

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

Larissa Lavorato Lima

Análise estrutural e termodinâmica do composto $\{[\text{Zn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ nas formas desidratada e delaminada.

Juiz de Fora

2017

Larissa Lavorato Lima

Análise estrutural e termodinâmica do composto $\{[\text{Zn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ nas formas desidratada e delaminada.

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Coorientadora: Profa. Dra. Charlane Cimini Corrêa

Juiz de Fora

2017

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

Lavorato Lima, Larissa.

Análise estrutural e termodinâmica do composto $\{[Zn(2,5\text{ pdc})(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ nas formas desidratada e delaminada. / Larissa Lavorato Lima. -- 2017.

106 p. : il.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Coorientadora: Charlane Cimini Corrêa

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós Graduação em Química, 2017.

1. Redes metalorgânicas. 2. Redes metalorgânicas bidimensionais. 3. Transformação estrutural. 4. Filmes Finos. 5. Teoria do Funcional da Densidade. I. Amaral Leitão, Alexandre , orient. II. Cimini Corrêa, Charlane, coorient. III. Título.

Larissa Lavorato Lima

Análise estrutural e termodinâmica do composto $\{[Zn(2,5\text{-pdc})(H_2O)_2 \cdot H_2O]\}_n$ nas formas desidratada e delaminada

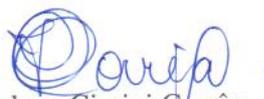
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestra em Química. Área de concentração: Físico-química.

Aprovada em 22 de fevereiro de 2017.

BANCA EXAMINADORA



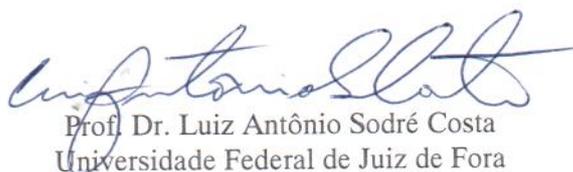
Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora



Profa. Dra. Charlane Cimini Corrêa - Coorientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora



Profa. Dra. Renata Diniz
Universidade Federal de Minas Gerais



Prof. Dr. Luiz Antônio Sodré Costa
Universidade Federal de Juiz de Fora

*Dedico este trabalho aos meus
amados pais, Maria das Graças e
José Geraldo (in memoriam).*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre me guiar, auxiliar nos momentos de aflição e fazer de todos os meus dias uma oportunidade de ser uma pessoa melhor. Minha eterna gratidão à minha mãe, Maria das Graças, que sempre esteve ao meu lado. Ela é o meu maior exemplo de força, coragem, amor, honestidade e família. Ao meu pai, José Geraldo (i. m.), que em vida pôde nos encher de carinho e ensinamentos. E agora, segue olhando por nós junto a Deus e acredito que ainda com o mesmo olhar cheio de orgulho e amor pelas conquistas de seus filhos. Agradeço aos meus irmãos, Fernanda, Mateus e Rodrigo, pela amizade, cumplicidade e amor. Aos meus sobrinhos, Felipe e Ana Luiza, por nos alegrar e engrandecer os laços de nossa família. Ao meu namorado Bruno e seus familiares pelo carinho e acolhimento.

Agradeço ao Prof. Dr. Alexandre A. Leitão pela oportunidade e confiança em fazer parte da sua equipe. Os seus ensinamentos foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho e também para o meu crescimento profissional. Agradeço à Profa. Dra. Charlane pela orientação, estando sempre solícita a sanar minhas dúvidas. Ao GPQMAP que me recebeu com muito carinho e sempre mostram-se prestativos a me ajudar.

Agradeço a todos os colegas do GFQSI, Pedro, Sérgio, Juliana, Carla F., Carla S., Bruna, Gustavo, Florence e Viviane, pelas contribuições e conselhos para a realização deste trabalho.

Agradeço à Juliana A. dos Santos e Leandra O. Neves por compartilhar comigo toda a amizade, companheirismo e força para trilhar meus caminhos. Vocês são muito especiais e exemplos de comprometimento e competência profissional. Aos amigos que fiz ao longo do estágio na Embrapa (Ernando, Bárbara, Mariana e Victor), agradeço por todas as conversas durante os cafés, que eram acompanhadas de muito aprendizado.

Obrigada a todos os professores da UFJF que fizeram parte da construção da minha vida acadêmica desde a graduação e aos funcionários do Departamento de Química. Em especial, expresso meu agradecimento ao Prof. Dr. Adilson David da Silva, que despertou em mim o gosto pela pesquisa científica. Obrigada pelos ensinamentos e frutos colhidos durante os três anos de iniciação científica.

Agradeço também à Universidade Federal de Juiz de Fora, pela oportunidade do mestrado e estrutura física, que permitiram o desenvolvimento de todo o trabalho. À CAPES, FAPEMIG e ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais.

*“Mestre não é quem sempre ensina,
mas quem de repente aprende.”*

João Guimarães Rosa

RESUMO

As redes metalorgânicas (ou MOF, do inglês *Metal-Organic Frameworks*) pertencem à classe dos polímeros de coordenação (ou CP, do inglês *coordination polymers*) e exibem características como porosidade e cristalinidade. Em particular, as MOF bidimensionais têm despertado o interesse no desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos ópticos e eletrônicos. A capacidade de formação de filmes finos de algumas dessas MOF as tornam materiais mais atraentes. A MOF bidimensional estudada neste trabalho foi a rede $\{[\text{Zn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2,5-pdc = 2,5-piridinodicarboxilato), ZnPDC2D. A MOF 2D foi sintetizada e caracterizada por diferentes técnicas experimentais e também foi estudada por simulação computacional. O modelo do ZnPDC2D foi otimizado por dois métodos (PBE e PBE-D2), os quais descreveram bem os parâmetros estruturais. A partir do modelo do ZnPDC2D, foi elaborada uma proposta para o processo de desidratação e assim, sugerindo a formação de três novas fases (d1-ZnPDC2D, d2-ZnPDC2D e d3-ZnPDC2D). A temperatura em que o ZnPDC2D sofre amorfização foi determinada através da medida de difração de raios X com aumento de temperatura *in situ* e pôde-se inferir que a fase amorfa sofre uma transformação reversível após ser exposta ao ambiente. A termodinâmica da primeira etapa da desidratação mostra que o funcional PBE é mais adequado para descrever a espontaneidade da reação. Espera-se obter as estruturas por meio de análises de difração de raios X por policritais e refinamento pelo método de Rietveld. O trabalho também reporta a simulação da energia de formação do monofilme pelos métodos PBE e PBE-D2. As análises de propriedades eletrônicas para todas as estruturas citadas foram executadas e discutidas conforme os processos e mudanças envolvidas.

Palavras-chave: Redes metalorgânicas. Redes metalorgânicas bidimensionais. Transformação estrutural. Filmes Finos. DFT.

ABSTRACT

Metal-organic frameworks (MOFs) belong to the class of coordination polymers (CPs) and exhibit properties such as porosity and crystallinity. In particular, two-dimensional MOFs have attracted interest in the development of a new generation of optical and electronic devices. The possibility of thin film formation of some of these MOFs makes them more attractive materials. The two-dimensional MOF studied in this work was the network $\{[\text{Zn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2,5-pdc = 2,5-pyridinedicarboxylate), ZnPDC2D. The MOF 2D was synthesized and characterized by different experimental techniques and was also studied by computer simulation. Two optimized ZnPDC2D structures were obtained by distinct methods (PBE and PBE-D2) with a good description of their parameters. The structure obtained from the simulation of the dehydration process suggest the formation of three new phases (d1-ZnPDC2D, d2-ZnPDC2D and d3-ZnPDC2D). The temperature at which ZnPDC2D undergoes amorphization was determined by X-ray powder diffraction measurement with in situ temperature rise and it could be inferred that the amorphous phase undergoes a reversible transformation after being exposed to the environment. The thermodynamics of the first stage of dehydration shows that the PBE functional is adequate to describe the spontaneity of the reaction. The structures are expected to be obtained by X-ray powder diffraction analysis and refinement by the Rietveld method. This work also reports the simulation of the monofilm by the PBE and PBE-D2 methods. The analyses of electronic properties for all the cited structures were performed and discussed according to the processes and changes involved.

Keywords: Metal-organic frameworks. Two-dimensional metal-organic frameworks. Structural transformation. Thin films. DFT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Representação da construção de polímeros de coordenação e redes metalorgânicas a partir de unidades primárias: a interligação dos centros metálicos (nós) através de ligantes orgânicos (conectores) para formar redes de dimensionalidade variável (1D, 2D ou 3D).....	17
Figura 1.2 - Representação de diferentes MOF tridimensionais já descritas na literatura.....	19
Figura 1.3 - (a) Poliedro de coordenação, (b) Ilustração dos modos de coordenação e (c) Representação da propagação da rede polimérica ZnPDC2D ao longo do eixo ab.....	22
Figura 2.1 - Análise de Bader, em: (a) Superfície de fluxo zero e (b) Superfície de Bader.....	39
Figura 6.1 - Representação estrutural do composto ZnPDC2D, evidenciando o ambiente de coordenação e a geometria do centro de zinco: (a) poliedro calculado evidenciando a geometria do cátion metálico e (b) fragmento da estrutura cristalina do composto ZnPDC2D.	60
Figura 6.2 - Representação a estrutura ao longo do plano ab.....	61
Figura 6.3 - Ilustração das interações presentes no ZnPDC2D.....	62
Figura 6.4 - Espectro de absorção na região do infravermelho simulado para o composto ZnPDC2D.....	66
Figura 6.5 - Representação da unidade assimétrica e célula unitária para cada estrutura. Unidade assimétrica: (a) hidratada, ZnPDC2D; (b) parcialmente hidratada, d1-ZnPDC2D; (c) parcialmente hidratada, d2-ZnPDC2D e (d) desidratada, d3-ZnPDC2D. Célula unitária: (I) ZnPDC2D, (II) d1-ZnPDC2D, (III) d2-ZnPDC2D e (IV) d3-ZnPDC2D.....	69
Figura 6.6 - Difractogramas obtidos para a análise do ZnPDC2D, com aumento de temperatura in situ.....	73
Figura 6.7 - Dependência da energia livre de Gibbs com a temperatura para a primeira reação de desidratação do ZnPDC2D.....	75
Figura 6.8 - Curva obtida na análise térmica do composto ZnPDC2D.....	76
Figura 6.9 - Deslocamento químico isotrópico experimental, δ_{iso} versus constante de blindagem isotrópica calculada.....	78
Figura 6.10 - Representação esquemática do ligante 2,5-pdc com a definição dos átomos de carbono utilizados nos cálculos dos parâmetros de RMN.....	79

Figura 6.11 - Espectros experimentais de RMN de ^{13}C para o ZnPDC2D.....	80
Figura 6.12 - Diferença de densidade de carga calculada para a estrutura do ZnPDC2D em relação às moléculas de água livres.....	81
Figura 6.13 - Representação da formação do monofilme para o bulk d1-ZnPDC2D.....	83
Figura 6.14 - Diferença de densidade de carga calculada para as estruturas. Em (a) ZnPDC2D em relação as moléculas de água livres na rede; (b) ZnPDC2D em relação à camada superior e inferior.....	85
Figura 6.15 - Representação esquemática dos sítios disponíveis no composto ZnPDC2D.....	88
Figura 6.16 - Densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) para as estruturas. Em (a) PDOS para os átomos de carbono, (b) PDOS para os átomos de oxigênio e (c) PDOS para os átomos de zinco e nitrogênio. A DOS total é representada pela linha tracejada preta e as linhas coloridas correspondem à projeção das densidades (PDOS) dos átomos de carbono, oxigênio, zinco e nitrogênio.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1- Comparação entre os parâmetros de rede experimentais e simulados para ZnPDC2D.....	63
Tabela 6.2 - Comparação entre as principais distâncias de ligação selecionadas no ZnPDC2D.	64
Tabela 6.3 - Comparação entre as principais distâncias de ligações de hidrogênio e entre os átomos doadores e receptores selecionadas no ZnPDC2D.....	65
Tabela 6.4- Atribuições dos principais modos de absorção para o ZnPDC2D, em cm^{-1}	67
Tabela 6.5 - Comparação entre as principais distâncias, ângulos de ligação e ligações de hidrogênio selecionados para as estruturas: hidratada, parcialmente hidratadas e desidratada.	70
Tabela 6.6 - Análise das contribuições energéticas obtidas com os funcionais PBE e DFT-D2, em kJ.mol^{-1} , para a reação de desidratação do ZnPDC2D a 145°C	76
Tabela 6.7 - Deslocamentos químicos, δ_{iso} , de ^{13}C calculados para o ZnPDC2D, em ppm.....	80
Tabela 6.8 - Deslocamentos químico, δ_{iso} , de ^{13}C calculados para as estruturas, em ppm.....	82
Tabela 6.9 - Cargas de Bader para ZnPDC2D e suas estruturas desidratadas.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIM	<i>Atoms in Molecules</i>
CIF	<i>Crystallography Information File</i>
CP	Polímeros de Coordenação
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DFT-D2	Teoria do Funcional da Densidade com Dispersão
DOS	Densidade de Estados
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimetria derivada
EGF	Tensor do gradiente do campo elétrico
GIPAW	<i>Gauge Augmented Plane Wave</i>
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado
GPL	<i>General Public Licenses</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IUTAC	Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria
LDA	Aproximação da Densidade Local
MOF	Redes Metalorgânicas
PAW	<i>Projected Augmented Wave</i>
PDOS	Densidade de Estados Projetada
PWscf	<i>Plane-Waves Self Consistent Field</i>
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMNES	Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido
SBU	Unidade Secundária de Construção
TGA	Análise Termogravimétrica
vdW-DF	Funcional da densidade com van der Waals
ZFS	<i>Zero-Flux Surface</i>
ZPE	<i>Zero Point Energy</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E REDES METALORGÂNICAS.....	16
1.2 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E REDES METALORGÂNICAS BIDIMENSIONAIS.....	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....	24
2.2 A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).....	26
2.3 AS INTERAÇÕES DE DISPERSÃO NA DFT.....	31
2.4 TEOREMA DE BLOCH.....	32
2.5 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL.....	33
2.6 OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA.....	34
2.7 CÁLCULOS DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.....	34
2.7.1 Análise de Densidade de Cargas Eletrônicas	34
2.7.2 Densidade de Estados	36
2.7.3 Análise das Cargas de Bader	37
2.7.4 Análise Termodinâmica	39
2.7.5 Ressonância Magnética Nuclear	43
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	44
3.1 ANÁLISE TÉRMICA.....	44
3.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	44
3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	46
3.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO.....	48
4 OBJETIVOS	53
4.1 OBJETIVO GERAL.....	53
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	53
5 DESENVOLVIMENTO	54
5.1 METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	54
5.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	55

5.2.1	 Materiais e Reagentes.....	55
5.2.2	 Metodologia de Síntese.....	55
5.2.3	 Metodologias de Caracterização Estrutural.....	56
5.2.3.1	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV).....	56
5.2.3.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	56
5.2.3.3	Difração de Raios X por Monocristais (DRXM).....	57
5.2.3.4	Difração de Raios X por Policristais (DRXP).....	57
5.2.3.5	Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (RMNES).....	57
6	 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
6.1	 ESTRUTURA HIDRATADA.....	59
6.1.1	 Caracterização da rede polimérica ZnPDC2D: {[Zn(2,5-pdc)(H₂O)₂].H₂O}_n.....	59
6.1.2	 Análise Estrutural.....	59
6.2	 PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO.....	68
6.2.1	 Análise Estrutural.....	68
6.2.2	 Termodinâmica.....	74
6.3	 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO (RMNES) DE	
¹³ C.....		77
6.4	 FORMAÇÃO DO MONOFILME.....	82
6.5	 ANÁLISES ELETRÔNICAS.....	84
7	 CONCLUSÕES.....	93
	 REFERÊNCIAS.....	95

1 INTRODUÇÃO

A química dos materiais porosos desperta um forte interesse científico e industrial devido a sua propriedade intrínseca de elevada área superficial e, por isso, podem ser empregados em diversas finalidades, tais como, estocagem de gás (JANIAK e VIETH, 2010), adsorção e separação de gases (LI, 2009), catálise (WANG, 2009), armazenamento e carreamento/transporte de drogas (JIA *et al.*, 2015) dentre outras.

Um sólido poroso ideal também deve apresentar características como volume de poro, pureza, estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica. Além destas, é importante que o material disponha de uma distribuição de poros, para que este possa ser utilizado para seletividade em catálise ou em separação de gases e líquidos, baseados no tamanho molecular e no tipo de interações químicas. Mais uma vez, o tamanho dos poros também é de extrema relevância para o ajuste das aplicações desejadas (FÉREY, 2001). A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) classifica os materiais porosos de acordo com o diâmetro dos poros, sendo: microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2 - 50 nm) e macroporosos (> 50 nm) (ROUQUEROL *et al.*, 2012).

Tradicionalmente, os materiais porosos são constituídos por compostos inorgânicos ou orgânicos, em que a porosidade pode ser uma particularidade inerente de estruturas cristalinas e materiais lamelares. O material dessa natureza mais conhecido é a zeólita (do grego, *zein* = ferver e *lithos* = pedra), a qual designa uma classe de minerais naturais constituídos por aluminossilicatos hidratados cujos metais principais são os alcalinos e alcalinos terrosos, com fórmula geral $M^{n+}_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x-} \cdot wH_2O$. Sua configuração estrutural é altamente ordenada e composta por silício e alumínio tetraédricos que delimitam a região onde as moléculas de água ou cátions metálicos são incorporados (MASTERS, 2011). Através do tratamento térmico, ocorre a eliminação das moléculas de água, sem alterar a estrutura do material, e assim, as cavidades são geradas. Neste sentido, as zeólitas podem ser utilizadas em troca iônica, adsorção e separação de gases (MCBAIN, 1932), porém, as suas aplicações são restritas em virtude do pequeno tamanho de seus poros (0,3 a 1,5 nm) (MASTERS, 2011) e impossibilita a hospedagem de determinadas moléculas. E ainda, sob o

ponto de vista da catálise, as zeólitas apresentam uma desvantagem quando se trata do controle e modulação eletrônica dos sítios ativos em comparação aos compostos de coordenação, constituídos por metais de transição (RAMOS, 2014).

Dentro desse contexto, o avanço para a descoberta de materiais com porosidade bem definida tem sido uma ferramenta importante para o desenvolvimento de distintas áreas, como por exemplo, catálise, adsorção e separação de substâncias. Posto isso, a literatura tem reportado o surgimento de uma nova classe de sólidos porosos, os “*polímeros de coordenação*” (ou CP do inglês, *coordination polymers*), também conhecidos como “*redes de coordenação*” e, pela subclasse, “*redes metalorgânicas*” (ou MOF do inglês, *metal-organic frameworks*), que conciliam a função seletiva dos poros, bem como o ajuste de propriedades eletrônicas (RAMOS, 2014).

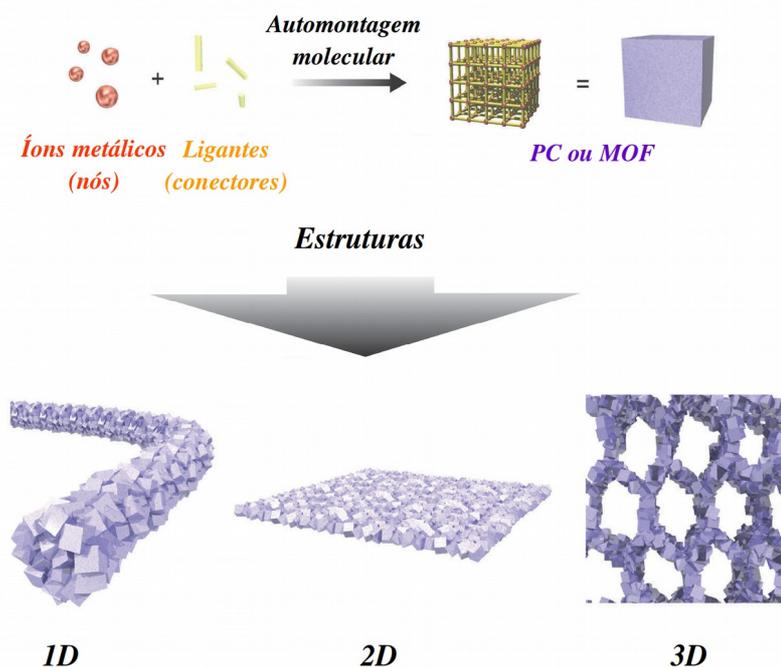
1.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E REDES METALORGÂNICAS

A poluição ambiental, resultante da queima de combustíveis fósseis, e o esgotamento de fontes energéticas tem gerado uma preocupação mundial. A busca por fontes renováveis de energia e novas tecnologias de armazenamento sustentável tem sido foco de muitas pesquisas com o intuito de minimizar/sanar a crise energética e ambiental. Nesta perspectiva, os materiais funcionais vêm despertando um grande interesse a fim de superar os desafios cotidianos e impactar no progresso tecnológico, seja na captação de gases poluentes ou estocagem de energia (WANG *et al.*, 2016).

Em geral, estes sólidos são estruturas cristalinas tipicamente formadas por um mecanismo de automontagem, que envolve a coordenação das unidades primárias de construção inorgânica e orgânica e, assim, geram estruturas estendidas infinitamente com dimensionalidades distintas: uni- (cadeias), bi- (camadas) ou tridimensionais (redes), (FÉREY, 2008) como mostra a Figura 1.1. Esses arranjos também podem estar relacionados com diferentes tipos de interações, tais como, ligação de hidrogênio, interações aromáticas rígidas ($\pi-\pi$) ou ligações do tipo van der Waals. Esta combinação promove a formação de unidades secundárias de construção (ou SBU, do inglês, *secondary building units*) estáveis e ordenadas, com propriedades variadas e atrativas, tais como, elevada área superficial,

elevada estabilidade térmica e mecânica, baixa densidade, diferentes dimensionalidades (uni-, bi- ou tridimensional) e propriedades eletrônicas ajustáveis (ROBIN e FROMM, 2006). A grande variedade de unidades básicas de construção garantem um universo infinito de combinações de compostos e, conseqüentemente, mais de 20.000 MOF diferentes já foram descritas (YOT *et al.*, 2014). A diversidade de características mencionadas, tornam estes materiais potencialmente funcionais e permitem aplicações em diversos campos: óptica (CUI *et al.*, 2014), catálise (YOON, 2012), armazenamento de gás (SUH, 2012), liberação controlada de fármacos (KESKIN, 2011), separação (LI, 2012), magnetismo, luminescência (KOH, 2010) dentre outras.

Figura 1.1 - Representação da construção de polímeros de coordenação e redes metalorgânicas a partir de unidades primárias: a interligação dos centros metálicos (nós) através de ligantes orgânicos (conectores) para formar redes de dimensionalidade variável (1D, 2D ou 3D).



Fonte: ADAPTADO DE FURUKAWA *et al.*, 2014.

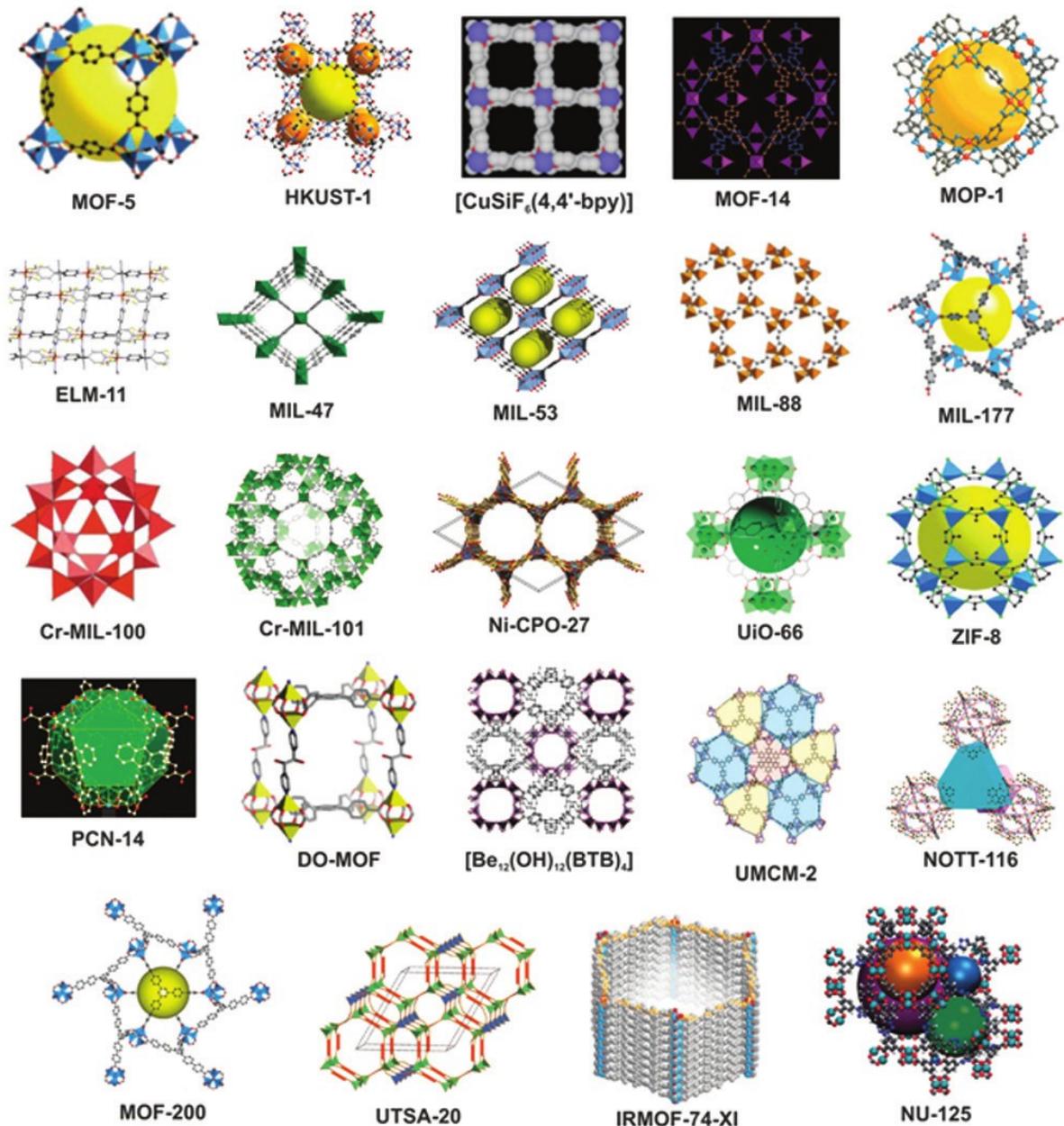
As publicações envolvendo CP e MOF aumentaram simultaneamente, e isso causou ambigüidade ou confusão entre as terminologias. O interesse acadêmico por

definições mais rigorosas fez com que a IUPAC, em 2013, publicasse um documento que recomendasse a classificação desses materiais conforme concepções de estrutura e porosidade. Segundo este, os CP são compostos de coordenação com porções de coordenação repetindo-se em 1, 2 ou 3 dimensões, sendo a cristalinidade uma propriedade desnecessária para classificá-los. Já as MOF designam uma subclasse dos polímeros de coordenação cristalinos e se diferenciam por terem diâmetro de poro aumentado (ou vazios em potencial), elevada área superficial, quando comparados com polímeros em geral, permitindo a captação seletiva de moléculas pequenas e respostas ópticas e magnéticas à inclusão de moléculas na rede. Além disso, podem ter diferentes dimensões (uni-, bi- ou tridimensional) dependendo do número de coordenação do metal e do número de sítios coordenantes dos ligantes (BATTEN *et al.*, 2013).

