

Os dados das análises térmicas foram coletados no equipamento DTG60 – SHIMADZU, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂. Tais análises foram feita no Departamento de Química UFJF e também no Departamento de Química da UFMG com a colaboração da Profa. Maria Irene Yoshida.

3.5.4 – Análise de Difração de raios X.

3.5.4.1 – Amostras Monocristalinas.

As medidas de determinação estrutural foram realizadas em dois equipamentos diferentes. Em sua maioria, as medidas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia (LabCri) localizado em Belo Horizonte (Departamento de Física - UFMG). O difratômetro utilizado foi do modelo Gemini A-ultra fabricado pela Agilent Technologies e possui como fonte de radiação um tubo de molibdênio, cujo comprimento de onda é igual a 0,71073 Å e detector de área CCD. Em particular nesse difratômetro é possível fazer medidas a baixa temperatura (120 K) e utilizar a radiação produzida pelo tubo de cobre que apresenta maior potência, porém maior comprimento de onda (1,54056 Å). Somente para o composto *Co-H₃BTC* a medida foi feita no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora utilizando o equipamento também fabricado pela Agilent Technologies do modelo Supernova. As medidas foram coletadas utilizando como fonte de radiação um tubo de molibdênio (0,71073 Å), detector CCD e a temperatura ambiente. Em tal equipamento também é possível realizar medidas a baixa temperatura (120k) e com a fonte de radiação gerada pelo tubo de cobre (1,54056 Å).

A coleta dos dados, redução, refinamento da célula unitária, correção de absorção e tratamento de geminação foram realizados no programa CrysAlis RED, Oxford diffraction Ltda – Version 1.171.33.49^a (CRYALISPRO, 2014). As estruturas foram resolvidas e refinadas usando os programas do pacote SHELX-97 (SHELDRICK, 2008) e as figuras mostradas foram obtidas através dos programas Ortep (BARNES, 1997), Mercury (MACRAE, 2006), POV-ray (POV-RAY, 2003) e Vesta (MOMMA,IZUMI, 2011).

3.5.4.2 – Amostras Policristalinas.

Os dados da difração por policristais do composto *Co-H₂BDC* foram coletados usando um instrumento RIGAKU GEIGERFLEX 2037 com um monocromador de grafite [0002] e $2d = 6.708 \text{ \AA}$, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$), com varreduras de 4° min^{-1} e detector NaI. Já dados de difração por policristais do composto *Zn-H₃BTC* foram coletados no difratômetro D8 Advance DaVinci com geometria Bragg-Brentano, tubo de cobre ($1,54056 \text{ \AA}$), filtro de Ni e detector linear LynxEye, com varreduras de $0,02049^\circ \text{ s}^{-1}$. As medidas do composto *Zn-H₃BTC* também foram feitas com variação de temperatura usando de um módulo fabricado pela Materials Research Instruments (mri) básico, tal módulo possui porta amostra composto por uma liga de Pt/Rh 10% e capacidade de aquecimento de até 1400°C em uma taxa de 100°C por segundo.

3.5.5 – Dados para análise por adsorção gasosa através da metodologia do B.E.T.

Os dados da análise por adsorção gasosa foram coletados em um equipamento Autoorb 1 Series - Quanta Chrome, onde as amostra foram desgaseificadas a vácuo a uma temperatura de 250°C por 20 horas, sendo o gás N_2 usado nos testes. Tal análise foi feita no Departamento de Química da UFMG no laboratório sob coordenação da professora Nelcy Della Santana Mohallem.

3.6 – METODOLOGIA PARA OS MODELOS COMPUTACIONAIS.

3.6.1 – Para o composto *Co-H₂BDC* ($\text{CoC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_7$).

Os cálculos foram realizados através do programa PWscf, usando da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) através do potencial de troca e

correlação Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW,WANG, 1992) implementados do pacote Quantum-ESPRESSO (BARONI). Foi usado também do pseudo-potencial de Vanderbilt Ultrasoft (LAASONEN, 1993) com a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) (HOHENBERG,KOHN, 1964; KOHN,SHAM, 1965) e condições de contorno periódicas (PAYNE, 1992). Todas as estruturas foram otimizadas com energia de corte de 60Ry, amostragem de pontos k como 2x2x2 e mantendo fixo os parâmetros das células unitárias a , b , c e ângulos α , β e γ . Os parâmetros e posições cristalográficas para todos os átomos na célula transformada, assim como será descrita na seção 4.1.1.2, foram utilizadas como ponto inicial para o cálculo. Para a estrutura dopada com lítio as posições atômicas na célula unitária menor otimizada do composto $Co-H_2BDC$ foram usadas como ponto inicial para inserção do átomo de lítio e otimização. Todas as estruturas otimizadas com gás hidrogênio tiveram como modelo seu equivalente otimizado precursor.

Para o composto $Co-H_2BDC$ dois pós-processamentos foram feitos: o cálculo da Densidade de Estados (DOS) e a Diferença de Densidade de Carga Eletrônica, que foi calculada no ponto Gamma na primeira zona de Brillouin. Para a estrutura dopada com Lítio somente a Densidade de Estados foi feita.

3.6.2 – Para o composto $Zn-H_3BTC$ ($Zn_{1,5}C_{15}H_{20}N_3O_{12}$).

Os cálculos foram realizados no programa PWscf, usando da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) através do potencial de troca e correlação Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW,WANG, 1992) implementados do pacote Quantum-ESPRESSO (BARONI). Foi usado também do pseudo-potencial Vanderbilt Ultrasoft (LAASONEN, 1993) com a Teoria do Funcional de Densidade (DFT)(HOHENBERG,KOHN, 1964; KOHN,SHAM, 1965) e condições de contorno periódicas (PAYNE, 1992). Todas as estruturas foram otimizadas com energia de corte de 60Ry, amostragem de pontos k como 4x4x3 e mantendo fixo os parâmetros das células unitárias a , b , c e ângulos α , β e γ .

Para o composto dois pós-processamentos foram feitos: o cálculo da Densidade de Estados (DOS) e a Diferença de Densidade de Carga Eletrônica, que foi calculada no ponto Gamma na primeira zona de Brillouin.

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1 – COMPOSTOS COM OS LIGANTES H₂BDC, INH E OS ÍONS Co²⁺, Zn²⁺ OU Mn²⁺.

4.1.1 – Composto *Co-H₂BDC* (CoC₁₈H₁₄N₃O₇).

4.1.1.1 – Análise elementar (CHN), espectros vibracionais e análise térmica (TGA,DrTGA).

A partir dos monocristais obtidos na síntese descrita na seção 3.2.1 foram feitas as devidas caracterizações. A primeira análise feita foi a de análise elementar (CHN), na qual foram obtidos resultados mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados de análise elementar (CHN) do composto *Co-H₂BDC*.

CoC ₁₈ H ₁₄ N ₃ O ₇			
	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
Medida 1	48,14	3,19	8,96
Medida 2	47,96	3,21	8,99
Calculado	48,77	3,18	9,48
Desvio relativo médio	1,49	0,63	5,62

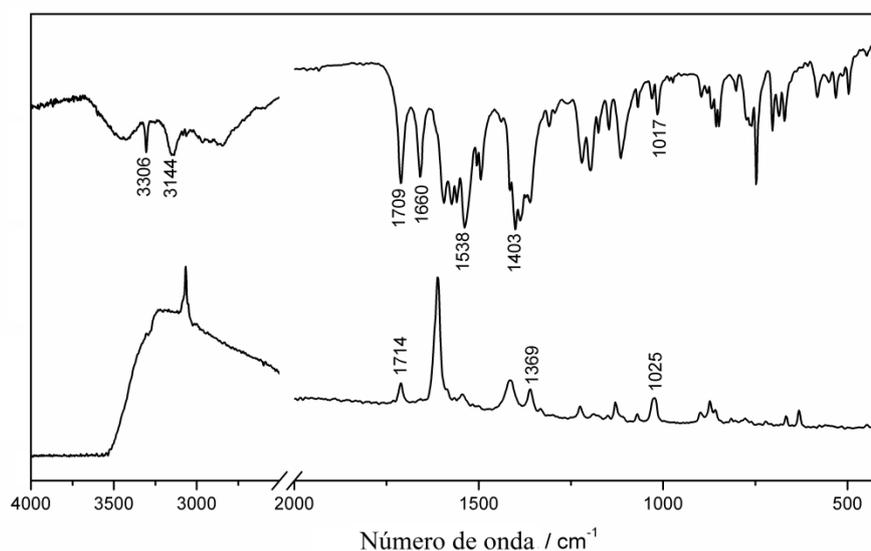
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

De acordo com a análise feita em duplicata pode se calcular um erro a partir de uma fórmula molecular sugerida para o composto. A fórmula molecular que apresentou menor desvio em relação aos dados experimentais foi C₁₈H₁₄N₃O₇Co, onde os ligantes que a compõem correspondem a um mol de H₂BDC, 0,5 mols de H₂BDC monoprotonado, um mol de INH e um mol do íon Co²⁺ por mol do composto.

Buscando verificar a presença de ambos ligantes, INH e H₂BDC, na estrutura e entender sua possível coordenação, uma análise espectroscópica na região do infravermelho e Raman foi feita para o composto. Na Figura 9 estão os espectros de infravermelho (parte superior) e Raman (parte inferior) para o composto. Analisando os possíveis modos relacionados ao H₂BDC podemos citar inicialmente o $\nu_{ass}(COO^-)$ em 1709 cm⁻¹ no infravermelho e em 1714 cm⁻¹ no Raman, tal estiramento pode estar relacionado a um possível H₂BDC coordenado de maneira monodentada em um arranjo específico de pseudo-éster já previsto na literatura(DEACON,PHILLIPS, 1980). Essa forma de coordenação, no caso específico deste composto, faz com que este grupo

funcional possui uma configuração vibracional similar de grupos funcionais de ésteres fazendo com que este modo possua número de onda maior do que esperado para os grupos carboxilato coordenados (DEACON,PHILLIPS, 1980). Podemos notar também a presença de outros modos correspondentes a grupos carboxilato tais como o $\nu_{as}(COO^-)$ no infravermelho em 1538 cm^{-1} e os $\nu_s(COO^-)$ no infravermelho em 1403 cm^{-1} e Raman em 1369 cm^{-1} , estes modos sugerem a presença de outra molécula do íon do ligante H_2BDC presente na estrutura do composto. Podemos destacar também alguns modos relacionados à presença da INH na estrutura, tais como o ν_{NH} em 3306 cm^{-1} , o ν_{NH_2} em 3144 cm^{-1} , o $\nu(C=O)$ em 1660 cm^{-1} no infravermelho, os $\nu_{CC/CN}$ em 1557 cm^{-1} no infravermelho e em 1548 cm^{-1} no Raman e também os estiramentos ν_{py} em 1017 cm^{-1} no infravermelho e em 1025 cm^{-1} no Raman. Tais modos e outros complementares, estão dispostos na Tabela A1 no Anexo 1 juntamente com as tentativas de atribuição (AKALIN,AKYUZ, 2007; FREITAS, 2011; GERANMAYEH, 2012; KARTHIKEYAN, 2015).

Figura 9 – Espectros de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman do composto $Co-H_2BDC$.

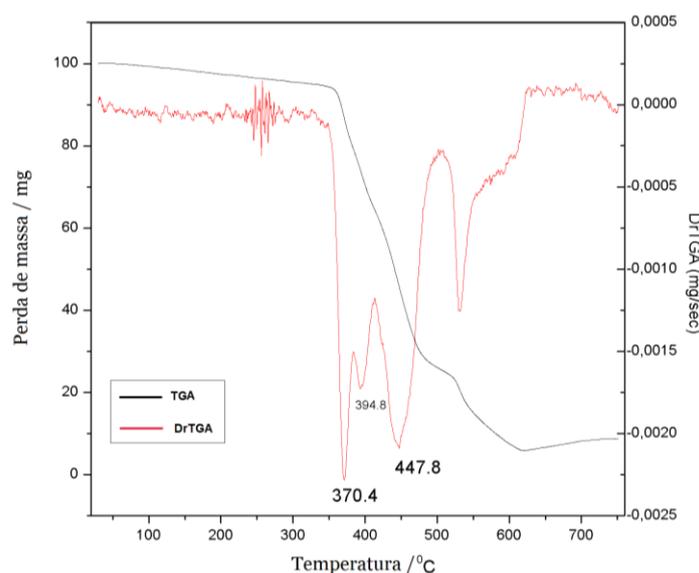


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Análise Termogravimétrica (TGA) foi feita com intuito de verificar a estabilidade do composto sintetizado em relação à temperatura, já que um composto depois de adsorver gás pode necessitar de um pós-aquecimento para liberação do mesmo. Outro fato, que remete à necessidade de se verificar a estabilidade do mesmo em relação à temperatura, está relacionado com a metodologia empregada na análise de

área superficial pelo método B.E.T, no qual as amostras podem ser submetidas até uma temperatura de 250°C para desgaseificação da superfície. Na Figura 10 estão os resultados da análise termogravimétrica e de sua derivada. A partir destes resultados pode-se notar que o composto apresenta uma grande resistência à decomposição por aquecimento, pois somente a 370°C que ele começa a se decompor. Pode-se também considerar tal resultado como promissor, pois sugere que tal composto poderá ser usado em experimentos a altas temperaturas.

Figura 10 – Análise Termogravimétrica e sua derivada do composto $\text{CoC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_7$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Analisando as perdas de massa foi possível definir qual parte do composto sofreu termod decomposição, mas o resíduo final não pode ser identificado. Tal fato remete ao de a análise ter sido feita em atmosfera de N_2 e o patamar final corresponder a cerca de somente 6% da massa total o que não pode ser atribuído a nenhum resíduo metálico específico. Outro fato importante é que acima de 625°C a amostra apresenta uma possível adsorção de N_2 dificultando ainda mais a definição do resíduo. Nessa análise, a atmosfera de N_2 fez-se necessária devido à perda de massa de forma exotérmica provocada pela reação da atmosfera de O_2 com o grupo hidrazida do ligante INH.

Na seção seguinte, a difração de raios X desse composto comprova as hipóteses levantadas e complementa com uma visão mais satisfatória sobre o composto sintetizado.

4.1.1.2 – *Análise Estrutural (Difração de Raios X por monocristal, por policristais e B.E.T).*

Os resultados da difração de raios X comprovaram a natureza divergente dos ligantes, como analisado na seção 1.1, se mostrou característica na estrutura do complexo obtido, formando como esperado, um polímero de coordenação onde os dois ligante usados aparecem coordenados ao Co^{2+} . Na Tabela 4 estão apresentados os dados cristalográficos do refinamento usado para o entendimento da estrutura.

A coordenação dos ligantes ao cátion Co^{2+} na estrutura se mostrou de forma diferenciada. O ligante INH está coordenado a um único sítio de duas maneiras, uma monodentada pelo anel piridínico através do átomo de nitrogênio e outra de forma quelata entre o átomo de nitrogênio e o de oxigênio do grupo hidrazida. Já o H_2BDC aparece de duas formas diferentes na estrutura, em uma ele atua como ligante em ponte entre dois sítios coordenados de forma bidentada e na outra onde o ligante está coordenado apenas por um dos grupos carboxila mantendo o outro grupo protonado (DE ALMEIDA, 2013). Através da Figura 11 pode-se visualizar melhor a disposição da estrutura.

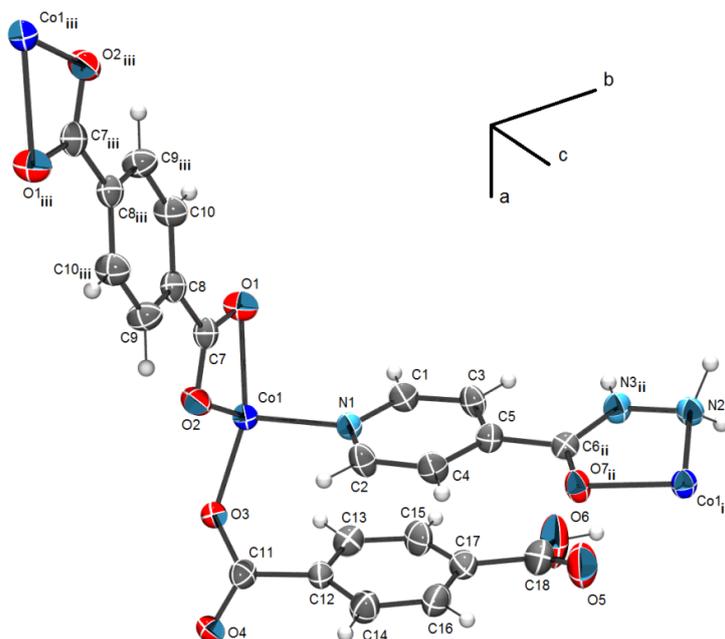
Tabela 4 - Dados cristalográficos do composto *Co-H₂BDC*.

Fórmula	$\text{CoC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_7$
Massa molecular / g mol^{-1}	443,25
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c
a / Å	14,797(11)
b / Å	18,235(7)
c / Å	14,396(8)
$\alpha = \gamma / ^\circ$	90,0
$\beta / ^\circ$	117,272(8)
V / Å ³	3452,6(3)
Z	8
D_{calc} (g cm^{-3})	1,705
Dimensões do cristal / mm	0,222 x 0,191 x 0,133
$T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$	0,95/0,92
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (cm^{-1})	1,045
Reflexões medidas/únicas	22831/4455
Reflexões Observadas [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	2462
Nº. de parâmetros refinados	268
R [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	0,0555
wR [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	0,1669
S	1,014
R_{int}	0,0774
RMS ($\text{e} \text{ \AA}^{-3}$)	0,14

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

De acordo com os modos de coordenação dos ligantes nota-se que a geometria correspondente ao íon Co^{2+} é um octaedro distorcido (Figura 12), no qual os átomos de oxigênio do H_2BDC e do INH estão na região equatorial e os átomos de nitrogênio do INH nas posições axiais.

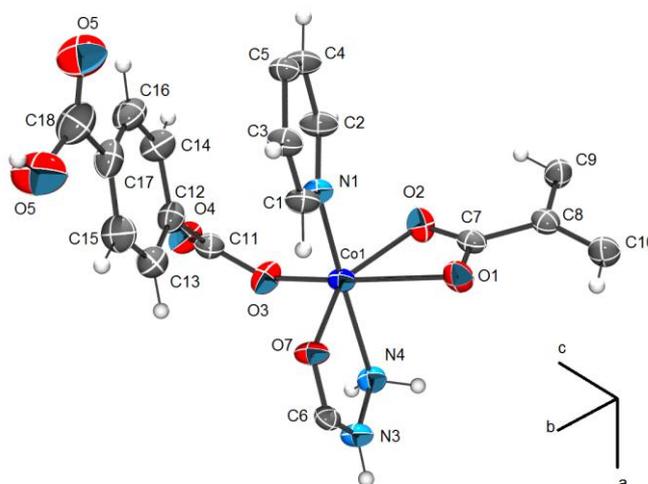
Figura 11 – Estrutura do polímero de coordenação.



Legenda: Códigos de simetria: (*ii* – $x, 1-y, z+1/2$; *iii* – $1/2-x, 1/2-y, 1-z$).

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 12 – Esfera de coordenação mostrada a partir da unidade assimétrica.



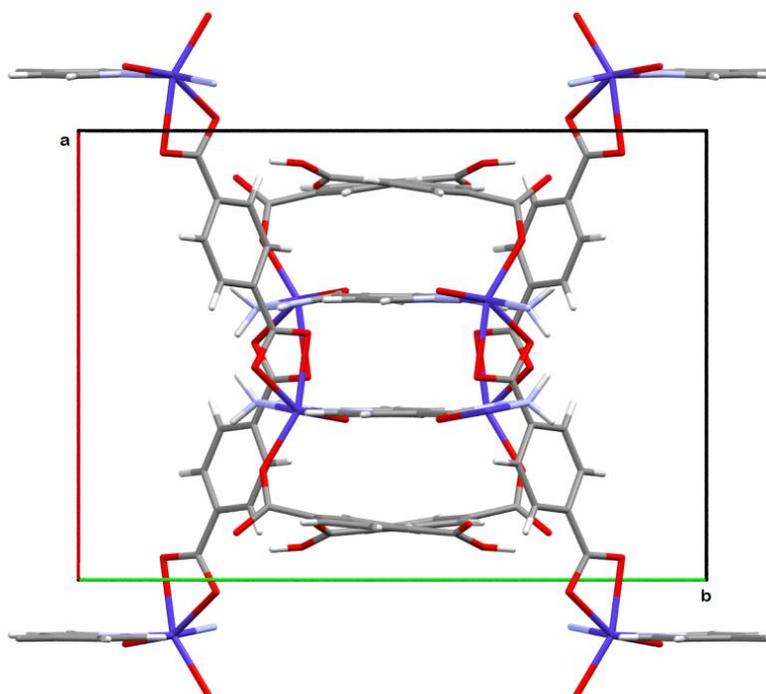
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Analisando as simetrias na estrutura, as duas de maior importância na propagação da molécula são: um plano c de deslizamento ($x, 1-y, z+1/2$) e um centro de

inversão, acompanhadas por uma translação de meio vetor em x e y e um em z ($1/2-x$, $1/2-y$, $1-z$). A importância de se conhecer essas simetrias se deve ao melhor entendimento de como são gerados os outros sítios de Co^{2+} cristalograficamente dependentes e de como a estrutura do polímero se propaga formando a macro estrutura por ele composta.

Com a propagação, a possibilidade de um polímero de coordenação de formar poros pôde ser observada. Ao longo do eixo cristalográfico c observa-se a formação de poros que se estendem infinitamente. Na Figura 13 pode-se observar a formação desses poros que são compostos por anéis aromáticos do H_2BDC e piridínicos do INH estendendo-se paralelamente. Usando o programa PLATON (SPEK, 2009) foi calculada a porcentagem de ocupação da célula unitária resultando em 26,7 % de volume livre para possíveis adsorções nos poros, ou seja, 922 \AA^3 de volume.

Figura 13 – Poros formados, ao longo do eixo cristalográfico c , na estrutura expandida.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

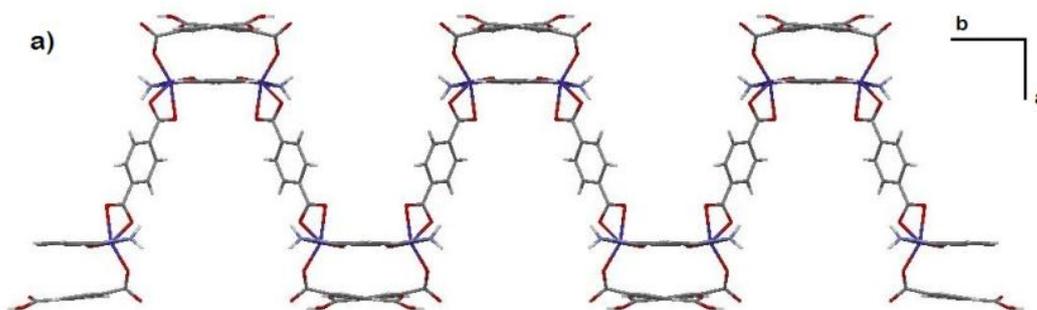
Os poros formados são de tamanho relativamente pequeno, cerca de $3 \times 5 \text{ \AA}$ de distância entre os ligantes, que podem não ser efetivos para adsorção de moléculas gasosas grandes e não-lineares, mas podem ser de grande utilidade na adsorção de moléculas gasosas pequenas tais como N_2 e H_2 ou na adsorção química das mesmas, tal como a adsorção por *spillover* do hidrogênio (LI, YANG, 2006; MILLER, 2009). Como mostrado nos resultados de TGA e DrTGA o polímero tem uma grande resistência com

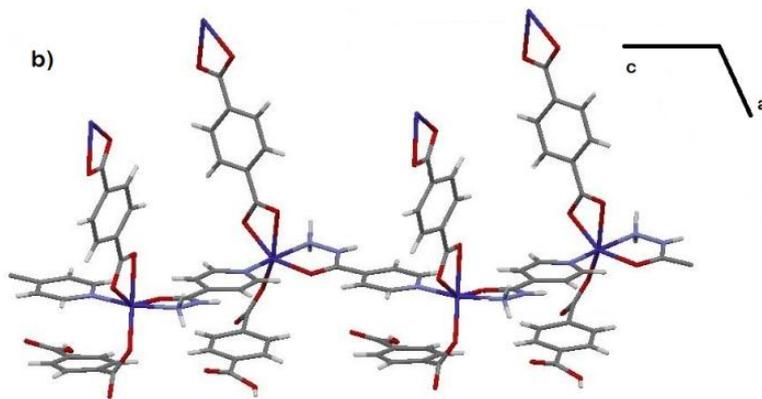
aumento da temperatura o que poderá ajudar na desorção do gás adsorvido quimicamente caso seja necessário aquecer o sistema.

Visando compreender a dimensionalidade do polímero de coordenação sintetizado procurou-se estender sua ligação de coordenação ao longo do plano *ab*, como representado na Figura 14(a), e notou-se que em relação a esse plano o polímero de coordenação somente se estende na direção *b* em zig-zag. Sabendo-se que os poros se estendem na direção de *c*, nota-se que a extensão do polímero nessa direção se dá pelo INH coordenado em ponte entre dois cátions Co^{2+} (Figura 14 (b)). Desta forma, esse composto pode ser classificado como um polímero de coordenação 2D já que não há ligação de coordenação na direção (100).

A possível estabilidade desse polímero de coordenação para a devida aplicabilidade deve ser avaliada, pois é descrito que polímeros de coordenação 2D apresentam menor estabilidade quanto à variação de temperatura em relação aos 3D (ROWSELL, YAGHI, 2005). No caso do composto sintetizado sua estabilidade térmica não dependerá somente das ligações de hidrogênio existentes, pois nota-se a formação de redes fechadas policaténadas que estendem sua estrutura ao longo do eixo *a*, além disso, são poucas as ligações de hidrogênio existentes nesse composto sendo elas ligações classificadas como médias e fracas. A rede policaténada então pode garantir uma maior termoestabilidade para a estrutura, pois assim como no polímero de coordenação 3D tal estrutura dependerá do rompimento de uma ligação de coordenação para ser decomposto. As redes policaténadas que compõem o polímero de coordenação não são de fácil visualização e podem ser observadas através da Figura 15.

Figura 14 – Extensão do polímero

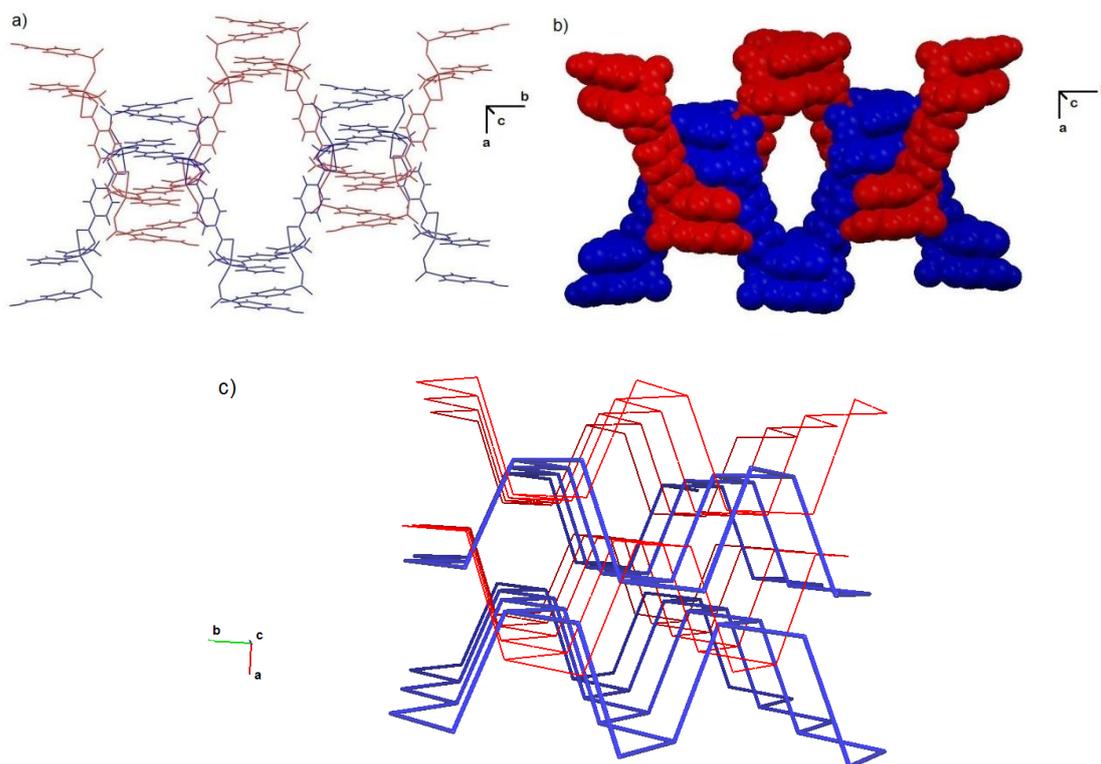




Legenda: (a) ao longo do eixo *b*
(b) ao longo do eixo *c*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 15 – Redes policatenadas no composto.



Legenda: (a) e (b) cadeias poliméricas se entrelaçando.

(c) entrelaçamento entre as cadeias poliméricas através de caminhos fechados.

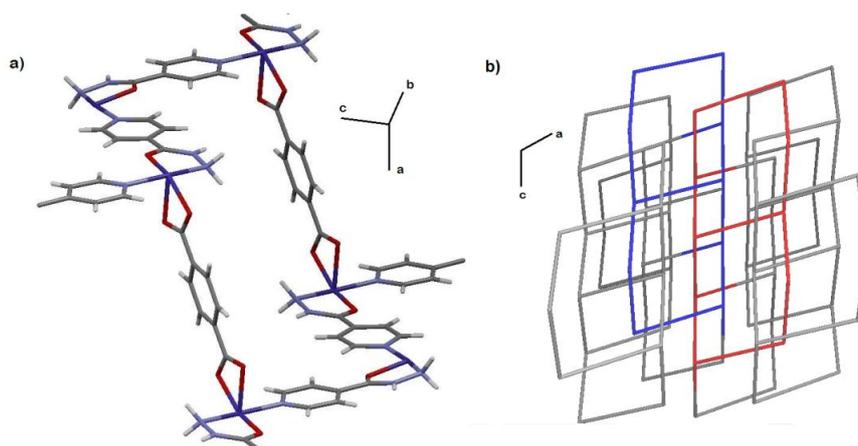
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Para a análise topológica do polímero de coordenação, o programa TOPOS (BLATOV, 2000) foi utilizado, facilitando assim o entendimento de como se formam esses caminhos fechados. Esse composto apresentou rede topológica triconectada do

tipo hcb com símbolo de ponto 6^3 e símbolo de vértice [6.6.6]. Esta topologia foi determinada considerando o íon Co^{2+} na unidade assimétrica como nó e todos os outros ligantes como conectores, com exceção do H_2BDC coordenado de forma monodentada, que por não se coordenar a dois centros metálicos, é excluído na simplificação.

A formação de tais caminhos fechados ocorre entre as conexões dos sítios Co^{2+} através de 4 ligantes INH e 2 ligantes H_2BDC em ponte. Esses caminhos que se estendem pela rede se entrelaçam formando a estrutura. Na Figura 16 observa-se a formação desse caminho fechado e seus entrelaçamentos.

Figura 16 – Caminhos fechados.



Legenda: (a) composição

(b) policoncatenada.

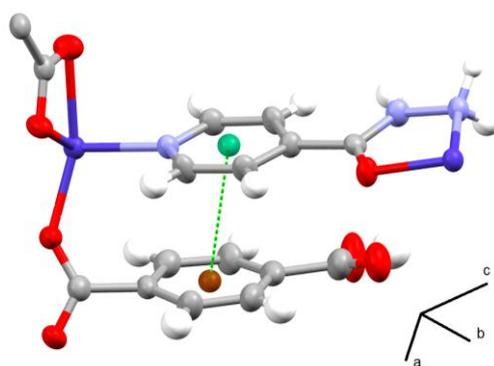
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A partir da unidade assimétrica nota-se a existência de uma interação importante na estabilização dos poros formados. Essa interação é a de empacotamento π existente entre os anéis do H_2BDC e do INH com distância centróide-centróide de 3,42(2) Å, distância interplanar de 3,28(1) Å e deslocamento horizontal de 0,92(2) Å (Figura 17).

Como citado anteriormente, polímeros de coordenação que formam poros, quando aplicados como adsorvedores de hidrogênio, podem ter sua capacidade de adsorção aumentada quando dopados com íons de lítio ou potássio. De acordo com tais dados esses elementos usados na dopagem podem estar dispostos sobre um anel aromático (KOLMANN, 2008; MAARK, PAL, 2010; MAVRANDONAKIS, 2009). Na estrutura do polímero de coordenação estudado, a formação de um anel aromático sobre um anel piridínico, que pode ser observado na Figura 18, poderá contribuir para uma futura dopagem e possivelmente aumentar a taxa de adsorção de gás, como o hidrogênio

por exemplo. Em contrapartida, a adição de uma carga positiva na estrutura acarretará na desprotonação do único grupo carboxila do H₂BDC ainda protonado, com isso na estrutura deixará de existir uma ligação de hidrogênio de caráter médio, destacada na Tabela 5, entre o grupo hidroxila e um átomo de oxigênio de outro H₂BDC o que poderá desestabilizar toda estrutura.

Figura 17 – Interação de empacotamento π entre a INH e o 14BDC protonado.



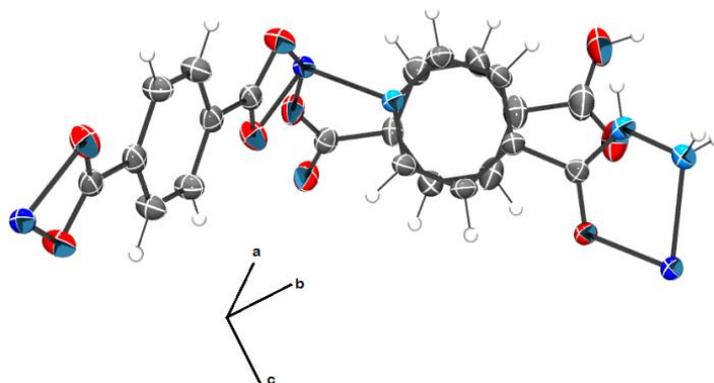
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Tabela 5 - Ligações de hidrogênio clássicas e não-clássicas.

Doador (D)	Receptor (A)	Comprimento / Å			Ângulos / °
		D-H	H...A	D...A	D-H...A
N2-H13A	O4	0,9500	2,1100	2,947(6)	146,00
N3-H14	O4	0,8600	1,9600	2,760(5)	154,00
O6-H16	O2	0,8700	1,7500	2,603(5)	166(6)
C1-H10	O7	0,9300	2,4100	3,003(5)	122,00
C1-H10	O1	0,9300	2,5100	3,117(5)	123,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 18 – Sobreposição entre os anéis piridínico da INH e aromático do 14BDC.



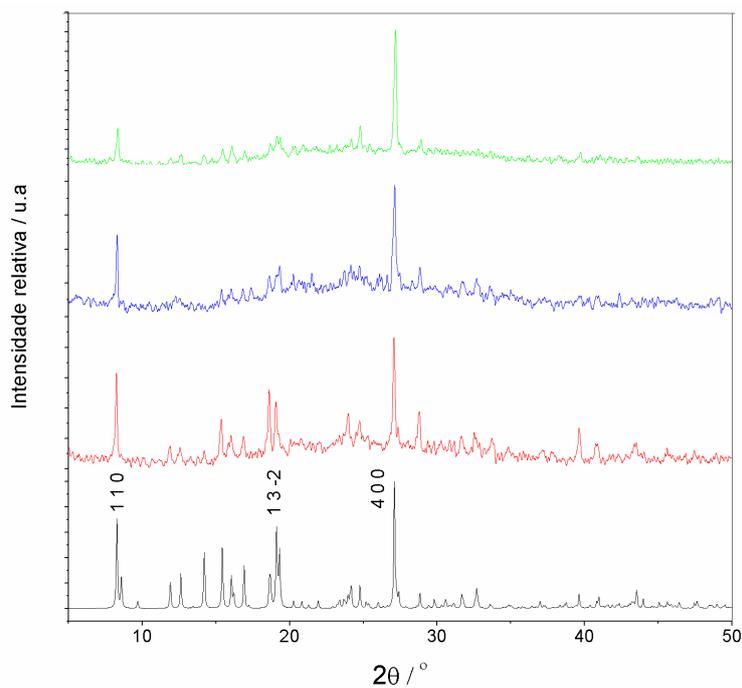
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Para se ter um padrão em relação a possíveis produtos derivados desta síntese, foi feita uma análise por difração de raios X por policristais de mais três sínteses do mesmo composto para a verificação das fases cristalinas e compará-las com o padrão de difração simulado obtido utilizando a estrutura do monocristal medido. Tal análise se mostrou necessária também devido à formação de cristais com hábitos diferentes em outras sínteses, o que poderia sugerir a formação de produtos diferentes. Os difratogramas obtidos bem como o difratograma simulado para a estrutura do monocristal estão dispostos na Figura 19. Comparando-os, pôde-se notar a existência de três picos com índices de Miller (h,k,l) (1,1,0), (1,3,-2) e (4, 0, 0) que confirmam a existência da mesma fase cristalina nos três compostos sintetizados. A ausência de alguns picos nos difratogramas experimentais, mas existentes no simulado, pode ser devido a problemas experimentais, como por exemplo, orientação preferencial e impurezas nas amostras medidas, visto que é muito difícil separar os cristais do pó formado juntamente durante a síntese. O difratograma verde corresponde ao feito para os cristais formados com hábito diferenciado e nele também estão presentes os picos que confirmam que o mesmo polímero foi formado, portanto a síntese do polímero de coordenação é reprodutível.

Para verificar a estabilidade da estrutura cristalina do polímero de coordenação em relação à temperatura, difratogramas foram coletados de três amostras diferentes do mesmo que foram previamente aquecidas em uma mufla a 100°C, 200°C e 300°C por dez minutos. Na Figura 20, estão os difratogramas experimentais juntamente com o simulado. Pode-se notar que a fase presente nas três amostras é a mesma que a presente no difratograma simulado. Isso confirma que a estrutura cristalina do polímero de coordenação é estável à variação de temperatura e o mesmo pode ser usado para testes de adsorção gasosa.

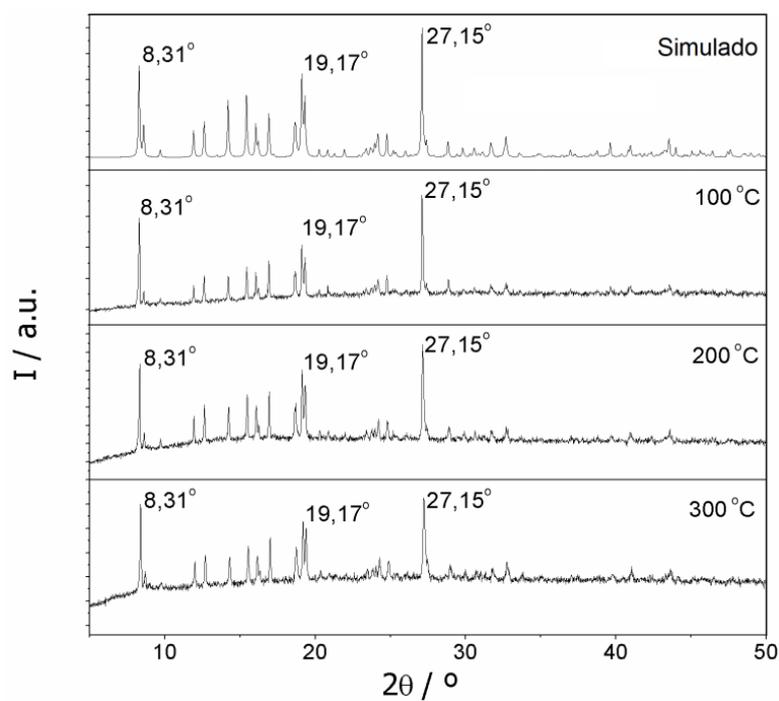
A partir do conhecimento da possível porosidade do polímero de coordenação e de sua reprodutibilidade, foi feita uma análise por adsorção gasosa através da metodologia do B.E.T para se determinar o possível tamanho de poros existentes. Na Figura 21 está a isoterma de adsorção do experimento.

