

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

**Síntese e Caracterização de Polímeros de  
Coordenação envolvendo  $\text{Co}^{2+}$  e Ligantes Mistos  
N- e O- Doadores**

**Filipe Joaquim Teixeira**

**Juiz de Fora**  
**2019**

**Filipe Joaquim Teixeira**

**Síntese e Caracterização de Polímeros de Coordenação envolvendo  
Co<sup>2+</sup> e Ligantes Mistos N- e O- Doadores**

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

Orientadora: Prof. Dra. Charlane Cimini Corrêa.

**Juiz de Fora**

**2019**

“O que sabemos é uma gota;  
o que ignoramos é um oceano”

*Isaac Newton*

## AGRADECIMENTOS

Numa sincera ansiedade e felicidade, gostaria de agradecer:

Deus Pai Todo Poderoso, muito obrigado, por tudo que me rodeia! Mesmo não tendo tudo o que eu gostaria de ter, eu consigo ser feliz com o que me foi dado. O nosso propósito como ser humano é compartilhar o que há de melhor em nosso coração, espero semear todas as coisas boas que aprendi (e que aprenderei), e não repetir tantos erros neste processo, escutando as vozes experientes que me rodeiam, pois não devemos ser arrogantes para negligenciar as pessoas que passaram pela faculdade mais importante: A Faculdade da Vida.

Eternos agradecimentos a vocês dois, meus queridos pais, Sr. Carlos e D.<sup>a</sup> Aparecida; obrigado pelo amor recebido e por me mostrar que o peso da caneta é menor que o da enxada (me mostrando desde o início que a educação e o trabalho moldam nossa dignidade), pessoas íntegras e inteligentes, sempre investiram na minha formação, sem medir esforços, me desculpe pelas noites sem dormir e desavenças, sou o que sou por causa de vocês, meus caipiras favoritos S2...rs. Agradeço às minhas duas avós, D.<sup>a</sup> Iolanda e D.<sup>a</sup> Ercília, queridas senhoras que sempre me passaram muito amor, sabedoria e até me deixaram um pouco mimado pelo excesso de cuidado (brincadeira). Diego Teixeira, obrigado por ser meu irmão mais velho, mesmo aparentando sermos tão diferentes, nossa essência é a mesma (você sabe muito bem disto), tenho que admitir que sempre fui melhor nos jogos e esportes rsrs. Natália, obrigado por fazer meu irmão feliz, desejo a você toda a felicidade do mundo.

Agradeço à Professora Doutora Charlane Cimini Correa, pela orientação e confiança, por me acolher em seu grupo de pesquisa e por ter tido toda a paciência em me ensinar. Uma pessoa que admiro, a personificação da força e da liderança, mulher de atitude e antes de tudo, um exemplo de mãe (pequeno Kaleby que o diga), uma mulher que jamais questionou os percalços da vida, pois sabia que o caminho a ser percorrido poderia ser tudo, menos fácil. Obrigado por mostrar que desistir nunca será uma opção e por me fazer enxergar novos horizontes, prometo que jamais esquecerei os seus ensinamentos.

Agradeço a todos os professores que tive, do jardim de infância até o ensino médio, obrigado por me deixar uma pessoa mais crítica e por me dar o primeiro empurrão nesta linda estrada chamada conhecimento, a todos : Tia Denise e Tia Zezé (por me ensinarem a pegar em um lápis e o alfabeto), Tia Vandinha, Manuel, João Renato, Eliane, Ricardo, José Geraldo (diretor da escola do ensino fundamental), Lucia, Luciane, Alessandra, Mirian, Neder, João, Luciano, Kaizerina, Silvio, Zezé e Marta e aos demais professores e trabalhadores das escolas por onde passei, é imensurável a dívida que tenho com cada um de vocês.

Agradeço a todos os meus primos, que considero como irmãos: Tiago, Lucas, Paulo Ricardo, Luana, Lázaro, Eduardo, Gustavo, Luiz Vitor, Iury e Mateus. Obrigado Franciely (vizinha e prima), por me ajudar na inserção na UFJF. A todos os meus tios e tias, vizinhos e pessoas que de alguma forma me ajudaram, muito obrigado. Muito obrigado aos meus queridos colegas que dividiram a república em todos esses anos de graduação e pós-graduação: Maycoln, Leonã, Fausto e João Pedro, só tenho coisas boas para falar de cada um de vocês. Muito obrigado, a todos os meus colegas que conheci em Juiz de Fora: Danilo, Bruno, Gerson, Hudson, Mateus Borges, Gilmar, Wendel, Emerson, Geraldo, Marcelo, Yago, João Paulo (Hellboy), Peti, Rodrigo, Gustavo Senra, Eduarda, Moyra, Jefferson, Hugo, Paulo Henrique, Nayton e Régis, todos vocês facilitaram minha estada por aqui.

A todos os meus colegas de laboratório (GPQMAP) e colaboradores: à Professora Flávia (por ter disponibilizado o seu laboratório no início do grupo), ao Leonã (obrigado por me ajudar em tudo), Dayara, Rosélia, André, Gabriel, Marcos, Júlia, Aline e Thalisson. Obrigado a todos os laboratórios por alguma vez ou outra terem me ajudado emprestando reagentes e me tirando algumas dúvidas no manuseio de alguns equipamentos.

Meus agradecimentos: Dra. Livia (UFF) pelas medidas magnéticas; Professora Maria Irene Yoshida (UFMG) pelas análises térmicas; aos Dr. Tiago e Professora Célia (UFF) pelas medidas de adsorção e ao Professor Klaus (UFMG) pela medida de EPR.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Química, que tornaram este Departamento um dos melhores da UFJF, aos professores: Emanuel, Alexandre Cuin, Rosana, Luiz Fernando, Flávia, Charlane, Giovani, Aloísio, Renato, Mauro, Hélio, Maria Auxiliadora, Rafael, Denise, Antônio Carlos, Maribel, Richard, Ana Paula. Aos técnicos

de laboratório, às secretárias da pós-graduação, aos auxiliares de limpeza e de manutenção, obrigado.

À Universidade Federal de Juiz de Fora e aos órgãos de fomento CAPES, CNPQ e FAPEMIG.

## RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de quatro polímeros de coordenação,  $[\text{Co}(\text{adp})(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**FIL09**),  $[\text{Co}_2(\text{azl})_2(\text{fen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**FIL10**),  $[\text{Co}_4(\text{O})_2(\text{glu})_4(\text{fen})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}_n$  (**FIL39**) e  $[\text{Co}_4(\text{glu})_4(\text{bpp})_2]_n$  (**FIL77**) contendo ligantes alifáticos dicarboxílicos classificados como ligantes O- doadores, e ligantes N- doadores junto ao centro metálico  $\text{Co}^{2+}$ , na tentativa de obtenção de redes de coordenação com ligantes mistos. Os ligantes utilizados foram o ácido adípico (**H2adp**), ácido glutárico (**H2glu**), ácido azelaico (**H2azl**), 1,10-fenantrolina (**fen**), 1,3-bis(4-piridil)propano (**bpp**) e pirazina (**pir**). Dos compostos obtidos, três são inéditos, sendo que apenas o composto (**FIL09**) já estava descrito. Todos os compostos foram caracterizados pela análise elementar CHN, análise térmica (TG e DTA), espectroscopias vibracionais na região do infravermelho e de espalhamento Raman, por difração de raios X por policristais e por monocristal além das medidas de suscetibilidade magnética. Para o composto **FIL77** foram realizadas ainda medida de adsorção e de RPE (Ressonância Paramagnética Eletrônica). Foi obtido uma série de polímeros de coordenação 1D, na combinação da 1,10-fenantrolina com os ligantes alifáticos dicarboxílicos, que possuem arranjos supramoleculares tridimensionais regidos por empilhamentos pi-pi e por ligações de hidrogênio do tipo  $\text{OH} \cdots \text{O}$ , **FIL09**, **FIL10** e **FIL39** (sendo o composto **FIL39** uma rede polimérica 1D), e o composto **FIL77**, que é caracterizado como uma rede polimérica tridimensional interpenetrada envolvendo os ligantes glu e bpp. Por meio da medida de área superficial foi verificado que o composto possui área superficial numa ordem de grandeza muito inferior à dos materiais porosos empregados na atualidade, e não possui capacidade de adsorção considerável para o gás  $\text{N}_2$ , o que pode ser explicado por se tratar de uma rede interpenetrada. As propriedades magnéticas do composto **FIL09** foram descritas em termos de um íon  $\text{Co}^{2+}$  com  $S=3/2$  que interage com os demais íons  $\text{Co}^{2+}$  na rede cristalina com interações antiferromagnéticas fracas. O composto **FIL39** foi descrito magneticamente como um dímero de  $\text{Co}^{2+}$  com  $S=3/2$  possuindo a presença de interações ferromagnéticas intramoleculares e antiferromagnéticas intermoleculares. A presença de pontes triplas conectando os íons  $\text{Co}^{2+}$  em distintos ambiente de coordenação no composto **FIL77** levou à observação tanto de uma interação antiferromagnética entre  $\text{Co}1$  e  $\text{Co}2$ , quanto à interação ferromagnética entre os íons  $\text{Co}3$  e  $\text{Co}4$ .

**Palavras-chave:** Polímeros de Coordenação. Cristalografia. Propriedades magnéticas.

## ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of four coordination polymers,  $\{[\text{Co}(\text{adp})(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$  (**FIL09**),  $\{[\text{Co}_2(\text{azl})_2(\text{fen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$  (**FIL10**),  $\{[\text{Co}_4(\text{O})_2(\text{glu})_4(\text{fen})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**FIL39**) and  $\{[\text{Co}_4(\text{glu})_4(\text{bpp})_2]\}_n$  (**FIL77**). All compounds containing dicarboxylic aliphatic ligands classified as  $\text{O}^-$  donors, and  $\text{N}^-$  donor nitrogenous ligands near the  $\text{Co}^{2+}$  metal center, in order to obtain coordination networks with mixed ligands. The ligands used were adipic acid (**H<sub>2</sub>adp**), glutaric acid (**H<sub>2</sub>glu**), azelaic acid (**H<sub>2</sub>azl**), 1,10-phenanthroline (**fen**), 1,3-bis(4-pyridyl)propane (**bpp**) and pyrazine (**pir**). Among obtained compounds, 3 are unpublished, and only one the compound (**FIL09**) was been already reported. All the compounds were characterized by CHN elemental analysis, thermal analysis (TG and DTA), infrared and Raman scattering spectroscopies, Powder X-ray diffraction and single-crystal X-ray diffraction, magnetic susceptibility measurements. A series of one-dimensional coordination polymers was obtained combining of 1,10-phenanthroline with the aliphatic dicarboxylic ligands. which have three-dimensional supramolecular arrays governed by pi-pi stacking and by hydrogen bonding  $\text{OH}\cdots\text{O}$  **FIL09**, **FIL10** and **FIL39** ( the compound **FIL39** being a 1D polymer network). The compound **FIL77**, which was characterized as an interpenetrated three-dimensional polymer network involving the glu and bpp ligands. Through the surface area measurement, it was verified that the compound has a surface area in an order of magnitude much lower than standard porous materials used today. **FIL77** have not a considerable  $\text{N}_2$  gas adsorption capacity with the  $\text{N}_2$  gas, which can be explained by to treat an interpenetrated network. The magnetic properties of the compound **FIL09** have been described in terms of a  $\text{Co}^{2+}$  ion with  $S = 3/2$  which interacts with the other  $\text{Co}^{2+}$  ions in the crystalline lattice. Compound **FIL39** was magnetically described as a  $\text{Co}^{2+}$  dimer with  $S = 3/2$  having the presenting intramolecular ferromagnetic and intermolecular ferromagnetic interactions. The presence of different types of triple bonds connecting  $\text{Co}^{2+}$  ions in different coordination environments in the **FIL77** compound led to the observation of both an antiferromagnetic interaction between  $\text{Co}1$  and  $\text{Co}2$  ions and the ferromagnetic interaction between  $\text{Co}3$  and  $\text{Co}4$  ions.

**Key words:** Coordination Polymer. Crystallography. Magnetic Properties.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Escala do tamanho de poro baseado na IUPAC.....	19
<b>Figura 2.</b> Principais aplicações das Zeólitas.....	20
<b>Figura 3.</b> Diferença entre um polímero de coordenação 1D (esquerda) para uma rede de coordenação 1D (direita). .....	21
<b>Figura 4.</b> Representação da classificação do conjunto dos polímeros de coordenação. 22	
<b>Figura 5.</b> Esquema ilustrando a síntese de diferentes tipos de compostos de coordenação. ....	23
<b>Figura 6.</b> Aumento do tamanho dos poros das MOFs utilizando ligantes com diferentes tamanhos de cadeias. ....	24
<b>Figura 7.</b> Diferentes redes de coordenação obtidas pela alteração do ligante N- doador e dos centros metálicos.....	24
<b>Figura 8.</b> Exemplo de pós-síntese (adição de um grupo funcional em uma MOF previamente conhecida).....	25
<b>Figura 9.</b> Ligantes dicarboxílicos alifáticos empregados na tentativa de sínteses das MOFs. ....	26
<b>Figura 10.</b> Polímeros de coordenação obtidos 1D, 2D e 3D, respectivamente, com os ligantes: <b>a)</b> adipato; <b>b)</b> azelato e <b>c)</b> glutarato. ....	27
<b>Figura 11.</b> Ligantes nitrogenados empregados nas sínteses. ....	29
<b>Figura 12.</b> Algumas aplicações das MOFs. ....	30
<b>Figura 13.</b> Tipos de isotermas de adsorção. ....	32
<b>Figura 14.</b> Representação esquemática das orientações dos momentos magnéticos nos materiais. ....	34
<b>Figura 15.</b> Rampa de temperatura para a síntese do composto <b>FIL77</b> .....	39
<b>Figura 16.</b> Curvas térmicas (TG e DTA) para o composto <b>FIL09</b> .....	43
<b>Figura 17.</b> Espectros vibracionais na região do infravermelho do composto <b>FIL09</b> , [Na] <sub>2</sub> adp e 1,10-fenantrolina. ....	44
<b>Figura 18.</b> Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman para o composto <b>FIL09</b> .....	45
<b>Figura 19.</b> Análise qualitativa dos difratogramas experimental e simulado para o composto <b>FIL09</b> .....	46
<b>Figura 20.</b> Representação da estrutura cristalina do composto <b>FIL09</b> .....	48

<b>Figura 21.</b> Estrutura polimérica para o composto <b>FIL09</b> destacando as interações intercadeias $\pi\cdots\pi$ com distância centroide-centroide de 3,690 Å. ....	50
<b>Figura 22.</b> Representação dos circuitos formados pelas ligações de hidrogênio para o composto <b>FIL09</b> . ....	51
<b>Figura 23.</b> Arranjo supramolecular através das interações do tipo ligação de hidrogênio ao longo do plano ab para o composto <b>FIL09</b> . ....	52
<b>Figura 24.</b> Curvas térmicas (TG e DTA) para o composto <b>FIL10</b> . ....	53
<b>Figura 25.</b> Espectros vibracionais IV do composto <b>FIL10</b> , [Na] <sub>2</sub> azl e 1,10-fenantrolina. ....	55
<b>Figura 26.</b> Espectros IV e Raman para o composto <b>FIL10</b> . ....	55
<b>Figura 27.</b> Análise qualitativa dos difratogramas experimental e simulado para o composto <b>FIL10</b> . ....	56
<b>Figura 28.</b> Representação da estrutura cristalina do composto <b>FIL10</b> . ....	58
<b>Figura 29.</b> Estrutura polimérica unidimensional (1D) para o composto <b>FIL10</b> junto com interações intercadeias $\pi\cdots\pi$ baseadas nas distâncias centroide-centroide (3,755 e 3,786 Å). ....	60
<b>Figura 30.</b> Representação dos circuitos formados pelas ligações de hidrogênio para o composto <b>FIL10</b> . ....	61
<b>Figura 31.</b> Arranjo supramolecular por meio das interações do tipo ligação de hidrogênio ao longo do plano bc para o composto <b>FIL10</b> . ....	62
<b>Figura 32.</b> Curvas térmicas (TG e DTA) para o composto <b>FIL39</b> . ....	64
<b>Figura 33.</b> Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do composto <b>FIL39</b> , [Na] <sub>2</sub> glu e 1,10-fenantrolina. ....	65
<b>Figura 34.</b> Espectros vibracionais IV e Raman do <b>FIL39</b> . ....	65
<b>Figura 35.</b> Análise qualitativa dos difratogramas experimental e simulado para o composto <b>FIL39</b> . ....	67
<b>Figura 36.</b> Representação da estrutura cristalina do composto <b>FIL39</b> . ....	69
<b>Figura 37.</b> Estrutura polimérica (rede polimérica unidimensional) para o composto <b>FIL39</b> junto com interações intercadeias $\pi\cdots\pi$ baseadas nas distâncias centroide-centroide (3,845 e 3,639 Å). ....	71
<b>Figura 38.</b> Representação dos circuitos formados pelas ligações de hidrogênio para o composto <b>FIL39</b> . ....	72

<b>Figura 39.</b> Arranjo supramolecular através das interações do tipo ligação de hidrogênio efetuado pelas moléculas de água presentes na rede ao longo do plano bc para o composto <b>FIL39</b> .....	73
<b>Figura 40.</b> Curvas térmicas (TG e DTA) para o composto <b>FIL77</b> .....	74
<b>Figura 41.</b> Espectros vibracionais IV do composto <b>FIL77</b> , <b>[Na]<sub>2</sub>Glu</b> e <b>bpp</b> . ....	76
<b>Figura 42.</b> Espectros IV e Raman para o composto <b>FIL77</b> .....	76
<b>Figura 43.</b> Análise qualitativa dos difratogramas experimental e simulado para o composto <b>FIL77</b> .....	78
<b>Figura 44.</b> Representação da estrutura cristalina do composto <b>FIL77</b> .....	80
<b>Figura 45.</b> Rede polimérica tridimensional <b>FIL77</b> visualizada através do plano bc.....	82
<b>Figura 46.</b> Rede polimérica tridimensional <b>FIL77</b> visualizada através do plano ab.....	83
<b>Figura 47.</b> Simplificação topológica, mostrando a interpenetração das duas redes 3D do tipo <b>pcu</b> para o composto <b>FIL77</b> . Uma rede está destacada em rosa e a outra em verde. ....	83
<b>Figura 48.</b> Isoterma de N <sub>2</sub> obtida a -196 °C para o material <b>FIL77</b> .....	84
<b>Figura 49.</b> Fragmento da estrutura cristalina do composto <b>FIL09</b> evidenciando a menor distância Co <sup>II</sup> Co.....	86
<b>Figura 50.</b> Dependência térmica do produto $\chi_M T$ ; $\chi_M^{-1}$ (inserido) em função de T para o composto <b>FIL09</b> .....	86
<b>Figura 51.</b> Fragmento da estrutura cristalina do composto <b>FIL10</b> evidenciando a menor distância Co <sup>II</sup> Co.....	88
<b>Figura 52.</b> Dependência térmica do produto $\chi_M T$ ; $\chi_M^{-1}$ (inserido) em função de T, para o composto <b>FIL10</b> .....	89
<b>Figura 53.</b> Fragmento da estrutura cristalina do composto <b>FIL39</b> destacando as duas unidades dinucleares com distâncias Co <sup>II</sup> Co muito próximas.....	90
<b>Figura 54.</b> Dependência térmica do produto $\chi_M T$ ; $\chi_M^{-1}$ em função de T, para o composto <b>FIL39</b> . ....	91
<b>Figura 55.</b> Fragmento da estrutura cristalina do composto <b>FIL77</b> : Co <sub>3</sub> (tetraédrico), Co <sub>1</sub> =Co <sub>4</sub> (octaédrico) e Co <sub>2</sub> (bipirâmide trigonal). ....	93
<b>Figura 56.</b> Dependência térmica do produto $\chi_M T$ ; $\chi_M^{-1}$ (inserido) em função de T, para o composto <b>FIL77</b> .....	94

## LISTA DE TABELA

<b>Tabela 1.</b> Resultados da análise elementar e proposta de fórmula mínima do composto <b>FIL09</b> .....	42
<b>Tabela 2.</b> Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais dos ligantes 1,10-fenantrolina, adipato de sódio e do composto <b>FIL09</b> .....	45
<b>Tabela 3.</b> Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos de refinamento para o composto <b>FIL09</b> .....	47
<b>Tabela 4.</b> Distâncias e ângulos de ligação para o composto <b>FIL09</b> .....	49
<b>Tabela 5.</b> Distâncias e ângulos de ligação de hidrogênio para o composto <b>FIL09</b> .....	51
<b>Tabela 6.</b> Resultados de análise elementar e proposta de fórmula mínima do composto <b>FIL10</b> .....	52
<b>Tabela 7.</b> Tentativa de atribuição para os principais modos vibracionais dos ligantes 1,10-fenantrolina, azetato de sódio e do composto <b>FIL10</b> .....	56
<b>Tabela 8.</b> Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos de refinamento para o composto <b>FIL10</b> .....	57
<b>Tabela 9.</b> Distâncias e ângulos de ligação para o composto <b>FIL10</b> .....	59
<b>Tabela 10.</b> Distâncias e ângulos de ligação de hidrogênio para o composto <b>FIL10</b> ....	61
<b>Tabela 11.</b> Resultados da análise elementar e proposta de fórmula mínima para o composto <b>FIL39</b> .....	63
<b>Tabela 12.</b> Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para o composto <b>FIL39</b> e seus respectivos ligantes em $\text{cm}^{-1}$ .....	66
<b>Tabela 13.</b> Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos de refinamento para o composto <b>FIL39</b> .....	68
<b>Tabela 14.</b> Distâncias e ângulos de ligação para o composto <b>FIL39</b> .....	70
<b>Tabela 15.</b> Distâncias e ângulos de ligação de hidrogênio para o composto <b>FIL39</b> ....	72
<b>Tabela 16.</b> Resultados de análise elementar e proposta de fórmula mínima do composto <b>FIL77</b> .....	73
<b>Tabela 17.</b> Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para os compostos <b>FIL77</b> e seus respectivos ligantes em $\text{cm}^{-1}$ .....	77
<b>Tabela 18.</b> Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos de refinamento para o composto <b>FIL77</b> .....	
<b>Tabela 19.</b> Distâncias e ângulos de ligação de hidrogênio para o composto <b>FIL77</b> .....	
<b>Tabela 20.</b> Parâmetros obtidos para o composto <b>FIL09</b> .....	87

<b>Tabela 21.</b> Parâmetros obtidos para o composto <b>FIL10</b> . .....	89
<b>Tabela 22.</b> Parâmetros obtidos para o composto <b>FIL39</b> . .....	92
<b>Tabela 23.</b> Parâmetros obtidos para o composto <b>FIL77</b> . .....	95

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Síntese do composto <b>FIL09</b> .....	36
<b>Esquema 2.</b> Síntese do composto <b>FIL10</b> .....	37
<b>Esquema 3.</b> Síntese do composto <b>FIL39</b> .....	38
<b>Esquema 4.</b> Síntese do composto <b>FIL77</b> .....	38

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

**adp** = adípato

**azl** = azelato

**glu** = glutarato

**bpp** = 1,3-bis(4-piridil)propano

**pir** = pirazina

**fen** = 1,10-fenantrolina

**H2adp** = ácido adípico

**H2azl** = ácido azeláico

**H2glu** = ácido glutárico

DMF = Dimetilformamida

DMSO = Dimetilsulfóxido

1D = unidimensional

2D = bidimensional

3D = tridimensional

TG = análise termogravimétrica

DTA = análise térmica diferencial

DRX = Difração de raios X

IV = Infravermelho

$\nu$  = estiramento

H = Hamiltoniano de spin

**H** = campo magnético

ZFS = zero field splitting

RPE = Ressonância Paramagnética Eletrônica

$\chi$  = Suscetibilidade magnética

CCD = Dispositivo de Carga acoplada

Nd<sup>3+</sup>/YAG = Ítrio e Alumínio dopado de Neodímio

MOF = Rede metalorgânica

SBU = Unidade secundária de construção

## SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>1.2 - Polímeros de Coordenação e Redes Poliméricas Porosas</b> .....	<b>20</b>
1.2.1 - Redes poliméricas porosas com ligantes mistos .....	23
<b>1.3 - Ânions dicarboxilatos</b> .....	<b>26</b>
<b>1.4 - Ligantes nitrogenados</b> .....	<b>28</b>
<b>1.5 - Metal utilizado</b> .....	<b>29</b>
<b>1.6 - Propriedades dos polímeros de coordenação</b> .....	<b>30</b>
1.6.1 - Propriedades de adsorção .....	31
1.6.2 - Propriedades Magnéticas .....	32
<b>2 - OBJETIVO</b> .....	<b>35</b>
<b>2.1 - Objetivo Geral</b> .....	<b>35</b>
<b>2.2 - Objetivos específicos</b> .....	<b>35</b>
<b>3 - PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>36</b>
<b>3.1 - Sínteses das redes poliméricas porosas</b> .....	<b>36</b>
3.1.1 - Síntese do composto <b>FIL09</b> - $\{[\text{Co}(\text{adp})(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ .....	36
3.1.2 - Síntese do composto <b>FIL10</b> - $\{[\text{Co}_2(\text{azl})_2(\text{fen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ .....	37
3.1.3 - Síntese do composto <b>FIL39</b> - $\{[\text{Co}_4(\text{O})_2(\text{glu})_4(\text{fen})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ .....	37
3.1.4 - Síntese do composto <b>FIL77</b> $\{[\text{Co}_4(\text{glu})_4(\text{bpp})_2]\}_n$ .....	38
<b>3.2 - Caracterizações Químicas</b> .....	<b>39</b>
3.2.1 - Análises Espectroscópicas .....	39
3.2.2 - Análise Elementar (CHN) .....	40
3.2.3 - Análise Térmica (TG/DTA) .....	40
3.2.4 - Difração de Raios X .....	40
3.2.5 - Resolução e Refinamento das Estruturas .....	40
3.2.6 - Medidas magnéticas .....	41
3.2.7 - Medidas de Adsorção .....	41
<b>4 - RESULTADOS</b> .....	<b>42</b>
<b>4.1 - FIL09</b> .....	<b>42</b>
4.1.1 - Análise Elementar CHN .....	42
4.1.2 - Análise Térmica .....	42
4.1.3 - Espectroscopia Vibracional .....	43
4.1.4 - Difração de raios X por Policristais .....	45

4.1.5 - Difração de raios X por monocristal .....	46
<b>4.2 - FIL10 .....</b>	<b>52</b>
4.2.1 - Análise elementar CHN.....	52
4.2.2 - Análise Térmica.....	52
4.2.3 - Espectroscopia Vibracional .....	53
4.2.4 - Difração de raios X por Policristais.....	56
4.2.5 - Difração de raios X por monocristal .....	57
<b>4.3 - FIL39 .....</b>	<b>62</b>
4.3.1 - Análise Elementar CHN .....	62
4.3.2 - Análise Térmica.....	63
4.3.3 - Análise Espectroscópica .....	64
4.3.4 - Difração de raios X por policristais .....	66
4.3.5 - Difração de raios X por monocristal .....	67
<b>4.4 - FIL77 .....</b>	<b>73</b>
4.4.1 - Análise Elementar.....	73
4.4.2 - Análise Térmica.....	74
4.4.3 - Análise espectroscópica.....	74
4.4.4 - Difração de raios X por policristais .....	77
4.4.5 - Difração de raios X por monocristal .....	78
4.4.6 - Análise topológica .....	83
4.4.7 - Medida de adsorção .....	84
<b>4.5 - Medidas de Suscetibilidade Magnética e Ressonância Paramagnética</b>	
<b>Eletrônica .....</b>	<b>85</b>
4.5.1 - <b>FIL09</b> .....	85
4.5.2 - <b>FIL10</b> .....	88
4.5.3 - <b>FIL39</b> .....	90
4.5.4 - <b>FIL77</b> .....	93
<b>5 - CONCLUSÕES .....</b>	<b>96</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>97</b>

## 1 - INTRODUÇÃO

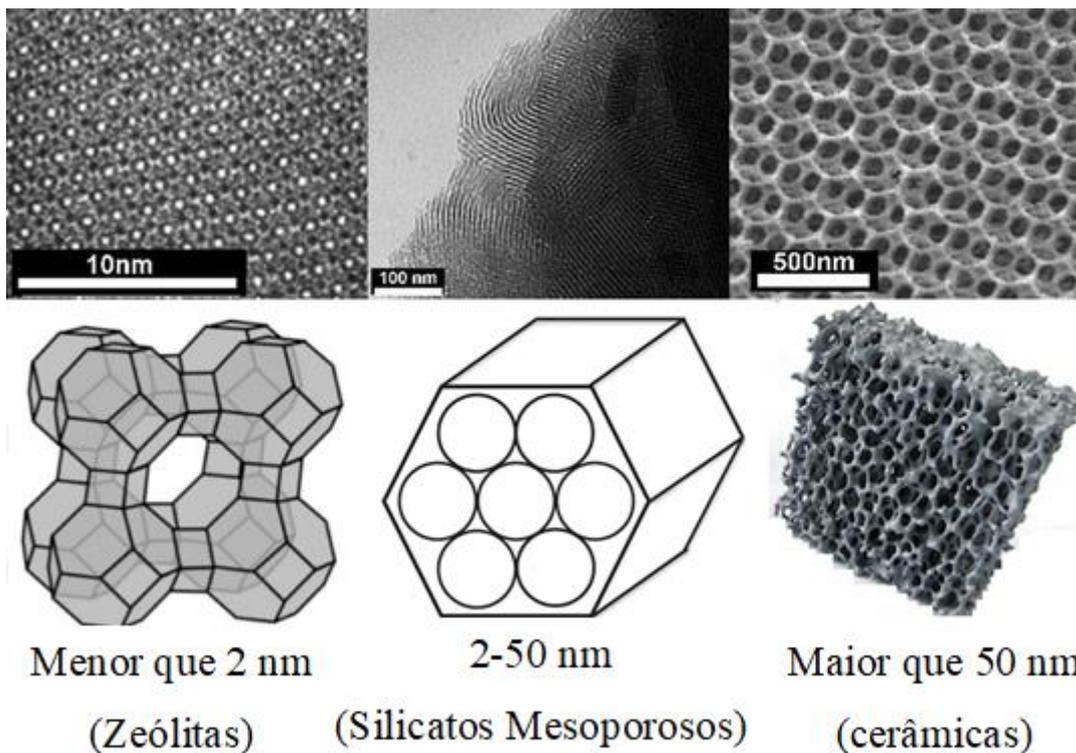
Os primeiros materiais manipulados pelo homem primitivo foram pedras e ossos de animais, nos quais foram importantes para facilitar na caça e na defesa de grupos nômades (AMBROSE, 2001). Com o passar do tempo, surgiu a Era da Argila, onde o homem pôde utilizar e trabalhar com componentes presentes no solo (minerais e rochas trabalhadas) tanto para confecção de materiais para o armazenamento de alimentos como para construção de moradias e de peças com alto grau de sofisticação artística (GOWLETT, 1990). Com a chegada da Idade dos Metais, o Homem Moderno desenvolveu certo domínio quanto à construção de utensílios essenciais para a sobrevivência e sofisticação, como confecção de joias e de instrumentos bélicos (NAVARRO, 2006). Por um processo indutivo, nas eras que se sucederam, a tecnologia adquirida estava intimamente ligada ao surgimento de um novo material, que poderia ser desde uma nova matriz energética (carvão mineral e petróleo) ou até mesmo uma matéria-prima essencial para a produção de produtos importantes para a sociedade.

A descoberta e o desenvolvimento de novos materiais continuam sendo amplamente estudados pela ciência, muito das vezes para as mais diversas finalidades e como alternativa para resolver alguns problemas enfrentados atualmente, como a poluição da água e do ar (MD *et al.*, 2017), por exemplo. E nesse ramo a classe dos materiais porosos, que são materiais detentores de poros com tamanhos específicos, contendo vazios em potencial, estando regularmente arrançados e dispostos entre um conjunto de átomos, merecem destaque (YANG, XIAO YU *et al.*, 2017), sendo amplamente utilizados como na catálise heterogênea, aplicada nas indústrias e nos veículos automotivos (SHEN, 2015), na osmose reversa (purificação da água) (LI, LIANGXIONG *et al.*, 2004) e na purificação do ar pela estocagem de poluentes em células de armazenamento (WATANABE, 2016).