Dentre a diversidade de cátions que um CP ou MOF pode acomodar em sua estrutura, os centros metálicos mais reportados para a construção dos mesmos são: metais alcalinos terrosos, metais de transição e, mais recentemente, os lantanídeos (FÉREY, 2008; SUN, 2014). A tendência que os cátions metálicos possuem para adotar certas geometrias irão afetar diretamente na arquitetura das estruturas (ROBSON, 2008).

No que diz respeito às moléculas orgânicas, as propriedades peculiares de um determinado ligante (ângulos de ligação, comprimentos de ligação, estruturas, quiralidade etc.) desempenham um papel importante na topologia e morfologia da rede. Em geral, os ligantes são moléculas multidentadas que apresentam em sua estrutura átomos N- e/ou O-doadores de elétrons. Usualmente, as moléculas aromáticas policarboxiladas, bipyridinas e moléculas poliazoheterocíclicas são utilizadas como unidades orgânicas para a formação da rede (PAZ *et al.*, 2012). A Figura 1.2 mostra a diversidade de MOF que podem ser obtidas a partir da modificação de cátions metálicos e ligantes orgânicos. Particularmente, a versatilidade na escolha criteriosa das unidades primárias é crucial para a construção de redes de coordenação com as características desejadas e/ou estruturas topologicamente interessantes.

Figura 1.2 - Representação de diferentes MOF tridimensionais já descritas na literatura.



Fonte: PAZ, 2014.

Como mencionado, as SBU têm um papel muito importante sobre a estrutura final e as propriedades, porém, vários parâmetros de síntese (por exemplo, relação estequiométrica, pressão, temperatura, solvente, pH e tempo de reação) devem ser igualmente considerados (KUPPLER *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2010). Dependendo da função, as redes multidimensionais podem ser preparadas empregando várias e distintas metodologias sintéticas:

difusão ou mistura lenta (PINEIRO-LOPEZ, 2014), hidro(solvo)térmica (ZHANG *et al.*, 2015), eletroquímica (CAMPAGNOL, 2014), mecanoquímica (MASOOMI, 2015), aquecimento assistido por radiação microondas (SABOUNI, 2012), ultrassônica (JIN, 2014) e única etapa (*one-pot*) (PLATERO-PRATS, 2015).

O interesse dos pesquisadores por esse tipo de material é cada vez maior. No entanto, existem alguns desafios para viabilizar sua aplicação industrial e estes estão relacionados com a permanência de suas propriedades relevantes (alta porosidade, estabilidade térmica e química, bem como a sustentabilidade). Concomitantemente, as seguintes questões devem ser consideradas para torná-los mais atraentes: (1) disponibilidade e custos dos materiais; (2) condições sintéticas (baixa temperatura e pressão ambiente); (3) protocolo padrão de trabalho; (4) processo de ativação; (5) evitar grande quantidade de impurezas e (6) utilizar pequenas quantidades de solventes (BASF SE, 2010).

1.2 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E REDES METALORGÂNICAS BIDIMENSIONAIS

A porosidade é uma propriedade que sem dúvida é a mais procurada quando se trata de CP e MOF, pois a diversidade desses materiais permite a formação de cavidades com tamanho desejado, que possibilite o alojamento de várias espécies químicas para aplicações distintas, tais como, armazenamento de gases relevantes em energia (como H₂ e CH₄) (HE, 2014), captura de CO₂ (SUMIDA *et al.*, 2012), remoção de moléculas de gases tóxicos e a inclusão de espécies biologicamente ativas (HORCAJADA *et al.*, 2012). Neste contexto, nota-se um grande esforço para a formação de redes tridimensionais (3D) que apresentam alta porosidade e flexibilidade, tais características podem ser alcançadas a partir da utilização de ligantes orgânicos flexíveis (SUH, 2011), da escolha adequada dos centros metálicos (SILVA *et al.*, 2015) ou pela exploração de interações não covalentes entre as camadas das redes bidimensionais (2D). Alguns tipos de redes 2D apresentam a capacidade de penetrar em outras redes idênticas a elas para criar sistemas tridimensionais e, essa interpenetração dependerá da sua topologia (ZHANG, 2015). Outra estratégia muito utilizada para a formação de redes 3D é a pilarização, a qual consiste na ligação química das camadas 2D com ligantes

adequados. As redes 2D mais comuns para esta finalidade são as que apresentam formas de grelha e favo de mel, por exemplo, que se ligam à ligantes como a 4,4'-bipiridina ou ao ácido teraftálico (CHEN *et al.*, 2014).

No entanto, os CP e MOF bidimensionais têm atraído muita atenção para o desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos ópticos e eletrônicos (STAVILA, 2014), devido à sua elevada área superficial e abordagem sintética robusta. O surgimento de MOF com alta mobilidade de carga ou condutividade elétrica fornece uma oportunidade para o progresso dos dispositivos sensoriais. Campbell e colaboradores reportam a síntese da MOF 2D, $[\text{Cu}_3(\text{HITP})_2]_n$ (HITP = 2,3,6,7,10,11-hexaiminotrifênileno), a qual apresenta alta condutividade elétrica e funciona com sensor quimiorresistente e reversível (CAMPBELL *et al.*, 2015).

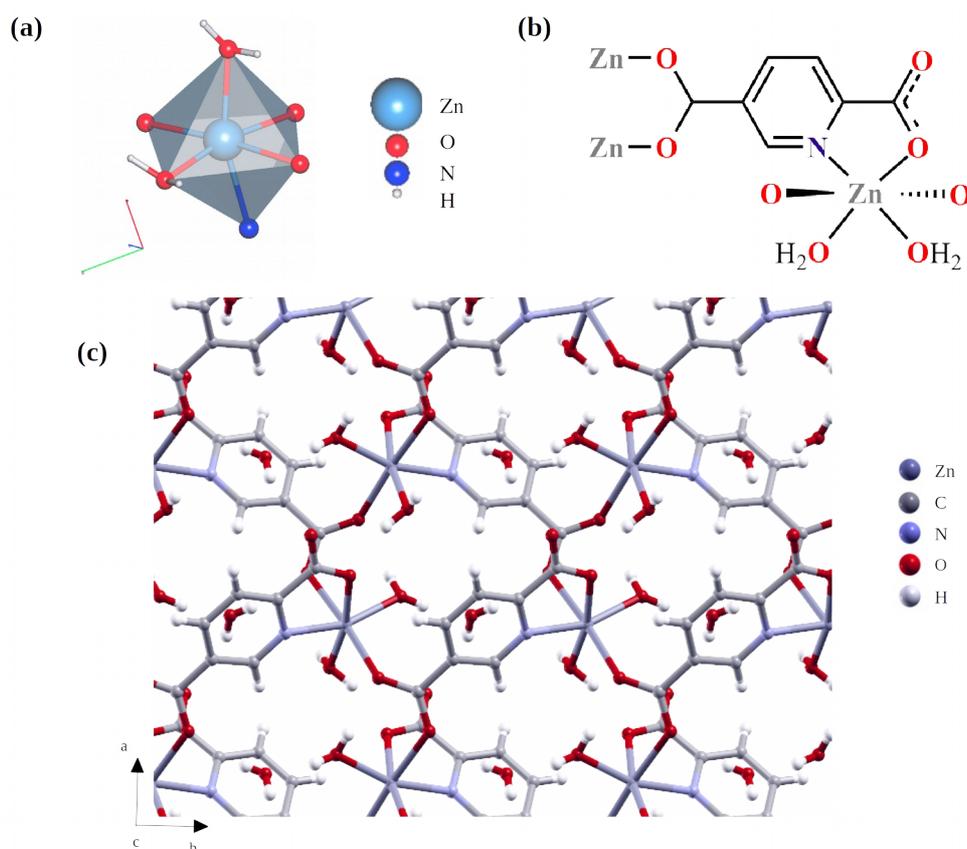
Outro exemplo, é a MOF 2D de $[\text{CdL}(\mu\text{-1,3-SCN})_2]_n$ (HL = 2-(2-(etilamino)etiliminometil)-6-etoxifenol) em que os cálculos utilizando a teoria DFT sugerem que este material seja um semicondutor. Através de investigação experimental, o material exibiu respostas frente à irradiação de luz na região do visível e fotoelétrica, medido a partir de uma tensão constante de 10 V. Estas propriedades representam um importante passo para o uso desse material em células fotovoltaicas (ROY *et al.*, 2015).

Além disso, CP e MOF 2D são promissores como compostos lamelares, especialmente aqueles com capacidade de esfoliação (uma ou várias camadas) em condições experimentais controladas. Como as MOF têm apenas interações fracas entre as camadas, os filmes podem ser preparados por diferentes técnicas, mais simplificada pela imersão de um substrato na suspensão contendo as partículas da MOF. Ou seja, esta solução contém os íons de partida em que promoverá a precipitação da rede metalorgânica. Estudos recentes realizados por Talin e colaboradores mostram que filmes finos de MOF apresentam condutividade elétrica ajustáveis, em que os nanoporos são infiltrados por ativação redox com moléculas hóspedes. As MOF que possuem condutividade elétrica apresentam potenciais aplicações em diversos tipos de dispositivos eletrônicos e como sensores (TALIN *et al.*, 2014).

Nestas perspectivas, propõe-se o estudo estrutural e termodinâmico da rede metalorgânica bidimensional, $\{[\text{Zn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2,5-pdc = 2,5-piridinodicarboxilato), abreviada como ZnPDC2D, na qual sua síntese e caracterização são conhecidas (ZHANG *et al.*, 2005; SIELO *et al.*, 2008; JIN *et al.*, 2013; FLORES, 2015). A

geometria do centro metálico é octaédrica e possui bases levemente distorcidas (Figura 1.3a). O ligante 2,5-piridinodicarboxilato se coordena ao metal por diferentes modos (monodentado e bidentado) e ainda, existem duas moléculas de água que também se coordenam e influenciam no empacotamento e na bidimensionalidade da estrutura cristalina (Figura 1.3b).

Figura 1.3 - (a) Poliedro de coordenação, (b) Ilustração dos modos de coordenação e (c) Representação da propagação da rede polimérica ZnPDC2D ao longo do eixo *ab*.



Legenda: As ligações de hidrogênio estão representadas pelas linhas tracejadas azuis.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A justificativa em trabalhar especificamente com esta rede bidimensional está na inovação de sua funcionalidade, consequência da possível esfoliação em monocamada do sistema. A simulação computacional será de extrema importância para prever se o processo é energeticamente favorável. Todos os resultados obtidos pela simulação, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade, são inéditos para esta estrutura, bem como, a análise termodinâmica da

formação de fases obtidas no processo de desidratação e a predição das propriedades eletrônicas. Agregado a isso, o desenvolvimento de uma metodologia de síntese fácil e escalável, aumenta a capacidade de aplicação deste tipo de material.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O progresso no desenvolvimento de softwares e hardwares associado à diminuição dos custos de materiais informáticos, torna a química computacional uma das áreas mais promissoras para a resolução de problemas químicos, tecnológicos e industriais. No atual momento, existem diversas metodologias computacionais, níveis de teoria e implementações distintas. Geralmente, a escolha do método a ser adotado dependerá do tipo de sistema a ser analisado e do custo computacional. O fato é que a química computacional pode ser uma ferramenta valiosa para prever propriedades físicas e químicas de numerosas moléculas e assim, ser capaz de expandir o progresso dos métodos que levam em consideração a estrutura eletrônica.

A Teoria do Funcional da Densidade (ou DFT, do inglês *Density Functional Theory*) é uma abordagem bem-sucedida para encontrar soluções para a equação fundamental que descreve o comportamento de átomos e moléculas (a equação de Schrödinger) em termos de valores práticos. A aplicação dessa teoria foi iniciada como uma arte especializada praticada por um pequeno número de físicos e químicos durante a vanguarda da mecânica quântica. Posteriormente, houve um rápido crescimento e passou a ser uma ferramenta utilizada regularmente por uma vasta área de pesquisa, a citar, em química, física, engenharia química, geologia entre outras disciplinas.

2.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A física do estado sólido consiste na aplicação da teoria quântica para um sistema composto por muitos corpos (núcleos e elétrons), em que suas propriedades são provenientes das interações existentes entre todas as partículas que o compõem. E, podem ser determinadas pela solução da equação de Schrödinger independente do tempo. Então, para um sistema constituído por N núcleos e N_e elétrons, a equação pode ser expressa da seguinte forma:

$$\hat{H}|\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle = E|\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle \quad (\text{equação 2.1})$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano total não relativístico, $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle$ é a função de estado do sistema com autovalor E . Os termos \vec{r}_i e \vec{R}_j correspondem às coordenadas eletrônicas e as nucleares, respectivamente. O operador Hamiltoniano de um sistema contendo N núcleos e N_e elétrons é representado explicitamente, em unidades atômicas e é dado por (CAPELLE, 2002):

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_{\vec{R}_j}^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_{k=j+1}^N \frac{e^2 Z_j Z_k}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^{N_e} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_e} \sum_{l=i+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|} \end{aligned} \quad (\text{equação 2.2})$$

em que o primeiro e o segundo termo correspondem à energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente. Os três últimos termos descrevem a interação coulombiana núcleo-núcleo, elétron-núcleo e elétron-elétron, nesta ordem. Neste caso, a equação de Schrödinger não possui uma solução analítica devido aos inúmeros acoplamentos elétrons-elétrons existentes no sistema e, portanto, é necessária separação das coordenadas dos vários termos da energia potencial.

A primeira aproximação a ser feita foi a aproximação de Born-Oppenheimer, conhecida também como aproximação adiabática, é formulada a partir da seguinte afirmação:

“A razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena de forma que os núcleos não acompanham as rápidas mudanças na trajetória dos elétrons e podem ser considerados fixos (SZABO e OSTLUND, 1996).”

Em outras palavras, a aproximação de Born-Oppenheimer propõe o desacoplamento das coordenadas nucleares e eletrônicas a partir de parametrizações na função de onda (BORN, 1927). Consequentemente, o cálculo é feito em cima de posições fixas de núcleos e os elétrons se movimentam por um campo elétrico constante e, tem-se:

$$\hat{H}(\vec{R}_j, \vec{r}_i) |\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle = E(\vec{R}_j) |\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle \quad (\text{equação 2.3})$$

em que a coordenada \vec{R}_j não é mais uma variável de energia e do operador Hamiltoniano e sim, um parâmetro. Desse modo, o autovetor da equação 2.3 é descrito explicitamente pela coordenada eletrônica e parametrizado pela coordenada nuclear. A configuração de equilíbrio, à temperatura de 0 K, pode ser determinada minimizando a energia total do sistema, que por sua vez, pode ser alcançada pela soma da energia eletrônica e da energia potencial da repulsão núcleo-núcleo. Nota-se que o termo cinético correspondente aos núcleos é ignorado nessa etapa. Entretanto, os graus de liberdade translacionais e rotacionais, no caso de moléculas, e vibracionais podem ser posteriormente computados devido ao desacoplamento adotado para as coordenadas.

A partir da minimização da energia, pode-se encontrar a configuração atômica e este procedimento é denominado como otimização estrutural ou relaxação. Essa ferramenta possibilita o mapeamento da hipersuperfície de energia potencial, identificando nela um mínimo local (ou global).

2.2 A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

A aproximação de Born-Oppenheimer permitiu que um problema quântico de muitos corpos pudesse ser simplificado através do desacoplamento das variáveis referentes aos núcleos e elétrons. Porém, a solução exata do Hamiltoniano eletrônico ainda é impraticável para sistemas polieletrônicos, visto que o termo de interação elétron-elétron acopla as variáveis eletrônicas. Mais uma vez, faz-se necessária a introdução de novas aproximações com o objetivo de viabilizar o tratamento dos problemas que envolvem muitos elétrons. Para a realização deste trabalho, as interações eletrônicas serão tratadas conforme a Teoria do Funcional da Densidade (ou DFT, do inglês *Density Functional Theory*).

A simulação da estrutura eletrônica pode ser compreendida como o resultado dos estados estacionários de todos os elétrons a um nível tão próximo da realidade quanto possível.

Isso fez com que a DFT se tornasse uma ferramenta muito promissora para os cálculos que envolvam sistemas interagentes, possibilitando o tratamento de estruturas com um grande número de átomos. Neste caso, a energia total e os outros observáveis passam a ser tratados como um funcional da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$. Logo, a densidade eletrônica depende somente de três variáveis, as coordenadas espaciais de cada ponto, x , y , $z(\vec{r})$, como descrito a seguir:

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (\text{equação 2.4})$$

Na equação 2.4, o vetor \vec{r} não representa um conjunto de N variáveis explicitamente e sim, três coordenadas cartesianas. A probabilidade de encontrar um elétron na posição \vec{r} é independente da posição dos demais ($N-1$) e a equação resulta em uma função que depende de \vec{r} . Isto implica que todas as propriedades físicas de um sistema multieletrônico podem ser considerados como funcionais da densidade eletrônica. A DFT é fundamentada por dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG, 1964), sendo estes:

Teorema 1: Existe uma correspondência biunívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ e o potencial externo $\vec{V}_{ext}(\rho(\vec{r}))$, a menos de uma constante, para um sistema de muitos elétrons.

Conforme o teorema, a partir da densidade eletrônica, pode-se obter o potencial externo e, conseqüentemente, a função de onda eletrônica, em que todas as propriedades do sistema podem ser extraídas nesse estado. Em resumo, se a densidade eletrônica for conhecida, qualquer propriedade no estado fundamental pode ser obtido como um funcional de $\rho(\vec{r})$.

Teorema 2: A energia do estado fundamental é também um funcional único de $\rho(\vec{r})$ e atinge o valor mínimo quando $\rho(\vec{r})$ é a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental do sistema.

Esse último teorema, diz que embora existam um número infinito de possíveis densidades, apenas uma (estado fundamental) consegue minimizar a energia do sistema. Ou seja, torna-se possível o uso do princípio variacional para encontrar a energia no estado fundamental. Logo, para que a energia seja minimizada, deve-se satisfazer a equação variacional:

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (\text{equação 2.5})$$

A expressão da energia como funcional da densidade é dada por:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{e-e}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}^3 \quad (\text{equação 2.6})$$

em que $T_e(\rho(\vec{r}))$ corresponde à contribuição cinética da densidade eletrônica, $V_{e-e}(\rho(\vec{r}))$ à interação elétron-elétron e o terceiro termo, refere-se à interação entre os elétrons e núcleos. Os dois primeiros termos estão relacionados a um funcional universal e, embora a DFT seja uma teoria exata, esse funcional continua desconhecido por causa da complexidade de resolver um sistema de muitos corpos.

Kohn e Sham (KOHN, 1965) propuseram um tratamento prático para a equação 2.6 que demonstra a possibilidade de mapear o sistema de elétrons interagentes por meio de um conjunto de sistemas formados por um único corpo. Esse novo sistema não interagente é chamado de auxiliar ou de referência e, apresenta uma densidade eletrônica equivalente àquela que seria determinada para um sistema de muitos corpos. Com essa aproximação, têm-se N equações de uma partícula e não mais uma equação de N partículas interagentes. Para tal, os elétrons do sistema de referência são imersos em um potencial efetivo, o potencial de Kohn-Sham. Uma vez que este é um sistema de elétrons não interagentes, eles devem obedecer à equação de Schrödinger e a equação de Kohn-Sham. Em geral, este funcional é descrito pela soma de três elementos:

$$V_{KS}(\vec{r}) = V(\rho(\vec{r})) + V_{HT}(\rho(\vec{r})) + V_{XC}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{equação 2.7})$$

em que o primeiro elemento é dado pelo potencial externo que representa os núcleos atômicos no sistema investigado. O segundo elemento (potencial de Hartree) corresponde à interação eletrostática dos elétrons. O último representa o potencial de correlação e troca, o qual inclui

todos os termos não triviais de interação e, por isso, a qualidade dos resultados obtidos está relacionada principalmente em encontrar boas aproximações para o mesmo. Uma grande variedade de técnicas e métodos dentro da DFT surgiram para representar esse termo. As aproximações mais comuns para sistemas sólidos são as aproximações de gradiente generalizado (ou GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), que compreendem o gradiente de densidade (PERDEWE YUE, 1986).

Com o potencial efetivo, proveniente de um sistema de muitos elétrons, é possível calcular a energia do sistema a partir da solução da equação 2.8, a qual tem a mesma configuração da equação para partículas independentes:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{KS}(\vec{r}) \right] \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (\text{equação 2.8})$$

Esta equação é chamada de equação de Kohn-Sham e deve ser calculada de forma autoconsistente: primeiro, o cálculo se inicia com uma densidade, depois a equação de Kohn-Sham é encontrada e diagonalizada para determinação dos autovalores e autovetores e uma nova densidade é obtida, como segue:

$$\rho_{n+1}(\vec{r}) = \beta \rho_n(\vec{r}) + (\beta + 1) \rho_{n-1}(\vec{r}) \quad (\text{equação 2.9})$$

em que β é o parâmetro de mistura que pode ser ajustado no início do cálculo e, este termo implica na porcentagem da última densidade eletrônica que será adicionada à nova densidade, $\rho_{n+1}(\vec{r})$.

Para a realização dos procedimentos de otimização de estrutura, é necessário que a energia eletrônica total seja elucidada e assim, esta seja minimizada. A energia eletrônica total pode ser expressa da seguinte forma:

$$E(\rho(\vec{r})) = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}^3 d\vec{r}'^3 + E_{xc}(\rho(\vec{r})) - \int (\rho(\vec{r}))V_{ext} d\vec{r}^3, \quad (\text{equação 2.10})$$

em que os quatro primeiros termos, no segundo membro, correspondem à soma dos autoestados, interação eletrostática elétron-elétron, energia de correlação e troca e à interação do potencial externo com os elétrons do sistema, respectivamente. A expressão exata do funcional da energia de troca e correlação, $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$, não é conhecida. Assim, para que seja possível utilizar as equações de Kohn-Sham, é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação, que é o termo de interpretação física mais difícil da DFT. Entre as aproximações mais utilizadas para este termo desconhecido estão: a aproximação da densidade local (ou LDA, do inglês *Local Density Approximation*) e um aperfeiçoamento, chamado de aproximação do gradiente generalizado (GGA), citado anteriormente. A LDA é válida para sistemas onde a densidade de carga varia lentamente em uma escala atômica, isto é, cada região da molécula comporta-se como um gás homogêneo de elétrons (CAPELLE, 2006). Se a densidade eletrônica for fortemente não homogênea, será necessário utilizar a GGA.

A aproximação GGA pode ser iniciada por meio da definição do funcional de troca e correlação da densidade eletrônica, calculada a partir de um segundo funcional da própria densidade eletrônica e de seu gradiente para computar a não-homogeneidade de um gás de elétrons, conforme apresentado na equação 2.11 (CAPELLE, 2002).

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|) d^3(\vec{r}) \quad (\text{equação 2.11})$$

Na equação 2.11, o funcional $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|)$ pode ser parametrizado experimentalmente (cálculos semi-empíricos) ou pode ser tratado de forma teórica (cálculos *ab initio*). Os vários métodos GGA reportados se diferem quanto ao modo de construção da função $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|)$. Atualmente, os GGA mais utilizados são o PBE e PW91 (PERDEW, 1996).

2.3 AS INTERAÇÕES DE DISPERSÃO NA DFT

As interações de dispersão ou forças de London são uma característica intrínseca em todos os sistemas eletrônicos como resultado das correlações dinâmicas entre as distribuições flutuantes de cargas e, devem ser levadas em consideração na simulação de sistemas periódicos com certo grau de covalência.

As interações de dispersão podem ser consideradas em termos da DFT, como todas as interações que não são bem descritas com o funcional XC (equação 2.11). As duas formas mais usuais para computar a dispersão na energia do sistema são o método DFT-D2 e o funcional de troca e correlação vdW-DF. Para a realização deste trabalho, utilizou-se a abordagem DFT-D2 para contabilizar as interações de dispersão, visto que é um método de baixo custo computacional.

A teoria do funcional da densidade com dispersão (DFT-D2) foi proposta por Stefan Grimme (GRIMME, 2006) e adiciona a contribuição das interações de dispersão à energia eletrônica, calculada na DFT, através de um termo parametrizado como mostra a seguinte equação:

$$E_{DFT-D2} = E_{DFT} - E_{dispersão} \quad (\text{equação 2.12})$$

em que E_{DFT-D2} equivale à energia DFT-D2, E_{DFT} é a energia eletrônica convergida via DFT por um determinado funcional de troca e correlação e $E_{dispersão}$ é a contribuição das forças de dispersão. Este último, é um termo parametrizado e leva em consideração as interações de van der Waals entre todos os átomos do sistema, sendo que, as interações entre os átomos é inversamente proporcional à distância entre eles, como mostra a equação 2.13:

$$E_{dispersão} = -s_6 \sum_{i=1}^{M_1} \sum_{j=i+1}^M \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (\text{equação 2.13})$$

em que M é o número total de átomos do sistema, C_6^{ij} se refere ao coeficiente de dispersão entre i e j , sendo computado para cada par de átomos, s_6 é um termo parametrizado e dependente do tipo de funcional GGA utilizado (0,75 para PBE) e, por fim, f_{dmp} é uma função de amortecimento para os desvios causados quando as distâncias interatômicas são muito pequenas.