Figura 19 – Difratomogramas experimentais (Verde, Azul e Vermelho) e Difratograma simulado (Preto) do composto *Co-H₂BDC*.



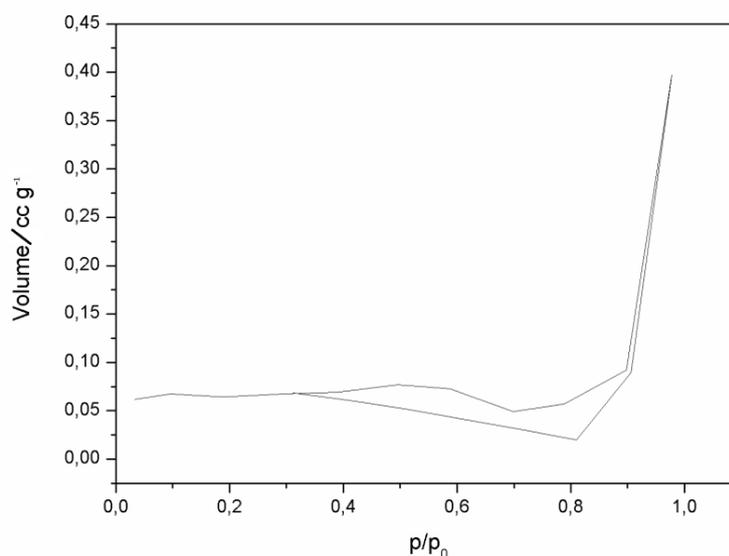
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 20 – Difratograma de amostras policristalinas do composto *Co-H₂BDC* submetidas a variação de temperatura.



Fonte: Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 21 – Isoterma de adsorção de gás nitrogênio para o polímero de coordenação.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Através desse experimento pode-se calcular a área superficial do polímero de coordenação sendo de $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Pela forma da isoterma obtida é impossível determinar tamanho e volume dos possíveis poros. A forma desta isoterma pode indicar que o gás N_2 não foi adsorvido pelos possíveis poros, que o gás N_2 é demasiado grande para não entrar no poro ou que a estrutura não é porosa como o previsto, pois a mesma, de acordo com a teoria B.E.T. (SING, 1985), está relacionada a sistemas onde as moléculas do gás tem maior interação entre si do que com o sólido, sendo uma isoterma do tipo III. Para avaliar essas e outras propriedades foram feitos cálculos teóricos que serão descritos na seção 4.1.1.3.

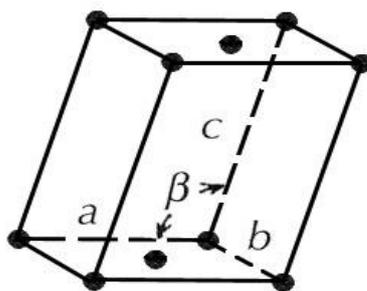
4.1.1.3 – Estudo teórico baseado em modelos computacionais.

A partir do conhecimento da estrutura cristalina do composto, deu-se início ao tratamento teórico da estrutura baseado em modelos computacionais, em que este tratamento proporciona um bom conhecimento das propriedades eletrônicas da mesma.

Para isso as posições atômicas obtidas no refinamento foram usadas como um padrão inicial na modelagem, o que inicialmente se mostrou um grande problema. A estrutura, tal como foi refinada a partir dos dados de difração de raios X por monocristal, apresentou em sua célula unitária 344 átomos, sendo essa estrutura, como mostrado anteriormente, parte do sistema cristalino monoclinico com grupo espacial

$C2/c$. Nos cálculos computacionais, cada átomo presente na célula unitária é calculado e otimizado, desconsiderando a simetria dentro da mesma. Portanto, fazer cálculos onde se tem um sistema com 344 átomos se tornaria muito custoso computacionalmente. Deste modo, procurou-se uma célula unitária com menos átomos a serem tratados e que ao mesmo tempo representasse da mesma forma toda a estrutura cristalina como ela é realmente. Para isso pode-se começar analisando um modelo da célula unitária monoclinica com um ponto de rede na fase do plano ab , tal como deve ser uma célula do tipo C (Figura 22).

Figura 22 – Célula monoclinica do tipo C (com ponto de rede centrado no plano ab).

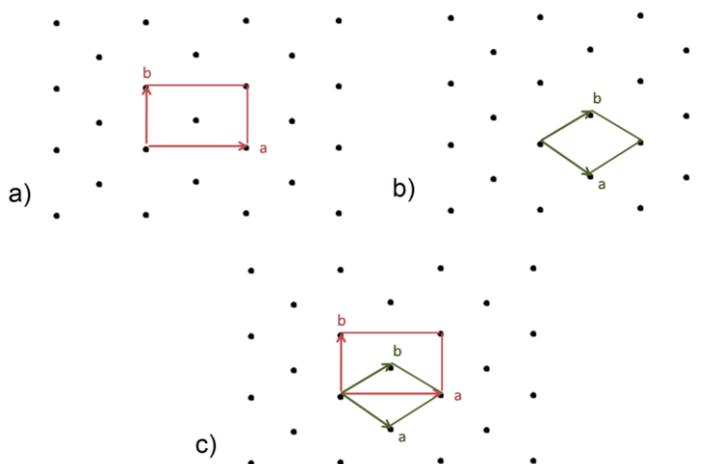


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Nota-se que em uma célula monoclinica do tipo C , não há nenhuma mudança de rede possível relacionada aos pontos de rede ao longo do eixo cristalográfico c , podendo então ser descartada a hipótese de se encontrar alguma possível modificação nesse eixo. A partir disso partimos para uma análise direta sobre o plano ab . Na Figura 23(a) está representado esse plano onde está indicada de vermelho a face da célula unitária da estrutura medida. É importante salientar que é possível obter uma célula unitária menor com os mesmos pontos de rede. Na Figura 23(b) tem-se a melhor visualização para essa nova e menor célula unitária. Normalmente, uma estrutura cristalina refinada a partir de dados experimentais com uma célula unitária tal como a da Figura 23(b) não é aceita como uma estrutura corretamente refinada pela União Internacional de Cristalografia (IUCr) que determina que a melhor célula unitária para um refinamento é a de menor tamanho e de maior simetria. Deste modo, a célula unitária da Figura 23(b) não pode ser usada em refinamentos, pois mesmo apresentando menor tamanho apresenta também menor simetria do que a já refinada. Por outro lado, quando se trata de um cálculo teórico a partir de modelos computacionais, tal célula unitária tem preferência em ser usada em contraposição à da Figura 23(a), pois ela é uma célula unitária menor e

apresentará um menor número de átomos a serem tratados. Na Figura 23(c) tem-se a representação das duas células unitárias onde se pode ver que a célula em verde, apresenta cerca de metade do volume da original.

Figura 23 – Visão no plano *ab* das células unitárias.



Legenda: (a) indexada experimentalmente

(b) modificada

(c) ambas.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Tendo em mãos essa nova possibilidade, criou-se uma matriz de transformação que converteria todos os picos de Bragg da medida original para essa nova célula, assim as posições atômicas poderiam ser refinadas novamente e seriam usadas como um novo modelo para os cálculos computacionais. A matriz de transformação usada em tal procedimento está disposta na Equação 30 onde se pode notar que nenhuma modificação foi feita no eixo cristalográfico *c*.

$$\text{Matriz Transformação} = \begin{bmatrix} 0,5 & -0,5 & 0 \\ 0,5 & 0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{Equação 30}$$

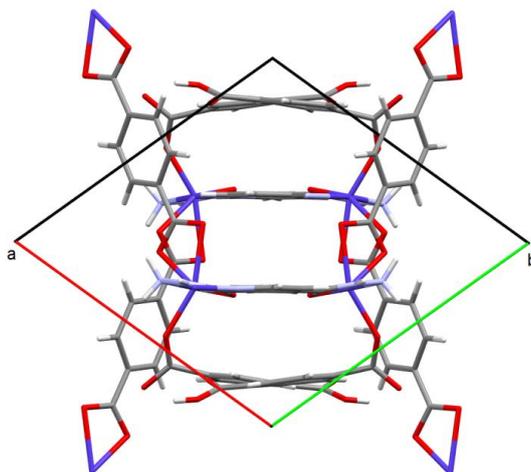
Com esse novo arquivo modificado com os picos de Bragg convertidos para essa nova célula é possível refinar a estrutura com tal modificação e verificar se a mudança realmente proporcionou uma diminuição no número de átomos a serem tratados.

A partir dessa nova célula a estrutura apresentou os seguintes parâmetros de rede: $a = 11,7420(11)\text{Å}$, $b = 11,7420(7)\text{Å}$, $c = 14,3960(8)\text{Å}$, $\alpha = 73,220(2)^\circ$, $\beta = 73,220(8)^\circ$, $\gamma = 101,880(2)^\circ$, $V = 1726,48(3) \text{Å}^3$. Usando então o arquivo experimental modificado foi possível refinar totalmente a estrutura e obter as novas posições atômicas. Com o refinamento completo notou-se uma drástica diminuição no

número de átomos existentes na célula unitária, pois a estrutura que antes da modificação tinha 344 átomos na célula unitária agora passou a apresentar 172 átomos, uma redução de 50% no número de átomos a serem tratados no modelo computacional.

Na Figura 24 tem-se a disposição da nova célula unitária com uma visão ao longo do eixo cristalográfico c , onde ainda pode-se ver a formação dos poros e ter a comprovação de que essa nova célula também representa todo o polímero de forma correta.

Figura 24 – Polímero de coordenação na nova célula unitária.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Usando então as novas posições atômicas obtidas para a célula unitária menor, um modelo computacional pode ser montado e desenvolvido, onde foi necessário fazer uma importante consideração em relação ao magnetismo da estrutura.

Considerando a teoria do campo ligante (HOUSECROFT, SHARPE, 2005) e a teoria dos orbitais moleculares como uma aproximação razoável e que o íon Co^{2+} possui configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$, podemos considerar duas possíveis configurações para os orbitais 3d do íon Co^{2+} : com um elétron desemparelhado ou com três elétrons desemparelhados. Deste modo, como na nova célula unitária menor existem quatro íons de Co^{2+} , algumas das possíveis magnetizações totais desta célula são $4 \mu\text{B}$ ou $12 \mu\text{B}$.

Para testar essas possíveis magnetizações da estrutura e encontrar a mais estável, dois métodos foram testados. O primeiro método usado foi feito através da teoria da perturbação, onde na qual certa quantidade de elétrons dos orbitais d do íon Co^{2+} foram perturbados. Logo após essa mudança no sistema, era esperado que pelo processo de otimização da estrutura os elétrons perturbados se estabilizassem em uma configuração

eletrônica mais estável, o que não ocorreu. Usando desta metodologia, a otimização da estrutura nunca foi alcançada e sua magnetização não conhecida. Dessa forma, uma segunda metodologia foi usada, a imposição de magnetização. Nessa metodologia algumas magnetizações absolutas foram impostas à estrutura e as mesmas foram otimizadas no ponto Gamma para se comparar suas energias. As magnetizações testadas foram: as duas possíveis considerando-se a configuração eletrônica do íon Co^{2+} , sendo $4 \mu\text{B}$ e $12 \mu\text{B}$; uma com um valor intermediário entre as duas com $8 \mu\text{B}$ e uma considerando que a estrutura não possuía qualquer magnetização, $0 \mu\text{B}$. Os resultados obtidos com essa metodologia mostraram que dentre as magnetizações testadas existem somente duas possíveis, sendo elas com $4 \mu\text{B}$ e $12 \mu\text{B}$. As estruturas testadas com $0 \mu\text{B}$ e com $8 \mu\text{B}$ não estabilizaram e não alcançaram a otimização. Para se avaliar qual das magnetizações possíveis é a mais estável e representativa para a estrutura, suas energias de otimização foram comparadas. Sendo assim a estrutura com $12 \mu\text{B}$ apresentou-se $37,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável que a estrutura com $4 \mu\text{B}$, considerando para cada íon Co^{2+} essa diferença foi de $9,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Além disso, ambas as estruturas também foram testadas com amostragem de pontos k $2 \times 2 \times 2$ e além da diferença de energia que se manteve favorável para $12 \mu\text{B}$ também apareceram problemas com as geometrias de ligação na estrutura com $4 \mu\text{B}$. Deste modo, foi considerada que a estrutura possui uma magnetização absoluta $12 \mu\text{B}$ em sua célula unitária.

Em seguida, a estrutura foi otimizada usando os dados descritos na seção 3.6.1. Depois de otimizada a estrutura, pôde-se verificar um bom acordo de seus parâmetros geométricos quando comparados com seus dados experimentais (Tabela 6). Na Figura 25 pode ser vista a estrutura otimizada do composto.

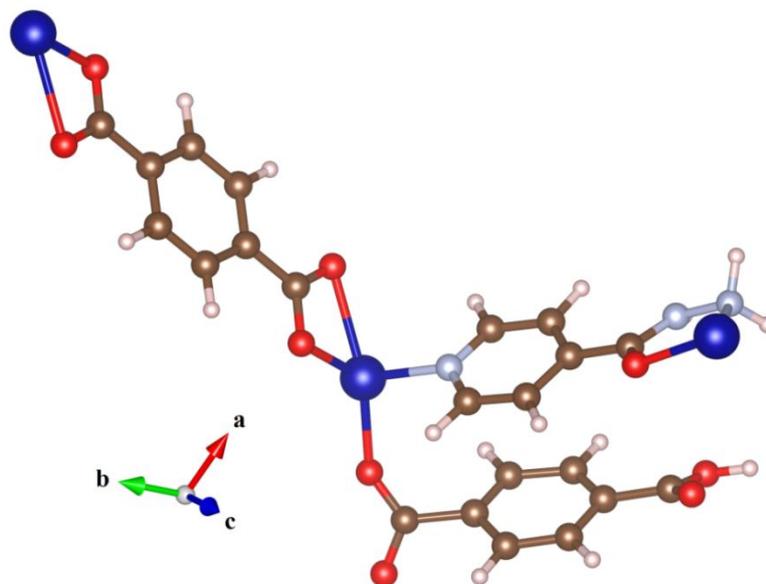
O primeiro pós-processamento analisado foi a Densidade de Estados. Tal análise está presente na Figura 26 onde os elétrons com momento angular de spin $+1/2$ estão na parte de cima, enquanto aqueles com $-1/2$ estão na parte de baixo e o nível de Fermi foi deslocado para 0 eV . É interessante destacar que não existe diferença de energia entre a banda de valência e de condução, estando o nível de Fermi na banda de condução. Esse tipo de arranjo eletrônico pode possibilitar ao composto capacidade de condução, onde os elétrons estão livres para transitar entre a banda de valência e a de condução. De modo geral, é impossível se afirmar a presença de tal propriedade somente com esta análise.

Tabela 6 – Distância de ligação e ângulos na estrutura experimental e teórica do *Co-H₂BDC*.

Distância de Ligação / Å		
Ligação	Experimental	Teórico
Co1-N1	2,130(3)	2,054
Co1-N2	2,193(4)	2,186
Co1-O1	2,297(3)	2,157
Co1-O2	2,106(3)	2,253
Co1-O3	2,024(3)	2,030
Co1-O7	2,029(3)	2,090
C7-O1	1,259(5)	1,281
C7-O2	1,283(5)	1,278
C11-O3	1,268(5)	1,305
C11-O4	1,236(5)	1,257
C18-O6	1,320(8)	1,332
C18-O5	1,217(7)	1,241
C6-O7	1,244(5)	1,262
C6-N3	1,319(5)	1,342
N2-N3	1,435(5)	1,423
Ângulo / °		
Ligação	Experimental	Teórico
N1-Co1-N2	166,98(12)	165,98
O1-Co1-O7	90,81(11)	91,62
O2-Co1-O7	149,61(12)	152,03
O1-C7-O2	119,1(4)	119,98
O3-C11-O4	123,5(3)	123,88
O5-C18-O6	124,4(5)	124,06

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 25 – Estrutura otimizada do composto *Co-H₂BDC* com 12mB.

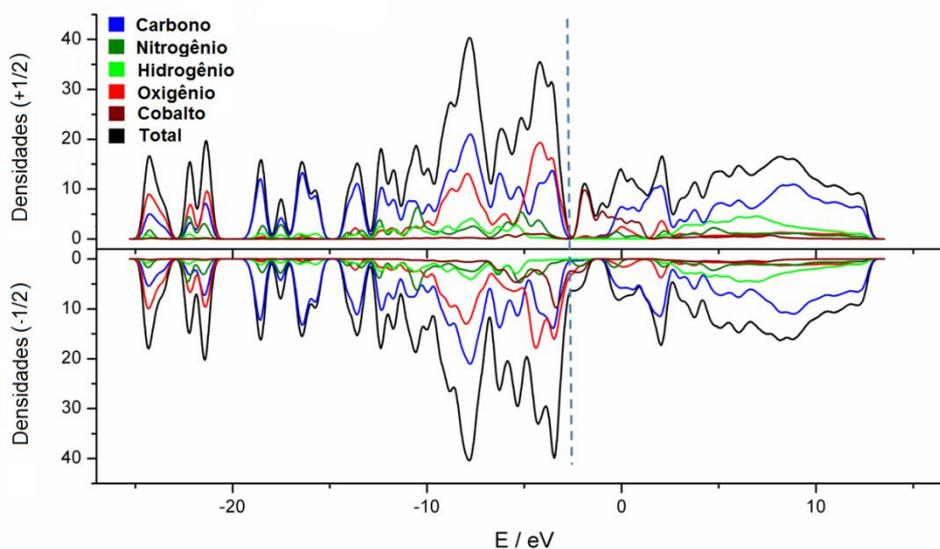


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Continuando na análise do DOS e focando agora na densidade de estados de cada tipo de átomo, é possível conhecer outras importantes propriedades. O perfil das bandas entre elétrons com momento angular de spin $+1/2$ e $-1/2$ são similares entre -25 e $-6,25$ eV. Acima disso, os mesmos, para o cobalto, carbono e oxigênio possuem diferentes energias, tendo assim diferentes perfis. A linha traçada em azul claro na Figura 26 indica o último nível de energia ocupado pelos elétrons na banda de valência. Entre os elétrons com maior nível de energia na banda de valência podemos destacar os que pertencem aos átomos de oxigênio e carbono, sendo estes os mais reativos da estrutura. Logo acima da banda de valência e até o nível de Fermi, podemos destacar os elétrons pertencentes ao átomo de cobalto como os principais e característicos para o ordenamento magnético da estrutura. Assumindo uma possível pós-síntese com a estrutura e comparando com a estrutura otimizada, é possível ver que uma pós-síntese envolvendo o átomo de cobalto pode ser descartada, pelo fato de sua esfera de coordenação já estar completa e totalmente bloqueada. Por outro lado, uma pós-síntese envolvendo átomos de carbono e oxigênio pode ser esperada, principalmente no H_2BDC mono-protonado. Outra importante propriedade que pode ser vista no DOS é relativa aos níveis virtuais ocupados na banda de condução. Pode-se notar que os átomos de

carbono são os principais contribuintes na transição de elétrons entre a banda de valência e os orbitais virtuais na banda de condução. Esta transição pode estar diretamente relacionada aos elétrons π dos anéis aromáticos e piridínico nas transições $\pi-\pi^*$. Para se confirmar essas propriedades, um pós-processamento pela Diferença de Densidade de Carga Eletrônica foi feita.

Figura 26 – Densidade de Estados total e projetada, calculadas para *Co-H₂BDC*.

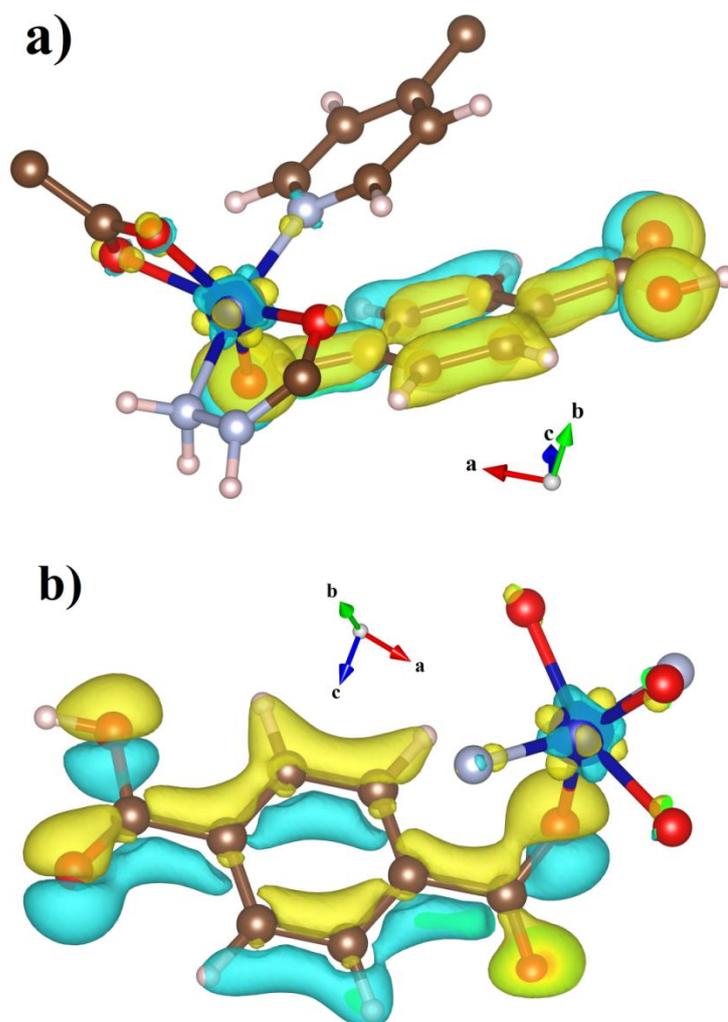


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Na Figura 27 está representada a Diferença de Densidade de Carga Eletrônica para a estrutura do *Co-H₂BDC*. Nesta análise existem dois tipos de superfícies; uma amarela como região positiva, representando para onde a densidade eletrônica foi depois da formação do sólido, e uma superfície azul como região negativa, representando de onde a densidade eletrônica saiu depois da formação do sólido. As superfícies foram geradas pela diferença entre a densidade de carga do *Co-H₂BDC* e as densidades de carga do H₂BDC, INH e o íon Co²⁺ otimizadas na célula unitária do composto individualmente. Na Figura 27(a) desta análise pode ser vista a diferença de carga na formação de uma ligação de coordenação, onde é evidente o compartilhamento dos elétrons entre os átomos de oxigênio e nitrogênio dos grupos funcionais dos ligantes e o cobalto. Na Figura 27(b) pode ser visto outra importante propriedade que completa o entendimento do DOS. Nela, todos os átomos de carbono e todas as ligações relacionadas a eles no ligante H₂BDC mono-protonado possuem uma grande diferença de carga. Esta diferença de carga pode estar relacionada à grande deslocalização dos elétrons π no anel aromático deste ligante em específico. Deste modo, esta região pode

ser a mais reativa de toda a estrutura, habilitando-a para uma pós-síntese e confirmando a sua reatividade, conforme sugerido pelo DOS.

Figura 27 – Diferença de Densidade de Carga Eletrônica



Legenda: (a) em todos os grupos em volta do cobalto.

(b) no H₂BDC mono-protonado.

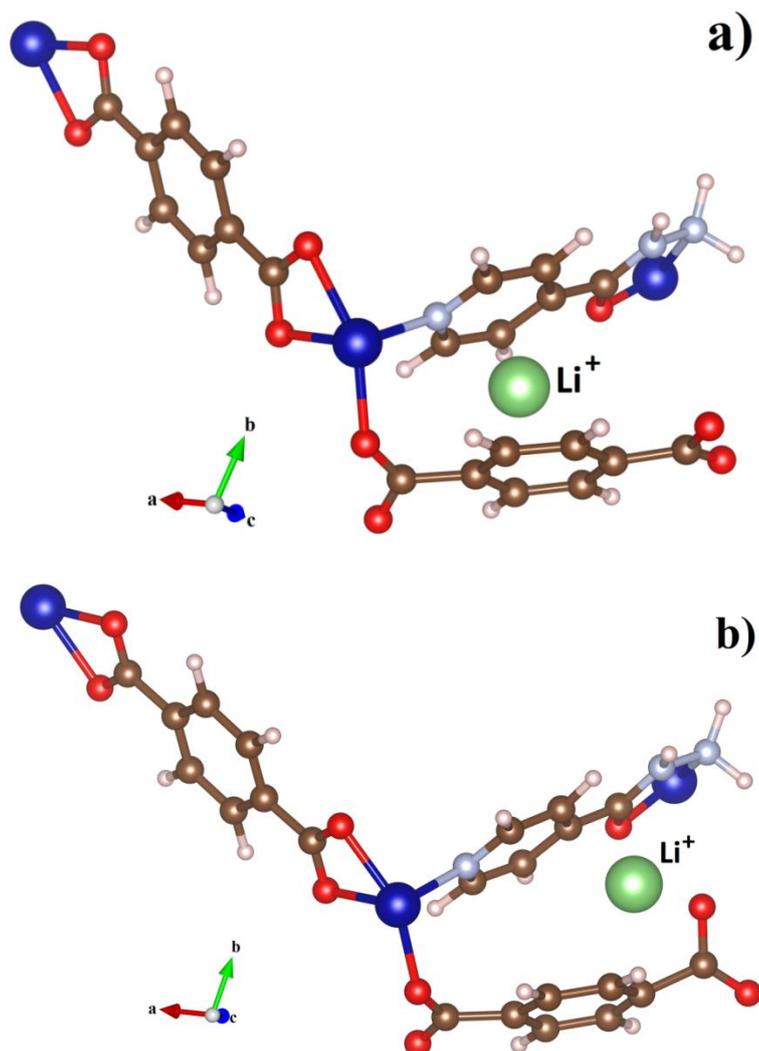
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

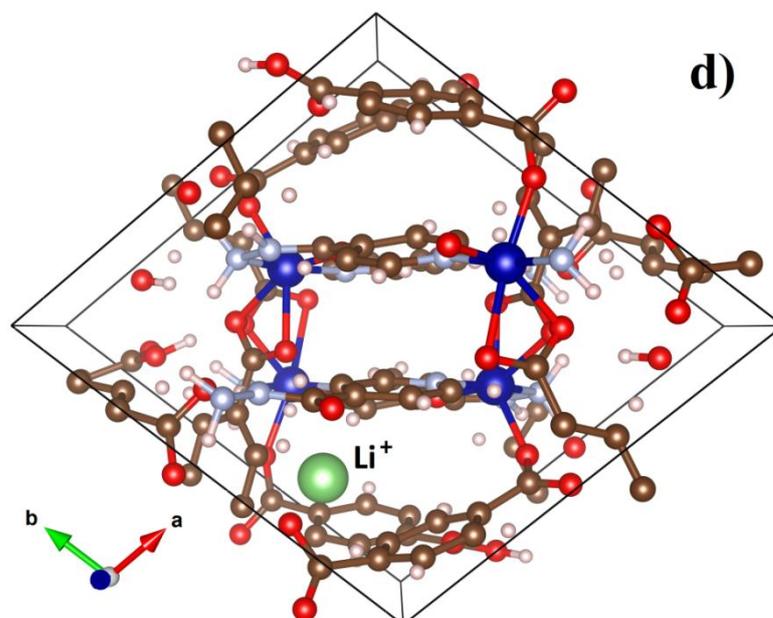
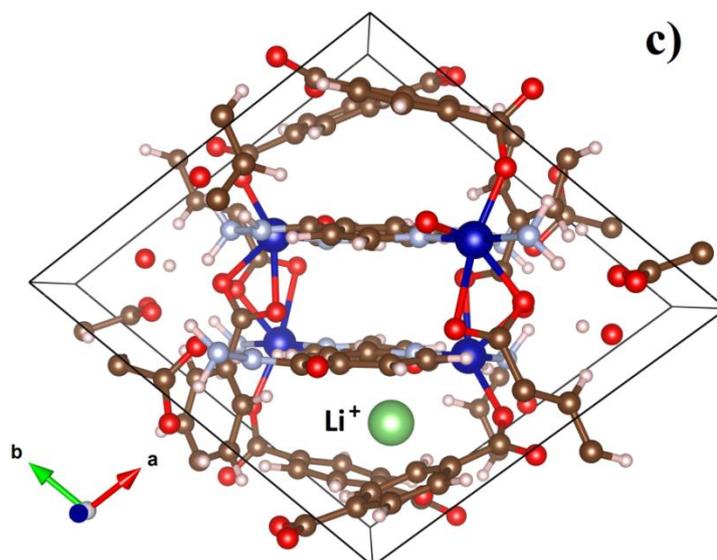
Conhecendo estas propriedades da estrutura, a otimização da estrutura com lítio pôde ser feita.

Para se inserir um átomo de lítio na estrutura, duas considerações foram tomadas como mais importantes. A primeira está relacionada ao fato da estrutura na célula unitária menor possuir quatro H₂BDC mono-protonados, deste modo, teoricamente é possível inserir quatro Li⁺ na estrutura desprotonando cada H₂BDC mono-protonado por cada inserção e ainda mantendo-se assim sua neutralidade. Para evitar uma grande mudança na estrutura e ajudar na estabilização desta dopagem teórica, somente um íon

lítio foi adicionado para uma desprotonação. A segunda consideração a ser feita é onde deve ser adicionado o Li^+ na estrutura. Para isso, foram considerados os resultados obtidos nos pós-processamentos feitos para o *Co-H₂BDC*, onde os átomos de carbono relacionados aos H_2BDC mono-protonados foram considerados os mais reativos. Desta forma, um íon lítio foi adicionado sobre um H_2BDC mono-protonado que foi conseqüentemente desprotonado. Na Figura 28(a) e (c) pode ser visto onde o íon lítio foi adicionado na estrutura antes da otimização e na Figura 28(b) e (d) pode ser visto para onde este íon se deslocou depois da otimização. Depois da otimização o íon lítio se deslocou para uma posição mais estável, de sobre o anel aromático para o grupo carboxilato gerado pela sua inserção. Há na literatura (COMBELLES, 2011; DALACH, 2008) estudos sobre a otimização de estruturas dopadas com lítio com grupos similares ao do composto em estudo. Nestes estudos, o arranjo mais estável para o átomo de lítio foi sobre um grupo carboxilato, tal como ocorreu em nosso estudo.

Figura 28 – Estrutura do *Co-H₂BDC* dopada com Li^+ .





Legenda: (a) antes da otimização.

(b) depois da otimização.

(c) na célula unitária menor antes da otimização.

(d) na célula unitária menor depois da otimização.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Para se verificar a estabilidade da formação da estrutura formada com lítio dopado, uma reação envolvendo a inserção do mesmo e a desprotonação de um H_2BDC

mono-protonado foi considerada. Uma reação razoável que pode determinar esta inserção está descrita na equação 31. O *Co-H₂BDC* reage com LiOH, que promove sua desprotonação e a inserção de Li⁺ em sua estrutura. Para possibilitar esse cálculo a estrutura do LiOH e da H₂O foram otimizadas na nova célula unitária menor do composto. Depois disso a energia de reação foi calculada como na equação 32.



$$\Delta E_{reac} = [E_{Li(Co-H_2BDC)} + E_{H_2O}] - [E_{Co-H_2BDC} + E_{LiOH}] \quad \text{Equação 32}$$

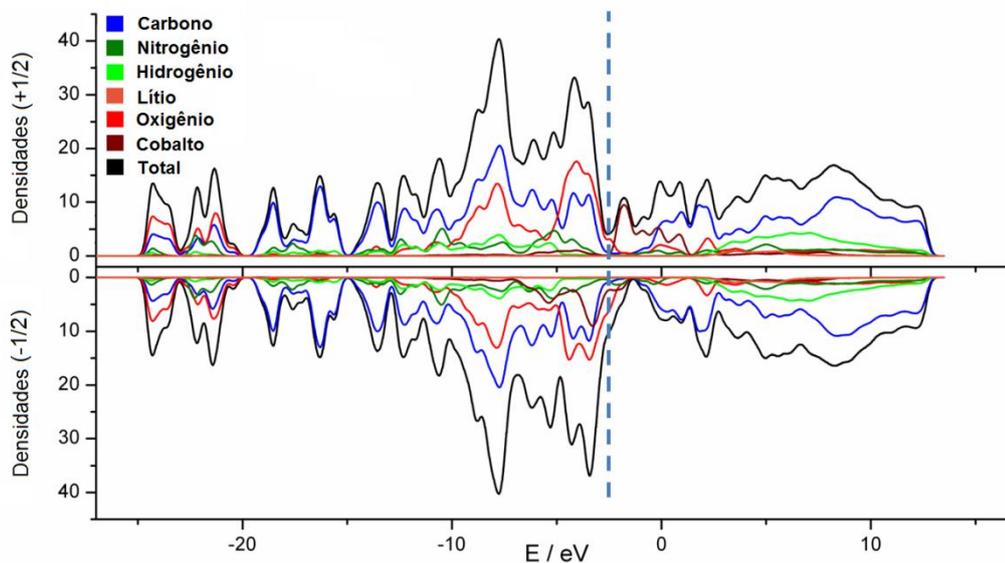
A energia de reação para essa formação foi de $\Delta E_{reac} = -48,69 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este resultado comprova que a inserção do íon lítio pode estabilizar a ligação de coordenação como citado anteriormente (COMBELLES, 2011).

Para verificar as propriedades eletrônicas da estrutura depois da dopagem com lítio, a análise de DOS foi feita na estrutura otimizada de *Li(Co-H₂BDC)*. O gráfico de DOS desta análise é apresentado na Figura 29 onde o nível de Fermi foi deslocado para 0 eV e a linha tracejada em azul claro marca o último nível de energia ocupado por um elétron na banda de valência. Relacionando a reatividade sugerida anteriormente para os átomos de carbono e oxigênio antes da inserção do íon lítio com a reatividade dos mesmos depois da inserção do íon, podemos ver que os mesmos se tornaram menos reativos, pois a densidade de estados ocupada pelos elétrons dos mesmos diminuiu. Isso ocorreu devido à interação do Li⁺ com esses átomos tornando alguns deles menos reativos. É possível ver também que nem toda densidade de estado dos mesmos átomos desapareceu dos níveis mais energéticos depois da dopagem. Isso ocorreu porque na estrutura ainda existem três ligantes H₂BDC mono-protonados que não foram envolvidos em nenhuma reação.

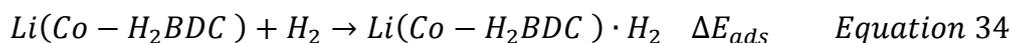
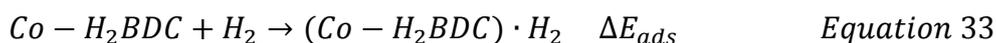
Conhecendo essas propriedades da estrutura e sua possibilidade de possuir poros, uma análise de sua possível estabilidade da adsorção de H₂ foi realizada. Para isso uma molécula de H₂ foi inserida na estrutura do *Co-H₂BDC* e do *Li(Co-H₂BDC)* em duas diferentes posições. Esse estudo é muito interessante nesse tipo de estrutura, pois com ele pode-se relacionar essa possibilidade de estabilidade de adsorção com polímeros de coordenação com poros muito pequenos, que no caso específico dessa estrutura, possuiu um diâmetro de poro muito próximo do diâmetro cinético necessário para a adsorção de uma molécula de H₂. Dessa forma, uma molécula de H₂ foi inserida na estrutura do *Co-H₂BDC* e do *Li(Co-H₂BDC)* em duas diferentes posições. Assim,

duas reações de adsorção foram consideradas tal como descrito nas equações 33 e 34, sendo ΔE_{ads} (energia de adsorção) calculada como nas equações 35 e 36. Para possibilitar esse cálculo, a molécula de H_2 foi otimizada na célula unitária do composto no ponto Gamma.

Figura 29 – Densidade de estados ($Co-H_2BDC$) Li .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.



$$\Delta E_{ads} = [E_{(Co\{CP\}) \cdot H_2}] - [E_{Co\{CP\}} + E_{H_2}] \quad \text{Equation 35}$$

$$\Delta E_{ads} = [E_{Li(Co\{CP\}) \cdot H_2}] - [E_{Li(Co\{CP\})} + E_{H_2}] \quad \text{Equation 36}$$

Na Tabela 7 estão as duas posições em que a molécula de H_2 foi adicionada na estrutura do $Co-H_2BDC$ e do $Li(Co-H_2BDC)$, sendo as mesmas posições em ambos. Na mesma tabela também podemos ver as posições para a molécula de H_2 depois da otimização e seus respectivos valores de ΔE_{ads} . Para se entender melhor, na Figura 30(a) e (b) são apresentadas as duas posições nas quais a molécula de H_2 foi adicionada nas estruturas. É importante notar que nessas duas posições o H_2 tem dois tipos de relações diferentes com a estrutura: uma onde a molécula de H_2 está paralela ao anel

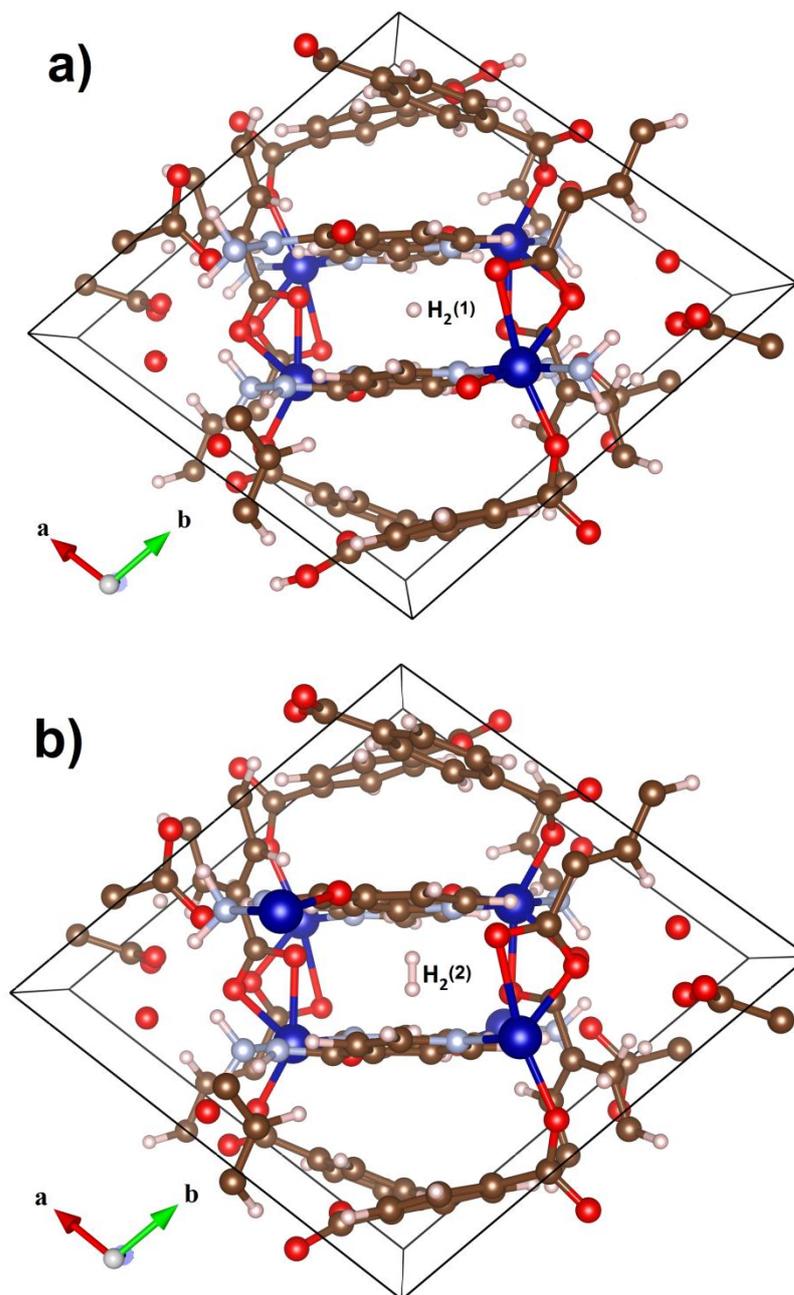
piridínico da INH **(1)** e outra onde a molécula de H₂ esta perpendicular ao anel piridínico da INH **(2)**. Estudando esta possível estabilidade de adsorção por essas duas formas, poderemos ver se a interação perpendicular do anel piridínico da INH com a molécula de H₂ e o dipolo induzido criado pelos elétrons π é essencial para estabilizar a adsorção ou se a molécula de H₂ se deslocará para outra região da estrutura. Depois da otimização pôde-se notar um interessante padrão. Ambas as estruturas *Co-H₂BDC* e *Li(Co-H₂BDC)* com H₂ inseridos em ambas as posições **(1)** e **(2)** tiveram as moléculas de H₂ deslocadas para a mesma posição aproximada, próximo ao íon Co²⁺ (Figura 31 e 32). Isso mostra que o dipolo induzido criado pelo íon Co²⁺ pode estabilizar melhor a adsorção que o mesmo criado pelo anel piridínico em todos os arranjos presentes.