### 1.1- Materiais Porosos

Os materiais porosos, orgânicos ou inorgânicos, podem ser classificados pelo diâmetro do poro em: microporosos (até 2 nm), mesoporosos (2 até 50 nm) e macroporosos (superior a 50 nm). Essas dimensões propostas pela IUPAC foram baseadas nas Zeólitas (BRUCE; O'HARE; WALTON, 2011), como pode ser visto na Figura 1.

**Figura 1.** Escala do tamanho de poro baseado na IUPAC.



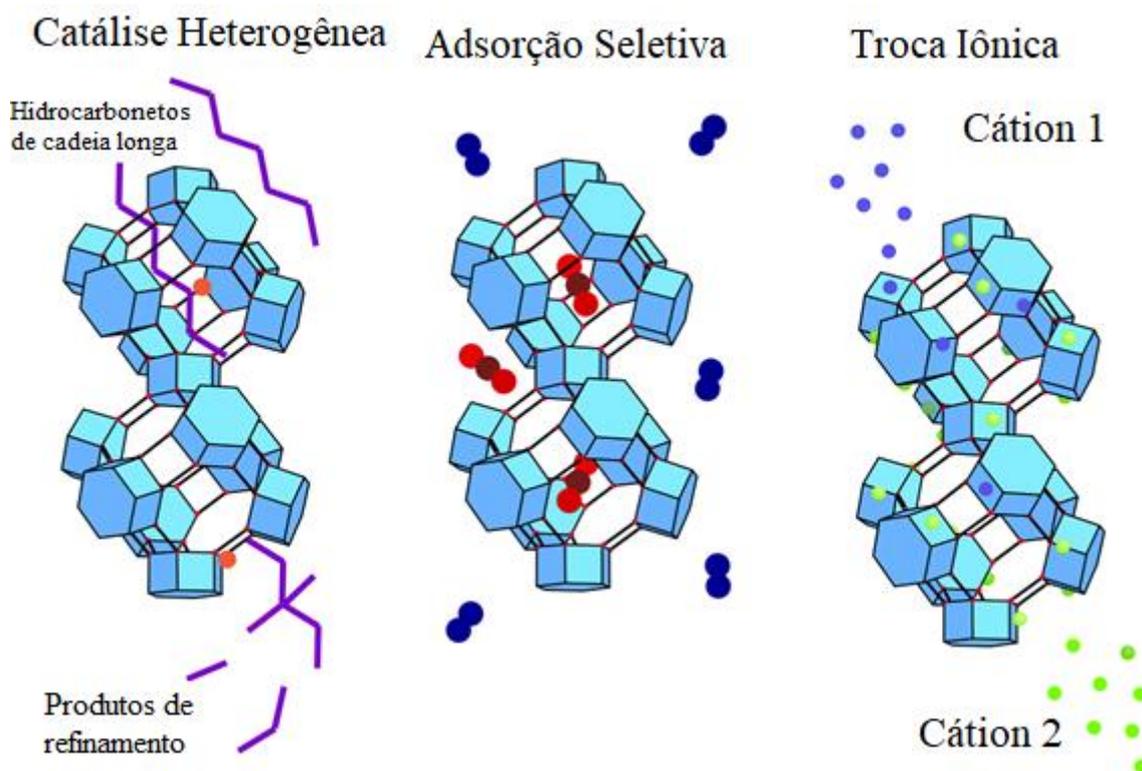
**Fonte:** Adaptada de (POLARZ; SMARSLY, 2002).

O carvão ativado talvez seja o material poroso mais aplicado na idade contemporânea, podendo ser empregado em larga escala, sendo produzidos até 400.000 toneladas por ano (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998). O carvão ativado pode ser utilizado em aplicações tradicionais como na adsorção de moléculas orgânicas presentes na água que causam sabor, odor ou toxicidade (LETTERMAN, 2001), e também na catálise heterogênea (TEH *et al.*, 2019).

As Zeólitas são aluminossilicatos que podem ser encontrados na natureza ou sintetizadas, apresentam diversas aplicações relatadas, como por exemplo: peneira molecular, removedor de impurezas presentes no petróleo (IKYEREVE; MOHAMMED; NWANKWO, 2014); transportador de fármacos (KHODAVERDI *et al.*, 2016) e na

catálise heterogênea (VOGT *et al.*, 2015), sendo possível também ocorrer distintas aplicações para um mesmo material (Figura 2).

**Figura 2.** Principais aplicações das Zeólitas.



**Fonte:** Adaptada de (VAN SPEYBROECK *et al.*, 2015).

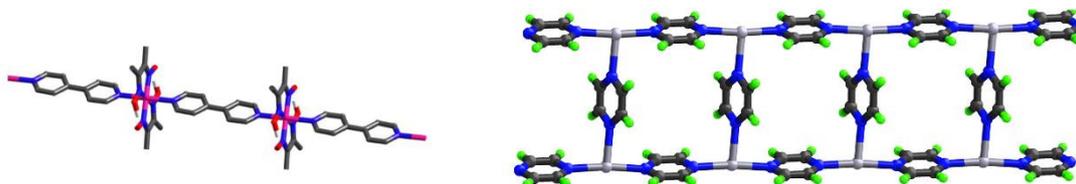
## 1.2 - Polímeros de Coordenação e Redes Poliméricas Porosas

Os polímeros de coordenação são estruturas poliméricas metal-orgânicas contendo um ou mais ligantes orgânicos divergentes que se coordenam ao centro metálico, tal interação pode resultar na formação de polímeros que se estendem em uma (1D), duas (2D) ou três dimensões (3D). Os polímeros de coordenação podem ser importantes em estratégias pós-sintéticas visando o aumento da dimensionalidade pela adição de outro ligante ou metal (DZHARDIMALIEVA; IGOR, 2017); podem apresentar propriedades importantes e aplicações diretas, como propriedades magnéticas (ZHOU, XINHUI *et al.*, 2016) e luminescentes (HASEGAWA; NAKANISHI, 2015).

As redes de coordenação são uma classe de polímeros de coordenação que se estendem em uma, duas ou três dimensões, possuindo circuitos (caminhos fechados), entidades nas quais devem se estender infinitamente em uma (Figura 3) ou mais

dimensões, organizados pelos ligantes junto aos centros metálicos, para ser definido como tal basta apenas o conhecimento da estrutura e topologia, não necessário o conhecimento das propriedades físicoquímicas do material (BATTEN *et al.*, 2013).

**Figura 3.** Diferença entre um polímero de coordenação 1D (esquerda) para uma rede de coordenação 1D (direita).

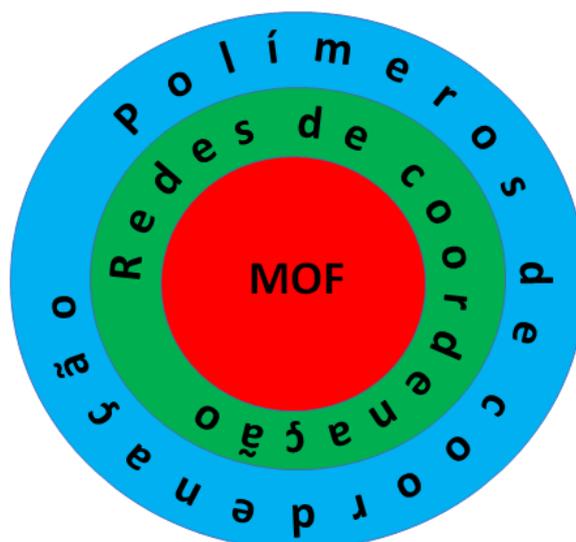


**Fonte:** Adaptada de ((BATTEN *et al.*, 2013).

Nas décadas passadas, uma nova classe de materiais porosos denominadas redes metalorgânicas porosas, também chamadas de MOFs (Metal organic framework) ganhou muito destaque no meio científico, devido a suas características e possíveis aplicações, o que torna essa classe de materiais muito promissora (YAGHI, O. M.; LI, 1995).

As MOFs são classificadas como sendo um subconjunto dos polímeros de coordenação (Figura 4), apresentando natureza polimérica estendendo em uma, duas ou três dimensões. Além disto, deve possuir em sua estrutura poros com sítios ativos, ou vazios em potencial (BATTEN *et al.*, 2013). Geralmente apresentam interações de quimissorção/dessorção com algum adsorbato sem grandes alterações na sua estrutura para vários ciclos (LI, SHAOZHOU *et al.*, 2016), porém podem existir, muito das vezes casos anômalos, de materiais caracterizados como MOFs, que possuem uma estrutura com porosidade dinâmica, sendo alterada por fatores externos tais como temperatura e pressão, muito das vezes possuindo estruturas amorfas (BATTEN *et al.*, 2013).

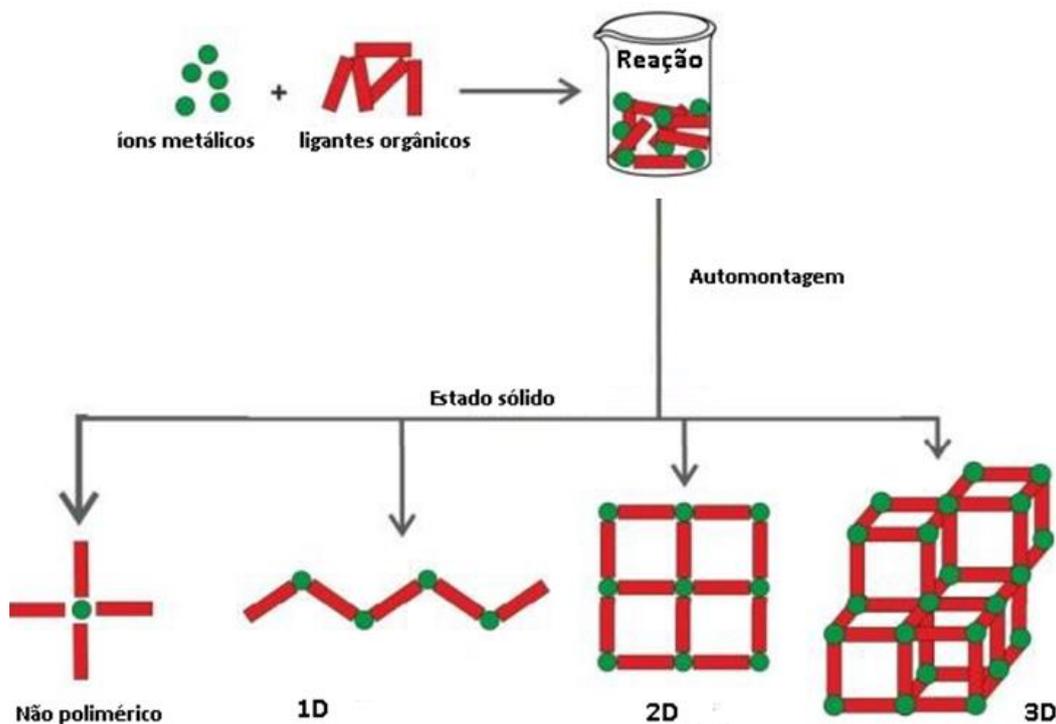
**Figura 4.** Representação da classificação do conjunto dos polímeros de coordenação.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

O estudo da síntese de MOFs se mostra um campo promissor, pois de fato, é possível obter estruturas com geometrias e topologias variáveis, regidas por fatores termodinâmicos e cinéticos, ao qual o sistema se adequa pelo processo de automontagem, podendo formar compostos de coordenação que vão desde compostos de coordenação (não poliméricos) até redes poliméricas com diferentes dimensionalidades (Figura 5). A metodologia de síntese depende primariamente da escolha dos ligantes e dos cátions metálicos envolvidos, além das condições reacionais como temperatura, pressão e tempo de reação e estequiometria (ZHOU, HUI FANG *et al.*, 2017).

**Figura 5.** Esquema ilustrando a síntese de diferentes tipos de compostos de coordenação.

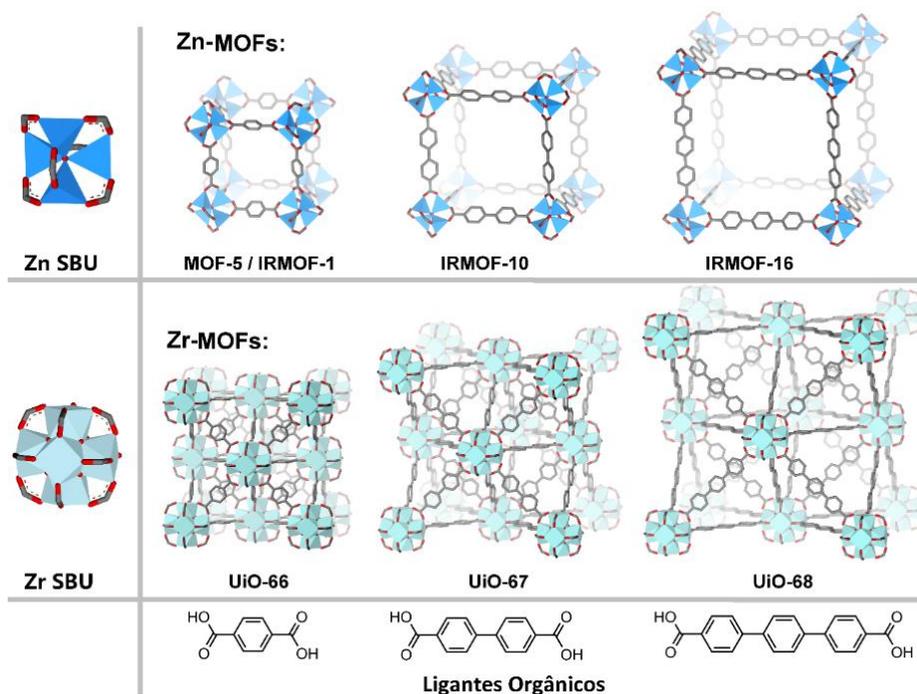


**Fonte:** Adaptada de (MENDES; ALMEIDA PAZ, 2015).

### 1.2.1 - Redes poliméricas porosas com ligantes mistos

O propósito principal da pesquisa atual, está no controle preciso da porosidade e funcionalidade da estrutura (DENG *et al.*, 2010), sabendo de antemão a possível interação dos sítios com o adsorbato que se deseja incluir. A síntese reticular, que fora introduzida pelos grupos de Yaghi e O'Keeffe (YAGHI, OMAR M. *et al.*, 2003), é um método em que, com base na estrutura de uma MOF conhecida, a combinação de ligantes orgânicos alongados com o mesmo metal contendo unidades secundárias de construção, chamadas de SBUs (secondary building units) possivelmente resultarão em uma estrutura com a mesma topologia, mas tamanho maior de poro (Figura 6), utilizando de ligantes carboxilatos (O- doadores). Desta forma, pode-se projetar ligantes variando geometria e grupos funcionais permitindo modificações na topologia e funcionalidade das redes metalorgânica obtidas.

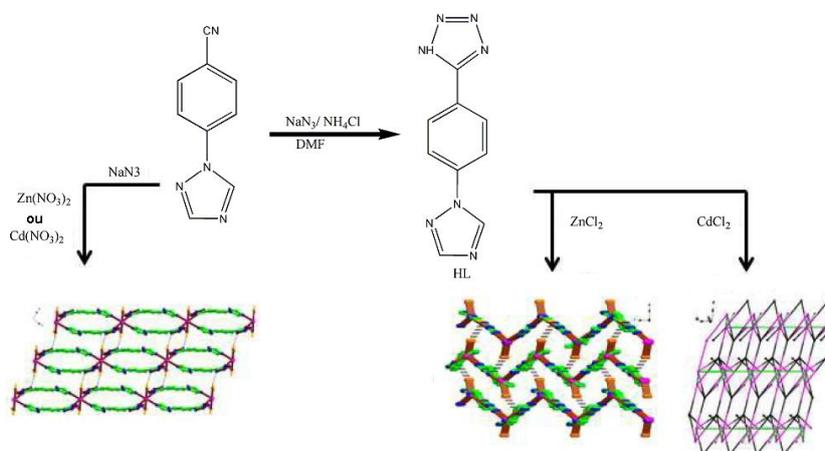
**Figura 6.** Aumento do tamanho dos poros das MOFs utilizando ligantes com diferentes tamanhos de cadeias.



**Fonte:** Adaptada de (ØIEN-ØDEGAARD *et al.*, 2017).

Os ligantes N- doadores também podem ser empregados para se obter redes de coordenação, sendo possível encontrar diversos exemplos na literatura (LI, PEI ZHOU *et al.*, 2016; LIAO *et al.*, 2016). Pequenas alterações estruturais no ligante, ou até mesmo a mudança do centro metálico utilizado podem acarretar em diferentes topologias, como pode ser visto na Figura 7.

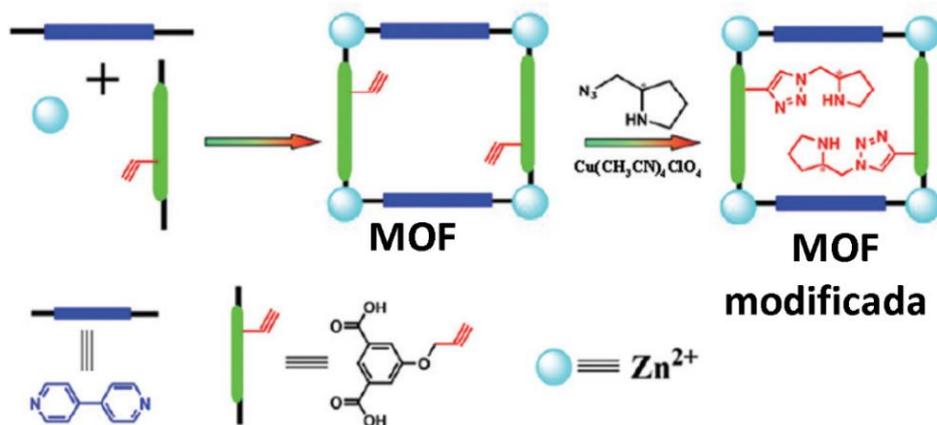
**Figura 7.** Diferentes redes de coordenação obtidas pela alteração do ligante N- doador e dos centros metálicos.



**Fonte:** Adaptada de (DU *et al.*, 2016).

A simples combinação de ligantes N- doadores com ligantes O- doadores proporciona uma gama de possibilidades para a síntese de redes poliméricas a partir de ligantes mistos, que podem possuir as mais diversas topologias e propriedades, uma vez que há características de ambos os ligantes (DHAKSHINAMOORTHY; ASIRI; GARCIA, 2016). A variabilidade dos demais componentes empregados nas sínteses (cátions metálicos, solventes, temperatura e pressão), gera uma quantidade inesgotável de MOFs a serem sintetizadas (ZHANG *et al.*, 2014). Porém, ainda é difícil encontrar uma maneira racional de projetar estruturas com propriedades perfeitamente adequadas para um uso específico. As modificações pós-sintéticas (Figura 8) também são uma maneira importante de introduzir uma grande variedade de grupos funcionais a uma determinada MOF é um processo no qual o material é quimicamente modificado sem danificar a integridade ou alterar a estrutura consideravelmente. A adição de grupos funcionais altera a força de interação da quimissorção, modificando também fatores como seletividade e capacidade de adsorção para uma certa substância (DENNY; COHEN, 2015).

**Figura 8.** Exemplo de pós-síntese (adição de um grupo funcional em uma MOF previamente conhecida).

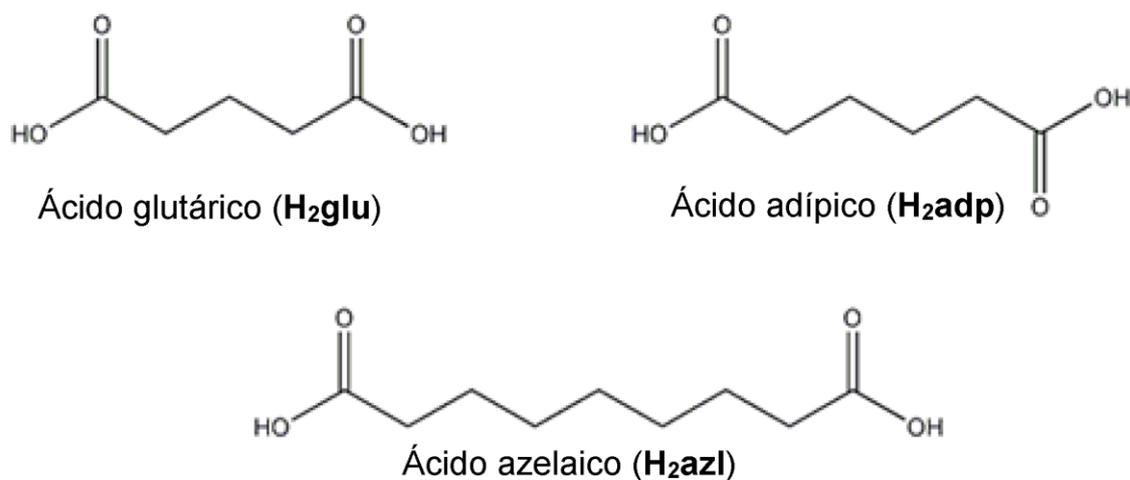


**Fonte:** Adaptada de (ZHU *et al.*, 2012).

### 1.3 - Ânions dicarboxilatos

Os ânions dicarboxilatos que foram empregados neste trabalho são provenientes de ácidos dicarboxílicos, sendo eles os ácidos glutárico (**H<sub>2</sub>glu**), adípico (**H<sub>2</sub>adp**) e o azelaico (**H<sub>2</sub>azl**) (Figura 9). Esses ligantes possuem flexibilidade (devido aos átomos de carbono da cadeia alifática) que aumenta com o tamanho desta cadeia, podendo ser classificados como ligantes divergentes, ou seja, tendo a propriedade de se coordenarem a dois ou mais centros metálicos com diferentes modos de coordenação, através dos grupos carboxilatos, estendendo a cadeia formando redes poliméricas (Dantas Ramos *et al.*, 2014). Com todos esses atributos, tais ligantes são amplamente utilizados na obtenção de redes poliméricas (HWANG *et al.*, 2012; TAMAMES-TABAR *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2005).

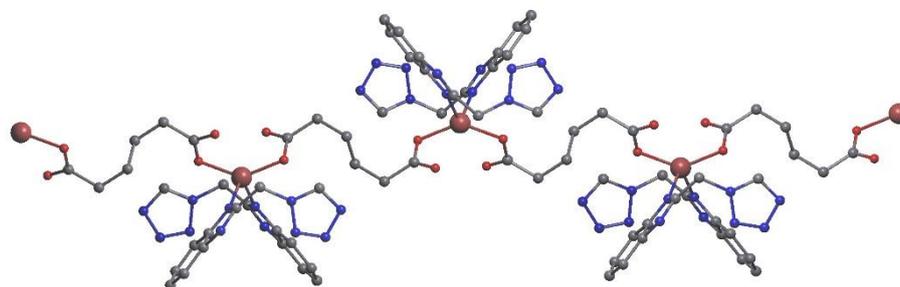
**Figura 9.** Ligantes dicarboxílicos alifáticos empregados na tentativa de sínteses das MOFs.



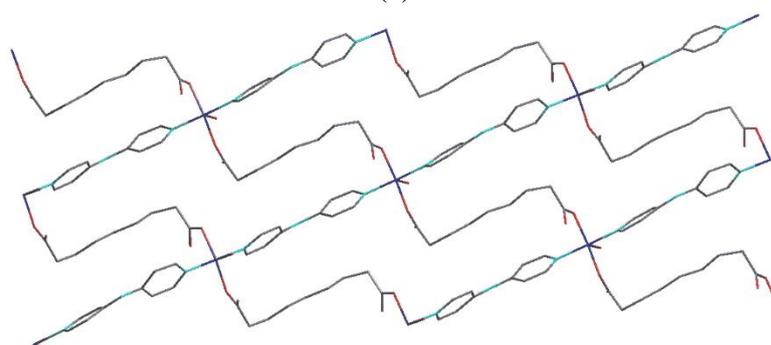
**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

Na Figura 10 é possível verificar que pode ser obtido polímeros de coordenação nas mais diversas dimensionalidades e topologias, através dos ligantes descritos na Figura 9.

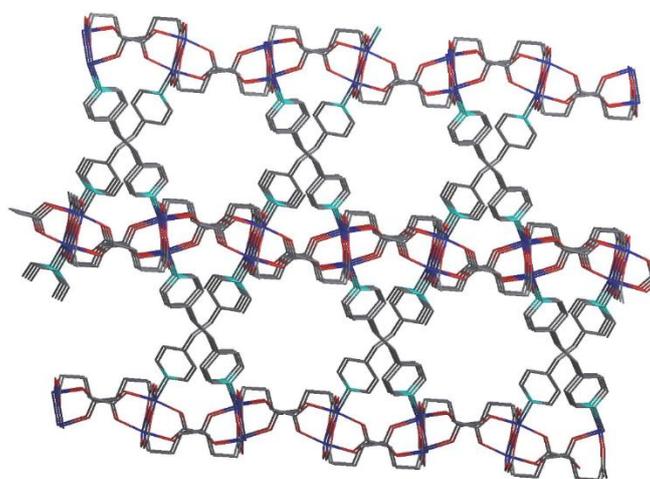
**Figura 10.** Polímeros de coordenação obtidos 1D, 2D e 3D, respectivamente, com os ligantes: **a)** adipato; **b)** azelato e **c)** glutarato.



(a)



(b)



(c)

**Fonte:** Adaptado de (LIU, CHUN LI; HUANG; MENG, 2016; MALLIKA KRISHNAN; SUPKOWSKI; LADUCA, 2008; RATHER *et al.*, 2003).

#### 1.4 - Ligantes nitrogenados

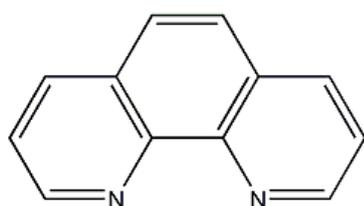
Os ligantes nitrogenados utilizados nas sínteses deste trabalho foram o 1,3-bis(4-piridil)propano (**bpp**), a 1,10-fenantrolina (**fen**) e a pirazina (**pyr**), suas estruturas podem ser observados na Figura 11.

O **bpp** possui uma grande flexibilidade devido à presença de uma cadeia alifática entre os anéis piridínicos. Ele se coordena ao centro metálico através dos átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos, podendo se conectar a dois centros metálicos (em ponte), estendendo como uma cadeia de forma polimérica (MARINHO *et al.*, 2004), sendo um ligante divergente. Ele é muito utilizado na construção de redes poliméricas combinado a outros ligantes (XIN; LIU; WANG, 2011), ou sozinho combinado a diferentes metais de transição (CARLUCCI *et al.*, 2002), gerando redes uni (XIN; LIU; WANG, 2011), bi (WANG, XIAO QIN *et al.*, 2005) ou até mesmo tridimensionais (YANG, EN CUI *et al.*, 2010).

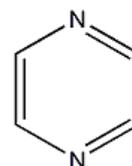
A 1,10-fenantrolina (**fen**), é um ligante rígido que geralmente se coordena ao centro metálico formando um anel quelato de 5 membros, possui alta estabilidade, mesmo sendo um ligante convergente, pode ser combinado a diferentes ligantes, por exemplo os ligantes O-doadores divergentes, para formação de polímeros ou até mesmo redes de coordenação (PACHFULE *et al.*, 2010). Este geralmente é menos utilizado, já que não contribui para o aumento da dimensionalidade da rede. Neste trabalho ele foi empregado com intuito de fixar o ligante N- doador (convergente) e estudar-se apenas a influência do O-doador.

A pirazina (**pyr**), também considerado um ligante rígido, pode se coordenar a dois centros metálicos através dos átomos de nitrogênio presentes no anel pirazínico, que de modo semelhante ao **bpp**, se coordena em ponte, levando também na formação de polímeros de coordenação (MALAESTEAN *et al.*, 2017). Podem ser puramente combinados a metais de transição (JENSEN *et al.*, 2001) ou com outros ligantes (AMO-OCHOA *et al.*, 2007; LI, HALLIAN *et al.*, 1999), podendo gerar redes uni (TAKAMIZAWA *et al.*, 2003), bi (CADIAU *et al.*, 2016) ou tridimensionais (DO *et al.*, 2012).

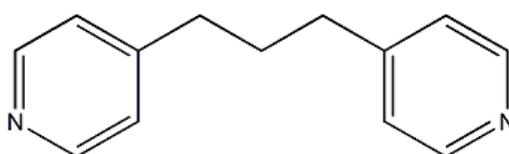
**Figura 11.** Ligantes nitrogenados empregados nas sínteses.



1,10-Fenantrolina (**fen**)



Pirazina (**pyr**)



1,3-Bis(4-piridil)propano (**bpp**)

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

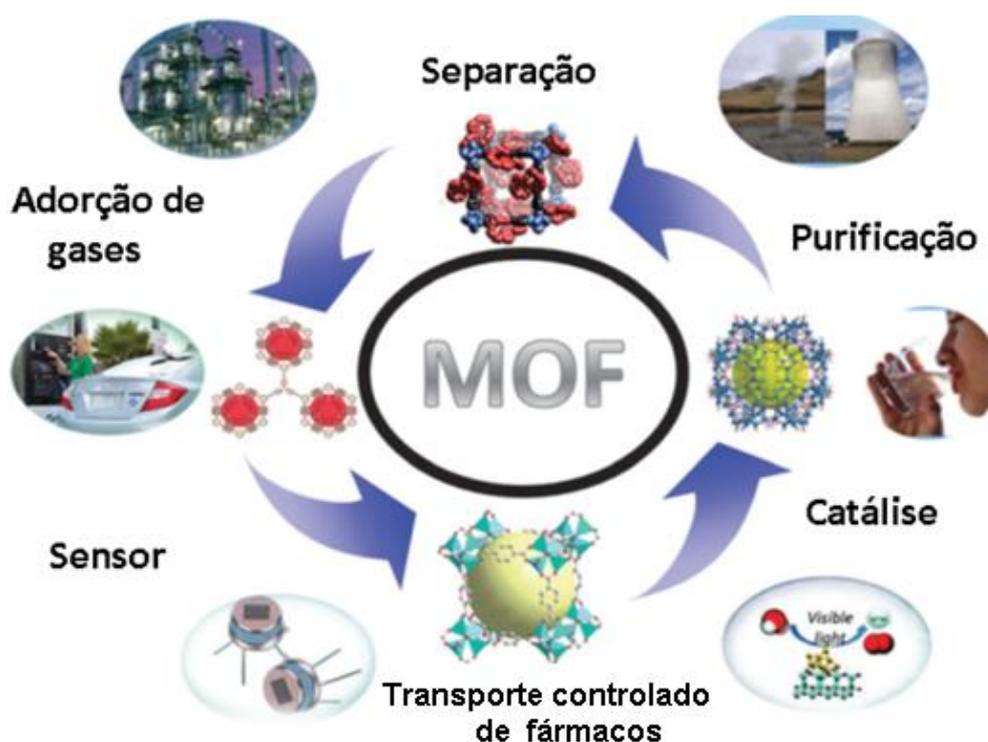
### 1.5 - Metal utilizado

O metal escolhido para este trabalho foi o íon  $\text{Co}^{2+}$  proveniente de diversos sais metálicos (cloreto, sulfato ou acetato). Os complexos de  $\text{Co}^{2+}$  podem apresentar geometrias octaédrica e tetraédrica (configuração  $d^7$ ) (ANGELUSIU *et al.*, 2010; NAIR; JOSEYPHUS, 2008). O cobalto(II) é muito utilizado nas sínteses para obtenção de polímeros de coordenação levando a formação de redes poliméricas uni (KONAR *et al.*, 2003), bi (WANG, XIAO XIAO *et al.*, 2014) e tridimensionais (CHOI *et al.*, 2016). A Sua configuração eletrônica de spin alto lhe confere elétrons desemparelhados, possuindo também o acoplamento spin-órbita conferindo anisotropia magnética gerando compostos com vantajosas propriedades magnéticas (LIU, CHUN SEN *et al.*, 2007; MAJUMDER *et al.*, 2006; SU *et al.*, 2010).

## 1.6 - Propriedades dos polímeros de coordenação

Os parâmetros estruturais como tamanho do poro (elevada área superficial), robustez e estabilidade térmica, confere às MOFs diversas aplicações, tais como: estocagem de gases (MARCO-LOZAR *et al.*, 2012), transporte controlado de fármacos (WU; YANG, 2017), sensores (MASIH *et al.*, 2019) e catálise heterogênea (HERBST; JANIYAK, 2017), como elucidado na Figura 12.

