UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

DANIEL DE OLIVEIRA TAVARES ALVES MARTINS

POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO CONTENDO
LIGANTES AZOLATO VISANDO A OBTENÇÃO DE
***MOFs* FUNCIONAIS**

Versão corrigida da Dissertação defendida.

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
28/11/2019

DANIEL DE OLIVEIRA TAVARES ALVES MARTINS

**POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO CONTENDO
LIGANTES AZOLATO VISANDO A OBTENÇÃO DE
MOFs FUNCIONAIS**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria da Costa Ferreira

São Paulo - SP

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

M379p	<p>Martins, Daniel de Oliveira Tavares Alves Polímeros de coordenação contendo ligantes azolato visando a obtenção de MOFs funcionais / Daniel de Oliveira Tavares Alves Martins. - São Paulo, 2019. 105 p.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Ferreira, Ana Maria da Costa</p> <p>1. química de coordenação. 2. MOFs. 3. adsorção de gases. 4. azolatos. 5. magnetismo molecular. I. T. II. Ferreira, Ana Maria da Costa, orientador.</p>
-------	---

*A Sandra Tavares por me ensinar que as lutas mais
severas são travadas com paciência e esperança.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus irmãos Nuno Tavares e Paula Tavares, pelos exemplos a serem seguidos. A minha namorada, Victoria Daher, por estar ao meu lado mesmo nos momentos mais malucos. A Gabriela Mozart, Pedro Henrique Campello, Tadeu Braga, Thais Lima e Thaianie Moulin, pelo carinho e amizade que irão comigo onde quer que eu vá.

A minha orientadora, Ana Maria Ferreira, pela confiança e ensinamentos. Aos colaboradores Dr Ricardo Couto e Prof Dr Rafael Freitas. Aos colegas da USP Aline Zaballa, Bruna Ribeiro, Camila Wegermann, Cléia Nunes, Daniel Rodrigues, Eduardo Vieira, Francisco Neto, Jayr Marim, Julio Rocha, Marcelo Portes, Mauricio Oshiro, Rodrigo Fazzi e Vanessa Cunha não só pelos momentos de descontração, mas também pelas ajudas mútuas.

Ao professor Muralee Murugesu pela orientação durante o estágio no exterior. Às amizades feitas na Universidade de Ottawa Candice Cottrez, Chris Bamforth, Diogo Gálico, Dylan Errulat, Fanny Thorimbert, Gabe Brunet, Katie Harriman, Linda Zuckerman, Niki Mavragani, Paul Richardson, Qi Adam Sun e Wallace Do Pim pelas várias risadas e suporte durante meu estágio.

A todos os professores e cientistas que me antecederam e semearam o campo onde hoje colho meus frutos. Por fim, às agências de fomento que possibilitaram a execução desse projeto: CNPq (processo 146217/2017-9) e Fapesp (processos 2017/19071-6 e 2018/21510-0).

“ – No colégio dizem que eu sou um pouco estranho[...]

– Pois isso é muito bom. Comece a se preocupar no dia em que disserem que você é normal.”

Carlos Ruiz Zafón, O labirinto dos espíritos

RESUMO

Martins, D.O.T.A. **Polímeros de coordenação contendo ligantes azolato visando a obtenção de MOFs funcionais**. 2019. 105p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

As redes metal-orgânicas, (*MOF*, do inglês *metal-organic frameworks*), são polímeros de coordenação porosos e tridimensionais onde um íon metálico ou um aglomerado (que compõe os nodos da estrutura) está coordenado a ligantes orgânicos, também chamados de *linkers*. Variando-se o metal ou o *linker*, as redes metal-orgânicas exibem uma diversidade estrutural e composicional não vistas em sólidos convencionais e o contínuo interesse na área é justificado pela possibilidade de vasta aplicação, que vai desde separação e armazenamento de gases, a materiais eletrônicos, magnéticos e ainda catálise, sensores químicos e biomedicina. Os heterociclos de nitrogênio de cinco membros (azóis ou azolatos, sua base conjugada) aparecem como ligantes interessantes na construção de uma nova geração de *MOFs*, principalmente porque os diferentes modos de coordenação e rigidez podem originar compostos com estruturas e propriedades interessantes. *MOFs* obtidos com imidazóis, pirazóis, triazóis e tetrazóis também são comumente chamados de redes metal-azolato (*MAFs*, do inglês *metal-azolate frameworks*) e elas se distinguem dos *MOFs* devido à alta estabilidade térmica e química, o que é bastante interessante, mas particularmente desafiador. A facilidade de formação de produtos altamente insolúveis é provavelmente a razão pela qual a utilização de azolatos como *linkers* na síntese de *MOFs* somente aparece na literatura na última década. O objetivo principal desse trabalho de Mestrado é o planejamento, síntese e caracterização de polímeros de coordenação que tenham características de *MOFs*. Deste modo, complexos de cobre(II) com os ligantes 3-amino-1,2,4-triazol (Hatz), 3,5-diamino-1,2,4-triazol (Hdatz) e 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (H₂atzac) foram sintetizados tanto pela via solvotermal, quanto sob condições ambientes. Os produtos isolados foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (*IR*, UV-Vis por reflectância difusa, *EPR*), análise elementar de CHN, DRX, análises termogravimétricas e magnetometria *SQUID*. Além disso, tiveram sua área superficial BET determinada pelas isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para avaliar a porosidade. Por fim, verificou-se a capacidade desses materiais de adsorver gás carbônico seletivamente

Palavras-chave: química de coordenação, *MOFs*, adsorção de gases, azolatos, magnetismo molecular

ABSTRACT

Martins, D.O.T.A. **Coordination polymers containing azolate ligands to obtain functional MOFs**. 2019. 105p. Master's Thesis – Graduate Program in Chemistry, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Coordination polymers are an interesting class of inorganic materials due to their versatile structure and a vast number of properties, namely adsorptive, molecular separation or exchange, catalytic, electronic, magnetic and optical, leading to many potential applications. In the last decades, great attention has been drawn to porous coordination polymers, and in this scenario the term “metal-organic frameworks”, or MOFs for short, is popularly used to address to these systems. MOFs are mainly obtained through self-assembly of metal centres/clusters (the so-called “nodes”) and organic linkers in one-pot reactions. Azolates, *i.e.* nitrogen five-membered rings, appear as important ligands because of their rigid structure and different modes of coordination, which may give rise to beautiful structures with promising and desirable properties. Metal-organic frameworks obtained using imidazole, pyrazole, triazoles and tetrazoles are commonly referred to as “metal-azolate frameworks” (MAFs) and they are distinguished from MOF analogues mainly because of their high thermal and chemical stability, which are very important but challenging properties. The ease of forming highly insoluble products is probably the reason why azolates have not been employed as organic linkers in the synthesis of MOFs before the last decade.