2.4 TEOREMA DE BLOCH

Os elétrons independentes das equações de Kohn-Sham (KOHN, 1965) foram tratados como elétrons de Bloch e o potencial efetivo de todos os sistemas e modelos estruturais estudados, foram definidos como um potencial periódico. Os autoestados deste Hamiltoniano apresentam a forma de uma onda plana com a periodicidade da rede de Bravais e podem ser escritas segundo o teorema de Bloch.

Teorema: Para um sólido periódico, as funções de onda do Hamiltoniano de um elétron podem ser representadas na forma de uma onda plana multiplicada por uma função que tenha a mesma periodicidade da rede, ou seja:

$$\Phi_i^{KS}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_i(\vec{r}) \quad (\text{equação 2.14})$$

em que \vec{k} é o vetor de onda da Zona de Brillouin e $u_i(\vec{r})$ uma função com a mesma periodicidade da rede (ASHCROFT, 1976), a qual pode ser representada como:

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{equação 2.15})$$

Como pode ser visto na equação 2.15, a função periódica demonstrada é expandida em um somatório infinito de vetores de onda do espaço recíproco. Em termos computacionais, o tratamento dessa função se torna impossível e essa rede deve ser truncada por critérios de convergência. Para contornar isso, pode-se utilizar o conceito de energia de corte, a fim de truncar o somatório da equação 2.15.

$$E_{CORTE} = \frac{|\vec{G}|^2 \hbar^2}{2m} \quad (\text{equação 2.16})$$

O conceito de energia de corte é explicitamente apresentado na equação 2.16, mostrando que o somatório 2.15 pode ser limitado por todos os vetores \vec{G} do espaço recíproco que se encontram no interior de uma esfera de raio $|\vec{G}|$.

2.5 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL

A aproximação do pseudopotencial se baseia no fato de que os elétrons mais internos (ou elétrons de caroço) estão fortemente ligados e não participam na formação de ligações químicas. Desse modo, as funções de onda que os representam praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em ambientes químicos distintos. Ao contrário, os elétrons de valência são os responsáveis pelas ligações químicas.

Pelo fato dos estados de caroço não serem significativamente perturbados pelo rearranjo eletrônico da valência nos diferentes ambientes, por aproximação, eles podem ser mantidos congelados. Nessa aproximação, o átomo, constituído por todos os elétrons e o núcleo, pode ser substituído por um pseudo-átomo, composto por elétrons de valência e um caroço iônico. O caroço iônico inclui tanto o núcleo como os elétrons mais internos, mantidos nos estados atômicos (VAISS, 2011). Sabe-se que as propriedades dos materiais são fortemente correlacionadas com as

ligações química, é esperado que o congelamento dos estado do caroço afete pouco ou quase nada os resultados das propriedades utilizando esta aproximação (PAYNE, 1992).

2.6 OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA

A otimização de geometria é uma ferramenta indispensável para que o estudo computacional se aproxime cada vez mais das propriedades reais de um sistema, uma vez que a localização de um ponto de mínimo de energia da hipersuperfície de energia potencial pode ser alcançado o mais próximo da configuração inicial. Essa localização pode ser feita explicitamente pelo gradiente de energia eletrônica total, em que é igualado à zero.

O princípio deste cálculo é determinar a função de onda e a energia a partir de uma geometria inicial até alcançar uma geometria de menor energia. A configuração estrutural mais estável será aquela em que o maior componente do vetor força, em todos os átomos, for o menor tolerável pré-estabelecido.

2.7 CÁLCULOS DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

2.7.1 Análise de Densidade de Cargas Eletrônicas

A função de onda determinada a partir de cálculos de orbitais moleculares *ab initio* ou semi-empíricos não pode ser interpretada fisicamente. Entretanto, a densidade de carga ou a distribuição de densidade de carga eletrônica, $\rho(\vec{r})$, possui uma interpretação física. Esta é

uma propriedade classificada como local, isto significa que cada ponto no espaço é determinado pelo vetor \vec{r} e, pode ser calculada considerando a teoria dos orbitais moleculares, dada por:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{equação 2.17})$$

onde ψ_i representa o *i-ésimo* orbital molecular duplamente ocupado em um sistema de N elétrons. A integral da densidade de carga, equação 2.17, fornece exatamente o número total de elétrons (SZABO e OSTLUND, 1982).

A densidade de carga eletrônica é uma função que fornece informação sobre a distribuição probabilística eletrônica incluída na função de onda. E por isso, a densidade de carga eletrônica é um dos fatores mais importantes que influenciam nas propriedades físicas e químicas de uma molécula, encontrando aplicações em estudos de reatividade química, interações intermoleculares, similaridade molecular dentre outras. A significância da densidade de carga na química foi consolidada pela formulação da DFT na década de 60. Segundo essa teoria, a densidade eletrônica é a variável fundamental a qual determina a função de onda e, portanto, todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental de um sistema atômico ou molecular.

Os estudos que envolvem a utilização da densidade de carga geralmente fazem uso de diagramas de superfícies de isovalores ou de contorno a um determinado plano na molécula. O emprego desses diagramas permite a obtenção de informações úteis a respeito da estrutura eletrônica da molécula.

Neste trabalho, os estudos de diferença de densidade de cargas eletrônicas, representada por $\Delta \rho_{dif}(\vec{r})$, foram realizados com base nos cálculos de pós processamentos para avaliar as interações existentes no composto ZnPDC2D. A diferença de densidade de carga eletrônica foi determinada para um conjunto de pontos \vec{r} regularmente espaçados na célula unitária tridimensional. Todos os pontos em que $\rho_{dif}(\vec{r}) = 0,003 \text{ eV/Bohr}^3$ foram marcados com a cor rosa e os pontos em que $\rho_{dif}(\vec{r}) = -0,003 \text{ eV/Bohr}^3$ foram marcados com a cor marrom.

2.7.2 Densidade de Estados

Uma propriedade primária usada para descrever o estado eletrônico de um material é a densidade de estados (ou DOS, do inglês *Density of States*). A densidade de estados, $g(\varepsilon)$, por unidade de energia em um intervalo de $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ é determinada pela soma de todos os estados que podem ser ocupados com energia dentro deste intervalo, conforme:

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{2\pi^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\vec{k}}) d\vec{k} \quad (\text{equação 2.18})$$

O índice i indexa a banda do somatório, o termo $\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\vec{k}})$ é uma função delta de Dirac, os valores de energia $\varepsilon_{i,\vec{k}}$ são os auto-valores de Kohn-Sham e o número 2 é oriundo da degenerescência por spin de elétrons. A integral representada na equação 2.18 também se aproxima à soma em todos os vetores \vec{k} da Zona de Brillouin.

O cálculo de PDOS (do inglês, *Projected Density of States*) permite a separação do momento angular dos estados pela projeção das funções de onda atômicas sobre as funções de onda de Kohn-Sham, como é apresentado na equação 2.19.

$$g_{ilm}(\varepsilon) = \frac{2}{2\pi^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k}) |\langle \psi_{i,m} | \Phi_i \rangle|^2 d\vec{k} \quad (\text{equação 2.19})$$

O termo m na equação 2.19 representa o momento angular do determinado orbital atômico de projeção e o índice i representa um determinado átomo a ser analisado.

Com base no conhecimento da densidade de estados de um sólido é possível descobrir se esse é um material isolante, semiconductor ou condutor elétrico, por meio da ocupação da banda de valência. Deve-se ressaltar que os cálculos DFT são imprecisos na determinação dos valores das energia provenientes da banda de *gap*. Muitos trabalhos têm

sido desenvolvidos para corrigir e prever quantitativamente o valor de energia para a banda de *gap* (PERDEW e LEVY, 1983; LANY e ZUNGER, 2008).

E ainda, o estudo das projeções de densidade de estados auxiliam na avaliação de basicidade e acidez de um sistema. Na comparação da basicidade de duas superfícies, o material mais básico é o que apresenta uma maior densidade de estados da banda de valência próxima ao nível de Fermi (energia do estado quântico ocupado de mais alta energia) porque há uma maior tendência de doação de elétrons por parte do material. Em contrapartida, o mais ácido será aquele que possui uma densidade de estados na banda de condução mais próxima do nível de Fermi, mostrando-se como um bom receptor de elétrons.

2.7.3 Análise das Cargas de Bader

A interpretação da estrutura eletrônica de um material é, frequentemente, relevante para a compreensão dos estados na vizinhança dos diferentes átomos. Logo, as propriedades químicas são frequentemente descritas em termos da transferência de carga entre estes átomos ou pela presença de cargas de íons ou moléculas. Ao contrário da densidade de cargas eletrônica, as cargas atômicas não podem ser calculadas teoricamente de uma única maneira, pois essas não são valores esperados da função de onda, ou seja, não são observáveis. Deste modo, todos os métodos para o cálculo teórico de cargas atômicas são invariavelmente arbitrários, e em geral, resultam em uma grande variação dos valores numéricos das cargas calculadas segundo diferentes metodologias.

Na perspectiva de compreender a química de sistemas moleculares em termos de subsistemas atômicos, Bader propôs um modelo de partição de cargas atômicas baseado na teoria AIM (do inglês, *Atoms in Molecules*). A metodologia de partição do sistema molecular em subsistemas atômicos, baseia-se nas propriedades topológicas da densidade eletrônica total. Então, o espaço é dividido em regiões por superfícies que percorrem mínimos na densidade de carga. Mais precisamente, em um ponto em uma superfície de divisão onde o gradiente da densidade

eletrônica não tenha componente normal à superfície. Essas regiões delimitadas por tais superfícies de divisão podem ser chamadas de regiões de Bader.

Em outras palavras, essa teoria oferece uma maneira auto-consistente de divisão molecular em termos da densidade eletrônica $\rho_{(\vec{r},x)}$ e do Laplaciano, $\nabla^2\rho_{(\vec{r},x)}$ (BADER, 1990). O algoritmo implementado envolve encontrar os pontos críticos da densidade onde a carga é igual à zero, seguido pela construção das Superfícies de Fluxo Zero (ZFS, do inglês *Zero-Flux Surface*) ou região espacial ligante que define o átomo em uma molécula em qualquer ponto da superfície de potencial (Figura 2.1a), conforme a equação:

$$\nabla\rho_{(\vec{r},x)}\cdot n_{(\vec{r})} \quad (\text{equação 2.20})$$

em que $n_{(\vec{r})}$ é o vetor unitário normal à superfície molecular. A partir desta descrição de densidade eletrônica, pode-se determinar as cargas atômicas pela seguinte integração:

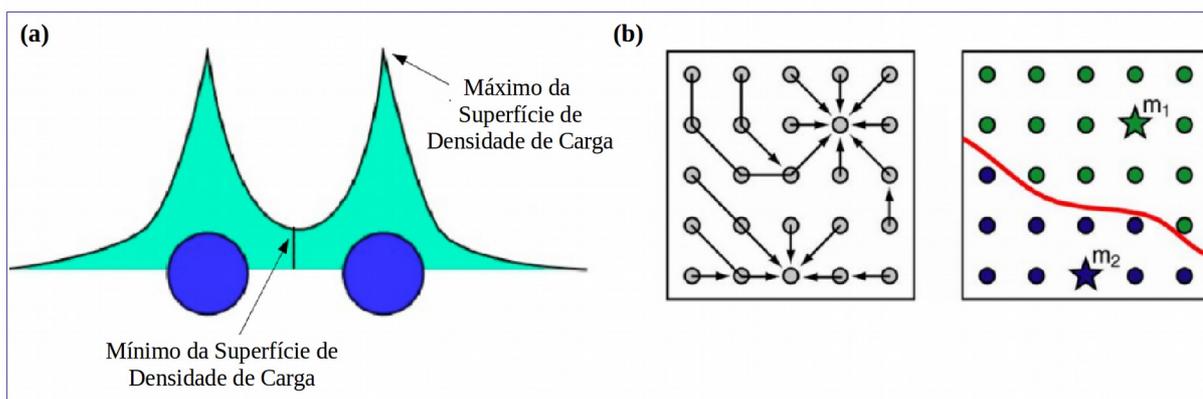
$$Q_B = Z_B - \int \nabla\rho_{(\vec{r},x)}\cdot n_{(\vec{r})} d\tau \quad (\text{equação 2.21})$$

A forma em que as cargas de Bader são geradas parte de uma grade de densidade de carga, em que a entrada fornece o valor da densidade de elétrons especificada nesta grade regular de pontos no espaço. O espaçamento entre esses pontos deve ser suficientemente fino para que uma interpolação entre os pontos seja uma aproximação suficientemente boa na região de ligação entre os átomos. Com o propósito de definir quais pontos da grade pertencem a cada uma das regiões de Bader, um caminho de ascendência mais íngreme na grade da densidade de carga é definido para cada ponto. O conjunto de pontos da grade que tem caminhos que terminam no mesmo terminal de densidade de carga máxima são membros da mesma região de Bader. A Figura 2.1b representa a tendência nos cálculos das cargas de Bader, em que os pontos de densidade de carga máxima estão localizados nos núcleos atômicos (HENKELMAN *et al.*, 2006).

A carga eletrônica total de cada região de Bader pode ser determinado a partir do somatório dos pontos da grade atribuídos para esta região e, a localização aproximada das superfícies de divisão pode ser visualizada ao separa a densidade de carga de cada região

(Figura ??c). As cargas de Bader podem ser calculadas utilizando-se a densidade eletrônica obtida de diversas formas, como através da DFT ou até mesmo experimentalmente.

Figura 2.1 - Análise de Bader, em: (a) Superfície de fluxo zero e (b) Superfície de Bader.



Fonte: ADAPTADO DE TANG, 2009.

2.7.4 Análise Termodinâmica

Na termodinâmica estatística, a partir da função de partição, obtém-se grandezas macroscópicas como a entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs tendo por base as estruturas otimizadas através dos cálculos *ab initio* DFT-GGA. Conseqüentemente, é possível determinar quais produtos reacionais são termodinamicamente favoráveis e, qual a contribuição da entalpia e entropia para a variação da energia livre de Gibbs da reação.

Nas reações estudadas, as variações da energia livre de Gibbs foram obtidas pela diferença de energia entre os produtos e reagentes, pela seguinte expressão:

$$\Delta G = \sum_{\text{produtos}} G_{\text{produtos}} - \sum_{\text{reagentes}} G_{\text{reagentes}} \quad (\text{equação 2.22})$$

A energia livre de Gibbs, G° é dada pela equação:

$$G^\circ = H^\circ - TS^\circ \quad (\text{equação 2.23})$$

em que H° é a entalpia, S° é a entropia e T é a temperatura absoluta. A entalpia é definida como:

$$H^\circ = U + pV \quad (\text{equação 2.24})$$

em que U é a energia interna, p é a pressão e V é o volume.

Para um sistema no estado sólido, a entalpia $H_s^\circ(T)$ e a entropia $S_s^\circ(T)$ foram calculadas pelas seguintes aproximações:

$$H_s^\circ(T) = E^{ele} + ZPE + E^{vib}(T) \quad (\text{equação 2.25})$$

$$S_s^\circ(T) = S^{vib}(T) = k_B \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1} - \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) \right) \right] \quad (\text{equação 2.26})$$

em que E^{ele} , E^{ZPE} , $E^{vib}(T)$ e $S^{vib}(T)$ são respectivamente a energia eletrônica total em 0K, a energia de ponto zero (soma linear das frequências harmônicas fundamentais) e as contribuições vibracionais da entalpia e da entropia. Na equação 2.26, N é o número de átomos na célula, i é o índice do modo vibracional, ω_i é a frequência vibracional do modo i , \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e k_B é a constante de Boltzmann.

O termo de entropia eletrônica, S^{ele} (ou entropia configuracional) é igual ao número de estados degenerados no estado fundamental. Como nenhuma estrutura estudada neste trabalho tem estados degenerados no estado fundamental, $S^{ele} = 0$. Portanto, $S_s^\circ(T) = S^{vib}(T)$.

Especificamente, ZPE e $E^{vib}(T)$ são dados pelas respectivas equações:

$$ZPE = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i \right] \quad (\text{equação 2.27})$$

$$E^{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar \omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1} \right] \quad (\text{equação 2.28})$$

Em sólidos, o termo $\Delta p \bar{V}$ pode ser ignorado, assim, $\Delta H^\circ \approx \Delta U$. Dessa maneira, a energia livre de Gibbs é aproximadamente igual à energia livre de Helmholtz. Como a energia interna à 0 K é equivalente a energia eletrônica mais a energia de ponto zero, a energia livre de Gibbs para sólidos pode ser obtida por:

$$G^\circ = E^{ele} + ZPE + E^{vib} - T(S^{vib}) \quad (\text{equação 2.29})$$

Por outro lado, nas equações utilizadas para as moléculas, consideramos a aproximação do gás ideal. O termo $p \bar{V}$ e as contribuições relativas à translação e à rotação devem ser considerados.

A entalpia de um gás ideal $H_g(p, T)$ pode ser calculada por:

$$H_g^\circ(p, T) = E^{ele} + ZPE + E^{vib}(T) + E^{rot}(T) + E^{trans}(T) + p \bar{V} \quad (\text{equação 2.30})$$

em que $E^{rot}(T)$ e $E^{trans}(T)$ são as contribuições rotacional e translacional para a entalpia, respectivamente. Ambos os termos correspondem à $(3/2)RT$ e $p \bar{V} = RT$, R é a constante do gás ideal. Assim, para moléculas poliatômicas não lineares, temos que:

$$E^{rot}(T) = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{equação 2.31})$$

$$E^{trans}(T) = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{equação 2.32})$$

A entropia de uma gás ideal $S_g^\circ(p, T)$ foi calculada pela equação:

$$S_g^\circ(p, T) = S^{ele} + S^{vib}(T) + S^{rot}(T) + S^{trans}(p, T) \quad (\text{equação 2.33})$$

em que $S^{rot}(T)$ e $S^{trans}(p, T)$ são as contribuições rotacional e translacional para a entropia, respectivamente. Portanto, esses valores de entropia foram levados em consideração para calcular as propriedades termodinâmicas das moléculas no estado gasoso.

A entropia rotacional e translacional no gás ideal são dadas por:

$$S^{rot}(T) = k_B \left\{ \ln \left[\frac{\pi I_A \hat{I}_B I_C}{\sigma} \left(\frac{8 \pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\} \quad (\text{equação 2.34})$$

$$S^{trans}(T) = k_B \left\{ \ln \left[\left(\frac{2 \pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{k_B T}{p} \right) \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (\text{equação 2.35})$$

em que I_A , I_B e I_C são os principais momentos de inércia, σ é o número de simetria rotacional da molécula, e M é a massa molecular. O número de simetria é determinado unicamente pelo grupo pontual de simetria da molécula. As temperaturas e pressão utilizadas nos cálculos deste trabalho foram de 0 a 600°C.

2.7.5 Ressonância Magnética Nuclear

O método GIPAW (do inglês, *Gauge-Including Projector Augmented-Wave*) baseado na DFT calcula as propriedades de Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (RMNES ou SSNMR, do inglês, *Solid State of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*) a partir da simetria translacional dos cristais, ondas planas e pseudopotenciais do tipo PAW (do inglês, *Plane Augmented-Wave*) (PICKARD, 2001). Isso possibilita realizar o cálculo *ab initio* da blindagem química isotrópica (σ_{iso}), constante de acoplamento quadrupolar (C_Q) e parâmetro de assimetria (η_Q) em sólidos. Essa metodologia tem a capacidade de calcular a resposta dos elétrons da estrutura cristalina quando submetida a um campo elétrico uniforme externo. Além disso, os pseudopotenciais são utilizados para representar a interação entre o núcleo e os elétrons de valência e permite tanto a remoção dos elétrons mais internos como a suavização das funções de onda dos elétrons da valência próximos ao núcleo.

Apesar dos elétrons mais internos terem pouca contribuição na blindagem, o comportamento das funções de onda dos elétrons de valência é crítico ao descrever a blindagem. Este problema é resolvido pela aplicação do método PAW, o qual permite a reconstrução da função de onda de todos os elétrons de forma justa com base nos seus pseudos equivalentes (HARRIS, 2007).

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica é utilizada para medir as propriedades físico-químicas de uma amostra em função da temperatura. A Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC do inglês, *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) define como sendo um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura (GIOLITO e IONASHIRO, 1988).

Na termogravimetria (TGA), a massa da amostra, m , é continuamente registrada como função da temperatura T ou tempo t . Portanto, nas curvas TGA, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas.

Na termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm / dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Logo, neste método são obtidas curvas referentes à derivada primeira da curva TGA e, nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

3.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A grande maioria de compostos que apresentam ligações covalentes, sejam orgânicos ou inorgânicos, absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Desse modo, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos. Na química, a região de

interesse é a região vibracional do infravermelho, que inclui radiação de comprimentos de onda, λ , entre $2,5 \cdot 10^{-6}$ e $25 \cdot 10^{-6}$ m. Em termos de número de onda, $\bar{\nu}$, essa faixa corresponde à 4000 até 400 cm^{-1} . Apenas as ligações que têm um momento de dipolo que muda em função do tempo são capazes de absorver essa radiação.

As intensidades das bandas são expressas como transmitância, T , ou absorvância, A . A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante nela incidente. A absorvância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é, $A = \log_{10}(1/T)$ (SILVERSTEIN, 1979).

No caso de uma molécula diatômica, a vibração pode ser comparada ao oscilador harmônico ideal, como definido pela lei de Hooke:

$$F = - kx \quad (\text{equação 3.1})$$

em que a força F atua contra um deslocamento x e k é a constante de força. Um oscilador harmônico ideal também é definido como tendo a seguinte energia potencial:

$$V = - \int F dx = \frac{1}{2} kx^2 \quad (\text{equação 3.2})$$

Na primeira aproximação, as moléculas diatômicas podem ser consideradas em termos de um oscilador harmônico mecânico-quântico, tendo massa reduzida, μ , que é relativa à m_1 e m_2 ($\mu = (m_1 \cdot m_2)/(m_1 + m_2)$). A energia vibracional da molécula diatômica é quantizada e dada por:

$$E_{vib} = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{equação 3.3})$$

em que h é a constante de Planck, ν é a frequência clássica prevista pela lei de Hooke e v é o número quântico vibracional. A variação de energia é expressa por:

$$\Delta E = h\nu \quad (\text{equação 3.4})$$

Em um gráfico, os valores de energia vibracional estarão sobrepostos à curva de energia potencial dada pela equação 3.2. Para um oscilador harmônico ideal, os níveis de energia vibracionais são igualmente espaçados, o que é consistente com a equação 3.4.

No entanto, moléculas reais não se comportam como os sistemas ideais. Quando a energia potencial aumenta, os níveis de energia ficam cada vez mais próximos, ou seja, tem-se um oscilador anarmônico. O potencial de Morse ajusta a curva de energia potencial de uma molécula real e é expresso por:

$$V = D_e [1 - e^{-a(r - r_e)}]^2 \quad (\text{equação 3.5})$$

em que D_e é a energia de dissociação molecular, a é uma constante ($a = (k/2D_e)^2$). A energia de um oscilador com potencial de Morse também é quantizada e tem valores dados por:

$$E = h\nu_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - h\nu_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 \quad (\text{equação 3.6})$$

em que ν_e é a frequência vibracional harmônica, v é o número quântico vibracional e x_e é uma constante adimensional chamada de constante de não-harmonicidade, que normalmente, é expressa por um valor pequeno.

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X (DRX) é uma ferramenta importante na investigação estrutural de polímeros de coordenação. Os raios X são um tipo de radiação constituídos por ondas eletromagnéticas e apresenta comprimento de onda na ordem de Angstroms (10^{-10} m). Quando se incide um feixe colimado de raios X de comprimento de onda bem definido sobre uma substância (monocristalina ou policristalina), a radiação é espalhada em certas direções de acordo com a lei de Bragg. A lei de Bragg determina a condição necessária para que aconteça a difração de raios X, que é dada por:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{equação 3.7})$$

em que d_{hkl} é a distância entre planos atômicos, n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada e θ_{hkl} é o ângulo de Bragg.

Na difração de raios X, os elétrons presentes dos centros espalhadores da radiação, ou seja, nos átomos, fornecem um padrão de difração característico de cada arranjo cristalino. A intensidade dos pontos de difração depende da natureza e das orientações desses centros e, a amplitude da onda gerada pelo espalhamento de um conjunto de espalhadores equivale à soma das amplitudes de cada centro espalhador.

Cada centro espalhador possui uma densidade eletrônica. Os valores máximos dessa densidade determinam as posições atômicas. Para que a densidade eletrônica em todo espaço delimitado pela célula unitária seja conhecida, seria necessário o conhecimento dos fatores de estrutura de cada reflexão coletada (GIACOVAZZO, 2002; STOUT e JENSEN, 1989). Entretanto, o fator de estrutura é um número complexo e composto da amplitude e da fase. O objetivo da determinação de estruturas cristalinas é localizar as posições atômicas em uma célula unitária e, por meio do ordenamento tridimensional dos cristais, definir a estrutura cristalina. Em geral, a solução do problema da fase em cristalografia para monocristais baseados em moléculas pequenas é determinada por Métodos Diretos ou Método de Patterson (GIACOVAZZO, 2002).