**Figura 12.** Algumas aplicações das MOFs.



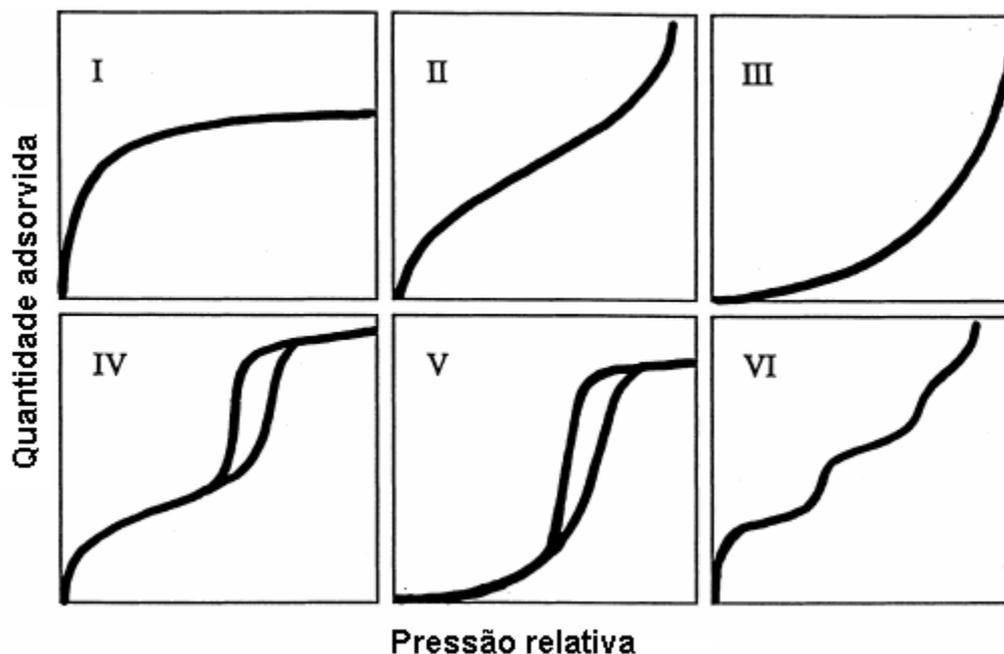
**Fonte:** Adaptada de (LIN *et al.*, 2014).

Verificando a formação de uma rede polimérica porosa, devem ser realizados os testes de adsorção e medida de área superficial para ser classificado como PC ou MOF (SUH, 2015). Além das propriedades referentes aos poros, os compostos podem exibir propriedades magnéticas (MIZUNO *et al.*, 2012; SENGUPTA *et al.*, 2016).

### 1.6.1 - Propriedades de adsorção

A adsorção pode ser descrita como a fixação de moléculas de um determinado fluido a uma superfície sólida, geralmente contendo poros, a interação e a capacidade de adsorção depende da temperatura, pressão, área superficial e da natureza de interação. Os gases são adsorvidos nos poros através de processos de fisissorção (interação reversível, regida pelas interações de Van der Waals ) ou quimissorção (ligação covalente entre a superfície e o material adsorvido)(KAST, 1985). Estudos sobre a capacidade de adsorção de um sólido podem ser obtidos pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller) (NADERI, 2014), que utilizam isotermas de adsorção de nitrogênio medida numa temperatura de 77 K. O nitrogênio é empregado por ser um gás inerte, e utiliza do princípio de preenchimento por camadas para uma determinada área, o que determina a área superficial ativa para adsorção. As isotermas têm papel importante, uma vez que o comportamento da curva descreve o efeito do tamanho do poro sobre o tipo de adsorção. A Figura 13 mostra os seis tipos de isotermas de adsorção, sendo que: A isoterma I representa sólidos microporosos; A isoterma II são típicas de sólidos sem porosidade; A isoterma III são referentes a sistemas com pouca interação entre o poro e o adsorvato, onde predomina as interações entre as moléculas do próprio adsorvato; A isoterma IV representa sólidos com poros relativamente grandes; A isoterma V representa sólidos com poros grandes; A isoterma VI mostra sólidos não porosos mas com superfície uniforme. Materiais com elevadas áreas superficiais são amplamente relatados na literatura, as MOFs são caracterizadas como materiais de alta área superficial, podendo assumir valores superiores a  $10000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (FARHA *et al.*, 2012) e possuem diversas aplicações no quesito de adsorção, podendo empregar diferentes gases (BRITT; TRANCHEMONTAGNE; YAGHI, 2008; FURUKAWA *et al.*, 2014).

**Figura 13.** Tipos de isotermas de adsorção.



**Fonte:** Adaptado de (DONOHUE; ARANOVICH, 1998).

### 1.6.2 - Propriedades Magnéticas

Os materiais podem apresentar também propriedades magnéticas, sendo baseadas na configuração eletrônica dos íons presentes e também nas interações entre os diferentes componentes presentes no material. O magnetismo pode ser entendido como o ramo da ciência que estuda o spin eletrônico e nuclear, pois é conhecido que os movimentos de cargas (translacionais ou rotacionais) geram campos magnéticos, assim como campos magnéticos variantes podem gerar campos magnéticos, como estudados no eletromagnetismo.

A magnetização adquirida por material pode ser descrita como:

$$M = \chi H$$

Sendo:  $\chi$  = suscetibilidade adquirida por um material e  $H$  = campo magnético.

A suscetibilidade magnética é a capacidade que um material tem de ficar magnetizado sob a ação de um campo externo. A magnetização é fator que depende da temperatura, pois a organização realizada pelo campo magnético externo compete com a agitação térmica do material em questão. Quando a temperatura é baixa frente ao campo

magnético aplicado, os momentos magnéticos se alinharão no sentido do campo aplicado, cujo somatório destes resultarão na magnetização do material (LAURENT *et al.*, 2017).

Desta forma, os materiais podem ser classificados de acordo com seu comportamento na presença de um campo magnético da seguinte forma:

O diamagnetismo é o termo utilizado para designar o comportamento de materiais que são repelidos na presença de campos magnéticos, correspondendo ao tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema. A permeabilidade magnética dos materiais diamagnéticos é menor que  $\mu_0$  (permeabilidade do vácuo) e, na maioria dos materiais, é um efeito fraco que só pode ser detectado através de instrumentos muito sensíveis em ambiente laboratoriais, ocorre devido ao total emparelhamento dos elétrons presentes na substância (FOURNAIS; HELFFER, 2010).

O paramagnetismo consiste na tendência que os dipolos magnéticos atômicos têm de se alinharem paralelamente com um campo magnético externo. Este alinhamento dos dipolos magnéticos atômicos tende a se fortalecer e é descrito por uma permeabilidade magnética relativa maior do que a sua unidade (ou, equivalentemente, uma suscetibilidade magnética positiva e pequena). O paramagnetismo requer que os átomos possuam, individualmente, dipolos magnéticos permanentes, mesmo sem um campo aplicado, o que geralmente implica um átomo desemparelhado com os orbitais atômicos ou moleculares (TASOGLU *et al.*, 2013).

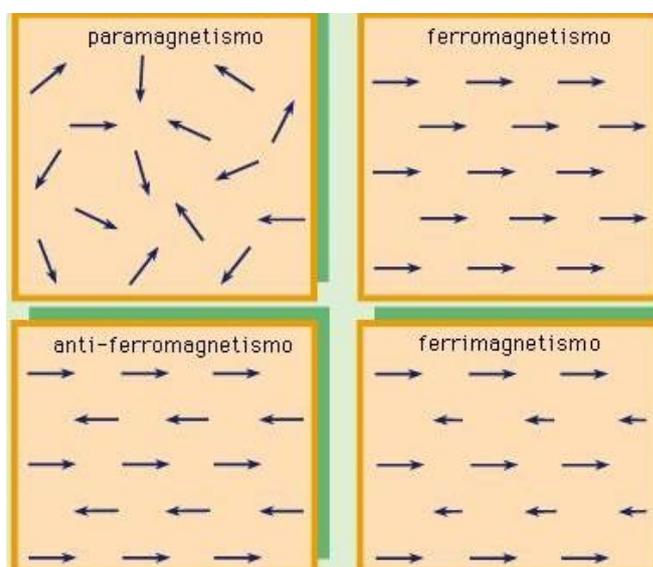
O ferromagnetismo é o mecanismo básico pelo qual certos materiais (como ferro) formam ímãs permanentes, ou são atraídos por ímãs. Um material ferromagnético tem um momento magnético espontâneo – um momento magnético mesmo em um campo magnético aplicado igual a zero. A existência de um momento espontâneo sugere que os spins dos elétrons e os seus momentos magnéticos estão arranjados de uma maneira regular. O ferromagnetismo pode ser encontrado em ligas binárias e ternárias de ferro, níquel e/ou cobalto com outros elementos, alguns compostos de metais de terras raras, e alguns minerais de ocorrência natural, tais como magnetita (BOZORTH, 1993).

O antiferromagnetismo é o ordenamento magnético de todos os momentos magnéticos de uma amostra, na mesma direção, mas em sentido inverso (por pares, por exemplo, ou uma subrede frente a outra). Um antiferromagneto é o material que pode apresentar antiferromagnetismo. A interação antiferromagnética é a interação magnética que faz que os momentos magnéticos tendam a dispor-se na mesma direção e em sentido

inverso, cancelando-os se têm o mesmo valor absoluto, ou reduzindo-os se são distintos. Há de se estender este ordenamento por todo um sólido para alcançar o antiferromagnetismo (JUNGWIRTH *et al.*, 2016).

Um material ferrimagnético é aquele que tem populações de átomos com momentos magnéticos opostos, como no antiferromagnetismo, no entanto, em materiais ferrimagnéticos, os momentos opostos são desiguais e uma magnetização espontânea permanece. A Figura 14 mostra as representações para os materiais magnéticos (WOLF, 1961).

**Figura 14.** Representação esquemática das orientações dos momentos magnéticos nos materiais.



**Fonte:** Adaptado de (MILLER, 2014).

As propriedades magnéticas dos compostos de coordenação podem depender de vários fatores, como a configuração eletrônica e distâncias entre os centros metálicos além de propriedades dos ligantes presentes e suas interações com os centros metálicos (KLONGDEE *et al.*, 2017).

## **2 - OBJETIVO**

### **2.1 - Objetivo Geral**

O objetivo do presente trabalho é sintetizar e caracterizar, polímeros de coordenação, sendo pelo menos um deles uma rede polimérica porosa, a partir dos ligantes alifáticos dicarboxilatos e nitrogenados (rígidos ou flexíveis) junto ao íon metálico  $\text{Co}^{2+}$ .

### **2.2 - Objetivos específicos**

Avaliar a influência do tamanho da cadeia alifática dos ligantes dicarboxilatos na formação dos polímeros de coordenação sintetizados;

Elucidação estrutural e classificação da natureza polimérica dos compostos obtidos;

Estudo das propriedades magnéticas.

### 3 - Parte Experimental

#### 3.1 - Sínteses das redes poliméricas porosas

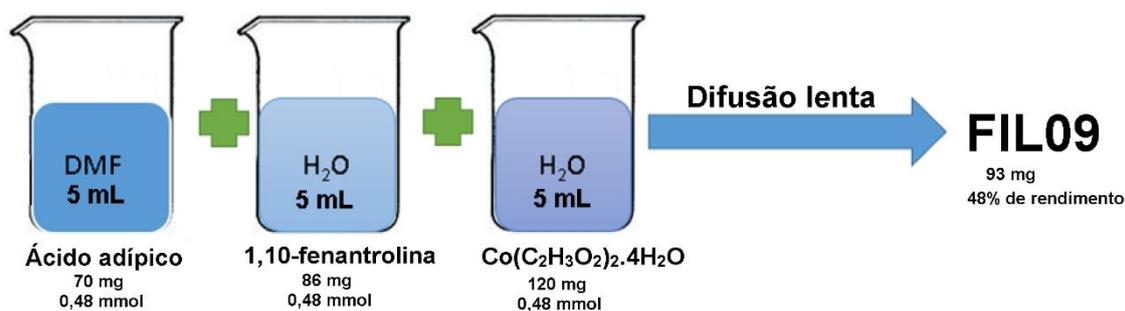
Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de origem comercial (SIGMA-ALDRICH).

As sínteses das redes poliméricas porosas foram realizadas por meio de sete metodologias reacionais, sendo elas: difusão, mistura lenta, agitação, agitação com aquecimento, hidrotérmica, solvotérmica e aquecimento na estufa. A solvatação dos reagentes foi feita escolhendo os solventes adequados de acordo com a solubilidade destes, em alguns casos houve o controle de pH com intuito de garantir a desprotonação dos grupos carboxílicos em solução, contribuindo para a coordenação de tais grupos ao centro metálico. As condições externas (tempo, temperatura e agitação) foram monitoradas utilizando de todas as metodologias citadas, para se obter monocristais adequados para medidas de difração de raios X e a elucidação estrutural.

##### 3.1.1 - Síntese do composto **FIL09** - $\{[\text{Co}(\text{adp})(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$

O composto **FIL09** foi obtido pela combinação de 70 mg do ácido adípico – **H<sub>2</sub>adp** (0,48 mmol), 86 mg da 1,10-fenantrolina - **fen** (0,48 mmol) e 120 mg do acetato de cobalto tetrahidratado (0,48 mmol), utilizando como solventes a água destilada (5 mL) e dimetilformamida (10 mL), Esquema 1. Os ligantes (**fen** e **H<sub>2</sub>adp**) foram pesados e solubilizados em 5mL de dimetilformamida, em um béquer, para em seguida misturar as duas soluções, que foram adicionadas lentamente, com auxílio de uma pipeta e através das paredes do béquer para em seguida serem adicionadas lentamente pelas paredes do béquer contendo 5 mL da solução aquosa do acetato de cobalto (II), pelo processo de difusão lenta. Após oito dias houve a formação de monocristais vermelhos cúbicos, que foram filtrados e armazenados (48%).

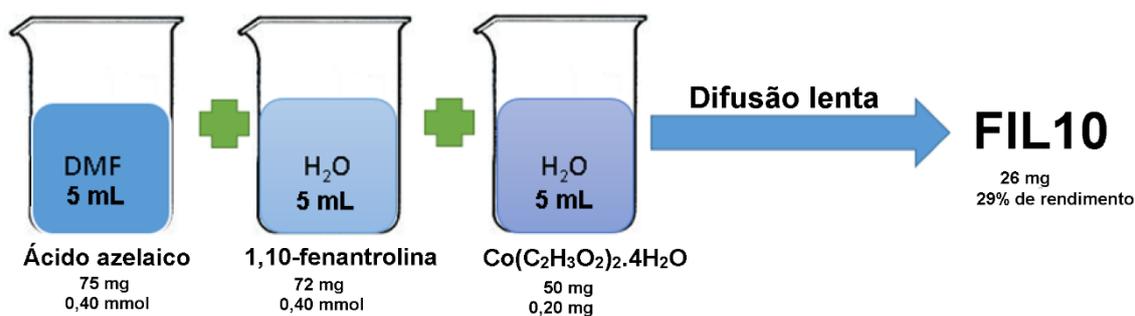
**Esquema 1.** Síntese do composto **FIL09**.



### 3.1.2 - Síntese do composto **FIL10** - $\{[Co_2(azl)_2(fen)_2(H_2O)_2]\}_n$

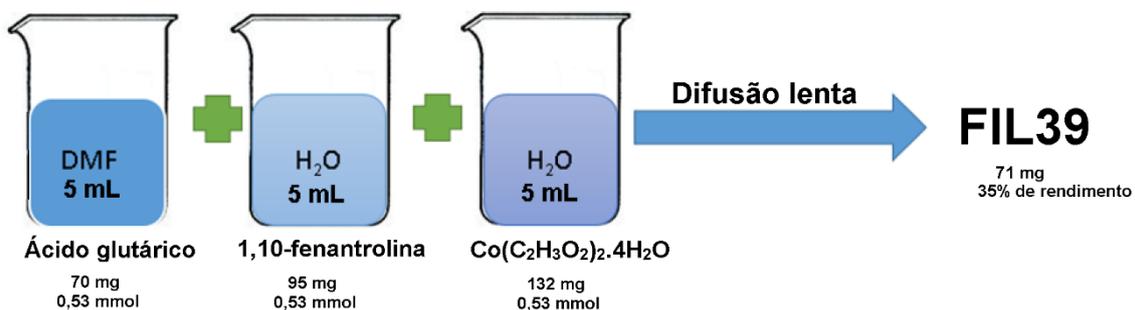
O composto **FIL10** foi obtido pela combinação de 75 mg do ácido azelaico – **H<sub>2</sub>azl** (0,40 mmol) com 72 mg da 1,10-fenantrolina (0,40 mmol) e 50 mg do acetato de cobalto tetra hidratado (0,20 mmol), utilizando como solventes a água destilada (5 mL) e a dimetilformamida (10 mL), na razão estequiométrica 2:2:1, Esquema 2. Semelhante ao composto **FIL09**, cada um dos ligantes foi pesado e solubilizado em dimetilformamida (5 mL) em um béquer, para em seguida misturar as duas soluções, que foram adicionadas lentamente, com auxílio de uma pipeta e através das paredes do béquer para em seguida serem adicionadas lentamente pelas paredes do béquer contendo a solução aquosa (5 mL) do acetato de cobalto (II), pelo processo de difusão lenta. Em quinze dias, houve a formação de monocristais vermelhos cúbicos, que foram filtrados e armazenados (29%).

**Esquema 2. Síntese do composto **FIL10**.**

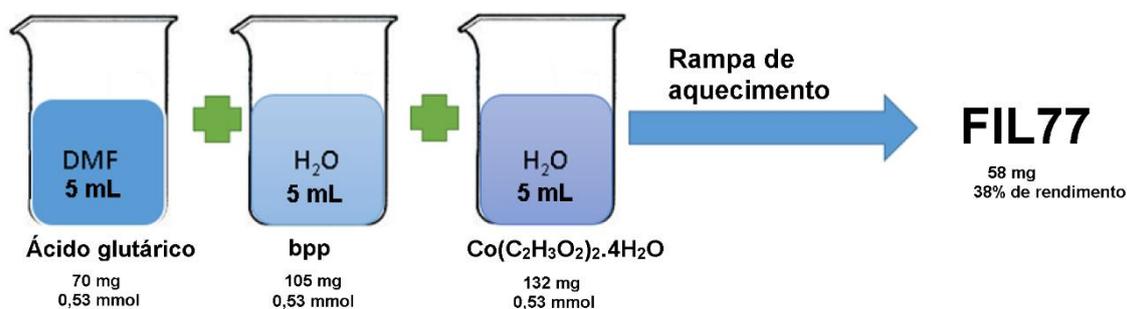


### 3.1.3 - Síntese do composto **FIL39** - $\{[Co_4(O)_2(glu)_4(fen)_4].H_2O\}_n$

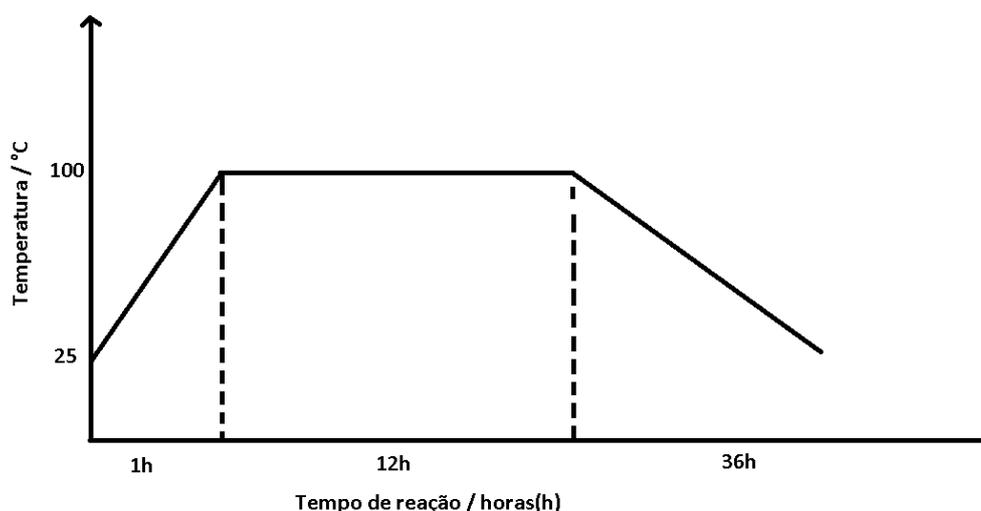
O composto **FIL39** foi obtido pela combinação de 70 mg do ácido glutárico – **H<sub>2</sub>glu** (0,53 mmol), 95 mg da 1,10-fenantrolina (0,53 mmol) e 132 mg do acetato de cobalto tetra hidratado (0,53 mmol), utilizando como solventes a água destilada (5 mL) e o dimetilformamida (10 mL), Esquema 3. Os ligantes foram pesados e solubilizados em dimetilformamida e misturados em seguida, gerando 10 mL de solução de ligantes, onde em seguida foram adicionadas lentamente, pelo processo de difusão lenta à 5 mL solução aquosa contendo do acetato de cobalto (II). Após dezessete dias, houve a formação de monocristais vermelhos cúbicos, que foram filtrados e armazenados (35%).

Esquema 3. Síntese do composto **FIL39**.3.1.4 - Síntese do composto **FIL77** {[Co<sub>4</sub>(glu)<sub>4</sub>(bpp)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub>

O composto **FIL77** foi obtido pela combinação de 70 mg do ácido glutárico (0,53 mmol), 105 mg do 1,3-Bis(4-piridil)propano (0,53 mmol) - bpp e 132 mg do acetato de cobalto tetrahidratado (0,53 mmol), utilizando como solventes a água destilada (5 mL) e dimetilformamida (10 mL), Esquema 4. As soluções foram adicionadas em uma autoclave que foi levada para uma estufa de temperatura programada que seguiu uma rampa de aquecimento que pode ser observada na Figura 15.

Esquema 4. Síntese do composto **FIL77**.

**Figura 15.** Rampa de temperatura para a síntese do composto **FIL77**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

Imediatamente após o término da rampa programada, houve a formação de monocristais roxos em formato acicular que foram filtrados e armazenados (38%).

### 3.2 - Caracterizações Químicas

Os compostos obtidos neste trabalho foram caracterizados utilizando de diversas técnicas a fim de se obter o maior número possível de informações dos mesmos. Todas as técnicas empregadas foram realizadas no Departamento de Química da UFJF, com exceção das análises térmicas (TG e DTA), análise elementar CHN, medidas magnéticas, RPE e de adsorção de gases, que foram realizadas respectivamente pela professora Maria Irene Yoshida do Departamento de Química da UFMG, professor Eduardo Tonon, do Departamento de Química da Universidade Federal de Alfenas, professor Mário Reis e Livia Batista Lopes Escobar do Departamento de Física da UFF, professor Klaus Krambock do Departamento de Física da UFMG e da professora Célia Ronconi e Thiago Custódio dos Santos do Departamento de Química da UFF.

#### 3.2.1 - Análises Espectroscópicas

As medidas espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas utilizando um espectrômetro Bruker ALPHA, na região compreendida do espectro eletromagnético de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com um número médio de 128 varreduras e

resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ , utilizando como suporte pastilhas de KBr. As medidas de espalhamento Raman foram realizadas no espectrômetro Bruker RFS 100, com laser  $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$  operando com uma linha de excitação de 1064 nm na região do infravermelho próximo, com potência variável para cada amostra, para a faixa de 100 a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , utilizando um detector CCD refrigerado por  $\text{N}_2$  líquido, e no espectrômetro Raman SENTERRA - Bruker, com excitações em 785, 633 e 532 nm, nas mais variadas faixas espectrais, utilizando um detector CCD.

### 3.2.2 - Análise Elementar (CHN)

As medidas de análise elementar do percentual de C, H e N foram realizadas utilizando o equipamento TruSpec CHNS-O.

### 3.2.3 - Análise Térmica (TG/DTA)

A análise térmica foi realizada numa faixa de temperatura entre 25 a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  para todos os compostos, com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sob atmosfera de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). Os experimentos foram realizados em um calorímetro DSC-60 termogravimetria DTG-60, utilizando o software modelo TA-60 WS da marca Shimadzu.

### 3.2.4 - Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X por monocristal foram realizadas em um difratômetro Supernova Agilent, com detector de área CCD ATLAS S2, contendo duas microfones de radiação X (Cu e Mo) e sistema de medidas a baixa temperatura utilizando  $\text{N}_2$  líquido. Já os dados de difração por policristais foram obtidos no difratômetro Bruker D8 Advance DaVinci com geometria Bragg-Brentano, tubo de cobre ( $\lambda = 1,54056\text{ \AA}$ ), filtro de Ni e detector linear LynxEye, 40 kV de potência e 40 mA de corrente.

### 3.2.5 - Resolução e Refinamento das Estruturas

As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando o programa Olex2 (DOLOMANOV *et al.*, 2009) como interface e o SHELX-2014 (SHELDRICK, 2015), um programa gratuito, que utiliza os métodos de Patterson (PATTERSON, 1934) e Diretos (LADD; PALMER, 2013) para resolução e dos mínimos quadrados para refinamento (ROW; 1983). As estruturas e seus fragmentos foram desenhados utilizando

os programas Mercury (MACRAE *et al.*, 2008) e Topos 4.0 (BLATOV; SHEVCHENKO; PROSERPIO, 2014).

### 3.2.6 - Medidas magnéticas

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro com sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) modelo MPMS 3 da Quantum Desing na faixa de temperatura de 1,8 a 300 K do Laboratório de Magnetometria do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF. O ajuste dos dados, assim como a correção diamagnética foram realizados utilizando-se o programa MagProp, disponível no software DAVE (AZUAH *et al.*, 2009).

### 3.2.7 - Medidas de Adsorção

As isotermas de N<sub>2</sub> foram obtidas a -196 °C, em um equipamento Micromeritics ASAP 2020M. Antes de cada análise, a amostra foi pré-tratada a 250 °C para remover espécies pré-adsorvidas da superfície dos sólidos. A partir dessas isotermas, a área específica de cada material foi obtida pela equação de BET (Brunauer-Emmett-Teller).

## 4 - RESULTADOS

Todos os compostos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e de espalhamento Raman, análise elementar (CHN), análise térmica (TG/DTA) e difração de raios X por mono e policristais.

### 4.1 - FIL09

#### 4.1.1 - Análise Elementar CHN

A análise elementar para o composto **FIL09** revelou os valores percentuais (para o C, N e H) para a fórmula mínima, experimental e calculada, como mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Resultados da análise elementar e proposta de fórmula mínima do composto **FIL09**.

	% C	% H	% N
Experimental	53,71	4,62	7,22
Calculado (C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> CoN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) MM.= 403,07 g mol <sup>-1</sup>	53,88	4,52	6,98
Erro relativo	0,3	2,2	3,4

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

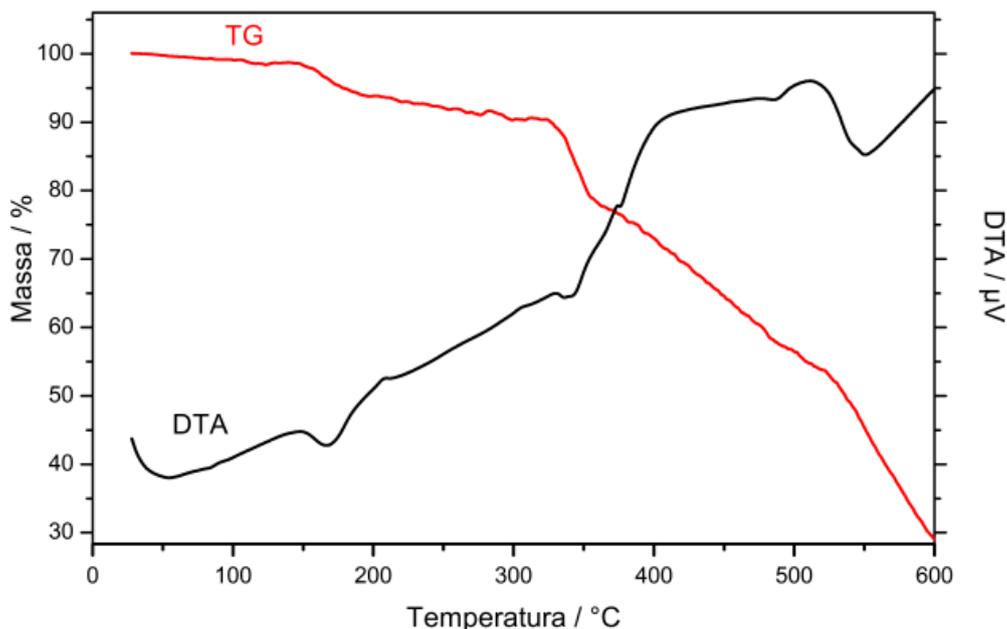
#### 4.1.2 - Análise Térmica

As curvas TG e DTA para o composto **FIL09** (Figura 16) revelam que o primeiro evento térmico está relacionado à remoção de uma molécula de água, possivelmente coordenada ao centro metálico, ocorrendo na faixa de temperatura compreendida entre 122 a 203 °C correspondendo a uma perda de massa calculada de 4,5 %, cujo valor experimental para a fórmula molecular proposta foi de 5,9 %, visualizando um evento endotérmico na temperatura próxima a 150 °C, referente a desidratação por vaporização. Em seguida, nas regiões compreendidas entre 327 a 530 °C, sugere-se a decomposição térmica do ligante 1,10-fenantrolina (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>); referente a uma perda de massa calculada de 44,7 % e com valor experimental de 47,0 %. Finalmente ocorre um último evento de termodecomposição com valor experimental de 14,20 % inferindo uma fragmentação parcial do ligante adipato. Dois eventos endotérmicos referentes a termodecomposição

foram observados em 330 °C (fragmentação da **fen**) e em 550 °C (fragmentação parcial de **adp**).

Até a temperatura em que foi realizado o experimento (600 °C), pelo perfil observado da curva TG, parece que ainda havia material a ser fragmentado (valor residual experimental de 29 %), sendo necessário a realização de um novo experimento até temperaturas mais elevadas.