This work encompasses mainly the planning, synthesis and characterization of coordination compounds to obtain new metal-organic frameworks. In this scenario copper(II) complexes with different triazole ligands, namely 3-amino-1,2,4-triazole, 3,5-diamino-1,2,4-triazole, 3-amino-1,2,4-triazole-5 carboxylic acid and 1,2,4-triazole-5-carboxylic acid were synthesized. The complexes were obtained by solvothermal conditions, under controlled pressure and high temperature. The isolated materials were characterized by common spectroscopic techniques (IR, diffuse reflectance UV-Vis, EPR), CHN analysis, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analyses and SQUID magnetometry to give an insight on their structure and composition. Besides, they have their surface area determined by nitrogen adsorption-desorption isotherms, to assess the porosity. At last, their capacity to adsorb carbon dioxide selectively was also evaluated.

Keywords: coordination chemistry, MOFs, gas adsorption, azolates, molecular magnetism.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Bepe	Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior
BET	(Modelo de) Brunauer – Emmett – Teller
BJH	(Modelo de) Barret – Joyner – Halenda
CCS	Do inglês <i>carbon capture and storage</i> , captura e armazenamento de carbono
CHN	(Análise elementar de) carbono, hidrogênio e nitrogênio
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CShM	Do inglês <i>continuous shape measurements</i> , medidas de forma contínua
dc	Do inglês <i>direct current</i> , corrente contínua
DRX	Difração ou difratometria de raios X
DSC	Do inglês <i>differential scanning calorimetry</i> , calorimetria exploratória diferencial
EPR	Do inglês <i>electron paramagnetic resonance</i> , ressonância paramagnética eletrônica
Fapesp	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
H₂tzac	1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico
H₂atzac	3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico
H₃pdC	Pirazol-3,5-ácido dicarboxílico
Hatz	3-amino-1,2,4-triazol
Hdatz	3,5-diamino-1,2,4-triazol
Htz	1,2,4-triazol
IR	Do inglês <i>infrared (absorption spectroscopy)</i> , (espectroscopia de absorção na região do) infravermelho
IUPAC	Do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , União Internacional de Química Pura e Aplicada
MAF	Do inglês <i>metal-azolate framework</i> , rede metal-azolato
MOF	Do inglês <i>metal-organic framework</i> , rede metal-orgânica.
MS	Do inglês <i>mass spectrometry</i> , espectrometria de massas
SBU	Do inglês <i>secondary building unit</i> , unidade de construção secundária
SQUID	Do inglês <i>superconducting quantum interference device</i> , dispositivo supercondutor de interferência quântica
TG	Termogravimetria
TGA	Do inglês <i>thermogravimetric analysis</i> , análise termogravimétrica

LISTA DE FIGURAS

Figura I-1. Estrutura plana do complexo relatado por Zeise em 1830.	15
Figura I-2. Estrutura cristalina da zeólita A (esquerda) e do MOF-5 (direita).	16
Figura I-3. Esquema representando a síntese de MOFs.	16
Figura I-4. Estruturas dos principais marcos históricos na área de <i>MOFs</i> (cima) e estrutura plana dos ligantes utilizados (baixo).	17
Figura I-5. Busca feita em 16/10/2019 no Web of Science utilizando o termo “metal-organic framework*” e restringindo os resultados às seis revistas que mais publicaram sobre o tema (CrystEngComm, Dalton Trans., Inorg. Chem., Cryst. Growth Des., ChemComm e JACS).	18
Figura I-6. Esquema ilustrando a síntese solvotermal dos MOFs.	20
Figura I-7. Comparação entre os modos de coordenação dos carboxilatos (esquerda) e dos azolatos (direita). ..	20
Figura I-8. Exemplos de alguns azóis e seus azolatos.	21
Figura I-9. Busca feita em 16/10/2019 no Web of Science utilizando o termo “metal-organic framework* AND *azol*”.	22
Figura I-10. Esquema ilustrando classicamente o conceito dos momentos angulares orbital e de spin.	24
Figura I-11. Representação de uma amostra paramagnética (esquerda) e uma diamagnética (direita) em um campo magnético.	26
Figura I-12. Representação esquemática da interação ferromagnética (esquerda) e exemplo da ortogonalidade dos orbitais magnéticos (direita).	26
Figura I-13. Representação esquemática da interação antiferromagnética (esquerda) e modelo representando a superposição efetiva dos orbitais magnéticos (direita).	27
Figura I-14. Variação da susceptibilidade magnética (esquerda) e do produto da susceptibilidade magnética com a temperatura (direita) em função da temperatura para compostos ferromagnéticos (verde), paramagnéticos (preto) e antiferromagnéticos (amarelo).	28
Figura I-15. Curva de histerese magnética.	29
Figura I-16. Experimento de Stern-Gerlach.	31
Figura I-17. Esquema ilustrado o efeito <i>EPR</i> (esquerda). Sinal de absorção e a primeira derivada (direita).	32
Figura I-18. O diagrama do acoplamento hiperfino (cima) e como se reflete no sinal EPR (baixo).	34
Figura I-19. Relação dos parâmetros g e A em função da velocidade de rotação de um radical nitróxido ($\text{NO}\cdot$), onde $S = \frac{1}{2}$ e $I = 1$ (nitrogênio).	35
Figura I-20. Forma básica dos espectros de EPR de um paramagneto com $S = \frac{1}{2}$ no limite rígido considerando somente a anisotropia do tensor- g	36
Figura I-21. Espectros de EPR de um MOF de cobre(II): (a) registrado depois de ser degasificado sob vácuo a 373 K (a), em atmosfera de CH_3OH (b), de CH_3CN e a amostra b exposta novamente ao ar (d).	37
Figura III-1. Ligantes utilizados nesse capítulo.	39
Figura III-2. Exemplos de estruturas encontradas para compostos de cobre com diferentes 1,2,4-triazóis.	40