Para uma medida de difração de raios X de um sistema policristalino, faz-se um registro de um difratograma de intensidade, I , versus ângulo de espalhamento, 2θ . A análise desse tipo de amostra é realizada através da comparação entre o difratograma medido com um determinado padrão que possua o mesmo empacotamento cristalino. Devem ser observadas as posições dos picos e as intensidades relativas entre eles (SANTOS, 2003). A partir da lei de Bragg, é possível calcular os ângulos medidos experimentalmente e obter seus espaçamentos correspondentes entre os planos que geram o pico e, em seguida, compará-los aos dados dos padrões. A intensidade dos picos é muitas vezes afetada pela cristalinidade da amostra. Um determinado composto pode apresentar mais de uma fase e a intensidade relativa depende da orientação preferencial no preparo da amostra, pela superposição de picos de fases distintas e pela variação da composição, dentre outros fatores. Dessa forma, a DRXP é uma ferramenta muito útil na quantificação de fases cristalinas.

3.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) consiste na absorção de ondas de rádio frequência por uma amostra submetida à um certo campo magnético. A faixa de frequência de interesse compreende 3 kHz a 300 GHz referentes às ondas de radiofrequência utilizadas na análise de ressonância magnética. Atualmente, a técnica de ressonância magnética do estado sólido apresenta um amplo espectro de aplicações tais como, identificação e elucidação estrutural de várias substâncias amorfas ou insolúveis, investigação da estrutura interna de sólidos, cinética das reações químicas, dentre outras (KNIGHT, 1949). No fenômeno de ressonância há a separação entre os níveis de energia, sendo o resultado da interação do campo magnético, μ , de um núcleo atômico com um campo magnético externo aplicado, B_0 , e a interação ocorre por meio da componente magnética da radiação eletromagnética (LEVITT, 2002).

Os sinais de RMN podem ser descritos como um somatório de Hamiltonianos (AGUIAR, 1999). Esse somatório relaciona as interações que definem a posição e forma da linha espectral:

$$H_{RMN} = H_Z + H_{RF} + H_D + H_{CS} + H_J + H_Q \quad (\text{equação 3.8})$$

em que H_Z e H_{RF} correspondem às interações de Zeeman e da função de pulso de radiofrequência, respectivamente. Essas interações são classificadas como interações externas porque a interação de Zeeman é definida pelo campo magnético estático, gerado pelo magneto supercondutor e, a interação de radiofrequência é formada pelas bobinas onde a amostra é inserida. As interações externas associadas ao acoplamento do momento magnético de spin com o campo magnético estático e com a oscilação da radiofrequência aplicada perpendicularmente ao campo estático, causam transições entre os níveis de energia adjacentes. As demais interações são classificadas como interações internas e compreendem: a interação dipolo-dipolo (H_D), a interação de deslocamento químico (H_{CS}), a interação escalar ou spin-spin (H_J) e a interação quadrupolar (H_Q), que é resultante do acoplamento dipolar com um núcleo que possui spin maior que $\frac{1}{2}$. Essas interações estão

intrinsecamente relacionadas às características microscópicas da amostra, que alteram a distribuição dos níveis de energia definidos pela interação Zeeman (LEVITT, 2002).

O Hamiltoniano de Zeeman descreve o acoplamento do momento magnético de spin com o campo magnético externo estático, B_0 :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (\text{equação 3.9})$$

em que γ é a razão giromagnética e I é o vetor de spin. Quando o núcleo atômico está sob influência do campo magnético, este núcleo tende a se alinhar com o campo provocando o efeito Zeeman, o qual é caracterizado pelo desdobramento de uma linha espectroscópica original em $2I + 1$ das raia espectrais. O Hamiltoniano de Zeeman é dado pela equação:

$$H_Z = -\sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_0 = -\sum_i \hbar(\gamma_i \vec{B}_0) = -\hbar \sum_i \omega_0^i I_Z^i \quad (\text{equação 3.10})$$

A interação Zeeman na ressonância ocorre com núcleos que possuem número de spin, I , maior que zero, e a separação dos níveis de energia (dada por $2I + 1$) equivale à frequência de Larmor, também chamada de frequência de precessão, ν . A frequência de Larmor é a função da força do campo magnético, B_0 , sentido pelo núcleo e também função da constante giromagnética do núcleo:

$$\nu = \gamma \frac{\vec{B}_0}{2\pi} \quad (\text{equação 3.11})$$

A interação de radiofrequência se dá através da aplicação de um campo magnético oscilante, B_1 ou B_{RF} . Com frequência ω_1 adequada (região de radiofrequência) ocorrem transições entre os níveis de energia formadas pela interação Zeeman. O Hamiltoniano da interação do pulso de radiofrequência é dado por:

$$H_{RF} = -\omega_1 B_{RF} = -\gamma \frac{\hbar}{2\pi} \hat{I}_x B_1 \quad (\text{equação 3.12})$$

Se o pulso de radiofrequência é aplicado ao longo do eixo x na frequência de Larmor, o que equivale à aplicação de um campo magnético, B_1 ao longo do eixo x' , o sistema rotaciona a uma frequência, ν_1 , dada pela equação 3.11. O efeito de H_{RF} é induzir transições entre os auto-estados α e β , com probabilidade por unidade de tempo dada pela regra de ouro de Fermi:

$$P_{\alpha \rightarrow \beta} = P_{\beta \rightarrow \alpha} = \gamma^2 B_1^2 \langle \alpha | I_x | \beta \rangle^2 \delta(\omega - \omega_1) \quad (\text{equação 3.13})$$

A probabilidade aumenta proporcionalmente ao valor da razão giromagnética do núcleo em questão e a intensidade do campo de radiofrequência de excitação. Para que ocorra absorção de energia pelo sistema de spins, a função δ (centrada na frequência de Larmor) garante que o campo oscile, B_1 , tenha frequência exatamente igual ao espaçamento dos níveis Zeeman (SILVA, 2005).

O acoplamento entre os spins nucleares por meio dos seus momentos dipolares magnéticos é representado pelo Hamiltoniano dipolar, que é expresso pela seguinte equação:

$$H_D = \sum_{i < k} (-2 \gamma^i \gamma^k \hbar) \sum_{\alpha, \beta = 1}^3 \vec{I}_\alpha^i \cdot \vec{D}_{\alpha\beta} \cdot \vec{I}_\beta^k \quad (\text{equação 3.14})$$

em que $D_{\alpha\beta}$ é um tensor simétrico de segunda ordem que representa a interação dipolar magnética. Os acoplamentos dipolares heteronucleares são provocados pelas interações diretas entre os momentos magnéticos associados a dois núcleos diferentes (α e β) no sólido. O campo magnético produzido pelos spins I_α se adiciona ou se subtrai ao campo, B_0 sentido pelo spin I_β , dependendo de sua orientação, modificando sua frequência de ressonância.

Em RMN do estado sólido, a posição da linha não depende somente do ambiente eletrônico, depende do tensor de deslocamento químico anisotrópico. O movimento dos elétrons na nuvem eletrônica induzida pelo campo elétrico estático do espectrômetro, B_0 , pode alterar o campo elétrico do núcleo ($B' = (1 - \sigma)B_0$), em que a constante de proporcionalidade σ é o tensor de deslocamento químico ou blindagem magnética). O efeito de proteção nuclear produzida pode ser descrito pelo Hamiltoniano:

$$H_{CS} = \sum_i \vec{\mu}^i \cdot (\vec{\sigma}^i \cdot \vec{B}_0) = -\gamma \hbar \sum_i \vec{I}^i \vec{\sigma}^i \cdot \vec{B}_0 \quad (\text{equação 3.15})$$

O tensor de deslocamento químico caracteriza a blindagem do sítio nuclear por sua nuvem eletrônica (SILVA, 2005). A forma da linha dos espectros de amostras em pó é muito distinta, dependendo da simetria do tensor de blindagem, que também depende da simetria do sítio onde se encontra o núcleo.

As interações escalares também conhecidas como interações spin-spin, representam o acoplamento entre dois spins nucleares devido à influência de elétrons de ligação sobre o campo magnético que funciona entre os dois núcleos (AGUIAR, 1999). O efeito produzido por esse tipo de interação acaba por influenciar no alargamento das linhas do espectro. Este efeito é definido pela equação a seguir:

$$H_J = 2\pi J jk I^j I^k \quad (\text{equação 3.16})$$

E por último, tem-se a interação quadrupolar. Esse tipo de interação está presente somente quando núcleos com spin $I > 1/2$ estão envolvidos. Tais núcleos possuem uma distribuição assimétrica de cargas elétricas e interagem com os gradientes de campos elétricos presentes na amostra. A interação elétrica entre este quadrupolo e o ambiente eletrônico encurta o tempo de vida dos estados de spin nuclear (α e β) resultando também no alargamento da linha de ressonância. O Hamiltoniano da interação quadrupolar e tensor quadrupolar são dados por:

$$H_Q = I^j \cdot \tilde{Q} \cdot I^k \quad (\text{equação 3.16})$$

$$\tilde{Q} = \left[\frac{eQ}{(2I - 1)h} \right] \tilde{V} \quad (\text{equação 3.17})$$

em que \tilde{V} refere-se ao gradiente de campo elétrico.

Ao analisar as interações dipolar magnética e de deslocamento químico anisotrópico, nota-se uma dependência angular em ambas, $3\cos^2\theta - 1$, em que θ representa um ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo molecular z . Igualando-se

esse fator a zero, encontra-se que $\theta = 54,74^\circ$ e, cancela as interações que dependem de θ . O resultado nas linhas espectrais é a diminuição dos efeitos de alargamento e assimetria, desse modo este ângulo ficou conhecido como ângulo mágico (LEVITT, 2002).

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é a obtenção e caracterização estrutural do composto ZnPDC2D. Além disso, analisar a estabilidade térmica e investigar as novas fases obtidas por desidratação. E, por fim, simular as propriedades físico-químicas e espectroscópicas do sistema e do processo de delaminação.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obtenção do composto ZnPDC2D e, caracterizá-lo estruturalmente pelas seguintes técnicas espectroscópicas: espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, difração de raios X por mono e policristais e, ressonância magnética nuclear do estado sólido do núcleo ^{13}C .
2. Pretende-se realizar a simulação das análises das técnicas de caracterização por meio de cálculos que computam a dispersão baseados na Teoria do Funcional da Densidade.
3. Analisar, experimentalmente e por simulação, a estabilidade térmica e a formação de novas fases do composto através da análise termogravimétrica, difração de raios X por policristais com variação de temperatura *in situ* e, posteriormente, definir a estrutura desidratada.
4. Simular as modificações estruturais e a respectiva variação de energia para o processo de delaminação.

5 DESENVOLVIMENTO

5.1 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Este trabalho foi desenvolvido com o pacote Quantum-ESPRESSO (GIANNOZZI, 2009), que é um software livre distribuído sobre a licença pública geral GNU GPL (do inglês, *General Public Licence*), cujo programa principal PWscf (do inglês, *Plane-Waves Self Consistent Field*) permite calcular energia total, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos com condições de contorno periódicos. Este pacote é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (HOHENBERG, 1964; KOHN, 1965) e utiliza pseudopotenciais e um conjunto de bases de autofunções dado por ondas planas.

Primeiramente, o trabalho foi iniciado a partir da construção da estrutura através dos dados cristalográficos do arquivo CIF (do inglês, *Crystallography Information File*) disponibilizado pela Profa. Dra. Charlane Cimini Corrêa da Universidade Federal de Juiz de Fora. Após a construção da célula unitária, foram realizados testes de energia de corte e amostragem de pontos \vec{k} no espaço recíproco para o cálculo de otimização da geometria. A energia de corte de 60 Ry e a amostragem de 2x1x1 mostraram-se adequados para a convergência do cálculo. Foram utilizados funcionais de troca e correlação do tipo PBE e pseudopotenciais ultrasoft para descrever os núcleos e os elétrons internos (PERDEW, 1996; VANDERBILT, 1990). As interações de dispersão foram consideradas utilizando o DFT-D2 (GRIMME, 2006).

A delaminação foi realizada inserindo uma camada de vácuo no eixo perpendicular à orientação dos vetores que definem o crescimento via simetria de translação da rede. O tamanho do vácuo foi testado tendo como critério um valor tal que não haja interação da monocamada com sua imagem gerada pela condição de contorno periódica. Depois de definido o tamanho da camada de vácuo foram realizadas análises energética e estrutural do material desidratado e delaminado. Todas as estruturas deste trabalho foram encontradas minimizando a energia e as forças de átomos, com um critério de convergência de 10^{-6} e 10^{-3} Ry/Bohr, respectivamente.

5.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.2.1 Materiais e Reagentes

Neste trabalho, todos os reagentes foram obtidos a partir de fonte comercial (SIGMA-ALDRICH) e foram utilizados sem purificação adicional.

5.2.2 Metodologia de Síntese

Uma das estratégias básicas para a síntese de polímero de coordenação emprega o método hidrotérmico que é conhecido pela eficácia na formação e crescimento de cristais por meio de reações químicas que ocorrem em uma autoclave fechada contendo uma solução aquosa que é aquecida acima da temperatura de ebulição. Quando superaquecido, a água desempenha um papel importante nas transformações de um material precursor, visto que propriedades como a constante dielétrica, densidade e viscosidade são modificadas em tais condições. Com a elevação da temperatura, a solubilidade das espécies iônicas aumenta e, com a viscosidade substancialmente reduzida, passam a ter maior mobilidade, permitindo a rápida formação dos núcleos (MOURÃO *et al.*, 2009). O controle preciso sobre as condições de síntese hidrotérmica é a chave para o sucesso da preparação de MOF com características desejáveis.

Para a síntese do composto ZnPDC2D, foram realizadas quatro tentativas de reprodução para diferentes rotas reportadas na literatura (ZHANG *et al.*, 2005; SILEO *et al.*, 2008; SAIKIA, 2012; JIN *et al.*, 2013). Dentre as tentativas, a síntese hidrotérmica descrita por JIN *et al.*, 2013, foi a mais bem sucedida. O procedimento consiste na solubilização de 1,0 mmol do ácido 2,5-piridinodicarboxílico (2,5-H₂pdc) e 2,0 mmol de NaOH em água deionizada. Outra solução de 0,5 mmol de Zn(CH₃COO)₂.2H₂O em água deionizada foi preparada e adicionada lentamente à solução contendo o ligante orgânico. O ajuste do pH em 5 foi feito com a adição de ácido acético glacial. A mistura reacional foi transferida para um

copo Teflon e, posteriormente, colocada sob autoclave. A temperatura inicial foi de 25°C e aqueceu-se a mistura reacional até 150°C. Em seguida, a reação foi mantida em 150°C por 75h e, finalmente, resfriada até 25°C. A solução foi filtrada e transferida para um recipiente. Após três semanas, pôde-se observar a formação de cristais incolores (rendimento de 36%). Por meio de uma análise prévia da difração de raios X por monocristais através de uma análise preliminar, comparou-se os parâmetros das células unitárias sendo confirmada a formação da rede cristalina desejada.

5.2.3 Metodologias de Caracterização Estrutural

5.2.3.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

O composto sintetizado foi caracterizado por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. O espectro de infravermelho obtido por meio de um espectrômetro Bruker ALPHA (FT-IR) na região do espectro eletromagnético compreendida entre 4000 a 400 cm^{-1} , com um número médio de 64 varreduras e uma resolução espectral de 4 cm^{-1} e foi utilizado como suporte para as amostras, pastilhas de KBr.

5.2.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise térmica foi empregada utilizando um calorímetro DSC-60 termogravimetria DTG-60 e o software modelo TA-60 WS da marca Shimadzu, operando na faixa de temperatura entre 25 a 600 °C. Empregou-se uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ sob atmosfera de ar, com fluxo a 50 mL.min⁻¹. Para isto, utilizou-se cadinho de platina.

5.2.3.3 Difração de Raios X por Monocristais (DRXM)

Os dados cristalográficos do composto foram obtidos utilizando um difratômetro Supernova Agilent, com detector de área CCD ATLAS S2, contendo duas microfones de radiação (Cu e Mo) e sistema de medidas à baixa temperatura utilizando N₂ líquido.

5.2.3.4 Difração de Raios X por Policristais (DRXP)

Os dados de difração de raios X por policristais foram coletados utilizando um difratômetro D8 Advance DaVinci com geometria Bragg-Brentano $\theta - \theta$, tubo de cobre (1,54056 Å), filtro de Ni e detector linear LynxEye. O difratograma foi coletado no intervalo angular 2θ de 10 a 50°, com passo de 0,02° e tempo de contagem 1,0 s por passo com uma fenda de divergência de 0,2 mm e fendas Soller primária e secundária de 2,5°. A tensão aplicada foi de 40 kV e a corrente de 40 mA. A medida foi realizada com aumento de temperatura de 25 até 250°C, com as duas rampas de aquecimento (25°C.min⁻¹ para a faixa 25 – 100°C e 5°C.min⁻¹ para a faixa 100 – 250°C). Os difratogramas foram construídos no programa Grace.

5.2.3.5 Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (RMNES)

Os experimentos de RMN de ¹³C no estado sólido foram realizados em um espectrômetro Bruker Avance III HD 300 (7,04 T), operado a uma frequência de Larmor de 75,00 MHz. As análises foram executadas em uma sonda MAS, em rotores de ZrO₂ (e tampas de Kel-F) de 4 mm. Os espectros foram obtidos numa frequência de giro de 9000 Hz, com tempo de relaxação de 2,0 s e um pulso de 90° de 2,5 µs utilizando giro-ao-ângulo mágico, e polarização cruzada. Os deslocamentos químicos foram padronizados de forma indireta

através de uma amostra de glicina, com sinal referente à carbonila em 176,00 ppm em relação ao tetrametilsilano (TMS) que é o padrão primário.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ESTRUTURA HIDRATADA

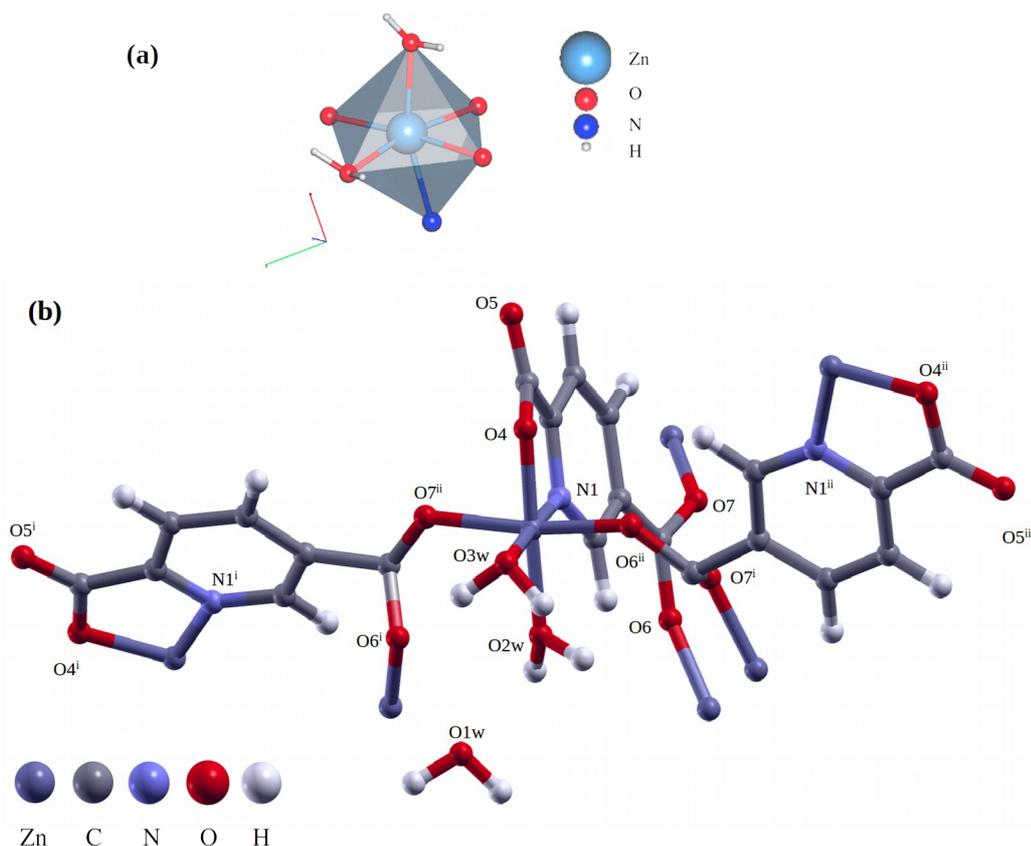
6.1.1 Caracterização da rede polimérica ZnPDC2D: {[Zn(2,5-pdc)(H₂O)₂].H₂O}_n

Os dados para o cristal selecionado mostraram que o complexo pertence ao sistema cristalino ortorrômbico com grupo espacial P2₁2₁2₁ e forneceram os parâmetros da célula unitária ($a = 7,3613 \text{ \AA}$; $b = 9,4562 \text{ \AA}$ e $c = 13,8845 \text{ \AA}$; $\alpha = 89,783^\circ$; $\beta = 89,883^\circ$ e $\gamma = 89,913^\circ$ e, $V = 966,36 \text{ \AA}^3$) que são bem próximos aos reportados na literatura por diferentes autores (ZHANG *et al.*, 2005; SILEO *et al.*, 2008; JIN, 2013; FLORES, 2015) e, portanto, indicam a formação da rede polimérica desejada.

6.1.2 Análise Estrutural

O modelo para o composto ZnPDC2D utilizado neste trabalho foi construído por meio dos dados cristalográficos do arquivo CIF. A geometria do centro de zinco é octaédrica com bases levemente distorcidas, em que o poliedro de coordenação é destacado na Figura 6.1a. O plano equatorial é definido pelos átomos de nitrogênio (N1) e oxigênio (O4) provenientes do grupo carboxilato na posição 2 e, por dois átomos de oxigênio (O2w e O3w) das moléculas de água que estão dispostas ligeiramente acima e abaixo do plano. As posições axiais são ocupadas pelos átomos de oxigênio (O6ⁱⁱ e O7ⁱ) do grupo carboxilato de diferentes ligantes 2,5-pdc. A Figura 6.1b ilustra esse ambiente de coordenação.

Figura 6.1 - Representação estrutural do composto ZnPDC2D, evidenciando o ambiente de coordenação e a geometria do centro de zinco: (a) poliedro calculado evidenciando a geometria do cátion metálico e (b) fragmento da estrutura cristalina do composto ZnPDC2D.

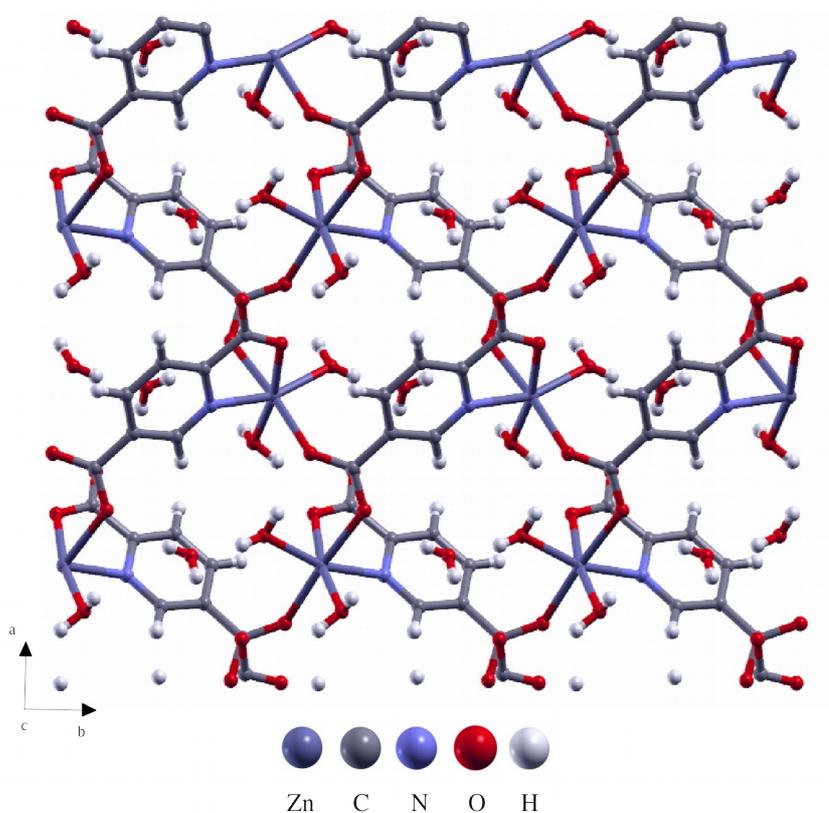


Nota: o índice *w* indica que os átomos de oxigênio são provenientes da molécula de água.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

O ligante 2,5-pdc se coordena ao centro de zinco pelos grupos carboxilatos através de dois modos de coordenação: monodentado na conformação *syn-syn* e bidentado que liga em ponte dois centros metálicos vizinhos pelas ligações $Zn-O-C-O-Zn$. Além disso, o átomo de nitrogênio (N1) do anel piridínico e o átomo de oxigênio (O4) do grupo carboxilato, ambos do ligante, formam um anel quelato constituído por cinco membros. Cada ligante 2,5-pdc se coordena a três centros de zinco por meio de quatro dos cinco átomos potencialmente doadores (um átomo de nitrogênio e quatro átomos de oxigênio). Cada íon Zn^{II} está coordenado por duas moléculas de água e também por três ligantes 2,5-pdc. Todas essas informações podem ser observadas na Figura 6.2.