**Figura 16.** Curvas térmicas (TG e DTA) para o composto **FIL09**.



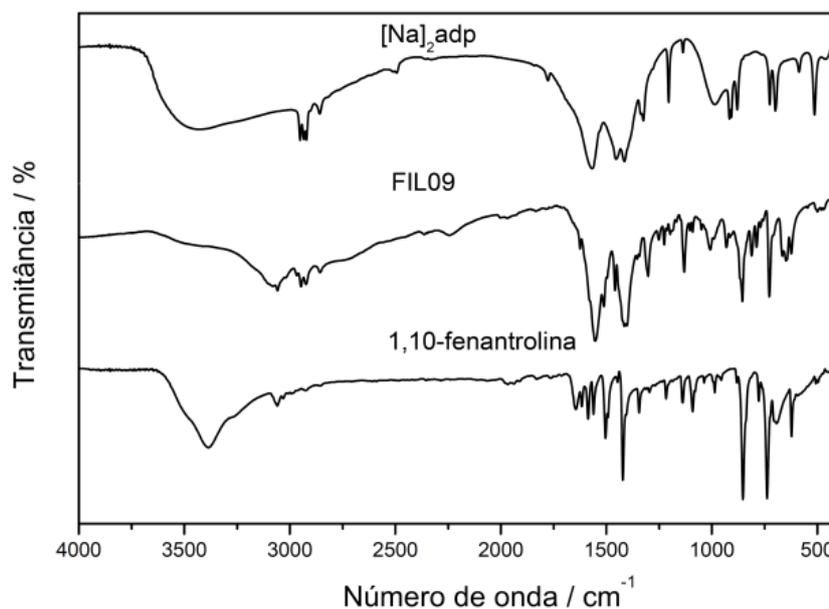
**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

#### 4.1.3 - Espectroscopia Vibracional

As caracterizações via espectroscopia vibracional (absorção na região do infravermelho e por espalhamento Raman) foram capazes de fornecer informações para inferir a coordenação de ambos os ligantes empregados na síntese do composto **FIL09**. Através da tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais dos espectros IV e Raman (Figuras 17 e 18) foi possível construir a Tabela 2, onde pode-se observar a presença de bandas nas regiões de 1510 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ , referentes aos modos de estiramento das ligações CC e CN dos anéis piridínicos presentes no ligante 1,10-fenantrolina, e ainda o modo referente ao estiramento Co-N, que foi observado no espectro Raman, em 426  $\text{cm}^{-1}$ . Foi possível identificar também as principais bandas referentes ao ácido adípico, sendo que grupos carboxílicos presentes se encontram desprotonados o que foi comprovado pela ausência da banda  $\nu\text{COOH}$  (presente numa faixa próxima a 1690  $\text{cm}^{-1}$

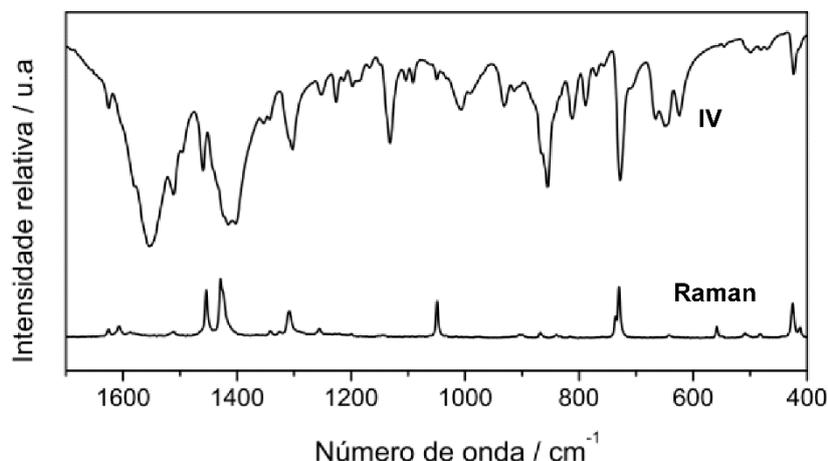
<sup>1</sup>). Foi observado também bandas referentes às deformações do grupo CH<sub>2</sub> alifático na região de 930 cm<sup>-1</sup>, e bandas de absorção fortes, uma em 1553 e outra em 1406 cm<sup>-1</sup>, neste caso, atribuídas aos estiramentos antissimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos do ligante **adp**, respectivamente. Na Tabela 2 este valor foi comparado com os valores do sal adipato de sódio, comprovando a desprotonação além do deslocamento das principais bandas, o que indica a coordenação do ligante alifático ao centro metálico de Co<sup>2+</sup> pelos grupos carboxilatos (visualizado no espectro Raman a banda referente ao estiramento da ligação Co-O na região de 510 cm<sup>-1</sup>). Adicionalmente, é possível prever o modo de coordenação dos grupos carboxilatos (NAKAMOTO, 2008) ao centro metálico, comparando os valores de  $\Delta\nu(\nu_{as}-\nu_s)$  do composto formado com o seu respectivo sal (130 cm<sup>-1</sup>), sendo que nesse caso, o valor de  $\Delta\nu$  do compostos foi superior ao sal adipato de sódio (147 cm<sup>-1</sup>), indicando o modo de coordenação monodentado.

**Figura 17.** Espectros vibracionais na região do infravermelho do composto **FIL09**, **[Na]<sub>2</sub>adp** e 1,10-fenantrolina.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

**Figura 18.** Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman para o composto **FIL09**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

**Tabela 2.** Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais dos ligantes 1,10-fenantrolina, adipato de sódio e do composto **FIL09**.

Atribuições ( $\text{cm}^{-1}$ )	1,10-fen	[Na]2adp	FIL09
$\nu_{\text{as}} \text{COO}$	-----	1580	1553
$\nu_{\text{s}} \text{COO}$	-----	1450	1406
$\Delta\nu(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$	-----	130	147
$\nu \text{C-C}$	-----	1006	1013
$\delta \text{CH}_2$	-----	912	930
$\nu(\text{CC} / \text{CN})$	1506, 1449	-----	1510, 1450
$\nu \text{CH}_{\text{(aromático)}}$	735, 855	-----	728, 856
$\nu \text{Co-O}^*$	-----	-----	510
$\nu \text{Co-N}^*$	-----	-----	426

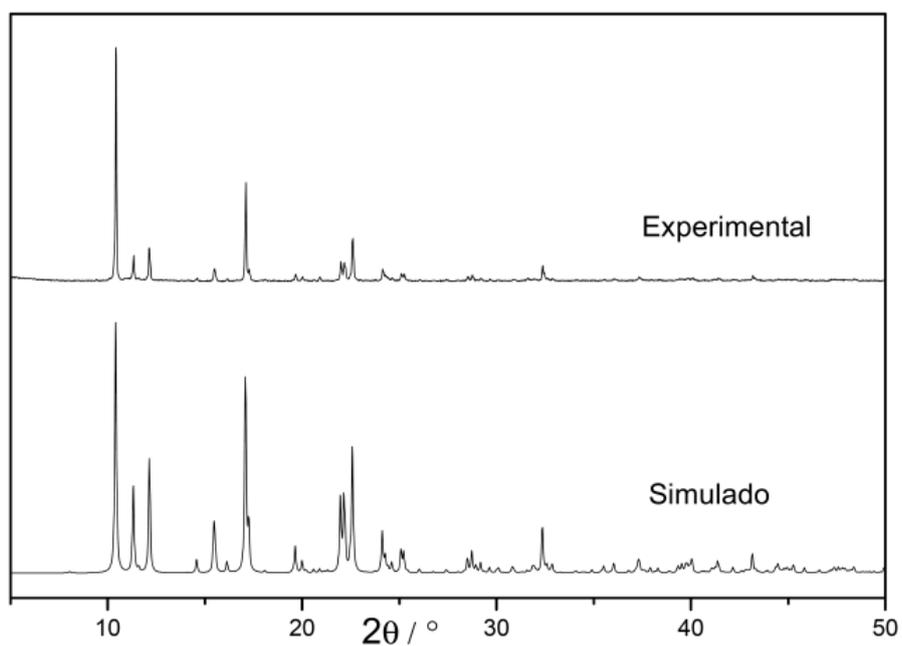
**Legenda:** \*Bandas referentes ao espectro Raman.

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

#### 4.1.4 - Difração de raios X por Policristais

O difratograma obtido pela difração de raios X por policristais (Figura 19) indica uma boa correspondência entre os picos de difração simulados a partir da estrutura cristalina determinada por difração de raios X por monocristal e o obtido experimentalmente (pela difração de policristais). Tal fato pode indicar que uma única fase cristalina possui representatividade para toda a amostra.

**Figura 19.** Análise qualitativa dos difratogramas experimental e simulado para o composto **FIL09**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

#### 4.1.5 - Difração de raios X por monocristal

A Tabela 3 apresenta os dados cristalográficos, bem como parâmetros estatísticos de refinamento para o composto **FIL09**. As análises preliminares dos parâmetros de rede foram essenciais para uma busca no banco dados, verificando que tal composto já foi previamente descrito na literatura (XY *et al.*, 2007).

**Tabela 3.** Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos de refinamento para o composto **FIL09**.

Fórmula empírica	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> CoN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Massa molar / g mol <sup>-1</sup>	403,07
Comprimento de onda / Å	0,71073 Mo K $\alpha$
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a / Å	22,5322(11)
b / Å	9,0795(4)
c / Å	17,4512(11)
$\beta$ / °	133,377(6)
V / Å <sup>3</sup>	3473,3(3)
Z	8
Reflexões medidas / únicas	16503/17146
R <sub>int</sub>	0,0307
R[F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0,0442
wR(F <sup>2</sup> )	0,1165
(GOOF) sobre F <sup>2</sup>	1,030

**Legenda:**

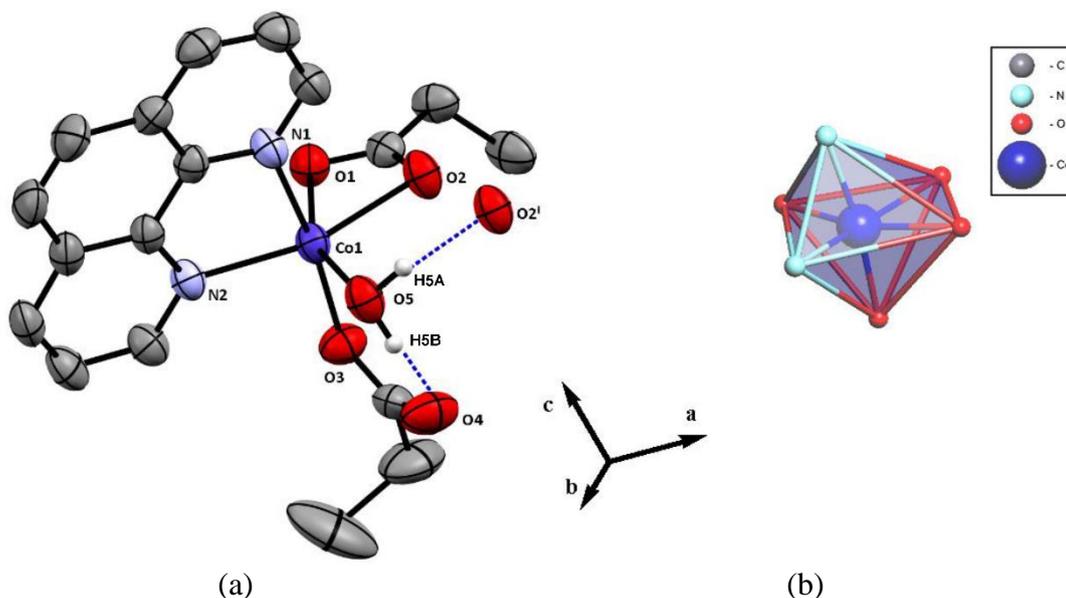
$${}^a R = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}, {}^b R_w = \left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}, {}^c S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{1/2}$$

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

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

A Figura 20 elucida a estrutura cristalina do composto **FIL09**, trazendo informações sobre o ambiente de coordenação do centro metálico de cobalto.

**Figura 20.** Representação da estrutura cristalina do composto **FIL09**.



**Legenda (a):** Diagrama mercury apresentando o fragmento da estrutura cristalina do composto **FIL09** (os demais átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização); *Código de simetria:* (i):  $1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$ , **(b)** Poliedro calculado no programa Topos 4.0 para o centro metálico. *Código de cores:* cinza escuro (carbono); branco (hidrogênio); vermelho (oxigênio); azul claro (nitrogênio) e azul escuro (cobalto).

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

Observa-se a coordenação de ambos os ligantes; nitrogenado e carboxilato ao centro metálico, sendo que o ácido adípico, se apresenta na forma desprotonada e se coordena através dos grupos carboxilatos nos modos monodentado e bidentado, onde foi previsto apenas a presença do modo monodentado pela espectroscopia vibracional no infravermelho, enquanto que o ligante 1,10-fenantrolina se coordena pelos átomos de nitrogênio do anéis piridínicos, formando um anel quelato de 5 membros. Na Tabela 4 são listados os valores de distância e ângulos de ligação ao redor do centro metálico, verificando que este possui geometria octaédrica distorcida, Figura 20 b.

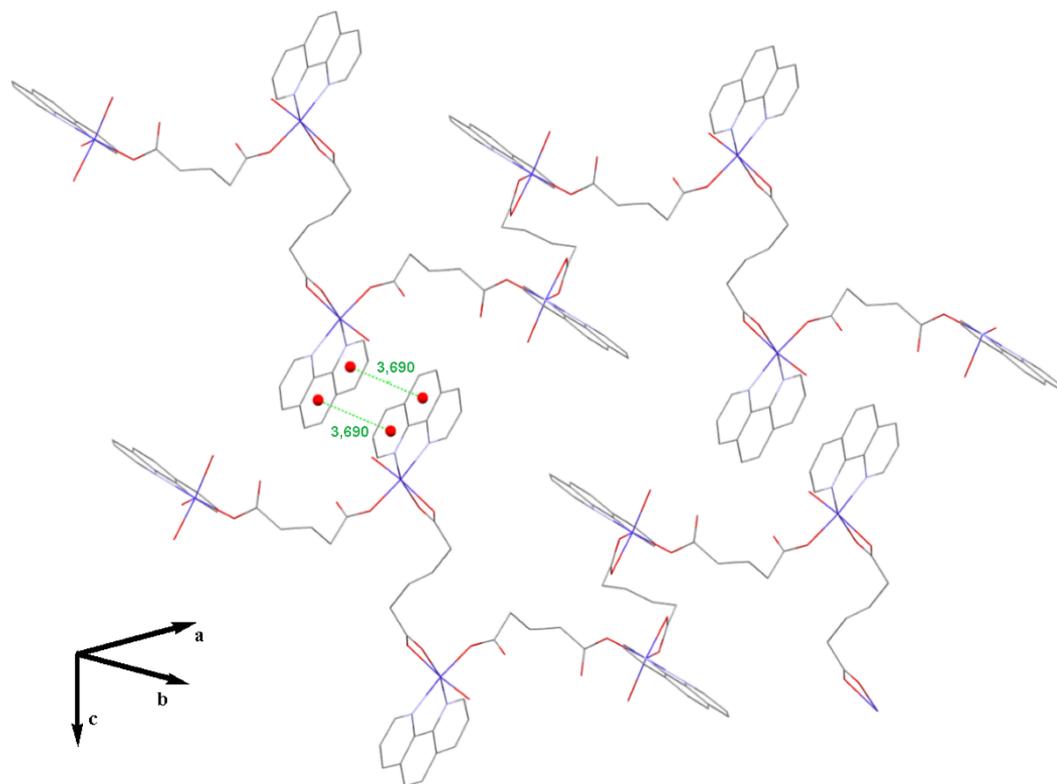
**Tabela 4.** Distâncias e ângulos de ligação para o composto **FIL09**.

<b>Comprimentos de ligação / Å</b>			
Co1-O1	2,154(2)	Co1-O2	2,188(2)
Co1-N1	2,146(2)	Co1-O3	2,053(2)
Co1-N2	2,109(2)	Co1-O5	2,092(2)
<b>Ângulos de ligação / °</b>			
O1-Co1-O2	60,13 (7)	O2-Co1-O3	89,55 (7)
O1-Co1-O5	96,80 (7)	O3-Co1-N1	172,34 (7)
O1-Co1-O3	93,44 (7)	O3-Co1-N2	94,92 (7)
O1-Co1-N1	94,08 (7)	O3-Co1-O5	91,40 (7)
O1-Co1-N2	163,09 (7)	O5-Co1-N1	86,27 (7)
O2-Co1-N1	95,45 (7)	O5-Co1-N2	97,65 (7)
O2-Co1-N2	105,24 (7)	N1-Co1-N2	78,19 (7)
O2-Co1-O7	156,92(7)		

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

A Figura 21 mostra que o composto possui natureza polimérica unidimensional, estendendo-se por coordenação por meio do ácido adípico (através das ligações Co-O), enquanto que a 1,10-fenantrolina se apresenta como um ligante convergente, ou seja, não estende a ligação para mais de um centro metálico. Existem fracas interações intermoleculares (intercadeias), do tipo empacotamento  $\pi$ - $\pi$  entre os elétrons deslocalizados nos anéis piridínicos do ligante nitrogenado **fen** de uma cadeia com os anéis do ligante de cadeias adjacentes (distância de 3,690 Å). Essas interações do tipo empilhamento  $\pi$  formam um arranjo supramolecular bidimensional que se estende ao longo do eixo cristalográfico *b*.

**Figura 21.** Estrutura polimérica para o composto **FIL09** destacando as interações intercadeias  $\pi\cdots\pi$  com distância centroide-centroide de 3,690 Å.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

É possível verificar também a presença de uma molécula de água coordenada ao centro metálico (Co1), efetuando interações do tipo ligação de hidrogênio clássicas do tipo intramolecular ( $O5-H5B\cdots O4$ ) e intermoleculares ( $O5-H5A\cdots O2^i$ ), sendo que em ambos os casos o átomo de oxigênio da molécula de água (O5) atua como doador de próton (**D**), enquanto os átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos ( $O2^i$  e  $O4$ ) presentes no ligante **adp** atuam como receptores (**A**). Analisando a Tabela 5, pelos valores de distância próton-receptor **H $\cdots$ A**, doador-receptor **D $\cdots$ A** e ângulo de ligação **D-H $\cdots$ A**, podemos avaliar a força dessas interações como moderadas (STEINER; 2002).

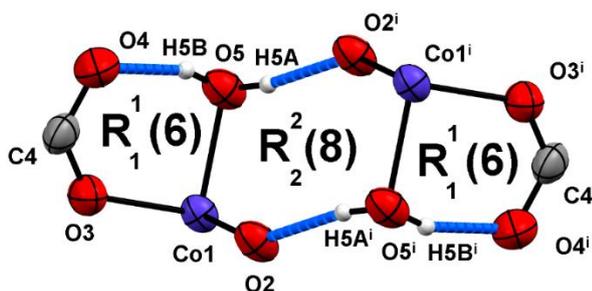
**Tabela 5.** Distâncias e ângulos de ligação de hidrogênio para o composto **FIL09**.

<b>D-H...R</b>	$d(\text{H}\cdots\text{R}) / \text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{R}) / \text{Å}$	$\angle(\text{DHR}) / ^\circ$
O5-H5A...O2 <sup>i</sup>	1,82	2,695	171,00
O5-H5B...O4	1,81	2,601	147,94

*Observações:* **D** = doador **R** = receptor e **H** = átomo de hidrogênio compartilhado. *Código de simetria:* (i):  $1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$ .

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

As ligações de hidrogênio formam três pequenos circuitos fechados (Figura 21), podendo ser descritos pelo padrão *graph set* (ETTER, 1990) como  $R_2^2(8) R_1^1(6)$  onde o R representa a formação de um padrão de repetição por meio da formação de anéis, o número subscrito representa o número de átomos doadores de hidrogênio, o sobrescrito representa o número de receptores de hidrogênio, e o número entre parênteses representa o número de átomos envolvidos nos circuitos (contando com o próprio hidrogênio).

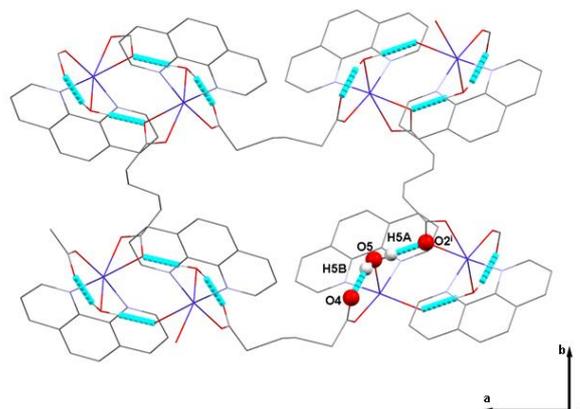
**Figura 22.** Representação dos circuitos formados pelas ligações de hidrogênio para o composto **FIL09**.

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

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

Desta forma, observa-se que o empacotamento da estrutura num arranjo supramolecular ocorre através de ligações de hidrogênio entre o átomo de hidrogênio da molécula de água coordenada (H5A) com o átomo de oxigênio do grupo carboxilato (O2<sup>i</sup>) do ligante **adp** ao longo do plano cristalográfico *ab*. Portanto, há diferentes tipos de interações intermoleculares (empacotamento  $\pi-\pi$  e ligação de hidrogênio) formando um arranjo supramolecular tridimensional (Figura 23).

**Figura 23.** Arranjo supramolecular através das interações do tipo ligação de hidrogênio ao longo do plano *ab* para o composto **FIL09**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

## 4.2 - FIL10

### 4.2.1 - Análise elementar CHN

Na Tabela 6 estão representados os resultados referentes à análise elementar e a fórmula mínima proposta para o composto **FIL10**. A fórmula proposta indica a formação de um composto contendo a razão 1  $\text{Co}^{2+}$ : 1 **azl**: 1 **fen**: 1  $\text{H}_2\text{O}$ , o que foi confirmado pelos dados de difração de raios X por monocristal.

**Tabela 6.** Resultados de análise elementar e proposta de fórmula mínima do composto **FIL10**.

	%C	%H	%N
Experimental	62,11	5,02	6,43
Calculado ( $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{CoN}_2\text{O}_5$ )	57,02	5,24	6,30
MM = 443,1 $\text{g mol}^{-1}$			
Erro relativo	8,9	4,2	2,1

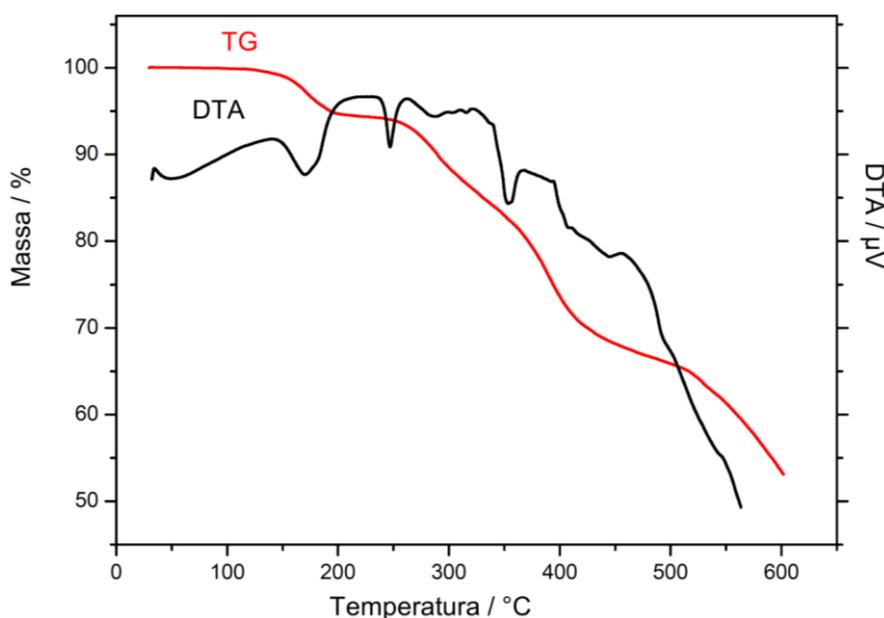
**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

### 4.2.2 - Análise Térmica

As curvas TG e DTA para o composto **FIL10** (Figura 24) revela que o primeiro evento térmico está relacionado à remoção da molécula de água coordenada ao centro metálico, ocorrendo na faixa de temperatura compreendida entre 122 a 203 °C, evidenciada pela curva DTA como um evento endotérmico em aproximadamente 170 °C

(característico de desidratação) correspondendo a uma perda de massa calculada de 4,06%, cujo valor experimental para a fórmula molecular proposta foi de 5,24%. Em seguida, na faixa compreendida entre 260 a 400 °C, há dois eventos de perda de massa, sugerindo a decomposição térmica de ligante 1,10-fenantrolina ( $C_{12}H_8N_2$ ), esses dois eventos endotérmicos são característicos de termodecomposição do composto, ocorrendo em aproximadamente de 270 °C a 345 °C; referentes a duas perdas de massa calculadas que somam 40,7 % cujo valor experimental foi de 41,55%. Até a temperatura em que foi realizado o experimento (600 °C), pelo comportamento decrescente da curva TG, observa-se que ainda havia material a ser fragmentado (valor residual experimental de 55%), sendo necessário a realização de um novo experimento a temperaturas mais elevadas.

**Figura 24.** Curvas térmicas (TG e DTA) para o composto **FIL10**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

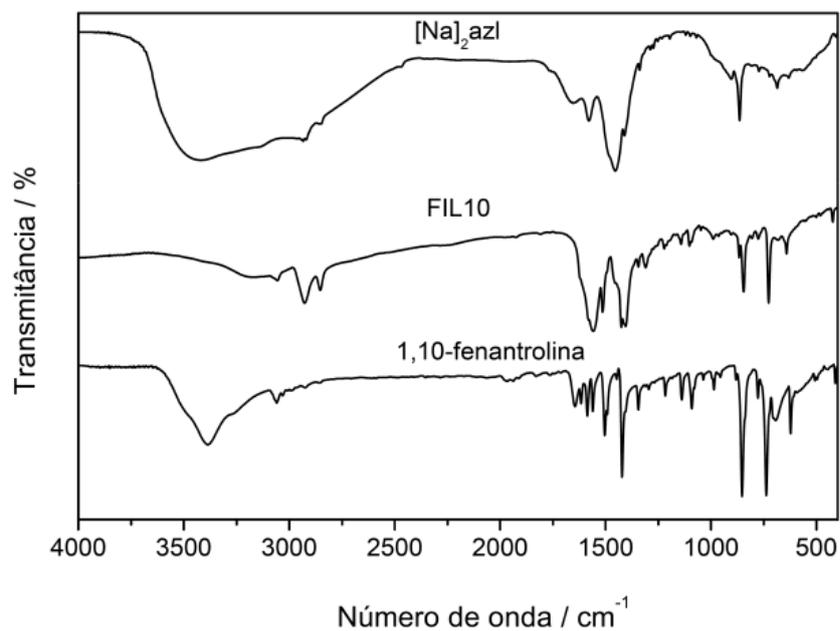
#### 4.2.3 - Espectroscopia Vibracional

Através das espectroscopias vibracionais (IV e Raman) foi possível obter informações a respeito da coordenação de ambos os ligantes empregados na síntese do composto **FIL10**.

Através da tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais dos espectros IV e Raman (Figuras 25 e 26) foi possível construir a Tabela 7, onde pode-se observar a presença de bandas nas regiões em  $1516$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos modos de estiramento

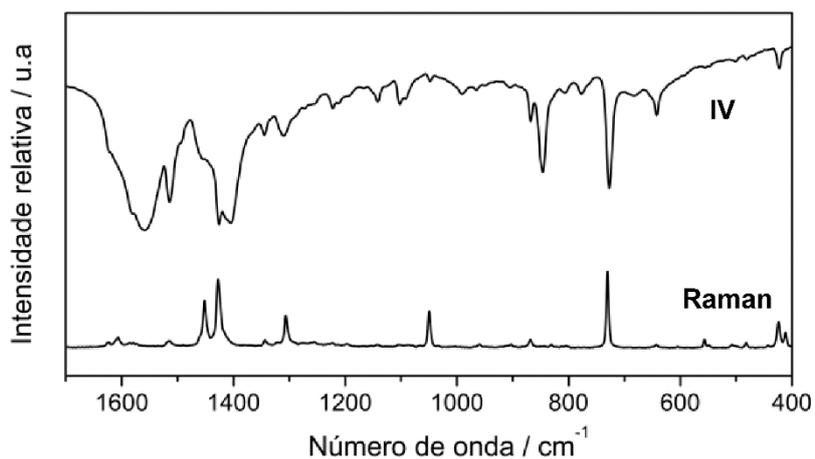
das ligações CC e CN dos anéis piridínicos presentes no ligante 1,10-fenantrolina, bem como a banda característica da coordenação do ligante nitrogenado ao centro metálico que é o estiramento Co-N, que foi observada no espectro Raman em  $424\text{ cm}^{-1}$ . Foi possível identificar também as principais bandas referentes aos modos de vibração do ligante ácido azelaico. Foi observado que os grupos carboxílicos presentes neste ligante encontram-se desprotonados o que foi comprovado pela ausência da banda referente ao estiramento COOH (geralmente em  $1680\text{ cm}^{-1}$ ). Observou-se ainda, deformações do grupo  $\text{CH}_2$  alifático na região de  $873\text{ cm}^{-1}$ , e bandas de forte absorção em  $1562$  e em  $1405\text{ cm}^{-1}$ , neste caso, atribuídas aos estiramentos antissimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos para o composto, respectivamente. Na Tabela 7 estes valores foram comparados aos valores do sal do ácido azelaico (azetato de sódio) empregado, comprovando a desprotonação além do deslocamento das principais bandas, o que indica a coordenação do ligante alifático ao centro metálico de  $\text{Co}^{2+}$  pelos grupos carboxilatos (visualizado no espectro Raman a banda referente ao estiramento da ligação Co-O na região de  $507\text{ cm}^{-1}$ ). Adicionalmente, é possível prever o modo de coordenação dos grupos carboxilatos (NAKAMOTO, 2008) comparando os valores de  $\Delta\nu(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$  do composto formado com o seu respectivo sal ( $\Delta\nu = 132\text{ cm}^{-1}$ ), sendo que nesse caso, o valor de  $\Delta\nu$  do composto foi superior ao sal azetato de sódio ( $\Delta\nu = 157\text{ cm}^{-1}$ ), indicando o modo de coordenação monodentado.

**Figura 25.** Espectros vibracionais IV do composto **FIL10**,  $[\text{Na}]_2\text{azi}$  e 1,10-fenantrolina.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

**Figura 26.** Espectros IV e Raman para o composto **FIL10**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

**Tabela 7.** Tentativa de atribuição para os principais modos vibracionais dos ligantes 1,10-fenantrolina, azelato de sódio e do composto **FIL10**.

Atribuições ( $\text{cm}^{-1}$ )	1,10-fen	[Na]2azl	FIL10
$\nu_{\text{as}} \text{COO}$	-----	1581	1562
$\nu_{\text{s}} \text{COO}$	-----	1449	1405
$\Delta \nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$	-----	132	157
$\nu \text{C-C}$	-----	1004	995
$\delta \text{CH}_2$	-----	878	873
$\nu(\text{CC} / \text{CN})$	1506, 1449	-----	1516, 1450
$\nu \text{CH}_{\text{(aromático)}}$	735, 855	-----	728, 856
$\nu \text{Co-O}^*$	-----	-----	507
$\nu \text{Co-N}^*$	-----	-----	424

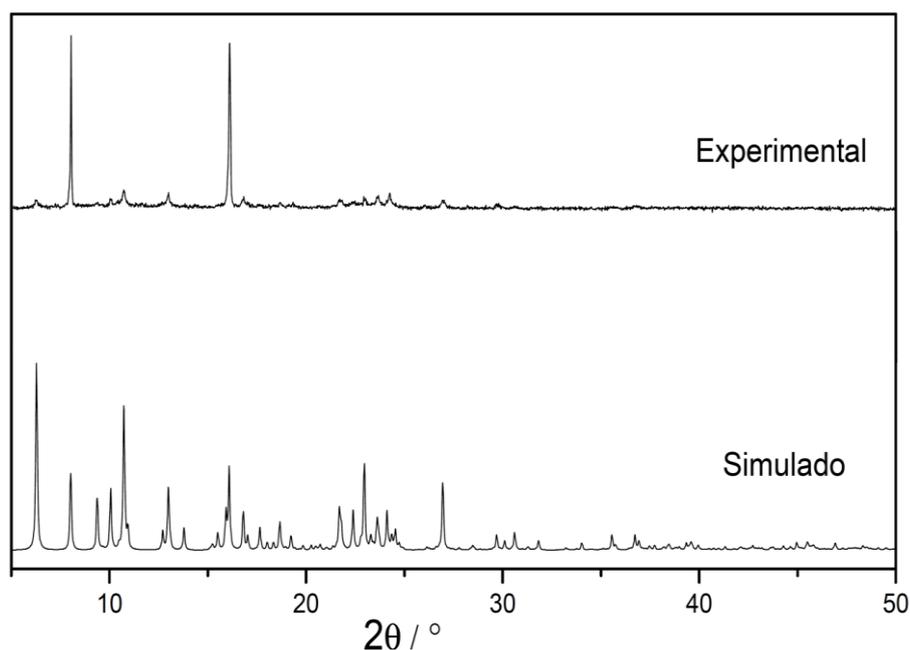
**Legenda:** \* bandas referentes aos espectros Raman.

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

#### 4.2.4 - Difração de raios X por Policristais

O difratograma obtidos (Figura 27) indicam boa correspondência entre os picos de difração simulados a partir das estruturas cristalinas determinadas por difração de raios X por monocristal e o obtido experimentalmente (pela difração raios X por policristais). Tal fato pode indicar a presença de uma única fase cristalina.

**Figura 27.** Análise qualitativa dos difratogramas experimental e simulado para o composto **FIL10**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

#### 4.2.5 - Difração de raios X por monocristal

A Tabela 8 apresenta os dados cristalográficos, bem como parâmetros estatísticos de refinamento para o composto **FIL10**. As análises preliminares dos parâmetros de rede foram essenciais para uma busca no banco dados, verificando que tal composto é inédito, além da elucidação estrutural.