Figura III-3. Estrutura 2D ondulada do sistema [Cu(atz)]	41
Figura III-4. Esquema mostrando as diferentes abordagens para captura de gás carbônico	43
Figura III-5. Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante Hatz (vermelho) e do composto [Cu(atz)] sintetizado em condições ambiente (azul) e solvotermal (preto)	50
Figura III-6. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante Hdatz (vermelho) e do composto [Cu(datz)] sintetizado em condições ambiente (azul) e solvotermal (preto)	50
Figura III-7. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante H ₂ atzac (vermelho) e do composto [Cu(atzac)] sintetizado em condições ambiente (azul) e solvotermal (preto)	52
Figura III-8. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante H ₂ tzac (vermelho) e do composto [Cu(tzac)] sintetizado em condições solvotermais (preto)	52
Figura III-9. Espectros eletrônicos do ligante Hatz (esquerda) e do composto [Cu(atz)] (direita)	53
Figura III-10. Espectros eletrônicos do Hdatz (esquerda) e do composto [Cu(datz)] (direita)	54
Figura III-11. Espectros eletrônicos do ligante H ₂ atzac (esquerda) e do composto [Cu(atzac)] (direita)	54
Figura III-12. Espectros eletrônicos do ligante H ₂ tzac (esquerda) e do composto [Cu(tzac)] (direita)	54
Figura III-13. Difratoogramas dos compostos [Cu(atz)], [Cu(datz)], [Cu(atzac)] e [Cu(tzac)] nas condições ambiente e solvotermal, bem como dos ligantes livres	55
Figura III-14. Difratoograma do composto [Cu(atz)] (preto) e análogos relatados com cobre e o ligante Hatz	56
Figura III-15. Difratoograma do composto [Cu(datz)] (preto) e análogos relatados com cobre e o ligante Hdatz	56
Figura III-16. Esfera de coordenação parcialmente identificada e representação visual da distorção da geometria ideal (poliedros azuis) dos átomos de cobre(II)	57
Figura III-17. Repetição da unidade {Cu ₄ } ao longo dos eixos cristalográficos	58
Figura III-18. Empacotamento cristalino do composto [Cu(datz)] visto ao longo do eixo <i>a</i> . Os canais estão destacados em preto	59
Figura III-19. Difratoogramas do composto [Cu(atzac)] (preto) e análogo relatado com cobre e o ligante H ₃ atzac	59
Figura III-20. Esfera de coordenação parcialmente identificada e representação visual da distorção da geometria ideal (poliedro azul) dos átomos de cobre(II)	60
Figura III-21. Repetição da unidade {Cu ₂ } ao longo dos eixo cristalográfico <i>c</i> . Átomos de hidrogênio estão omitidos por motivos de clareza	61
Figura III-22. Repetição da unidade {Cu ₂ } ao longo dos eixo cristalográfico <i>c</i> . Átomos de hidrogênio estão omitidos por motivos de clareza	61
Figura III-23. Difratoogramas do composto [Cu(tzac)] (preto) e análogo relatado com cobre e o ligante H ₂ tzac	62
Figura III-24. Esquema representando as interações utilizadas para interpretar o espectro de EPR do composto [Cu(atz)]	63
Figura III-25. Espectros de EPR dos compostos [Cu(atz)] em condição solvotermal e ambiente em 77 K e 300 K (preto) e as melhores simulações dos espectros (azul)	64

Figura III-26. Espectros de EPR dos compostos [Cu(datz)] em condição solvotermal (esquerda) e ambiente (direita) em 77 K e 300 K (preto) e as melhores simulações obtidas (azul).....	65
Figura III-27. Espectros de EPR dos compostos [Cu(atzac)] em condição solvotermal e ambiente em 77 K e 300 K.....	66
Figura III-28. Espectros de EPR do composto [Cu(tzac)] em condição solvotermal em 77 K e 300 K.....	66
Figura III-29. Espectros de EPR em solução congelada de um radical nítróxido em várias frequências de micro-onda/campo magnéticos.....	67
Figura III-30. Esquema ilustrado a separação dos níveis energéticos em sistemas onde há interação antiferromagnética entre dois centros paramagnéticos com $S = \frac{1}{2}$	69
Figura III-31. Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura (esquerda), do produto da susceptibilidade com a temperatura em função da temperatura (direita) e magnetização em função do tempo (baixo) do composto [Cu(atz)].....	70
Figura III-32. Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura (cima) e magnetização em função do tempo (baixo) do composto [Cu(datz)].....	71
Figura III-33. Curvas TG (preta) e DSC (azul) e MS do composto [Cu(atz)].....	72
Figura III-34. Curvas TG (preta) e DSC (azul) e MS do composto [Cu(datz)].....	72
Figura III-35. Curvas TG (preta) e DSC (azul) e MS do composto [Cu(atzac)].....	73
Figura III-36. Curvas TG (preta) e DSC (azul) e MS do composto [Cu(tzac)].....	73
Figura III-37. Isotermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio dos compostos de cobre(II) obtidos na condição solvotermal.....	74
Figura III-38. Distribuição de tamanho de poro dos compostos de cobre(II).....	76
Figura III-39. Isotermas de adsorção-dessorção de gás carbônico (esquerda) e nitrogênio (direita) em temperatura ambiente do composto [Cu(atz)] obtido condição solvotermal.....	77
Figura III-40. Isotermas de adsorção-dessorção de gás carbônico (esquerda) e nitrogênio (direita) em temperatura ambiente do composto [Cu(datz)] obtido condição solvotermal.....	77
Figura III-41. Isotermas de adsorção-dessorção de gás carbônico (esquerda) e nitrogênio (direita) em temperatura ambiente do composto [Cu(atzac)] obtido condição solvotermal.....	78
Figura III-42. Isotermas de adsorção-dessorção de gás carbônico (esquerda) e nitrogênio (direita) em temperatura ambiente do composto [Cu(tzac)] obtido condição solvotermal.....	78
Figura IV-1. Ligante utilizado nesse capítulo.....	81
Figura IV-2. Busca feita em 29/10/2019 no Web of Science utilizando o termo “(bidimension* OR 2D) AND (MOF or MOFs or metal-organic framework*)”.....	82
Figura IV-3. Distribuição radial das funções de onda dos lantanídeos (esquerda) e esquema do diagrama de energia mostrando a magnitude da repulsão intereletrônica, acoplamento spin-órbita e efeito do campo ligante em dupletos de Kramer (direita).	83
Figura IV-4. Diferentes estruturas observadas ao longo da série dos lantanídeos com o ligante H ₃ pdc.....	84
Figura IV-5. Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H ₃ pdc e do complexo [Dy(Hpdc)].....	87

Figura IV-6. Ambiente de coordenação dos átomos de disprosio(III) parcialmente identificado e representação visual da geometria de antiprisma quadrado distorcido (interior).....	89
Figura IV-7. A unidade bidimensional formada no plano <i>bc</i> por quatro íons Dy ^{III} coplanares. A orientação dos eixos de fácil magnetização está ilustrada como linhas verdes pontilhadas.	90
Figura IV-8. Estrutura de dupla camada formada por duas unidades bidimensionais conectadas pelo ligante Hpdc ²⁻ . Os átomos de disprosio(III) coplanares distintos estão destacados pelos planos vermelho e azul.	91
Figura IV-9. Modos de coordenação do ligante H ₃ pdc ligado a lantanídeos encontrados na literatura. (68,69) ..	91
Figura IV-10. Comparação do difratograma de pó (preto) com o calculado a partir da estrutura cristalina (azul) do composto [Dy(Hpdc)].	92
Figura IV-11. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do composto [Dy(Hpdc)] a 77 K.	92
Figura VI-1. Orientação do eixo de fácil magnetização do íon Dy ^{III} no sistema [Dy(Hpdc)]	102