Tabela 7 – Posições da molécula de H₂, antes e depois da otimização e suas respectivas energia de adsorção.

	Posições em xyz			ΔE_{ads} / kcal mol ⁻¹
	x	y	z	
H ₂ (1)	0,487129	0,514334	0,276500	
	0,487129	0,514334	0,224700	
H ₂ (2)	0,512129	0,539334	0,2542875	
	0,462129	0,489334	0,2542875	
H ₂ no <i>Co-H₂BDC</i> depois da otimização.				
H ₂ (1)	0,365908	0,566658	0,321021	62,00
	0,344198	0,607539	0,293048	
H ₂ (2)	0,450835	0,521666	0,308480	88,08
	0,461670	0,517426	0,255411	
H ₂ no <i>Li(Co-H₂BDC)</i> depois da otimização.				
H ₂ (1)	0,366577	0,574273	0,309988	-5,63
	0,343375	0,613280	0,281504	
H ₂ (2)	0,377336	0,560980	0,319663	-3,43
	0,356740	0,598203	0,287928	

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 30 – Moléculas de H_2 adicionada à estrutura do $Co-H_2BDC$ (São as mesmas posições para $Li(Co-H_2BDC)$).

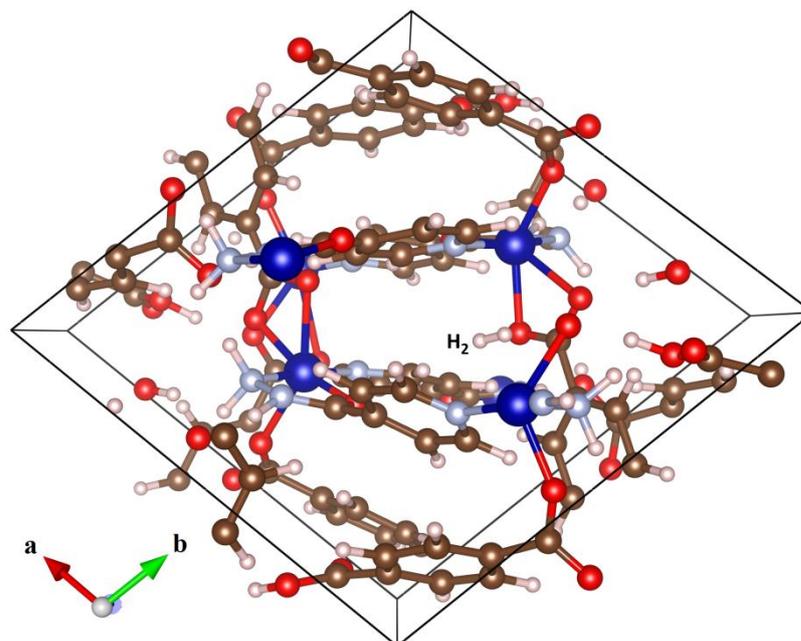


Legenda: (a) Paralelo ao anel piridínico da INH.

(b) Perpendicular ao anel piridínico da INH.

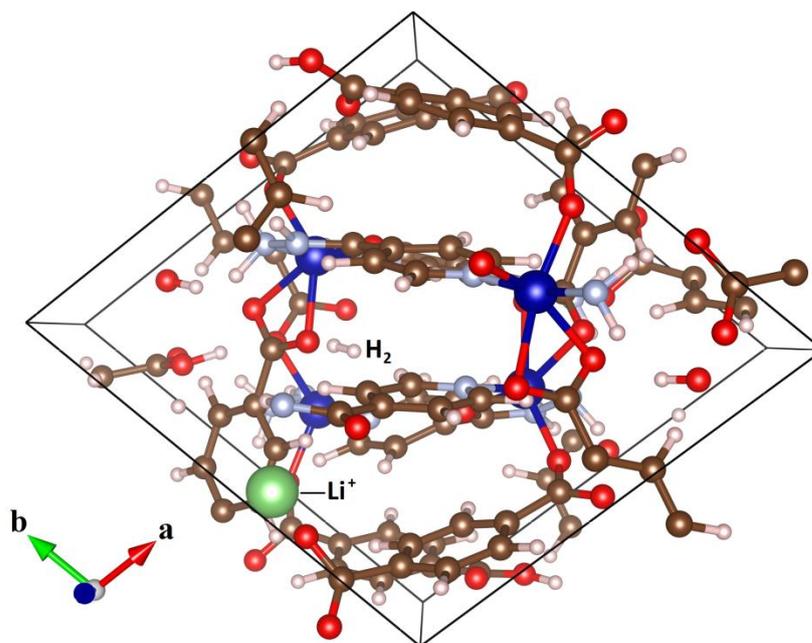
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 31 – Estrutura otimizada da *Co-H₂BDC* com a estrutura da molécula de H₂ adsorvida. Posição final para (1) e (2).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 32 – Estrutura otimizada da *Li(Co-H₂BDC)* com a estrutura da molécula de H₂ adsorvida. Posição final para (1) e (2).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Para avaliar quantitativamente a estabilidade da adsorção de H₂ é necessário avaliar o valor de ΔE_{ads} para cada estrutura. Para o *Co-H₂BDC*, a adsorção da molécula

de H₂ em ambas as posições (1) e (2) conduz a estrutura a um arranjo menos estável, nos quais seus ΔE_{ads} são positivos em $62,00 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $88,08 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. A razão para isso pode ser entendida pela análise da Figura 31. Nota-se que a adsorção de H₂ promoveu uma grande torção na estrutura do *Co-H₂BDC*. Isto significa que para adsorver moléculas de gases, mesmo que pequenas, a estrutura do *Co-H₂BDC* precisará de muita energia para mudar sua conformação e manter a adsorção estável. Dessa forma, pode-se concluir que o possível poro existente na estrutura do *Co-H₂BDC* não tem tamanho suficiente para abrigar qualquer molécula de gás ou que ele não existe.

Analisando agora a adsorção da molécula de H₂ na estrutura do *Li(Co-H₂BDC)* pelo ΔE_{ads} , é possível ver que seu resultado foi diferente quando comparado com o *Co-H₂BDC*. A adsorção nessa estrutura apresentou ΔE_{ads} negativos com (1) e (2) sendo $-5,63 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-3,43 \text{ cal mol}^{-1}$, respectivamente. É possível entender isso pela análise da Figura 32. A inserção do íon lítio na estrutura promoveu uma pequena mudança em sua conformação melhorando a estabilidade da ligação de coordenação. Essa melhora na estabilidade da ligação de coordenação pode ter aumentado a capacidade de a estrutura sofrer outra mudança de conformação para adsorver a molécula de H₂ sem necessitar de uma grande mudança energética. Outra possibilidade também está relacionada ao fato do Li⁺ ser mais um centro que possibilita a criação de mais um dipolo induzido na estrutura, como já foi citado na seção 1.1, podendo estabilizar melhor a adsorção de moléculas gasosas tais como o H₂ e o N₂.

4.1.2 – Composto *Zn-H₂BDC* (Zn₂C₃₄H₄₉N₉O₂₁).

4.1.2.1 – Análise elementar (CHN), Espectros vibracionais e Análise térmica (TGA, DrTGA).

A partir do monocristal de cor amarelo escuro obtido como descrito na seção 3.2.2 várias técnicas de caracterização foram feitas. A primeira análise feita foi a análise elementar (CHN), da qual foram obtidos os resultados dispostos na Tabela 8. De acordo com a análise feita em duplicata pôde-se supor uma possível composição da amostra e calcular o possível desvio. A fórmula molecular sugerida e calculada que apresentou melhor ajuste foi Zn₂C₃₄H₄₉N₉O₂₁ onde os ligantes que a compõe correspondem a: três

mols de INH, dois de H₂BDC, dois de Zn²⁺ e dez mols de água por mol do composto. O desvio calculado para esta proposta está contido na Tabela 8.

Tabela 8 – Análise Elementar do composto *Zn-H₂BDC*.

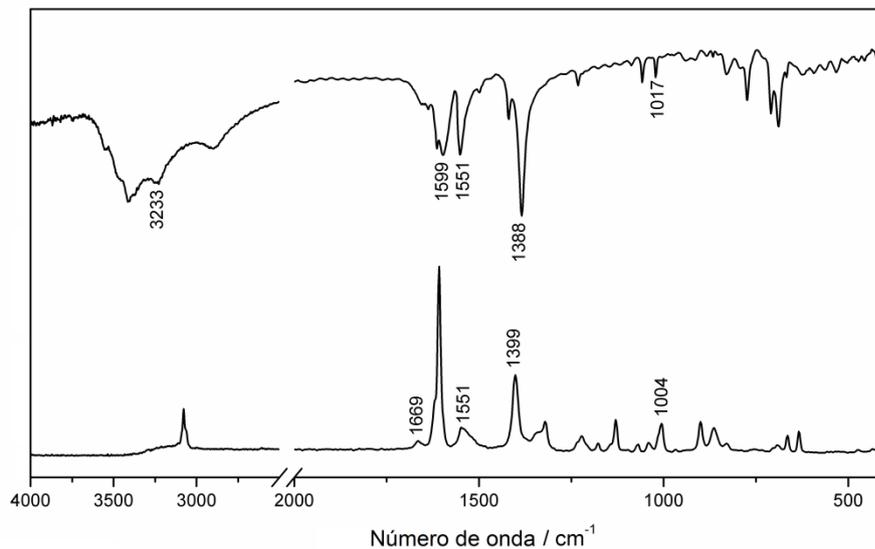
	Zn₂C₃₄H₄₉N₉O₂₁		
	Carbono / %	Hidrogênio / %	Nitrogênio / %
Medida 1	38,96	4,74	11,91
Medida 2	38,91	4,67	11,86
Calculado	38,87	4,10	12,00
Desvio relativo médio	0,16	0,10	0,96

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Buscando verificar a presença de ambos os ligantes, INH e H₂BDC, na estrutura e entender sua possível coordenação, uma análise espectroscópica por infravermelho e Raman foi realizada. Na Figura 33 estão os espectros na região do infravermelho (parte superior) e Raman (parte inferior) para o composto. Analisando os possíveis modos relacionados ao H₂BDC podemos citar inicialmente o $\nu_{as}(COO^-)$ em 1599cm⁻¹ no infravermelho e os $\nu_s(COO^-)$ em 1388cm⁻¹ no infravermelho e em 1399cm⁻¹ no Raman. Podemos também citar alguns modos relacionados à presença da INH na estrutura do composto tais como ν_{NH_2} em 3233cm⁻¹ no infravermelho, $\nu(C=O)$ em 1669cm⁻¹ no Raman, $\nu_{CC/CN}$ em 1551cm⁻¹ no infravermelho e no Raman e o ν_{py} em 1017cm⁻¹ no infravermelho e em 1004cm⁻¹ no Raman (AKALIN, AKYUZ, 2007; FREITAS, 2011; GERANMAYEH, 2012; KARTHIKEYAN, 2015). Tais modos e outros complementares, estão dispostos na Tabela A1 no Anexo 1 juntamente com as tentativas de atribuição.

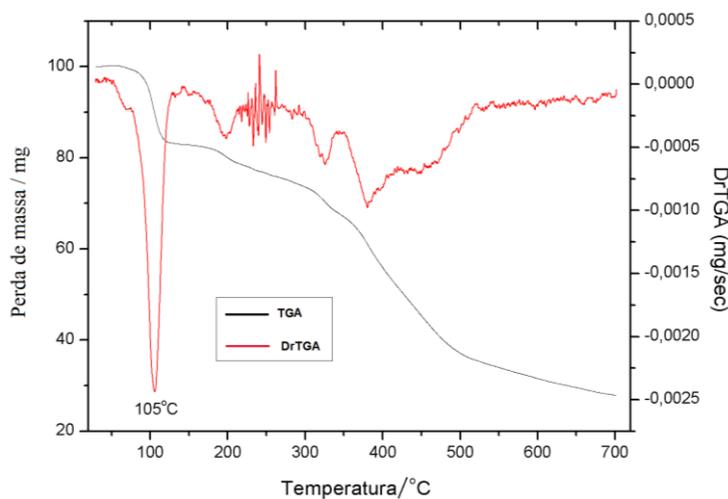
Usando como base a composição sugerida pela análise elementar (CHN) e o conhecimento da possível disposição da estrutura, a análise termogravimétrica foi realizada para comprovação do número de moléculas de água que compõe a estrutura cristalina. Na Figura 34 está a análise termogravimétrica (TGA) do composto e sua derivada (DrTGA). Considerando um mol do composto, no primeiro patamar tem-se aproximadamente 17% de perda de massa que correspondem a saída de 10 mols de moléculas de água, nos três seguintes patamares notamos a perda de 2 mols de INH e dois de H₂BDC. Não foi possível determinar o resíduo final da análise, pois o composto não se decompôs totalmente até a temperatura máxima instrumental.

Figura 33 – Espectros da região do infravermelho e por espalhamento Raman do composto $Zn-H_2BDC$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 34 – Análise termogravimétrica e sua derivada do composto $Zn-H_2BDC$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

4.1.2.2 – Análise dos dados de Difração de Raios X por Monocristal.

Para submeter o cristal obtido à difração de raios X por monocristal foi necessário fazer vários cortes no mesmo até se ter um único cristal de tamanho razoável para as medidas instrumentais.

A Tabela 9 contém os dados cristalográficos referentes ao refinamento da estrutura cristalina do composto obtido. Os parâmetros estatísticos do refinamento se mostraram bons devido ao tipo de refinamento feito. No cristal medido foi observada a presença de geminação, que provavelmente é o fator responsável pelos valores um pouco fora da faixa considerada aceitável para refinamentos de dados de difração de raios X (DE ALMEIDA, 2015).

Tabela 9 – Dados cristalográficos do composto *Zn-H₂BDC*.

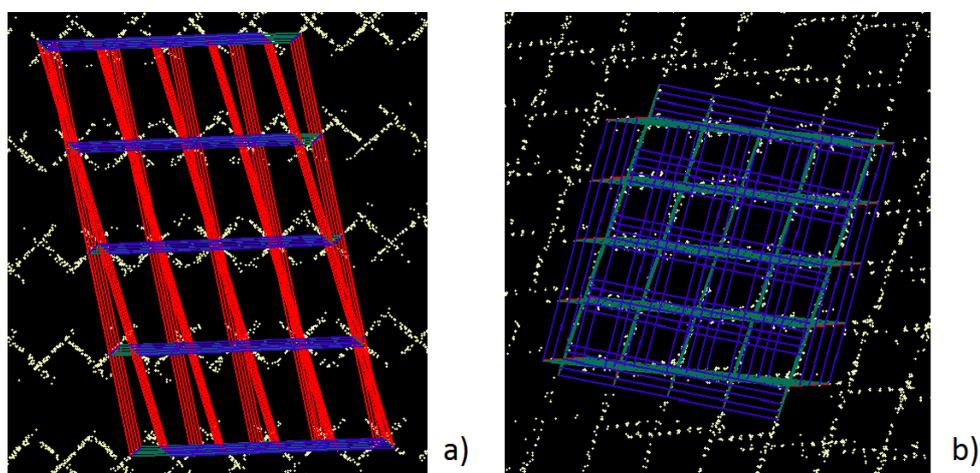
Fórmula	Zn ₂ C ₃₄ H ₄₉ N ₉ O ₂₁
Massa molecular / g mol ⁻¹	1050,56
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P1
a / Å	7,5788(3)
b / Å	11,4902(8)
c / Å	13,0516(6)
α / °	79,632(5)
β / °	73,334(4)
γ / °	79,799(5)
V / Å ³	1061,50(10)
Z	1
D _{calc} / g cm ⁻³	1,643
Dimensões do cristal	0,725x 0,592x 0,452
μ(Mo Kα) / cm ⁻¹	1,225
Reflexões medidas/únicas	23277/16863
Reflexões Observadas [F _o ² >2σ(F _o ²)]	13820
N ^o . de parâmetros refinados	596
R [F _o >2σ(F _o)]	0,0634
wR [F _o ² >2σ(F _o ²)]	0,1925
S	1,034
R _{int}	0,0737
RMS / e Å ⁻³	0,107

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A geminação em cristais ocorre quando dois cristais de mesma composição com orientação ou disposição cristalinas diferentes crescem mutuamente em um mesmo cristal (MÜLLER, 2006). Esse fenômeno pode ocorrer de várias formas onde se destaca a geminação meroédrica e a não-meroédrica. A geminação meroédrica ocorre quando todos os cristais que cresceram mutuamente na estrutura têm suas células unitárias indexadas e orientadas coincidindo nas três direções cristalográficas, já a não-meroédrica ocorre quando todos os cristais com células unitárias iguais possuem orientações diferentes e podem não coincidir em uma, duas ou três direções cristalográficas.

Fazendo o tratamento necessário com os dados da medida experimental usando os programas designados na seção 3.5.4.1 pôde-se definir o monocristal medido como um monocristal com geminação não-meroédrica, possuindo dois componentes, ou seja, dois cristais que cresceram juntos formando um único cristal. Na Figura 35 é possível visualizar ao longo dos eixos c e a recíprocos as células unitárias indexadas para cada componente e na Equação 37 têm-se as matrizes de orientação para cada célula unitária de cada componente. Usando do programa CrysAlis RED podemos separar bem estes componentes, sendo 44,3% das reflexões indexadas como pertencentes ao componente um; 33,7% como do componente dois; 17,8% de reflexões pertencentes aos dois componentes e que se sobrepuseram e 0,2% de reflexões não foram indexadas.

Figura 35 – Visualização demonstrativa das células unitárias indexadas para cada componente no espaço recíproco.



Legenda: (a) visão ao longo do eixo c recíproco

(b) visão ao longo do eixo a recíproco.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

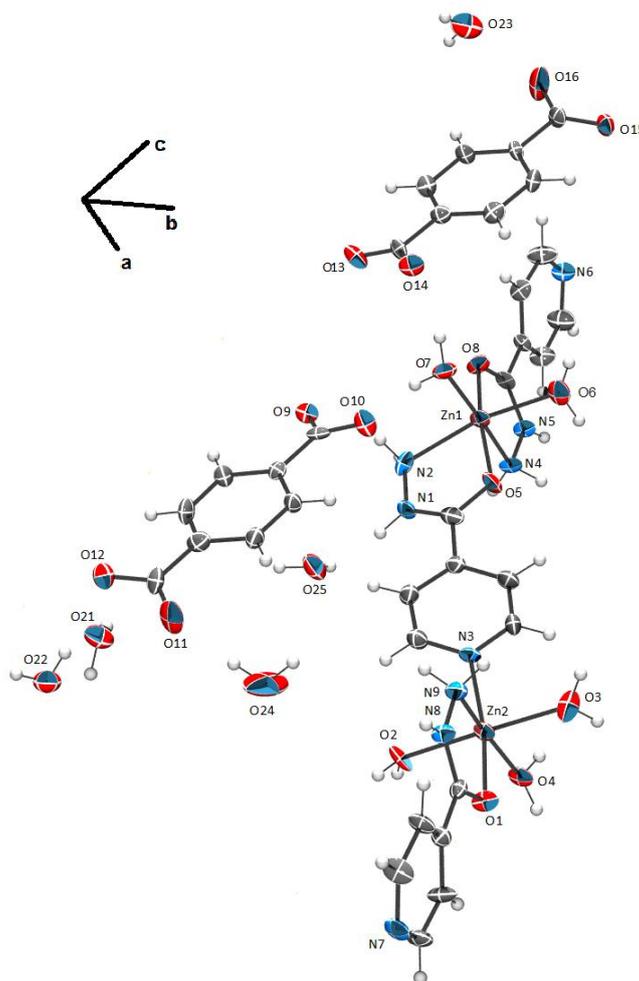
$$\begin{array}{l}
 \textit{Componente 1} \\
 \textit{Componente 2}
 \end{array}
 \begin{bmatrix}
 0,01060 & -0,05844 & 0,02766 \\
 -0,05436 & 0,02059 & 0,04866 \\
 -0,08104 & -0,01137 & -0,01056 \\
 \\
 -0,02437 & -0,03519 & 0,05083 \\
 0,04995 & -0,05117 & -0,02307 \\
 0,08096 & 0,01081 & 0,01130
 \end{bmatrix}$$

Equação 37

Na Figura 36 está disposta a unidade assimétrica da estrutura cristalina do complexo. A estrutura cristalina do complexo confirma a maioria das suposições feitas pelas análises mostradas anteriormente tendo na sua estrutura cinco moléculas de águas de cristalização, cinco de coordenação, três INH coordenados a dois sítios Zn^{2+} de

maneiras diferentes e dois H₂BDC por fórmula do complexo, que diferentes do esperado se mostram não coordenados ao sítio Zn²⁺.

Figura 36 – Unidade assimétrica do composto Zn-H₂BDC.



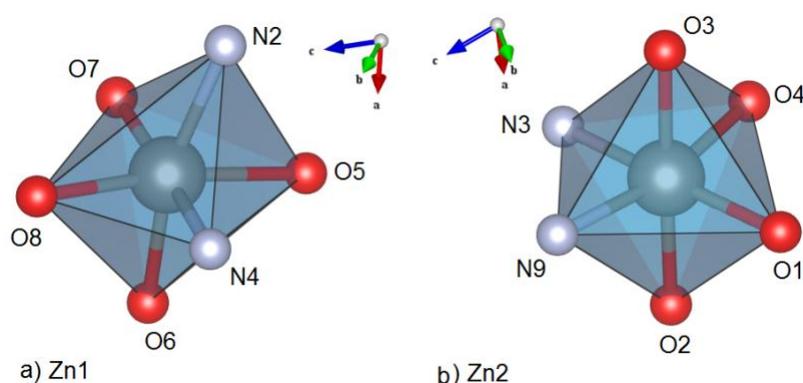
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Nesse composto, o complexo é formado por três INH, coordenadas a dois íons Zn²⁺ cristalograficamente independentes e cinco moléculas de água coordenadas a esses íons Zn²⁺ de maneiras diferentes. Ambos os íons de Zn²⁺ apresentaram geometria octaédrica distorcida com diferentes esferas de coordenação (Figura 37). Como as moléculas de INH têm diferentes conformações, na descrição do complexo diferenciamos as mesmas como INH1, INH2 e INH3 como pode ser observado no esquema 1.

Nesse composto pôde-se observar várias ligações de hidrogênio caracterizadas como médias e fracas. Analisando as mesmas, podemos ver a importância dos íons do H₂BDC na estrutura; este íon está envolvido em várias interações com o complexo pelos seus grupos carboxilato, contribuindo com sua estabilidade. Dentre estas interações, as

principais ligações de hidrogênio a se destacar são O4-H4A...O9, O7-H7A...O10, O7-H7B...O14, O3-H3B...O14 e O4-H4B...O13 que possuem respectivas distâncias doador-receptor de 2,707(7); 2,645(8); 2,699(7); 2,774(7) e 2,664(8) Å. Estas ligações de hidrogênio formam dois anéis (Figura 38), um com O3-H3B...O14 e O4-H4B...O13 e o segundo com O4-H4A...O9, O7-H7A...O10, O7-H7B...O14 e O4-H4B...O13 com conjunto gráfico $R_2^2(8)R_4^4(12)$ (ETTER, 1990). O íon H_2BDC também forma importantes ligações de hidrogênio com as moléculas de água de cristalização. Na Figura 39(a) é possível notar que estas interações se estendem alternadamente entre o íon e as moléculas de água. Com esta formação, existem três conjuntos de ligações de hidrogênio que podem ser destacadas: uma destacada na cor vermelha (Figura 39(a) e (b)), é formada por O21-H21B...O15, O21-H21A...O11, O22-H22B...O16 e O22-H22A...O12 e formam caminhos fechados que estendem a estrutura na diagonal da célula unitária (1 1 1), alternando com ligações de hidrogênio destacadas na cor preta (Figura 39(a) e (c)). Estas interações são aquelas formadas entre o íon do H_2BDC e as moléculas de água de coordenação, sendo o segundo conjunto como destacados na Figura 39. O último conjunto de ligações de hidrogênio a ser destacado são as formadas entre O24-H24A...O22 e O24-H24B...O11, que estão destacadas na cor azul (Figura 39(a) e (b)) e estendem o arranjo cristalino na diagonal do plano $ac(1 0 1)$. De forma alternada com as ligações de hidrogênio destacadas na cor vermelha, esta combinação forma uma corrente de ligações de hidrogênio com conjunto gráfico de $C_3^3(8)R_4^4(12)$.

Figura 37 – Geometria dos íon Zn^{2+} .

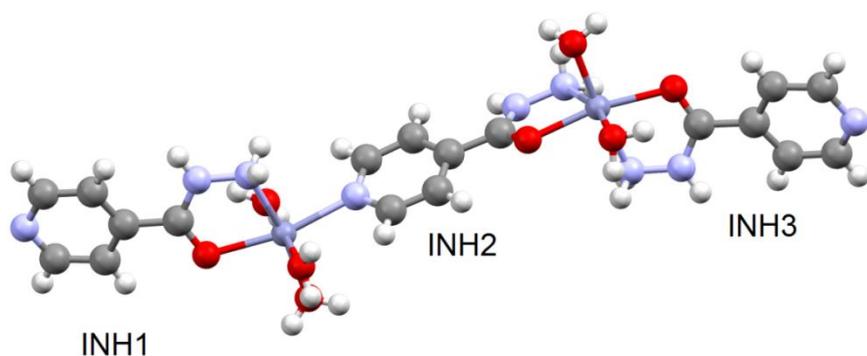


Legenda: (a) Zn1

(b) Zn2

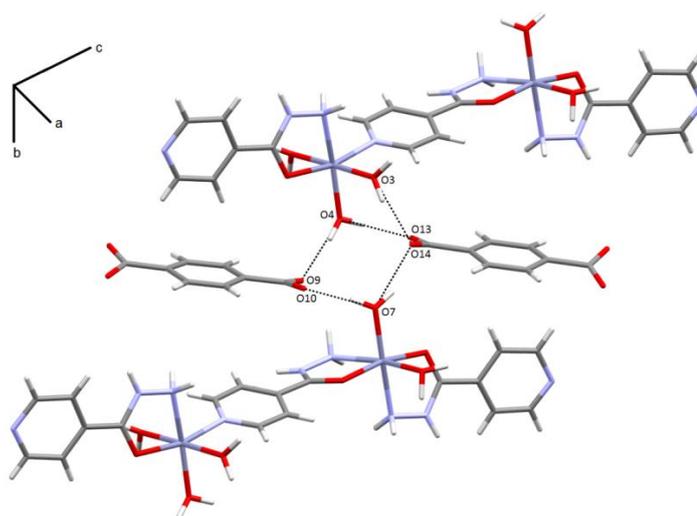
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Esquema 1 – Nomeação dos INH.



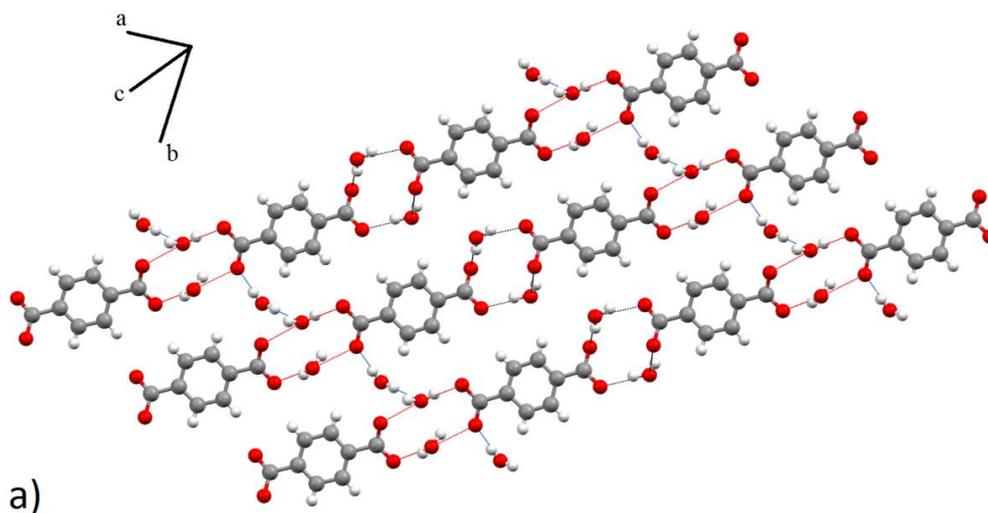
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

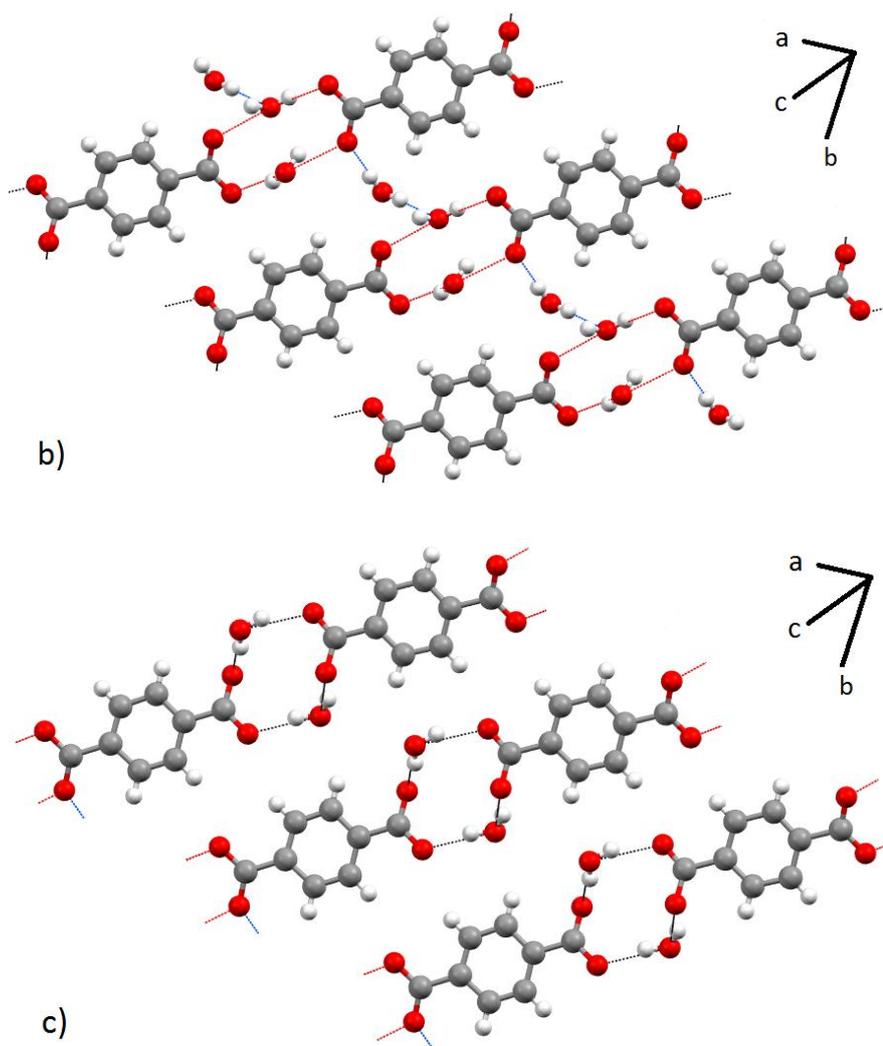
Figura 38 – Ligações de hidrogênio formadas com os grupos carboxilato do H_2BDC no $Zn-H_2BDC$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 39 – Padrões formados por três conjuntos de ligações de hidrogênio formadas entre o íon do H_2BDC e as moléculas de água.





Legenda: (a) Três conjuntos formados e destacados nas cores preta, vermelha e azul.

(b) Destaque nos conjuntos azul e vermelho.

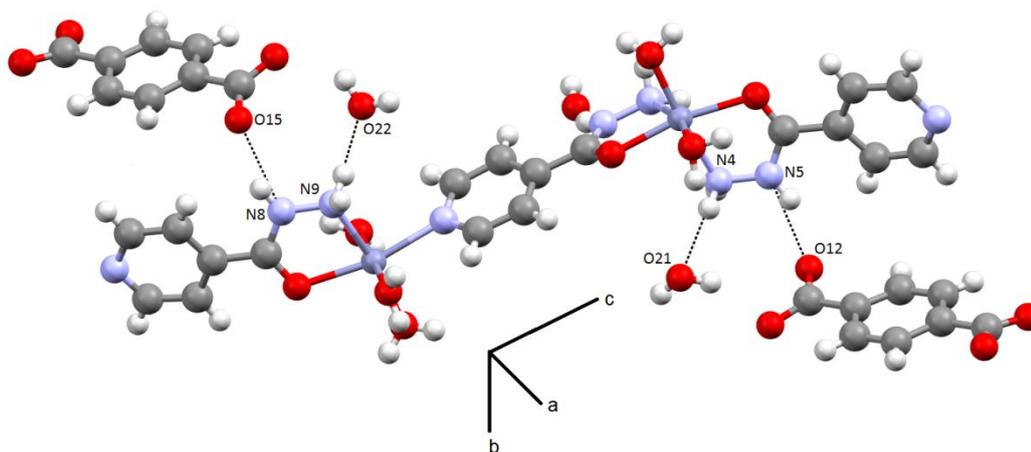
(c) Destaque no conjunto preto.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Na literatura (FREITAS, 2011; HANSON, 1981) são reportados os ângulos de conformação entre o grupo hidrazida e piridínico em estruturas com INH. Em moléculas de INH não coordenadas este ângulo é de $18,1^\circ$ e quando a INH está coordenada a dois íons Zn^{2+} estes ângulos são 37° e 45° , dependendo da distância entre estes íons. No composto em análise, estes mesmos ângulos na INH1 e INH3 são similares ($17,4(2)^\circ$ e $17,5(5)^\circ$, respectivamente), que estão relativamente próximos do valor para o ligante INH não coordenado. Deste modo, podemos interpretar que a coordenação de tais

moléculas somente com um íon Zn^{2+} pode não afetar a conformação da mesma substancialmente. Adicionalmente, as distâncias de ligações na mesma também ficaram muito próximas a do INH não coordenado. Por outro lado, também existem outros fatores que contribuem com esta conformação; existem duas ligações de hidrogênio envolvendo os grupos hidrazida, uma com o íon do H_2BDC ($N5-H5\cdots O12$ e $N8-H8\cdots O15$) e outra com as moléculas de água de cristalização ($N4-H40B\cdots O21$ e $N9-H9C\cdots O22$), que contribuem para a estabilidade desta conformação (Figura 40).

Figura 40 – Ligações de hidrogênio entre os grupos hidrazida das INH1 e INH3, íon do H_2BDC e moléculas de água.

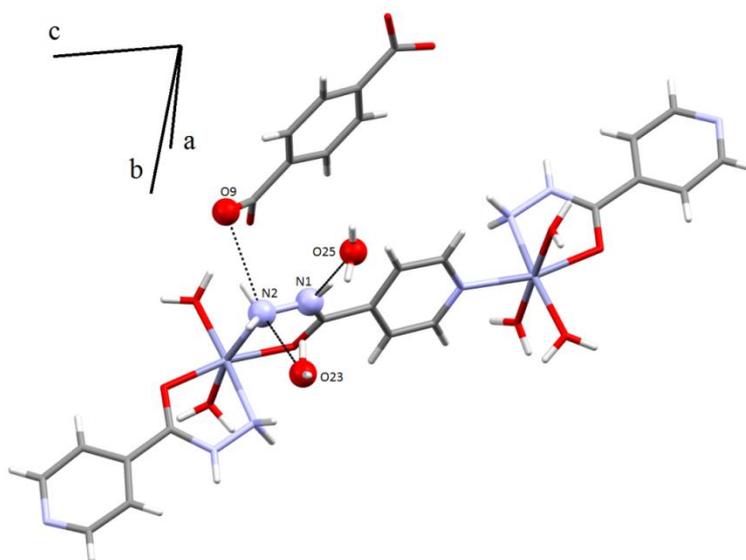


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Analisando a conformação da INH2, é possível ver que existem diferenças em sua conformação quando comparado com a INH coordenado e não coordenado já reportadas na literatura (BHAT, 1974; FREITAS, 2011). O INH2 está coordenado a dois íons Zn^{2+} de diferentes maneiras; uma pelo anel piridínico de forma monodentada e outra pelo grupo hidrazida de maneira bidentada. Sua conformação entre o grupo hidrazida e piridínico é de $21,3(3)^\circ$ e com distância Zn-Zn de $9,1833(8) \text{ \AA}$. Na literatura é reportado que este ângulo, quando o INH se coordena da mesma forma, diminui com o aumento da distância Zn-Zn, sendo $44,7(1)^\circ$ com a distância de $9,105(2) \text{ \AA}$ e de $36,7(1)^\circ$ com distância de $9,161(2) \text{ \AA}$. Desta forma pode-se notar que a INH2 segue esta tendência (FREITAS, 2011). Existem também ligações de hidrogênio que ajudam na estabilização desta conformação e estão destacadas na Figura 41 e na Tabela 10 ($N2-H2C\cdots O23$, $N2-H2D\cdots O9$ e $N1-H1A\cdots O25$).

A última interação a ser analisada no composto, mas não a menos importante, é a interação de empacotamento π entre os anéis piridínico dos INH1 e INH3 que se estendem pela estrutura. Seus Parâmetros topológicos são: distância centroide-centroide de 3,70(2) Å, distância interplanar de 3,37(2) Å e deslocamento horizontal de 1,52(2) Å. Tal interação, juntamente com as ligações de hidrogênio de caráter médio, O6-H6B...N7 e O2-H2B...N6 com respectivas distâncias de 2,871(9) e 2,752(8) Å, estendem a rede na diagonal do plano bc (0 1 1) (Figura 42). Todas as ligações de hidrogênio para o $Zn-H_2BDC$ estão dispostas na Tabela 10.