**Tabela 8.** Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos de refinamento para o composto **FIL10**.

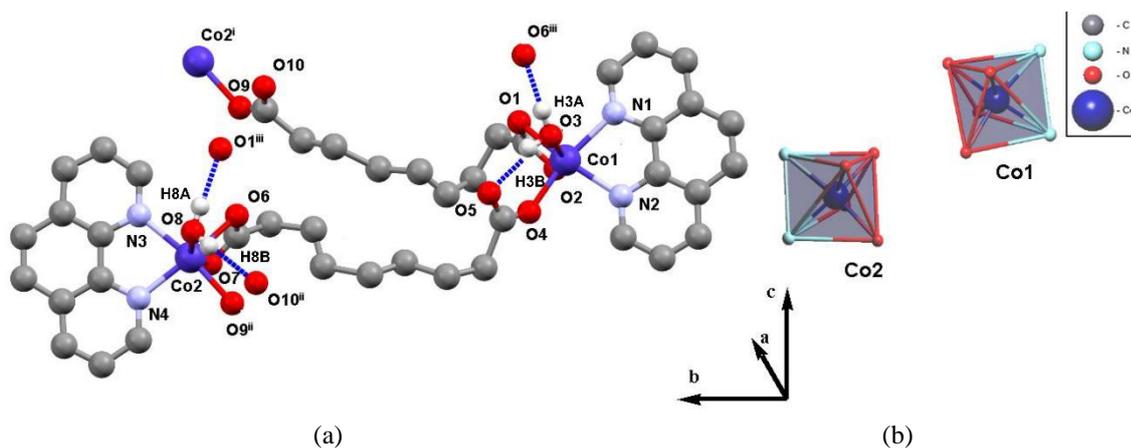
Composto	<b>FIL10</b>
Fórmula empírica	C <sub>42</sub> H <sub>48</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
Massa molar / g mol <sup>-1</sup>	886,42
Comprimento de onda / Å	0,71073 Mo K $\alpha$
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
a / Å	13,2854(2)
b / Å	18,1873(3)
c / Å	20,5524(4)
$\beta$ / °	103,197(2)
V / Å <sup>3</sup>	4834,84(15)
Z	18
Reflexões medidas / únicas	35724/36335
R <sub>int</sub>	0,0446
R[F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0,0958
wR(F <sup>2</sup> )	0,2796
(GOOF) sobre F <sup>2</sup>	1,070

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

A Figura 28 descreve o ambiente de coordenação do composto **FIL10**. Observe a coordenação de ambos os ligantes (ácido azelaico e a fenantrolina) ao centro metálico, além da presença de dois centros metálicos cristalograficamente independentes,

sendo que o ácido azelaico, que se apresenta na forma desprotonada (como previsto pelos dados vibracionais) se coordena através dos grupos carboxilatos nos modos monodentado (também indicado na espectroscopia IV) e bidentado, enquanto que o ligante 1,10-fenantrolina se coordena pelos átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos, formando dois anéis quelatos de 5 membros, Figura 28a.

**Figura 28.** Representação da estrutura cristalina do composto **FIL10**.



**Legenda (a):** Representação Mercury apresentando o fragmento da estrutura cristalina do composto **FIL10** (os demais átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização); Códigos de simetria: (i):  $-1 + x, y, z$  e (ii):  $1 + x, y, z$ ; (iii):  $1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$ . **(b)** poliedros calculados no programa Topos 4.0 para os centros metálicos. Código de cores: cinza escuro (carbono); vermelho (oxigênio); azul claro (nitrogênio) e azul escuro (cobalto).

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

Na Tabela 9 são listados os valores de distâncias e ângulos de ligação ao redor dos dois centros metálicos de  $\text{Co}^{2+}$  (Co1 e Co2), verificando que ambos possuem geometria octaédrica distorcida, como pode ser observado na Figura 28b pelos poliedros calculados e desenhados no programa TOPOS.

**Tabela 9.** Distâncias e ângulos de ligação para o composto **FIL10**.

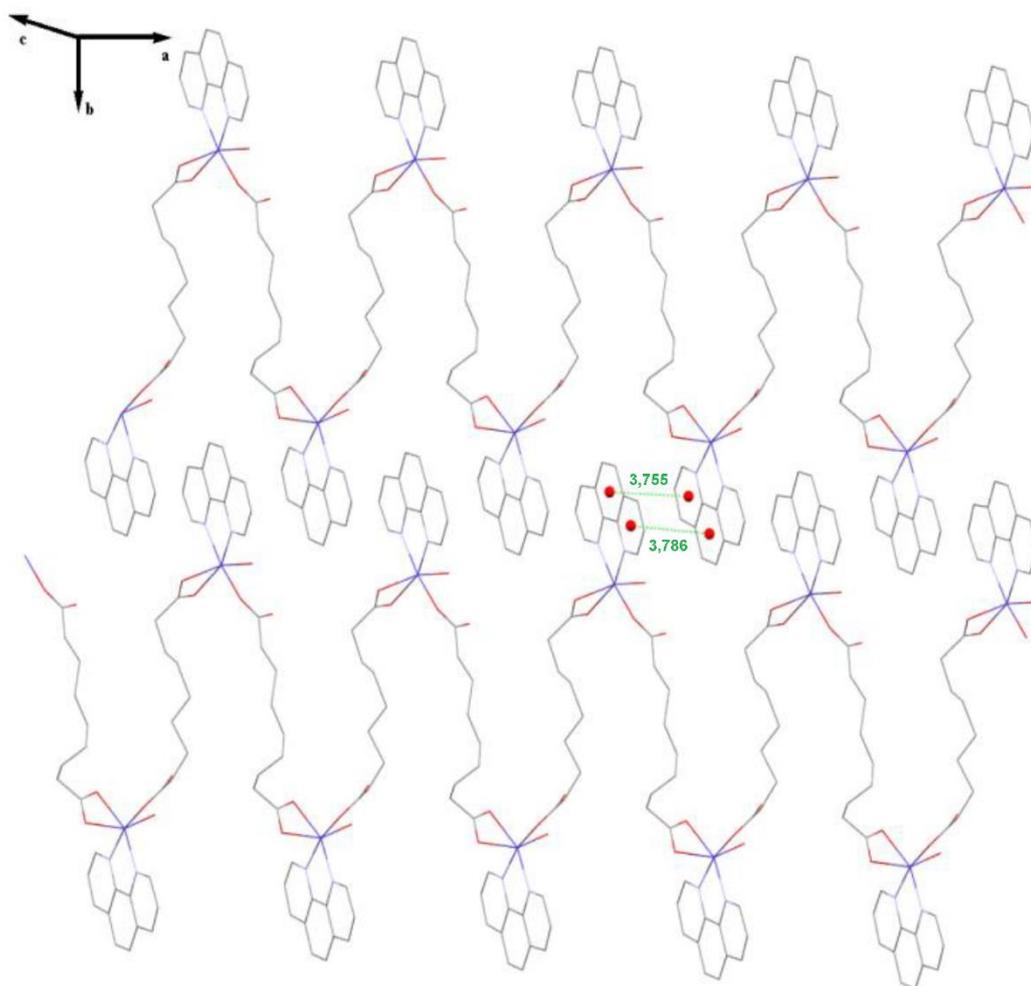
<b>Comprimentos de ligação / Å</b>			
Co1-N1	2,153(4)	Co2-O6	2,141(4)
Co1-N2	2,114(4)	Co2-O7	2,216(4)
Co1-O1	2,160(4)	Co2-O8	2,091(4)
Co1-O2	2,203(4)	Co2-O9	2,029(4)
Co1-O3	2,079(4)	Co2-N3	2,145(4)
Co1-O4	2,028(4)	Co2-N4	2,093(4)
<b>Ângulos de ligação / °</b>			
O1-Co1-O2	59,9 (2)	O6-Co2-O7	59,0(2)
O1-Co1-O3	94,0 (2)	O6-Co2-O8	95,8 (2)
O1-Co1-O4	98,6 (2)	O6-Co2-O9 <sup>ii</sup>	95,6 (2)
O1-Co1-N1	93,7 (2)	O6-Co2-N3	93,6 (2)
O1-Co1-N2	157,0 (2)	O6-Co2-N4	155,9 (2)
O2-Co1-O3	153,5 (2)	O7-Co2-O8	154,7 (2)
O2-Co1-O4	89,0 (2)	O7-Co2-O9 <sup>ii</sup>	89,5(2)
O2-Co1-N1	96,3(2)	O7-Co2-N3	95,3(2)
O2-Co1-N2	99,6(2)	O7-Co2-N4	99,0(2)
O3-Co1-O4	91,3(2)	O8-Co2-O9 <sup>ii</sup>	90,9(2)
O3-Co1-N1	88,8(2)	O8-Co2-N3	88,2(2)
O3-Co1-N2	106,9(2)	O8-Co2-N4	106,3(2)
O4-Co1-N1	167,7(2)	O9 <sup>ii</sup> -Co2-N3	170,8(2)
O4-Co1-N2	90,8(2)	O9 <sup>ii</sup> -Co2-N4	93,8(2)
N1-Co1-N2	77,5(2)	N3-Co2-N4	77,7(2)

**Legenda:** *Códigos de simetria:* (ii):  $I + x, y, z$ .

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

O composto possui natureza polimérica unidimensional (Figura 29), sendo que as ligações covantes se estendem pelo ácido azeláico (**azl**) (por meio das ligações Co-O), semelhante ao composto **FIL09** em que a fenantrolina também se comporta como ligante convergente. Existem fracas interações intermoleculares (intercadeias), do tipo empacotamento  $\pi$ - $\pi$  entre os elétrons deslocalizados nos anéis piridínicos do ligante nitrogenado **fen** (3,755 e 3,786 Å), que formam um arranjo supramolecular que se estende ao longo do plano *ab*.

**Figura 29.** Estrutura polimérica unidimensional (1D) para o composto **FIL10** junto com interações intercadeias  $\pi\cdots\pi$  baseadas nas distâncias centroide-centroide (3,755 e 3,786 Å).



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

É possível verificar a presença de duas moléculas de água, cada qual coordenada a um centro metálico, efetuando ligações de hidrogênio clássicas intramolecular ( $O3-H3B\cdots O5$ ) e intermoleculares ( $O3-H3A\cdots O6^{iii}$ ,  $O8-H8A\cdots O1^{iii}$  e  $O8-H8B\cdots O10^{iii}$ ) com os átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos do ligante **azl**. De modo semelhante ao que foi mostrado para o composto **FIL09**. Pelos valores de distância e ângulo existentes entre os átomos componentes das ligações de hidrogênio (Tabela 10), foi possível classificar as forças dessas interações como moderadas (STEINER; 2002).

**Tabela 10.** Distâncias e ângulos de ligação de hidrogênio para o composto **FIL10**.

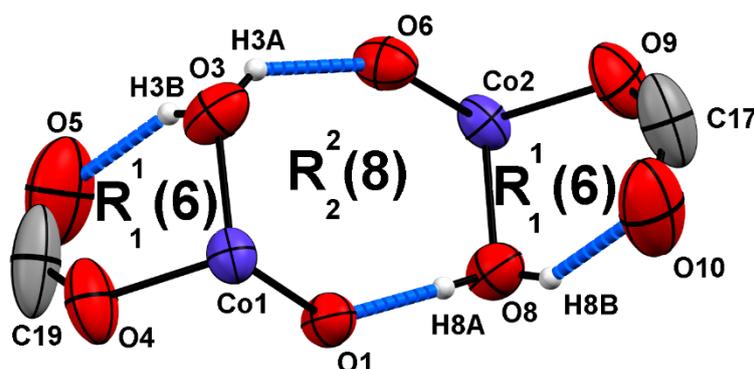
<b>D-H...A</b>	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$\angle(\text{DHA}) / ^\circ$
O3-H3A...O6 <sup>iii</sup>	1,92	2,706	141,14
O3-H3B...O5	1,89	2,656	143,80
O8-H8A...O1 <sup>iii</sup>	1,93	2,761	176,84
O8-H8B...O10 <sup>ii</sup>	1,89	2,628	144,47

*Observações:* **D** = doador **R** = receptor e **H** = átomo de hidrogênio compartilhado.

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

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

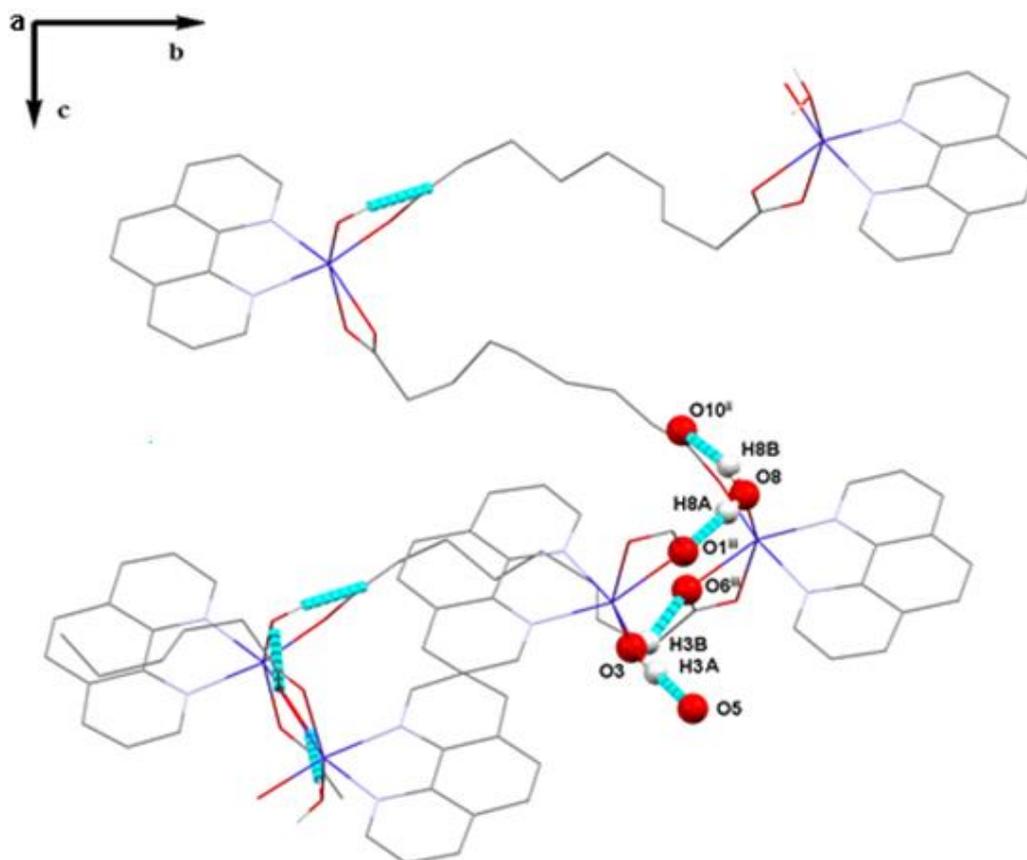
Semelhante ao composto **FIL09**, pode-se descrever as ligações de hidrogênio em três pequenos circuitos fechados (Figura 30), podendo ser representados nas formas topológicas:  $R_2^2(8) R_1^1(6)$ .

**Figura 30.** Representação dos circuitos formados pelas ligações de hidrogênio para o composto **FIL10**.

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

A estrutura do composto **FIL10** se empacota pelas ligações de hidrogênio ao longo do plano cristalográfico *bc* (Figura 31), por meio dos átomos de oxigênio de grupos carboxilatos do ligante **azl** com grupos OH de moléculas de água de coordenação (O8-H8A...O1<sup>iii</sup>), (O8-H8B...O10<sup>ii</sup>), (O3-H3B...O6<sup>iii</sup>) e (O3-H3A...O5). Desta forma, levando em consideração os diferentes tipos de interações intermoleculares, o composto apresenta um arranjo supramolecular tridimensional

**Figura 31.** Arranjo supramolecular por meio das interações do tipo ligação de hidrogênio ao longo do plano *bc* para o composto **FIL10**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

### 4.3 - FIL39

#### 4.3.1 - Análise Elementar CHN

A análise elementar para o composto **FIL39** foi calculada para a fórmula molecular  $C_{68}H_{58}Co_4N_8O_{19}$ , sugerindo a razão estequiométrica de 4:4:4:3 respectivamente para Co: **glu**: **fen**:  $H_2O$ . Os dados calculados estão de acordo com os experimentais dentro da faixa de erro aceitável de 5%, como pode ser visto na Tabela 11.

**Tabela 11.** Resultados da análise elementar e proposta de fórmula mínima para o composto **FIL39**.

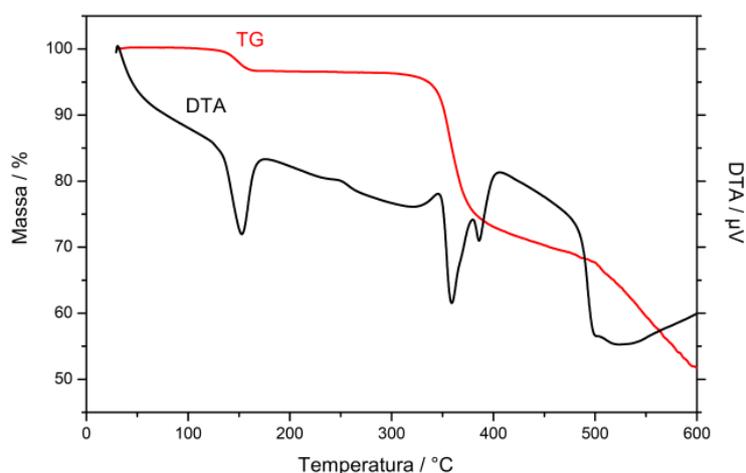
	% C	% H	% N
Experimental	53,59	4,16	7,53
Calculado (C <sub>68</sub> H <sub>58</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>19</sub> ) MM = 1526,11 gmol <sup>-1</sup>	53,35	4,08	7,34
Erro relativo	4,5	1,9	2,6

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

#### 4.3.2 - Análise Térmica

As curvas térmicas TG e DTA para o composto **FIL39** (Figura 32) revelam a primeira perda de massa do composto relativa a desidratação, para três moléculas de água, ocorrendo na faixa de temperatura compreendida entre 102 a 160 °C correspondendo a uma massa calculada de 3,5%, cujo valor experimental foi de 3,4%. Em seguida, nas regiões compreendidas entre 250 a 600 °C, ocorre a termodecomposição de quatro ligantes 1,10-fenantrolina (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>); referentes a uma perda de massa calculada de 46,8% e com valor experimental de 44,6%. A Curva DTA apresenta três eventos endotérmicos aproximadamente em 150, 360 e 390 °C respectivamente relativos a desidratação e a termodecomposição do ligante 1,10 fenantrolina. Até a temperatura em que foi realizado o experimento (600 °C), pelo perfil da curva TG, ainda havia material a ser fragmentado (valor residual experimental de 51%), sendo necessário a realização de um novo experimento a temperaturas mais elevadas para avaliar a termodecomposição do ligante ácido glutárico.

**Figura 32.** Curvas térmicas (TG e DTA) para o composto **FIL39**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

#### 4.3.3 - Análise Espectroscópica

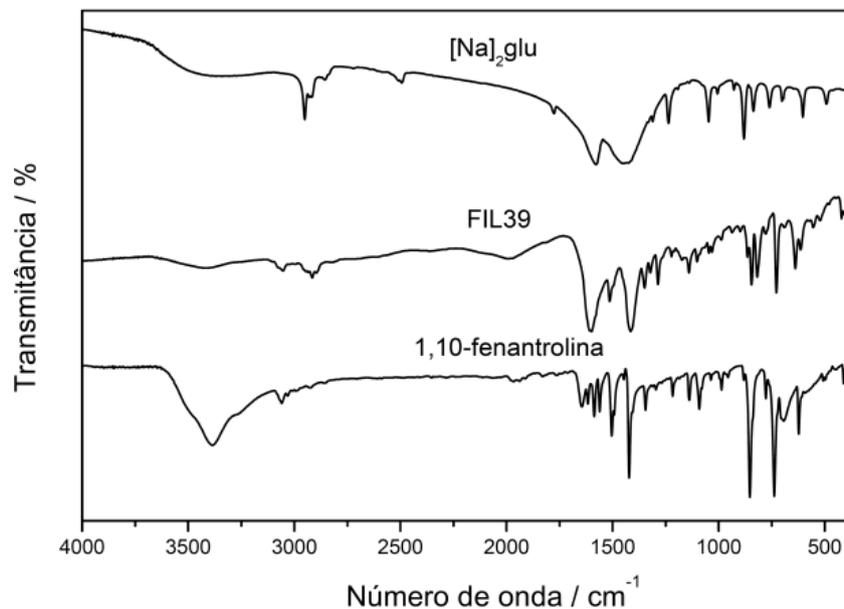
As caracterizações via espectroscopia vibracional (absorção na região do infravermelho IV e por espalhamento Raman) foram capazes de fornecer vestígios para inferir a coordenação de ambos os ligantes empregados na síntese do composto **FIL39**. Por meio da tentativa de atribuição das principais bandas presentes nos espectros (Figuras 33 e 34) foi possível propor uma atribuição dos principais modos vibracionais referentes aos ligantes empregados.

Desta forma, observa-se a presença da banda em  $1513\text{ cm}^{-1}$ , referente ao modo de estiramento das ligações CC e CN dos anéis piridínicos da 1,10-fenantrolina, bem como a banda característica da coordenação do ligante nitrogenado ao centro metálico, o estiramento Co-N, que foi observada no espectro Raman em  $430\text{ cm}^{-1}$ . Foi possível constatar a ausência da banda  $\nu\text{COOH}$  (presente próximo a  $1690\text{ cm}^{-1}$ ), inferindo a desprotonação dos grupos carboxílicos do ácido glutárico.

Observou-se ainda as deformações angulares do grupo  $\text{CH}_2$  alifático na região de  $878\text{ cm}^{-1}$ , e bandas de forte absorção em  $1605$  e  $1412\text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos estiramentos antissimétricos e simétricos dos grupos carboxilatos, respectivamente. Esses valores foram comparados aos valores do sal do ácido glutárico (glutarato de sódio) empregado, comprovando a desprotonação além do deslocamento das principais bandas, o que indica a coordenação do ligante alifático ao centro metálico de  $\text{Co}^{2+}$  pelos grupos carboxilatos (visualizado no espectro Raman a banda referente ao estiramento da ligação Co-O na região de  $516\text{ cm}^{-1}$ ). Adicionalmente, foi possível prever o modo de coordenação dos grupos carboxilatos (NAKAMOTO, 2008) comparando os valores de  $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$  do

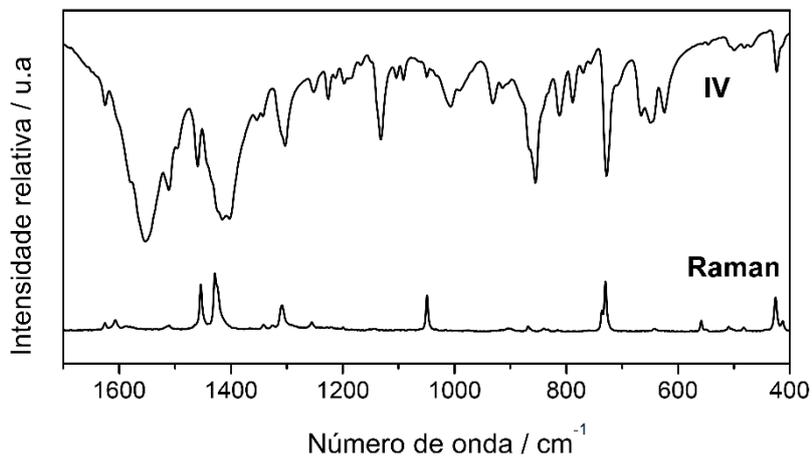
composto formado com o seu respectivo sal ( $\Delta\nu = 171 \text{ cm}^{-1}$ ). Desta forma, o valor de  $\Delta\nu$  do composto foi superior ao sal azetato de sódio ( $\Delta\nu = 193 \text{ cm}^{-1}$ ), indicando o modo de coordenação monodentado.

**Figura 33.** Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do composto **FIL39**,  $[\text{Na}]_2\text{glu}$  e 1,10-fenantrolina.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

**Figura 34.** Espectros vibracionais IV e Raman do **FIL39**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

**Tabela 12.** Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para o composto **FIL39** e seus respectivos ligantes em  $\text{cm}^{-1}$ .

Atribuições ( $\text{cm}^{-1}$ )	1,10-fen	[Na] <sub>2</sub> glu	FIL39
$\nu_{\text{as}} \text{COO}$	-----	1599	1605
$\nu_{\text{s}} \text{COO}$	-----	1428	1412
$\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$	-----	171	193
$\nu\text{C-C}$	-----	1008	1007
$\delta\text{CH}_2$	-----	890	878
$\nu(\text{CC} / \text{CN})$	1506, 1449	-----	1513
$\nu\text{CH}_{(\text{aromático})}$	735, 855	-----	731, 851
$\nu\text{Co-O}^*$	-----	-----	516
$\nu\text{Co-N}^*$	-----	-----	430

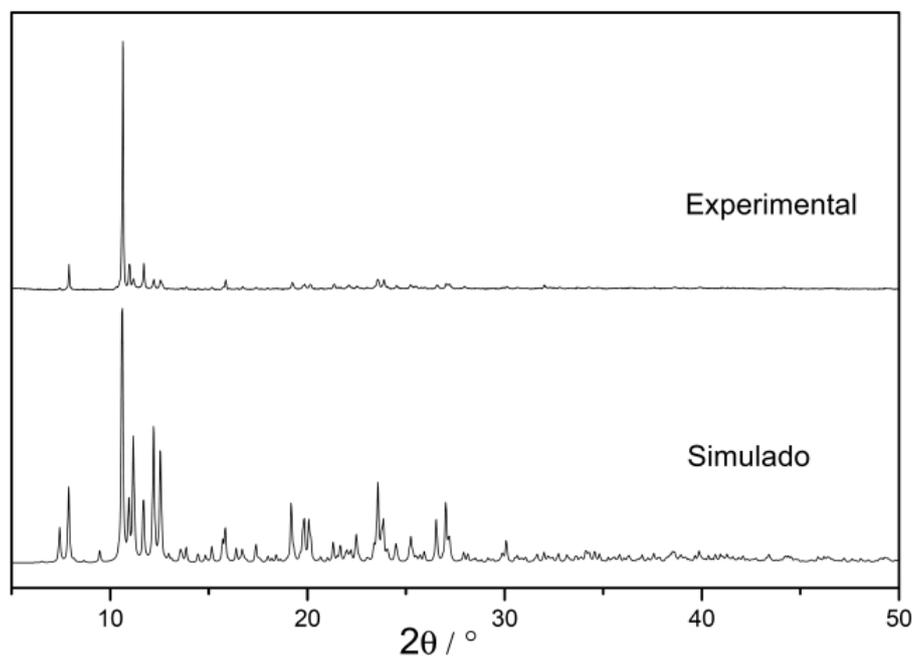
**Legenda:** \* bandas referentes aos espectros Raman.

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

#### 4.3.4 - Difração de raios X por policristais

Na Figura 35 podemos visualizar os difratogramas simulado (obtido pela difração de raios X por monocristal) e experimental (obtido pela difração de raios X por policristais), para o composto **FIL39**, sendo possível comparar ambos os difratogramas e observar que apresentam uma concordância dos respectivos picos de difração, o que indica o caráter de homogeneidade da amostra, ou seja, o cristal é representativo de toda a amostra.

**Figura 35.** Análise qualitativa dos difratogramas experimental e simulado para o composto **FIL39**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

#### 4.3.5 - Difração de raios X por monocristal

Os dados cristalográficos e parâmetros estatísticos do refinamento estão listados na Tabela 13. Os dados de cela unitária foram pela busca no banco de dados, foi verificado que o composto é inédito.

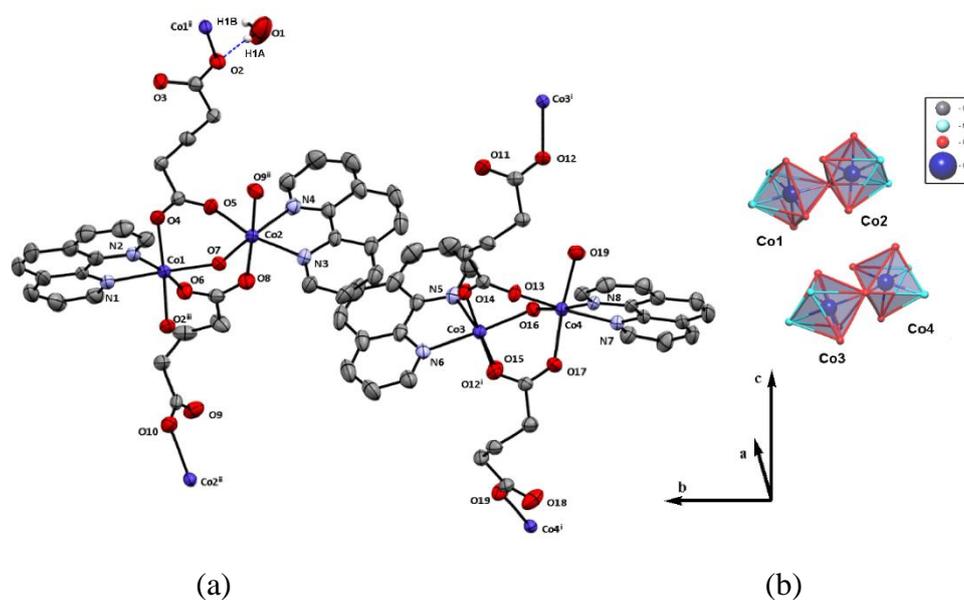
**Tabela 13.** Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos de refinamento para o composto **FIL39**.

Fórmula empírica	C <sub>68</sub> H <sub>58</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>19</sub>
Massa molar / g mol <sup>-1</sup>	1526,11
Comprimento de onda / Å	0,71073 Mo K $\alpha$
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c
a / Å	22,4744(6)
b / Å	16,9121(5)
c / Å	16,7443(5)
$\beta$ / °	95,729(3)
V / Å <sup>3</sup>	6332,5(3)
Z	4
Reflexões medidas / únicas	54123/55397
R <sub>int</sub>	0,0679
R[F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0,0542
wR(F <sup>2</sup> )	0,1407
(GOOF) sobre F <sup>2</sup>	1,062

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

De acordo com a Figura 36a, pode-se analisar o ambiente de coordenação do composto **FIL39**. Observa-se a coordenação de ambos os ligantes glutarato e fenantrolina a quatro íons de cobalto cristalograficamente independentes, sendo que todos apresentam geometria octaédrica distorcida, o que pode ser comprovado pelos ângulos e distâncias de ligação apresentados na Tabela 14 e visualizados pelos poliedros da Figura 36b. O ácido glutárico se apresenta na forma desprotonada, se coordenando ao centro metálico por meio dos grupos carboxilatos nos modos monodentado (previsto pelo espectro IV) e bidentado em ponte, enquanto que o ligante 1,10-fenantrolina se coordena pelos átomos de nitrogênio do anéis piridínicos, formando dois anéis quelatos de 5 membros. Nota-se também a presença de átomos de oxigênio em ponte, interligando os centros metálicos, Co1-O7-Co2 e Co3-O16-Co4.

**Figura 36.** Representação da estrutura cristalina do composto **FIL39**.



**Legenda (a)** Diagrama mercury do fragmento da estrutura cristalina do composto **FIL39** (os demais átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização); **Códigos de simetria:** (i)  $2-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; (ii)  $1-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (iii)  $1-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; (iv)  $2-x, -1/2+y, 1/2-z$  e (v)  $1-x, -y, 1-z$ . **(b)** poliedros calculados no programa Topos 4.0 para os centros metálicos. **Código de cores:** cinza escuro (carbono) vermelho (oxigênio); azul claro (nitrogênio); hidrogênio (branco) e azul escuro (cobalto).