LISTA DE TABELAS

Tabela III-1. Números de onda de bandas características no infravermelho dos complexos de cobre e ligantes livres.	49
Tabela III-2. Quantidade de gás nitrogênio adsorvida a 77 K.....	74
Tabela III-3. Áreas superficiais dos complexos de cobre(II) calculadas pelo método BET	75
Tabela IV-1. Dados cristalográficos.....	88
Tabela IV-2. Resultados da análise SHAPE.....	88
Tabela VI-1. Comprimentos de ligação selecionados do composto [Cu(datz)]	99
Tabela VI-2. Comprimentos de ligação selecionados do composto [Cu(atzac)].....	99
Tabela VI-3. Detalhes do ajuste linear da reta para obtenção da área superficial BET do composto [Cu(atz)] ...	99
Tabela VI-4. Detalhes do ajuste linear da reta para obtenção da área superficial BET do composto [Cu(datz)] .	99
Tabela VI-5. Detalhes do ajuste linear da reta para obtenção da área superficial BET do composto [Cu(atzac)]	99
Tabela VI-6. Detalhes do ajuste linear da reta para obtenção da área superficial BET do composto [Cu(tzac)]	100
Tabela VI-7. <i>Script</i> das simulações dos espectros de <i>EPR</i> do composto [Cu(atz)].....	100
Tabela VI-8. <i>Script</i> das simulações dos espectros de <i>EPR</i> do composto [Cu(datz)]	100
Tabela VI-9. <i>Script</i> das simulações dos espectros de <i>EPR</i> do composto [Cu(atzac)].....	101
Tabela VI-10. <i>Script</i> da simulação dos espectros de <i>EPR</i> do composto [Cu(tzac)]	101
Tabela VI-11. Comprimentos de ligação selecionados do composto [Dy(Hpdc)]	101

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO.....	15
1. Redes metal-orgânicas ou <i>metal-organic frameworks</i> (MOFs)	15
2. Magnetismo.....	24
3. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR).....	30
II. OBJETIVOS	38
III. COMPLEXOS DE COBRE COM LIGANTES TRIAZÓLICOS	39
1. Considerações gerais	39
2. Procedimento experimental.....	44
2.1. Sínteses dos compostos	44
2.2. Instrumentação e técnicas de caracterização.....	47
3. Resultados e discussão.....	49
3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)	49
3.2. Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta/infravermelho próximo	53
3.3. Difração de raios X (DRX) em pó	55
3.4. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).....	62
3.5. Magnetometria de corrente contínua (dc).....	69
3.6. Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial acoplada a espectrometria de massas (TG-DSC-MS)	71
3.7. Isotermas de adsorção-dessorção de gases	73
4. Conclusões.....	80
IV. COMPLEXO DE DISPRÓSIO COM LIGANTE PIRAZÓLICO	81
1. Considerações gerais	81
2. Procedimento experimental.....	85
2.1. Síntese do composto	85
4.1. Instrumentação e técnicas de caracterização.....	85
3. Resultados e discussão.....	87
3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)	87
3.2. Difração de raios X (DRX)	88
4.2. Isotermas de adsorção-dessorção de gases	92
4. Conclusões.....	93
V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
VI. ANEXOS.....	99

I. INTRODUÇÃO

1. Redes metal-orgânicas ou *metal-organic frameworks (MOFs)*

O interesse em sistemas mistos orgânicos-inorgânicos não é recente, de fato pode ser datado dos anos 1830 com os trabalhos pioneiros de William C. Zeise sobre o primeiro composto organometálico. Zeise obteve o complexo triscloroetilenoplatinato de potássio enquanto estudava a reação entre cloreto de platina e etanol. Em seu artigo ele relata os desafios da síntese e caracterização do mais tarde nomeado “sal de Zeise” (Figura I-1), inaugurando, mesmo sem saber, uma nova área, a de organometálicos. (1)

Figura I-1. Estrutura plana do complexo relatado por Zeise em 1830.

Entretanto, naquela época e até início dos anos 1900, o estado da arte na química eram compostos moleculares. Com o avanço das técnicas de síntese e caracterização, sistemas mais robustos puderam ser planejados e sintetizados. Isto, aliado ao interesse industrial por materiais heterogêneos, impulsionou os pesquisadores a avaliar os benefícios que a ampliação da dimensionalidade de sistemas químicos poderiam oferecer. Nesse cenário, surgem os principais materiais porosos puramente inorgânicos, como as zeólitas. Foi, portanto, uma questão de tempo até que se introduzissem ligantes orgânicos, nascendo assim uma nova classe de compostos, que foi chamada de redes metal-orgânicas, ou *MOFs*, do inglês *metal-organic frameworks*. (1)

Figura I-2. Estrutura cristalina da zeólita A (esquerda) e do MOF-5 (direita). As esferas laranjas e amarelas representam os espaços potencialmente vazios. Reproduzido de Chemical Structureⁱ domínio público, e Wikipedia DEⁱⁱ permitido por *Creative Commons* (BY-SA 3.0).

A *IUPAC* (União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) em 2012 definiu os *MOFs* como “uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias”. (2) Em outras palavras, os *MOFs* são polímeros de coordenação porosos e tridimensionais onde um íon (ou aglomerado) metálico compõe os nodos da estrutura e está coordenado a ligantes orgânicos, também chamados de *linkers* (Figura I-3).

Figura I-3. Esquema representando a síntese de *MOFs*. Os círculos amarelos representam os centros ou aglomerados metálicos e as cruzes vermelhas e traços azuis os ligantes orgânicos. Reproduzido da referência (3) com permissão de *American Chemical Society*.

ⁱ Disponível em: <chemicalstructure.net/portfolio/linde-type-a>. Acesso em: 22/01/2019

ⁱⁱ Disponível em: <de.wikipedia.org/wiki/MOF-5>. Acesso em: 22/01/2019

Do ponto de vista histórico, e seguindo a definição proposta pela *IUPAC* em 2012, o primeiro desses sistemas foi sintetizado por Kinoshita e colaboradores em 1959. (4) A estrutura desse composto consiste de redes tridimensionais de cobre(I) ligados por ligantes adiponitrila e é possível observar canais na estrutura cristalina relatada na época (Figura I-4, esquerda). Apesar do azul da Prússia ser um composto organometálico (apresentando ligações Fe-C) polimérico, poroso e bem conhecido desde os anos 1700, ele não é considerado o primeiro *MOF*, mas sim o primeiro polímero de coordenação, por não conter ligantes orgânicos.

Trinta anos depois foi proposta a estrutura polimérica e infinita baseada em ligações covalentes entre os metais (*nodos*) e os ligantes (*linkers*), (5) o sistema descrito por Hoskins e Robson em 1989 consiste de centros tetraédricos de cobre(I) conectados por ligantes tetracianotetrafenilmetano (Figura I-4, centro) e eles utilizaram a notação de esferas e traços que tinha sido recentemente proposta.

Figura I-4. Estruturas dos principais marcos históricos na área de *MOFs* (cima) e estrutura plana dos ligantes utilizados (baixo).

Reproduzidos respectivamente das referências (4) com permissão da *Chemical Society of Japan*, (5) com permissão da *American Chemical Society* e (6) com permissão da *Springer Nature*.