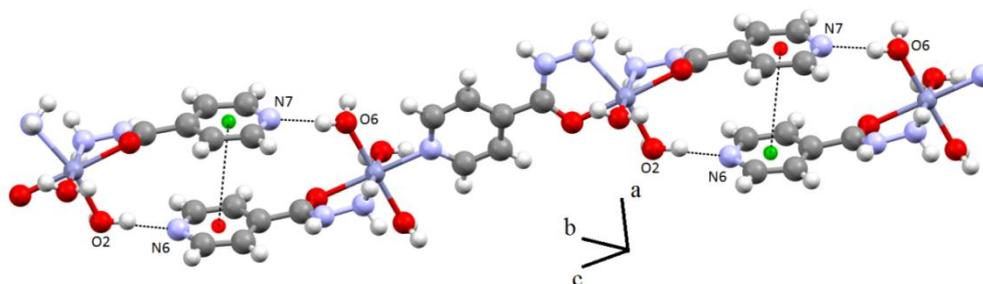
Figura 41 – Ligações de hidrogênio entre o grupo hidrazida da INH2, íon do H_2BDC e moléculas de água.



Legenda: Somente os átomos envolvidos nas ligações de hidrogênio estão destacados como bolas.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 42 – Interações de empacotamento π entre os grupos piridínico dos INH1 e INH3 e ligações de hidrogênio entre os anéis piridínico e as moléculas de água na estrutura estendida.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Tabela 10 – Ligações de hidrogênio no Zn-H₂BDC.

Doador(D)	Receptor(A)	Distância / Å			Ângulos / °
		D-H	H...A	D...A	D-H...A
O4-H4A	O9	0,8600	1,8700	2,707(7)	164,00
O7-H7A	O10	0,8600	1,8000	2,645(8)	165,00
O7-H7B	O14	0,8700	1,9000	2,699(7)	154,00
O3-H3B	O14	0,8600	1,9300	2,774(7)	166,00
O4-H4B	O13	0,8600	1,8500	2,664(8)	157,00
O21-H21B	O15	0,8600	1,9400	2,769(7)	161,00
O21-H21A	O11	0,8600	2,0100	2,751(9)	143,00
O22-H22B	O16	0,8500	2,0200	2,711(10)	139,00
O22-H22A	O12	0,8460	2,0240	2,8280(10)	158,44
O24-H24A	O22	0,8600	1,9600	2,816(9)	177,00
O24-H24B	O11	0,8700	1,8100	2,676(9)	175,00
N8-H8	O15	0,8600	1,9800	2,771(8)	153,00
N9-H9C	O22	0,9000	2,0100	2,908(8)	171,00
N2-H2C	O23	0,9100	2,3400	2,859(8)	116,00
N2-H2D	O9	0,9100	2,1000	2,957(7)	158,00
N1-H1A	O25	0,8600	1,9200	2,731(7)	156,00
O6-H6B	N7	0,9000	2,1500	2,871(9)	136,00
O2-H2B	N6	0,8500	1,9100	2,752(8)	170,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

4.1.3 – Composto *Mn-H₂BDC* ($\text{MnC}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_{10}$).

4.1.3.1 – *Análise elementar (CHN), Espectros vibracionais e Análise térmica (TGA, DrTGA).*

A partir do monocristal incolor obtido como descrito na seção 3.2.3 várias caracterizações foram feitas no composto obtido. Inicialmente foi feita uma análise elementar (CHN) cujos dados estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 – Análise Elementar (CHN) do composto *Mn-H₂BDC*.

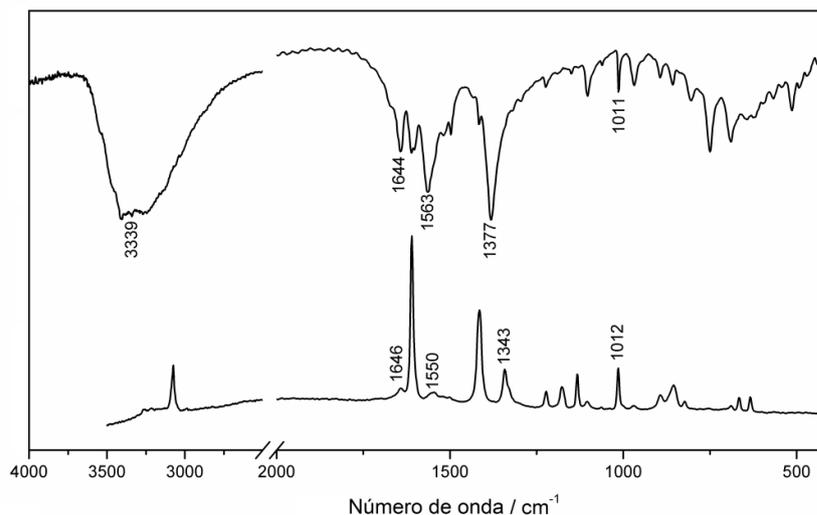
	$\text{MnC}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_{10}$		
	Carbono / %	Hidrogênio / %	Nitrogênio / %
Medida 1	37,94	4,65	9,51
Medida 2	37,77	4,68	9,53
Calculado	37,68	4,74	9,42
Desvio relativo médio	0,46	1,61	1,05

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A partir de tais resultados foi possível propor a composição química do cristal, sendo a que apresentou menor desvio relativo foi $\text{MnC}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_{10}$, que contém um mol de INH, um mol de H_2BDC , cinco mols de água e um mol do íon Mn^{2+} por mol do composto. Os desvios calculados para tal suposição também estão dispostos na Tabela 11.

Buscando verificar a presença de ambos os ligantes, INH e H_2BDC , na estrutura e entender sua possível coordenação, uma análise espectroscópica por infravermelho e Raman foi feita no composto. Na Figura 43 temos os espectros de infravermelho (parte superior) e Raman (parte inferior) para o composto. Analisando os possíveis modos relacionados ao H_2BDC podemos citar inicialmente o $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ em 1563cm^{-1} no infravermelho e os $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ em 1377cm^{-1} no infravermelho e em 1343cm^{-1} no Raman. Podemos citar também alguns modos relacionados à presença da INH na estrutura do composto tais como ν_{NH} em 3339cm^{-1} no infravermelho, NH_2 *scissoring* em 1644cm^{-1} no infravermelho e em 1646cm^{-1} no Raman, $\nu_{\text{CC/CN}}$ em 1550cm^{-1} no Raman e o ν_{py} em 1011cm^{-1} no infravermelho e em 1012cm^{-1} no Raman (AKALIN, AKYUZ, 2007; FREITAS, 2011; GERANMAYEH, 2012; KARTHIKEYAN, 2015). Tais modos e outros complementares, estão dispostos na Tabela A1 no Anexo 1 juntamente com as tentativas de atribuição.

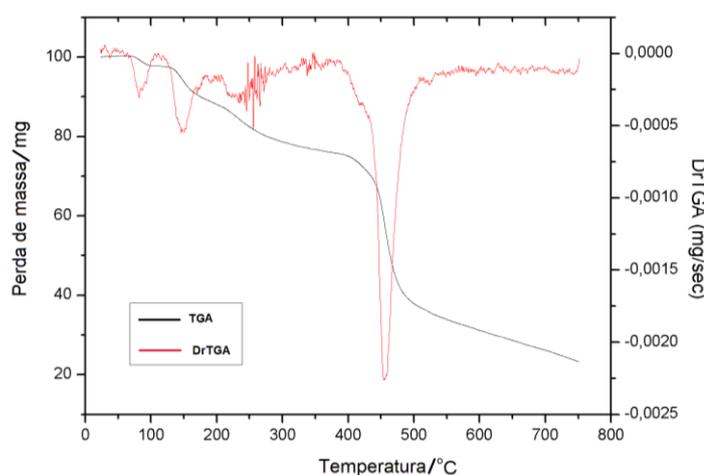
Figura 43 – Espectros da região do infravermelho e por espalhamento Raman do composto *Mn-H₂BDC*.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A Figura 44 mostra a análise termogravimétrica e sua derivada, nela notam-se quatro variações de massas determinadas pelos patamares. Considerando um mol do composto, a primeira variação de massa corresponde à perda de moléculas de água adsorvidas sobre a superfície dos cristais. A segunda variação de massa deve-se à perda de um mol de moléculas de água, possivelmente de cristalização, o terceiro patamar foi caracterizado como a perda de quatro mols de moléculas de água, possivelmente envolvidas na coordenação ao sítio Mn^{2+} . A última variação de massa não apresentou um patamar bem definido devido ao fato do composto não ter se termodecomposto completamente até a temperatura máxima da análise.

Figura 44 – Análise termogravimétrica e sua derivada para o composto *Mn-H₂BDC*.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

4.1.3.2 – Análise dos dados de Difração de Raios X por Monocristal.

A partir dos dados obtidos experimentalmente foi possível realizar o refinamento da estrutura cristalina do composto. Tais dados estão dispostos na Tabela 12 e mostram os parâmetros da estrutura. Nota-se também a partir dos parâmetros estatísticos o bom refinamento realizado (DE ALMEIDA, 2015). A estrutura refinada do composto a partir de sua unidade assimétrica está disposta na Figura 45.

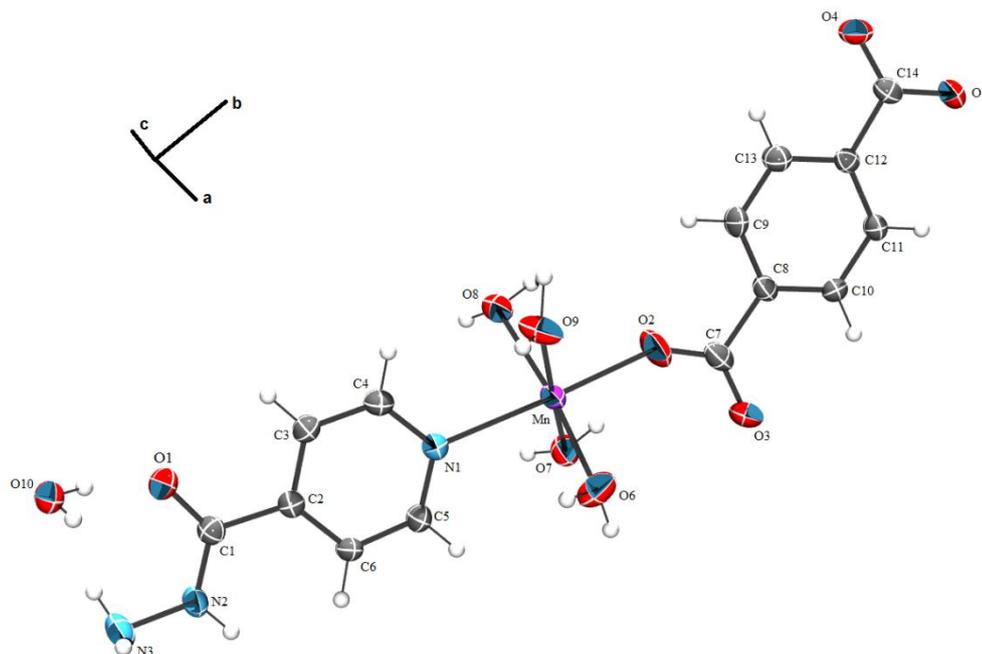
No composto, ambos os ligantes INH e H₂BDC estão coordenados de modo monodentado ao íon Mn²⁺. Sendo sua esfera de coordenação completada por mais quatro moléculas de água onde o mesmo apresenta geometria octaédrica distorcida.

Analisando a conformação da INH foi possível notar algumas peculiaridades. O grupo hidrazida e seu anel piridínico estão dispostos de forma quase coplanar, com um pequeno ângulo de torção de aproximadamente 1° e as distâncias de ligação entre os átomos estão consideravelmente diferentes da molécula de INH não coordenada (BHAT, 1974). Estas peculiaridades mostram como a coordenação ao Mn²⁺ pode alterar a conformação da INH (Tabela 13).

Tabela 12 – Dados cristalográficos do composto *Mn-H₂BDC*.

Fórmula	MnC ₁₄ H ₂₁ N ₃ O ₁₀
Massa molecular / g mol ⁻¹	446,28
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁
a / Å	6,5447(2)
b / Å	21,2449(5)
c / Å	7,0218(3)
α = γ / °	90,00
β / °	111,327(4)
V / Å ³	909,46(5)
Z	2
D _{calc} / g cm ⁻³	1,63
Dimensões do cristal	0,810 x 0,161 x 0,105
μ(Mo Kα) / cm ⁻¹	0,7870
Reflexões medidas/únicas	16033 / 4453
Reflexões Observadas [F _o ² >2σ(F _o ²)]	3827
Nº. de parâmetros refinados	297
R [F _o >2σ(F _o)]	0,0371
wR [F _o ² >2σ(F _o ²)]	0,0781
S	1,092
R _{int}	0,0437
RMS / e Å ⁻³	0,067

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 45 – Unidade assimétrica do composto *Mn-H₂BDC*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Tabela 13 – Distância de ligação na INH.

Ligações na INH	INH no <i>Mn-H₂BDC</i>	INH não coordenada
N1-C4	1,347(4)	1,340
N1-C5	1,337(4)	1,348
C4-C3	1,385(4)	1,398
C5-C6	1,380(4)	1,394
C3-C2	1,377(5)	1,399
C2-C6	1,384(5)	1,399

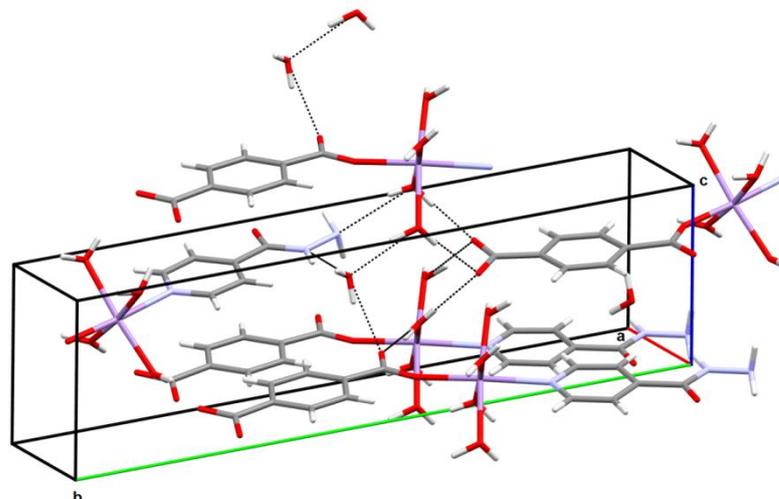
Legenda: Todas as distâncias de ligação estão em Angstroms.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Existem algumas ligações de hidrogênio que contribuem para a conformação do INH e na estabilização da estrutura, as quais no composto podem ser classificadas de caráter médio e fraco. A Figura 46 mostra várias dessas ligações de hidrogênio. Algumas delas ocorrem entre o grupo hidrazida da INH e as moléculas de água (tanto de cristalização quanto de coordenação) e também entre grupos carboxilato do H₂BDC e algumas moléculas de água. Essas interações estão destacadas na Tabela 14 e estendem a rede supramolecular ao longo do eixo *c*, promovendo várias interações entre os

complexos na estrutura e contribuindo para a estabilidade do arranjo cristalino. Tal rede apresenta conjunto gráfico de $C_3^3(8)R_5^3(10)R_5^4(13)$.

Figura 46 – Ligações de hidrogênio no composto entre INH, H₂BDC e moléculas de água.



Legenda: Algumas moléculas foram omitidas para melhorar a visualização das ligações de hidrogênio.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Tabela 14 – Ligações de hidrogênio no composto *Mn-H₂BDC*.

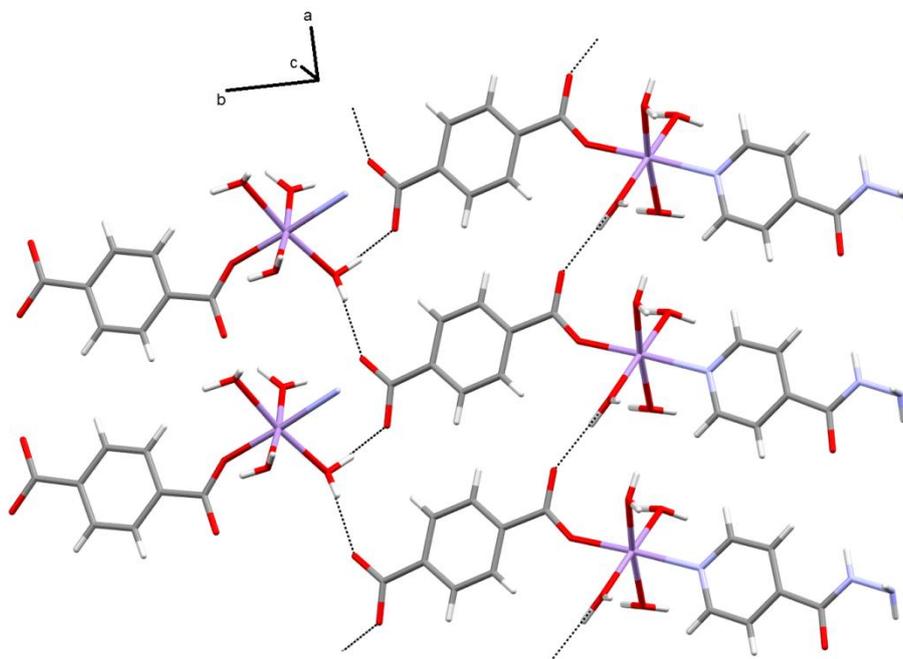
Doador(D)	Receptor(A)	Distância / Å			Ângulos / °
		D-H	H...A	D...A	D-H...A
O6-H6A	O4	0,9400	1,7600	2,695(3)	174,00(8)
O6-H6B	N3	0,7900	2,2300	3,000(4)	166,00(4)
O7-H7A	O5	0,8400	1,9700	2,797(3)	171,00(4)
O7-H7B	O10	0,9200	1,9000	2,763(4)	157,00(5)
O8-H8A	O5	0,7300	2,0500	2,772(3)	177,00(5)
O8-H8B	O3	0,9400	1,8300	2,754(4)	168,00(5)
O9-H9A	O4	0,8700	1,8400	2,703(4)	173,00(4)
O9-H9C	O5	0,8400	1,9300	2,760(4)	168,00(4)
O10-H10A	O3	0,8400	1,9400	2,742(4)	160,00(8)
N2-H2	O10	0,8600	1,9900	2,791(4)	155,00(1)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

É possível destacar três ligações de hidrogênio que estendem o arranjo cristalino ao longo do eixo *a*. Essas interações são: O9-H9A...O4, O9-H9C...O5 e O8-H8B...O3,

que são formadas pelos grupos carboxilato do íon do H_2BDC e uma molécula de água coordenada, tal como pode ser visto na Figura 47. Estas ligações de hidrogênio estendem-se como uma corrente de duas formas formando uma unidade de repetição em uma dimensão, este arranjo pode ser representado com conjunto gráfico $C_2^2(6)R_2^2(8)$ e $C(6)$.

Figura 47 – Ligações de hidrogênio no composto $Mn-H_2BDC$ ao longo do eixo a.



Legenda: Algumas moléculas foram omitidas para melhorar a visualização das ligações de hidrogênio.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

4.2 – COMPOSTOS COM OS LIGANTES H₃BTC, INH E OS ÍONS Co²⁺ OU Zn²⁺.4.2.1 – Composto Co-H₃BTC (CoC₁₆H_{14,5}N_{3,5}O₈).

4.2.1.1 – Análise elementar (CHN) e Espectros vibracionais.

A partir do monocristal obtido como descrito na seção 3.3.1 algumas caracterizações foram feitas no composto obtido. Inicialmente foi feita uma análise elementar (CHN) cujos dados estão dispostos na Tabela 15, na qual estão dispostos dois resultados diferentes. O primeiro resultado é relativo a uma primeira atribuição teórica sem conhecimento da composição. O segundo resultado é relativo à composição obtida através da resolução da estrutura. Tal composição química parece um pouco estranha, mas se comprova perfeitamente com a análise da estrutura.

Tabela 15 – Análise elementar (CHN) do composto Co-H₃BTC.

	Carbono / %	Hidrogênio / %	Nitrogênio / %
Amostra	42,98	3,65	10,89
Calculado	46,07	3,61	12,64
	CoC₁₇H₁₆N₄O₈		
Erro	7,20	1,09	16,14
	CoC₁₆H_{14,5}N_{3,5}O₈		
	43,36	3,27	11,06
Erro	0,89	10,41	1,62

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

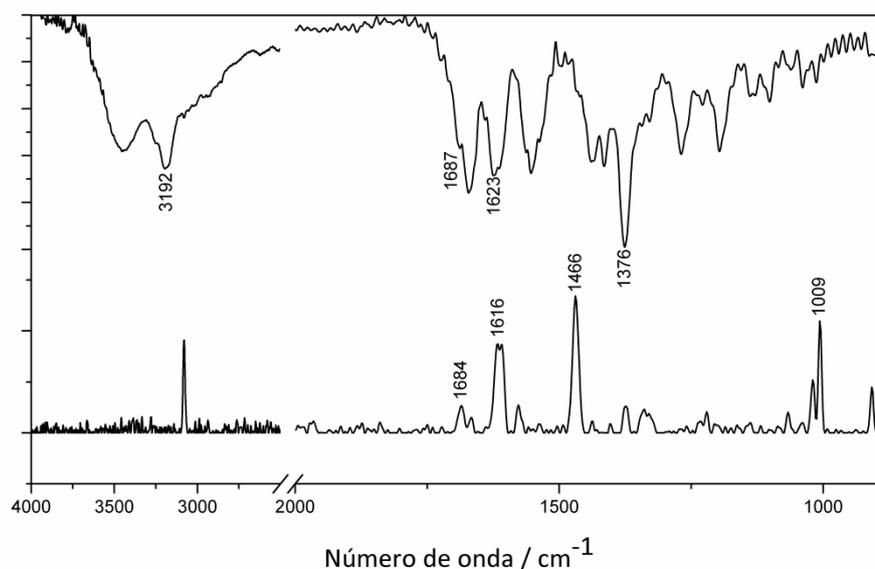
A primeira atribuição vem do conhecimento dos reagentes usados para se fazer a síntese do composto e da possível combinação entre eles. Sendo assim para a fórmula CoC₁₇H₁₆N₄O₈ supôs-se que o composto contenha um mol de INH, um mol de H₃BTC, um mol de H₂O, um mol de acetonitrila e um mols do íon Co²⁺ por mol do composto. Mesmo esta composição sendo a melhor encontrada antes do prévio conhecimento da estrutura, pode-se notar pela Tabela 15 que tal suposição não apresentou bons resultado, onde o erro para a porcentagem de nitrogênio se apresentou muito alto.

Depois que se passou a ter o conhecimento da estrutura resolvida a partir da difração de raios X por monocristal, pôde-se usar a fórmula obtida CoC₁₆H_{14,5}N_{3,5}O₈ para verificar pelo CHN se o cristal medido era representativo de todo o composto sintetizado. Para esta composição os resultados obtidos a partir da análise de CHN

foram relativamente melhores, os quais também podem ser vistos na Tabela 15. A descrição da composição será mais detalhada na seção 4.2.1.2.

Buscando verificar a presença de ambos os ligantes, INH e H₃BTC, na estrutura e entender sua possível coordenação, uma análise espectroscópica por infravermelho e Raman foi feita no composto. Na Figura 48 temos os espectros de infravermelho (parte superior) e Raman (parte inferior) para o composto. Analisando os possíveis modos relacionados ao H₃BTC podemos citar inicialmente o $\nu(C=O)$ do grupo COOH em 1687cm⁻¹ no infravermelho e em 1684cm⁻¹ no Raman, os $\nu_{ass}(COO^-)$ em 1623cm⁻¹ no infravermelho e em 1616cm⁻¹ no Raman e o $\nu_s(COO^-)$ em 1376cm⁻¹ no infravermelho e em 1466cm⁻¹ no Raman. Podemos também citar alguns modos relacionados à presença da INH na estrutura do composto tais como ν_{NH} em 3192cm⁻¹ no infravermelho, NH_2 *scissoring* em 1640cm⁻¹ no infravermelho e em 1639cm⁻¹ no Raman e o $\delta(CH)+\nu_{py}+\delta_{py}$ em 1009cm⁻¹ no Raman (AKALIN, AKYUZ, 2007; ALMEIDA PAZ, KLINOWSKI, 2004; FREITAS, 2011; MAHALAKSHMI, BALACHANDRAN, 2014). Tais modos e outros complementares, estão dispostos na Tabela A2 no Anexo 1 juntamente com as tentativas de atribuição.

Figura 48 – Espectros da região do infravermelho e por espalhamento Raman do composto *Co-H₃BTC*.

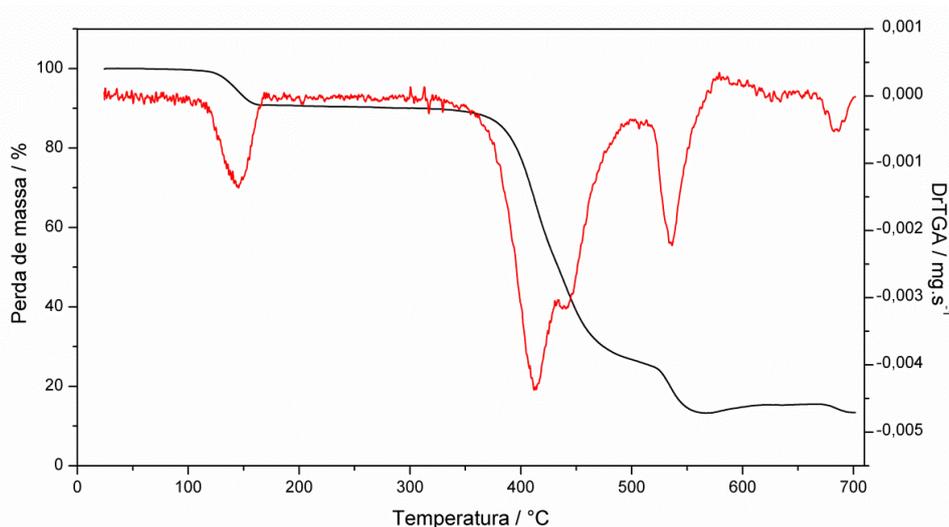


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A Figura 49 mostra a análise termogravimétrica e sua derivada, na qual notamos três perdas de massa bem definidas pelos patamares. Considerando um mol do composto, a primeira variação de massa corresponde à perda de um mol da molécula de acetonitrila. Esse resultado é muito importante no sentido de que antes do refinamento

da estrutura foi possível prever a presença de tal componente na estrutura do composto. A partir de 360°C temos o segundo patamar que corresponde ao início da termodecomposição dos ligantes. Não foi possível determinar nenhum resíduo específico para o terceiro e último patamar devido ao fato do composto não ter se termo-decomposto completamente até a temperatura máxima da análise.

Figura 49 – Análise termogravimétrica e sua derivada para o composto *Co-H₃BTC*.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

4.2.1.2 – Análise dos dados de Difração de Raios X por Monocristal.

A partir da difração de raios X por monocristais foi possível conhecer a composição do produto formado. Os Dados cristalográficos seguem na Tabela 16.

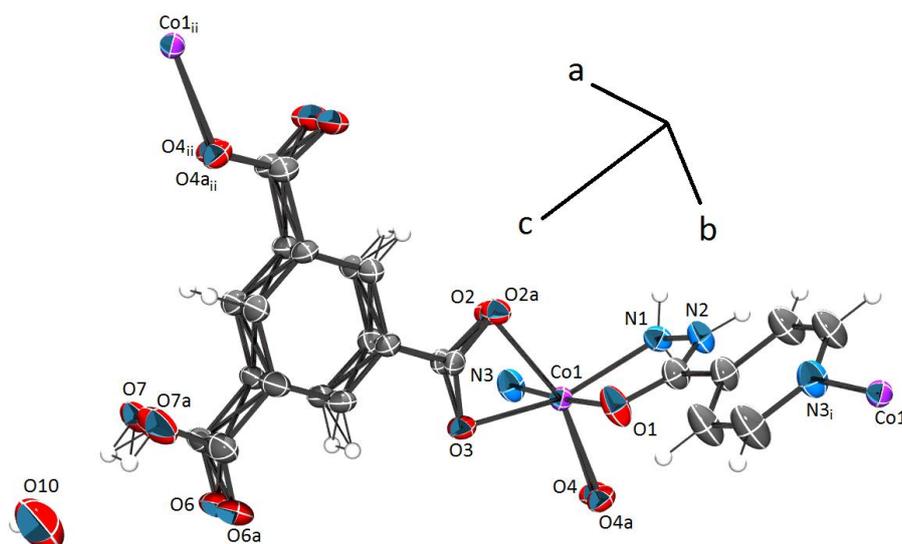
Na Figura 50 temos a estrutura do composto que se forma como polímero de coordenação; tal formação será detalhada posteriormente. Com o refinamento da estrutura podemos notar a formação do composto com os ligantes H₃BTC e INH coordenados ao íon metálico Co²⁺ tendo como solvente de cristalização uma molécula de água e uma molécula de acetonitrila. Na Figura 50 a molécula de acetonitrila foi excluída da visualização para facilitar o entendimento da estrutura do complexo e dos ligantes. Posteriormente, a estrutura de tal molécula será destacada em mais detalhes, pois a mesma possui propriedades estruturais diferenciadas que também serão detalhadas.

Tabela 16 – Dados cristalográficos do composto *Co-H₃BTC*.

Fórmula	$\text{CoC}_{16}\text{H}_{14.5}\text{N}_{3.5}\text{O}_8$
Massa molecular / g mol^{-1}	442,74
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P 2/n
a / Å	9,14250(10)
b / Å	10,1724(2)
c / Å	19,8429(2)
$\alpha = \gamma / ^\circ$	90,00
$\beta / ^\circ$	95,7430(10)
V / Å ³	1836,15(5)
Z	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	0,356
Dimensões do cristal	0,439x0,269x0,092
$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{cm}^{-1}$	0,987
Reflexões medidas/únicas	14643/ 5009
Reflexões Observadas [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	4613
Nº. de parâmetros refinados	422
R [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	0,034
wR [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	0,0824
S	1,100
R_{int}	0,0477
RMS / e Å ⁻³	0,054

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 50 – Estrutura do polímero de coordenação do composto *Co-H₃BTC*.



Legenda: Código de simetria (i – -1+x, y, z ; ii – x, -1+y, z). Elipsoide 50% de probabilidade.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Pode-se notar pela Figura 50 uma grande quantidade de átomos desordenados na estrutura do ligante H₃BTC. Tal desordem tem características de uma desordem

ocupacional onde cada átomo desordenado e seus pares possuem uma ocupação de cerca de 50%.

Na estrutura existe somente um íon Co^{2+} ao qual os ligantes H_3BTC e INH estão coordenados de duas formas diferentes. O ligante H_3BTC mantém um grupo carboxílico protonado e dois grupos carboxilato coordenados ao íon Co^{2+} de formas diferentes. Um dos grupos carboxilato se coordenou de maneira bidentada e outro de forma monodentada, ou seja, por apenas um dos átomos de oxigênio. Já a INH se coordenou ao íon Co^{2+} também de duas maneiras: uma monodentada pelo anel piridínico através do átomo de nitrogênio e outra de forma quelata entre os átomos de nitrogênio e de oxigênio do grupo hidrazida. Dessa forma, o íon Co^{2+} apresentou geometria octaédrica distorcida.

Como citado anteriormente, na estrutura está presente uma molécula de acetonitrila. Tal molécula não foi mostrada na Figura 50, pois a mesma se encontra totalmente desordenada, portanto, uma análise detalhada e direta sobre a mesma é necessária para o entendimento da estrutura. Na Tabela 17 temos destacado a molécula de acetonitrila presente na unidade assimétrica com suas posições cristalinas e ocupação.

Tabela 17 – Posições atômicas e ocupação dos átomos da molécula de acetonitrila.

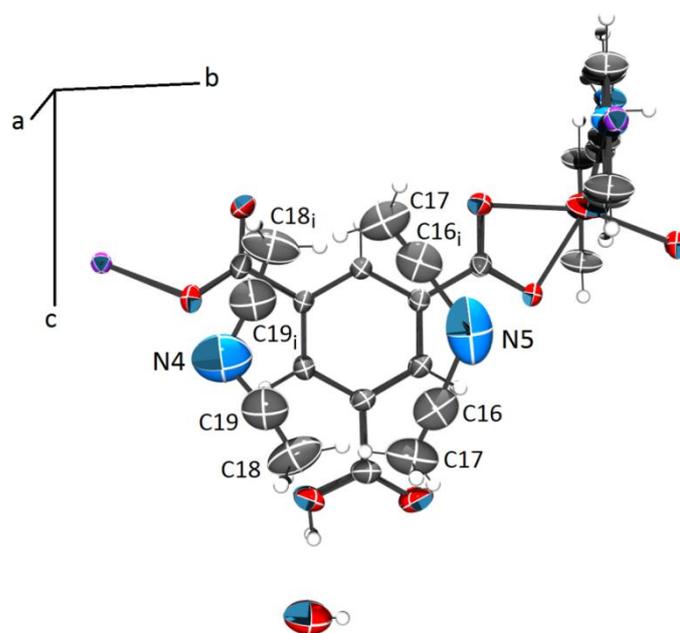
Átomos	x	y	z	Ocupação
C18	-0,195497	-0,009888	0,355157	0,50000
C19	-0,223386	-0,056405	0,304894	0,50000
N4	-0,250000	-0,128337	0,250000	0,50000
C17	-0,193303	0,216167	0,369038	0,50000
C16	-0,213066	0,272599	0,323899	0,50000
N5	-0,250000	0,354534	0,250000	0,50000

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Na Figura 51 temos a disposição da molécula de acetonitrila sobre o polímero de coordenação e sua relação de simetria na célula unitária. Olhando diretamente para a Figura 51, sem se conhecer a desordem na molécula de acetonitrila, poderíamos sugerir que as moléculas de acetonitrila poderiam ter reagido entre si formando dietilamina. O primeiro fato que nos faz descartar esta possibilidade, está relacionado à análise termogravimétrica que mostra claramente a perda por termodecomposição de uma

molécula de acetonitrila da estrutura. O segundo está relacionado a análise de CHN que mostra que a composição do composto com uma molécula de acetonitrila é o melhor modelo para os resultados obtidos. O terceiro fato está relacionado à posição especial do nitrogênio na célula unitária e também aos parâmetros térmicos de refinamento dos átomos da mesma. Pela técnica de difração de raios X por monocristais, os resultados que obtemos e que podemos visualizar e tratar estão relacionados à média das posições atômicas dentro das células unitárias presentes em todo o composto. Dessa forma, estruturalmente a única molécula de acetonitrila que está presente no composto aparece em quatro posições diferentes entre todas as células unitárias existentes, tendo como referência a posição especial dos átomos de nitrogênio da mesma. Sendo assim, tivemos que tratar as quatro moléculas de acetonitrila no composto para que sua ocupação correspondesse a somente uma e representasse de maneira fiel a média das vibrações térmicas da mesma. Esse refinamento estrutural correspondeu a melhor determinação química e física para a estrutura dentre as possíveis e convergiu com as análises químicas. Dessa forma, esta complicada desordem fez com que as ocupações dos átomos de nitrogênio e de hidrogênio dentro da unidade assimétrica ficassem fracionadas.

Figura 51 – Moléculas de acetonitrila desordenadas na estrutura.



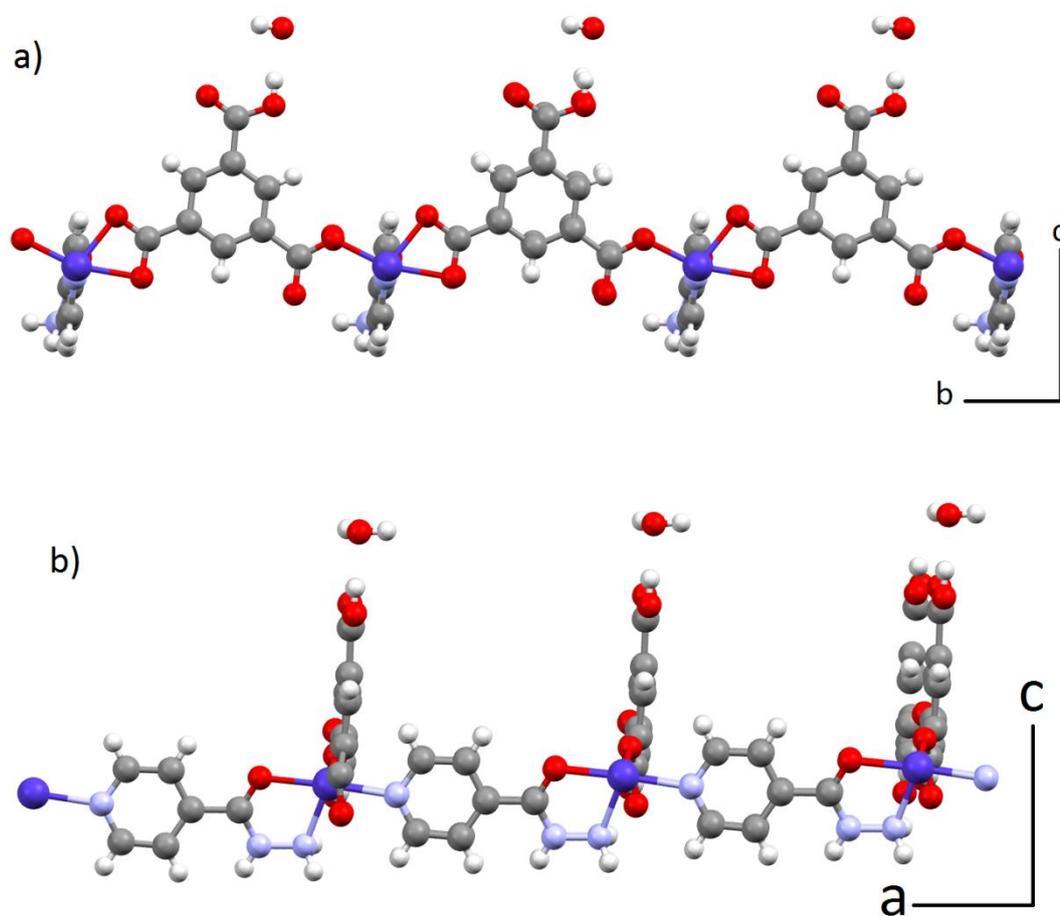
Legenda: Código de simetria ($i - 1/2 + x, y, 1/2 + z$).