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

**Tabela 14.** Distâncias e ângulos de ligação para o composto **FIL39**.

<b>Comprimentos de ligação / Å</b>			
Co1-O2 <sup>iii</sup>	2,113(3)	Co3-O12	2,131(3)
Co1-O4	2,046(3)	Co3-O14	2,095(3)
Co1-O6	2,102(3)	Co3-O15	2,076(3)
Co1-O7	2,111(3)	Co3-O16	2,095(3)
Co1-N1	2,127(3)	Co3-N5	2,189(3)
Co1-N2	2,200(3)	Co3-N6	2,145(3)
Co2-O5	2,039(3)	Co4-O13	2,044(3)
Co2-O7	2,132(3)	Co4-O16	2,105(3)
Co2-O8	2,054(3)	Co4-O17	2,035(3)
Co2-O9 <sup>ii</sup>	2,150(4)	Co4-O19	2,144(3)
Co2-N3	2,155(3)	Co4-N7	2,146(3)
Co2-N4	2,153(2)	Co4-N8	2,140(3)
<b>Ângulos de ligação / °</b>			
O2 <sup>iii</sup> -Co1-O4	175,2 (1)	O12 <sup>i</sup> -Co3-O14	175,7(1)
O2 <sup>iii</sup> -Co1-O6	88,2 (1)	O12 <sup>i</sup> -Co3-O15	87,9 (1)
O2 <sup>iii</sup> -Co1-O7	87,7 (1)	O12 <sup>i</sup> -Co3-O16	88,0 (1)
O2 <sup>iii</sup> -Co1-N1	88,3 (1)	O12 <sup>i</sup> -Co3-N5	89,8 (1)
O2 <sup>iii</sup> -Co1-N2	90,8 (1)	O12 <sup>i</sup> -Co3-N6	90,7 (1)
O4-Co1-O6	96,3 (1)	O14-Co3-O15	95,6 (1)
O4-Co1-O7	93,8 (1)	O14-Co3-O16	89,3 (1)
O4-Co1-N1	89,8 (1)	O14-Co3-N5	87,2 (1)
O4-Co1-N2	84,4 (1)	O14-Co3-N6	91,6 (1)
O6-Co1-O7	90,8 (1)	O15-Co3-O16	93,7 (1)
O6-Co1-N1	93,7 (1)	O15-Co3-N5	168,6 (1)
O6-Co1-N2	170,5 (1)	O15-Co3-N6	92,2 (1)
O7-Co1-N1	173,9 (1)	O16-Co3-N5	97,3 (1)
O7-Co1-N2	98,6 (1)	O16-Co3-N6	173,8 (1)
N1-Co1-N2	76,8 (1)	N5-Co3-N6	76,6 (1)
O5-Co2-O7	98,6 (1)	O13-Co4-O16	91,7 (1)
O5-Co2-O8	84,0 (1)	O13-Co4-O17	97,1 (1)
O5-Co2-O9 <sup>ii</sup>	86,8(1)	O13-Co4-O19	91,9 (1)
O5-Co2-N3	166,2 (1)	O13-Co4-N7	167,6 (1)
O5-Co2-N4	89,7 (1)	O13-Co4-N8	90,0 (1)
O7-Co2-O8	89,5 (1)	O16-Co4-O17	90,4 (1)
O7-Co2-O9 <sup>ii</sup>	86,3 (1)	O16-Co4-O19	87,3 (1)
O7-Co2-N3	94,5 (1)	O16-Co4-N7	100,4 (1)
O7-Co2-N4	168,7 (1)	O16-Co4-N8	173,2 (1)
O8-Co2-O9 <sup>ii</sup>	175,8 (1)	O17-Co4-O19	170,7 (1)
O8-Co2-N3	90,6 (1)	O17-Co4-N7	85,5 (1)
O8-Co2-N4	97,6 (1)	O17-Co4-N8	95,9 (1)
O9 <sup>ii</sup> -Co2-N3	89,7 (1)	O19-Co4-N7	86,1 (1)
O9 <sup>ii</sup> -Co2-N4	86,5 (1)	O19-Co4-N8	86,1 (1)
N3-Co2-N4	76,7 (1)	N7-Co4-N8	77,7 (1)

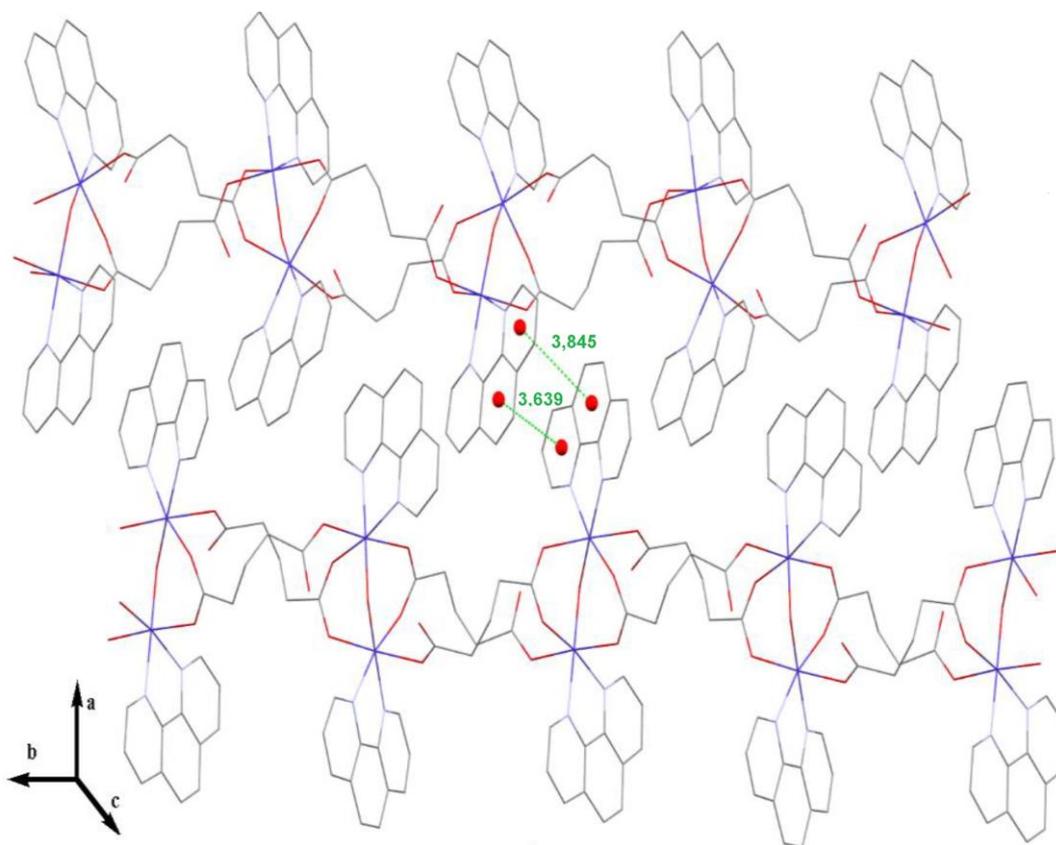
**Legenda:** *Códigos de simetria:* (i): 2-x, 1/2+y, 1/2-z; (ii): 1-x, -1/2+y, 1/2-z e

(iii): 1-x, 1/2+y, 1/2-z.

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

O composto **FIL39** possui natureza polimérica unidimensional, o que pode ser visualizado na Figura 37. As ligações covalentes se estendem pelo ligante **glu** (através das ligações Co-O), além disto, ocorre a formação de pequenos circuitos fechados formados entre duas moléculas de ácido glutárico e dois íons metálicos de cobalto. Semelhante aos compostos anteriores, o ligante 1,10-fenantrolina se comporta como ligante convergente e não contribui para o aumento da dimensionalidade da rede. Adicionalmente, existem fracas interações intermoleculares (intercadeias), do tipo empacotamento  $\pi$ - $\pi$  entre os elétrons deslocalizados dos anéis piridínicos do ligante nitrogenado **fen** (3,845 e 3,639 Å). Essas interações formam um arranjo supramolecular que se estende ao longo do plano *ac*.

**Figura 37.** Estrutura polimérica (rede polimérica unidimensional) para o composto **FIL39** junto com interações intercadeias  $\pi$ ... $\pi$  baseadas nas distâncias centroide-centroide (3,845 e 3,639 Å).



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

Pode-se observar a presença de uma molécula de água na rede, átomo O1 que age como doador de próton, formando ligações de hidrogênio clássicas com os átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos do ligante **glu**, formando uma interação do tipo intermolecular com força moderada (O1-H1A...O2) e intermolecular fraca (O1-

H1B $\cdots$ O3<sup>v</sup>), da mesma forma que os compostos anteriores, as forças de interações foram analisadas pelos valores de distância e ângulo dos átomos componentes (STEINER; 2002), listados na Tabela 15.

**Tabela 15.** Distâncias e ângulos de ligação de hidrogênio para o composto **FIL39**.

D-H $\cdots$ A	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$\angle(\text{DHA}) / ^\circ$
O1-H1A $\cdots$ O2	2,00	2,870	175,95
O1-H1B $\cdots$ O3 <sup>v</sup>	2,83	3,484	128,59

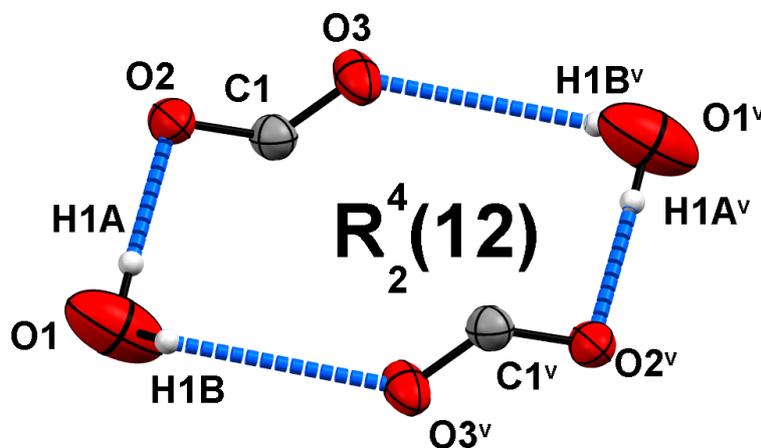
*Observações:* **D** = doador **R** = receptor e **H** = átomo de hidrogênio compartilhado.

*Código de simetria:* (v): 1-x,-y,1-z

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

A Figura 38 mostra o único tipo de circuito formado pelas ligações de hidrogênio no composto **FIL39**, possuindo o símbolo:  $R_2^4(12)$ , formando um anel de 12 membros, com dois átomos doadores de hidrogênio e quatro receptores.

**Figura 38.** Representação dos circuitos formados pelas ligações de hidrogênio para o composto **FIL39**.

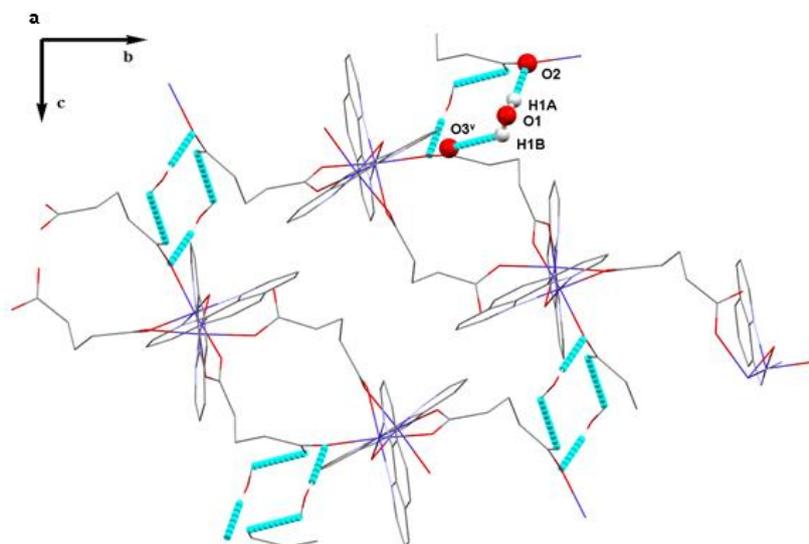


**Legenda:** *Código de simetria:* (v): 1-x,-y,1-z.

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

O empacotamento por ligações de hidrogênio forma um arranjo supramolecular bidimensional ao longo do plano *bc*, em conjunto com o empacotamento  $\pi$ - $\pi$  formando um arranjo supramolecular tridimensional, Figura 39.

**Figura 39.** Arranjo supramolecular através das interações do tipo ligação de hidrogênio efetuado pelas moléculas de água presentes na rede ao longo do plano *bc* para o composto **FIL39**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

## 4.4 - FIL77

### 4.4.1 - Análise Elementar

Foram calculadas as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para o composto **FIL77**, Tabela 16, para fórmula molecular  $C_{23}H_{26}Co_2N_2O_8$ . Os dados foram comparados aos valores experimentais que sugerem a proporção de 2 Co : 2 glu : 1 bpp, respectivamente.

**Tabela 16.** Resultados de análise elementar e proposta de fórmula mínima do composto **FIL77**.

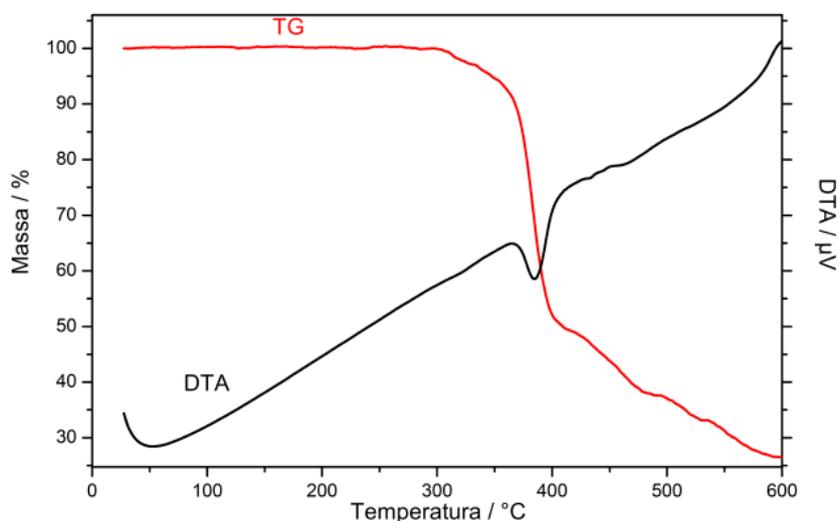
	%C	%H	%N
Experimental	47,99	4,93	4,62
Calculado ( $C_{23}H_{26}Co_2N_2O_8$ )	47,98	4,55	4,86
MM = 576,04 $g\text{mol}^{-1}$			
Erro relativo	0,02	8,35	4,94

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

#### 4.4.2 - Análise Térmica

A curvas TG e DTA para o composto **FIL77**, Figura 40, mostram que tal composto possui estabilidade térmica até a temperatura de 304 °C, havendo em seguida a primeira perda de massa com valor experimental de 50,6%, que ocorre entre 310 °C a 415 °C, evidenciado por um único evento endotérmico em aproximadamente 400°C (característico de termodecomposição) seguidos de eventos sucessivos de perdas de massa, com valores experimentais de 22,7% (que somados à primeira perda dão 73,3% de valor experimental), tais perdas foram atribuídas à termodecomposição de uma molécula do ligante **bpp** (calculado 34%) e fragmentação de duas molécula do ligante **glu** (35,2% calculado para quatro fragmentos  $C_5H_6O_3$ ) (que somados dão 69,2% de valor calculado). Finalmente, a massa residual com valor experimental de 26,6% foi atribuída ao óxido de cobalto onde o valor calculado para o CoO foi de 25,8%.

**Figura 40.** Curvas térmicas (TG e DTA) para o composto **FIL77**.



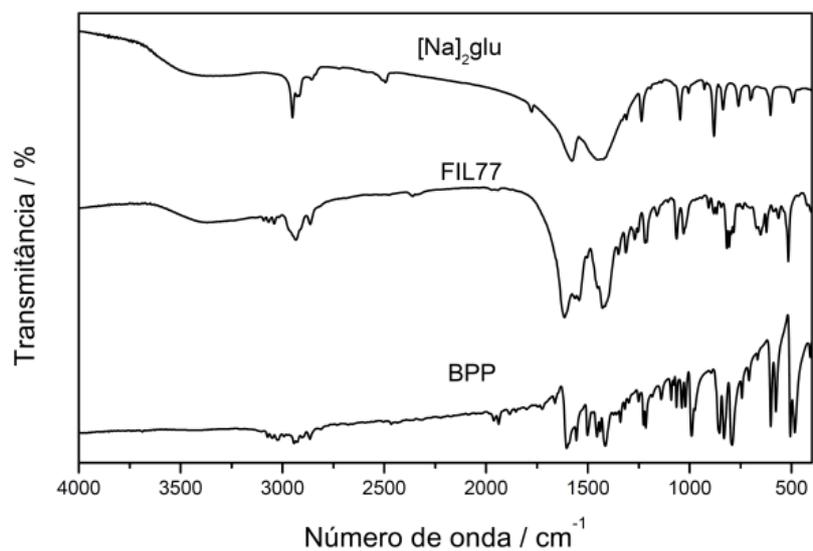
**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

#### 4.4.3 - Análise espectroscópica

Através dos espectros IV e Raman (Figuras 41 e 42) do composto **FIL77**, foi possível construir a Tabela 17, que traz a atribuição dos principais modos vibracionais encontrados. Observou-se bandas em 1618 e 1455  $cm^{-1}$  referentes aos modos de estiramentos das ligações CC e CN dos anéis piridínicos presentes no ligante **bpp**, bem como a banda característica da coordenação do ligante nitrogenado ao centro metálico, o estiramento Co-N, que foi observado no espectro Raman em 428  $cm^{-1}$ . Foi possível

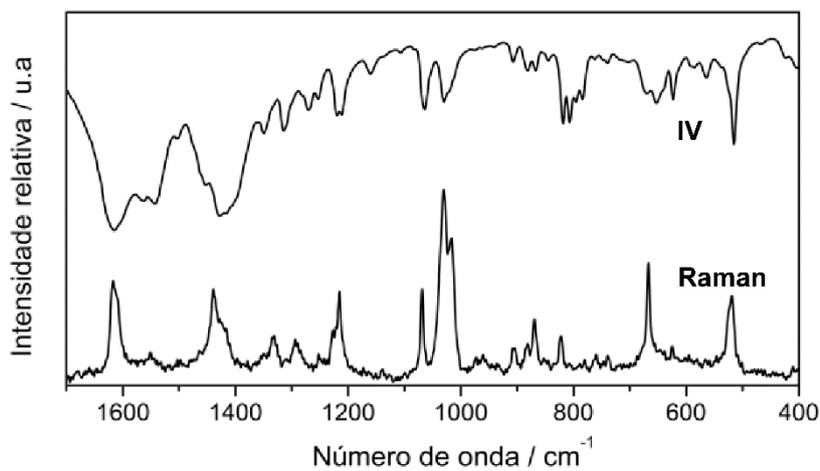
identificar bandas atribuídas aos modos vibracionais presentes em ambos os ligantes, como a deformação angular do grupo CH<sub>2</sub> alifático em regiões próximas a 880 cm<sup>-1</sup>, e do estiramento C-C alifático em 1027 e 1070 cm<sup>-1</sup>. A presença de duas bandas de absorção fortes foram observadas, uma em 1556 cm<sup>-1</sup> e a outra em 1424 cm<sup>-1</sup>, neste caso, atribuídas aos estiramentos antissimétrico e simétrico do grupo carboxilato, onde na Tabela 17 este valor foi comparado com o valor do sal do ácido glutárico, verificando o deslocamento de ambos os modos vibracionais para menores números de onda, comprovando a desprotonação, além da coordenação do ligante carboxilato ao centro metálico, sendo também observado no espectro Raman o modo Co-O em 520 cm<sup>-1</sup>. Desse modo, foi possível prever o modo de coordenação dos grupos carboxilatos ao centro metálico (NAKAMOTO, 2008) comparando os valores de  $\Delta\nu$  ( $\nu_{as} - \nu_s$ ) do composto formado com o seu respectivo sal ( $\Delta\nu = 171 \text{ cm}^{-1}$ ), sendo que o valor de  $\Delta\nu$  do composto **FIL77** foi inferior ( $\Delta\nu = 128 \text{ cm}^{-1}$ ) ao do respectivo sal, indicando o modo de coordenação bidentado quelato.

**Figura 41.** Espectros vibracionais IV do composto **FIL77**,  $[\text{Na}]_2\text{Glu}$  e **bpp**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

**Figura 42.** Espectros IV e Raman para o composto **FIL77**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

**Tabela 17.** Tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para o composto **FIL77** e seus respectivos ligantes, em  $\text{cm}^{-1}$ .

Atribuições ( $\text{cm}^{-1}$ )	BPP	[Na] <sub>2</sub> glu	FIL77
$\nu_{\text{as}} \text{COO}$	-----	1599	1556
$\nu_{\text{s}} \text{COO}$	-----	1428	1424
$\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$	-----	171	128
$\nu\text{C-C}$	1073	1008	1027, 1070
$\delta\text{CH}_2$	858	890	883
$\nu(\text{CC} + \text{CN})$	1605, 1555, 1415	-----	1618, 1455
$\nu\text{C-H}_{\text{(aromático)}}$	824	-----	816
$\nu\text{Co-O}^*$	-----	-----	520
$\nu\text{Co-N}^*$	-----	-----	428

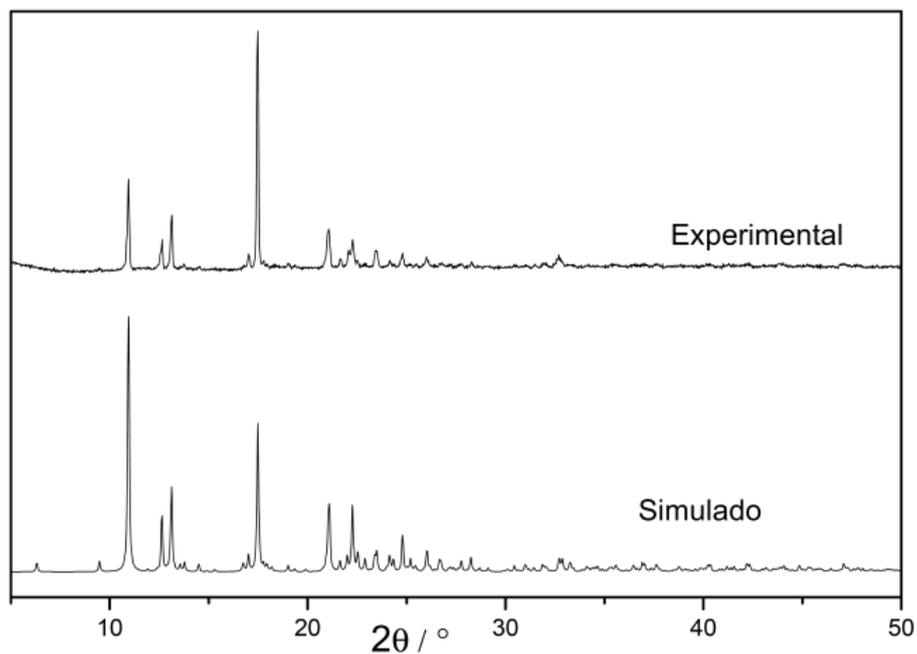
**Legenda:** \* bandas referentes aos espectros Raman.

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

#### 4.4.4 - Difração de raios X por policristais

Como pode ser visualizado na Figura 43, através da comparação dos difratogramas simulado (gerado pela difração de raios X por monocristal) e experimental (gerado pela difração de raios X por policristais), foi verificado que difratogramas experimental e simulado apresentam concordância nos picos de difração, o que indica que a parcela da amostra (um cristal) tem caráter representativo.

**Figura 43.** Análise qualitativa dos difratogramas experimental e simulado para o composto **FIL77**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

#### 4.4.5 - Difração de raios X por monocristal

A Tabela 18 apresenta os dados cristalográficos e parâmetros estatísticos de refinamento para o composto **FIL77**, as análises preliminares dos parâmetros de cela unitária revelam que tal composto é inédito.

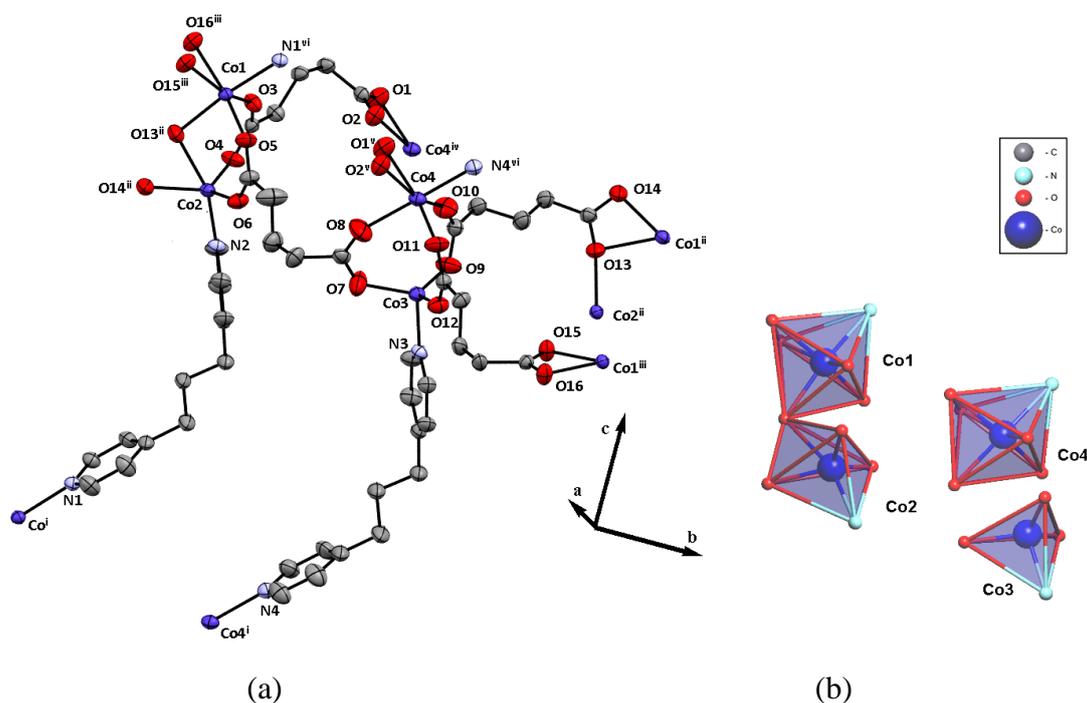
**Tabela 18.** Dados cristalográficos e parâmetros estatísticos de refinamento para o composto **FIL77**.

Fórmula empírica	$C_{46}H_{52}Co_4N_4O_{16}$
Massa molar / $g\ mol^{-1}$	1152,66
Comprimento de onda / $\text{Å}$	0,71073 Mo $K\alpha$
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a / $\text{Å}$	10,5378(2)
b / $\text{Å}$	27,9957(6)
c / $\text{Å}$	16,7851(3)
$\beta / ^\circ$	105,850(6)
V / $\text{Å}^3$	4763,6(3)
Z	4
Reflexões medidas / únicas	105837/107085
$R_{int}$	0,0431
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,0410
$wR(F^2)$	0,0939
(GOOF) sobre $F^2$	1,047

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

O ambiente de coordenação formado pelos quatro diferentes centros metálicos do composto **FIL77** pode ser visualizado na Figura 44.

**Figura 44.** Representação da estrutura cristalina do composto **FIL77**.



**Legenda (a):** Representação Mercury apresentando um fragmento da estrutura cristalina do composto **FIL77** (os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização); Códigos de simetria: (i):  $x, y, 1+z$ ; (ii):  $1-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (iii):  $2-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (iv):  $-1+x, y, z$ , (v):  $1+x, y, z$  e (vi):  $x, y, -1+z$ . **(b)** poliedros calculados no programa Topos 4.0 para os centros metálicos. Código de cores: cinza escuro (carbono); vermelho (oxigênio); azul claro (nitrogênio) e azul escuro (cobalto).

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

Observa-se a coordenação de ambos os ligantes carboxilato e nitrogenado a quatro átomos de cobalto cristalograficamente independentes, sendo que dois apresentam geometria octaédrica distorcida (Co1 e Co4), o Co3 geometria tetraédrica distorcida, baseado no cálculo do índice de trigonalidade, cujos valores de  $\tau_4 = 0,86$  e  $\tau_4' = 0,84$  (ROSIK; OKUNIEWSKI; CHOJNACKI, 2018). Para o íons Co2, como este apresentava-se pentacoordenado, foi avaliado o índice de trigonalidade utilizando a fórmula  $\tau = \frac{\beta - \alpha}{60}$  onde:  $\beta$  é o maior ângulo de ligação e  $\alpha$  o segundo maior ângulo (MICERA; GARRIBBA, 2011), utilizando os dados da Tabela 19 o maior ângulo foi  $161,26^\circ$  e o segundo maior foi  $120,88^\circ$ , resultando no valor de  $\tau = 0,72$ ; onde quanto mais próximo de 1, mais próximo de uma geometria bipirâmide trigonal perfeita. Diante disso, pode-se dizer que esse centro metálico se encontra em uma geometria bipirâmide trigonal distorcida. Os centros metálicos Co1 e Co2 estão separados por um átomo de oxigênio O13 em ponte proveniente do grupo carboxilato.