Em 1999 é relatado o MOF-5, famoso por ser um dos primeiros a sistemas estáveis em alta temperatura e possuir alta área superficial. Esse composto relatado por Li e colaboradores do grupo do professor Omar Yaghi consiste de aglomerados octaédricos de fórmula Zn_4O ligados ao ligante ditópico tereftalato (Figura I-4, direita) e é um dos primeiros sistemas a representar os espaços potencialmente vazios da estrutura por esferas amarelas. (6) Também foi esse grupo responsável por cunhar o termo “*metal-organic framework*” em 1995, um marco importante na área de *MOFs*, porque até então as pesquisas em polímeros de coordenação e materiais híbridos orgânicos/inorgânicos se desenvolviam independentemente sob as perspectivas da Química e da Ciência de Materiais, respectivamente. Os *MOFs* se diferenciam desses dois sistemas por destacarem a natureza de rede desses novos materiais que se baseia na estrutura das zeólitas. A partir de então, os *MOFs* se tornaram bastante conhecidos no meio acadêmico e o número de publicações sobre o tema tem aumentado contínua e vertiginosamente (Figura I-5). (7)

Figura I-5. Busca feita em 16/10/2019 no *Web of Science* utilizando o termo “*metal-organic framework*” e restringindo os resultados às seis revistas que mais publicaram sobre o tema (CrystEngComm, Dalton Trans., Inorg. Chem., Cryst. Growth Des., ChemComm e JACS).

O interesse em estruturas do tipo redes metal-orgânicas vem crescendo ao longo das últimas décadas devido à junção das variadas propriedades que compostos de coordenação podem exibir com a porosidade permanente dos *MOFs*, que se traduzem macroscopicamente em sistemas com altas áreas superficiais e baixas densidades. Além disso, a rica química envolvendo a interação com espécies hóspedes e capacidade de modificação pós-sintética, tornam os *MOFs* perfeitos candidatos para a obtenção de materiais multifuncionais. (3,7)

Variando-se o metal ou o *linker*, as redes metal-orgânicas exibem uma diversidade estrutural e composicional não vistas em sólidos convencionais e o contínuo interesse na área é justificado pela possibilidade de vasta aplicação, que vai desde separação (8) e armazenamento de gás carbônico (9) e hidrogênio (10), a materiais eletrônicos e magnéticos de baixa densidade, (11) catálise heterogênea, (12) sensores químicos, (13) dispositivos luminescentes (14) e carreadores de fármacos. (15)

Os *MOFs* são obtidos através da automontagem de sais metálicos e ligantes orgânicos e diversos métodos são relatados para a síntese desses sistemas, como por exemplo solvotermal, assistido por micro-ondas, sonoquímica, eletroquímica, mecanoquímica, além dos métodos convencionais em condições de temperatura e pressão ambientes. (16) O principal objetivo é estabelecer condições sintéticas ótimas que gerem as redes bem definidas e ao mesmo tempo não decomponham o ligante orgânico. Além disso, a cinética de cristalização também deve ser apropriada para se obter a fase cristalina desejada. (17)

O método solvotermal é o mais comumente utilizado, ele consiste da reação em alta temperatura (além do ponto de ebulição do solvente) e pressão homogênea em um frasco fechado (Figura I-6). Pode ser realizado em pequena escala em frascos de cintilação, tubos de RMN selados ou ainda em copos de Teflon apropriados em reatores de autoclave. (16)

As particularidades do método solvotermal podem gerar produtos mais interessantes e são uma boa estratégia para a otimização da síntese de *MOFs*. Por exemplo, o MOF-5 pode

ser obtido a partir da difusão lenta de trietilamina em uma solução de nitrato de zinco e ácido tereftálico em *N,N'*-dimetilformamida e diclorobenzeno com baixo rendimento. Entretanto quando a solução de nitrato de zinco e ácido tereftálico em *N,N*-dietilformamida é aquecida em um frasco fechado a 105 °C o MOF-5 é obtido com maior rendimento e cristalinidade.

(16)

Figura I-6. Esquema ilustrando a síntese solvotermal dos *MOFs*. Reproduzido da referência (16) com permissão de *Springer Nature*.

A versatilidade estrutural oferecida pelos ligantes orgânicos é considerada a principal vantagem dos polímeros de coordenação e dos *MOFs*. Nos últimos anos, vários ligantes multitópicos vêm sendo utilizados, sendo os policarboxilatos os mais comuns. Cada oxigênio doador dos grupos carboxilato pode se ligar a um, dois ou três átomos metálicos, o que pode ao mesmo tempo ser interessante, mas também oferece incerteza na automontagem dos *MOFs*. Os heterociclos nitrogenados de cinco membros (azóis), por outro lado, oferecem uma coordenação mais simples, porque cada nitrogênio sp^2 se coordena somente a um centro metálico (Figura I-7). (18)

Figura I-7. Comparação entre os modos de coordenação dos carboxilatos (esquerda) e dos azolatos (direita).

Os azóis (ou azolatos, sua base conjugada) aparecem como ligantes interessantes na construção de uma nova geração de *MOFs*, principalmente porque os diferentes modos de coordenação e rigidez desses ligantes podem originar compostos com estruturas e propriedades interessantes. *MOFs* obtidos com imidazóis (Him), pirazóis (Hpz), 1,2,3-triazóis (1,2,3-Htz), 1,2,4-triazóis (Htz) e tetrazóis (Httz) (Figura I-8) também são comumente chamados de redes metal-azolato (*MAFs*, do inglês *metal-azolate frameworks*) e se distinguem dos *MOFs* devido à alta estabilidade térmica e química.

Figura I-8. Exemplos de alguns azóis e seus azolatos.

Imidazóis são, inclusive, utilizados como agente anti-corrosivos para proteção da superfície de cobre e outros metais, o que é justificado pela formação de polímeros de coordenação altamente estáveis. A facilidade de formação de produtos insolúveis é provavelmente a razão pela qual a utilização de azolatos como *linkers* na síntese de *MOFs* somente aparece na literatura na última década (Figura I-9). (18)

A instabilidade de muitos *MOFs* frente à hidrólise e outras condições adversas é o principal motivo que limita o uso e comercialização desses materiais em larga escala. Vários *MOFs* de metais divalentes apresentam altíssima porosidade e várias possíveis aplicações, mas não podem ser a princípio utilizados industrialmente, como por exemplo o MOF-5, que decompõe gradualmente quando exposto à umidade do ar. Para certas aplicações é essencial

que a estrutura dos *MOFs* se mantenha intacta para garantir as funcionalidades e características desejadas. (19)

Figura I-9. Busca feita em 16/10/2019 no *Web of Science* utilizando o termo “*metal-organic framework* AND *azol**”.