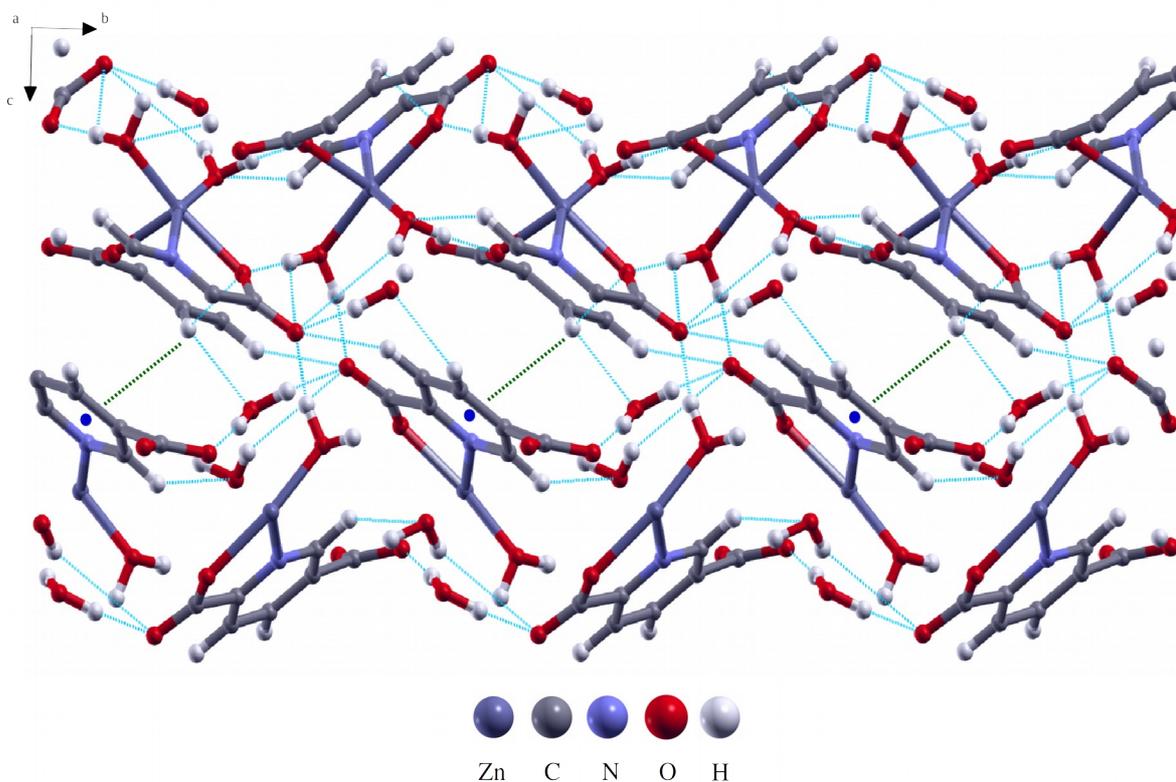
Figura 6.2 - Representação a estrutura ao longo do plano *ab*.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A rede polimérica bidimensional se estende em um arranjo supramolecular tridimensional formando um empacotamento entre as várias camadas distintas (plano *ac*). Estas são estabilizadas por interações do tipo ligação de hidrogênio que envolvem as moléculas de água livres na rede, moléculas de água coordenadas e ainda átomos de oxigênio livres (O5) de grupos carboxilato do ligante. Além destas, existem ainda as interações do tipo $\text{CH}\cdots\pi$. A separação entre as camadas é dada pela distância entre os átomos de zinco nas diferentes folhas ($7,58 \text{ \AA}$) ao longo do eixo *c* (Figura 6.3).

Figura 6.3 - Ilustração das interações presentes no ZnPDC2D.



Legenda: As ligações de hidrogênio estão representadas pelas linhas tracejadas azuis e a interações do tipo $\text{CH}\cdots\pi$ é representada pela linha tracejada verde.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Em busca da melhor descrição desse sistema, fez-se o cálculo de otimização estrutural (relaxação das posições atômicas e dos vetores de rede) utilizando o funcional PBE sem e com correção de dispersão, DFT-D2. Uma das limitações básicas do DFT é a descrição incorreta (ou mesmo ausente) de interações não-ligantes fracas (ligação de hidrogênio, dispersão, interação π - π). A razão fundamental para esta falha dos funcionais DFT padrão, como o PBE, é a sua incapacidade de contabilizar devidamente o efeito de correlação eletrônica não-local. Portanto, a aplicação dos funcionais DFT padrão em sistemas com interações fracas (por exemplo, cristais moleculares) é um pouco limitada, os efeitos de correlação de longo alcance não são devidamente contabilizados e os parâmetros de rede ao longo da direção de formação destas interações acabam sendo super-estimados.

Uma alternativa para a melhora na qualidade dos resultados é o uso de funcionais de troca e correlação que incluem a correção de dispersão. Esses métodos representam uma estratégia promissora para incluir interações de van der Waals e descrever melhor os sistemas em que as interações fracas são dominantes. Entretanto, esses funcionais normalmente apresentam um alto custo computacional. Por isso, o método semi-empírico DFT-D2 acoplado ao funcional PBE foi escolhido devido ao seu baixo custo computacional, assim como a sua robustez para contabilização dessas interações fracas (SOARES, 2016). O comparativo dos parâmetros geométricos, experimentais e simulados, estão descritos na Tabela 6.1.

Tabela 6.1- Comparação entre os parâmetros de rede experimentais e simulados para ZnPDC2D.

Parâmetros de Rede / Å							
Experimental	PBE	Erro Relativo / %	Erro Absoluto	PBE-D2	Erro Relativo / %	Erro Absoluto	
<i>a</i>	7,35	7,30	0,68	0,05	7,25	1,36	0,10
<i>b</i>	9,43	9,71	2,97	0,28	9,53	1,06	0,10
<i>c</i>	13,83	14,22	2,82	0,39	13,43	2,89	0,40
Volume / Å ³							
Experimental	PBE	Erro Relativo / %	Erro Absoluto	PBE-D2	Erro Relativo / %	Erro Absoluto	
	958,62	1008,07	5,16	49,45	928,38	3,15	30,24

Nota: Valores experimentais: FLORES, 2015.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

É notável que o funcional PBE super-estima o volume da célula unitária significativamente (mais de 5%) em comparação com o experimental. Uma pequena melhoria é obtida com o PBE-D2 (~ 3%), o qual considera correções de dispersão. Em ambos os casos, os métodos apresentam resultados similares e a diferença relativa dos parâmetros de rede (*a*, *b* e *c*) é inferior à 3% e, portanto, mostra uma boa correlação com o experimento, evidenciando a confiabilidade dos modelos.

A análise das distâncias mostradas nas Tabela 6.2 e 6.3, confirma, pela unidade assimétrica, as principais distâncias interatômicas, ângulos de ligação e ligações de hidrogênio, com os respectivos dados experimentais e simulados. Os valores reportados são médias sobre todos os tipos de ligações presentes na célula unitária.

Tabela 6.2 - Comparação entre as principais distâncias de ligação selecionadas no ZnPDC2D.

Comprimentos de ligação / Å					
Ligações	Experimental ^a	PBE	Erro Relativo / %	PBE-D2	Erro Relativo / %
Zn1 – O2w	2,04	2,05	0,49	2,05	0,49
Zn1 – O3w	2,04	2,08	1,96	2,04	0,00
Zn1 – O7 ⁱ	2,12	2,18	2,83	2,12	0,00
Zn1 – O6 ⁱⁱ	2,27	2,37	4,41	2,36	3,96
Zn1 – O4	2,08	2,18	4,81	2,14	2,88
Zn1 – N1	2,14	2,12	0,93	2,14	0,00
Distância entre as camadas / Å					
	Experimental ^a	PBE	Erro Relativo / %	DFT-D2	Erro Relativo / %
Zn1A ... Zn1A ⁱ	7,58	7,77	2,51	7,47	1,45

Nota: Valores experimentais: FLORES, 2015^a.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Tabela 6.3 - Comparação entre as principais distâncias de ligações de hidrogênio e entre os átomos doadores e receptores selecionadas no ZnPDC2D.

$d(\text{H} \cdots \text{R}) / \text{Å}$					
D – H ... R	Experimental ^b	PBE	Erro Relativo / %	PBE-D2	Erro Relativo / %
O3w – H3B ... O1w	1,82	1,62	10,99	1,58	13,17
O3w – H3A ... O7	1,91	1,70	10,99	1,70	10,99
O1w – H1B ... O5	2,24	2,13	4,91	2,06	8,03
O1w – H1A ... O6	2,00	1,88	6,00	1,74	13,00
O2w – H2B ... O4	1,85	1,68	9,19	1,63	11,90
O2w – H2A ... O5	1,94	1,79	7,73	1,68	13,40
$d(\text{D} \cdots \text{R}) / \text{Å}$					
D – H ... R	Experimental ^b	PBE	Erro Relativo / %	PBE-D2	Erro Relativo / %
O3w – H3B ... O1w	2,16	2,62	21,29	2,58	19,44
O3w – H3A ... O7	2,70	2,68	0,74	2,67	1,11
O1w – H1B ... O5	2,98	2,94	1,34	2,83	5,03
O1w – H1A ... O6	2,85	2,86	0,35	2,73	4,21
O2w – H2B ... O4	2,70	2,68	0,74	2,64	2,22
O2w – H2A ... O5	2,71	2,76	1,81	2,65	2,21

Nota: Valores experimentais: JIN *et al.*, 2013^b.

Legenda: D = doador, R = receptor e H = átomo de hidrogênio compartilhado; o índice *w* indica que os átomos de oxigênio são provenientes da molécula de água.

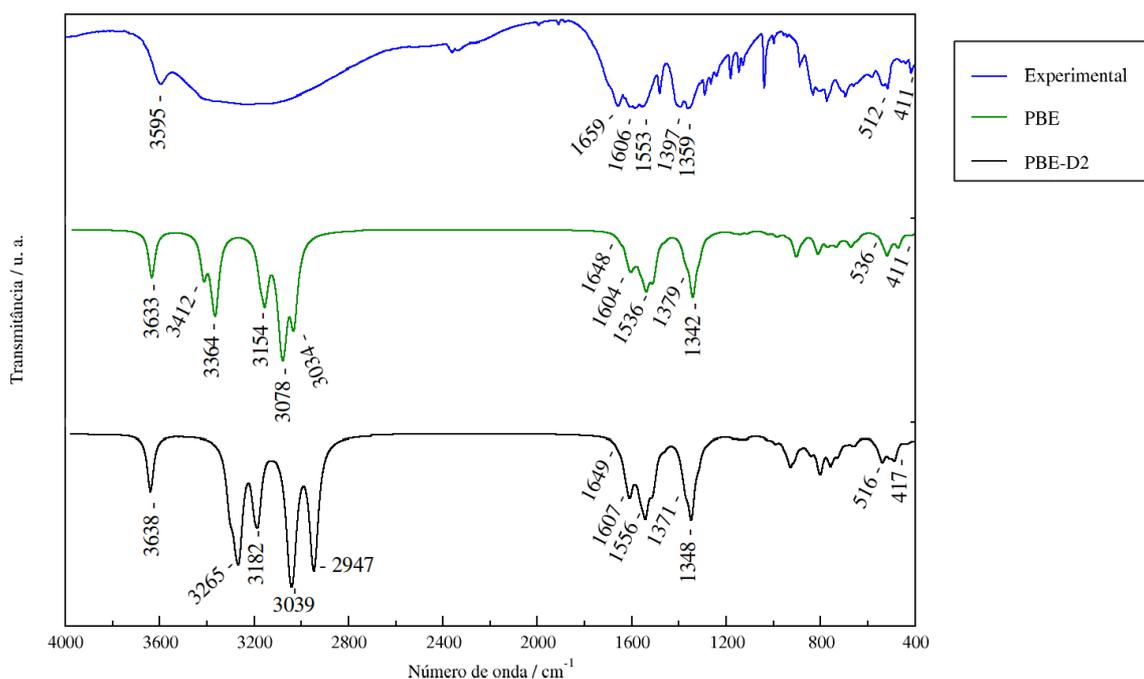
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Uma certa tendência é observada para os resultados com correção de dispersão, os quais mostram uma melhor correlação com os dados experimentais para as ligações Zn1–O, Zn1–N e distância entre as camadas da rede. A inspeção da Tabela 6.3 mostra que os valores das ligações de hidrogênio e interações entre o átomo doador e receptor fornecidos pelos cálculos de DFT com correção de dispersão são ligeiramente mais curtos do que os resultados de DFT correspondentes.

Posteriormente, os cálculos dos modos vibracionais foram realizados e as respectivas frequências foram obtidas e atribuídas para o composto ZnPDC2D. A Figura 6.4 ilustra os espectros experimental e simulados de absorção na região do infravermelho (IV) para o

ZnPDC2D. O espectro infravermelho para ambas as estruturas otimizadas foi construído usando uma curva de distribuição Lorentziana com uma largura total a meio-altura de 15 cm^{-1} .

Figura 6.4 - Espectro de absorção na região do infravermelho simulado para o composto ZnPDC2D.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Pode-se observar que as principais bandas de absorção no espectro de IV podem ser atribuídas às moléculas de água e ao ligante 2,5-pdc. As bandas de maiores intensidades entre a região de $3633 - 3034 \text{ cm}^{-1}$ para PBE e $3938 - 2948 \text{ cm}^{-1}$ para PBE-D2 são atribuídas ao estiramento $\nu(\text{OH})$ das moléculas de água. Por meio da simulação é possível obter mais detalhes desta região e inferir com precisão as vibrações dos distintos tipos de moléculas de água que constituem a rede. Logo, as bandas em 3633 e 3638 ; 3364 e 3265 cm^{-1} correspondem, respectivamente, à vibração das moléculas de água livres na rede e das coordenadas. Desse modo, pode-se caracterizar os tipos de moléculas presentes no sistema. De fato, quando analisamos o espectro de absorção simulado sem as moléculas de água de hidratação, a primeira banda de

maior intensidade desaparece. A banda de absorção em 1537 e 1556 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração $\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$ no anel piridínico do ligante carboxílico.

Também foram observadas duas bandas referentes ao modo de vibração antissimétrico, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e duas bandas para o simétrico, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ do grupo carboxilato. Assim, atribuiu-se às bandas em 1648 e 1342 cm^{-1} (PBE), 1649 e 1348 cm^{-1} (PBE-D2) aos modos de estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, respectivamente, sendo um modo típico do grupo carboxilato do ligante se coordenando ao metal de forma monodentada. E ainda, em ambos os espectros, as bandas em 1604 e 1380 cm^{-1} e em 1607 e 1371 cm^{-1} foram respectivamente atribuídas aos modos de estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. A simulação permite afirmar que também existem grupos carboxilatos no ligante se coordenando ao metal de forma bidentada (em ponte). Além disso, tem-se a banda de absorção em 535 cm^{-1} para os dois métodos utilizados, a qual foi atribuída ao modo de vibração do estiramento Zn–O e as bandas observadas em 411 cm^{-1} (PBE) e 415 cm^{-1} (PBE-D2), sugerindo os modos vibracionais Zn–N. Na Tabela 6.4, podem ser encontrados os valores de número de onda para as principais bandas de absorção apresentadas e seus respectivos valores experimentais.

Tabela 6.4- Atribuições dos principais modos de absorção para o ZnPDC2D, em cm^{-1} .

Atribuições	Experimental	PBE	PBE-D2
$\nu(\text{OH})$	3595	3633 – 3034	3638 – 2948
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1659 e 1606	1648 e 1604	1649 e 1607
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1359 e 1397	1342 e 1380	1348 e 1371
$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$	1553	1536	1556
$\nu(\text{ZnO})$	512	535	536
$\nu(\text{ZnN})$	411	411	415

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Os desvios nos números de onda para as bandas de absorção correspondentes aos modos das águas e hidroxilas podem ser provenientes do fato de que o cálculo foi realizado com a aproximação do oscilador harmônico. De maneira geral, os resultados mostram que os dois métodos, PBE e PBE-D2, apresentaram modelos adequados para fornecer informações

necessárias para a descrição estrutural e para as propriedades vibracionais da MOF bidimensional.

6.2 PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO

Os compostos supramoleculares são organizados por meio de interações intermoleculares, as quais podem ser: interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, forças de empilhamento e forças de dispersão. Geralmente, estas estruturas possuem moléculas de água que podem atuar como espécies hospedeiras (a fim de preencher os vazios intersticiais) ou apenas integrar a rede no processo de auto-montagem.

O mecanismo de transformação no estado sólido é dependente das espécies que integram o sistema, as quais desempenham um papel importante na arquitetura de um material funcional. Neste sentido, há um crescente interesse da comunidade científica na compreensão completa desse fenômeno, tanto sob o ponto de vista das possíveis transformações estruturais como também dos aspectos espectroscópicos e termodinâmicos.

6.2.1 Análise Estrutural

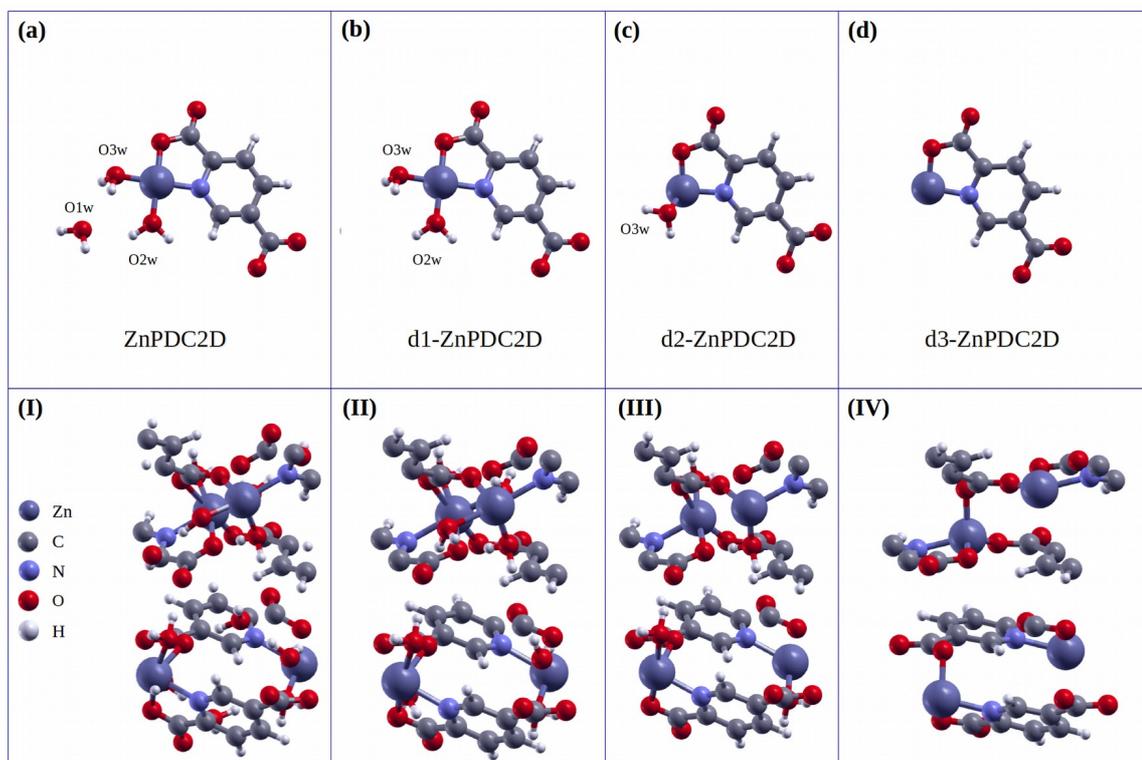
As possíveis estruturas formadas através da desidratação do composto ZnPDC2D foram simuladas com o intuito de compreender o comportamento do sistema em escala atômica, que auxilia na interpretação de dados experimentais e também pode-se prever as propriedades eletrônicas e potenciais aplicações dessas diferentes formas desidratadas.

A proposta inicial para o mecanismo de desidratação foi realizada com base na análise estrutural e energia eletrônica total para o composto ZnPDC2D. Como mencionado, a fórmula molecular do composto possui três moléculas de água, sendo duas moléculas

coordenadas ao centro metálico e uma molécula de rede. Sabe-se que neste tipo de reação, a primeira perda de massa será referente à molécula de água da rede polimérica e, posteriormente, às moléculas de água coordenadas.

As duas moléculas de água coordenadas apresentam valores de distância de ligação Zn–O ligeiramente diferentes. Consequentemente, após a remoção de cada molécula de água individualmente, obtivemos estruturas com energias eletrônicas totais que também apresentaram essa diferença. A partir dessas informações, pode-se concluir que essas duas moléculas se diferem estruturalmente e energeticamente e, optou-se por seguir um processo gradativo para a perda das moléculas água. A Figura 6.5 ilustra a unidade assimétrica e a célula unitária para as estruturas hidratada, parcialmente hidratadas e desidrata com as respectivas denominações.

Figura 6.5 - Representação da unidade assimétrica e célula unitária para cada estrutura. Unidade assimétrica: (a) hidratada, ZnPDC2D; (b) parcialmente hidratada, d1-ZnPDC2D; (c) parcialmente hidratada, d2-ZnPDC2D e (d) desidratada, d3-ZnPDC2D. Célula unitária: (I) ZnPDC2D, (II) d1-ZnPDC2D, (III) d2-ZnPDC2D e (IV) d3-ZnPDC2D.



Os principais parâmetros de rede, comprimentos e ângulos de ligação, bem como a distância entre as camadas para todas as estruturas simuladas estão descritos na Tabela 6.5. Para as quatro estruturas analisadas, pôde-se observar um ligeiro aumento em relação ao parâmetro a e, em contrapartida, houve uma pequena diminuição no parâmetro b . Os valores obtidos para o parâmetro c também apresentaram modificações, sem que houvesse um comportamento linear. O parâmetro mais afetado durante o processo de desidratação foi o volume, em que nota-se uma contração da célula unitária e a diminuição da distância entre as camadas.

Tabela 6.5 - Comparação entre as principais distâncias, ângulos de ligação e ligações de hidrogênio selecionados para as estruturas: hidratada, parcialmente hidratadas e desidratada.

Parâmetros de Rede				
	ZnPDC2D	d1-ZnPDC2D	d2-ZnPDC2D	d3-ZnPDC2D
$a / \text{Å}$	7,25	7,30	7,57	7,70
$b / \text{Å}$	9,53	9,23	8,99	7,10
$c / \text{Å}$	13,43	12,71	12,58	12,67
Volume / Å^3	928,38	857,20	855,79	693,52
Comprimentos de ligação / Å				
Zn1 – O2w	2,048	2,037	-	-
Zn1 – O3w	2,041	2,145	1,982	-
Zn1 – O7 ⁱ	2,121	2,129	2,047	1,905
Zn1 – O6 ⁱⁱ	2,359	2,693	2,127	2,003
Zn1 – O4	2,141	2,118	2,070	1,994
Zn1 – N1	2,135	2,125	2,070	2,041
Ângulos de ligação / $^\circ$				
O7 ⁱ – Zn1 – O6 ⁱⁱ	170,85	173,79	162,31	113,15
O7 ⁱ – Zn1 – O4	103,83	102,23	96,58	131,07
O6 ⁱⁱ – Zn1 – O4	84,33	83,94	85,74	-
O2w – Zn1 – O3w	105,50	96,53	-	-
O2w – Zn1 – O7 ⁱ	88,71	90,85	-	-
O2w – Zn1 – O6 ⁱⁱ	82,57	83,06	-	-

Ângulos de ligação / °				
	ZnPDC2D	d1-ZnPDC2D	d2-ZnPDC2D	d3-ZnPDC2D
O2w – Zn1 – O4	164,26	165,86	-	-
O3w – Zn1 – O7 ⁱ	98,76	93,13	87,72	-
O3w – Zn1 – O6 ⁱⁱ	86,31	86,37	87,53	-
O3w – Zn1 – O4	82,26	88,19	170,21	-
N1 – Zn1 – O3w	157,12	164,44	107,44	-
N1 – Zn1 – O7 ⁱ	94,46	95,31	105,50	124,86
N1 – Zn1 – O6 ⁱⁱ	83,31	86,62	92,18	101,20
N1 – Zn1 – O4	76,47	77,27	79,94	84,25
Distância entre as camadas / Å				
Zn1A – Zn1A ⁱ	7,469	7,172	7,033	7,043

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A remoção da primeira molécula de água, em geral, proporcionou um aumento das distâncias de ligação na estrutura d1-ZnPDCD. Em contrapartida, após a eliminação das demais moléculas, é observado a diminuição do comprimento dessas ligações para as estruturas seguintes, d2-ZnPDC2D e d3-ZnPDC2D. Ao analisar os valores dos ângulos de ligação das Figura 6.4, percebe-se que o processo de desidratação está associado com a modificação das geometrias do centro metálico. Assim como na estrutura hidratada, a geometria do cátion metálico em d1-ZnPDCD é octaédrica e os valores de ângulos obtidos tendem a um poliedro com menor distorção. A estrutura d2-ZnPDCD possui como geometria uma pirâmide de base quadrada distorcida, em que a maioria de seus ângulos são aproximadamente 90°. E, por último, a forma desidratada apresenta uma geometria tetraédrica levemente distorcida. Esses dados são relevantes, uma vez que o arranjo polimérico possui conectores saturados por moléculas de água e a possibilidade da formação de potenciais vazios (cavidades) por meio da remoção das mesmas podem favorecer novas conexões ou interações com outros ligantes ou moléculas hospedeiras.

A transformação estrutural de um cristal pode ser monitorada diretamente por análises simples de difração de raios X por policristais ou monocristais. Na literatura existem três tipos de transformação estrutural para um sólido cristalino (ZHANG, 2009; UEMURA *et. al*, 2002):

- i. transformação de um monocristal para outro monocristal: a remoção ou troca de moléculas hóspedes resultando em uma mudança estrutural na rede, mas a cristalinidade é mantida.
- ii. transformação de um monocristal para uma forma microcristalina;
- iii. de um monocristal para uma forma amorfa: a rede entra em colapso quando há a remoção de moléculas hóspedes devido à força de empacotamento; no entanto, regenera sob as condições iniciais.