**Tabela 19.** Distâncias e ângulos de ligação para o composto **FIL77**.

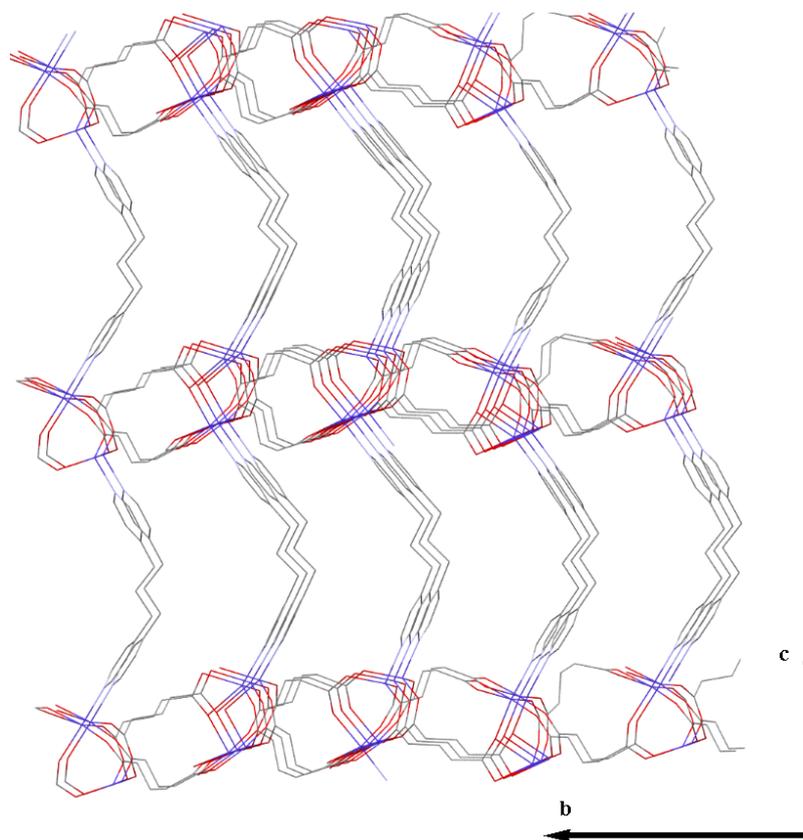
<b>Comprimentos de ligação / Å</b>			
Co1-O3	2,041(2)	Co3-O7	1,942(2)
Co1-O5	2,035(2)	Co3-O9	1,951(2)
Co1-O13 <sup>ii</sup>	2,148(2)	Co3-O12	1,951(2)
Co1-O15 <sup>iii</sup>	2,190(2)	Co3-N3	2,046(2)
Co1-O16 <sup>iii</sup>	2,106(2)	Co4-O1 <sup>v</sup>	2,107(2)
Co1-N1 <sup>vi</sup>	2,150(2)	Co4-O2 <sup>v</sup>	2,167(2)
Co2-O4	1,957(2)	Co4-O8	2,155(2)
Co2-O6	1,973(2)	Co4-O10	2,046(2)
Co2-O13 <sup>ii</sup>	2,286(2)	Co4-O11	2,021(2)
Co2-O14 <sup>ii</sup>	2,036(2)	Co4-N4 <sup>vi</sup>	2,178(2)
Co2-N2	2,052(2)		
<b>Ângulos de ligação / °</b>			
O3-Co1-O5	106,22 (1)	O7-Co3-O9	113,4 (7)
O3-Co1-O13 <sup>ii</sup>	90,06 (7)	O7-Co3-O12	115,40 (1)
O3-Co1-O15 <sup>iii</sup>	155,54 (7)	O7-Co3-N3	115,40 (1)
O3-Co1-O16 <sup>iii</sup>	94,78 (7)	O9-Co3-O12	122,86 (9)
O3-Co1-N1 <sup>vi</sup>	86,76(7)	O9-Co3-N3	99,62 (7)
O5-Co1- O13 <sup>ii</sup>	87,68 (7)	O12-Co3-N3	98,71 (8)
O5-Co1- O15 <sup>iii</sup>	98,24(7)	O1 <sup>v</sup> -Co4-O2 <sup>v</sup>	61,08 (8)
O5-Co1- O16 <sup>iii</sup>	159,00 (7)	O1 <sup>v</sup> -Co4-O8	83,05 (8)
O5 -Co1- N1 <sup>vi</sup>	88,08(7)	O1 <sup>v</sup> -Co4-O10	93,64 (8)
O13 <sup>ii</sup> -Co1- O15 <sup>iii</sup>	90,90 (7)	O1 <sup>v</sup> -Co4-O11	159,38 (8)
O13 <sup>ii</sup> -Co1- O16 <sup>iii</sup>	91,94 (7)	O1 <sup>v</sup> -Co4-N4	98,19 (8)
O13 <sup>ii</sup> -Co1- N1 <sup>vi</sup>	173,79 (7)	O2 <sup>v</sup> -Co4-O8	83,24 (8)
O15 <sup>iii</sup> -Co1- O16 <sup>iii</sup>	60,76(7)	O2 <sup>v</sup> -Co4-O10	154,32 (8)
O15 <sup>iii</sup> -Co1- N1 <sup>vi</sup>	94,20 (7)	O2 <sup>v</sup> -Co4-O11	98,67 (8)
O16 <sup>iii</sup> -Co1- N1 <sup>vi</sup>	93,64 (8)	O2 <sup>v</sup> -Co4-N4	92,02 (8)
O4-Co2-O6	120,88 (7)	O8-Co4-O10	99,00 (8)
O4-Co2-O13 <sup>ii</sup>	92,74 (7)	O8-Co4-O11	91,09 (8)
O4-Co2-O14 <sup>ii</sup>	114,56(7)	O8-Co4-N4	173,80 (8)
O4-Co2-N2	94,11 (7)	O10-Co4-O11	106,83 (8)
O6-Co2-O13 <sup>ii</sup>	93,02 (7)	O10-Co4-N4	87,00 (8)
O6-Co2-O14 <sup>ii</sup>	118,75 (7)	O11-Co4-N4	85,65 (8)
O6-Co2-N2	96,36 (7)		
O13 <sup>ii</sup> -Co2-O14 <sup>ii</sup>	59,59 (7)		
O13 <sup>ii</sup> -Co2-N2	161,26 (7)		
O14 <sup>ii</sup> -Co2-N2	101,74 (7)		

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

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

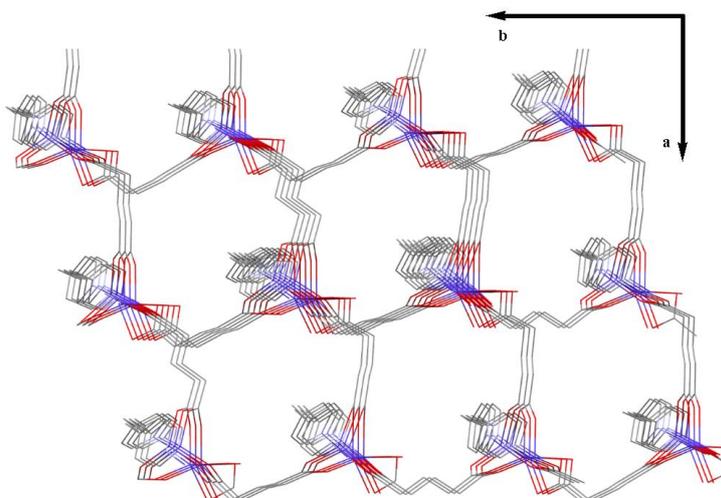
O ácido glutárico se apresenta na forma desprotonada e se coordena através dos grupos carboxilatos nos modos bidentado (previsto pelo espectro IV) e em ponte. O ligante **bpp** se coordena por meio dos átomos de nitrogênio presentes nas extremidades dos anéis piridínicos, mostrando-se um ótimo ligante divergente estendendo a cadeia, contribuindo também para o aumento da dimensionalidade do sistema. O composto **FIL77** apresenta natureza polimérica tridimensional, em que visto ao longo do plano *bc* (Figura 45) observa-se em perspectiva a extensão da rede através do ligante **bpp**, além de verificar-se a profundidade que se trata de um poro, possuindo então um formato de face moldada pelo **bpp**. O mesmo ocorre quando se observa ao longo do plano *ab* (Figura 46), o ácido glutárico também estende a rede ao longo deste plano, formando uma face porosa diferente, arquitetada pelo glutarato.

**Figura 45.** Rede polimérica tridimensional **FIL77** visualizada através do plano *bc*.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

**Figura 46.** Rede polimérica tridimensional **FIL77** visualizada através do plano *ab*.

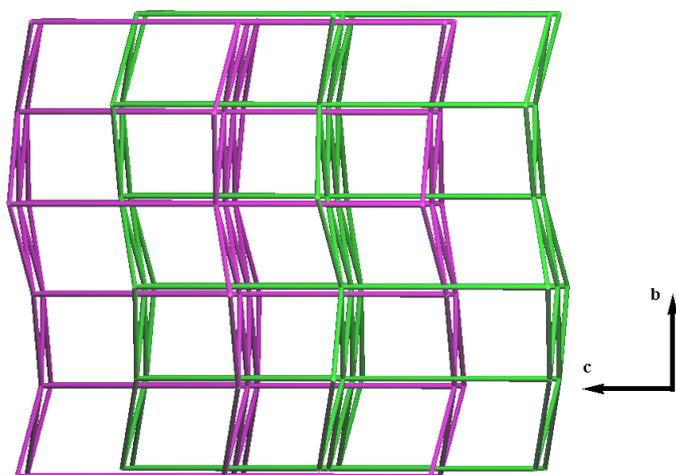


**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

#### 4.4.6 - Análise topológica

Por apresentar uma estrutura com grupos polinucleares, o composto **FIL77** apresenta um alto grau de complexidade. Desta forma, utilizou-se o programa TOPOS 4.0 onde foi realizada a simplificação desta estrutura. Após isso, verificou-se que se trata de uma rede tridimensional interpenetrada (o que pode ser observado através da Figura 47, duas redes diferentes uma de cor rosa e outra verde, uma deslocada em relação a outra), uninodal, com símbolo de ponto  $4^{12}.6^3$  (para o mesmo nó, existem 12 ângulos com ciclos mais curtos que possuem 4 arestas e 3 ângulos com ciclos mais curtos que possuem 6 arestas) do tipo cúbica (**pcu**).

**Figura 47.** Simplificação topológica, mostrando a interpenetração das duas redes 3D do tipo **pcu** para o composto **FIL77**. Uma rede está destacada em rosa e a outra em verde.

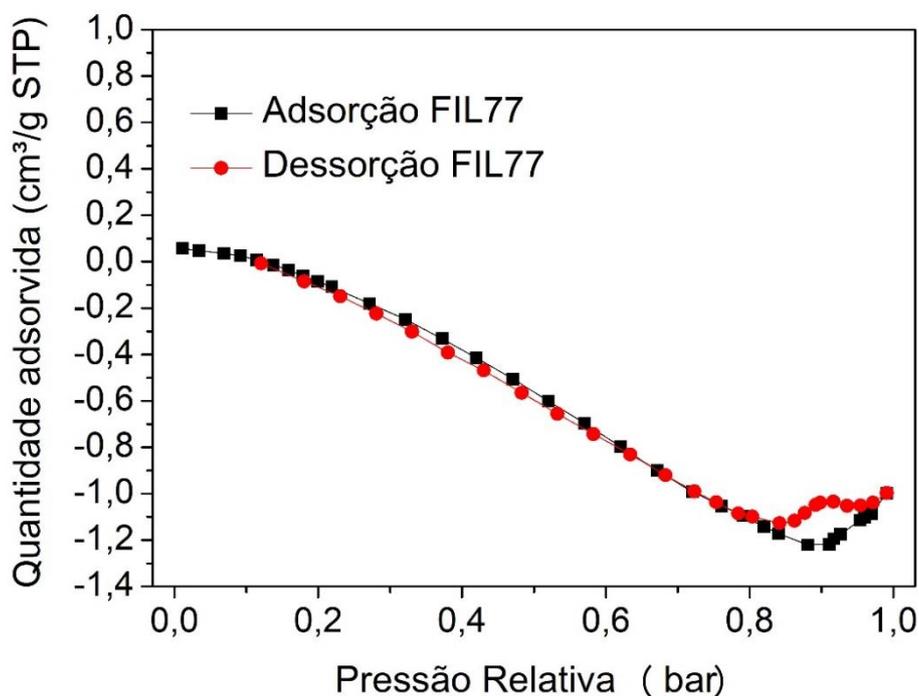


**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019

#### 4.4.7 - Medida de adsorção

Como o composto **FIL77** se mostrou uma rede com certa porosidade, foram realizados testes de adsorção para confirmação do quanto essa rede é capaz de adsorver moléculas de gases, por exemplo. Na Figura 48 está apresentada a isoterma de adsorção de N<sub>2</sub>, a -196 °C. A área específica foi obtida a partir dos cinco primeiros pontos, utilizando a equação de BET, que resultou no valor de 0,0284 m<sup>2</sup>/g. Os baixos valores de área específica e volume de gás adsorvido, mostram que o material não possui porosidade acessível por esta técnica.

**Figura 48.** Isotherma de N<sub>2</sub> obtida a -196 °C para o material **FIL77**.



**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

Os valores baixos de adsorção podem ser explicados pelo impedimento estérico, pois se trata de uma rede interpenetrada, apresentando redução na área superficial e com porosidade inacessível.

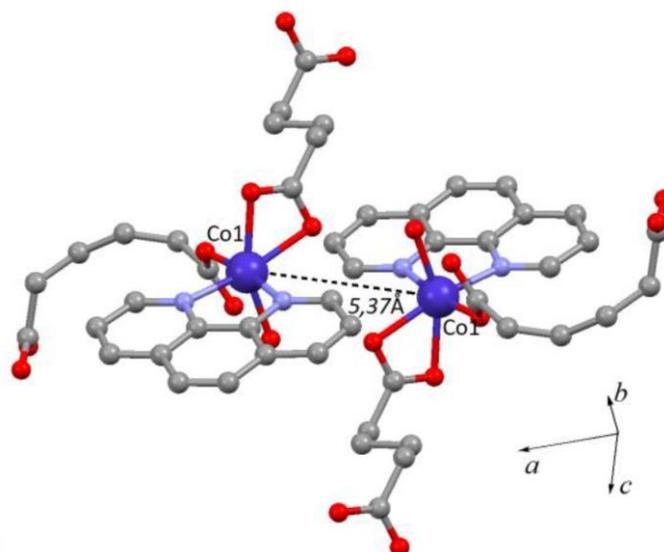
## 4.5 - Medidas de Suscetibilidade Magnética e Ressonância Paramagnética Eletrônica

Foram realizadas medidas de suscetibilidade magnética para todos os quatro compostos obtidos e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) para o composto **FIL77**. Os dados magnéticos estão dispostos na forma de gráficos do produto da suscetibilidade magnética molar e da temperatura em Kelvin ( $\chi_M T$ ) e sua recíproca ( $\chi_M^{-1}$ ) em função da temperatura. De uma forma geral, para todos os compostos (com exceção de **FIL77**) observa-se que o valor de  $\chi_M T$  na faixa de temperatura de 300 K a 100 K permanece praticamente constante indicando um comportamento paramagnético nesta região. Com o resfriamento, verifica-se uma diminuição do valor de  $\chi_M T$  que pode estar relacionada tanto com a presença de interações antiferromagnéticas entre os íons  $\text{Co}^{2+}$  quanto ao efeito *Zero Field Splitting* (ZFS) do íon  $\text{Co}^{2+}$ .

### 4.5.1 - **FIL09**

Embora o composto **FIL09** seja um polímero de coordenação 1D, as distâncias entre os íons  $\text{Co}^{2+}$  são relativamente grandes, sendo a mais curta 5,37 Å (Figura 49). Além disso, não há nenhuma ligação covalente conectando dois íons  $\text{Co}^{2+}$ . Logo, a interpretação dos dados magnéticos deste composto foi realizada considerando um único íon  $\text{Co}^{2+}$  ( $S=3/2$ ). Na Figura 49 observa-se que o valor de  $\chi_M T$  a 300 K ( $2,83 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) é bem maior do que valor calculado considerando apenas a contribuição de spin para um íon com  $S = 3/2$  e  $g = 2$  ( $\chi_M T = 1,87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ), indicando que existe uma importante contribuição spin-órbita, que é característica deste íon. O valor de  $\chi_M T$  decresce continuamente com a diminuição da temperatura. O gráfico de  $\chi_M^{-1}$  (inserido da Figura 49) segue a lei Curie-Weiss com  $C = 2,90 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  e  $\theta = - 8,31 \text{ K}$ . O valor negativo da constante de Weiss ( $\theta$ ) indica a existência de interações antiferromagnéticas entre os íons  $\text{Co}^{2+}$ .

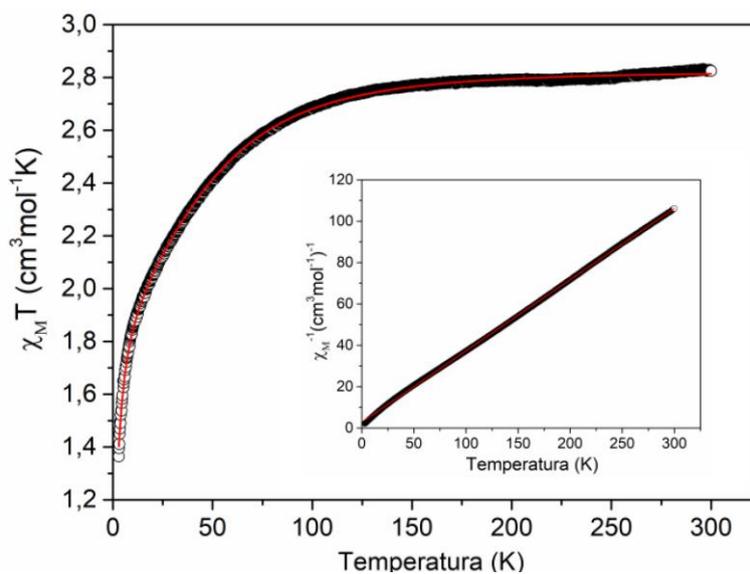
**Figura 49.** Fragmento da estrutura cristalina do composto **FIL09** evidenciando a menor distância  $\text{Co}\cdots\text{Co}$ .



**Legenda:** Código de simetria:  $(i)=1-x, y, 1-z$ ; Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

**Figura 50.** Dependência térmica do produto  $\chi_M T$ ;  $\chi_M^{-1}$  (inserido) em função de T para o composto **FIL09**.



**Legenda:** os pontos abertos representam os dados experimentais, enquanto que a linha sólida vermelha representa o melhor ajuste de acordo com as equações 1 e 2; A linha sólida vermelha representa o ajuste considerando a lei de Curie-Weiss.

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

Com o objetivo de se ajustar uma curva teórica aos dados experimentais utilizou-se uma equação na qual os níveis de energia foram obtidos a partir de uma matriz de diagonalização do Hamiltoniano de spin:

$$H = \mu_B g_u B_u S_u + D S_z^2 - zJ \langle S_z \rangle S_z \quad (1)$$

Onde o primeiro termo representa a interação Zeeman, o segundo refere-se ao efeito *zero-field splitting* e, por fim, o terceiro termo regula a interação intermolecular média.  $u$  indica a direção do campo magnético aplicado,  $g$  o fator de Landé (REIS, 2013),  $S$  operador de spin,  $D$  parâmetro axial ZFS (REIS, 2013),  $z$  o número de primeiros vizinhos em torno do centro metálico,  $J$  a interação de troca e  $\langle \dots \rangle$  a média térmica do operador  $S_z$ . Para obtermos a susceptibilidade total  $\chi$ , precisa-se fazer  $u=z$  e  $u=y$  e ajustar a equação (2) aos dados experimentais

$$\chi = \frac{1}{3} (\chi_z + 2\chi_y) \quad (2)$$

Realiza-se este procedimento, numericamente usando o software DAVE (AZUAH *et al.*, 2009), tendo como parâmetros livres o fator de Landé  $g_x = g_y$  e  $g_z$  (anisotrópico), o parâmetro axial  $D$  e o parâmetro de interação magnética intermolecular  $zJ$ . Estes valores estão na Tabela 20; e, em bom acordo com outros valores encontrados na literatura (LOPES *et al.*, 2013).

**Tabela 20.** Parâmetros magnéticos obtidos para o composto **FIL09**.

	Co1 (octaédrico)
$g_x=g_y$	2,33 (1)
$G_z$	2,64 (1)
$D$ (K)	-94,8 (8)
$zJ$ (K)	-0,33 (4)
$J$ (K)	-
$\chi_0$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	3,6 (1) x 10 <sup>-5</sup>
Distância Co...Co (Å)	5,37(7)
Ângulo Co-O-Co (°)	-
$C$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	2,90 (1)
$\Theta$ (K)	-8,31 (2)

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

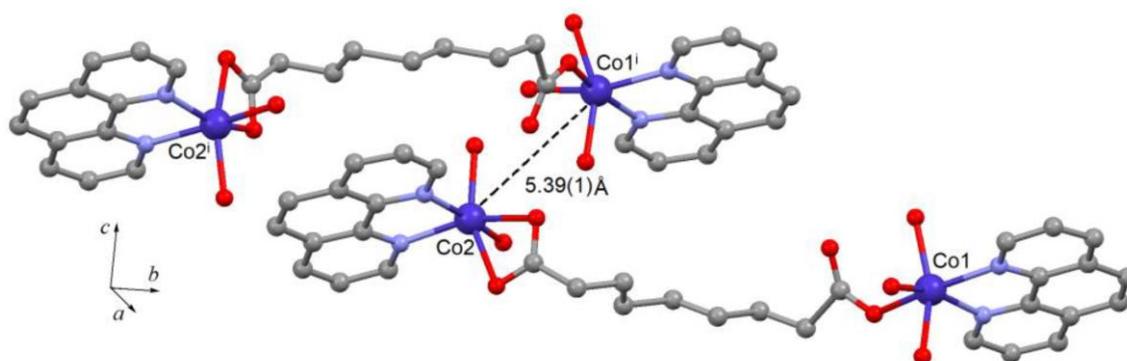
As propriedades magnéticas deste composto puderam ser interpretadas considerando-se um único íon Co<sup>2+</sup> com moderada anisotropia magnetocristalina e, ainda,

uma interação antiferromagnética fraca com os demais íons da mesma espécie na rede cristalina, conforme indicado pelo sinal e magnitude dos parâmetros  $\theta$  e  $zJ$ .

#### 4.5.2 - FIL10

No polímero de coordenação 1D **FIL10** existe um ânion carboxilato conectando os íons Co1 e Co2, porém, a distância entre estes íons através desta ponte é de 12 Å, o que faz com que a “transmissão” das interações magnéticas através dela seja enfraquecida. Com isso, a interpretação dos dados magnéticos deste composto foi realizada considerando um único íon  $\text{Co}^{2+}$  ( $S=3/2$ ). Vale a pena ressaltar que dentre as distâncias intermoleculares mais curtas, pode-se destacar a distância Co1...Co2 de 5,39 Å mostrada na Figura 51.

**Figura 51.** Fragmento da estrutura cristalina do composto **FIL10** evidenciando a menor distância Co...Co.



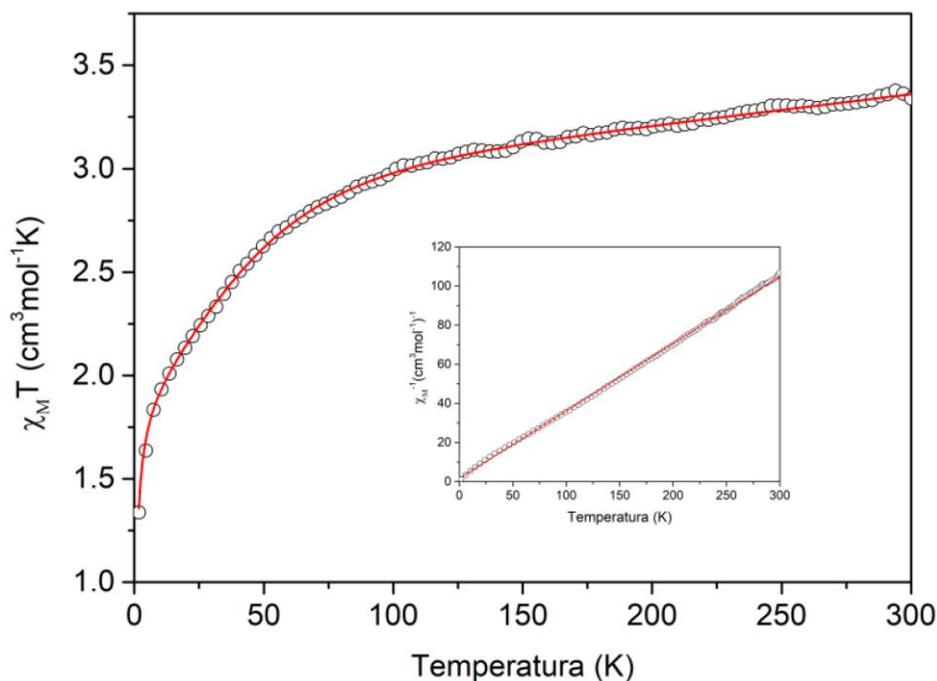
**Legenda:** Código de simetria:  $(i) = -1+x,y,z$ .

Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

Na figura 52 observa-se que o valor de  $\chi_{\text{M}}T$  a 300 K ( $3,36 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \text{ K}$ ) é maior do que valor calculado considerando apenas a contribuição de spin para um íon isolado com  $S = 3/2$  e  $g = 2$  ( $\chi_{\text{M}}T = 1,83 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \text{ K}$ ), indicando que existe uma importante contribuição spin-órbita. O valor de  $\chi_{\text{M}}T$  decresce continuamente com a diminuição da temperatura. O gráfico de  $\chi_{\text{M}}^{-1}$  (inserido) segue a lei Curie- Weiss com  $C = 2,90 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  e  $\theta = -5,01 \text{ K}$ . O valor negativo da constante de Weiss ( $\theta$ ) indica a existência de interações antiferromagnéticas entre os íons  $\text{Co}^{2+}$ .

**Figura 52.** Dependência térmica do produto  $\chi_M T$ ;  $\chi_M^{-1}$  (inserido) em função de T, para o composto **FIL10**.



**Legenda:** os pontos abertos representam os dados experimentais, enquanto que a linha sólida vermelha representa o melhor ajuste de acordo com as equações 1 e 2; A linha sólida vermelha representa o ajuste considerando a lei de Curie-Weiss.

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

Para a descrição do comportamento magnético do composto **FIL10** foi utilizado o mesmo hamiltoniano de spin descrito na equação 1. Os dados com os quais se obteve o melhor ajuste estão na tabela 21.

**Tabela 21.** Parâmetros magnéticos obtidos para o composto **FIL10**.

	Co1 (octaédrico)
$g_x=g_y$	2,70 (6)
$g_z$	1,63 (6)
D (K)	65,7 (9)
$zJ$ (K)	-0,42 (2)
J (K)	-
$\chi_0$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	$1,77 (1) \times 10^{-3}$
Distância Co...Co (Å)	5,39(1)
Ângulo Co-O-Co (°)	-
C ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	2,90 (1)
$\Theta$ (K)	-5,01 (4)

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

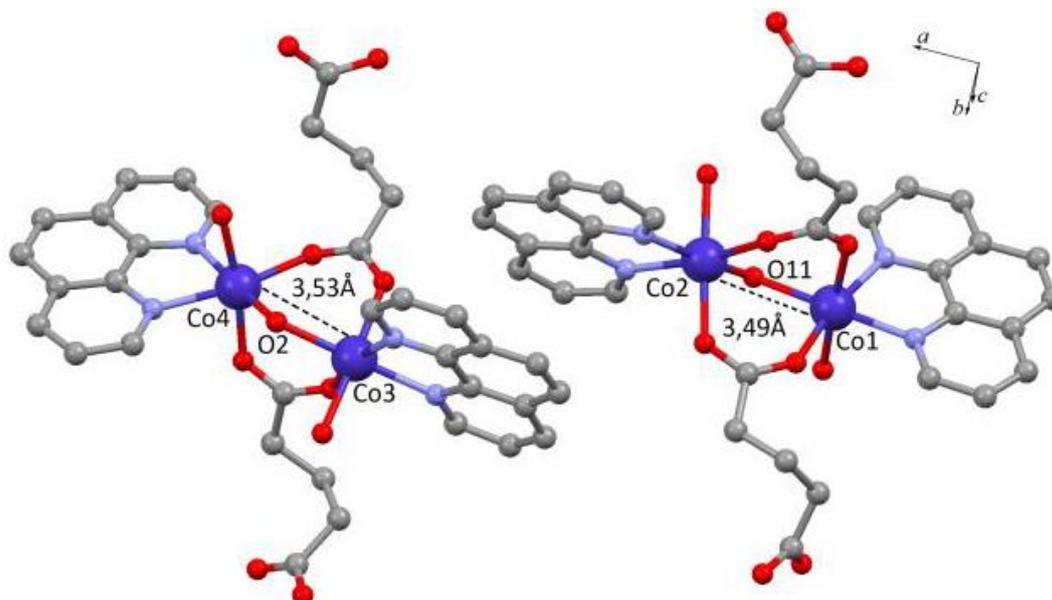
O valor negativo de  $zJ$  e  $\theta$  indicam a presença de interações antiferromagnéticas intermoleculares na rede cristalina deste composto. As propriedades magnéticas do

polímero **FIL10** puderam ser racionalizadas em termos de um íon  $\text{Co}^{2+}$  com fracas interações intermoleculares antiferromagnéticas.

#### 4.5.3 - **FIL39**

Na estrutura cristalina do composto **FIL39** observa-se a presença de quatro íons  $\text{Co}^{2+}$  cristalograficamente independentes: Co1, Co2, Co3 e Co4. Estes íons metálicos estão agrupados em duas unidades dinucleares com ângulos e distâncias de ligação bastante semelhantes (Figura 53). As distâncias  $\text{Co}\cdots\text{Co}$  intra-dímero são 3,49 Å e 3,53 Å para  $\text{Co1}\cdots\text{Co2}$  e  $\text{Co3}\cdots\text{Co4}$ , respectivamente; enquanto os ângulos formados pelos íons  $\text{Co}^{2+}$  e os átomos de oxigênio do ligante aqua são:  $\text{Co1-O11-Co2}$  ( $110,0^\circ$ ) e  $\text{Co3-O2-Co4}$  ( $114,1^\circ$ ). Podemos observar que os íons metálicos em cada unidade dinuclear estão conectados por pontes triplas formadas pelos átomos de oxigênio dos ligantes aqua (O2 e O11) e pelos grupos carboxilato em ponte *syn-syn*- $\mu_2-\eta^1:\eta^1$ . Como as duas unidades dinucleares são muito semelhantes, o composto **FIL39** pode ser descrito magneticamente como um dímero.

**Figura 53.** Fragmento da estrutura cristalina do composto **FIL39** destacando as duas unidades dinucleares com distâncias  $\text{Co}\cdots\text{Co}$  muito próximas.

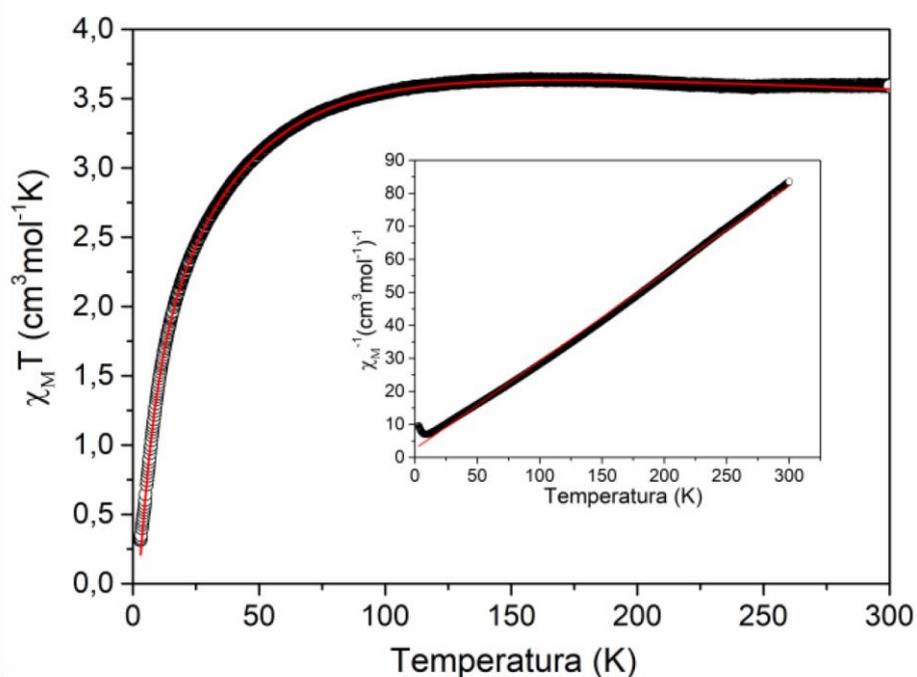


**Legenda:** Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

Na Figura 54 está o gráfico de  $\chi_M T$  vs T para o composto **FIL39**, o valor de  $\chi_M T$  a 300 K ( $3,62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) é próximo ao valor calculado considerando apenas a contribuição de spin para dois íons  $\text{Co}^{2+}$  isolados com  $S = 3/2$  e  $g = 2$  ( $\chi_M T = 3,74 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). O valor de  $\chi_M T$  decresce continuamente com a diminuição da temperatura. Pode-se perceber que o gráfico de  $\chi_M^{-1}$  (inserto da Figura 51) segue a lei Curie-Weiss com  $C = 3,77 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  e  $\theta = -9,70 \text{ K}$ . O valor negativo da constante de Weiss ( $\theta$ ) indica a existência de interações antiferromagnéticas entre os íons  $\text{Co}^{2+}$ .

**Figura 54.** Dependência térmica do produto  $\chi_M T$ ;  $\chi_M^{-1}$  em função de T, para o composto **FIL39**.



**Legenda:** os pontos abertos representam os dados experimentais, enquanto que a linha sólida vermelha representa o melhor ajuste de acordo com a equação 3; A linha sólida vermelha representa o ajuste considerando a lei de Curie-Weiss.

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

Foi utilizado o Hamiltoniano de spin abaixo para se descrever o comportamento magnético do composto **FIL39**:

$$H = -J' \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \sum_{i=1,2} \{D S_{zi}^2 + \mu_B g_u B_u S_u\} - zJ \langle S_{zT} \rangle S_{zT} \quad (3)$$

Onde o primeiro termo representa uma interação tipo Heisenberg ( $J'$  representa a interação de troca intradímero), o segundo termo um desdobramento tipo *zero-field splitting* para cada sítio de  $\text{Co}^{2+}$ , o terceiro termo representa o termo *Zeeman* e, por fim, o quarto e último termo correspondem a uma interação intermolecular média. Ainda,  $S_{zT} = S_{z1} + S_{z2}$ . Esta Hamiltoniana foi numericamente resolvida para se obter a susceptibilidade, como na equação (2) que, por sua vez, foi ajustada aos dados experimentais. Os dados com os quais se obteve o melhor ajuste estão na Tabela 22. O valor positivo de  $J'$  indica a presença de uma fraca interação ferromagnética Co-Co intradímero. Já o valor negativo de  $zJ$  e  $\theta$  indicam a presença de interações antiferromagnéticas intermoleculares na rede cristalina deste composto.