A estabilidade termodinâmica dos *MOFs* está relacionada com a força das ligações metal-ligante que formam a rede metal-orgânica que, por sua vez, podem ser examinadas segundo a teoria empírica de ácidos e bases duros e macios de Pearson. (19) Segundo as observações, ácidos “duros” tendem a ligar-se mais fortemente à bases duras e o mesmo é observado com ácidos e bases “macias”. O conceito de dureza e maciez é definido experimentalmente com base nas constantes de formação, K_f , dos compostos de coordenação, mas está relacionado com a densidade de carga dos metais e ligantes. Quanto maior for a densidade de carga, *i.e.* menor o raio e maior a carga, mais duro é o ácido ou base e por outro lado quanto menor a densidade, mais macio o ácido ou base. (20,21) Ligantes contendo o grupo carboxilato são considerados bases duras e formam *MOFs* estáveis com metais com alta valência como titânio(IV), zircônio(IV), alumínio(III), ferro(III), cromo(III) e lantanídeos(III), considerados ácidos duros. Já os azolatos são considerados bases macias e

podem formar *MOFs* estáveis com metais de valência mais baixa como zinco(II), cobre(II), níquel(II), manganês(II) e prata(I), considerados ácidos macios. (19)

A variação do pH é o principal fator destrutivo dos *MOFs*, portanto é bastante desafiador a construção de estruturas estáveis tanto frente ao próton quanto ao íon hidróxido. Em meio ácido a degradação dos *MOFs* é causada pela competição entre o hidrogênio e o metal pela coordenação ao ligante, enquanto em meio alcalino a decomposição é causada pela formação de hidróxidos metálicos altamente estáveis. Muitos *MOFs* sintetizados a partir de metais com alta valência e carboxilato exibem excelente robustez frente à ácidos, mas a resistência a bases é muito mais fraca. Por outro lado, *MOFs* construídos de metais de baixa valência e ligantes azolatos têm alta estabilidade em meio básico, mas são mais vulneráveis frente a ácidos. Portanto, a utilização de ligantes mistos carboxilato/azolato pode ser uma boa estratégia para combinar as vantagens dos dois grupos. (18,19)

2. Magnetismo

Um dos muitos atributos dos *MOFs* é o magnetismo, que pode ser incorporado nesses sistemas utilizando metais paramagnéticos na composição da estrutura ou como espécies hóspedes presentes nos poros. A vantagem desse tipo de material magnético é a possibilidade de construir magnetos de baixa densidade, porque os canais contendo solventes ou gases podem ser esvaziados enquanto a estrutura permanece a mesma. O comportamento magnético depende da interação entre os centros portadores de spin, que pode ser obtida utilizando um conector adequado e ajustando-se a distância, propriedades facilmente moduláveis nos *MOFs*.

(11)

O momento magnético total de um átomo é originado de duas contribuições:

- o momento angular orbital, L , que é resultado do movimento dos elétrons nas suas “órbitas”. A corrente elétrica produzida gera um dipolo magnético perpendicular ao plano de rotação; (22)
- o momento angular de spin, S , que surge do movimento dos elétrons ao redor dos próprios eixos. (22)

Figura I-10. Esquema ilustrando classicamente o conceito dos momentos angulares orbital e de spin.

Reproduzido de NIT Trichyⁱⁱⁱ, domínio público.

ⁱⁱⁱ Disponível em: <

<http://www.nitt.edu/home/academics/departments/physics/faculty/lecturers/justin/students/magnetic/origin/> >.

Acesso em: 08/12/2016.

A interação entre o momento magnético gerado pelo spin com o momento orbital, é conhecida como “acoplamento spin-órbita”. (20) Para a maioria dos complexos $3d$, e alguns complexos $4d$, contribuição orbital é cancelada pelo campo ligante. Entretanto, sempre que um elétron desemparelhado puder ocupar dois orbitais degenerados que permitam sua movimentação ao redor de um eixo, haverá contribuição orbital, porque o campo magnético aplicado força os elétrons a circularem pelo íon metálico através dos orbitais e, portanto, é gerado um momento angular orbital, que contribui para o momento magnético total. (23)

A susceptibilidade magnética, χ , de um material é a medida do quão facilmente seus elétrons se alinham ao campo magnético aplicado e existem duas contribuições, a paramagnética e a diamagnética: (24,25)

$$\chi = \chi_{para} + \chi_{dia}$$

Quando há elétrons desemparelhados na estrutura eletrônica de um dado composto ele é “paramagnético” e portanto:

$$\chi_{para} \gg \chi_{dia}$$

Neste caso, observa-se que ele é atraído por um campo magnético externo (Figura I-11, esquerda). (22) Por outro lado, quando todos os elétrons estão emparelhados:

$$\chi_{para} = 0$$

e diz-se que a amostra é “diamagnética”. Neste caso, observa-se que ela repele o campo magnético externo (Figura I-11, direita) devido à interação com os elétrons em seus orbitais. (22,25) É interessante notar que o diamagnetismo é uma propriedade que está sempre presente, mas é frequentemente mascarado pelo paramagnetismo, por ser menos intenso. (25)

O número de comportamentos magnéticos diferentes que podem ser observados em um sólido é muito vasto. Entretanto, os mais comuns são os supracitados paramagnetismo e diamagnetismo, além do ferromagnetismo e antiferromagnetismo. Esses últimos são

caracterizados pela cooperatividade magnética entre os spins porque são propriedades do material massivo e não de átomos ou íons individuais. (22)

Figura I-11. Representação de uma amostra paramagnética (esquerda) e uma diamagnética (direita) em um campo magnético.

No estado sólido os centros metálicos estão próximos o suficiente para que momentos magnéticos dos átomos vizinhos possam interagir. Quando os momentos magnéticos individuais estão alinhados paralelamente, a interação é chamada “ferromagnética”. Neste caso o momento magnético resultante é dado como a soma dos momentos individuais (Figura I-12). Se a interação ferromagnética ocorrer entre momentos magnéticos de magnitudes diferentes, o comportamento é chamado de “ferrimagnético”. (26) A temperatura abaixo da qual é observado esse comportamento é chamada “temperatura de Curie”, T_C , e é característica de cada ferromagneto. (22)

Figura I-12. Representação esquemática da interação ferromagnética (esquerda) e exemplo da ortogonalidade dos orbitais magnéticos (direita).

Reproduzidos da referência (26) com permissão da *SAGE Publication*.

O ferromagnetismo é favorecido pela ortogonalidade dos orbitais magnéticos, neste caso não há superposição efetiva dos orbitais e então a regra de Hund tende a manter os spins

alinhados paralelamente, por isso o ferromagnetismo é também favorecido pela distância entre os centros portadores de spin.