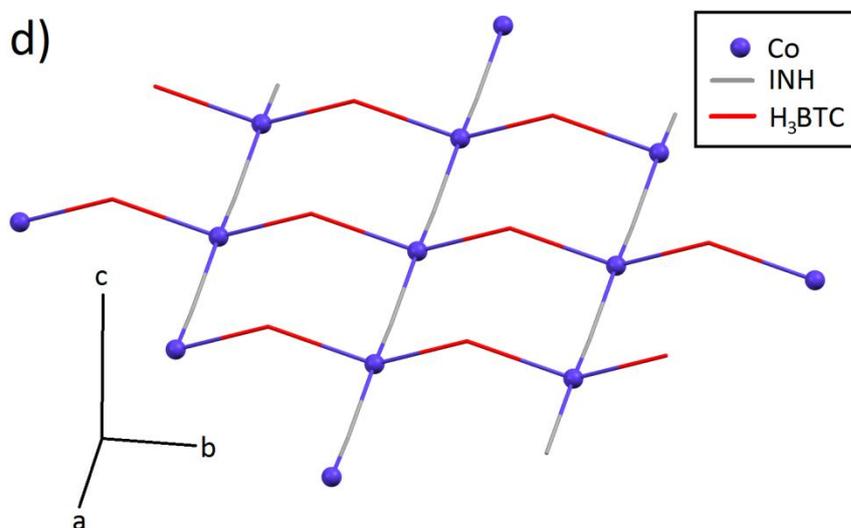
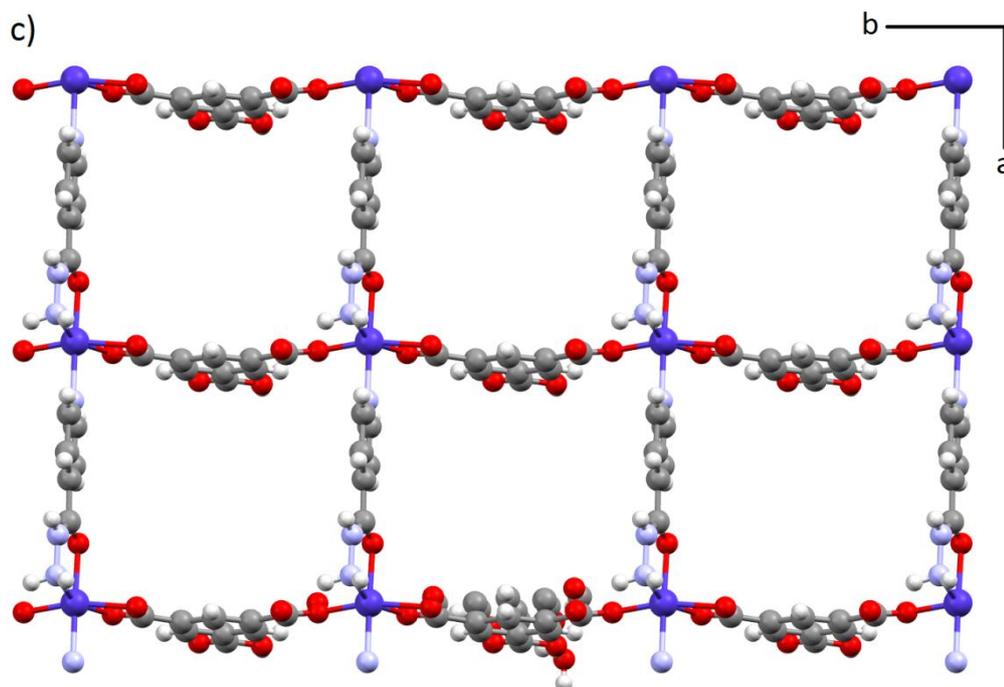
Elipsoide 50% de probabilidade.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Analisaremos agora a dimensionalidade do polímero de coordenação formado no composto pela coordenação dos ligantes ao íon Co^{2+} . Para isso expandiremos a estrutura em relação aos eixos cristalográficos. Inicialmente, podemos notar que a estrutura do polímero de coordenação não se expande em relação ao eixo c . Analisando em relação aos eixos a e b podemos notar pela Figura 52 que o polímero de coordenação se expande em ambas as direções. Especificamente, na Figura 52(c) podemos notar que o mesmo se forma então como um polímero de coordenação 2D como uma folha, onde a coordenação dos ligantes ao íon cobalto forma caminhos fechados retangulares.

Figura 52 – Expansão do polímero de coordenação e formação de caminhos fechados.





Legenda: (a) Em relação ao plano bc .

(b) Em relação ao plano ac .

(c) Formação dos caminhos fechado em relação ao plano ab .

(d) Simplificação da estrutura.

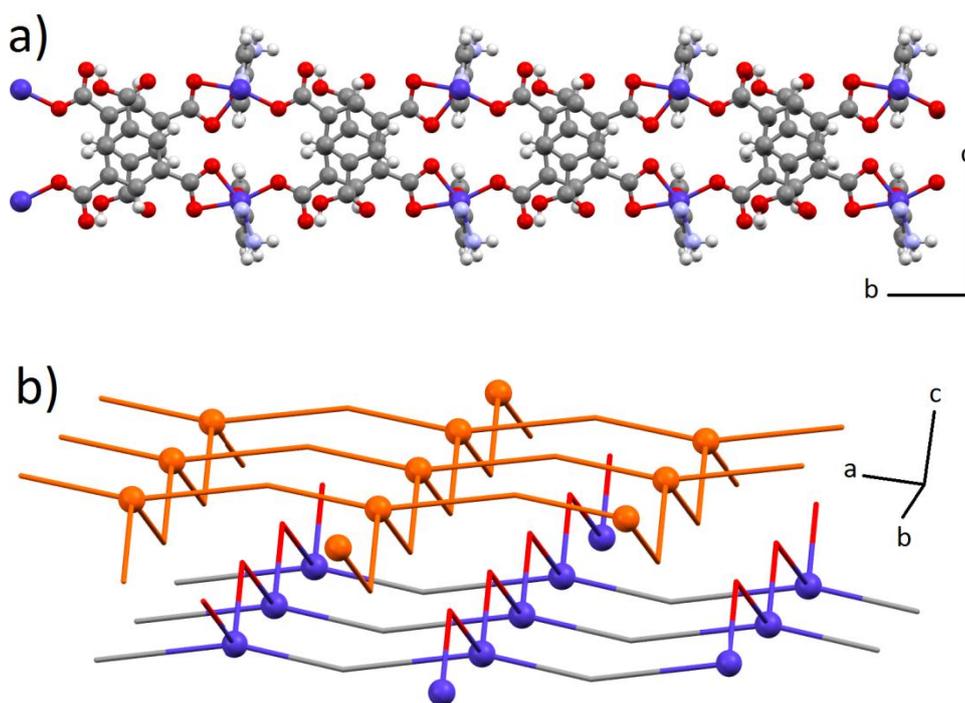
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

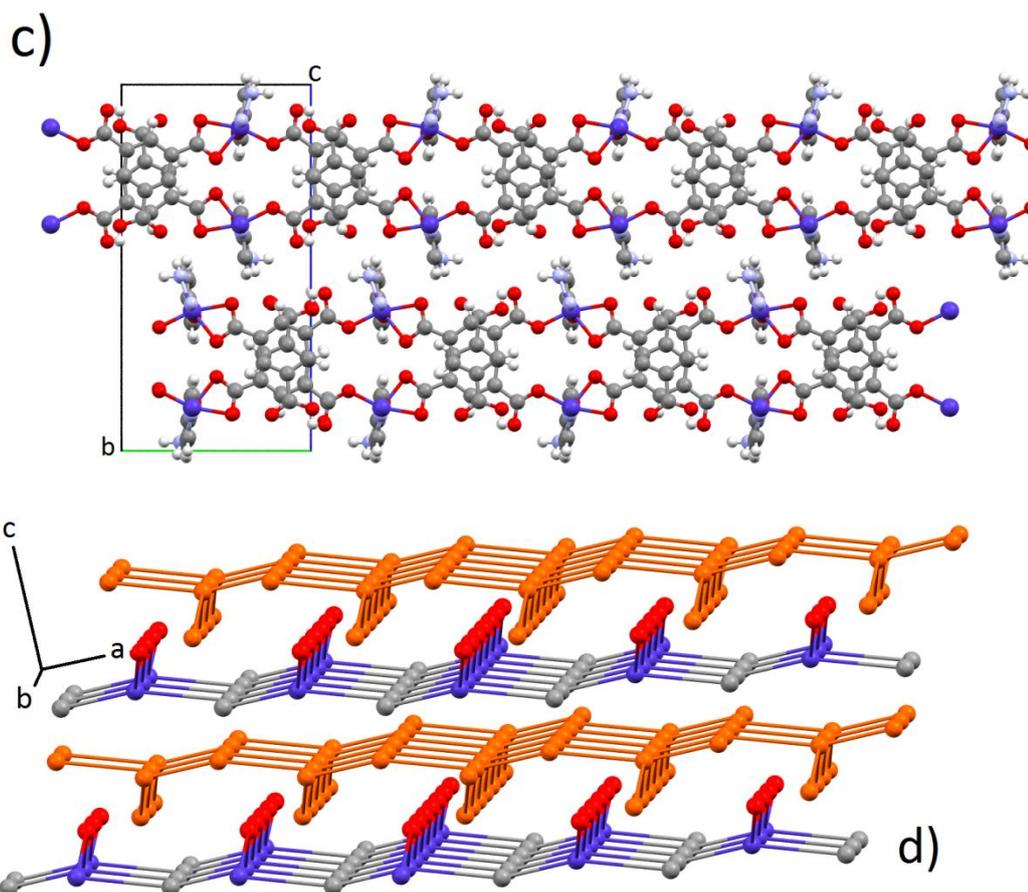
Conhecendo-se então a formação do polímero de coordenação usaremos o programa TOPOS (BLATOV, 2000) para simplificar a estrutura e calcular sua topologia. Para isso, considerou-se os ligantes como conectores e o íon Co^{2+} como nó. Assim a topologia do composto foi calculada como sendo uninodal, tendo somente o

íon Co^{2+} como nó, e tetraconectada. Seu símbolo de ponto foi calculado como sendo $\{4^4.6^2\}$ e seu símbolo de vértice como $[4.4.4.4.*.*]$.

Analisando o arranjo cristalino em relação ao eixo c podemos notar uma interessante formação cristalina. Os polímeros de coordenação no arranjo cristalino se sobrepõem de forma invertida onde os ligantes H_3BTC de um polímero se inserem no arranjo de outro polímero interagindo diretamente pelo H_3BTC por interações de empacotamento π (Figura 53(a)). Entre os dois polímeros analisados não existem interações fortes que colaborem de forma efetiva para a estabilização do arranjo. Para saber quais interações são preponderantes na estabilização da estrutura e do arranjo destacados continuamos a expandir a análise em relação ao eixo c . Dessa forma, podemos ver na Figura 53 que os polímeros sobrepostos um sobre o outro, e de forma invertida, se empilham continuamente em pares (Figura 53(c)). Entre estes pares existem ligações de hidrogênio de caráter médio envolvendo o grupo hidrazida da INH e o carboxílico do H_3BTC , tais interações são $\text{N1-H1A}\cdots\text{O2}$, $\text{N2-H2}\cdots\text{O6}$ e $\text{O7-H7}\cdots\text{O10}$ que apresentam respectivamente distância doador-receptor de 2,805(13) Å, 2,738(8) Å e 2,563(4) Å e são as principais na estabilidade do arranjo cristalino em relação ao eixo c . Nas Figuras 53(b) e (d) temos a simplificação do polímero usada para demonstrar como funciona o empilhamento entre os mesmos e em pares. De forma alternada os polímeros foram destacados em laranja para facilitar a visualização.

Figura 53 – Disposição dos polímeros de coordenação no arranjo cristalino.





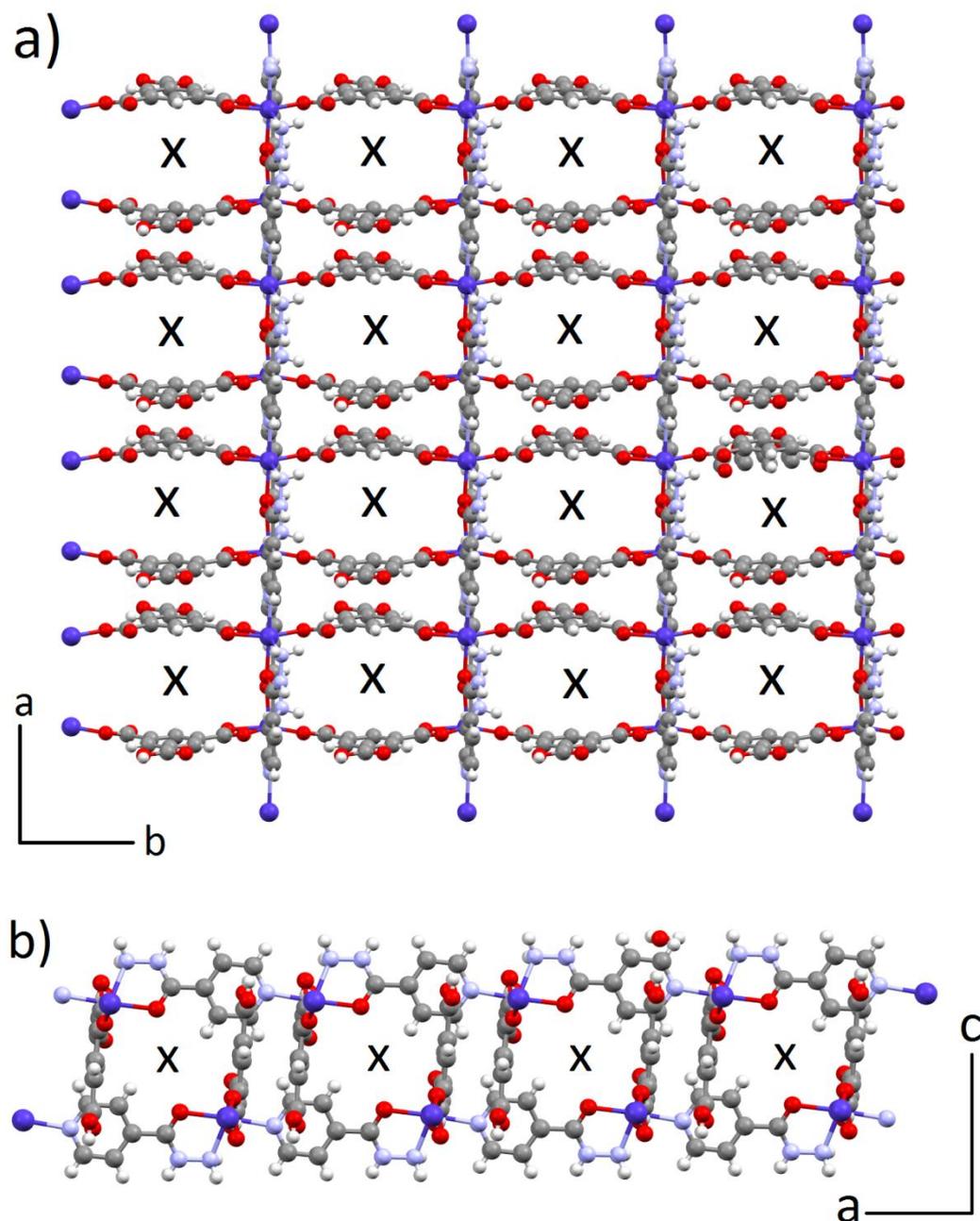
- Legenda: (a) Polímero de coordenação se sobrepondo de forma invertida.
 (b) Simplificação dos polímeros de coordenação se sobrepondo de forma invertida.
 (c) Polímeros de coordenação se empilhando em pares.
 (d) Simplificação dos polímeros de coordenação se empilhando em pares.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Olhando diretamente para o polímero se sobrepondo podemos ver que existe potenciais espaços vazios entre eles, os quais estão preenchidos pela molécula de acetonitrila. Na Figura 54 podemos ver estes vazios em potencial marcados com um X. Tais vazios potencializam a chance de o polímero de coordenação hospedar alguma outra molécula, como por exemplo, moléculas gasosas, com a retirada da acetonitrila. Para isso o polímero de coordenação só teria que ser estável até 250°C, o que já se indica pela análise termogravimétrica, assim a estrutura ficaria estável com a saída da acetonitrila e manteria as possíveis cavidades disponíveis para o teste de adsorção gasosa de N₂ interpretado pela metodologia do B.E.T.. Na Figura 55 podemos ver estes

potenciais espaços vazios ocupados pela acetonitrila e duas moléculas de água sobre elas. O volume disponível que seria disponibilizado com a saída de tais moléculas foi calculado pelo programa TOPOS como sendo $209,26\text{\AA}^3$.

Figura 54 – Potenciais espaços vazios na estrutura do polímero de coordenação do composto *Co-H₃BTC*.

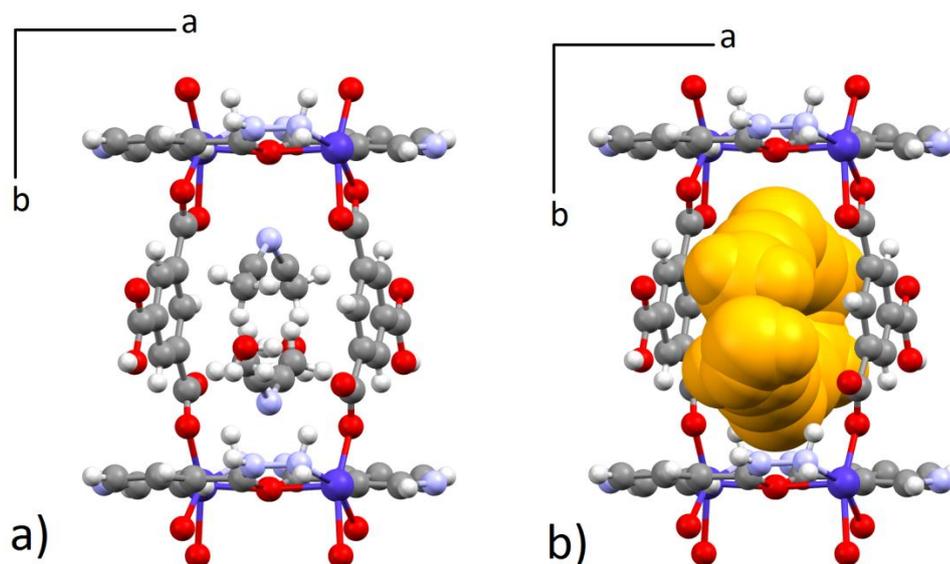


Legenda: (a) visão do plano *ab*.

(b) visão do plano *ac*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 55 – Formação das possíveis cavidades no composto *Co-H₃BTC*.



Legenda: (a) Formação da cavidade ocupada pela molécula de acetonitrila desordenada e duas moléculas de água de cristalização

(b) Potencial espaço vazio gerado na cavidade pela saída das moléculas hóspedes.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

4.2.2 – Composto *Zn-H₃BTC* ($\text{Zn}_{1,5}\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_{12}$).

4.2.2.1 – Análise elementar (CHN) e espectros vibracionais.

A partir do monocristal obtido como descrito na seção 3.3.2, algumas caracterizações foram feitas no composto obtido. Inicialmente foi feita uma análise elementar (CHN) cujos dados estão dispostos na Tabela 18.

Tabela 18 – Análise elementar (CHN) do composto *Zn-H₃BTC*.

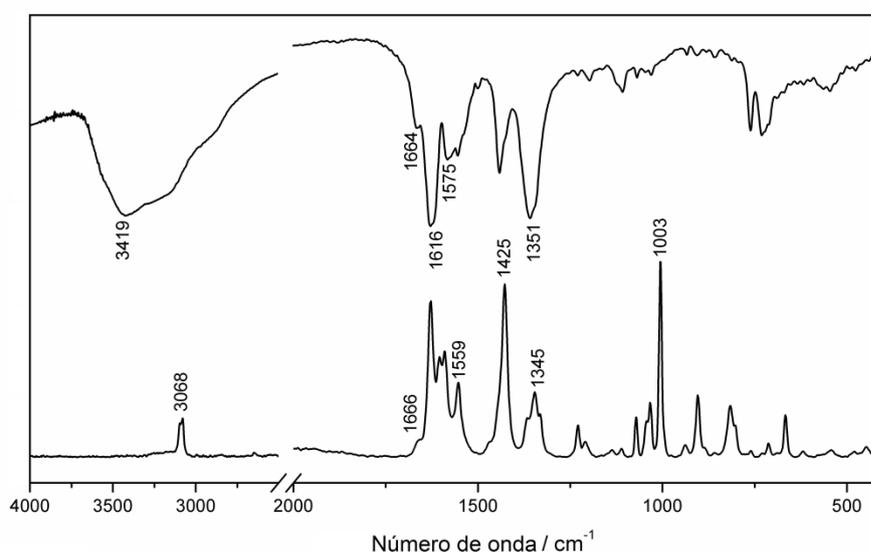
$\text{Zn}_{1,5}\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_{12}$			
	Carbono / %	Hidrogênio / %	Nitrogênio / %
Medida	33,07	3,82	7,51
Calculado	31,88	3,57	7,44
Erro	3,73	7,00	0,94

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A partir de tais resultados foi possível propor a composição química do cristal, sendo a que apresentou menor desvio relativo foi $Zn_{1,5}C_{15}H_{20}N_3O_{12}$, que contém um mol de INH, um mol de H_3BTC , 5 mols de H_2O e 1,5 mols do íon Zn^{2+} por mol do composto. Os desvios calculados para tal suposição também estão dispostos na Tabela 18.

Buscando verificar a presença de ambos os ligantes, INH e H_3BTC , na estrutura e entender sua possível coordenação, uma análise espectroscópica por infravermelho e Raman foi feita no composto. Na Figura 56 temos os espectros de infravermelho (parte superior) e Raman (parte inferior) para o composto. Analisando os possíveis modos relacionados ao H_3BTC podemos citar inicialmente o $\nu_{ass}(COO^-)$ de carboxilato não coordenado em 1616cm^{-1} no infravermelho, os $\nu_{ass}(COO^-)$ em 1575cm^{-1} no infravermelho e em 1559cm^{-1} no Raman e o $\nu_s(COO^-)$ em 1351cm^{-1} no infravermelho. Podemos também citar alguns modos relacionados à presença da INH na estrutura do composto tais como ν_{NH} em 3270cm^{-1} no infravermelho, NH_2 scissoring em 1632cm^{-1} no Raman, os $\nu_{CC/CN}$ em 1555cm^{-1} no infravermelho e no Raman e o ν_{py} em 1014cm^{-1} no infravermelho e em 1003cm^{-1} no Raman (AKALIN, AKYUZ, 2007; ALMEIDA PAZ, KLINOWSKI, 2004; FREITAS, 2011; MAHALAKSHMI, BALACHANDRAN, 2014). Tais modos e outros complementares, estão dispostos na Tabela A2 no Anexo 1 juntamente com as tentativas de atribuição.

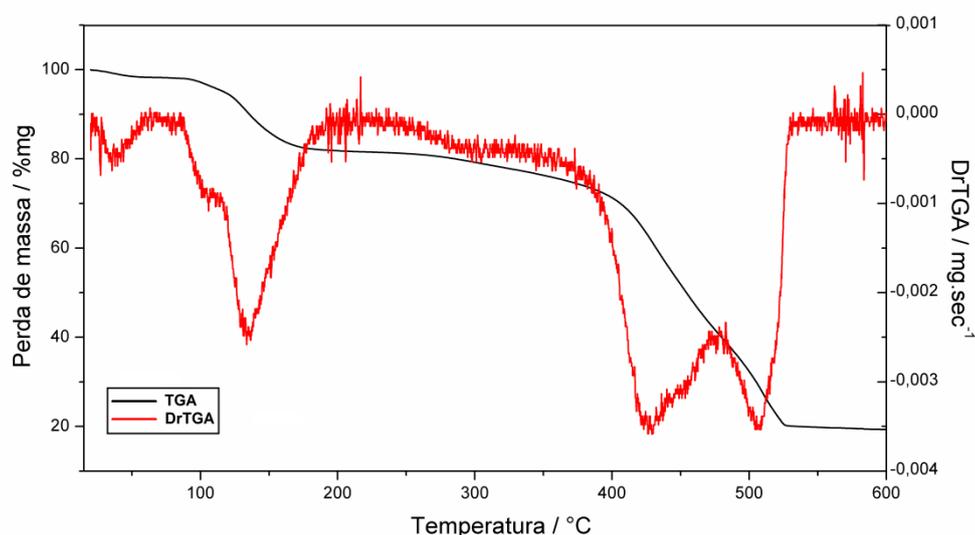
Figura 56 – Espectros da região do infravermelho e por espalhamento Raman do composto $Zn-H_3BTC$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A Figura 57 mostra a análise termogravimétrica e sua derivada. Nela notam-se três variações de massas determinadas pelos patamares. Considerando um mol do composto, a primeira variação de massa corresponde à perda de moléculas de água adsorvidas sobre a superfície dos cristais. A segunda variação de massa deve-se à perda de cinco mols de moléculas de água. Não se pode determinar nenhum resíduo específico para o terceiro e último patamar devido ao fato do composto não ter se termodecomposto completamente até a temperatura máxima da análise.

Figura 57 – Análise termogravimétrica e sua derivada para o composto $Zn-H_3BTC$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

4.2.2.2 – Análise Estrutural (Difração de Raios X por Monocristal, por Policristais e B.E.T).

A partir da difração de raios X por monocristais foi possível conhecer a composição do produto formado. Os Dados cristalográficos estão contidos na Tabela 19.

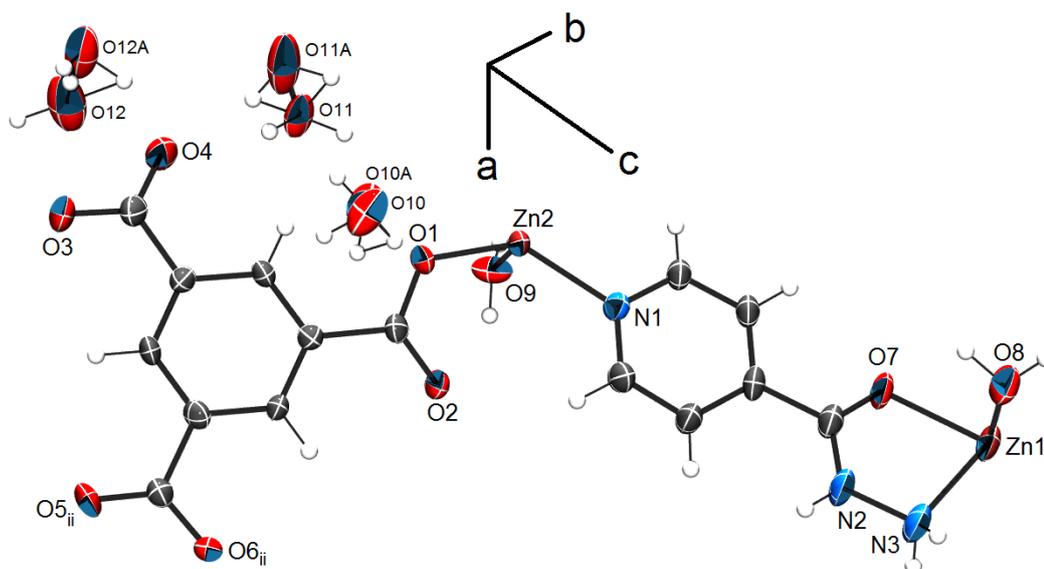
Na Figura 58 temos a composição da unidade assimétrica do composto. Pode-se notar que o mesmo é composto por uma molécula de INH, um H_3BTC totalmente desprotonado, cinco moléculas de água, sendo duas de coordenação e três de cristalização e dois do íon Zn^{2+} , onde o íon nomeado como Zn1 está em posição especial (0; 0,5; 1).

Tabela 19 – Dados cristalográficos do composto *Zn-H₃BTC*.

Fórmula	$Zn_{1,5}C_{15}H_{20}N_3O_{12}$
Peso molecular ($g\ mol^{-1}$)	532,40
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
a (Å)	7,7680(5)
b (Å)	9,2423(6)
c (Å)	15,4404(8)
α (°)	80,158(5)
β (°)	79,628(5)
γ (°)	67,741(6)
V (Å) ³	1002,71(11)
Z	2
D _{calc} ($g\ cm^{-3}$)	1,763
Dimensões do cristal	0,352x 0,105x 0,079
T _{max} /T _{min}	1,00/0,96
μ (Mo K α) (cm^{-1})	1,88
Reflexões medidas/únicas	10161 / 4775
Reflexões Observadas [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	3016
Nº. de parâmetros refinados	321
R [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	0,0643
wR [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	0,1441
S	0,975
R _{int}	0,0842
RMS ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0,128

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

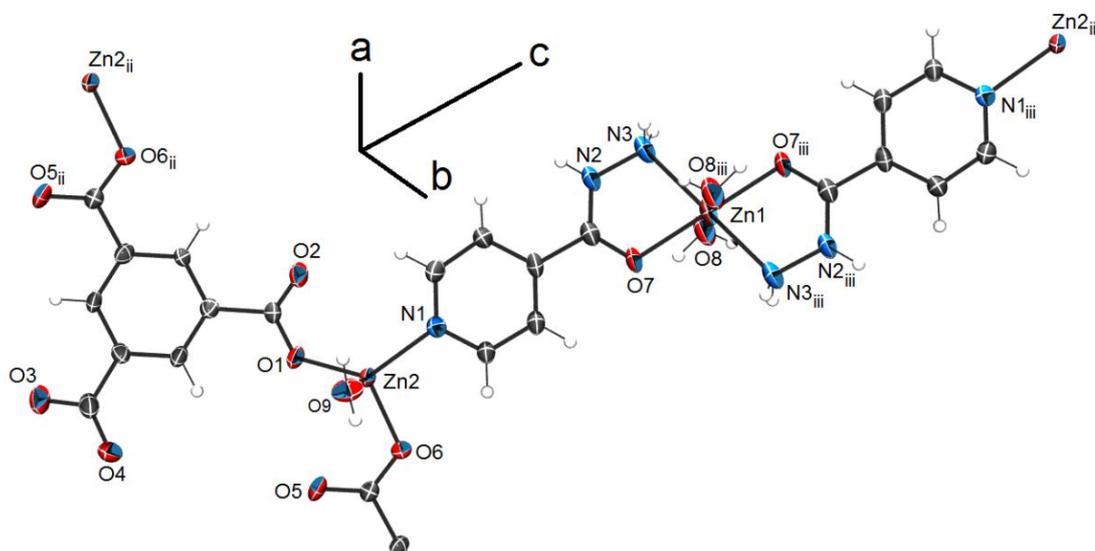
Figura 58 – Composição da unidade assimétrica do composto *Zn-H₃BTC*.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Analisando a extensão das ligações em torno dos dois íons Zn^{2+} podemos analisar a geometria dos mesmos e notar a formação do composto como um polímero de coordenação. Focando a análise em torno do íon Zn1, podemos notar que a INH se coordenou ao íon pelo grupo hidrazida de forma quelata em sua região equatorial (Figura 59). Podemos confirmar e expandir esta análise ao aplicar a operação de simetria $(-x, 1-y, 2-z)$ ao Zn1 na qual notamos a INH formando juntamente com duas moléculas de água de coordenação um octaedro distorcido em torno do íon (Figura 59 e Figura 60). A INH também se coordena ao íon Zn2, de forma monodentada através do anel piridínico, sendo um ligante em ponte entre os íons Zn1 e Zn2. Analisando agora a coordenação em torno do íon Zn2 podemos notar que o mesmo possui geometria tetraédrica distorcida (Figura 59 e Figura 60) com o ligante H_3BTC se coordenando ao íon Zn2 em ponte de maneira monodentada por dois grupos carboxilato diferentes. Adicionalmente podemos notar também que a esfera de coordenação do íon Zn2 é completada por uma molécula de água de coordenação.

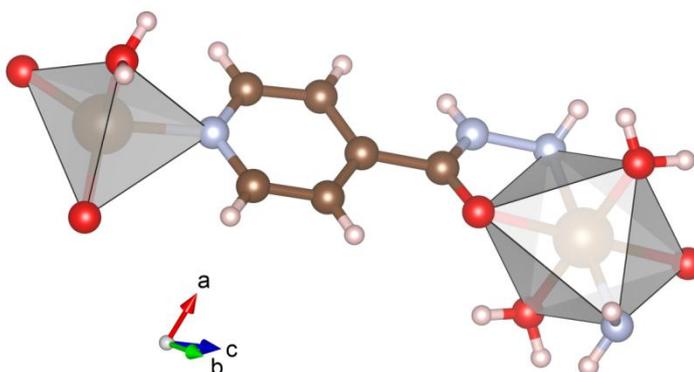
Figura 59 – Extensão do polímero de coordenação do composto $Zn-H_3BTC$.



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

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

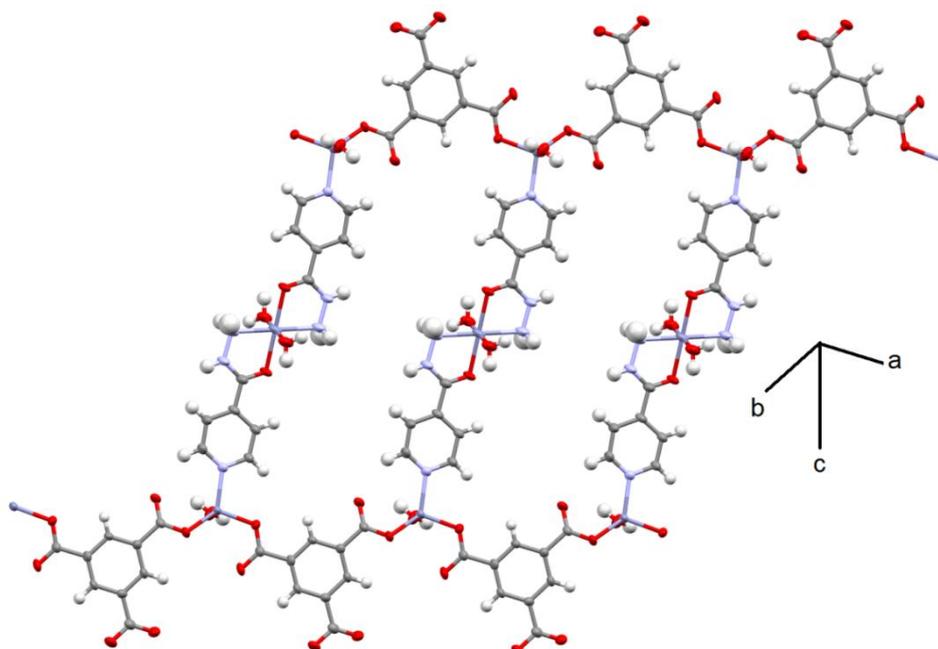
Figura 60 – Geometria dos íons Zn1 e Zn2



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

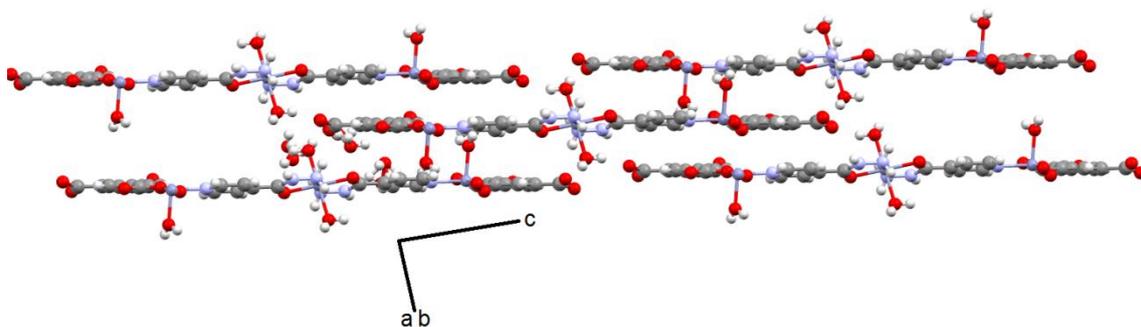
Como já citado anteriormente o composto se forma como um polímero de coordenação. Expandindo suas ligações de coordenação repetidamente, podemos notar que o mesmo se expande somente em uma direção não bem determinada, formando um polímero de coordenação 1D em forma de escada (Figura 61). Quando se analisa o arranjo cristalino do composto, podemos notar que tais polímeros de coordenação interagem uns com os outros de maneiras alternadas (Figura 61) nos quais as moléculas de águas de coordenação e de cristalização formam ligações de hidrogênio importantes com a estrutura estabilizando o arranjo cristalino. Tais ligações de hidrogênio serão detalhadas mais a frente.

Figura 61 – Formação do polímero de coordenação 1D em forma de escada.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 62 – Arranjo cristalino dos polímeros de coordenação.



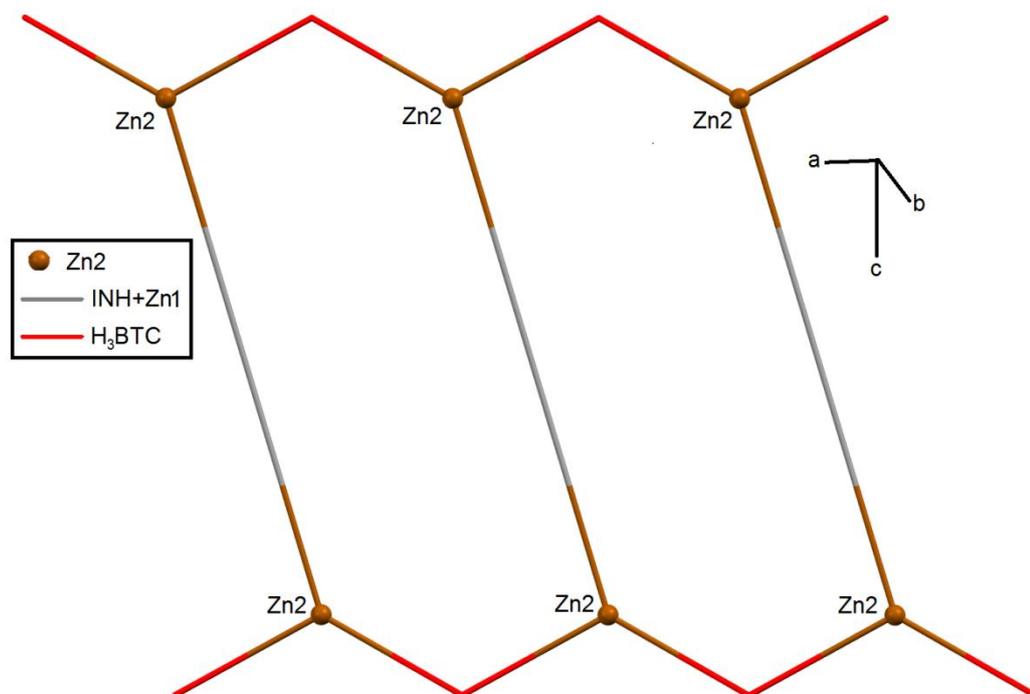
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Com o objetivo de analisar a topologia desse composto e entender melhor a formação do mesmo e dos caminhos fechados que o compõe, simplificou-se a estrutura usando o programa TOPOS (BLATOV, 2000). Analisando diretamente a estrutura, podemos encontrar somente um possível nó no íon Zn2 que proporciona a expansão do polímero de coordenação. O íon Zn1 juntamente com os dois ligantes INH coordenados a ele foram considerados conjuntamente como um único conector. Dessa forma, a simplificação da rede terá somente um nó (Zn2) e dois conectores, um formado pela soma INH+Zn1 e outro pelo ligante H₃BTC que liga dois íons Zn2. Tal simplificação está determinada na Figura 63 onde podemos ver a formação dos caminhos fechados da rede. Os cálculos da topologia feito pelo programa TOPOS (BLATOV, 2000) mostraram que a rede é uninodal e triconectada com símbolo de ponto {4².6} e símbolo de vértice [4.4.*].