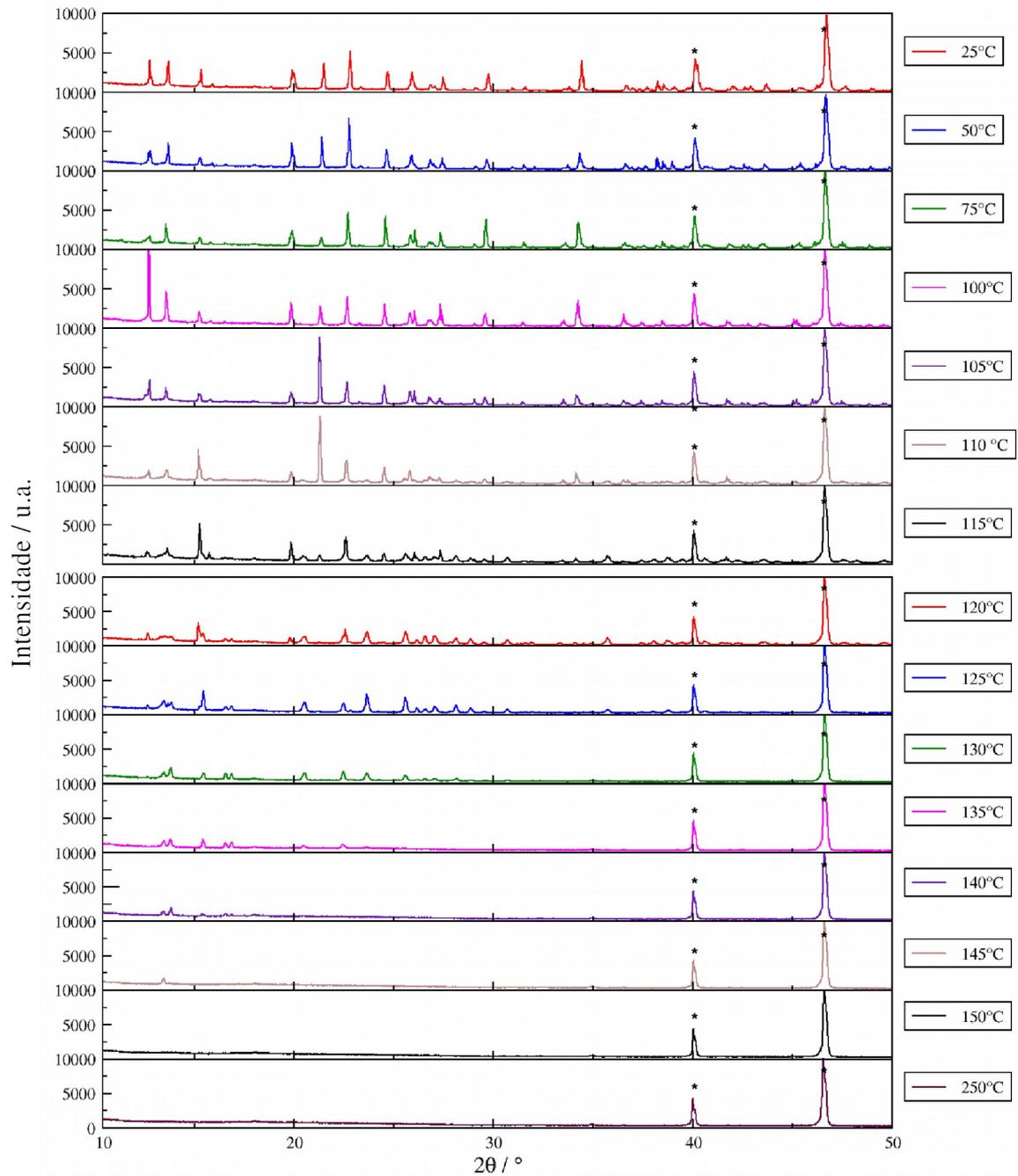
Para polímeros de coordenação e redes metalorgânicas, a primeira transformação é a mais rara porque após a dessolvatação, há a quebra da ordem cristalina de longo alcance, resultando na forma microcristalina. Em muitos casos, o papel das moléculas hóspedes (moléculas de solvente) é tão vital que uma estrutura não possui capacidade de suportar o elevado nível de tensões geradas após a perda das mesmas e assim, há a amorfização da rede.

Existem situações especiais em que ocorre a regeneração da fase amorfa após um processo de ressolvatação, conhecida como transformação estrutural reversível. Esta dinâmica estrutural faz com que as redes sejam materiais potencialmente utilizados em adsorção seletiva, catálise, separação dentre outras. A característica de forte modulação das propriedades físicas, muitas vezes, está associada à essas transformações e proporciona a formação de novos materiais funcionais.

Neste sentido, os experimentos de DRX por policristais do ZnPDC2D com diferentes tratamentos térmicos estão sendo conduzidos para a verificação dessas transições de fase em função da perda de moléculas de água do sistema. Para determinar as fases formadas, o método de Rietveld será empregado. Este método consiste no ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico que possibilita extrair informações sobre a estrutura cristalina dos materiais.

Alguns resultados importantes já foram obtidos por meio da análise de DRX por policristais com aquecimento *in situ* (Figura 6.6). A perda de cristalinidade acontece a partir de 150°C. A amostra foi submetida até a temperatura de 250°C e posteriormente, foi deixada em contato com o ar por alguns meses. Uma nova medida de DRX por policristais foi realizada e o padrão de difração resultante foi o mesmo para o ZnPDC2D. Ou seja, há uma transformação reversível para este sistema e esta propriedade é importante para aplicações mencionadas anteriormente.

Figura6.6 - Difratoogramas obtidos para a análise do ZnPDC2D, com aumento de temperatura *in situ*.



Nota: O índice * indica os picos referentes ao porta amostra.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

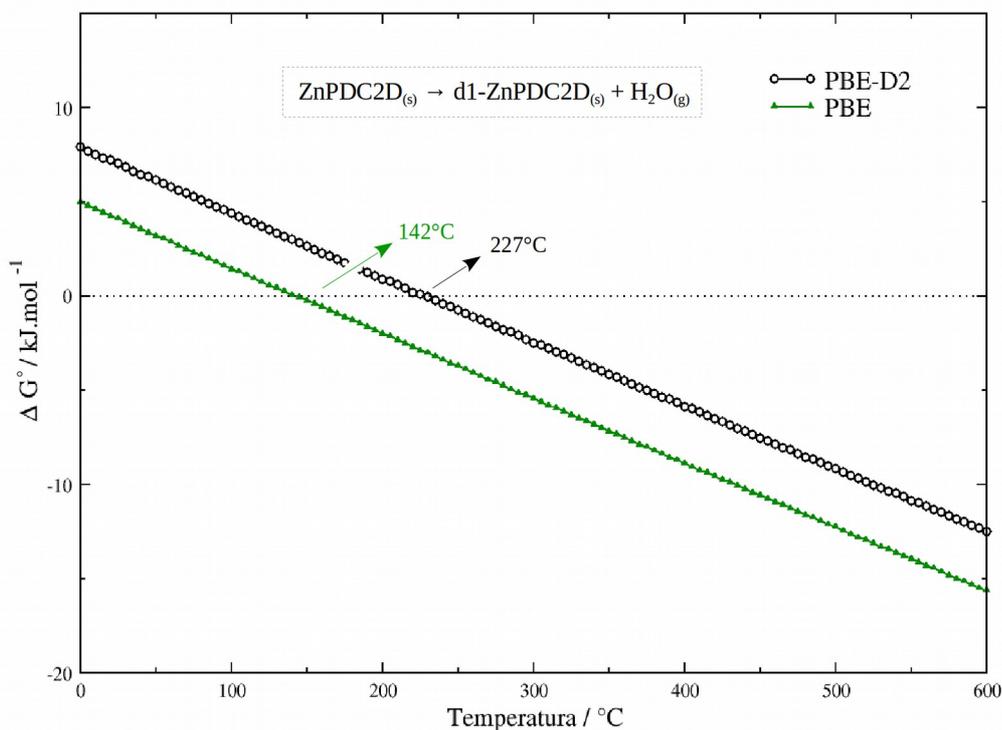
Curiosamente, esse comportamento não ocorre para o complexo bidimensional isoestrutural de cobalto, $\{[\text{Co}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. Saha *et al.* reporta a transformação desse complexo quiral (fase 1 - $\text{C}_7\text{H}_3\text{CoNO}_7$) para uma fase amorfa (fase 2), após ser aquecido (250°C). Em seguida, a fase 2 sofre um processo de reidratação e gera uma nova fase microcristalina (fase 3 - $\text{C}_7\text{H}_3\text{CoNO}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). A estrutura cristalina da fase 3 foi determinada por análise de DRX por policristais e revela que a fase 3 resultante é um complexo aquiral que consiste em cadeias de coordenação unidimensionais. Após uma desidratação, esta fase sofre uma transformação estrutural reversível por meio da fase amorfa (fase 2) após a desidratação e subsequente reidratação. Esta fase amorfa apresenta adsorção seletiva de água a partir de uma mistura água-DMF e água- CCl_4 . Os autores sugerem que a transformação estrutural da fase 1 para a fase 3 prossegue através da quebra de ligação seletiva (Saha *et al.*, 2013).

6.2.2 Termodinâmica

Para o estudo termodinâmico do processo de desidratação do composto ZnPDCD, todas as frequências vibracionais das estruturas ZnPDC2D (ou, fórmula molecular $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{N})(\text{H}_2\text{O})_3$) e d1-ZnPDC2D (ou, fórmula molecular $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{N})(\text{H}_2\text{O})_2$) e da molécula de água no estado gasoso também foram calculadas com o funcional PBE sem e com a inclusão das correções de dispersão. Esta análise tem como finalidade avaliar qual método é mais adequado para reportar a temperatura referente a perda da molécula de água de hidratação do sistema.

Com as frequências calculadas, a contribuição vibracional para a entropia, entalpia, energia interna e energia de ponto zero (ZPE) puderam ser previstas e assim, estimar a energia livre de Gibbs para os métodos. A Figura 6.7 ilustra as relações lineares entre a variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para a reação de desidratação com os respectivos métodos, PBE e PBE-D2. A partir dessa análise, nós podemos identificar a temperatura em que a reação se torna termodinamicamente favorável.

Figura 6.7 - Dependência da energia livre de Gibbs com a temperatura para a primeira reação de desidratação do ZnPDC2D.

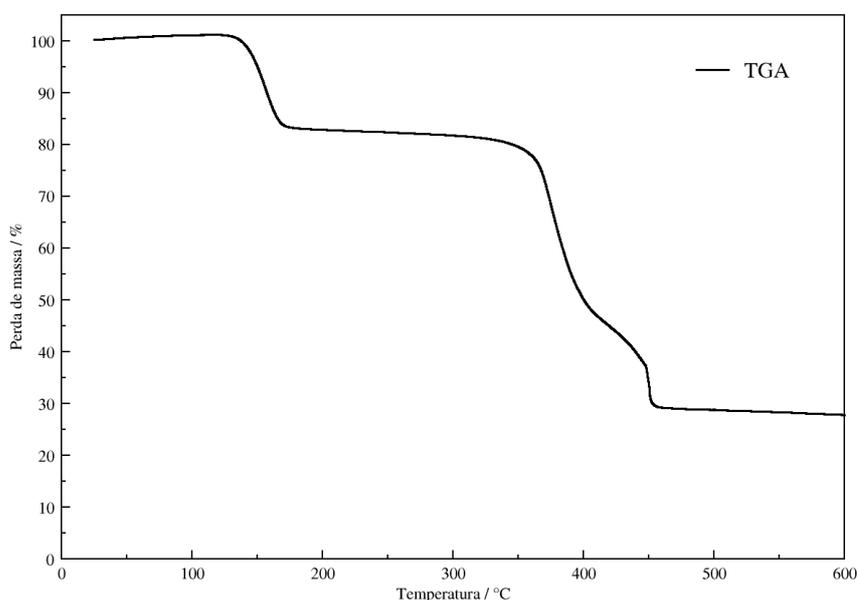


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A temperatura mínima para se obter, espontaneamente, a primeira etapa da desidratação do ZnPDC2D foi de 142°C usando o método PBE, enquanto para o método PBE-D2 foi encontrada a temperatura de 227°C.

Pelo experimento de termogravimetria, obteve-se a curva TGA do complexo (Figura 6.8), a qual mostra uma perda de massa (18,75%) entre 130 a 250°C correspondente à saída das três moléculas de água (calculado: 18,98%). Em seguida, observa-se um patamar de estabilidade até 350°C, onde pode ser observada a segunda perda de massa (51,14%) na faixa entre 346 a 470°C que pode ser atribuída à decomposição do ligante 2,5-pdc (calculado: 58,03%). Acima de 470°C há a formação de resíduo metálico (27,81%) condizente com 1 mol de ZnO (calculado: 28,60%). Como a reação proposta para a simulação da primeira etapa da desidratação se trata da perda de moléculas de água de hidratação, estima-se que a temperatura desse processo corresponda às temperaturas iniciais da faixa experimental mencionada.

Figura 6.8 - Curva obtida na análise térmica do composto ZnPDC2D.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Nesta perspectiva, observa-se que o funcional PBE está em excelente acordo com a estimativa experimental para o processo. Por outro lado, o método PBE-D2 mostrou um valor de temperatura distante da estimada. A Tabela 6.6 mostra o um resumo dos potenciais termodinâmicos para ambos os métodos com o intuito de avaliar mais criteriosamente essas diferenças.

Tabela 6.6 - Análise das contribuições energéticas obtidas com os funcionais PBE e DFT-D2, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para a reação de desidratação do ZnPDC2D a 145°C .

T / °C	Método	ΔE_{ele}	ΔU°	ΔH°	ΔZPE	ΔE_{vib}	ΔS°	$T\Delta S^\circ$
145	PBE	64,48	54,83	58,31	-10,29	4,11	0,14	58,65
	PBE-D2	75,98	66,02	69,50	-10,27	3,78	0,14	58,17
	Δ	-11,50	-11,19	-11,19	-0,02	0,33	0,00	0,49

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Em ambos os métodos, os valores para a entalpia informa que o processo é endotérmico, como o esperado. E, conforme os valores discriminados acima, pode-se concluir que a maior contribuição energética é dada pela energia eletrônica. Nota-se também que a contribuição vibracional para entropia, entalpia e ZPE é bem próxima para ambos os métodos estudados. A contribuição translacional da molécula de água é a mesma para os dois métodos, visto que essa é dependente somente da massa molecular. Já para a contribuição rotacional da molécula de água, as diferenças entre ambos os métodos são pequenas, dada a relação direta com a geometria da molécula, a qual é praticamente a mesma para PBE e PBE-D2.

Evidentemente, é possível perceber que a principal diferença entre os potenciais termodinâmicos para os dois métodos está na energia eletrônica. O método PBE-D2 computou as interações de dispersão que contribuíram para uma grande variação da energia eletrônica. Assim, a energia eletrônica influencia diretamente na entalpia, como mostrado na equação 2.25 e, conseqüentemente, afetam na energia livre de Gibbs, o que explica a diferença nos valores de temperatura para a formação do d1-ZnPDC2D.

Como mencionado anteriormente, as estruturas (ZnPDC2D e d1-ZnPDC2D) são formadas por ligações de hidrogênio e podem ser descritas com precisão pelo funcional PBE. Portanto, a diferença na variação de energia eletrônica apresentada, bem como, a maior temperatura apresentada pelo método PBE-D2 em comparação com o PBE pode ser melhor compreendida. Uma vez que o método PBE-D2, ao considerar as interações de dispersão está super-estimando a energia eletrônica da reação e, conseqüentemente, a temperatura deste processo é maior do que a faixa obtida experimentalmente.

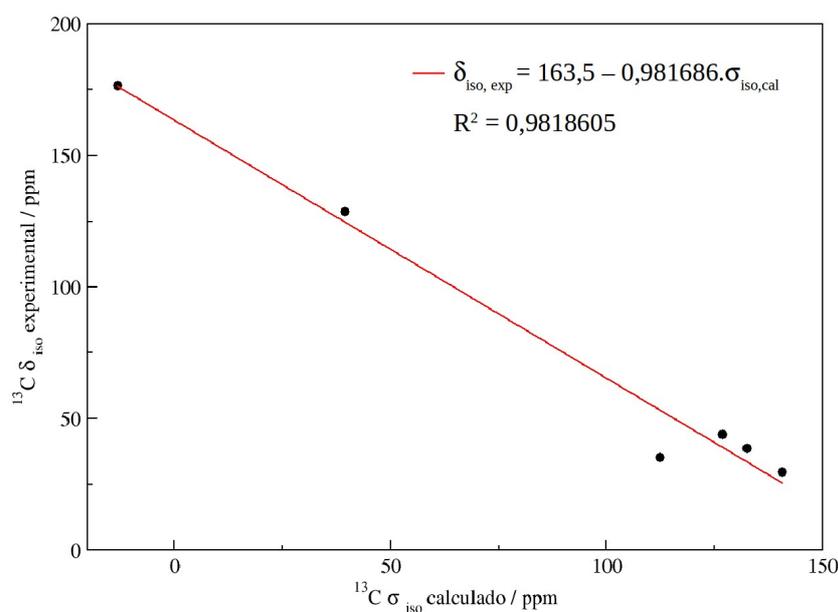
6.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO (RMNES) DE ^{13}C

A simulação de Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido (RMNES ou SSNMR, do inglês, *Solid State of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*) foi feita para os compostos: ZnPDC2D, d1-ZnPDC2D, d2-ZnPDC2D e d3-ZnPDC2D. Os dados de deslocamentos químicos isotrópicos de ^{13}C para as estruturas podem fornecer informações

sobre o ambiente químico de cada átomo de carbono. O espectro experimental do composto ZnPDC2D foi obtido com o intuito de validar o modelo do composto hidratado e analisar as possíveis modificações nos deslocamentos químicos.

Por meio de cálculos utilizando o método GIPAW obtemos a blindagem isotrópica σ_{iso} e o tensor do gradiente do campo elétrico (EFG) para cada núcleo. O deslocamento químico isotrópico é então obtido a partir da blindagem química isotrópica (σ_{iso}) através da relação $\delta_{\text{iso}} = -(\sigma_{\text{iso}} - \sigma_{\text{ref}})$, em que σ_{ref} é a blindagem isotrópica de referência. Com o intuito de obter o melhor ajuste entre dados de RMNES teóricos e experimentais, ou seja uma função linear da forma $\delta_{\text{iso}} = -a \cdot \sigma_{\text{iso}} + b$, uma boa aproximação para o cálculo de σ_{ref} é considerar diferentes compostos cristalinos de estrutura e parâmetros de RMNES conhecidos. Neste trabalho, os padrões utilizados foram adamantano, α -glicina, benzeno e diamante (NANGOI, 2015; MORCOMBE, 2003). A Figura 6.9 mostra a equação linear com seu respectivo valor de correlação linear.

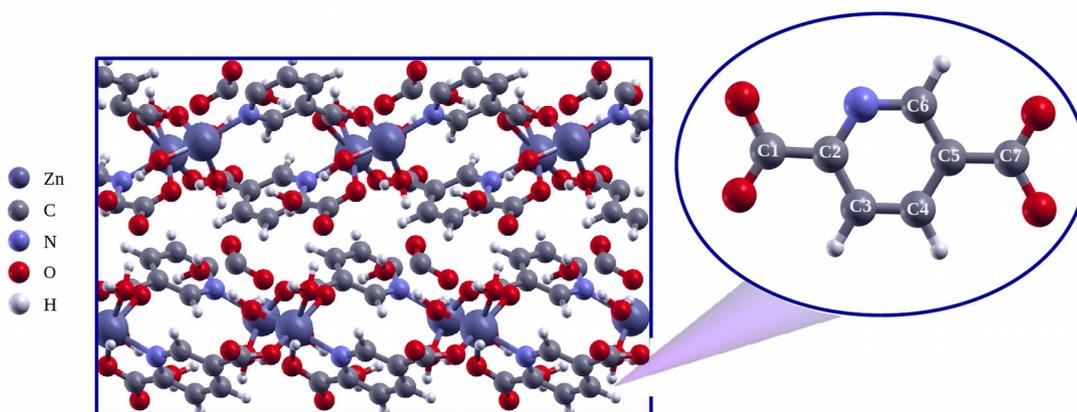
Figura 6.9 - Deslocamento químico isotrópico experimental, δ_{iso} versus constante de blindagem isotrópica calculada.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Para o ligante 2,5-pdc são esperados sete átomos de carbono em ambientes químicos distintos, os quais são encontrados na simulação de RMNES. As posições dos átomos de carbono C1 ao C7 estão indicadas na Figura 6.10.

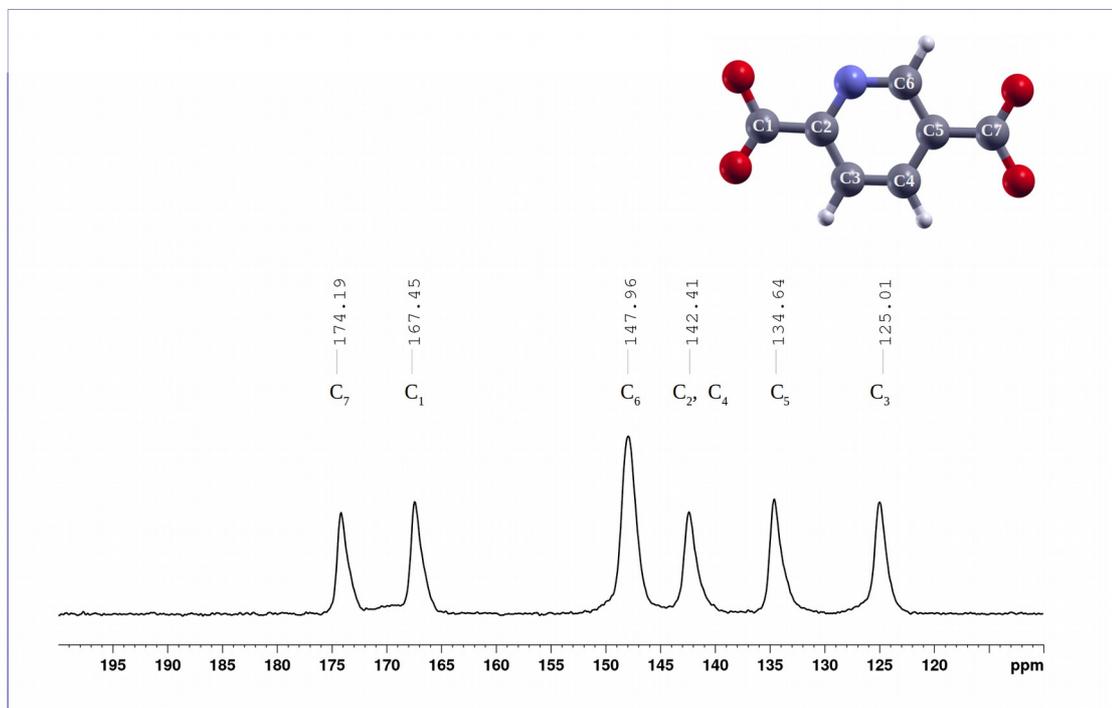
Figura 6.10 - Representação esquemática do ligante 2,5-pdc com a definição dos átomos de carbono utilizados nos cálculos dos parâmetros de RMN.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Os deslocamentos químicos de ^{13}C fornecidos pela simulação do composto ZnPDC2D foram comparados aos obtidos experimentalmente. No espectro experimental, foram observados seis sinais (Figura 6.11). A Tabela 6.7 mostra os deslocamentos químicos simulados e experimentais. Pode-se observar uma boa correlação entre eles e, portanto, valida o modelo teórico para esta estrutura.

Figura 6.11 - Espectros experimentais de RMN de ^{13}C para o ZnPDC2D.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

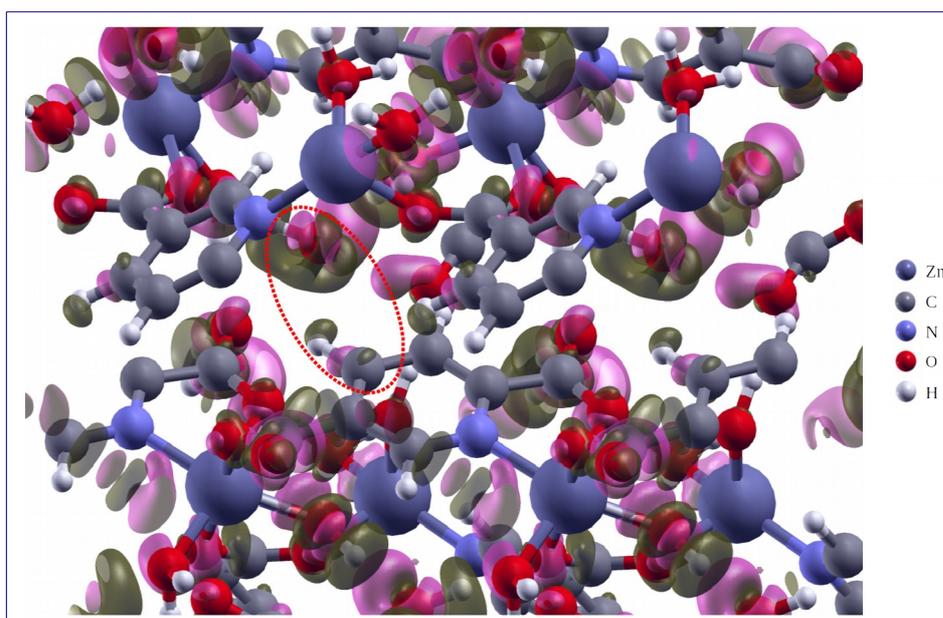
Tabela 6.7 - Deslocamentos químicos, δ_{iso} , de ^{13}C calculados para o ZnPDC2D, em ppm.

	ZnPDC2D _{exp}	ZnPDC2D _{sim}
C1	167,45	167,76
C2	142,41	144,65
C3	125,01	124,90
C4	142,41	143,96
C5	134,64	130,03
C6	147,96	146,35
C7	174,19	173,90

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A atribuição desses sinais foi realizada com base nos resultados simulados. Pôde-se constatar que o deslocamento químico em 142,41 ppm do espectro experimental de RMN é referente aos átomos de carbono C2 e C4. Apesar desses átomos não serem equivalentes entre si, a molécula de água de hidratação que integra a arquitetura da rede se encontra próxima ao átomo de hidrogênio do carbono C4, conseqüentemente, a densidade eletrônica do átomo de oxigênio da molécula de água faz com que este carbono entre em frequência mais alta (campo baixo), aproximando-se da frequência do átomo de carbono C2. Uma forma de visualizar a interação dos átomos de carbono e hidrogênio (C4) em relação à molécula de água é por meio da diferença de densidade de carga. A Figura 6.12 ilustra essa interação.

Figura 6.12 - Diferença de densidade de carga calculada para a estrutura do ZnPDC2D em relação às moléculas de água livres.