Por outro lado, quando os momentos magnéticos estão alinhados antiparalelamente diz-se que há interação “antiferromagnética”. Neste caso, o momento magnético resultante é dado como o módulo da diferença dos momentos magnéticos individuais (Figura I-13). Analogamente, se a interação antiferromagnética ocorre entre momentos magnéticos de magnitudes diferentes, o comportamento é chamado de “antiferrimagnético”. (26) A temperatura abaixo da qual é observado é chamada “temperatura de Néel”, T_N , e também é característica de cada antiferromagneto. (22)

Figura I-13. Representação esquemática da interação antiferromagnética (esquerda) e modelo representando a superposição efetiva dos orbitais magnéticos (direita). Reproduzidos da referência (26) com permissão da *SAGE Publication*.

De modo oposto ao ferromagnetismo, o antiferromagnetismo é favorecido pela superposição efetiva dos orbitais magnéticos e, portanto, a regra de Hund tende a manter os spins alinhados antiparalelamente. Sendo assim, é também favorecido pela proximidade entre os centros magnéticos.

A susceptibilidade magnética varia diferentemente com a temperatura dependendo da interação magnética. Em compostos ferromagnéticos o módulo de χ aumenta com o abaixamento da temperatura, porque os spins individuais são somados devido à interação paralela dos momentos magnéticos (Figura I-14). Por outro lado, em compostos

antiferromagnéticos o valor de χ atinge um máximo com o abaixamento da temperatura e depois diminui, porque os spins individuais são cancelados devido à interação antiparalela dos momentos magnéticos (Figura I-14). (26)

A susceptibilidade magnética, é mais comumente relatada como o seu produto com a temperatura, χT . Com o abaixamento da temperatura, o valor de χT se mantém constante até a temperatura crítica e então aumenta de intensidade quando há interação ferromagnética ou diminui e quando há interação antiferromagnética (Figura I-14).

Acima da temperatura crítica (T_C ou T_N) a agitação térmica é grande o suficiente para vencer qualquer interação magnética, de modo que os spins passam a não interagir mais e os compostos ferromagnéticos e antiferromagnéticos passem a atuar como paramagnetos comuns. (22)

Figura I-14. Variação da susceptibilidade magnética (esquerda) e do produto da susceptibilidade magnética com a temperatura (direita) em função da temperatura para compostos ferromagnéticos (verde), paramagnéticos (preto) e antiferromagnéticos (amarelo).

Imagem da direita adaptada da referência (26) com permissão da *SAGE Publication*.

Abaixo da temperatura crítica a magnetização está bloqueada, por isso também T_C e T_N são chamadas de “temperatura de bloqueio”, T_B . Quando um campo magnético é aplicado a uma amostra nessas condições os momentos magnéticos se alinham a ele e a magnetização do material aumenta até a saturação junto com a intensidade do campo magnético. Ao

diminuir o campo externo, a magnetização também diminui e se ela não for zerada junto com o campo magnético, o composto possui “memória magnética” e a magnetização em campo zero é chamada de “magnetização remanente”, M_r ou B_r . Ao diminuir ainda mais (*i.e.* inverter o sentido do campo magnético) a magnetização então é zerada e o campo magnético necessário para que isso aconteça é chamado de “campo coercitivo” ou “coercividade”, H_c . A curva de magnetização em função do campo magnético de um composto com memória magnética é chamada de “histerese magnética” (Figura I-15). (27)

Figura I-15. Curva de histerese magnética.
Reproduzido de Wikipedia PT^{iv}, uso permitido por *Creative Commons* (BY-SA 4.0).

3. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Ressonância paramagnética eletrônica (RPE ou *EPR*, do inglês *electron paramagnetic resonance*), também chamada de ressonância de spin eletrônico (RES ou *ESR*, do inglês *electron spin resonance*), é um método espectroscópico de estudo de centros paramagnéticos (ou radicais). Existem várias técnicas de *EPR*, mas a mais popular é a de onda contínua (*cwEPR*, do inglês *continuous wave EPR*) principalmente por causa da disponibilidade comercial. (28) *EPR* é bastante utilizada em diversas áreas como ciência dos polímeros, físico-química, bioquímica, medicina, catálise e ciências ambientais, por exemplo. Isto porque as propriedades magnéticas originadas pelo spin eletrônico podem ser utilizadas para determinar a estrutura a nível molecular, propriedades físicas, reatividade e dinâmica de espécies paramagnéticas através de *EPR*, o que a torna uma ferramenta bastante útil na ciência e na indústria, principalmente para estudar o ambiente de coordenação de metais de transição. (28)

O princípio de *cwEPR* pode ser entendido pelo experimento de Stern-Gerlach. Os pesquisadores passaram átomos de prata por um campo magnético não homogêneo e observaram duas linhas projetadas em um anteparo – ao invés de uma, como esperado –, o que ia de encontro à ideia de que os orbitais *s* eram sempre degenerados (Figura I-16). (24) Um átomo de prata tem configuração eletrônica $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$, portanto pode ser entendido como um elétron isolado desemparelhado. Deste modo o experimento de Stern-Gerlach mostra que quando um elétron ($S = 1/2$) é colocado sob um campo magnético externo, ocorre a interação entre o spin eletrônico com o campo aplicado. Isto significa que ele pode se alinhar paralelamente, $m_S = +1/2$ ($\uparrow$), ou antiparalelamente, $m_S = -1/2$ ($\downarrow$), ao campo.

Figura I-16. Experimento de Stern-Gerlach.

(1) forno, (2) feixe de átomos de prata, (3) campo magnético, (4) resultado clássico esperado e (5) resultado observado. Reproduzido de Wikipedia EN^v, uso permitido por *Creative Commons* (BY-SA 4.0).

Como resultado, é observado o desdobramento dos níveis energéticos, o que explica as duas linhas observadas por Stern e Gerlach. Esse efeito foi descrito ainda século XIX pelo físico holandês Pieter Zeeman e, portanto, leva seu nome. (28) O desdobramento Zeeman é descrito pela relação:

$$\Delta E = g_e \beta H$$

onde o fator g_e é uma constante adimensional que vale 2,002316 para o elétron livre, β é o magnéton de Bohr e H é a intensidade do campo magnético. Deste modo, uma transição entre os níveis Zeeman pode ser induzida se o sistema absorver energia na forma de radiação eletromagnética em uma frequência específica:

$$h\nu = g_e \beta H$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação eletromagnética absorvida. (29)

Em *EPR*, a radiação utilizada é micro-ondas, a frequência é mantida fixa enquanto varia-se o campo magnético. Quando é atingido o campo que satisfaz a condição de

^v Disponível em: < https://en.wikipedia.org/wiki/Stern-Gerlach_experiment>. Acesso: 03/04/19

ressonância, ocorre absorção da radiação eletromagnética (Figura I-17, esquerda). A transição dos níveis energéticos corresponde à mudança na orientação do spin (28), ou seja:

$$\Delta m_s = \pm 1$$

O sinal de *EPR* é obtido como um espectro de absorção, mas é comumente relatado como a primeira derivada, para diminuir ruído e facilitar a interpretação (Figura I-17, direita).