Procurando agora analisar as ligações de hidrogênio que estabilizam o arranjo cristalino, voltaremos a análise da Figura 62 para destacar as ligações de hidrogênio que estabilizam o composto. A Figura 64 foi feita a partir de uma adaptação da Figura 62 onde os polímeros de coordenação em torno do polímero de coordenação central foram destacados em azul para se ter uma melhor visualização das ligações de hidrogênio entre eles. As ligações de hidrogênio destacadas em preto na Figura 64 (a) são entre O8-H8A...O3 e O8-H8B...O3 e apresentam caráter de força médio com distância doador-receptor de respectivamente 2,778(6) Å e 2,674(7) Å, tal rede apresenta conjunto gráfico $C_2^1(6)C_2^1(6)$. Podemos destacar também a ligação de hidrogênio de caráter médio entre O9-H9A...O2 com distância doador-receptor de 2,636(6) Å e conjunto gráfico $C(20)R_2^2(12)$ (Figura 64(b)). Adicionalmente, todas as ligações de hidrogênio existentes no composto estão destacadas na Tabela 20. As ligações de hidrogênio

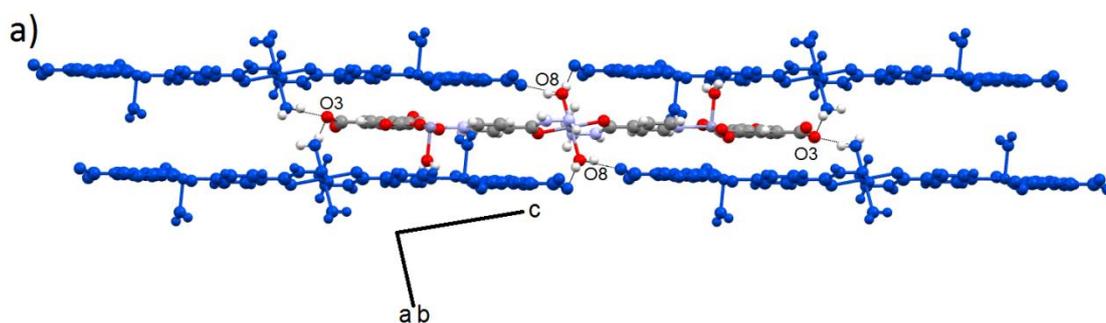
correlacionadas às moléculas de águas de cristalização são importantes no arranjo cristalino, mas não foram destacadas devido à desordem ocupacional apresentada nas mesmas que dificulta uma análise relativamente precisa. Dessa forma, deixaremos para analisá-las na estrutura otimizada pelos cálculos teóricos computacionais da estrutura, onde tal desordem não foi considerada e a posição de tais moléculas de água foram otimizadas de acordo com a posição média dos átomos desordenados.

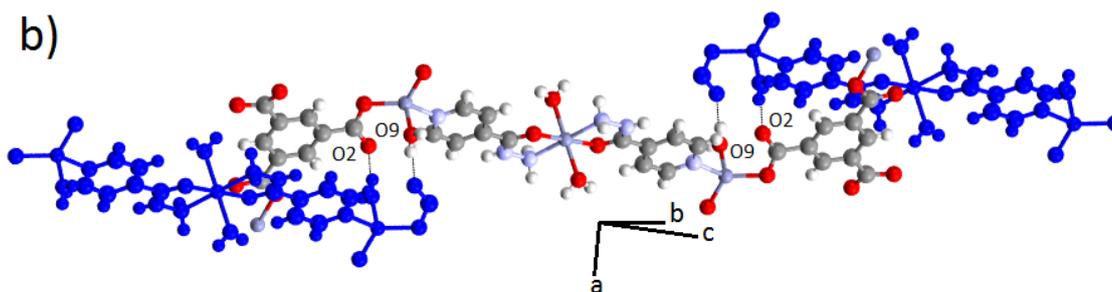
Figura 63 – Simplificação da estrutura do polímero de coordenação do composto *Zn-H₃BTC*.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 64 – Ligações de hidrogênio entre polímeros no arranjo cristalino do *Zn-H₃BTC*.





Legenda: a) Ligações de hidrogênio entre O8-H8A...O3 e O8-H8B...O3.

b) Ligações de hidrogênio entre O9-H9A...O2.

Na Figura, os polímeros em torno do polímero colocado como centro estão em azul para facilitar a visualização da estrutura. Em partes das figuras os mesmos polímeros tiveram partes retiradas também visando uma melhor visualização.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Tabela 20 – Ligações de hidrogênio no composto *Zn-H₃BTC*.

Doador(D)	Receptor(A)	Distância / Å			Ângulos / °
		D-H	H...A	D...A	D-H...A
O8-H8A	O3	0,8500	1,9400	2,778(6)	169,00
O8-H8B	O3	0,8800	1,8600	2,674(7)	154,00
O9-H9A	O2	0,8500	1,8000	2,636(6)	170,00
O11-H11A	O4	0,8500	2,0000	2,814(11)	160,00
N3-H3A	O12	0,9000	2,5800	3,44(3)	162,00
N3-H3B	O11A	0,9000	1,9700	2,852(15)	169,00
N2-H6	O12	0,8600	2,0600	2,845(14)	151,00
C1-H1	O2	0,9300	2,4500	3,210(6)	138,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Entendendo a formação do polímero de coordenação, procuraremos agora analisar se o mesmo pode adsorver moléculas de gás e mantê-las estáveis em seu arranjo cristalino. Sabendo que os polímeros de coordenação na estrutura são unidimensionais e que se expandem como uma escada, podemos notar que entre os “degraus” dessa escada há espaço para pequenas moléculas de gases se aproximarem e interagirem com a estrutura do polímero de coordenação para serem adsorvidas, assim como ocorre com algumas moléculas de água. Podemos notar também que, como os polímeros se empilham, tal adsorção poderia ser estabilizada pela proximidade do outro polímero de

coordenação, que geraria uma maior possibilidade de interações da molécula de gás com a estrutura. Para que isso ocorra, é plausível notar que os grupos funcionais e os metais na estrutura do polímero de coordenação devem estar disponíveis. Conseqüentemente, a estrutura do polímero de coordenação deve ser estável a temperaturas acima de 100°C, para que todas as moléculas de água presentes na estrutura saiam e liberem espaço para possíveis interações de moléculas de gás com a estrutura sem que haja o colapso da mesma.

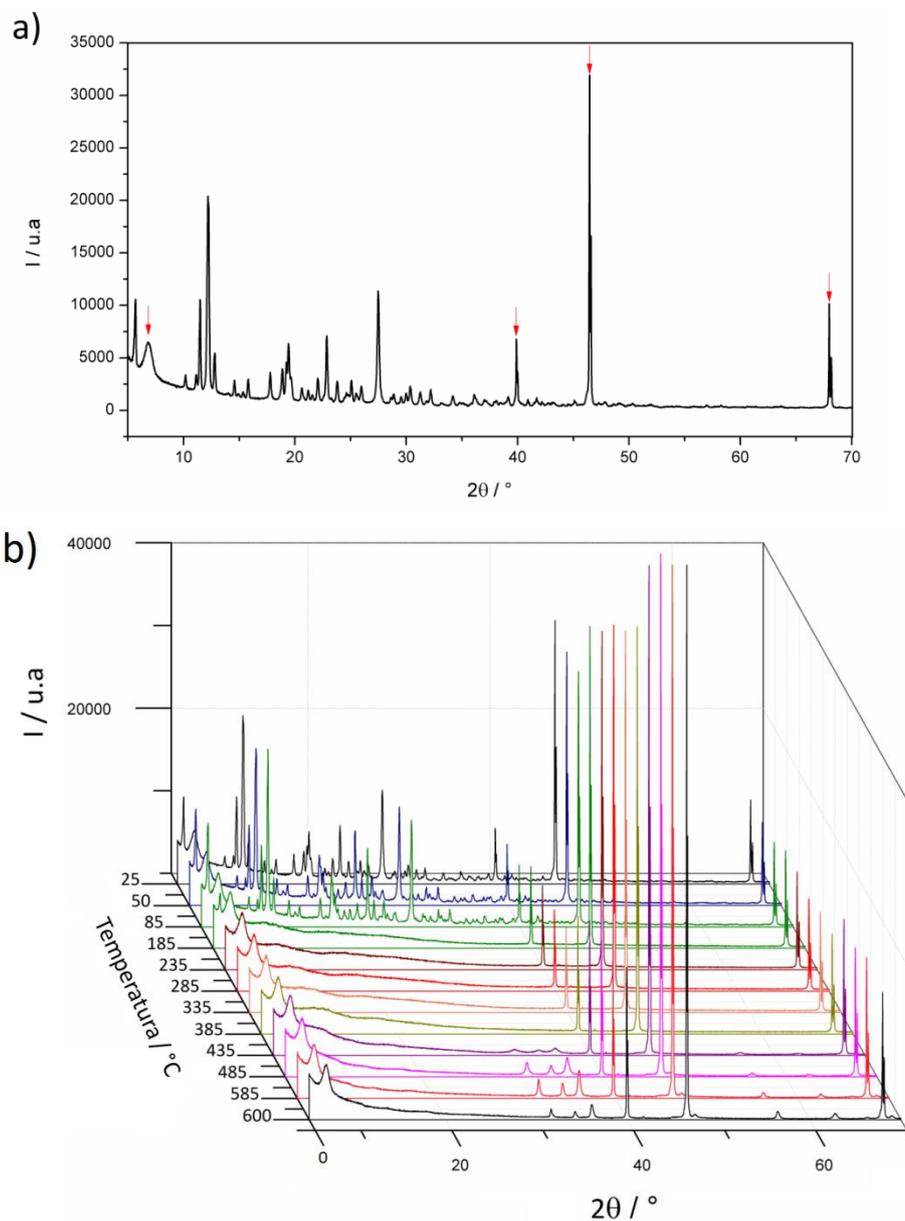
Para analisar a capacidade de adsorção, análise de adsorção gasosa de N₂ interpretada pela metodologia B.E.T. foi feita. Com esta metodologia poderemos verificar a possível porosidade da estrutura e também sua área superficial, que estará relacionada diretamente com a eficiência da adsorção gasosa sobre a superfície do polímero de coordenação. Sendo assim, além de a estrutura do polímero de coordenação ter que ser resistente a temperaturas em torno de 100°C ela também deve ser resistente a temperaturas em torno de 250°C, que é a temperatura metodológica usada para desgaseificação do possível adsorvente no B.E.T..

Para analisar então a estabilidade térmica da estrutura, o mesmo foi analisado por difração de raios X por policristais e por espectroscopia Raman, ambos com variação de temperatura *in situ*.

Na Figura 65 estão dispostos os difratogramas do composto feitos de 25°C a 600°C. É importante ressaltar que em todos os difratogramas existem picos que não pertencem à amostra, mas sim ao porta-amostra no qual a análise foi feita. Tais picos estão em 6,85°; 39,87°; 46,45° e 67,95° em 2θ e estão destacados com setas vermelhas no difratograma a temperatura ambiente na Figura 65(a). Nos difratogramas com variação de temperatura (Figura 65(b)), podemos notar a presença de todos os picos que definem a estrutura cristalina do composto nos difratogramas de 25°C até 85°C, somente com algumas pequenas variações em alguns picos. Acima dessa temperatura, podemos notar que a perda das moléculas de água de cristalização e de coordenação pela estrutura (como já discutido na seção 4.2.2.1) promove uma perda de cristalinidade da estrutura, tornando-a amorfa. Continuando a análise, podemos ver que com o aumento da temperatura o composto se termodecompõe. Este fato se comprova com o aparecimento de novos picos nos difratogramas feitos a temperaturas acima de 435°C que são referentes à formação cristalina do óxido de zinco. Como a estrutura se torna amorfa entre as temperaturas de 85°C e 435°C, não poderemos afirmar somente com estes difratogramas que a estrutura do polímero de coordenação se manterá estável a

250°C. Para isso, espectros Raman foram feitos para tentar verificar a possível estabilidade desta estrutura com a variação de temperatura.

Figura 65 – Difratomogramas do composto $Zn-H_3BTC$ com aquecimento *in situ*.



Legenda: a) Difrátograma a 25°C com destaque para os picos do porta-amostra.

b) Difrátogramas de 25°C a 600°C.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

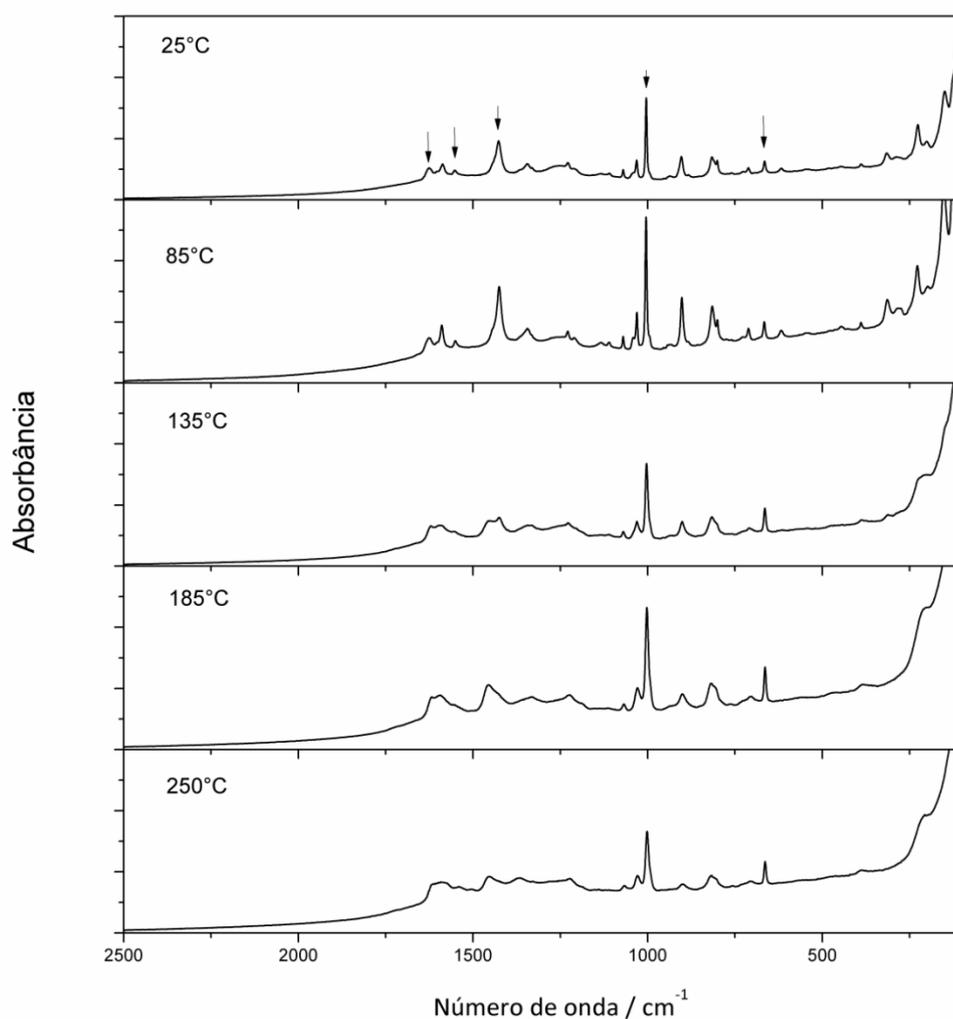
Na Figura 66 estão dispostos os espectros Raman com variação de temperatura de 25°C a 250°C. Neles podemos notar a variação dos picos destacados com setas como mais importantes. Tais picos correspondem ao $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ não coordenados em aproximadamente 1626 cm^{-1} , ao $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ coordenado em aproximadamente 1559 cm^{-1}

¹, ao ν_{CN} em 1425 cm^{-1} , ao ν_{py} em 1003 cm^{-1} e ao $\nu_{\text{Zn-O}}$ em aproximadamente 661 cm^{-1} . Adicionalmente, abaixo de 700 cm^{-1} existem várias pequenas bandas relacionadas aos modos de rede da estrutura e também a coordenação da INH ao Zinco aos quais também devemos ficar atentos. Com o aquecimento da amostra podemos notar um natural alargamento das bandas e a perda de intensidade das mesmas. Dessa forma e por conta deste processo, algumas bandas que existiam no espectro a temperatura ambiente passaram a não existir nos espectros a temperaturas mais altas. Sabendo disso, analisaremos somente as bandas que possuíam uma boa intensidade relativa no espectro inicial, como as já destacadas. De modo geral, as banda relacionadas aos $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e ν_{py} tiveram variações em suas intensidades, mas se mantiveram presentes no espectro e sem deslocamentos pronunciáveis. Sendo assim, podemos dizer que tais grupos funcionais nos ligantes não sofreram termo decomposição com o aumento da temperatura. Analisando agora a banda referente ao ν_{CN} , podemos notar que a mesma perdeu intensidade de forma considerável e passou a não estar mais presente no espectro a partir de 185°C . Sendo assim, podemos supor que possivelmente houve a termodecomposição do grupo hidrazida na INH, no qual tal ligação se encontra, e que tal termodecomposição pode afetar criticamente a estabilidade do polímero nestas temperaturas, ocasionando a quebra do mesmo, já que o grupo hidrazida faz parte da coordenação ao íon Zn^{2+} e é muito importante na formação do polímero de coordenação. Outro fator que reforça uma possível quebra na estrutura, é a ausência das bandas correlacionadas aos modos de rede e às possíveis bandas referentes a coordenação do íon Zn^{2+} nos espectros acima de 135°C . A única banda ainda presente nesta região é a relacionada ao $\nu_{\text{Zn-O}}$ que possivelmente indica a estabilidade da coordenação dos grupos carboxilato ou o início da formação do óxido de zinco.

Sabendo da possibilidade do polímero de coordenação se decompor a 250°C usaremos da mesma para interpretar o resultado da adsorção gasosa com mais rigor. Na Figura 67 temos o gráfico de adsorção gasosa interpretado pela teoria B.E.T. A isoterma obtida é do tipo II e descreve sistemas não porosos ou com poros relativamente grandes. Interpretando a fundo e de acordo com as determinações da IUPAC (SING, 1985) esse tipo de isoterma também está relacionado à adsorção monocamada-multicamada e assim característica da teoria da formação de multicamadas de adsorbato pelo B.E.T. Analisando o composto novamente, podemos sugerir que o empilhamento dos polímeros de coordenação pode formar uma organização estrutural próxima a lamelar.

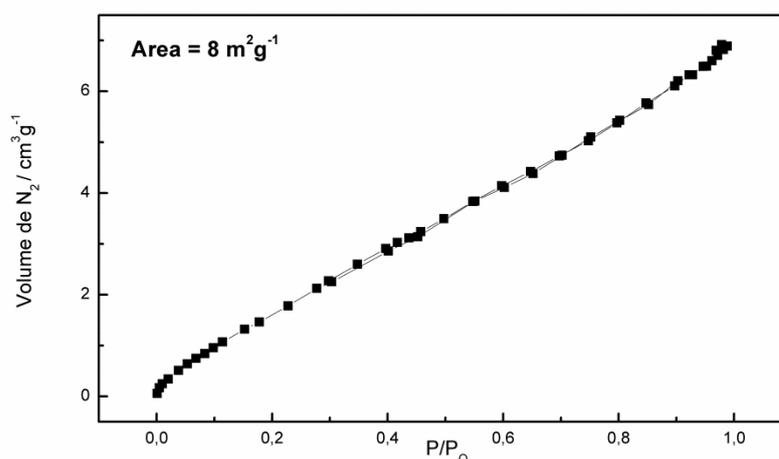
Dessa forma, podemos dizer que, mesmo com o possível rompimento da ligação C-N no grupo hidrazida da INH, o polímero de coordenação se manteve íntegro, já que a adsorção também não se mostrou característica do óxido de zinco ou de espécies parecidas. Outra interpretação interessante está relacionada à necessidade da estrutura do polímero de coordenação ser tridimensional e porosa para adsorver moléculas gasosas. Este resultado mostra que, estrutura de polímeros de coordenação lamelar ou próxima à lamelar podem adsorver moléculas de gás, mesmo que este composto tenha apresentado baixa área superficial, $8\text{m}^2\text{g}^{-1}$

Figura 66 – Espectros Raman do composto *Zn-H₃BTC* com variação de temperatura de 25°C a 250°C.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 67 – Análise de adsorção gasosa pela metodologia B.E.T.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

4.2.2.3 – Estudo teórico baseado em modelos computacionais.

A partir do conhecimento da estrutura cristalina do composto, foi possível começar o tratamento teórico da estrutura baseado em modelos computacionais, onde tal tratamento proporciona um bom conhecimento das propriedades eletrônicas da mesma.

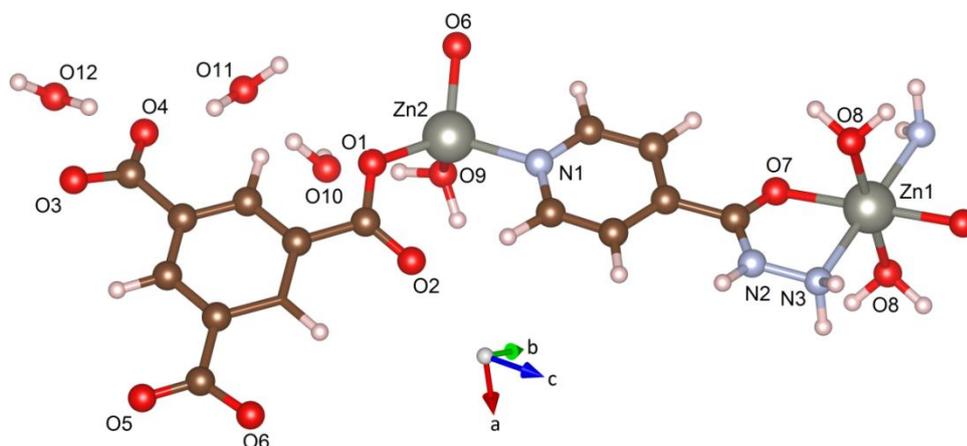
Para isso, as posições atômicas obtidas no refinamento foram usadas como um padrão inicial na modelagem. Nenhuma modificação na célula unitária foi necessária devido à mesma apresentar um número razoável de átomos para serem tratados computacionalmente.

Em seguida, a estrutura foi otimizada usando os dados descritos na seção 3.6.1. A primeira observação a ser feita está relacionada à distribuição eletrônica do íon Zn^{2+} apresentada como $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$. Dessa forma, podemos supor que a estrutura não tem magnetização determinada ($0 \mu B$), pois a mesma não possui elétrons desemparelhados em seus orbitais d . Adicionalmente, o interesse em se estudar teoricamente esta estrutura também está relacionado ao fato de obtermos parâmetros comparativos entre ela e a estrutura do *Co-H₂BDC*, que também foi estudada teoricamente por modelos computacionais, e apresenta comportamento magnético diferente.

Na Figura 68 temos a disposição da estrutura do composto otimizada e na Tabela 21 temos a comparação entre as distâncias e ângulos de ligação mais importantes no

crystal e na estrutura otimizada pelos cálculos computacionais. Podemos notar que houve pequenas variações na geometria, mas que as mesmas foram pequenas e aceitáveis qualificando positivamente o cálculo.

Figura 68 – Estrutura otimizada do composto *Zn-H₃BTC*.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

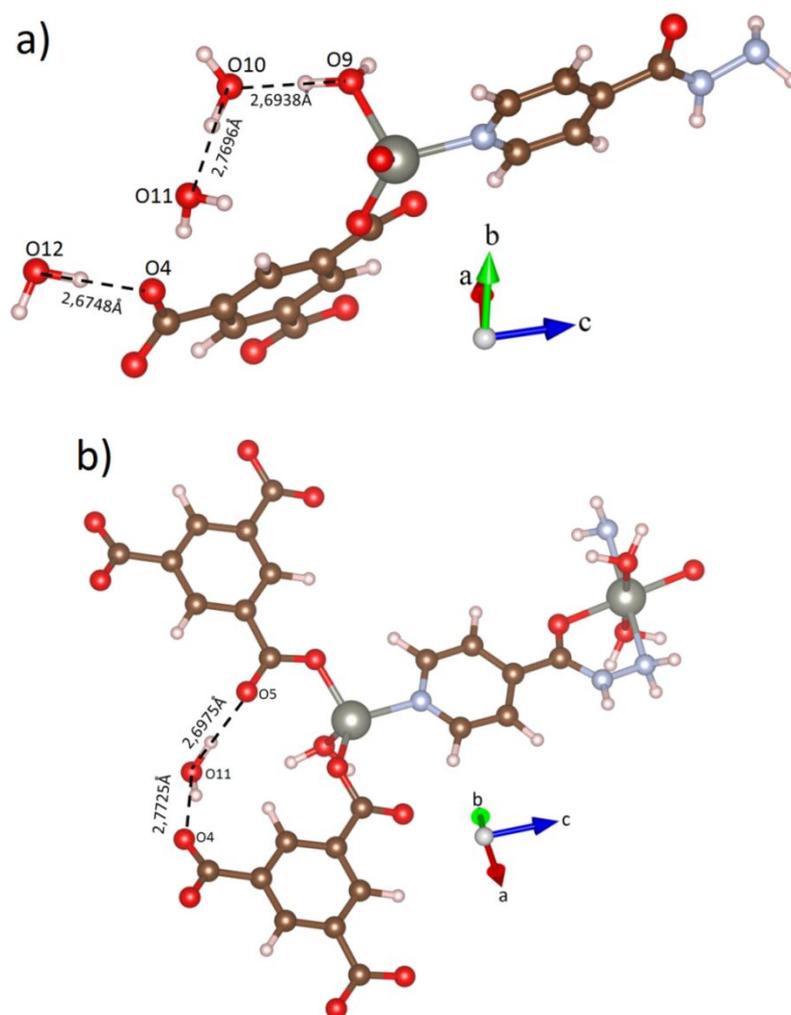
Tabela 21 – Distância de ligação e ângulos na estrutura experimental e teórica *Zn-H₃BTC*.

Distância de Ligação / Å			Ângulos / °		
Ligação	Experimental	Teórica	Ligação	Experimental	Teórica
Zn1-O7	2,081(3)	2,044	O7-Zn1-O7	180,00(0)	179,92
Zn1-O8	2,136(5)	2,238	O7-Zn1-N3	78,92(16)	78,57
Zn1-N3	2,126(4)	2,163	O7-Zn1-O8	87,92(17)	91,84
Zn2-O1	1,932(3)	1,926	O1-Zn2-O6	121,28(15)	117,71
Zn2-O9	2,061(4)	2,045	O1-Zn2-O9	102,75(16)	107,93
Zn2-N1	2,043(3)	2,027	O1-Zn2-N1	128,74(14)	121,65
Zn2-O6	1,935(3)	1,945	O1-C15-O2	124,00(4)	124,2
C15-O1	1,287(6)	1,295			
C15-O2	1,229(6)	1,252			
C14-O6	1,274(6)	1,291			
C14-O5	1,234(6)	1,255			
C7-O3	1,283(7)	1,287			
C7-O4	1,239(6)	1,271			

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A partir da estrutura otimizada pôde-se analisar as possíveis ligações de hidrogênio existentes entre as moléculas de água de cristalização na estrutura, complementando o entendimento da estrutura onde as mesmas se apresentaram desordenadas. Dessa forma, podemos notar a formação de mais cinco ligações de hidrogênio de caráter médio entre os átomos O9-H...O10, O10-H...O11, O12-H...O4, O11-H...O4 e O11-H...O5 com distância entre doador-receptor de, respectivamente, 2,6938 Å, 2,7696 Å, 2,6748 Å, 2,7725 Å e 2,6975 Å. Na Figura 69 podemos ver tais ligações de hidrogênio e sua disposição no arranjo cristalino.

Figura 69 – Ligações de hidrogênio envolvendo as moléculas de água de cristalização.



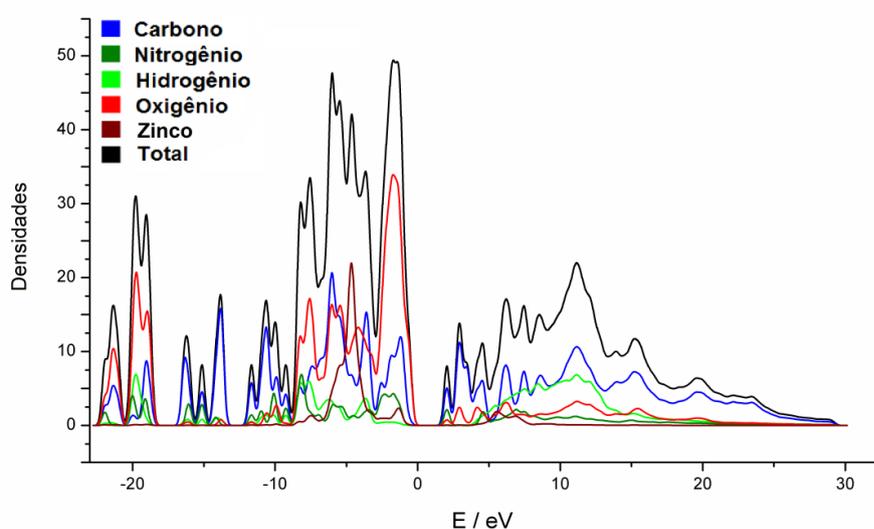
Legenda: a) Ligações de hidrogênio entre O9-H...O10, O10-H...O11 e O12-H...O4.

b) Ligações de hidrogênio entre O11-H...O4 e O11-H...O5.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

O primeiro pós-processamento a ser analisado feito para o composto foi a Densidade de Estados (DOS). O resultado de tal análise está disposto na Figura 70 onde o nível de Fermi foi deslocado para 0 eV. É interessante notar a existência de um *gap* de energia entre a banda de valência, que nesse composto é limitada pelo nível de Fermi, e a banda de condução com uma diferença de energia de 1,41 eV. Sabendo que a metodologia empregada pelo DFT pode subestimar este valor de energia em até 40% (PAYNE, 1992) então, pode-se inferir que esse *gap* apresenta uma diferença de energia de cerca de 1,97 eV podendo então ser considerado como um composto semiconductor (YANG, 2013). Continuando a análise do DOS, podemos notar que os átomos de oxigênio no composto ocupam majoritariamente o maior nível de energia na banda de valência. Dessa forma, tais átomos, além de serem os mais energéticos, também são os mais reativos. Isso ocorre principalmente pelo fato de o ligante H₃BTC na estrutura do polímero de coordenação apresentar um grupo carboxílico, desprotonado e não coordenado, possibilitando uma pós-síntese e a modificação do polímero de coordenação a partir da reação de novos ligantes e metais com o grupo citado. Outra importante propriedade que pode ser vista no DOS é relativa aos níveis virtuais ocupados na banda de condução. Pode-se notar que os átomos de carbono são os principais participantes na transição de elétrons entre a banda de valência e os orbitais virtuais na banda de condução. Esta transição pode estar diretamente relacionada aos elétrons π dos anéis aromáticos e piridínico nas transições π - π^* .

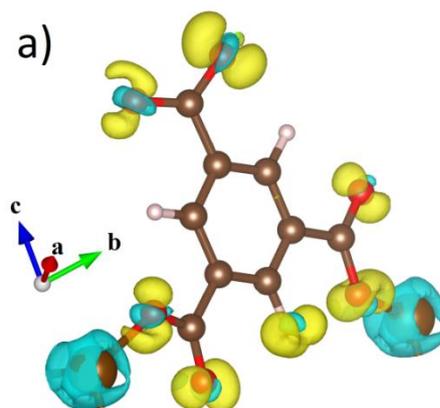
Figura 70 – Densidade de Estados total e projetadas para o composto Zn-H₃BTC.

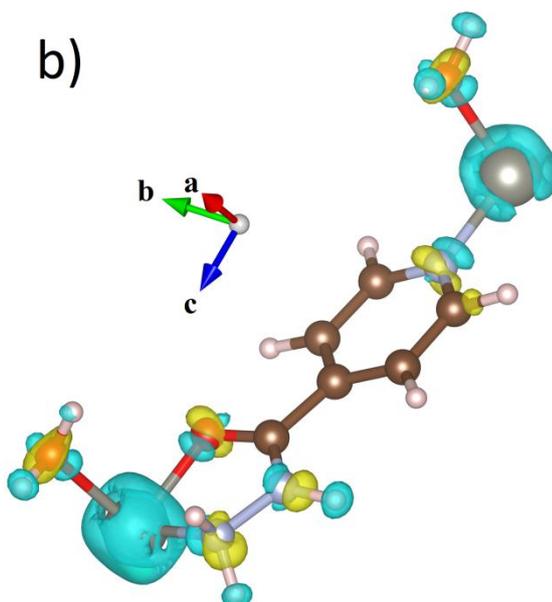


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Para completar o entendimento da estrutura do composto, um pós-processamento da Diferença de Densidade de Carga Eletrônica foi feito. Na Figura 71 temos disposto o resultado onde os ligantes H_3BTC e INH são mostrados separadamente. Nesta análise existem dois tipos de superfície; uma amarela como região positiva, representando para onde a densidade eletrônica se deslocou depois da formação do sólido, e uma superfície azul como região negativa, representando de onde a densidade eletrônica saiu depois da formação do sólido. As superfícies foram geradas pela diferença entre a densidade de carga do $Zn-H_3BTC$ e as densidades de carga do H_3BTC , INH e o íon Zn^{2+} otimizadas na célula unitária do composto individualmente. A partir de tal análise, podemos ver uma propriedade interessante relacionada ao íon de zinco. Como já citado anteriormente, o íon Zn^{2+} apresenta em seus orbitais $3d$ 10 elétrons emparelhados. Dessa forma o íon apresenta elétrons suficientes para serem divididos na formação de uma ligação de coordenação. Sendo assim para que a formação dessas ligações seja estável a doação de elétrons pelo íon zinco será muito maior do que o recebimento de elétrons pelo mesmo por ligantes da vizinhança. Podemos notar também que os átomos coordenantes na INH doaram, em menor escala que o íon zinco, os elétrons pertencentes a eles em seus orbitais moleculares direcionados à coordenação para o íon zinco e também receberam elétrons do mesmo por uma possível retrodoação a qual podemos ver claramente pela região amarela formada perpendicularmente aos átomos envolvidos na coordenação. Adicionalmente, os grupos carboxilato do ligante H_3BTC receberam muitos elétrons provenientes provavelmente do íon zinco. Esses dados vão de encontro a reatividade sugerida pelo DOS, pois podemos ver que os átomos de oxigênio receberam mais elétrons e se tornaram os mais energéticos e reativos.

Figura 71 – Diferença de Densidade de Carga Eletrônica.





Legendas: a) Densidade de Carga envolvendo o íon Zn^{2+} e o ligante H_3BTC .

b) Densidade de Carga envolvendo o íon Zn^{2+} e o ligante INH.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Fazendo uma comparação direta entre as propriedades eletrônicas encontradas pelos cálculos teóricos computacionais dos compostos $Co-H_2BDC$ com o $Zn-H_3BTC$, podemos notar que, o fato das duas estruturas apresentarem ligantes diferentes e íons da primeira série de transição diferentes, proporcionaram propriedades diferentes para as estruturas. A mais importante diferença eletrônica entre as duas estruturas está relacionada aos íons da primeira série de transição que as compõe. Pode se notar que na estrutura do $Co-H_2BDC$ o íon Co^{2+} doa e recebe elétrons de maneira proporcional enquanto na estrutura do $Zn-H_3BTC$ o íon Zn^{2+} doa muito mais elétrons do que recebe. Esta propriedade está diretamente relacionada à organização e quantidade dos elétrons d nas camadas mais energética dos íons.

4.3 – COMPOSTOS COM OS LIGANTES H₄BTC, INH E OS ÍONS Co²⁺ OU Zn²⁺.

4.3.1 – Composto Co-H₄BTC (Co₂C₂₂H₁₆N₆O₁₀).

4.3.1.1 – Análise elementar (CHN) e espectros vibracionais.

A partir do monocristal obtido como descrito na seção 3.4.1 algumas caracterizações foram feitas no composto obtido. Inicialmente foi feita uma análise elementar (CHN) cujos dados estão dispostos na Tabela 22.

Tabela 22 – Análise elementar (CHN) do composto Co-H₄BTC.

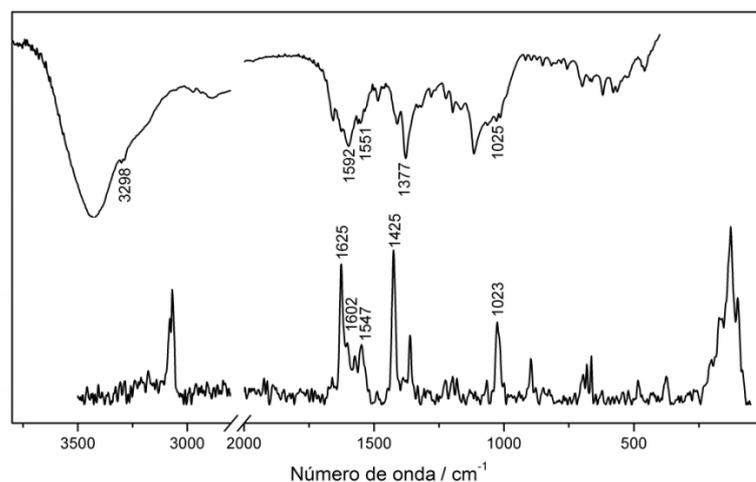
Co ₂ C ₂₂ H ₁₆ N ₆ O ₁₀			
	Carbono / %	Hidrogênio / %	Nitrogênio / %
Medida	39,74	2,78	12,16
Calculado	41,14	2,51	13,09
Erro	3,4	10,75	7,01

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A partir de tais resultados foi possível propor a composição química do cristal, sendo a que apresentou menor desvio relativo foi Co₂C₂₂H₁₆N₆O₁₀, que contém dois mols de INH, um mol de H₄BTC e dois mols íon Co²⁺ por mol do composto. Os desvios calculados para tal suposição também estão dispostos na Tabela 22.

Buscando verificar a presença de ambos os ligantes, INH e H₄BTC, na estrutura e entender sua possível coordenação, uma análise espectroscópica por infravermelho e Raman foi feita no composto. Na Figura 72 temos os espectros de infravermelho (parte superior) e Raman (parte inferior) para o composto. Analisando os possíveis modos relacionados ao H₄BTC podemos citar inicialmente os $\nu_{ass}(COO^-)$ em 1592cm⁻¹ no infravermelho e em 1602cm⁻¹ no Raman e os $\nu_s(COO^-)$ em 1377cm⁻¹ no infravermelho e em 1425cm⁻¹ no Raman. Podemos também citar alguns modos relacionados à presença da INH na estrutura do composto tais como ν_{NH} em 3298cm⁻¹ no infravermelho, NH_2 *scissoring* em 1638cm⁻¹ no infravermelho e em 1625cm⁻¹ no Raman, os $\nu_{CC/CN}$ em 1551cm⁻¹ no infravermelho e em 1547 no Raman e o ν_{py} em 1059cm⁻¹ no infravermelho e em 1023cm⁻¹ no Raman (AKALIN, AKYUZ, 2007; FREITAS, 2011; WEI, 2015; ZHAO, 2015). Tais modos e outros complementares, estão dispostos na Tabela A3 no Anexo 1 juntamente com as tentativas de atribuição.

Figura 72 – Espectros da região do infravermelho e por espalhamento Raman do composto *Co-H₄BTC*.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

4.3.1.2 – Análise dos dados de Difração de Raios X por Monocristal.

A partir da difração de raios X por monocristais foi possível conhecer a composição do produto formado. Os dados cristalográficos seguem na Tabela 23.