Nota: Corte de isosuperfície de 0,003 elétrons/Bohr³. Lóbulos rosas representam aumento de carga e lóbulos marrons representam a diminuição de cargas.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A predição dos deslocamentos químicos para as três propostas de fases formadas durante o processo de desidratação foi realizada. A Tabela 6.8 mostra os valores de

descolamentos químicos para estas estruturas em comparação com a estrutura inicial. De forma geral os deslocamentos químicos sofrem pequenas mudanças com a perda de moléculas de água. Apesar disso, os resultados permitem entender o ambiente local do ligante e auxiliar na configuração estrutural do processo de desidratação. A mudança na geometria, bem como nas ligações para a forma desidratada é perceptível, uma vez que os átomos de carbono estão mais desblindados em relação às demais estruturas. Isso indica que qualquer alteração ou quebra da ligação entre o ligante e o centro metálico poderá ser detectável.

Tabela 6.8 - Deslocamentos químico, δ_{iso} , de ^{13}C calculados para as estruturas, em ppm.

	ZnPDC2D	d1-ZnPDC2D	d2-ZnPDC2D	d3-ZnPDC2D
C1	167,76	171,33	168,37	167,44
C2	144,64	144,47	143,34	153,14
C3	124,90	126,74	127,98	128,87
C4	143,96	141,93	142,01	145,69
C5	130,03	133,98	131,48	129,10
C6	146,35	147,58	144,67	153,85
C7	173,90	173,85	168,69	175,17

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

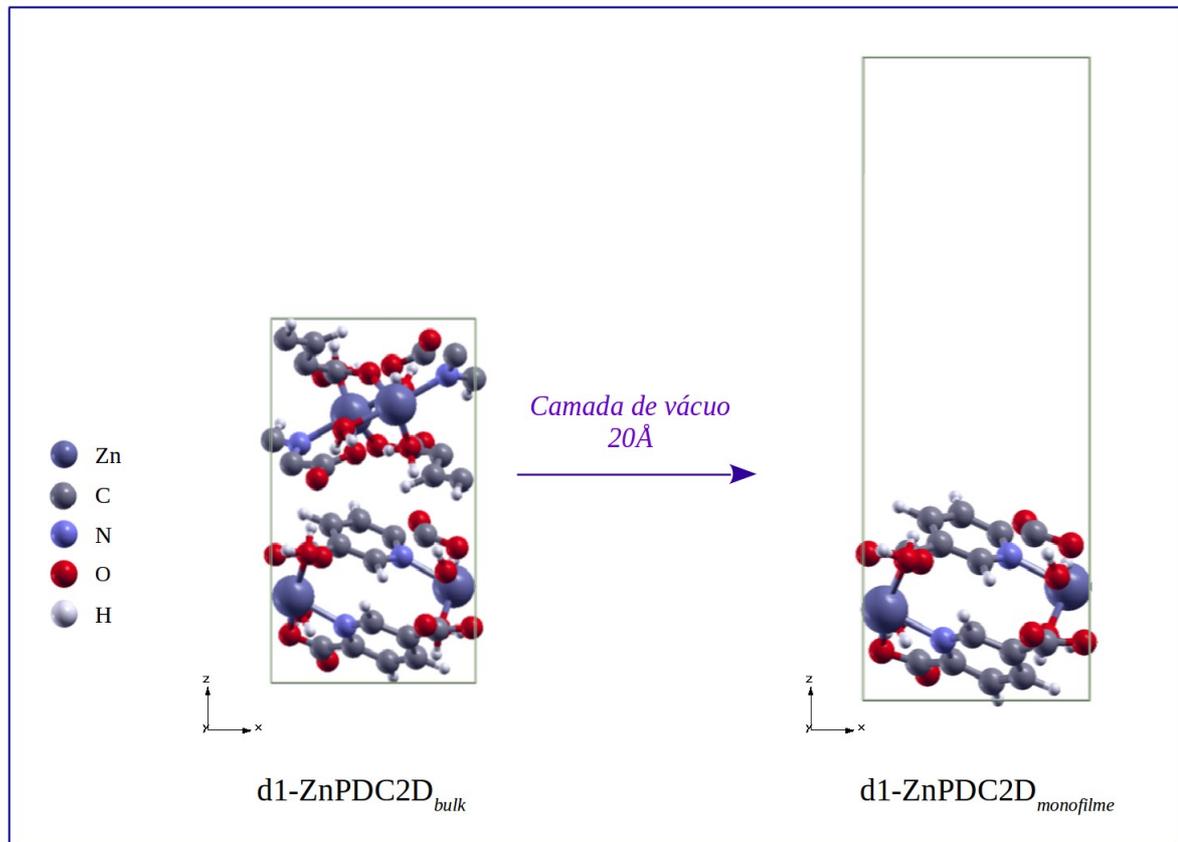
6.4 FORMAÇÃO DO MONOFILME

O monofilme da estrutura d1-ZnPDC2D foi obtido por inserção de uma camada de vácuo de 20 Å ao longo da direção de empilhamento (eixo c) e os outros vetores foram mantidos inalterados, ver Figura 6.13. A energia de formação do monofilme foi determinada pela seguinte equação:

$$\Delta E = E_{\text{monofilme}} - E_{\text{bulk}} \quad (\text{equação 6.1})$$

em que $E_{monofilme}$ e E_{bulk} correspondem às energias eletrônicas do monofilme e do *bulk*, respectivamente. Essas energias foram normalizadas pelo número de cátions de zinco na célula unitária.

Figura 6.13 - Representação da formação do monofilme para o bulk d1-ZnPDC2D.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

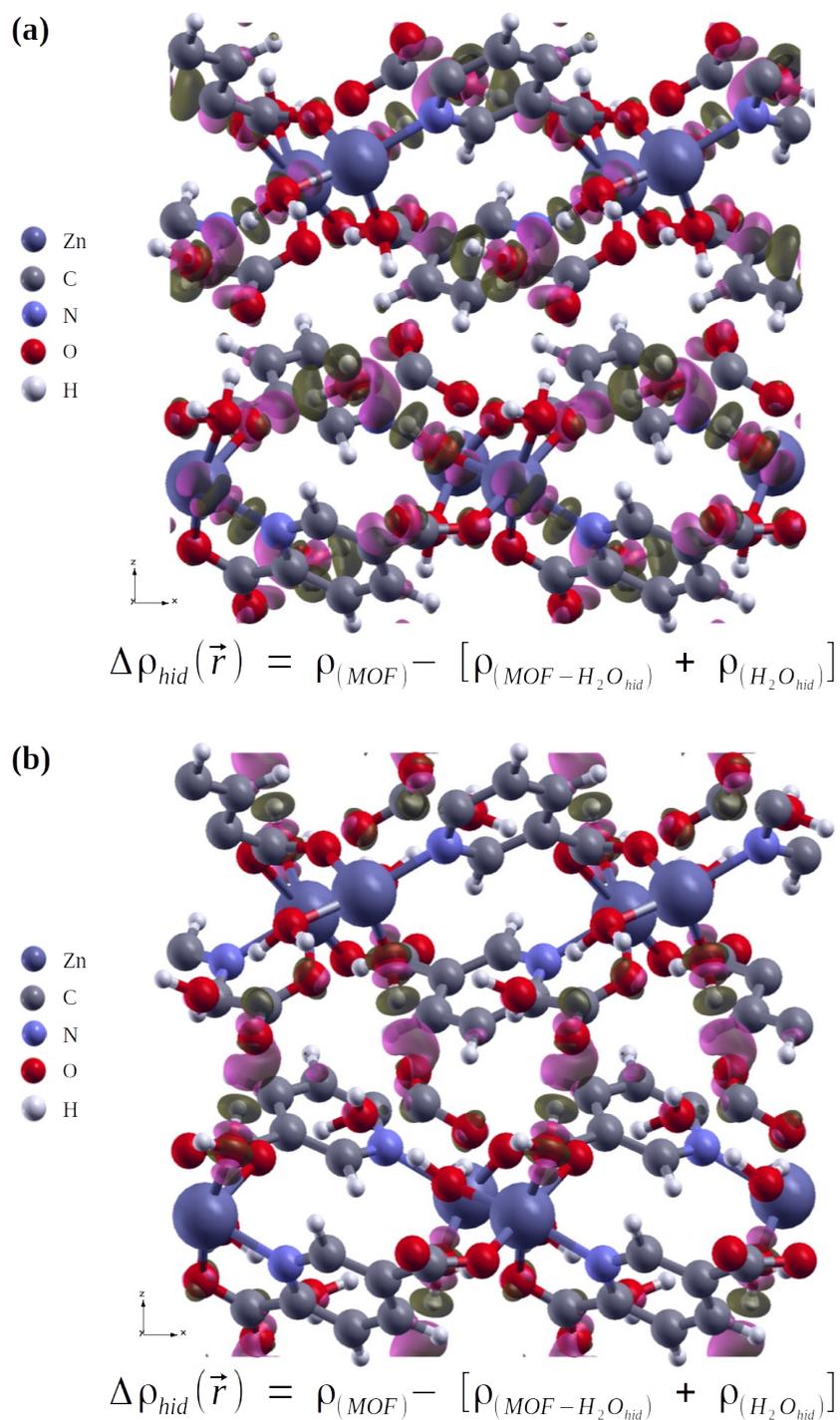
A energia eletrônica para a formação do monofilme para a estrutura d1-ZnPDC2D foi calculada com PBE e PBE-D2, sendo 2,51 e 30,62 meV/Å² respectivamente. Este cálculo de energia indica as interações de ligações de hidrogênio presentes nas diferentes folhas, as quais formam um distanciamento entre as camadas bidimensionais. A energia para formação do monofilme obtida por PBE-D2 é aproximadamente doze vezes maior que a energia dada pelo PBE. Levando em conta os resultados mostrados para a análise termodinâmica, o método PBE-D2 não é adequado para calcular a energia de formação deste monofilme. As interações não locais

entre as camadas são minuciosamente calculadas por este método, porém, as interações que regem majoritariamente a estrutura são ligações de hidrogênio de caráter moderado. E, estas interações são bem descritas pelo funcional do PBE. Pode-se inferir também pela natureza empírica do método DFT-D2 que, possivelmente, os parâmetros s_6 não são transferíveis para esse sistema. Deve-se levar em conta também que a aproximação GGA/PBE para o funcional de troca e correlação também é capaz de capturar certas interações não-locais. Logo, o método DFT-D2 estaria super-estimando a energia eletrônica devido à super-correlação dessas interações pelo uso do funcional PBE.

6.5 ANÁLISES ELETRÔNICAS

Os cálculos da diferença de densidade de carga foram realizados para o composto hidratado, ZnPDC2D, a fim de observar as interações presentes na estrutura. A Figura 6.14a ilustra as interações da rede com as moléculas de água de hidratação e, em 6.14b tem-se a representação das interações entre as camadas na MOF, com as respectivas equações.

Figura 6.14 - Diferença de densidade de carga calculada para as estruturas. Em (a) ZnPDC2D em relação as moléculas de água livres na rede; (b) ZnPDC2D em relação à camada superior e inferior.



Nota: Corte de isosuperfície de 0,003 elétrons/Bohr³. Lóbulos rosas representam aumento de carga e lóbulos marrons representam a diminuição de cargas.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A interação com as moléculas de água é maior do que as interações de dispersões existentes entre as camadas. Ao longo do plano *ab*, em que ocorre a extensão da rede em duas dimensões, existem muitas ligações de hidrogênio. Os valores dessas ligações foram citados na Tabela 6.2 e, assim, estas interações podem ser classificadas conforme sua magnitude (STEED, 2007). Neste caso, as interações de ligações de hidrogênio são consideradas como moderadas (1,5 – 2,2 Å) a fracas (2,2 – 3,2 Å). Também podem ser observadas ao longo do eixo cristalográfico *c*.

A ligação de hidrogênio é indiscutivelmente a interação não covalente mais importante na modulação arquitetônica das estruturas supramoleculares devido à sua força e alto grau de direcionalidade. Como pôde-se notar, a MOF possui predominantemente este tipo de interação e por isso, o cálculo utilizando o funcional PBE é suficiente para descrever os parâmetros geométricos, a termodinâmica e a formação do monofilme.

Uma ressalva deve ser feita, pois os cálculos de diferença de densidade eletrônica executados apresentam informações qualitativas dos sistemas. Não há como prever as cargas em cada espécie química dos sistemas. Desse modo, os cálculos de análise de cargas de Bader, DOS e PDOS serão aliados às informações dos mapas de transferência de densidade de carga.

No intuito de verificar a distribuição de cargas nos átomos das estruturas ZnPDC2D, d1-ZnPDC2D, d2-ZnPDC2D, d3-ZnPDC2D e d1-ZnPDC2D_{monofilme} foram realizados os cálculos utilizando o critério das cargas de Bader. Os cálculos foram conduzidos por razões de comparação entre as estruturas propostas para o processo de desidratação e formação do monofilme. A Tabela 6.9 mostra as variações como média dos valores para as espécies atômicas correspondentes a cada estrutura.

Tabela 6.9 - Cargas de Bader para ZnPDC2D e suas estruturas desidratadas.

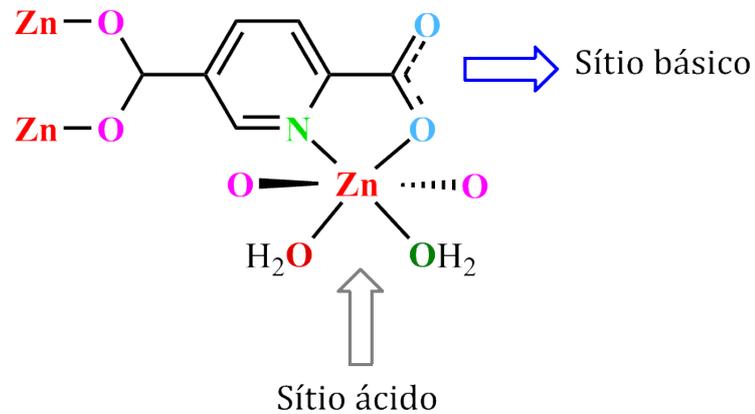
Estruturas	Cargas atômicas							
	Zn1	N1	O4	O5	O7 ⁱ	O6 ⁱⁱ	O2w	O3w
ZnPDC2D	1,38	-2,66	-1,77	-1,85	-1,76	-1,82	-1,98	-2,00
d1-ZnPDC2D	1,37	-2,67	-1,75	-1,85	-1,79	-1,83	-1,97	-1,98
d2-ZnPDC2D	1,37	-2,67	-1,74	-1,85	-1,82	-1,80	-	-1,98
d3-ZnPDC2D	1,34	-2,60	-1,77	-1,87	-1,75	-1,80	-	-
d1-ZnPDC2D _{monofilme}	1,36	-2,64	-1,76	-1,86	-1,78	-1,85	-1,97	-1,98

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

O cátion de zinco e as cargas dos átomos de nitrogênio foram mais afetados pelo processo de desidratação para a estrutura d3-ZnPDC2D. Já a formação do monofilme gerou pequenas variações nos valores das cargas em relação ao *bulk*, o que corrobora com o cálculo do monofilme, o qual só leva em conta a inserção de vácuo e não há mudança estrutural. Para as demais estruturas, todos os cátions de zinco e átomos de nitrogênio tiveram quase os mesmos valores médios. Em todas as estruturas, as cargas negativas não estão distribuídas igualmente entre os oxigênios. Estas cargas foram em média -1,98 para os átomos de oxigênio das moléculas de água e -1,76, -1,80 e -1,86 para os átomos de oxigênios dos grupos carboxilatos que se ligam em ponte, de forma monodentada e aqueles que não estão ligados ao centro de zinco, respectivamente.

Os cálculos de DOS e PDOS permitem elucidar a estrutura de bandas de sólidos e analisar individualmente os átomos que os constituem. Além disso, essa ferramenta também é utilizada para investigar a basicidade e a acidez dos sítios disponíveis e a Figura 6.15 ilustra os sítios para o composto ZnPDC2D.

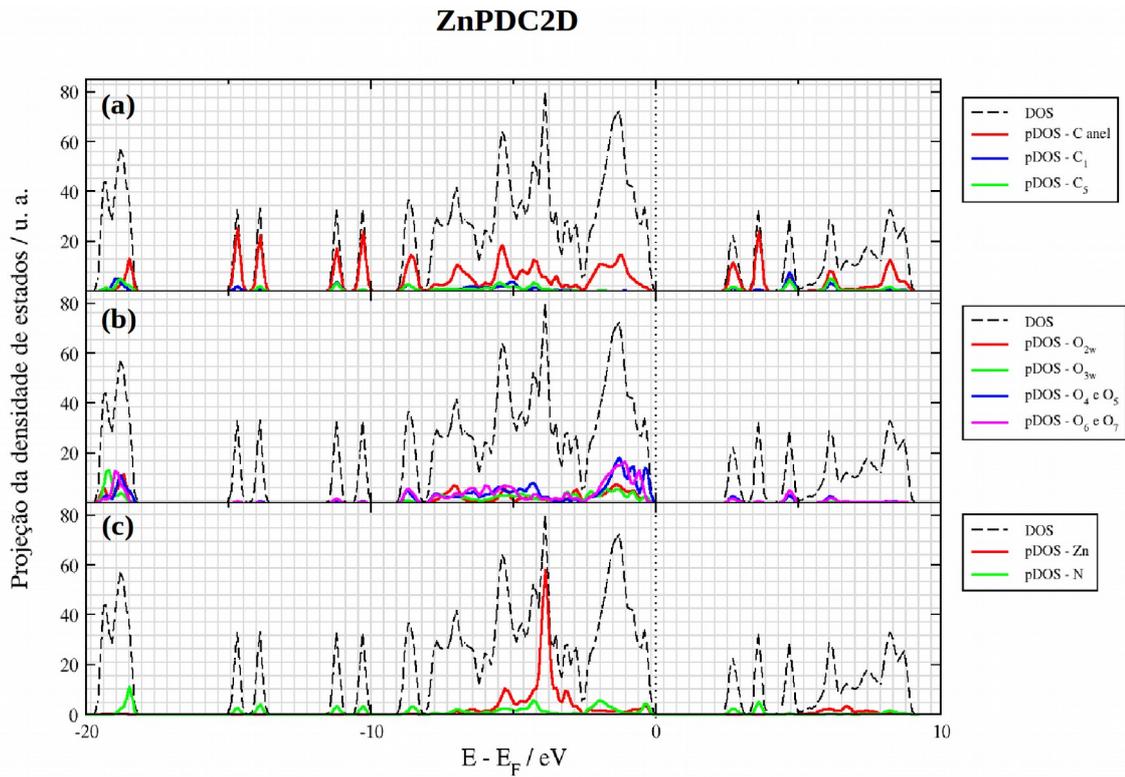
Figura 6.15 - Representação esquemática dos sítios disponíveis no composto ZnPDC2D.



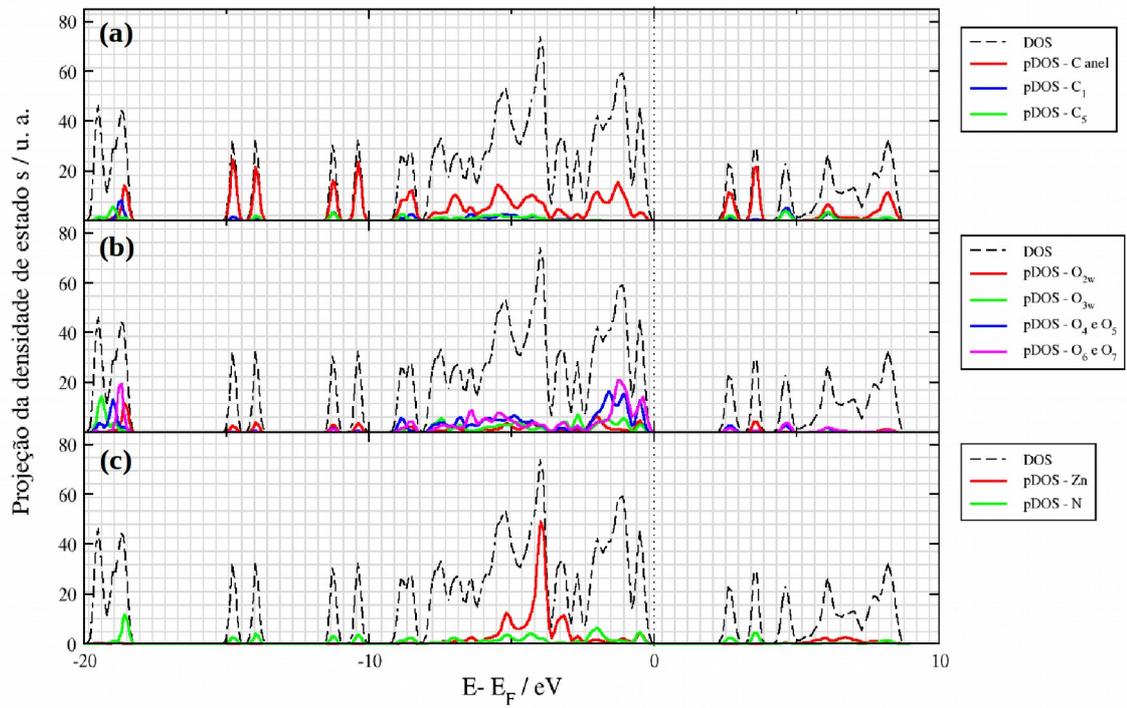
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A Figura 6.16 mostra DOS e PDOS para os átomos das estruturas ZnPDC2D, d1-ZnPDC2D, d2-ZnPDC2D, d3-ZnPDC2D e d1-ZnPDC2D_{monofilme}. Para esta análise, o nível de Fermi foi fixado em 0 eV. A DOS total (linha tracejada) para cada estrutura mostrou que o *gap* de energia entre o topo da banda de valência e os primeiros níveis da banda de condução para as cinco estruturas foram 2,915; 2,843; 2,844; 2,191 e 2,982 eV respectivamente. A DFT não é uma metodologia precisa ao reportar valores de *gap*, mas pode-se inferir sobre a influência que a perda de todas as moléculas de água em d3-ZnPDC2D faz com que diminua essa diferença de energia. Porém, o monofilme formado apresenta um aumento de *gap* em relação ao *bulk*. O interessante seria ter um filme em que a transferência de elétrons ocorresse de forma mais fácil e assim, aplicá-los em dispositivos eletrônicos.

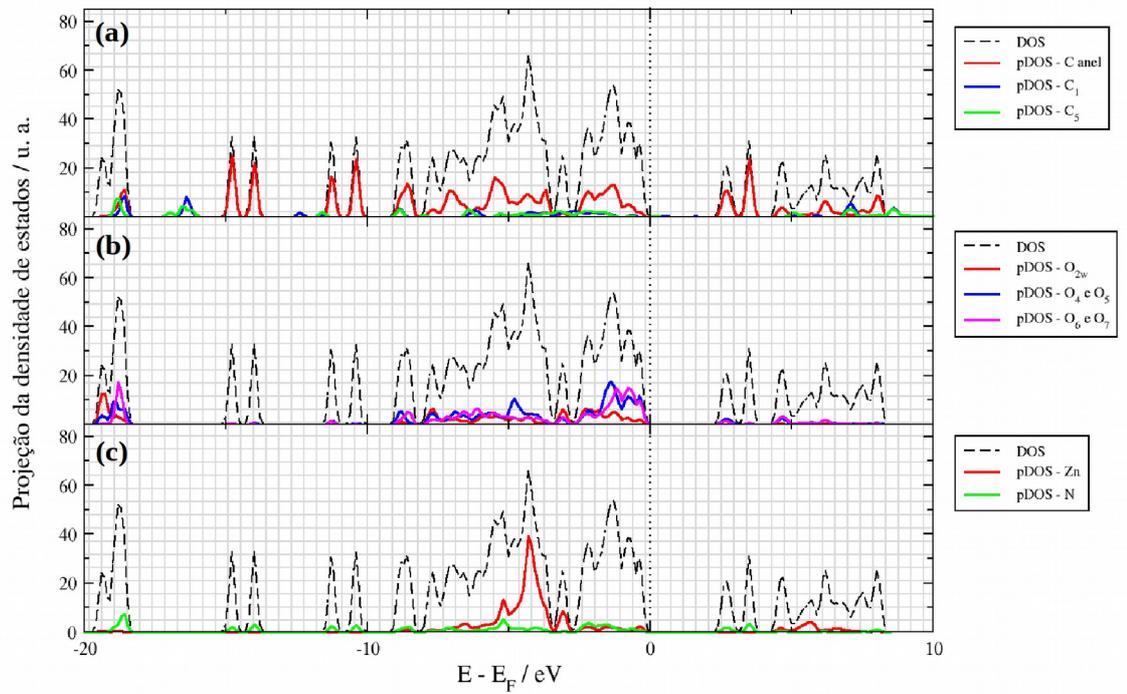
Figura 6.16 - Densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) para as estruturas. Em (a) PDOS para os átomos de carbono, (b) PDOS para os átomos de oxigênio e (c) PDOS para os átomos de zinco e nitrogênio. A DOS total é representada pela linha tracejada preta e as linhas coloridas correspondem à projeção das densidades (PDOS) dos átomos de carbono, oxigênio, zinco e nitrogênio.