**Tabela 22.** Parametros obtidos para o composto **FIL39**.

	<b>FIL39</b> ( $2\text{Co}^{2+}$ , $S=3/2$ )	
	Co1 (octaédrico)	Co2 (octaédrico)
$g_x = g_y$	1,78 (3)	1,78 (3)
Gz	2,34 (3)	2,34 (3)
D (K)	-93,6 (4)	-93,6 (4)
$zJ$ (K)	-0,71 (1)	
J (K)	2,29 (4)	
$\chi_0$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	$-6,4 (2) \times 10^{-4}$	
Distância Co...Co (Å)	3,51(6) média	
Ângulo Co-O-Co (°)	112,1 (1) médio	
C ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	3,77 (3)	
$\Theta$ (K)	-9,70 (5)	

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

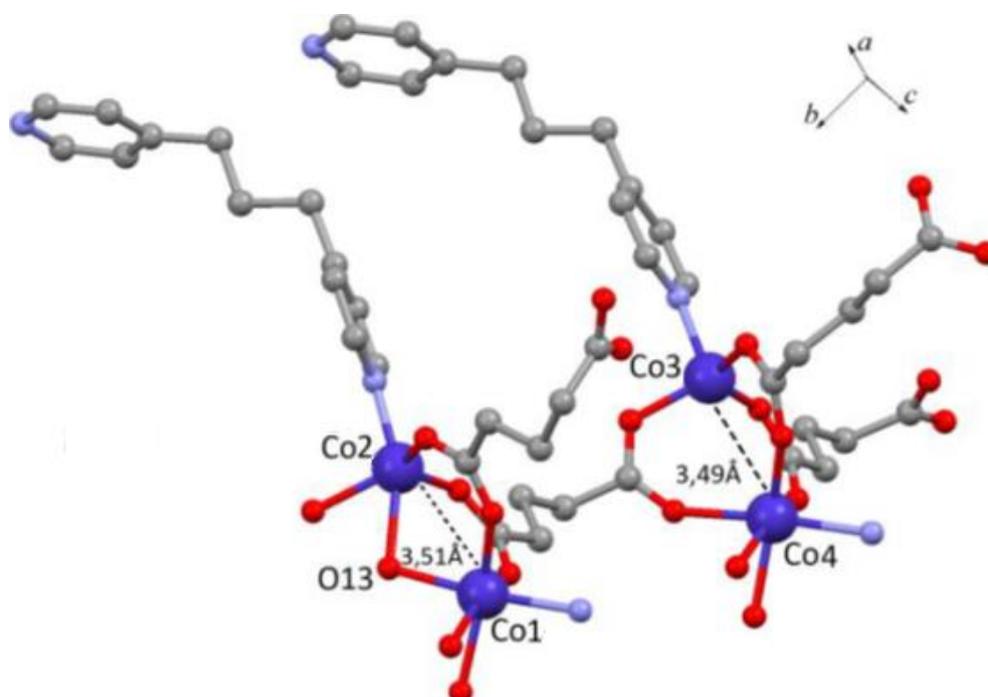
A interpretação das propriedades magnéticas do composto **FIL39** foi realizada considerando-se um dímero formado por dois íons cobalto (II). Verificou-se a presença de fracas interações ferromagnéticas intramoleculares e fracas interações antiferromagnéticas intermoleculares. Trabalhos da literatura relatam o modo de coordenação em ponte *syn-syn- $\mu_2$ - $\eta^1$ : $\eta^1$*  dos grupos carboxilatos favorecendo o acoplamento antiferromagnético (Liu; et al, 2017; Liu; et al, 2012). No, entanto, a ocorrência de pontes triplas formadas por diferentes ligantes como no caso do composto **FIL39** (ponte oxo e carboxilato) pode levar a ocorrência de um acoplamento

ferromagnético. Isso ocorre porque a diferença entre os ligantes da ponte pode ter efeitos de complementaridade ou contra-complementaridade na sobreposição dos orbitais magnéticos. No caso da existência do acoplamento ferromagnético verifica-se o efeito da contra-complementaridade (FABELO *et al.*, 2009). Adicionalmente, o ligante aqua em ponte também pode ser responsável por transmitir as interações ferromagnéticas, como observado em compostos de  $\text{Ni}^{2+}$  (BISWAS *et al.*, 2011). Com isso, a presença das interações ferromagnéticas intramoleculares pode estar associada tanto ao efeito da ponte tripla, quanto a presença da molécula de água coordenada em ponte.

#### 4.5.4 - FIL77

Embora o composto **FIL77** seja um polímero de coordenação 3D, o ajuste dos dados foi feito considerando 4 íons  $\text{Co}^{2+}$  ( $S = 3/2$ ), pois existem 4 íons  $\text{Co}^{2+}$  em geometrias de coordenação diferentes: Co1-tetraédrico, Co2=Co4-octaédricos, Co3-bipirâmide trigonal, Figura 55.

**Figura 55.** Fragmento da estrutura cristalina do composto **FIL77**: Co3(tetraédrico), Co1=Co4 (octaédrico) e Co2 (bipirâmide trigonal).

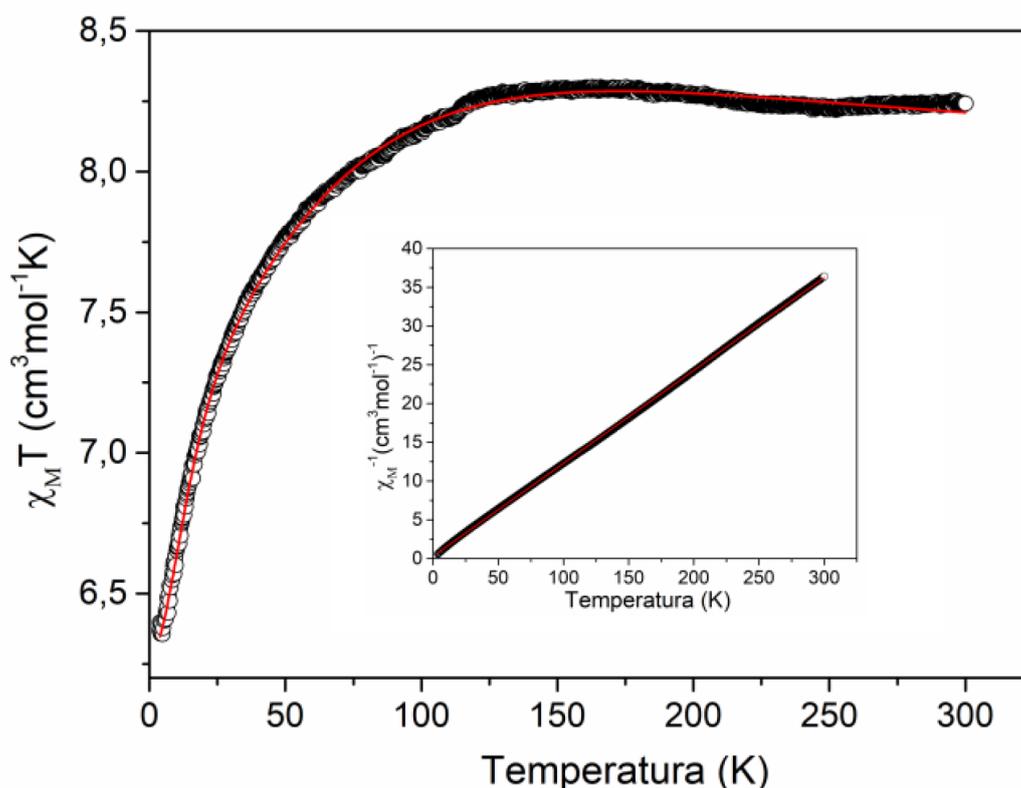


**Legenda:** Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

Na Figura 56 está o gráfico de  $\chi_M T$  vs T para o composto **FIL77**. O valor de  $\chi_M T$  a 300 K ( $8,25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) está acima do valor calculado considerando apenas a contribuição de spin para quatro íons  $\text{Co}^{2+}$  isolados com  $S = 3/2$  e  $g = 2$  ( $\chi_M T = 7,48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ), fato que está relacionado à contribuição orbital do íon  $\text{Co}^{2+}$  conforme mencionado anteriormente. Observa-se que na região 250 a 200 K há um leve aumento do valor de  $\chi_M T$  com o resfriamento que pode sugerir a presença de fortes interações ferromagnéticas entre os íons  $\text{Co}^{2+}$ . Na região de 200 a 110 K o valor de  $\chi_M T$  permanece praticamente constante e em torno de 120 K esta quantidade decresce continuamente com a diminuição da temperatura, chegando a um valor mínimo de  $6,29 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 4 K. O gráfico de  $\chi_M^{-1}$  (inserto da Figura 53) segue a lei Curie-Weiss com  $C = 8,34 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  e  $\theta = -2,59 \text{ K}$ . O valor negativo da constante de Weiss sugere a presença de interações antiferromagnéticas intermoleculares.

**Figura 56.** Dependência térmica do produto  $\chi_M T$ ;  $\chi_M^{-1}$  (inserido) em função de T, para o composto **FIL77**.



**Legenda:** os pontos abertos representam os dados experimentais, enquanto que a linha sólida vermelha representa o melhor ajuste de acordo com a equação 4; A linha sólida vermelha representa o ajuste considerando a lei de Curie-Weiss.

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

Foi utilizado o Hamiltoniano de spin abaixo para se descrever o comportamento magnético do composto **FIL77**:

$$H = -J'_1 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + -J'_2 \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_4 + \sum_{i=1}^4 \{DS_{zi}^2 + \mu_B g_u B_u S_{ui}\} \quad (4)$$

O primeiro termo representa a interação de troca tipo Heisenberg entre os íons  $\text{Co}^{2+}$ , enquanto que o segundo termo da equação descreve o efeito *ZFS* e, por fim, o último termo descreve a interação Zeeman. Esta Hamiltoniana foi numericamente resolvida para se obter a susceptibilidade, como na equação (2) que, por sua vez, foi ajustada aos dados experimentais. Os dados com os quais se obteve o melhor ajuste estão organizados na Tabela 23.

**Tabela 23.** Parâmetros magnéticos obtidos para o composto **FIL77**.

	FIL77 ( $2\text{Co}^{2+}$ , $S=3/2$ )			
	Co1(oct)	Co4 (oct)	Co2 (bpt)	Co3 (tet)
gx=gy	1,74	1,74	1,74 (2)	1,74 (2)
Gz	2,36 (2)	2,36 (2)	2,36 (2)	2,36 (2)
D (K)	41,1 (1)	41,1 (1)	-44,2 (2)	-203,7 (7)
zJ (K)			-	
J (K)		-69,3 (J1)		21,8 (J2)
$\chi_0$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )			-6,9 (2) $\times 10^{-4}$	
Distância Co...Co (Å)	3,49 (6)			3,51 (6)
Ângulo Co-O-Co (°)		-		104,4 (7)
C ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )			8,34 (3)	
$\Theta$ (K)			-2,59 (6)	

**Fonte:** Elaborada pelo próprio autor, 2019.

$J'1 = -69,3$  K indica a presença de uma forte interação antiferromagnética Co1-Co2, que é condizente com o esperado por eles estarem conectados através da ponte tripla dos carboxilatos em modo *syn-syn- $\mu_2$ - $\eta^1$ : $\eta^1$*  (LIU, SUI JUN *et al.*, 2012; LIU, SHUANG *et al.*, 2017). De forma similar ao composto **FIL39**, a presença de diferentes ligantes na ponte tripla conectando os íons Co3 e Co4 contribuiu para que a sobreposição dos orbitais magnéticos favorecesse uma interação ferromagnética  $J'2$  (21,8K) (FABELO *et al.*, 2009). Os valores para os parâmetros axiais *ZFS* (*D*), assim como os demais parâmetros obtidos no ajuste estão na faixa encontrada para compostos de  $\text{Co}^{2+}$  semelhantes reportados na literatura (BENCINI *et al.*, 1983; PETIT *et al.*, 2007; SHAO *et al.*, 2017; FUKUI *et al.*, 1991).

Não foram observados espectros de RPE entre 4.2 K a 300 K indicando que o  $\text{Co}^{2+}$  está em estado spin alto ( $S=3/2$ ) porém acoplado antiferromagneticamente, baseando nos dados de difração de raios X.

## 5 - Conclusões

Utilizando das metodologias de síntese propostas no trabalho, foi possível obter quatro compostos, sendo três inéditos (apenas o composto **FIL09** já estava descrito), sendo uma série de polímeros de coordenação unidimensionais **FIL09**, **FIL10** e **FIL39** (sendo o composto **FIL39** uma rede polimérica 1D), e o composto **FIL77**, que foi caracterizado como uma rede polimérica tridimensional interpenetrada, sendo que todos os compostos foram baseados na síntese envolvendo ligantes mistos N<sup>-</sup> e O<sup>-</sup> doadores. Foi possível identificar que a influência no tamanho da cadeia alifática pode levar à formação de compostos diferentes, sendo que tal fator é uma outra variável adicionada ao sistema, onde através do processo de automontagem pode ocorrer a formação de compostos de coordenação sendo desde polímeros de coordenação simples, como no caso da **FIL09** e **FIL10**, ou uma rede polimérica, como foi visto para os compostos **FIL39** e **FIL77**. A rigidez do ligante nitrogenado também influencia no sistema, como foi visto que ao adicionar dois ligantes completamente flexíveis, favoreceu a formação de um polímero tridimensional, através dos testes de medida de área superficial foi verificado que o composto possui área superficial numa ordem de grandeza muito inferior à dos materiais porosos empregados na atualidade, e não possui capacidade de adsorção considerável para com o gás N<sub>2</sub>, o que pode ser explicado por se tratar de uma rede interpenetrada, o que pode reduzir e muito as propriedades adsorptivas do material. As propriedades magnéticas do composto **FIL09** e **FIL10** foram descritas em termos do íon Co<sup>2+</sup> com S= 3/2 que interage com os demais íons Co<sup>2+</sup> na rede cristalina. O composto **FIL39** foi descrito magneticamente como um dímero de Co<sup>2+</sup> com S=3/2 possuindo a presença de interações ferromagnéticas intramoleculares e antiferromagnéticas intermoleculares. A presença de diferentes tipos de pontes triplas conectando os íons Co<sup>2+</sup> em distintos ambiente de coordenação no composto **FIL77** levou à observação tanto de uma interação antiferromagnética entre Co1 e Co2, quanto à interação ferromagnética entre os íons Co3 e Co4.

## REFERÊNCIAS

- AMBROSE, S H. Technology and Human Evolution. *Science*, v. 291, n. March, p. 1748–1753, 2001.
- AMO-OCHOA, Pilar *et al.* Microwave assisted hydrothermal synthesis of a novel CuI-sulfate-pyrazine MOF. *Inorganic Chemistry Communications*, 2007.
- ANGELUSIU, Madalina Veronica *et al.* New Cu(II), Co(II), Ni(II) complexes with aroyl-hydrazone based ligand. Synthesis, spectroscopic characterization and in vitro antibacterial evaluation. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 45, n. 5, p. 2055–2062, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.01.033>>.
- AZUAH, Richard Tumanjong *et al.* DAVE: A Comprehensive Software Suite for the Reduction, Visualization, and Analysis of Low Energy Neutron Spectroscopic Data. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 2009.
- BATTEN, Stuart R *et al.* Terminology of metal – organic frameworks and coordination polymers ( IUPAC Recommendations 2013 )\*. v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.
- BENCINI, A. *et al.*  $\pi$ -Bonding Interactions of Nonlinearly Ligating Ligands with Octahedral Cobalt(II) Complexes. *Inorganic Chemistry*, 1983.
- BISWAS, Rituparna *et al.* The importance of an additional water bridge in making the exchange coupling of bis( $\mu$ -phenoxo) dinickel(ii) complexes ferromagnetic. *Dalton Transactions*, 2011.
- BLATOV, Vladislav A.; SHEVCHENKO, Alexander P.; PROSERPIO, Davide M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package topospro. *Crystal Growth and Design*, v. 14, n. 7, p. 3576–3586, 2014.
- BOZORTH, Richard M. *Ferromagnetism*. [S.l: s.n.], 1993.
- BRITT, D.; TRANCHEMONTAGNE, D.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008.
- BRUCE, D.W.; O’HARE, D.; WALTON, R.I. Porous materials. *Materials Science*, v. 15, p. pp.1973, 2011.
- CADIAU, A. *et al.* A metal-organic framework-based splitter for separating propylene from propane. *Science*, 2016.
- CARLUCCI, Lucia *et al.* Monitoring the Crystal Growth and Interconversion of New Coordination Networks in the Self-assembly of MCl<sub>2</sub> Salts ( M ) Co , Ni , Cu , Cd ) and 1 , 3-Bis ( 4-pyridyl ) propane However , the crystal engineering of networks with desired topologies and spec. v. 2, n. 7, p. 12–16, 2002.
- CHOI, In Hwan *et al.* Three-dimensional cobalt(II) and cadmium(II) MOFs containing 1,4-naphthalenedicarboxylate: Catalytic activity of Cd-MOF. *Polyhedron*, v. 105, n. li, p. 96–103, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2015.12.022>>.
- DENG, Hexiang *et al.* Multiple functional groups of varying ratios in metal-organic frameworks. *Science*, 2010.
- DENNY, Michael S.; COHEN, Seth M. In Situ Modification of Metal-Organic

Frameworks in Mixed-Matrix Membranes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2015.

DHAKSHINAMOORTHY, Amarajothi; ASIRI, Abdullah M.; GARCIA, Hermenegildo. *Mixed-metal or mixed-linker metal organic frameworks as heterogeneous catalysts. Catalysis Science and Technology*. [S.l: s.n.], 2016

DO, Junghwan *et al.* A twofold interpenetrating network constructed from silver ions coordinated to fumaric acid and pyrazine:  $\text{Ag}_2(\text{fum})(\text{H}_2\text{fum})(\text{pyz})_2$  (fum = fumarate, pyz = pyrazine). *Inorganica Chimica Acta*, 2012.

DOLOMANOV, Oleg V. *et al.* OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, v. 42, n. 2, p. 339–341, 2009.

DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998.

DU, Jian Long *et al.* Zn(II) and Cd(II) coordination networks based on N-donor ligands: Synthesis, crystal structures, and sensing of nitroaromatic explosives. *RSC Advances*, 2016.

DZHARDIMALIEVA, Gulzhian I; IGOR, E U. chelated units and their application in. p. 42242–42288, 2017.

ETTER, Margaret C. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. *Accounts of Chemical Research*, 1990.

FABELO, Oscar *et al.* Study of the influence of the bridge on the magnetic coupling in cobalt(II) complexes. *Inorganic Chemistry*, 2009.

FARHA, Omar K. *et al.* Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? *Journal of the American Chemical Society*, 2012.

FOURNAIS, Søren; HELFFER, Bernard. Diamagnetism. *Progress in Nonlinear Differential Equations and Their Application*. [S.l: s.n.], 2010. .

FURUKAWA, Hiroyasu *et al.* Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials. *Journal of the American Chemical Society*, 2014.

GOWLETT, J.a.J. *Encyclopedia of human evolution and prehistory*. [S.l: s.n.], 1990. v. 17.

HASEGAWA, Y.; NAKANISHI, T. *Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications. RSC Advances*. [S.l: s.n.], 2015

HERBST, Annika; JANIÁK, Christoph. *MOF catalysts in biomass upgrading towards value-added fine chemicals. CrystEngComm*. [S.l: s.n.], 2017

HWANG, In Hong *et al.* Bifunctional 3D Cu-MOFs containing glutarates and bipyridyl ligands: Selective CO<sub>2</sub> sorption and heterogeneous catalysis. *Dalton Transactions*, 2012.

IKYEREVE, Rose E; MOHAMMED, Abubakar; NWANKWO, Chindo. Performance of Natural Zeolites in the Removal of Metal Ions from Crude Oil. v. 4, n. 3, p. 10–13, 2014.

JENSEN, P. *et al.* Synthesis, structural isomerism, and magnetism of the coordination

polymers [M(dca)<sub>2</sub>pyz], M = Mn, Fe, Co, Ni and Zn, dca = dicyanamide (N(CN)<sub>2</sub>-), and pyz = pyrazine. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001.

JUNGWIRTH, T. *et al.* Antiferromagnetic spintronics. *Nature Nanotechnology*. [S.l: s.n.], 2016

KAST, W. Principles of adsorption and adsorption processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 1985.

KHODAVERDI, Elham *et al.* Synthetic Zeolites as Controlled-Release Delivery Systems for Anti-Inflammatory Drugs. *Chemical Biology and Drug Design*, 2016.

KLONGDEE, Fatima *et al.* Copper(II) coordination polymers containing neutral trinuclear or anionic dinuclear building units based on pyrazole-3,5-dicarboxylate: Synthesis, structures and magnetic properties. *Polyhedron*, 2017.

KONAR, Sanjit *et al.* Syntheses of two new 1D and 3D networks of Cu(II) and Co(II) using malonate and urotropine as bridging ligands: Crystal structures and magnetic studies. *Inorganic Chemistry*, v. 42, n. 8, p. 2545–2552, 2003.

LADD, Mark; PALMER, Rex. *Structure determination by X-ray crystallography: Analysis by X-rays and neutrons*. [S.l: s.n.], 2013.

LAURENT, Sophie *et al.* Magnetic properties. *SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology*. [S.l: s.n.], 2017. .

LETTERMAN, Raymond D. *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. [S.l: s.n.], 2001.

LI, Hallian *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 1999.

LI, Liangxiong *et al.* Desalination by reverse osmosis using MFI zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 2004.

LI, Pei Zhou *et al.* A Triazole-Containing Metal-Organic Framework as a Highly Effective and Substrate Size-Dependent Catalyst for CO<sub>2</sub> Conversion. *Journal of the American Chemical Society*, 2016.

LI, Shaozhou *et al.* Preparation and applications of novel composites composed of metal-organic frameworks and two-dimensional materials. *Chemical Communications*, 2016.

LIAO, Pei-Qin *et al.* Porous Metal Azolate Frameworks. *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization and Applications*, 2016.

LIN, Zu Jin *et al.* Metal-organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): Structures and applications. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 16, p. 5867–5895, 2014.

LIU, Chun Li; HUANG, Qiu Ying; MENG, Xiang Ru. A one-dimensional zinc(II) coordination polymer with a three-dimensional supramolecular architecture incorporating 1-[(1H-benzimidazol-2-yl)methyl]-1H-tetrazole and adipate. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, v. 72, n. ii, p. 1002–1006, 2016.

LIU, Chun Sen *et al.* Copper(II), cobalt(II), and nickel(II) complexes with a bulky anthracene-based carboxylic ligand: Syntheses, crystal structures, and magnetic

properties. *Inorganic Chemistry*, 2007.

LIU, Sui Jun *et al.* Two new CoII coordination polymers based on carboxylate-bridged di- and trinuclear clusters with a pyridinedicarboxylate ligand: Synthesis, structures and magnetism. *Dalton Transactions*, 2012.

LOPES, Livia B. *et al.* Two new coordination polymers involving Mn(II), Co(II), dicyanamide anion and the nitrogen ligand 5,5'-dimethyl-2,2'-dipyridine: Crystal structures and magnetic properties. *Polyhedron*, 2013.

MACRAE, Clare F. *et al.* Mercury CSD 2.0 - New features for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 41, n. 2, p. 466–470, 2008.

MAJUMDER, Arpi *et al.* Five new cobalt(II) and copper(II)-1,2,4,5-benzenetetracarboxylate supramolecular architectures: Syntheses, structures, and magnetic properties. *Crystal Growth and Design*, 2006.

MALAESTEAN, Iurie L. *et al.* Partial in Situ Reduction of Copper(II) Resulting in One-Pot Formation of 2D Neutral and 3D Cationic Copper(I) Iodide-Pyrazine Coordination Polymers: Structure and Emissive Properties. *Inorganic Chemistry*, 2017.

MALLIKA KRISHNAN, Subhashree; SUPKOWSKI, Ronald M.; LADUCA, Robert L. One- and two-dimensional divalent copper coordination polymers based on kinked organodiiimine and long flexible aliphatic dicarboxylate ligands. *Journal of Molecular Structure*, v. 891, n. 1–3, p. 423–428, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.04.047>>.

MARCO-LOZAR, J. P. *et al.* MOF-5 and activated carbons as adsorbents for gas storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 3, p. 2370–2381, 2012.

MARINHO, Maria Vanda *et al.* Synthesis, Crystal Structure, and Spectroscopic Characterization of trans-Bis[ $\mu$ -1,3-bis(4-pyridyl)propane] $\mu$ -(3-thiopheneacetate-O)) - (3-thiopheneacetate-O)]dicopper(II), {[Cu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH (see abstract). *Inorganic Chemistry*, 2004.

MASIH, Dilshad *et al.* Zeolite-like Metal-organic Framework (MOF) Encaged Pt(II)-porphyrin for Anion-selective Sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018.

MD, Prof Philip J Landrigan *et al.* The Lancet Commissions The Lancet Commission on pollution and health. *The Lancet*, 2017.

MENDES, Ricardo F.; ALMEIDA PAZ, Filipe A. *Transforming metal-organic frameworks into functional materials. Inorganic Chemistry Frontiers*. [S.l: s.n.], 2015

MICERA, Giovanni; GARRIBBA, Eugenio. The effect of trigonal bipyramidal distortion of pentacoordinate VIVO<sub>2</sub><sup>+</sup> species on their structural, electronic and spectroscopic parameters. *European Journal of Inorganic Chemistry*, n. 25, p. 3768–3780, 2011.

MILLER, Joel S. Organic- and molecule-based magnets. *Materials Today*, 2014.

MIZUNO, Yoshifumi *et al.* Precise electrochemical control of ferromagnetism in a cyanide-bridged bimetallic coordination polymer. *Inorganic Chemistry*, 2012.

NADERI, Majid. Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET). *Progress in Filtration and Separation*. [S.l: s.n.], 2014. .

- NAIR, M. Sivasankaran; JOSEYPHUS, R. Selwin. Synthesis and characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of tridentate Schiff base derived from vanillin and dl- $\alpha$ -aminobutyric acid. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 70, n. 4, p. 749–753, 2008.
- NAKAMOTO, Kazuo. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. [S.l: s.n.], 2008.
- NAVARRO, R F. A Evolução dos Materiais . Parte1 : da Pré-história ao Início da Era Moderna. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2006.
- ØIEN-ØDEGAARD, S. *et al.* Pitfalls in metal-organic framework crystallography: Towards more accurate crystal structures. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 16, p. 4867–4876, 2017.
- PACHFULE, Pradip *et al.* Structural diversity in partially fluorinated metal organic frameworks (F-MOFs) composed of divalent transition metals, 1,10-phenanthroline, and fluorinated carboxylic acid. *Crystal Growth and Design*, 2010.
- PETIT, Sarah *et al.* A dinuclear cobalt(ii) complex of calix[8]arenes exhibiting strong magnetic anisotropy. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, 2007.
- POLARZ, S; SMARSLY, B. Nanoporous Materials. *Symposium A Quarterly Journal In Modern Foreign Literatures*, 2002.
- RATHER, Beth *et al.* exhibits single-crystal to single-crystal dehydration and rehydration † in water affords a novel 3D coordination polymer which molecules with retention of single crystallinity . v. 2, n. d, p. 830–831, 2003.
- REIS, Mario. *Fundamentals of Magnetism*. [S.l: s.n.], 2013.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, Francisco. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 1998.
- ROSIAK, Damian; OKUNIEWSKI, Andrzej; CHOJNACKI, Jarosław. Novel complexes possessing Hg–(Cl, Br, I)···O[dbnd]C halogen bonding and unusual Hg<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(Br/I)<sub>4</sub>kernel. The usefulness of  $\tau_4$ 'structural parameter. *Polyhedron*, v. 146, p. 35–41, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.02.016>>.
- SENGUPTA, Ananya *et al.* Tunable Electrical Conductivity and Magnetic Property of the Two Dimensional Metal Organic Framework [Cu(TPyP)Cu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016.
- SHAO, Feng *et al.* Structural Dependence of the Ising-type Magnetic Anisotropy and of the Relaxation Time in Mononuclear Trigonal Bipyramidal Co(II) Single Molecule Magnets. *Inorganic Chemistry*, 2017.
- SHELDRICK, George M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, v. 71, n. Md, p. 3–8, 2015.
- SHEN, Yafei. *Carbothermal synthesis of metal-functionalized nanostructures for energy and environmental applications*. *Journal of Materials Chemistry A*. [S.l: s.n.]. , 2015
- SU, Shengqun *et al.* Tetracarboxylate-based Co(II), Ni(II) and Cu(II) three-dimensional coordination polymers: Syntheses, structures and magnetic properties. *Dalton*

*Transactions*, 2010.

SUH, Myunghyun Paik. Metal-Organic Frameworks and Porous Coordination Polymers : Properties and Applications. *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, v. 65, 2015.

TAKAMIZAWA, Satoshi *et al.* Carbon dioxide inclusion phases of a transformable 1D coordination polymer host  $[Rh_2(O_2CPh)_4(py_2z)]_n$ . *Angewandte Chemie - International Edition*, 2003.

TAMAMES-TABAR, C. *et al.* A Zn azelate MOF: Combining antibacterial effect. *CrystEngComm*, 2015.

TASOGLU, Savas *et al.* Paramagnetic levitational assembly of hydrogels. *Advanced Materials*, 2013.

TEH, Swe Jyan *et al.* Catalysis. *Carbon Nanostructures*. [S.l: s.n.], 2018. .

VAN SPEYBROECK, Veronique *et al.* Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 20, p. 7044–7111, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00029G>>.

VOGT, Eelco T.C. *et al.* Zeolites and zeotypes for oil and gas conversion. *Advances in Catalysis*. [S.l: s.n.], 2015. .

WANG, Xiao Qin *et al.*  $[Cu_2Br_2(BPP)]_n$  (BPP = 1,3-bis(4-pyridyl) propane): A luminescent 2-D inorganic-organic hybrid coordination network with 1-D copper (I) chains bridged by trans-Br atoms. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 8, n. 10, p. 897–899, 2005.

WANG, Xiao Xiao *et al.* Four cobalt(II) coordination polymers with diverse topologies derived from flexible bis(benzimidazole) and aromatic dicarboxylic acids: Syntheses, crystal structures and catalytic properties. *RSC Advances*, v. 4, n. 106, p. 61281–61289, 2014.

WATANABE, Takao. Molten carbonate fuel cells. *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation, Second Edition*. [S.l: s.n.], 2016. .

WOLF, W. P. *Ferrimagnetism. Reports on Progress in Physics*. [S.l: s.n.], 1961

WU, Ming Xue; YANG, Ying Wei. Metal–Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy. *Advanced Materials*, v. 29, n. 23, p. 1–20, 2017.

XIN, Ling Yun; LIU, Guang Zhen; WANG, Li Ya. New coordination polymers from 1D chain, 2D layer to 3D framework constructed from 1,2-phenylenediacetic acid and 1,3-bis(4-pyridyl)propane flexible ligands. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184, n. 6, p. 1387–1392, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.04.002>>.

XU, Xinxin *et al.* Hydrothermal synthesis and structural characterization of two unprecedented coordination polymers:  $\{Co_3[O_2C(CH_2)_4CO_2]_3[1,10'\text{-phen}]_2\}$  and  $\{Co_2[O_2C(CH_2)_3CO_2]_2[1,10'\text{-phen}]_2\}_n$ . *Journal of Molecular Structure*, v. 779, n. 1–3, p. 55–60, 2005.

XY, Xinxin *et al.* Different aliphatic acid controlled assembly of coordination polymers constructed from cobalt. *Journal of Coordination Chemistry*, 2007.

YAGHI, O. M.; LI, Hailian. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework

Containing Large Rectangular Channels. *Journal of the American Chemical Society*, 1995.

YAGHI, Omar M. *et al.* *Reticular synthesis and the design of new materials*. *Nature*. [S.l: s.n.], 2003

YANG, En Cui *et al.* A cadmium(II)- and a nickel(II)-polymer with azide and 1,3-bis(4-pyridyl) propane ligands showing neutral pentanuclear cluster-based 3D MOF and self-interpenetrated 2D undulated layer. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 13, n. 6, p. 733–736, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2010.03.033>>.

YANG, Xiao Yu *et al.* *Hierarchically porous materials: Synthesis strategies and structure design*. *Chemical Society Reviews*. [S.l: s.n.], 2017

ZHANG, Muwei *et al.* Rational design of metal-organic frameworks with anticipated porosities and functionalities. *CrystEngComm*, 2014.

ZHOU, Hui Fang *et al.* Rational construction of a stable Zn<sub>4</sub>O-based MOF for highly efficient CO<sub>2</sub> capture and conversion. *Chemical Communications*, 2017.

ZHOU, Xinhui *et al.* Syntheses, structures and magnetic properties of nine coordination polymers based on terphenyl-tetracarboxylic acid ligands. 2016.

ZHU, Wenting *et al.* “click” post-synthetic modification of metal-organic frameworks with chiral functional adduct for heterogeneous asymmetric catalysis. *Dalton Transactions*, 2012.