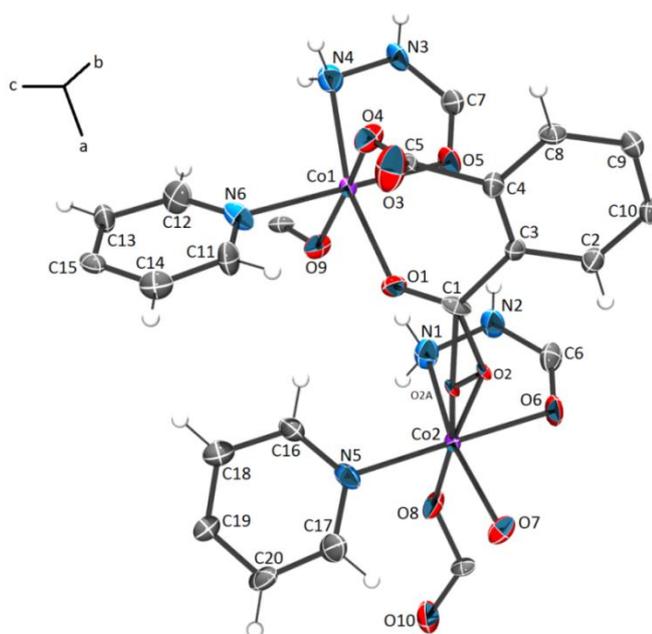
Tabela 23 – Dados cristalográficos do composto *Co-H₄BTC*.

Formula	$\text{Co}_2\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_{10}$
Peso molecular (g mol^{-1})	642,27
Sistema Cristalino	Ortorrômbico
Grupo Espacial	$\text{Pn}2_1\text{a}$
a (Å)	17,1936(9)
b (Å)	14,3600(7)
c (Å)	9,1136(5)
$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	90,0
V (Å) ³	2250,1(2)
Z	4
D _{calc} (g cm^{-3})	1,896
Dimensões do cristal	0,274 x 0,111 x 0,091
T _{max} /T _{min}	1,00 / 0,99
μ (Mo K α) (cm^{-1})	1,551
Reflexões medidas/únicas	22257/15395
Reflexões Observadas [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	5395
Nº. de parâmetros refinados	366
R [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	0,0544
wR [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	0,1564
S	1,001
R _{int}	0,0535
RMS (e Å^{-3})	0,109

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

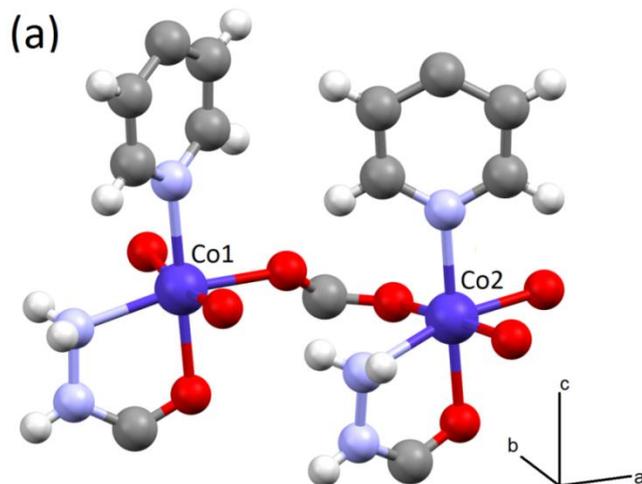
Na Figura 73 temos a unidade assimétrica do composto. Nota-se que o mesmo é constituído por dois íons Co^{2+} , duas moléculas de INH e uma de H_4BTC . Procurando entender a geometria dos sítios metálicos, podemos ver na Figura 74(a), que ambos possuem uma geometria octaédrica pouco distorcida. Para entender melhor isso, podemos analisar o poliedro formado entre os átomos envolvidos na coordenação ao íon Co^{2+} a partir da Figura 74(b); nela é notável a formação dos octaedros distorcidos e também que esses são diferentes entre si, devido à diferença entre os átomos envolvidos e na conformação dos grupos funcionais dos ligantes coordenados a cada Co^{2+} .

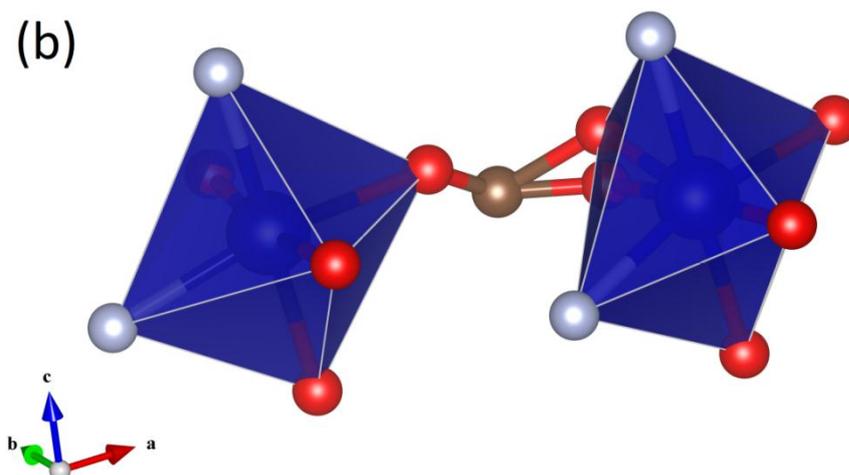
Figura 73 – Unidade assimétrica do composto *Co-H₄BTC*.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 74 – Geometria dos íons Co^{2+} .





Legenda: (a) Visão sobre os sítios de coordenação.

(b) Poliedros.

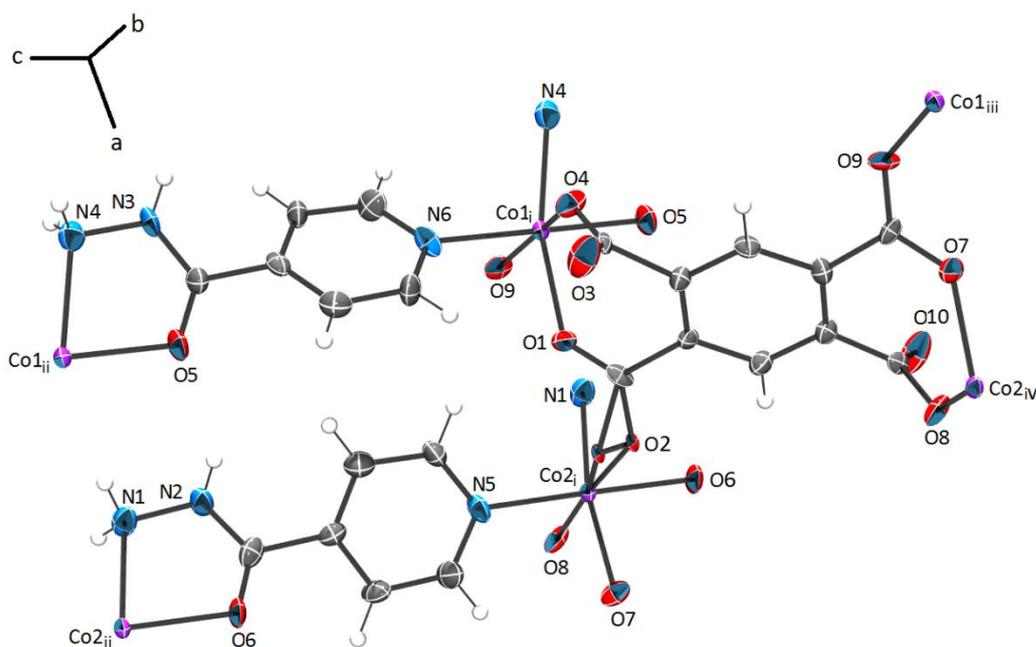
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Analisando agora a extensão desse composto (Figura 75), pôde-se notar a formação do mesmo como um polímero de coordenação (será mais bem detalhado posteriormente). Nele, ambos ligantes H_4BTC e INH se coordenaram ao íon metálico Co^{2+} , com modos de coordenação distintos. O ligante INH se coordenou em ponte entre dois sítios metálicos, e de duas formas: uma monodentada através do átomo de nitrogênio do anel piridínico e outra forma bidentada como um quelato pelo grupo hidrazida. Da mesma forma como o INH , o ligante H_4BTC também se coordenou em ponte entre os íons Co^{2+} através dos átomos de oxigênio dos carboxilatos. Entretanto, como o H_4BTC possui quatro possíveis sítios de coordenação, suas interações com os íons Co^{2+} proporcionaram variadas ligações em ponte diferentes entre os mesmos. Na Figura 75, podemos notar que tais ligações em ponte, envolvendo o ligante H_4BTC , são entre os íons: $Co1_i - Co2_i$, $Co1_i - Co2_{iv}$, $Co1_i - Co1_{iii}$, $Co1_{iii} - Co2_i$, $Co1_{iii} - Co2_{iv}$ e $Co2_i - Co2_{iv}$. Outro fato importante a se notar na química de coordenação envolvendo o H_4BTC é que seus grupos carboxilato possuem ligações de coordenação diferentes entre si: dois grupos se coordenaram de modo monodentado onde somente um dos átomos de oxigênio está coordenado ao íon Co^{2+} e outros dois grupos os quais se coordenaram de modo bis-monodentado e em ponte.

Voltando a análise da estrutura da INH , podemos notar uma diferença de padrão em sua conformação dentro do composto com a já reportada na literatura (BHAT, 1974; FREITAS, 2011). Essa diferença está diretamente relacionada ao ângulo entre os grupos

piridínico e hidrazida, quando a mesma está coordenada em ponte. Esse mesmo ângulo varia de acordo com a distância entre os sítios metálicos, aumentando a medida que a distância entre esses sítios metálicos diminui, o que não acontece nesse composto. Nesse caso, ambas as moléculas de INH coordenadas, apresentam a mesma distância, 9,114 Å, entre os sítios metálicos, mas ângulos diferentes entre os mesmo grupos já citados, sendo eles 36,81° e 39,25°. Entretanto, se compararmos este mesmo fator entre moléculas de INH em compostos diferentes, veremos que com tal distância entre os sítios metálicos, tais valores de ângulos estariam condizentes com o esperado. Esta variação na conformação da INH está relacionada às ligações de hidrogênio (Tabela 24) entre o grupo hidrazida da INH com os grupos carboxilato do H₄BTC, tais ligações de hidrogênio serão mais bem discutidas a frente.

Figura 75 – Estrutura cristalina do composto *Co-H₄BTC* formando um polímero de coordenação.

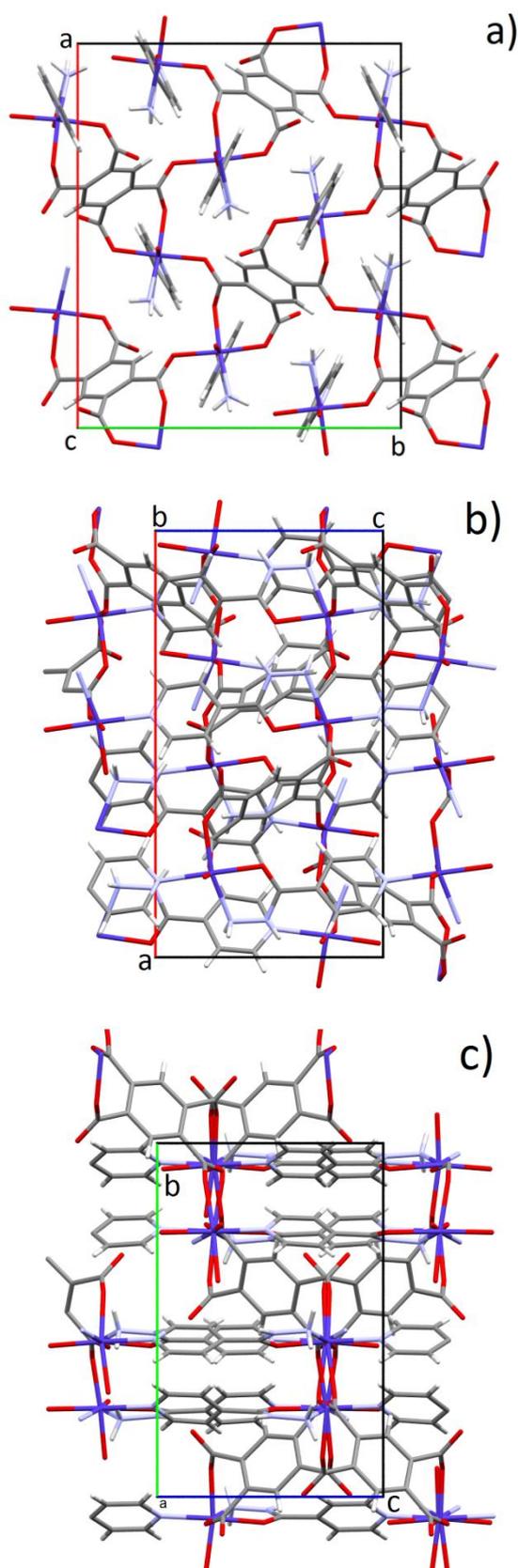


Legenda: Código de simetria (i – x, y, z ; ii – x, y, 1+z ; iii – 1/2-x, 1/2+y, -1/2+z ; iv – 1-x, 1/2+y, 1-z).

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Para melhor compreender a formação do polímero de coordenação é de vital importância entender a dimensionalidade do mesmo. Na Figura 76, podemos observar que as ligações de coordenação estendem a estrutura em relação aos planos *ab*, *ac* e *bc*. Dessa forma podemos classificar a estrutura como um polímero de coordenação 3D.

Figura 76 – Extensão do polímero de coordenação.

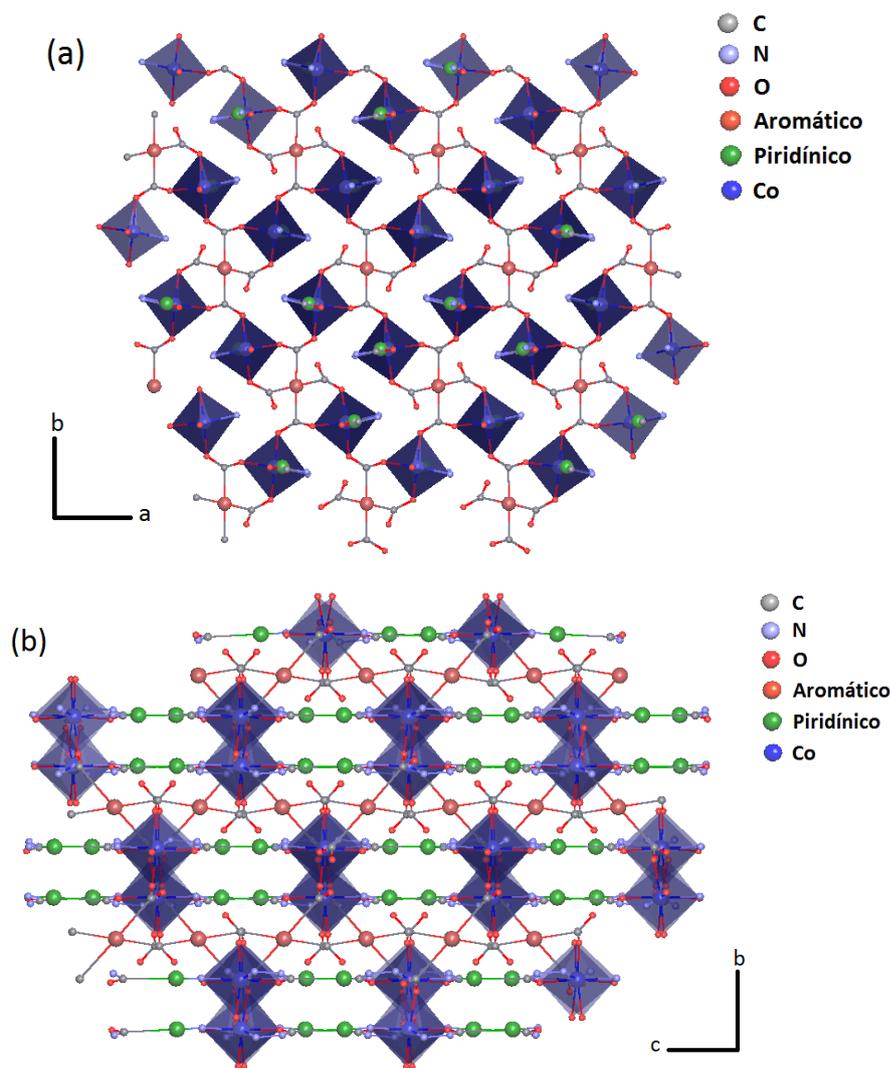


Legenda: (a) Plano ab . (b) Plano ac . (c) Plano bc .

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Recorrendo ao programa TOPOS (BLATOV, 2000), podemos simplificar a estrutura e obter um melhor entendimento da mesma. Inicialmente, procurando entender como os octaedros formados pela coordenação ao íon Co^{2+} se propagam na estrutura, simplificou-se os anéis aromáticos e piridínicos do H_4BTC e da INH respectivamente, transformando-os em um único ponto. Na Figura 77 podemos ver essa simplificação, onde o H_4BTC conecta os octaedros formados pela coordenação e os propaga em relação ao plano ab (Figura 77(a)). Observando em relação ao plano bc (Figura 77(b)), podemos notar que o H_4BTC também participa da propagação da estrutura nesse plano, mas de forma alternada com a INH. Não foi possível notar algum padrão de expansão em relação ao plano ac .

Figura 77 – Simplificação dos anéis aromáticos e piridínico e expansão da estrutura nos plano.



Legenda: (a) Plano ab .

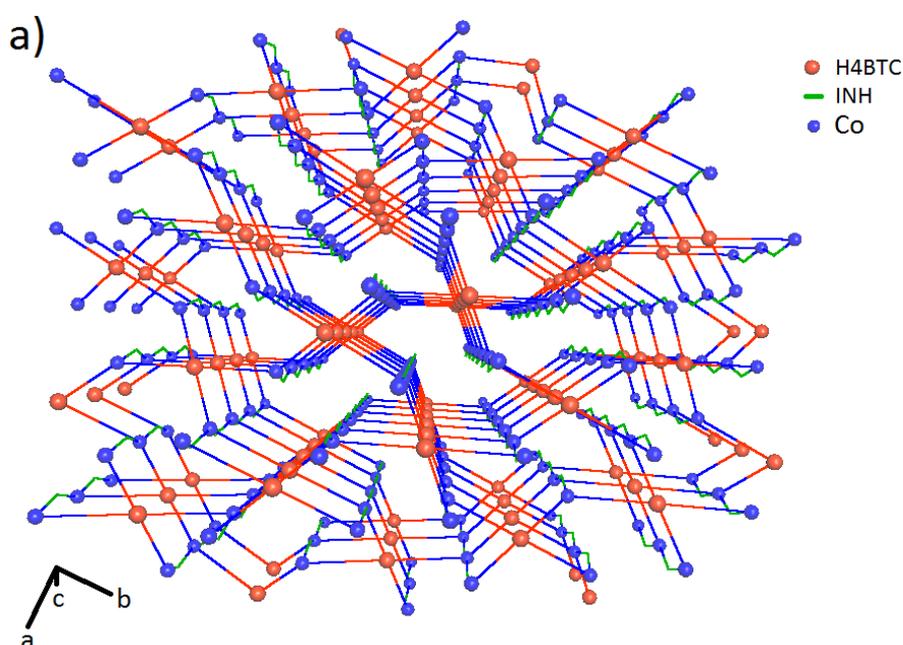
(b) Plano bc .

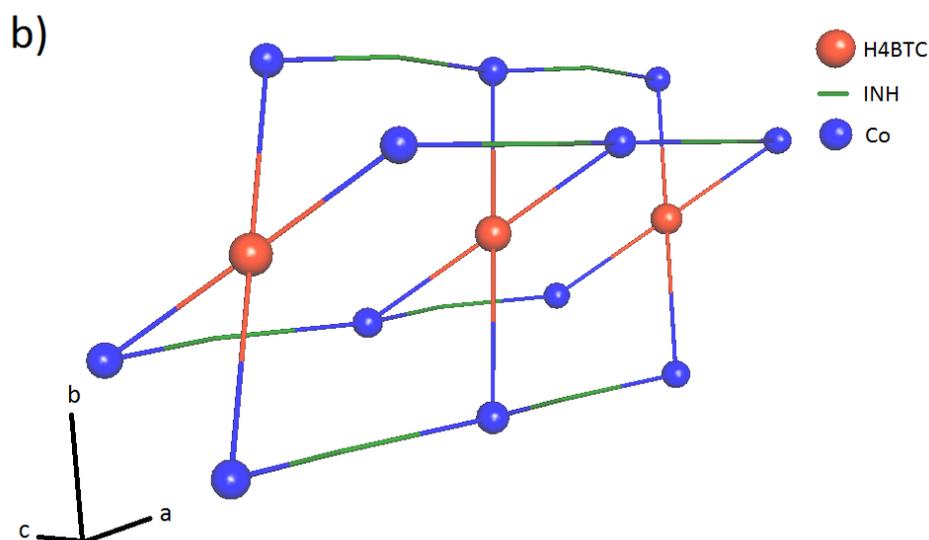
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Com o objetivo de analisar a topologia desse composto e entender melhor a formação do mesmo e dos caminhos fechados que o compõe, simplificou-se a estrutura ainda mais. Para isso, transformou-se, ainda usando o programa TOPOS (BLATOV, 2000), todos os ligantes e os íons Co^{2+} em pontos. Dessa forma, notou-se que a INH, em praticamente todos os ciclos formados, seriam as arestas e o H_4BTC e os íons Co^{2+} os vértices. Dessa forma, como a estrutura é composta por dois íons Co^{2+} e um ligante H_4BTC , a rede seria trinodal. Na Figura 78 podemos notar a formação dos caminhos fechados na estrutura, onde na mesma os nós são destacados como bolas e os conectores (INH) como traços. Calculando a topologia, obteve-se como resultado uma rede trinodal (como já esperado) com cada nó treze conectado. Para os dois nós que representam os íons Co^{2+} , obtiveram-se os mesmos resultados, sendo seu símbolo de ponto $\{6^4.8.9\}$ e seu símbolo de vértice $[6_3.6_3.6_3.6_3.8_6.9_6]$. Já para o nó que representa o H_4BTC , obteve-se como símbolo de ponto $\{6^6\}$ e símbolo de vértice $[6_2.6_2.6_2.6_2.6_2.6_2]$, tal resultado para esse nó pode ser mais bem entendido na Figura 78(b). Sabendo disso, temos que o símbolo de ponto para essa rede é $\{6^4.8.9\}_2\{6^6\}$.

Observando tal estrutura a partir de sua simplificação, é normal se cometer o equívoco de insinuar que tal estrutura apresenta vazios em potencial para aplicação em adsorção de gases, catálise, etc., pois observado a simplificação da estrutura na Figura 78 tem-se a impressão da formação de canais ou poros em relação ao eixo c . Na verdade, tais potenciais vazios na estrutura estão bloqueados por átomos dos próprios ligantes, caracterizando-a como uma estrutura não-porosa.

Figura 78 – Simplificação da estrutura do composto.





Legenda: (a) visão dos ciclos formados em relação ao plano ab

(b) Foco nos ciclos formados tendo o H4BTC como nó principal.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Sabe-se que em compostos como este, o grande responsável pela formação e estabilização da estrutura são as ligações de coordenação. Por outro lado, mesmo não sendo tão efetivo nesse composto, é muito importante conhecermos as ligações de hidrogênio que o compõe. Na Tabela 24 temos todas as ligações de hidrogênio no composto $Co-H_4BTC$, as quais podemos classificar como ligações de hidrogênio de caráter fraco.

Tabela 24 – Ligações de hidrogênio no composto $Co-H_4BTC$.

Doador(D)	Receptor(A)	Distância / Å			Ângulos / °
		D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1A	O1	0,8800	2,5700	3,130(6)	123,00
N1-H1A	O9	0,8800	2,0800	2,909(5)	157,00
N2-H2	O3	0,8600	2,0000	2,836(4)	163,00
N3-H3	O10	0,8600	1,9800	2,837(4)	172,00
N4-H4B	O7	0,8800	2,2500	2,922(5)	133,00
N4-H4B	O2	0,8800	2,2400	2,956(4)	139,00
C16-H16	O1	0,9300	2,4300	3,198(5)	140,00
C17-H17	O7	0,9300	2,5300	3,036(5)	115,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

É interessante ressaltar que entre essas ligações, existem varias relacionadas aos grupos NH e NH₂ da hidrazida de cada INH com os átomos de oxigênio coordenados e não coordenados em cada carboxilato de cada H₄BTC, que promovem uma mudança não esperada na conformação da INH. Isso mostra que a presença de ligantes diferentes em um ambiente cristalino que apresenta INH coordenada a dois íons pode alterar sua conformação esperada e talvez suas propriedades.

4.3.2 – Composto *Zn-H₄BTC* (ZnC₁₁H₁₀N₃O₆).

4.3.2.1 – Análise elementar (CHN) e Espectros vibracionais.

A partir do monocristal obtido como descrito na seção 3.4.2 algumas caracterizações foram feitas no composto obtido. Inicialmente, foi feita uma análise elementar (CHN) cujos dados estão dispostos na Tabela 25.

Tabela 25 – Análise elementar (CHN) do composto *Zn-H₄BTC*.

ZnC₁₁H₁₀N₃O₆			
	Carbono / %	Hidrogênio / %	Nitrogênio / %
Medida 1	38,27	2,85	11,78
Medida 2	38,46	3,21	11,79
Calculado	38,23	2,92	12,16
Desvio Relativo Médio	0,34	3,76	3,16

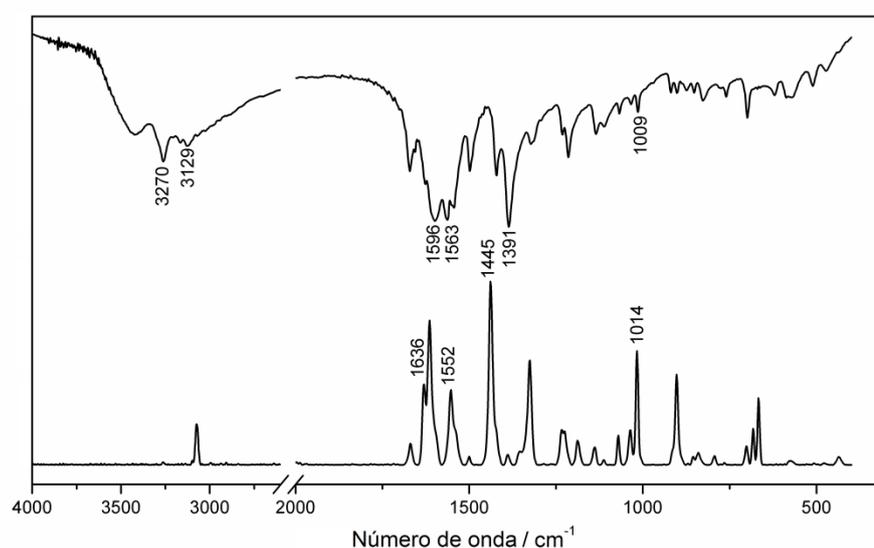
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

A partir de tais resultados foi possível propor a composição química do cristal, sendo a que apresentou menor desvio relativo foi ZnC₁₁H₁₀N₃O₆ que contém um mol de INH, meio mol de H₄BTC e um mol do íon Zn²⁺ por mol do composto. Os desvios calculados para tal suposição também estão dispostos na Tabela 25.

Buscando verificar a presença de ambos os ligantes, INH e H₄BTC, na estrutura e entender sua possível coordenação, uma análise espectroscópica por infravermelho e Raman foi feita no composto. Na Figura 79 temos os espectros de infravermelho (parte superior) e Raman (parte inferior) para o composto. Analisando os possíveis modos relacionados ao H₄BTC podemos citar inicialmente o $\nu_{as}(COO^-)$ em 1596cm⁻¹ no infravermelho e os $\nu_s(COO^-)$ em 1391cm⁻¹ no infravermelho e em 1445cm⁻¹ no Raman. Podemos também citar alguns modos relacionados à presença da INH na estrutura do composto tais como ν_{NH} em 3270cm⁻¹ e ν_{NH_2} em 3129cm⁻¹ no

infravermelho, NH_2 *scissoring* em 1631cm^{-1} no infravermelho e em 1636cm^{-1} no Raman, os $\nu_{CC/CN}$ em 1563cm^{-1} no infravermelho e em 1552 no Raman e o ν_{py} em 1009cm^{-1} no infravermelho e em 1014cm^{-1} no Raman (AKALIN, AKYUZ, 2007; FREITAS, 2011; WEI, 2015; ZHAO, 2015). Tais modos e outros complementares, estão dispostos na Tabela A3 no Anexo 1 juntamente com as tentativas de atribuição.

Figura 79 – Espectros da região do infravermelho e por espalhamento Raman do composto $Zn-H_4BTC$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

4.3.2.2 – Análise dos dados de Difração de Raios X por Monocristal.

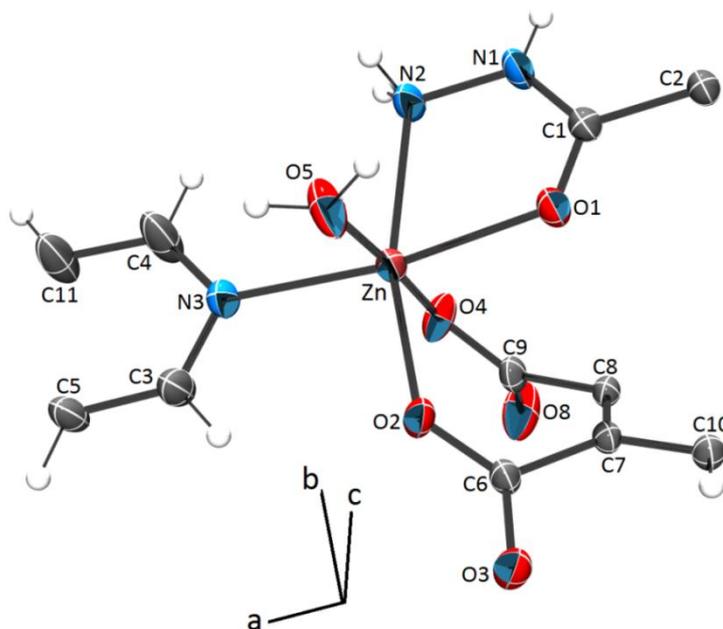
A partir da difração de raios X por monocristais foi possível conhecer a composição do produto formado. Os Dados cristalográficos seguem na Tabela 26.

Na Figura 80 temos a unidade assimétrica do $Zn-H_4BTC$. Nela podemos notar que para cada íon Zn^{2+} teremos um mol de INH e meio mol de H_4BTC , correspondendo assim à neutralidade do composto. Podemos notar também que o íon metálico apresenta geometria octaédrica distorcida. Na Figura 81 temos a estrutura expandida do composto a partir de seu íon Zn^{2+} , assim podemos confirmar a composição do mesmo e notar detalhes interessantes em relação à química de coordenação envolvendo os ligantes.

Tabela 26 – Dados Cristalográficos do composto *Zn-H₄BTC*.

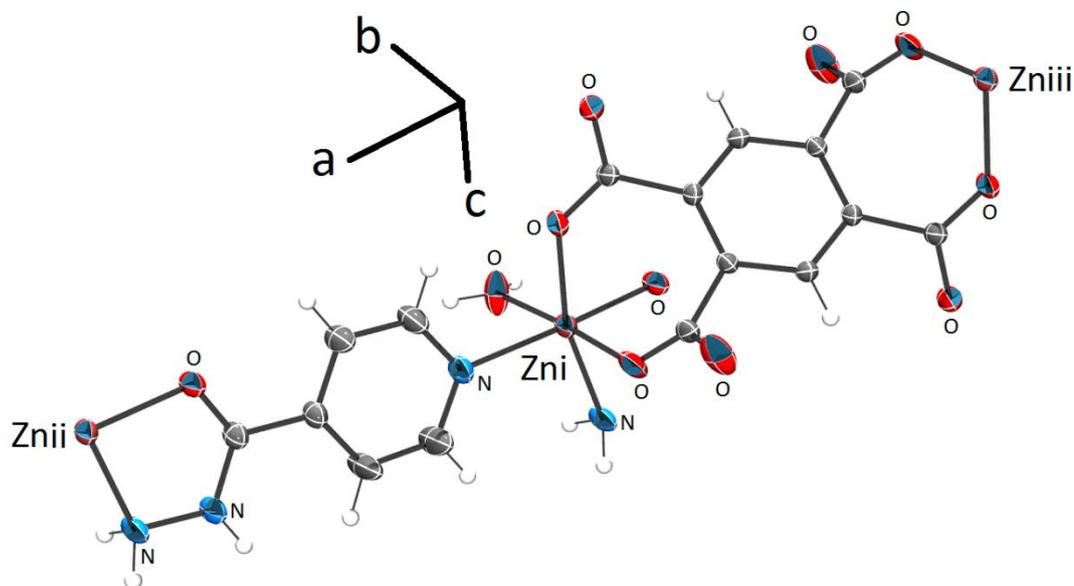
Fórmula	ZnC ₁₁ H ₁₀ N ₃ O ₆
Peso molecular (g mol ⁻¹)	345,59
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c
a (Å)	9,2502(6)
b (Å)	15,0004(6)
c (Å)	9,2947(4)
α = γ (°)	90,0
β (°)	108,459(6)
V (Å) ³	1223,35(11)
Z	4
D _{calc} (g cm ⁻³)	1,876
Dimensões do cristal	0.492 x 0.319x 0.072
T _{max} /T _{min}	1,00 / 0,54
μ(Mo Kα) (cm ⁻¹)	2,042
Reflexões medidas/únicas	8675 / 3021
Reflexões Observadas[F _o ² >2σ(F _o ²)]	2569
N ^o . de parâmetros refinados	194
R [F _o >2σ(F _o)]	0,0326
wR [F _o ² >2σ(F _o) ²]	0,0835
S	1,053
R _{int}	0,0287
RMS (e Å ⁻³)	0,076

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 80 – Unidade Assimétrica do composto *Zn-H₄BTC*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 81 – Estrutura cristalina do composto *Zn-H₄BTC* formando um polímero de coordenação.



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

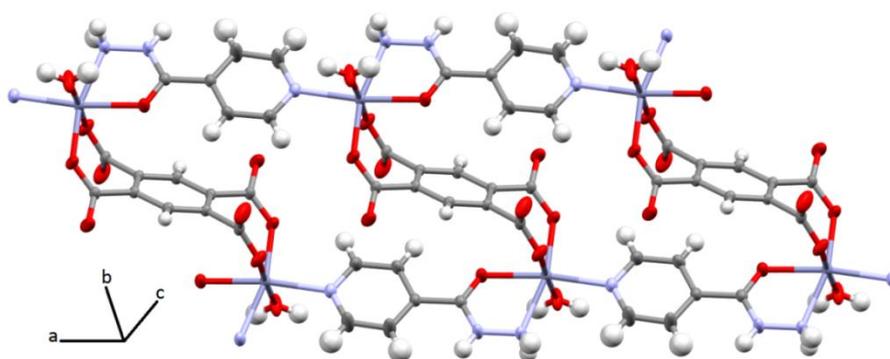
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Nesse composto a INH se coordenou ao sítio metálico de duas maneiras; uma através do átomo de nitrogênio do anel piridínico e outra de forma bidentada como quelato através do grupo hidrazida. Relacionando a conformação entre o grupo hidrazida e piridínico, pode-se notar que com uma distância entre sítios metálicos de 9,250 Å o ângulo entre os grupos relacionados é praticamente zero. Analisando agora a coordenação do H₄BTC ao sítio metálico, podemos notar que ele se coordenou ao sítio metálico por todos seus grupos carboxilato, de modo monodentado. Assim, ambos ligantes se coordenaram em ponte entre os íons Zn²⁺.

Analisando a extensão das ligações de coordenação, podemos notar que tal estrutura também se formou como um polímero de coordenação. Na Figura 82 observa-se a sua formação, na qual as ligações de coordenação expandem a estrutura somente na direção ao eixo *a* caracterizando-o como polímero de coordenação 1D. Para entender melhor o empacotamento cristalino, podemos observar o empacotamento de tal polímero em relação ao plano *bc* (Figura 83). Dessa forma, nota-se que os polímeros de coordenação se organizam na estrutura onde, o centro de cada H₄BTC, em cada polímero contido na célula unitária, ocupa as direções [x, ½, 0], [x, 0, ½], [x, ½, 1] e [x,

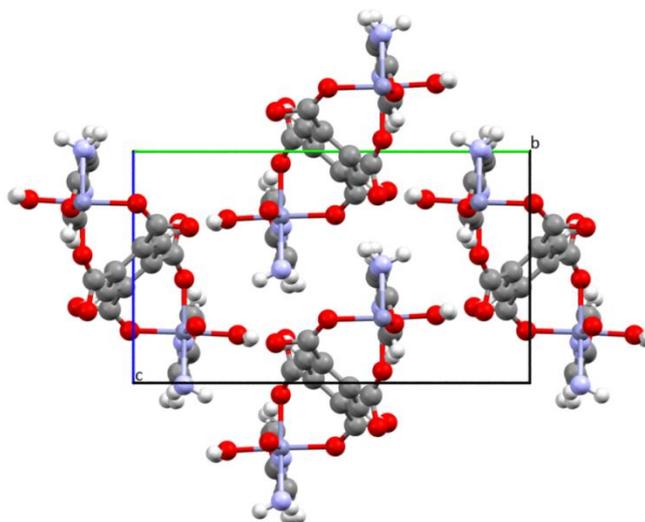
1, $\frac{1}{2}$]; de forma que as ligações de hidrogênio entre os grupos funcionais os estabilizam. Tais ligações hidrogênio estão destacadas na Figura 84(a) e especificadas na Tabela 27, as quais apresentam caráter médio a fraco. Pode-se notar também que há um padrão de repetição dessas ligações de hidrogênio na célula unitária onde cada grupo dessas interações forma uma unidade. As ligações de hidrogênio envolvidas nessas unidades de repetição são: N1-H1...O3, N2-H20B...O4, N2-H20A...O5, O5-H50A...O3, O5-H50B...O8; com distância entre doador e receptor de respectivamente 2,879(2) Å, 2,927(3) Å, 3,020(3) Å, 2,666(3) Å e 2,618(3) Å (Figura 84(b)). Pela extensão dessas ligações no arranjo cristalino podemos definir também um conjunto gráfico (ETTER, 1990) padrão como $C_2^2(21)C_2^2(21)C_2^2(31)C_2^2(33)R_2^2(30)R_2^2(20)$.

Figura 82 – Extensão do polímero de coordenação em direção ao eixo *a*.