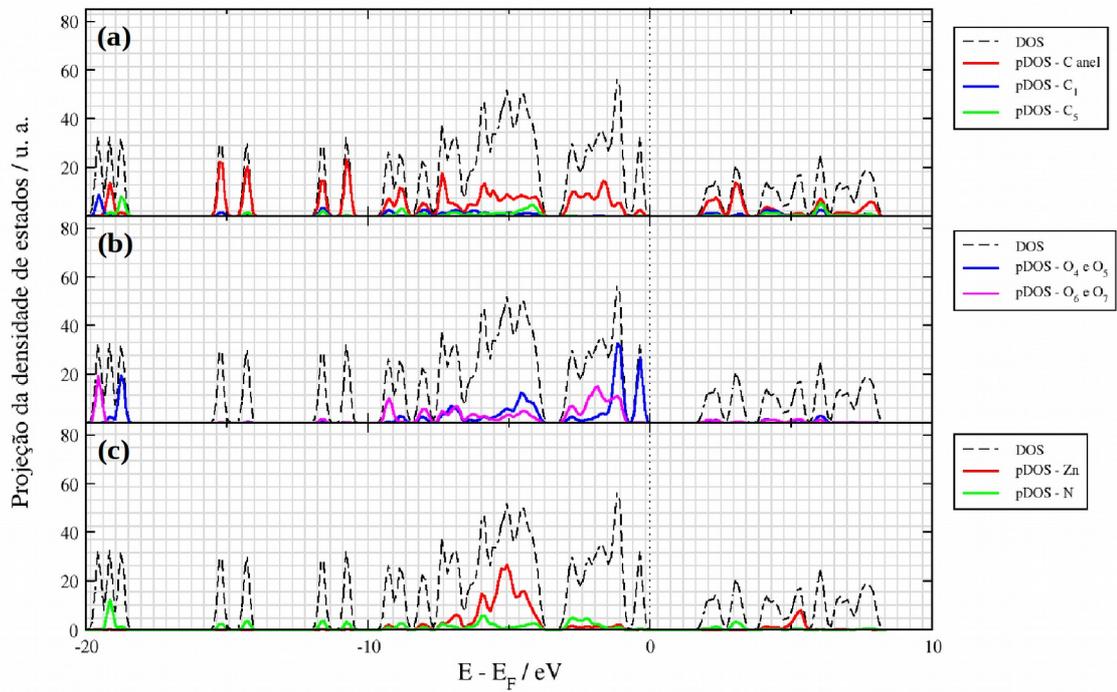
d1-ZnPDC2D



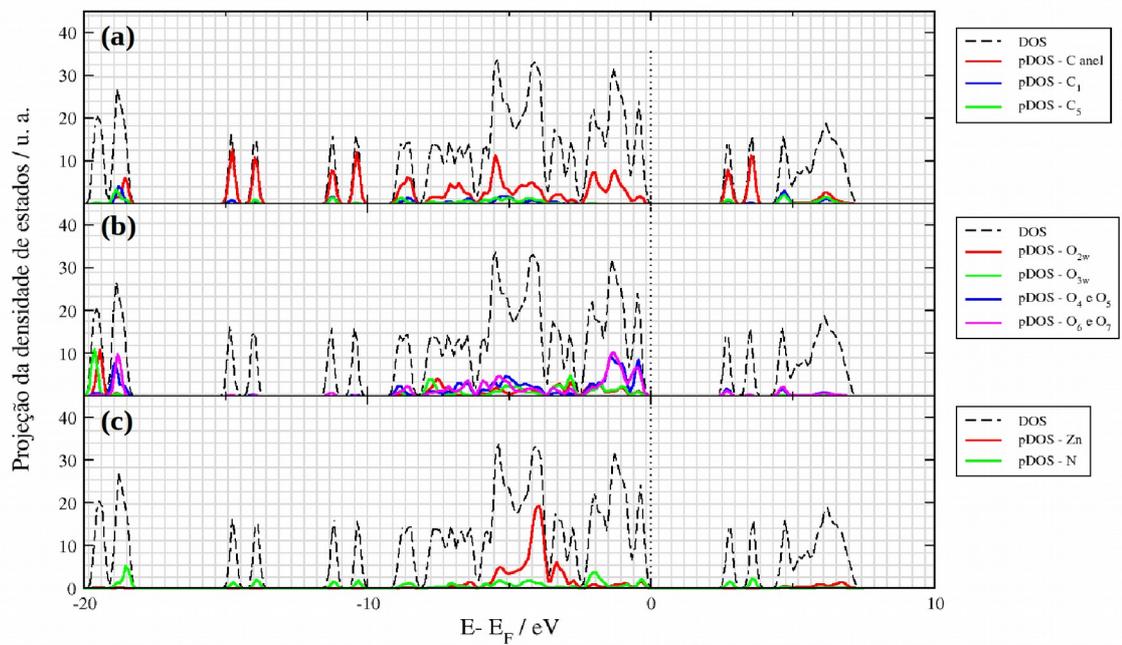
d2-ZnPDC2D



d3-ZnPDC2D



d1-ZnPDC2D_{monofilme}



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Analisando as projeções das densidades de estados para as cinco estruturas, nota-se que a densidade eletrônica dos átomos de carbono que estão mais próximas ao nível de Fermi correspondem ao sistema aromático π do anel piridínico (linha vermelha), como esperado. A análise de PDOS das estruturas mostra uma variação de basicidade dos diferentes átomos de oxigênio. Para a estrutura do ZnPDC2D e d3-ZnPDC2D a maior ocupação de estados da banda de valência próxima ao nível de Fermi é dada pelos átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos que se ligam de modo bidentado ao centro de zinco. Já o primeiro composto do processo de desidratação, d1-ZnPDC2D, essa maior ocupação é proveniente dos átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos que se ligam de modo monodentado ao cátion de zinco. E, os átomos de oxigênio que apresentam basicidade muito próximas nas estruturas d2-ZnPDC2D e d1-ZnPDC2D_{monofilme} são derivados de ambos os grupos carboxilatos presentes no ligante.

A Figura 6.16 também mostra que o PDOS para os cátions de zinco de todas as estruturas não altera drasticamente com a remoção de moléculas de água ou com a formação do monofilme. Nota-se também que os átomos de zinco contribuem muito entre -10 e 0 eV para a densidade de estados, conforme descrito na literatura (TAVARES, 2014).

7 CONCLUSÕES

A metodologia de síntese do ZnPDC2D foi bem sucedida e as caracterizações estruturais (difração de raios X, análise térmica e espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho) confirmaram a obtenção do produto desejado e auxiliaram no estudo computacional realizado neste trabalho.

As análises estruturais e as simulações dos espectros na região do infravermelho realizadas para os modelos teóricos do ZnPDC2D, utilizando o funcional PBE e PBE-D2 com inclusão das interações de dispersão, revelaram que ambos os modelos estruturais estão em bom acordo com os dados experimentais. A partir do modelo otimizado com PBE-D2, as fases propostas durante o processo de desidratação foram simuladas.

O experimento de DRX por policristais em função da temperatura forneceu os padrões de difração para a faixa de temperatura de 25 a 250°C. Constatou-se que a perda de cristalinidade ocorre na temperatura de 150°C. O estudo do mecanismo de desidratação está em andamento. Os tratamentos térmicos para remoção das moléculas de água estão sendo feitos e, em seguida, as medidas de DRX por policristais. O método de Rietveld será empregado para determinar essas estruturas. O difratograma da amostra reidratada mostra que a transformação desse sistema é reversível.

A análise termodinâmica da reação que envolve a perda de moléculas de água foi simulada com PBE e PBE-D2. A temperatura fornecida pelo cálculo com PBE, 142°C, está em melhor concordância com a temperatura em que essa é reportada. A faixa experimental obtida na TGA foi de 130 a 250°C referente à perda das três moléculas de água. O método PBE-D2, ao considerar as interações de dispersão está super-estimando a contribuição eletrônica e, conseqüentemente, super-estimando a temperatura que ocorre o processo.

Os experimentos de ressonância magnética nuclear no estado sólido mostram que o ambiente químico dos átomos de carbono do ligante são afetados após sua coordenação com o cátion de zinco. Pode-se notar um maior deslocamento químico dos sinais de ^{13}C do complexo para o campo mais baixo, isto é, estes núcleos estão mais desblindados e entram em ressonância em frequências maiores. Por meio da simulação dos deslocamentos químicos e a boa correlação

com o experimental reafirmam o modelo teórico para a estrutura ZnPDC2D. E ainda, a predição dos deslocamentos químicos das fases propostas para o processo de desidratação mostram que a remoção das moléculas de água promove uma pequena variação desses deslocamentos.

A energia eletrônica para a formação do monofilme da estrutura d1-ZnPDC2D foi calculada com PBE e PBE-D2. Também foi observado que o cálculo com PBE-D2 forneceu uma energia muito maior para o processo. Uma justificativa para tal fato seria que o *bulk* apresenta majoritariamente interações regidas por ligações de hidrogênio de caráter moderado, as quais são bem descritas por funcionalização do PBE.

O cálculo de diferença de densidade de carga reforça que a interação das moléculas de água por meio de ligações de hidrogênio participam mais efetivamente da estabilidade na arquitetura do que as interações de dispersão existentes entre as camadas do composto bidimensional. As análises de DOS sugerem que todas as estruturas apresentam características de materiais semicondutores e mostram a tendência dos valores de *gap* em relação ao processo de desidratação e formação do monofilme. Há uma diminuição dessa diferença de energia para a estrutura desidratada e um aumento para o monofilme formado. A densidade de estados projetadas possibilitou inferir sobre a acidez e basicidade dos sítios disponíveis. As projeções dos átomos de oxigênio pertencentes aos grupos carboxilatos sofrem mais variações com a perda de moléculas de água e com a formação do monofilme.

A dinâmica de transformação estrutural reversível do ZnPDC2D torna este composto funcional potencialmente aplicável em adsorção seletiva, uma vez que a basicidade e acidez de seus sítios foram elucidadas pelas análises eletrônicas e, assim, auxiliam na escolha das espécies que poderão ser adsorvidas. Em situações nas quais se requer a separação de certas espécies químicas, a seletividade do ZnPDC2D por moléculas de água pode ser uma vantagem. Além disso, a simulação do monofilme d1-ZnPDC2D abre caminho para a síntese ou deposição deste filme fino e possíveis aplicações como membranas seletivas, sensores, dispositivos ópticos e eletrônicos.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; GEMAL, A. L.; SAN GIL, R. A. S. Caracterização de Polimorfismo em Fármacos por Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido. **Química Nova**, v. 22, n. 4, p. 553-564, 1999.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1976.

BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: a Quantum Theory**, Oxford University Press, USA, 1990.

BASF SE, **Press release**, p. 10-428, 2010.

BATTEN, S. R.; CHAMPENESS, N. R.; CHEN, X. M. *et. al.* Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure Appl. Chem.**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. **Zur Quantentheorie der Molekeln**, **Annalen der Physik**. Leipzig, v. 84, p. 457-484, 1927.

CAMPBELL, M. G.; SHEBERLA, D.; LIU, S. F.; SWAGER, T. M.; DINCA, M. Cu₃(hexaiminotriphenylene)₂: an electrically conductive 2D metal-organic framework for chemiresistive sensing. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 54, n. 14, p. 4349-4352, 2015.

CAMPAGNOL, N.; SOUZA, E. R.; DE VOS, D. E.; BINNEMANS, K.; FRANSAER, J. Luminescent terbium-containing metal–organic framework films: new approaches for the electrochemical synthesis and application as detectors for explosives. **Chem. Commun.**, v. 50, p. 12545–12547, 2014.

CAPELLE, K. **A bird's-eye view of density-functional theory**, resumo publicado na revista da Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Editora Livraria da Física, Juiz de Fora 2002.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4A, p. 1318-1343, 2006.

CHEN, D.-M.; ZHANG, X.-P.; SHI, W.; CHENG, P. Tuning Two-Dimensional Layer to Three-Dimensional Pillar-Layered Metal–Organic Frameworks: Polycatenation and Interpenetration Behaviors. **Cryst. Growth Des.**, v. 14, p. 6261–6268, 2014.

CUI, Y.; CHEN, B.; QUIAN, G. Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications. **Coord. Chem. Rev.**, v. 273-274, p. 76-86, 2014.

FÉREY, G. Microporous Solids: From Organically Templated Inorganic Skeletons to Hybrid Frameworks...Ecumenism in Chemistry. **Chem. Mater.**, v. 13, n. 10, p. 3084-3098, 2001.

FÉREY, G.; MORRIS, R. E.; SERRE, C. Metal–Organic Frameworks in Biomedicine. **Chem. Rev.**, v. 112, n. 2, p. 1232–1268, 2012.

FÉREY, G. Hybrid porous solids: past, present, future. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, p. 191–214, 2008.

FLORES, L. **Síntese, Caracterização e Estrutura Cristalina de Redes Metalorgânicas com Ligantes Mistos N- e O- doadores**. Dissertação (Mestrado) – UFJF, Minas Gerais, 2015.

FURUKAWA, S.; REBOUL, J.; DIRING, S.; SUMIDA, K.; KITAGAWA, S. Structuring of metal–organic frameworks at the mesoscopic/macroscopic scale. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, p. 5700-5734, 2014.

GIACOVAZZO, C. **The diffraction of X-ray by crystals**. In: **Fundamentals of Crystallography**, Segunda Edição, Editado por Giacovazzo, C. IUCr e Oxford Science Publication, New York, 2002.

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica–parte II. **Cerâmica**, v. 34, n. 225, p. 163-164, 1988.

GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, p. 178-1799, 2006.

HARRIS, R. K.; HODGKINSON, P.; PICKARD, C. J.; YATES, J. R.; ZORIM, V. Chemical shift computations on a crystallographic basis : some reflections and comments. **Mag. Reson. Chem.**, 45, 174-186, 2007.

HE, Y. B.; ZHOU, W.; QIAN, G. D.; CHEN, B. L. Methane storage in metal–organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, p. 5657–5678, 2014.

HENKELMAN, G; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. **Computational Materials Science**, v. 36, p. 354–360, 2006.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review B**, 136, 3b, B864, 1964.

HORCAJADA, P.; GREF, R.; BAATI, T.; ALLAN, P. K.; MAURIN, G.; COUVREUR, P.; JANIAC, C.; VIETH, J. K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). **New J. Chem.**, v. 34, p. 2366–2388, 2010.

JIA, C.; SONG, J.; JIN, Y.; ROJAS, O. J. Controlled-release drug carriers based hierarchical silica microtubes templated from cellulose acetate nanofibers. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 132, n. 42562, p. 1-7, 2015.

JIN, J.; HAN, X.; MENG, Q.; LI, D.; CHI, Y. X.; NIU, S. Y. Syntheses, structures and photoelectric properties of a series of Cd(II)/Zn(II) coordination polymers and coordination supramolecules. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 197, p. 92–102, 2013.

JIN, L. N.; LIU, Q.; SUN, W. Y. An introduction to synthesis and application of nanoscale metal–carboxylate coordination polymers. **CrystEngComm**, v. 16, p. 3816–3828, 2014.

KESKIN, S.; KIZILEL, S. Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, n. 4, p. 1799–1812, 2011.

KNIGHT, W. D. **Nuclear resonance shift in metals**. Letters to the Editor, p. 1259 – 1260, 1949.

KOH, K.; WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J. Coordination Copolymerization Mediated by $Zn_4O(CO_2R)_6$ Metal Clusters: a Balancing Act between Statistics and Geometry. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, n. 42, p. 15005-15010, 2010.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140 , 4A, A1133-&, 1965.

KUPPLER, R. J.; TIMMONS, D. J.; FANG, Q. R.; LI, J. R.; MAKAL, T. A.; YOUNG, M. D.; YUAN, D. Q.; ZHAO, D.; ZHUANG, W. J.; ZHOU, H. C. Potential applications of metal-organic frameworks. **Coord. Chem. Rev.**, v. 253, p. 3042–3066, 2009.

LANY, A.; ZUNGER A. Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in supercell defect calculations: Case studies for ZnO and GaAs. **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 231504, 2008.

LEVITT, M. H. **Spin Dynamics: basics of nuclear magnetic resonance**, Segunda Edição, John Wiley & Sons, 2002.

LI, J.-R.; KUPPLER, R. J.; ZHOU, H.-C. Selective gas and separation in metal–organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, v. 38, p. 1477–1504, 2009.

LI, J.-R.; SCULLEY, J.; ZHOU, H.-C. Metal-Organic Frameworks for Separations. **Chem. Rev.**, v. 112, n. 2, p. 869–932, 2012.

MASOOMI, M. Y.; MORSALI, A.; JUNK, P. C. Rapid mechanochemical synthesis of two new Cd(II)-based metal–organic frameworks with high removal efficiency of Congo red. **CrystEngComm**, v. 17, p. 686–692, 2015.

MASTERS, A. F.; MASCHMEYER, T. Zeolites – From curiosity to cornerstone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, p. 423–438, 2011.

MCBAIN, J.W. **The Sorption of Gases and Vapours by Solids**, Routledge, London, 1932.

MOURÃO H. A. J. L.; DE MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C.
Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2248, 2009.

MORCOMBE, C. R. e ZILM, K. W. Chemical shift referencing in MAS solid state NMR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 162, p. 479–486, 2003.

NANGOI, I. M.; VAISS, V.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. Theoretical studies of the interaction of terephthalate anion in MgAl-layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 131–137, 2015.

PASTRE, J. Metal-organic frameworks - prospective industrial applications. **J. Mater. Chem.**, v. 16, p. 626–636, 2006.

PAZ, F. A. A.; KLINOWSKI, J.; VILELA, S. M. F. *et al.* Design for functional metal-organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p. 1088-1110, 2012.

PAZ, F. A. A.; ROCHA, J. Metal-Organic Frameworks: O que são e para que servem. **Química**, v. 134, p. 13-21, 2014.

PAYNE, M. C; TETER, M. P; ALLAN, D. C; ARIAS, T. A; JOANNOPOULOS, J. D.
Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Rev. Mod. Phys.**, v. 64, p. 1045-1097, 1992.

PERDEW, J. P. e LEVY, M. Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities. **Phys. Rev. Lett.**, v. 51, n. 20, p. 1884-1887, 1983.

PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8800-8802, 1986.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.

PICKARD, C. J.; MAURI, F. All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts. **Physical Review B**, v. 63, n. 24, p. 245101-24510113, 2001.

PINEIRO-LOPEZ, L.; ARCIS-CASTILLO, Z.; MUNOZ, M. C.; REAL, J. A. Clathration of Five-Membered Aromatic Rings in the Bimetallic Spin Crossover Metal-Organic Framework $[\text{Fe}(\text{TPT})_{2/3}\{\text{MI}(\text{CN})_2\}_2]\cdot\text{G}$ (MI= Ag, Au). **Cryst. Growth Des.**, v. 14, n. 12, p. 6311–6319, 2014.

PLATERO-PRATS, A. E.; GOMEZ, A. B.; SAMAIN, L.; ZOU, X. D.; MARTIN-MATUTE, B. The First One-Pot Synthesis of Metal–Organic Frameworks Functionalised with Two Transition-Metal Complexes. **Chem.-Eur. J.**, v. 21, p. 861–866, 2015.

RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 123-133, 2014.

ROBIN, A. Y.; FROMM, K. M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. **Coord. Chem. Rev.**, v. 250, p. 2127-2157, 2006.

ROBSON, R. Design and its limitations in the construction of bi- and poly-nuclear coordination complexes and coordination (aka MOFs): a personal view. **Dalton Trans.**, p. 5113–5131, 2008.

ROUQUEROL, J.; BARON, G.; DENOYEL, R. *et. al.* Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, v. 84, n. 1, p. 107–36, 2012.

ROY, S.; DEY, A.; RAY, P. P.; ORTEGA-CASTRO, J.; FRONTERA, A.; CHATTOPADHYAY, S. Application of a novel 2D cadmium(II)-MOF in the formation of a photo-switch with a substantial on–off ratio. **Chem. Commun.**, v. 51, p. 12974-12976, 2015.

SAHA, R.; DEY, S. K.; BISWAS, S.; JANA, A. D.; KUMAR, S. Transformation of a Mother Crystal to a Daughter Crystal through Amorphous Phase: De-assembly of Coordination Helices upon Heating and Re-assembly through Aquation. **Cryst. Growth Des.**, v. 13, p. 2135–2142, 2013.

SABOUNI, R.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. Microwave Synthesis of the CPM-5 Metal Organic Framework. **Chem. Eng. Technol.**, v. 35, p. 1085–1092, 2012.

SAIKIA, J.; SAHA, B.; DAS, G. Controlling the morphological evolution of ZnO NPs from single precursor source and its application for b-lactoglobulin adsorption. **J. Nanopart Res**, v. 14, v. 12226, p. 1-13, 2012.

SILEO, E. E.; PIRO, O. E.; RIGOTTI, G.; BLESÁ, M. A.; ARAUJO, A. S.; CATELLANO, E. E. Structure and thermal reactivity of Zn(II) salts of isocinchomeric acid (2,5-pyridinedicarboxylic acid). **Struct Chem**, v. 19, n. 4, p. 651–657, 2008.

SILVA, P. **Lanthanide-Organic Frameworks for Optical and Catalytic Applications**. Tese (Doutorado) - Universidade de Aveiro, 2013.

SILVA, P.; VILELA, S. M. F.; TOMÉ, J. P. C.; ALMEIDA PAZ, F. A. Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, p. 6774–6803, 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. E MORRIL, T. C. **Identificações espectrométrica de compostos orgânicos**. Editora Guanabara Koogan S. A., Rio de Janeiro, 1979.

STAVILA, V.; TALIN, A. A.; ALLENDORF, M. D. MOF-based electronic and optoelectronic devices. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 16, p. 5994 – 6010, 2014.

SOARES C. V.; BORGES, D. D.; WIERSUM, A.; MARTINEAU, C.; NOUAR, F.; LLEWELLYN, P. L.; RAMSAHYAE, N. A.; SERRE, C.; MAURIN, G. Adsorption of Small Molecules in the Porous Zirconium-Based Metal Organic Framework MIL-140A (Zr): A Joint Computational-Experimental Approach. **J. Phys. Chem. C**, v. 120, n. 13, p. 7192–7200, 2016.

STEED, J. W.; TURNER, D. R. WALLACE, K. J. **Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry**. John Wiley & Sons, Ltd, England, p. 21, 2007.

STOUT, G. e JENSEN, L. H. **X-ray structure determination – A practical guide**. 2nd ed, The Macmillan Company. London 1989.

SUH, M. P.; KIM, T. K. Selective CO₂ in a flexible non-interpenetrated metal–organic framework. **Chem. Commun.**, v. 47, p. 4258–4260, 2011. SUH, M. P.; PARK, H. J.; PRASAD, T. K.; LIM, D. W. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. **Chem. Rev.**, v. 112, n. 2, p. 782–835, 2012.

SUN, W.; WANG, J.; ZHANG, G.; LIU, Z. A luminescent terbium MOF containing uncoordinated carboxyl groups exhibits highly selective sensing for Fe³⁺ ions. **RSC Adv.**, v. 4, p. 55252–55255, 2014.

SUMIDA, K.; ROGOW, D. L.; MASON, J. A.; MCDONALD, T. M.; BLOCH, E. D.; HERM, Z. R.; BAE, T. H.; LONG, J. R. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. **Chem. Rev.**, v. 112, n. 2, p. 724–781, 2012.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Morden Quantum Chemistry**, 1ª Edição, McGraw-Hill, p. 138-139, 1982.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**, Edição Revisada., Dover Publ., New York, 1996.

TALIN, A. A.; CENTRONE, A.; FORD, A.; FOSTER, M. E.; STAVILA, V.; HANEY, P.; KINNEY, R. A.; SZALAI, V.; EL GABALY, F.; YOON, H. P.; LEONARD, F.; ALLENDORF, M. D. Tunable electrical conductivity in metal-organic framework thin-film devices. **Science**, v. 343, p. 66-69, 2014.

TANG, W.; SANVILLE, E.; HENKELMAN, G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 21, n. 084204, p. 1-7, 2009.

TAVARES, S. R.; VAISS, V. S.; WYPYCH, F.; LEITÃO, A. A. Similarities between Zinc Hydroxide Chloride Monohydrate and Its Dehydrated Form: A Theoretical Study of Their Structures and Anionic Exchange Properties. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, p. 19106–19113, 2014.

UEMURA, K.; KITAGAWA, S.; KONDO, M.; FUKUI, K.; KITAURA, R.; CHANG, H-C.; MIZUTANI, T. Novel flexible frameworks of porous cobalt(II) coordination polymers that show selective guest adsorption based on the switching of hydrogen-bond pairs of amide groups. **Chem. Eur. J.**, v. 8, p. 3587–3600, 2002.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892-7895, 1990.

WANG, Z.; CHEN, G.; DING, K. Self-Supported Catalysts. **Chem. Rev.**, v. 109, n. 2, p. 322-359, 2009.

WANG, L.; YUZHEN, H.; FENG, X.; ZHOU, J.; QI, B.; WANG, B. Metal–organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 307, p. 361–381, 2016.

YOON, M.; SRIRAMBALAJI, R.; KIM, K. Homochiral Metal–Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis. **Chem. Rev.**, v. 112, n. 2, p. 1196–1231, 2012.

YOT, P. G.; BOUDENE, Z.; MACIA, J.; GRANIER, D.; VANDUYFHUYS, L.; VERSTRAELEN, T.; VAN SPEYBROECK, V.; DEVIC, T.; SERRE, C.; FERREY, G.; STOCK, N.; MAURIN, G. Metal–organic frameworks as potential shock absorbers: the case of the highly flexible MIL-53(Al). **Chem. Commun.**, v. 50, p. 9462–9464, 2014.

ZHANG, S.-F.; XIONG, F.; HE, Z.; LIANG, Y.; XUE, J.-R.; JING, L.-H.; QIN, D.-B. Syntheses, structures, luminescent and gas adsorption properties of five new interpenetrated, 2D and 3D metal–organic frameworks based on a semi-rigid bis(imidazole)-carbazole ligand. **Polyhedron**, v. 102, p. 401–409, 2015.

ZHANG, X.; HUANG, D.; CHEN, C.; LIU, Q.; LIAO, D.; LI, L. Synthesis, structural characterization and magnetic property of metal 2,5-pyridine dicarboxylate complex. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 8, p. 22–26, 2005.

ZHANG, Y.; LIU, T.; KANEGAWA, S.; SATO, O. Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation from Achiral Antiferromagnetic Hexanuclears to a Chiral Ferrimagnetic Double Zigzag Chain. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, n. 23, p. 7942–7943, 2009.

ZHANG, Y. F. ; BO, X. J. ; NSABIMANA, A.; HAN, C.; LI, M.; GUO, L. Electrocatalytically active cobalt-based metal–organic framework with incorporated macroporous carbon composite for electrochemical applications. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, p. 732–738, 2015.

ZHANG, W. H.; WANG, Y. Y.; LERMONTOVA, E. K.; YANG, G. P.; LIU, B.; JIN, J. C.; DONG, Z.; SHI, Q. Z. Interaction of 1,3-Adamantanediacetic Acid (H₂ADA) and Ditopic Pyridyl Subunits with Cobalt Nitrate under Hydrothermal Conditions: pH Influence, Crystal Structures, and Their Properties. **Cryst. Growth Des.**, v. 10, n. 1, p. 76–84, 2010.