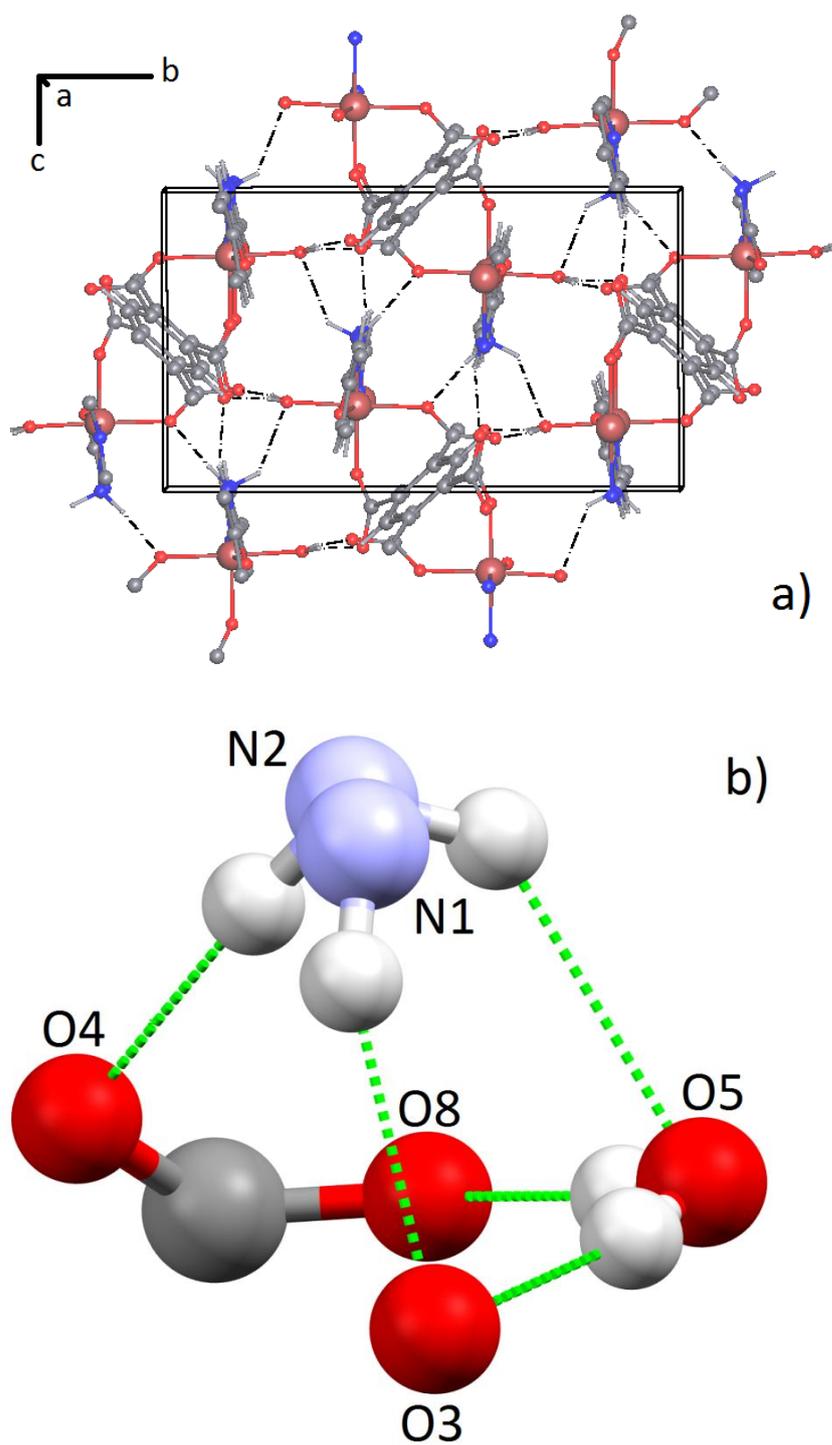
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 83 – Arranjo cristalino em relação ao plano *bc*.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Figura 84 – Ligações de hidrogênio que estabilizam o arranjo cristalino



Legenda: (a) visão no plano bc

(b) Ligações de hidrogênios como unidade de repetição.

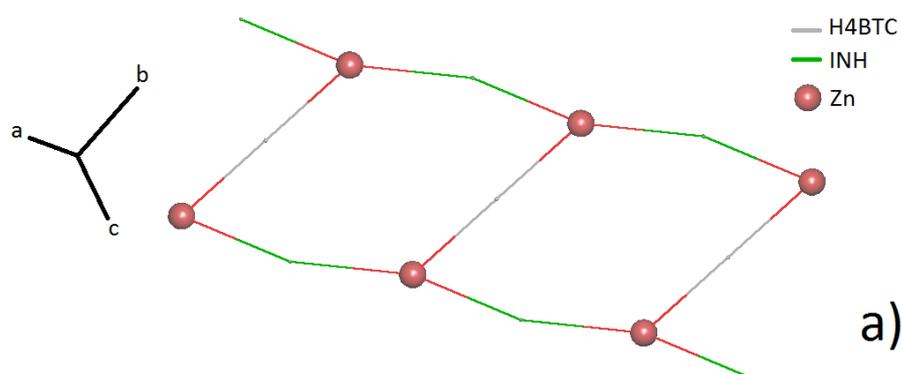
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

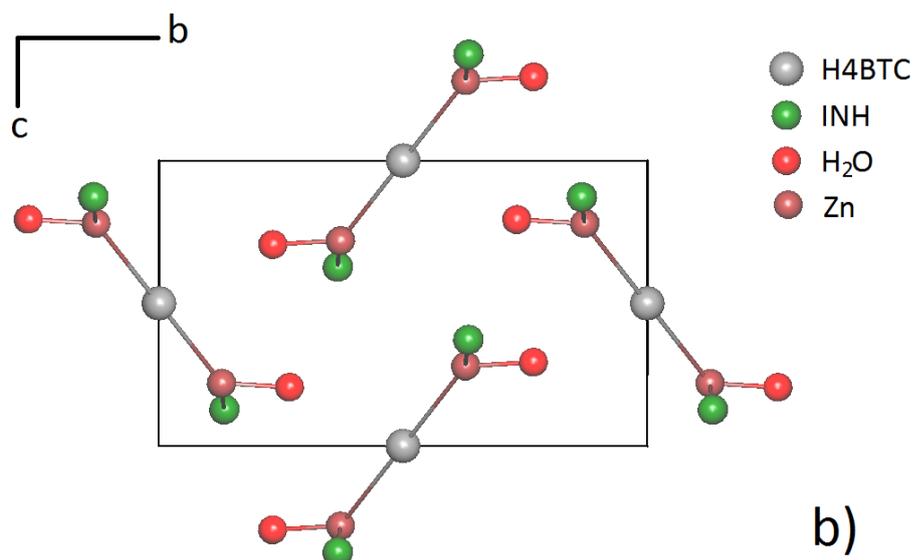
Tabela 27 – Ligações de hidrogênio no composto Zn-H₄BTC.

Doador(D)	Receptor(A)	Distância / Å			Ângulos / °
		D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1	O3	0,8600	2,0900	2,879(2)	152,00
N2-H20A	O5	0,9300	2,3300	3,020(3)	131,00
N2-H20B	O4	0,9300	2,0100	2,927(3)	170,00
O5-H50A	O2	0,8400	2,5700	3,158(2)	128,00
O5-H50A	O3	0,8400	1,8300	2,666(3)	170,00
O5-H50B	O8	0,8500	1,7800	2,618(3)	172,00
C3-H3	O2	0,9300	2,4400	3,070(3)	125,00
C11-H11	O3	0,9300	2,5900	3,480(3)	161,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

Assim como nos compostos já apresentados usou-se do programa Topos (BLATOV, 2000) para se entender melhor a estrutura do polímero de coordenação. Na Figura 85 temos a simplificação do polímero, onde na formação dos ciclos pelo polímero considerou-se o íon Zn²⁺ como nós da rede e os ligantes H₄BTC e INH como conectores. Especificamente, na Figura 85 (a) temos o polímero de coordenação simplificado com destaque na formação dos caminhos fechados; já na Figura 85 (b) temos a disposição da rede simplificada na célula unitária, na qual se pode confirmar a disposição do ligante H₄BTC como citado anteriormente. A partir da simplificação e do cálculo da topologia temos que o composto é uninodal e triconectado, com símbolo de ponto {4².6} e símbolo de vértice [4.4.*].

Figura 85 – Simplificação do composto Zn-H₄BTC.



Legenda: (a) formação dos caminhos fechados.

(b) disposição na célula unitária, visão do plano *bc*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2016.

5.0 – CONCLUSÕES

Os polímeros de coordenação obtidos nesse estudo contribuíram de forma significativa para um melhor conhecimento físico-químico de compostos de coordenação, para as propriedades específicas desse tipo de estrutura e também na relação entre adsorção de gases e a estrutura dos mesmos. Todos os compostos obtidos nesse estudo foram caracterizados por técnicas usuais de espectroscopia, tais como espectroscopia na região do IV e Raman, por análise elementar (CHN) e por difração de raios X por monocristal. Compostos que apresentavam solventes de cristalização ou que necessitavam de ter sua estabilidade térmica foram estudados por análise termogravimétrica. Dois compostos, o *Co-H₂BDC* e o *Zn-H₃BTC*, foram mais detalhadamente estudados. Os mesmos apresentaram potencial para adsorção de gases e foram estudados em sua capacidade de adsorção gasosa pela metodologia B. E. T.. Além disso, os mesmos tiveram suas propriedades estruturais e eletrônicas investigadas por difração de raios X de polícristais com variação de temperatura e por cálculos teórico-computacionais usando de modelos de sua estrutura.

Nesse trabalho foram obtidos sete compostos, sendo cinco polímeros de coordenação e dois complexos moleculares. Estes complexos, que são os compostos *Zn-H₂BDC* e o *Mn-H₂BDC*, contribuíram determinadamente para o entendimento da química de coordenação envolvendo os ligantes INH e H₂BDC. O único cristal obtido para o composto *Zn-H₂BDC* se apresentou geminado com uma geminação do tipo não-meroédrica. Depois de tratada a geminação, a estrutura pôde ser resolvida, onde a mesma apresentou-se como um complexo contendo três moléculas de INH coordenadas a dois sítios Zn²⁺ de maneiras diferentes tendo suas esferas de coordenação completadas com cinco moléculas de águas. Além disso, a estrutura apresentou mais cinco moléculas de água de cristalização e dois H₂BDC desprotonados como contra íons. A forma como os ligantes se dispuseram na estrutura do composto *Mn-H₂BDC* foi um tanto quanto diferente do composto anteriormente citado. No *Mn-H₂BDC*, ambos os ligantes INH e H₂BDC se coordenaram de maneira monodentada ao íon Mn²⁺, sendo que sua esfera de coordenação, que apresentou geometria octaédrica distorcida, foi completada por quatro moléculas de água. Além disso, o composto apresentou uma molécula de água de cristalização. Ambos, *Zn-H₂BDC* e *Mn-H₂BDC*, apresentaram várias ligações de hidrogênio e uma química supramolecular muito rica, a qual foi amplamente estudada.

Dentre os polímeros de coordenação, três apresentaram possibilidade de serem usados na adsorção de gases, os quais são: o *Co-H₂BDC*, o *Co-H₃BTC* e o *Zn-H₃BTC*. Dentre eles, os compostos *Co-H₂BDC* e *Zn-H₃BTC* foram amplamente estudados, desde difração de raios X por monocristal, como difração de raios X por policristais com variação de temperatura, por cálculos teórico-computacionais e também por análise de adsorção gasosa através da metodologia B. E. T.

O composto *Co-H₂BDC* formou-se como polímero de coordenação 2D policatenado, formado pela coordenação de uma molécula de INH e de um H₂BDC ambos coordenados em ponte entre dois sítios de Co²⁺, além de um H₂BDC monoprotonado coordenado de maneira monodentada a um sítio Co²⁺. Analisando sua organização estrutural, notou-se uma possível formação de poros na estrutura do polímero de coordenação ao longo de eixo cristalográfico *c*, onde na célula unitária do mesmo pode ser verificado um volume livre de 922 Å³. Adicionalmente, estudos de difração de raios X por policristais com variação de temperatura e a análise termogravimétrica, mostraram que a estrutura cristalina do mesmo é resistente à variação de temperatura e que poderia ser submetido a essa variação quanto ao estudo de adsorção de gases. A partir do estudo de adsorção gasosa, usando o gás N₂, pôde-se notar que a adsorção dos gases pelos poros podia não ser efetiva devido ao pequeno tamanho dos mesmos, onde foi obtido uma isoterma do tipo III. Tal fato foi confirmado pelos cálculos teórico-computacionais nos quais a estabilidade da estrutura tendo em seu interior uma molécula de gás H₂ não foi confirmada, devida à mudança de conformação exigida para que o composto adsorvesse tal gás. Além disso, com os cálculos teórico-computacionais foi possível verificar e sugerir também a magnetização da estrutura com 12 μB, sendo esta configuração 37,2 kcal mol⁻¹ mais estável que a estrutura com 4 μB na célula unitária menor; a maior estabilidade da estrutura dopada com Li⁺ e também uma possível estabilidade de adsorção nessa estrutura dopada.

O composto *Zn-H₃BTC* formou-se como um polímero de coordenação 1D em forma de escada, onde os mesmos se empilham uns sobre os outros de maneira alternada formando uma rede similar à lamelar. O composto foi formado por uma molécula de INH, um H₃BTC totalmente desprotonado, cinco moléculas de água, sendo duas de coordenação e três de cristalização e dois íons Zn²⁺. Pôde-se notar que a partir da formação cristalina da estrutura havia a possibilidade de moléculas de gases serem adsorvidas sob a estrutura do polímero de coordenação, caso o mesmo seja estável a saída das moléculas de água que o compõem e à temperatura experimental usada nos

testes de adsorção. Usando da difração de raios X por policristais com variação de temperatura, análise termogravimétrica e espectroscopia por espalhamento Raman também com variação de temperatura pôde-se ter um bom entendimento sobre o comportamento da estrutura nessas condições. Nestas análises pôde-se verificar a perda de cristalinidade do mesmo a 85°C, sua termodecomposição a partir de 435°C e a possível quebra da ligação C-N a 185°C. Conjuntamente com os dados obtidos pelo teste de adsorção gasosa pela metodologia do B. E. T. pôde-se inferir que a adsorção gasosa ocorreu no polímero de coordenação formando multicamadas de gases e que essa adsorção provêm de uma interação do gás com o polímero que se organiza de forma similar a lamelar. A isoterma obtida para esse composto foi a do tipo II. Além disso, a adsorção de gases pelo polímero mostrou que polímeros de coordenação não precisam necessariamente serem tridimensionais e porosos para adsorverem gases. Adicionalmente, o estudo teórico-computacional do composto *Zn-H₃BTC* promoveu um bom entendimento das ligações de hidrogênio envolvendo as moléculas de água desordenadas e também das propriedades eletrônicas da estrutura do mesmo, mostrando que polímeros de coordenação compostos por Zn^{2+} apresentam propriedades diferentes de polímeros compostos por outros metais.

O composto *Co-H₃BTC*, assim como os dois compostos citados anteriormente, apresentou características estruturais necessárias para ser testado na adsorção de gases. O composto formou-se por uma molécula de água de cristalização, uma molécula de INH e um *H₃BTC* monoprotonado, sendo que ambos os ligantes estão coordenado em ponte entre dois íons Co^{2+} . A estrutura cristalina apresentou vários átomos desordenados que precisaram ser tratados. De forma geral, o composto se formou como um polímero de coordenação 2D em forma de folha, formando caminhos fechados retangulares pela coordenação dos ligantes. Estes polímeros formados em folha se empilharam em relação ao eixo *c* de forma invertida e em pares, formando uma estrutura lamelar. Pôde-se notar também que entre estes polímeros que se empilham de forma invertida há a formação de potenciais espaços vazios preenchidos pelas moléculas de acetonitrila desordenadas e de água de cristalização.

Os compostos *Co-H₄BTC* e *Zn-H₄BTC*, que também se formaram como polímeros de coordenação, não apresentaram propriedades necessárias para serem testados em adsorção de gases. O composto *Co-H₄BTC* se formou como um polímero de coordenação 3D, formado pela coordenação de duas moléculas de INH e uma do *H₄BTC* a dois íons Co^{2+} com geometria octaédrica distorcida, onde todos ligantes

presentes se coordenaram em ponte entre os íons. Já o composto *Zn-H₄BTC* formou-se como um polímero de coordenação 1D, formado pela coordenação de uma molécula de INH e H₄BTC a um sítio metálico Zn²⁺, sendo que ambos os ligantes também estão coordenados em ponte.

De forma geral, este estudo nos possibilitou entender a formação de polímeros de coordenação envolvendo os ligantes determinados. Foi possível também que usando íons diferentes, tais como o Co²⁺ e o Zn²⁺ pode proporcionar a obtenção de polímeros de coordenação com características estruturais diferentes, mesmo sendo formado pelos mesmos ligantes. Entendemos como diferentemente os íons Co²⁺ e Zn²⁺ interagem e compartilham elétrons com os ligantes envolvidos em sua coordenação, além de entender as propriedades eletrônicas das estruturas construídas com os mesmos. Foi possível entender também a adsorção em uma estrutura não porosa como no caso do *Zn-H₃BTC* e entender a limitação do tamanho do poro para adsorção mesmo que com moléculas pequenas, como no caso do *Co-H₂BDC*. Nesse sentido, este estudo contribuiu muito no conhecimento de novas propriedades e na adsorção de gases em polímeros de coordenação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- R. A. Agarwal, A. Aijaz, M. Ahmad, E. C. Sanudo, Q. Xu e P. K. Bharadwaj. "Two New Coordination Polymers with Co(II) and Mn(II): Selective Gas Adsorption and Magnetic Studies." **Crystal Growth & Design** 12 (6): 2999-3005, 2012.
- E. Akaline, S. Akyuz. "Vibrational structure of free and hydrogen bonded complexes of isoniazid: FT-IR, FT-Raman and DFT study." **Journal of Molecular Structure** 834: 492-497, 2007.
- E. V. Alexandrov, V. A. Blatov e D. M. Proserpio. "A topological method for the classification of entanglements in crystal networks." **Acta Crystallographica Section A** 68: 484-493, 2012.
- F. A. Almeida, Paz e J. Klinowski. "Two- and Three-Dimensional Cadmium–Organic Frameworks with Trimesic Acid and 4,4'-Trimethylenedipyridine." **Inorganic Chemistry** 43 (13): 3882-3893, 2004.
- J. Y. An, S. J. Geibe e N. L. Rosi. "Cation-Triggered Drug Release from a Porous Zinc-Adeninate Metal-Organic Framework." **Journal of the American Chemical Society** 131 (24): 8376-+, 2009.
- C. L. Barnes. "ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI)." **Journal of Applied Crystallography** 30 (1): 568-568, 1997.
- S. Baroni, A. dalCorso, S. deGironcoli, P. Giannozzi e C. Cavazzoni. Disponível em <<http://www.democritos.it>> Acesso em: 2015
- S. R. Batten, N. R. Champness, X. M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O'Keeffe, M. P. Suh e J. Reedijk. "Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)." **Pure and Applied Chemistry** 85 (8): 1715-1724, 2013.
- S. R. Batten, S. M. Neville e D. R. Turner (2009). *Coordination Polymers : Design, Analysis and Application*. Cambridge, Royal Society of Chemistry.
- A. Betard, H. Bux, S. Henke, D. Zacher, J. Caro e R. A. Fischer. "Fabrication of a CO₂-selective membrane by stepwise liquid-phase deposition of an alkylether functionalized pillared-layered metal-organic framework Cu₂L₂P (n) on a macroporous support." **Microporous and Mesoporous Materials** 150 (1): 76-82, 2012.

T. N. Bhat, T. P. Singh e M. Vijayan. "ISONICOTINIC-ACID HYDRAZIDE - REINVESTIGATION." **Acta Crystallographica Section B-Structural Science** 30 (DEC15): 2921-2922, 1974.

V. A. Blatov, M. O'Keeffe e D. M. Proserpio. "Vertex-, face-, point-, Schlafli-, and Delaney-symbols in nets, polyhedra and tilings: recommended terminology." **Crystengcomm** 12 (1): 44-48, 2010.

V. A. Blatov, A. P. Shevchenko e V. N. Serezhkin. "TOPOS3.2: A new version of the program package for multipurpose crystal-chemical analysis." **Journal of Applied Crystallography** 33: 1193-1193, 2000.

S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau e G. Ferey. "Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotopic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47." **Journal of the American Chemical Society** 127 (39): 13519-13521, 2005.

D. Bradshaw, J. B. Claridge, E. J. Cussen, T. J. Prior e M. J. Rosseinsky. "Design, chirality, and flexibility in nanoporous molecule-based materials." **Accounts of Chemical Research** 38 (4): 273-282, 2005.

D. Braga e F. Grepioni. **Making Crystals by Design** Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

Y. F. Chen, J. Y. Lee, R. Babarao, J. Li e J. W. Jiang. "A Highly Hydrophobic Metal Organic Framework Zn(BDC)(TED)(0.5) for Adsorption and Separation of CH₃OH/H₂O and CO₂/CH₄: An Integrated Experimental and Simulation Study." **Journal of Physical Chemistry C** 114 (14): 6602-6609, 2010.

H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim e K. Kim. "Synthesis, X-ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: Implications for hydrogen storage in porous materials." **Chemistry-a European Journal** 11 (12): 3521-3529, 2005.

C. Combelles, M. Ben Yahia, L. Pedesseau e M. L. Doublet. "Fe-II/Fe-III mixed-valence state induced by Li-insertion into the metal-organic-framework Mil53(Fe): A DFT+U study." **Journal of Power Sources** 196 (7): 3426-3432, 2011.

CRYALISPRO (2014). CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd.

P. Dalach, H. Frost, R. Q. Snurr e D. E. Ellis. "Enhanced Hydrogen Uptake and the Electronic Structure of Lithium-Doped Metal-Organic Frameworks." **The Journal of Physical Chemistry C** 112 (25): 9278-9284, 2008.

- F. B. de Almeida, F. H. e Silva, H. A. de Abreu e R. Diniz. "Isonicotinohydrazide conformation in a supramolecular system with 1,4-benzenedicarboxylic acid and Zn²⁺ and Mn²⁺." **Journal of Coordination Chemistry** 68 (7): 1282-1294, 2015.
- F. B. de Almeida, F. H. e Silva, M. I. Yoshida, H. A. de Abreu e R. Diniz. "An interpenetrated 2D coordination polymer: A candidate for gas adsorption of small molecules." **Inorganica Chimica Acta** 402: 60-68, 2013.
- G. B. Deacon e R. J. Phillips. "RELATIONSHIPS BETWEEN THE CARBON-OXYGEN STRETCHING FREQUENCIES OF CARBOXYLATO COMPLEXES AND THE TYPE OF CARBOXYLATE COORDINATION." **Coordination Chemistry Reviews** 33 (3): 227-250, 1980.
- U. Eberle, M. Felderhoff e F. Schuth. "Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage." **Angewandte Chemie-International Edition** 48 (36): 6608-6630, 2009.
- M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe e O. M. Yaghi. "Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage." **Science** 295 (5554): 469-472, 2002.
- M. C. ETTER, J. C. MACDONALD e J. BERNSTEIN. "Graph-Set Analysis of Hydrogen-Bond Patterns in Organic Crystals." **Acta Crystallographica Section B-Structural Science** (B46): 256-262, 1990.
- A. J. Fletcher, K. M. Thomas e M. J. Rosseinsky. "Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties." **Journal of Solid State Chemistry** 178 (8): 2491-2510, 2005.
- M. C. R. Freitas, J. M. S. Antonio, R. L. Ziolli, M. I. Yoshida, N. A. Rey e R. Diniz. "Synthesis and structural characterization of a zinc(II) complex of the mycobactericidal drug isoniazid - Toxicity against *Artemia salina*." **Polyhedron** 30 (11): 1922-1926, 2011.
- J. J. Gassensmith, H. Furukawa, R. A. Smaldone, R. S. Forgan, Y. Y. Botros, O. M. Yaghi e J. F. Stoddart. "Strong and Reversible Binding of Carbon Dioxide in a Green Metal-Organic Framework." **Journal of the American Chemical Society** 133 (39): 15312-15315, 2011.
- S. Geranmayeh, A. Abbasi, M. Y. Skripkin e A. Badii. "A novel 2D zinc metal-organic framework: Synthesis, structural characterization and vibrational spectroscopic studies." **Polyhedron** 45 (1): 204-212, 2012.

- T. Grancha, J. Ferrando-Soria, M. Castellano, M. Julve, J. Pasan, D. Armentano e E. Pardo. "Oxamate-based coordination polymers: recent advances in multifunctional magnetic materials." **Chemical Communications** 50 (57): 7569-7585, 2014.
- J. C. Hanson, N. Camerman e A. Camerman. "STRUCTURE OF A COPPER-ISONIAZID COMPLEX." **Journal of Medicinal Chemistry** 24 (11): 1369-1371, 1981.
- K. J. Hartlieb, J. M. Holcroft, P. Z. Moghadam, N. A. Vermeulen, M. M. Algaradah, M. S. Nassar, Y. Y. Botros, R. Q. Snurr e J. F. Stoddart. "CD-MOF: A Versatile Separation Medium." **Journal of the American Chemical Society** 138 (7): 2292-2301, 2016.
- P. Hohenberg e W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas." **Phys. Rev. B** 136: B864, 1964.
- C. E. Housecroft e A. G. Sharpe. **Inorganic Chemistry** Londres, Pearson Education Limited, 2005.
- A. G. Hu, H. L. Ngo e W. B. Lin. "Chiral porous hybrid solids for practical heterogeneous asymmetric hydrogenation of aromatic ketones." **Journal of the American Chemical Society** 125 (38): 11490-11491, 2003.
- H. L. Huang, W. J. Zhang, F. Yang, B. Wang, Q. Y. Yang, Y. B. Xie, C. L. Zhong e J. R. Li. "Enhancing CO₂ adsorption and separation ability of Zr(IV)-based metal-organic frameworks through ligand functionalization under the guidance of the quantitative structure-property relationship model." **Chemical Engineering Journal** 289: 247-253, 2016.
- V. I. Isaeva e L. M. Kustov. "Metal-organic frameworks - New materials for hydrogen storage." **Russian Journal of General Chemistry** 77 (4): 721-739, 2007.
- K. Jayaramulu, S. K. Reddy, A. Hazra, S. Balasubramanian e T. K. Maji. "Three-Dimensional Metal-Organic Framework with Highly Polar Pore Surface: H₂ and CO₂ Storage Characteristics." **Inorganic Chemistry** 51 (13): 7103-7111, 2012.
- N. Karthikeyan, J. Joseph Prince, S. Ramalingam e S. Periandy. "Electronic [UV-Visible] and vibrational [FT-IR, FT-Raman] investigation and NMR-mass spectroscopic analysis of terephthalic acid using quantum Gaussian calculations." **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 139: 229-242, 2015.
- B. Kesanli, Y. Cui, M. R. Smith, E. W. Bittner, B. C. Bockrath e W. B. Lin. "Highly interpenetrated metal-organic frameworks for hydrogen storage." **Angewandte Chemie-International Edition** 44 (1): 72-75, 2005.

- S. Kitagawa, R. Kitaura e S. Noro. "Functional porous coordination polymers." **Angewandte Chemie-International Edition** 43 (18): 2334-2375, 2004.
- C. Kittel. **Introduction to Solid State Physics**. Berkeley, John Wiley & Sons, 2005.
- W. Kohn e L. J. Sham. "SELF-CONSISTENT EQUATIONS INCLUDING EXCHANGE AND CORRELATION EFFECTS." **Physical Review** 140 (4A): 1133-&, 1965.
- S. J. Kolmann, B. Chan e M. J. T. Jordan. "Modelling the interaction of molecular hydrogen with lithium-doped hydrogen storage materials." **Chemical Physics Letters** 467 (1-3): 126-130, 2008.
- K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee e D. Vanderbilt. "Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials." **Physical Review B** 47 (16): 10142-10153, 1993.
- M. Ladd e R. Palmer. **Structure and determination by X-ray crystallography**. New York, Springer Science+Business Media, LLC, 2003.
- J. R. Li, R. J. Kuppler e H. C. Zhou. "Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks." **Chemical Society Reviews** 38 (5): 1477-1504, 2009.
- Y. W. Li e R. T. Yang. "Significantly enhanced hydrogen storage in metal-organic frameworks via spillover." **Journal of the American Chemical Society** 128 (3): 726-727, 2006.
- S. Q. Ma, D. F. Sun, X. S. Wang e H. C. Zhou. "A mesh-adjustable molecular sieve for general use in gas separation." **Angewandte Chemie-International Edition** 46 (14): 2458-2462, 2007.
- T. A. Maark e S. Pal. "A model study of effect of $M = \text{Li}^+$, Na^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , and Al^{3+} ion decoration on hydrogen adsorption of metal-organic framework-5." **International Journal of Hydrogen Energy** 35 (23): 12846-12857, 2010.
- C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler e J. van De Streek. "Mercury: visualization and analysis of crystal structures." **Journal of Applied Crystallography** 39: 453-457, 2006.
- G. Mahalakshmi e V. Balachandran. "FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of Trimesic acid." **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 124: 535-547, 2014.
- R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe e Y. Mita. "Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material." **Nature** 436 (7048): 238-241, 2005.

- A. Mavrandonakis, E. Klontzas, E. Tylianakis e G. E. Froudakis. "Enhancement of Hydrogen Adsorption in Metal–Organic Frameworks by the Incorporation of the Sulfonate Group and Li Cations. A Multiscale Computational Study." **Journal of the American Chemical Society** 131 (37): 13410-13414, 2009.
- M. A. Miller, C. Y. Wang e G. N. Merrill. "Experimental and Theoretical Investigation Into Hydrogen Storage via Spillover in IRMOF-8." **Journal of Physical Chemistry C** 113 (8): 3222-3231, 2009.
- A. R. Millward e O. M. Yaghi. "Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature." **Journal of the American Chemical Society** 127 (51): 17998-17999, 2005.
- K. Momma e F. Izumi (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* **44**: 1272-1276.
- A. Morozan e F. Jaouen. "Metal organic frameworks for electrochemical applications." **Energy & Environmental Science** 5 (11): 9269-9290, 2012.
- P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek e T. R. Schneider. **Crystal structure refinement : a crystallographer's guide : SHELXL** New York, INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY and Oxford University Press, 2006.
- L. Pan, K. M. Adams, H. E. Hernandez, X. T. Wang, C. Zheng, Y. Hattori e K. Kaneko. "Porous lanthanide-organic frameworks: Synthesis, characterization, and unprecedented gas adsorption properties." **Journal of the American Chemical Society** 125 (10): 3062-3067, 2003.
- M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias e J. D. Joannopoulos. "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients." **Reviews of Modern Physics** 64 (4): 1045-1097, 1992.
- J. P. Perdew e Y. Wang. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy." **Physical Review B** 45 (23): 13244-13249, 1992.
- POV-ray (2003). Persistence of Vision (TM) Raytracer. Williamstown, Victoria, Australia., Persistence of Vision Pty. Ltd.
- D. M. Proserpio. "TOPOLOGICAL CRYSTAL CHEMISTRY Polycatenation weaves a 3D web." **Nature Chemistry** 2 (6): 435-436, 2010.
- J. L. C. Rowsell e O. M. Yaghi. "Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks." **Angewandte Chemie-International Edition** 44 (30): 4670-4679, 2005.

- L. Schlapbach e A. Züttel. "Hydrogen-storage materials for mobile applications." **Nature** 414 (6861): 353-358, 2001.
- M. Schröder, M. Banerjee, N. R. Champness, A. I. Cooper, S. Das, R. A. F. , J.-X. Jiang, K. Kim, S. Kitagawa, W. Lin, X. Lin, L. M. , V. Mugnaini, N. Roques, F. Schröder, T. U. , J. Veciana e M. Yoon. **Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis** London, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- R. F. Service. "The carbon conundrum." **Science** 305 (5686): 962-963, 2004.
- G. M. Sheldrick. "A short history of SHELX." **Acta Crystallographica Section A** 64: 112-122, 2008.
- K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol e T. Siemieniewska. "REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS SOLID SYSTEMS WITH SPECIAL REFERENCE TO THE DETERMINATION OF SURFACE-AREA AND POROSITY (RECOMMENDATIONS 1984)." **Pure and Applied Chemistry** 57 (4): 603-619, 1985.
- A. L. Spek. "Structure validation in chemical crystallography." **Acta Crystallographica Section D-Biological Crystallography** 65: 148-155, 2009.
- J. W. Steed e J. L. Atwood. **Supramolecular Chemistry**. Chichester, United Kingdom, John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- C. Y. Sun, C. Qin, C. G. Wang, Z. M. Su, S. Wang, X. L. Wang, G. S. Yang, K. Z. Shao, Y. Q. Lan e E. B. Wang. "Chiral Nanoporous Metal-Organic Frameworks with High Porosity as Materials for Drug Delivery." **Advanced Materials** 23 (47): 5629-+, 2011.
- L. Sun, M. G. Campbell e M. Dinca. "Electrically Conductive Porous Metal-Organic Frameworks." **Angewandte Chemie-International Edition** 55 (11): 3566-3579, 2016.
- E. TZIMAS, C. FILIOU, S. D. PETEVES e J. B. VEYRET (2003). HYDROGEN STORAGE: STATE-OF-THE-ART AND FUTURE PERSPECTIVE. Netherlands, European Communities.
- L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, G. T. Palomino, C. O. Arean e S. Bordiga. "Computational and Experimental Studies on the Adsorption of CO, N₂, and CO₂ on Mg-MOF-74." **Journal of Physical Chemistry C** 114 (25): 11185-11191, 2010.
- J. Wang, Y. Zhang, X. Q. Liu, J. Xiao, H. Zhou e A. H. Yuan. "Two Zn(II) and Co(II) compounds with dicarboxylates and curved 4,4'-azopyridine ligands: Syntheses, crystal structures and gas sorption properties." **Microporous and Mesoporous Materials** 159: 100-104, 2012.

- T. Watanabe e D. S. Sholl. "Molecular chemisorption on open metal sites in Cu-3(benzenetricarboxylate)(2): A spatially periodic density functional theory study." **Journal of Chemical Physics** 133 (9)2010.
- C. Wei, C. K. Xia, Y. L. Wu, F. Wu, S. Yang e J. L. Ma. "Syntheses, crystal structures and properties of four novel coordination polymers assembled from versatile 1,2,3,5-benzenetetracarboxylic acid." **Polyhedron** 89: 189-195, 2015.
- L. Z. Xia e F. L. Wang. "Prediction of hydrogen storage properties of Zr-based MOFs." **Inorganica Chimica Acta** 444: 186-192, 2016.
- L.-M. Yang, P. Ravindran, P. Vajeeston, S. Svelle e M. Tilset. "A quantum mechanically guided view of Cd-MOF-5 from formation energy, chemical bonding, electronic structure, and optical properties." **Microporous and Mesoporous Materials** 175: 50-58, 2013.
- Y. Zhao, H. Lu, L. Yang e G. G. Luo. "Reversible adsorption of a planar cyclic (H₂O)₆ cluster held in a 2D CuII-coordination framework." **Journal of Molecular Structure** 1088: 155-160, 2015.

ANEXO 1 – TABELAS COM AS TENTATIVAS DE ATRIBUIÇÕES ESPECTROSCÓPICAS.

Tabela A1 – Atribuições para os compostos envolvendo o H₂BDC, INH e os íons Co²⁺, Zn²⁺ e Mn²⁺.

Numero de Onda / cm ⁻¹								Atribuições		
NaH ₂ BDC		INH		Co		Zn		Mn		
IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	
						3404 _F		3412 _F		v(OH) _{água}
		3306 _f		3306 _f				3339 _f		v(NH)
		3104 _m	3110 _f	3144 _m		3233 _m				v(NH ₂)
3061 _f	3086 _m	3050 _{mf}	3062 _m	3068 _f	3078 _m		3078 _m		3080 _m	v(CH)
1675 _F				1709 _m	1714 _m					v _{ass} (COO ⁻) _{monodentada}
		1668 _F	1666 _m	1660 _m			1669 _{mf}			v(CO)
			1634 _m			1641 _{mf}		1644 _f	1646 _f	NH ₂ scissoring
		1598 _m	1603 _F	1600 _m	1606 _F	1615 _o	1611 _F	1610 _f	1611 _F	v _{py} +δ(CH)
1675 _F	1627 _F			1538 _F		1599 _m		1563 _F		v _{ass} (COO ⁻)
		1555 _m	1556 _f	1557 _m	1548 _{mf}	1551 _m	1551 _f		1550 _f	v _{CC/CN}
		1409 _m	1411 _{mf}	1414 _o	1414 _m	1419 _o		1419 _o	1414 _F	vCN
1503 _f	1446 _f			1403 _F	1369 _m	1388 _F	1399 _m	1377 _F	1343 _m	v _s (COO ⁻)
		1328 _m	1320 _o				1320 _f			NH ₂ rock
1282 _F	1288 _m			1307 _f			1305 _f	1230 _f	1221 _f	δ(CH)+ v _{aromático}
		1066 _f	1060 _{mf}		1124 _f	1061 _f		1108 _m	1130 _m	δ(CH)+ v _{py} + δ _{py}
		995 _F	1004 _F	1017 _f	1025 _f	1017 _f	1004 _f	1011 _m	1012 _m	v _{py}

Tabela A2 – Atribuições para os compostos envolvendo o H₃BTC, INH e os íons Co²⁺ e Zn²⁺.

Numero de Onda / cm ⁻¹						Atribuições		
NaH3BTC		INH		Co		Zn		
IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	
				3448 _m		3419 _F		v(OH) _{água}
		3306 _f				3270 _o		v(NH)
		3104 _m	3110 _f	3192 _m				v(NH ₂)
3053 _f	3075 _m	3050 _{mf}	3062 _m				3068 _f	v(CH)
				1687 _o	1684 _f			v(C=O) no grupo COOH
		1668 _F	1666 _m	1671 _m	1668 _f	1664 _o	1666 _o	v(CO)
			1634 _m	1640 _{mf}	1639 _{mf}		1632 _F	NH ₂ scissoring
		1598 _m	1603 _F				1603 _o	v _{py} +δ(CH)
1616 _F						1616 _F		v _{ass} (COO ⁻) _{NC}
1616 _F	1585 _F			1623 _m	1616 _m	1575 _m	1559 _m	v _{ass} (COO ⁻)
1573 _F				1555 _m		1555 _o		v _{CC/CC}
		1409 _m	1411 _{mf}				1425 _F	v _{CN}
1382 _F	1445 _F			1376 _F	1466 _F	1351 _F		v _s (COO ⁻)
		1328 _m	1320 _o	1328 _{mf}	1328 _f		1345 _m	NH ₂ rock
1112 _m	1011 _F				1019 _m	1115 _f	1003 _F	v _{aromático} +δ(CH)
		1066 _f	1060 _{mf}		1009 _F	1070 _{mf}	1069 _f	δ(CH)+ v _{py} + δ _{py}
		995 _F	1004 _F			1014 _{mf}	1003 _F	v _{py}

Tabela A3 – Atribuições para os compostos envolvendo o H₄BTC, INH e os íons Co²⁺ e Zn²⁺.

Numero de Onda / cm ⁻¹						Atribuições		
NaH ₄ BTC		INH		Co		Zn		
IV	R	IV	R	IV	R	IV		R
				3426 _F		3422 _m		v(OH) _{água}
		3306 _f		3298 _o		3270 _m		v(NH)
		3104 _m	3110 _f			3129 _f		v(NH ₂)
	3053 _m	3050 _{mf}	3062 _m		3069 _F		3076 _f	v(CH)
		1668 _F	1666 _m	1659 _f	1659 _{mf}	1667 _m	1667 _f	v(CO)
			1634 _m	1638 _{mf}	1625 _F	1631 _m	1636 _m	NH ₂ scissoring
		1598 _m	1603 _F				1615 _F	v _{py} +δ(CH)
1596 _F	1620 _m			1592 _m	1602 _o	1596 _F		v _{ass} (COO ⁻)
	1555 _f	1555 _m	1556 _f	1551 _f	1547 _m	1563 _F	1552 _m	v _{CC/CC}
		1409 _m	1411 _{mf}	1413 _f		1419 _m		vCN
1400 _F	1449 _F			1377 _m	1425 _F	1391 _F	1445 _F	v _s (COO ⁻)
		1328 _m	1320 _o	1323 _{mf}		1323 _f	1330 _m	NH ₂ rock
1144 _f	1188 _m			1120 _f		1140 _{mf}		δ(CH)
		1066 _f	1060 _{mf}	1064 _o		1037 _{mf}	1044 _f	δ(CH)+ v _{py} + δ _{py}
		995 _F	1004 _F	1025 _{mf}	1023 _m	1009 _f	1014 _m	v _{py}