Figura I-17. Esquema ilustrado o efeito *EPR* (esquerda). Sinal de absorção e a primeira derivada (direita). Imagem da esquerda reproduzida de HALEVY, 2010^{vi} uso permitido por *Creative Commons* (BY-NC-SA 3.0).

EPR é bastante útil por ser possível avaliar o ambiente químico em que o elétron está inserido, porque o campo magnético experimentado por cada spin, H_{eff} , não depende somente do campo externo, H , mas também do campo magnético local, H_{local} , originado do momento magnético do átomo que o elétron está majoritariamente localizado:

$$H_{eff} = H + H_{local}$$

Desde modo, como o fator- g é uma constante de proporcionalidade, ele desvia do valor do elétron livre em função de H_{local} para garantir a condição de ressonância. O campo magnético que é somado vetorialmente ao campo externo, H_{local} , depende do acoplamento

^{vi} Halevy R, Shtirberg L, Shklyar M, Blank A. Electron Spin Resonance Micro-imaging of Live Species for Oxygen Mapping. *J Vis Exp*. 2010;2(42):1–6.

spin-órbita e portanto quanto mais pesado for o átomo, mais g desvia do valor do elétron livre:

$$H_{eff} = (1 - \sigma)H = (g/g_e)H$$

onde σ é um parâmetro análogo ao deslocamento químico em RMN e g é o fator Zeeman efetivo utilizado em *EPR*. (30) O g desvia para valores maiores que o do elétron livre, g_e , quando o orbital magnético está mais que semipreenchido e para valores menores que g_e quando está menos que semipreenchido. Quando está exatamente semipreenchido o acoplamento spin-órbita é quase totalmente cancelado e portanto g se aproxima ao valor de g_e . Assim, por exemplo, para um composto de V(IV), com configuração eletrônica d^1 o valor de g_{iso} é aproximadamente 1,96, enquanto para um composto de Ni(II) com configuração eletrônica d^8 o valor de g_{iso} é cerca de 2,15. Por outro lado, para um composto de Mn(III), com configuração eletrônica d^5 alto spin, esse valor se aproxima de 2,00.

A forma do espectro de *EPR* é fortemente influenciada pela interação do spin eletrônico com o nuclear, I , o chamado “acoplamento hiperfino”. Ele é observado no espectro como um desdobramento das linhas de ressonância (Figura I-18). A constante de acoplamento A (ou a) descreve a magnitude da interação hiperfina e é análoga à constante J em RMN (Figura I-18). (24)

Deste modo, para um spin de $S = 1/2$ interagindo com um núcleo $I = 1/2$, ao invés de ocorrer somente uma transição, são observadas duas linhas no espectro de *EPR*. As transições ocorrem seguindo mais uma regra de seleção espectroscópica:

$$\Delta m_I = 0$$

ou seja, o spin nuclear se mantém intacto enquanto o eletrônico é invertido, caso contrário seria observado sinal de RMN e não de *EPR*. De modo geral, se um composto tem n núcleos equivalentes (*i.e.* com o mesmo valor de I), então o número de transições no espectro de *EPR* (N) é dado por:

$$N = 2nI + 1$$

A distribuição de intensidade das linhas espectrais é determinada pelo chamado triângulo de Pascal para acoplamentos com $I = 1/2$. Entretanto, para acoplamentos quadrupolares ($I > 1/2$), é utilizada uma versão modificada do triângulo. (24)

Figura I-18. O diagrama do acoplamento hiperfino (cima) e como se reflete no sinal EPR (baixo).
Reproduzido de *The University of Manchester*^{vii}, domínio público.

As interações que determinam a forma de um espectro de *EPR* são anisotrópicas, ou seja, dependem da orientação em relação ao campo magnético. Isto significa que os tensores A e g possuem projeções ortogonais entre si nos três eixos cartesianos e podem ser observadas dependendo de qual regime é utilizado no experimento. (31) Comparando a velocidade da rotação das moléculas, τ_c^{-1} , com o tempo de aquisição do equipamento, $\Delta\omega$, é possível distinguir quatro regimes em *EPR*: limite rígido, movimento lento, movimento rápido e limite isotrópico (Figura I-19). (32)

^{vii} Disponível em: <<http://www.chemistry.manchester.ac.uk/our-research/facilities/epr/introduction/>>. Acesso em: 07/11/2016.

Figura I-19. Relação dos parâmetros g e A em função da velocidade de rotação de um radical nitróxido ($\text{NO}\cdot$), onde $S = \frac{1}{2}$ e $I = 1$ (nitrogênio). Reproduzido da referência (33) com permissão da *Springer US*.

No limite isotrópico o movimento rotacional das moléculas é mais rápido que a escala temporal do equipamento, de modo que o resultado obtido é uma média aritmética dos parâmetros anisotrópicos. Isso ocorre quando o experimento é conduzido em solução líquida de baixa viscosidade em temperatura ambiente ou alta. (31,32) Nesse caso um espectro isotrópico é observado, onde:

$$g_{iso} = \frac{g_x + g_y + g_z}{3} \quad \text{e} \quad A_{iso} = \frac{A_x + A_y + A_z}{3}$$

No outro extremo, no limite rígido, a amostra está imobilizada, ou seja não há movimento rotacional nem translacional, e o resultado obtido é a adição de todas as orientações possíveis em relação ao campo magnético. Nesse caso é observado o espectro revelando a anisotropia dos parâmetros g e A (Figura I-20). Este é o caso se o experimento for conduzido em solução congelada ou em pó. (31,32)

A forma básica do espectro de *EPR* no pó depende da anisotropia do tensor- g . Sendo assim, o espectro isotrópico é obtido se as moléculas possuem simetria cúbica, exemplo O_h e T_d , e nesses sistemas todos os valores de g são coincidentes ($g_x = g_y = g_z$). O espectro do tipo axial é observado em moléculas de simetria axial, como por exemplo D_{4h} , C_{4v} e D_{3h} . Nesses sistemas $g_x = g_y < g_z$ se a molécula for alongada no eixo z ou $g_x = g_y > g_z$ se for comprimida.

Por conveniência denomina-se o g diferente como “paralelo” ($g_{\parallel} = g_z$) e os coincidentes como “perpendicular” ($g_{\perp} = g_x = g_y$). O espectro rômico é obtido se as moléculas têm baixa simetria, exemplos C_{2v} , D_{2h} e C_{2h} . Nesses sistemas todos os valores de g são diferentes ($g_x \neq g_y \neq g_z$). (31,34) O grupo pontual do metal determina se os valores de A ou g devem ser iguais e é bastante útil na determinação de estruturas desconhecidas porque restringe as possíveis geometrias que podem ser observadas para dada simetria. (34)

Figura I-20. Forma básica dos espectros de *EPR* de um paramagneto com $S = \frac{1}{2}$ no limite rígido considerando somente a anisotropia do tensor- g .

Adaptado da referência (34) com permissão da *Royal Society of Chemistry*.

Entre os extremos existem os regimes dinâmicos de movimento rápido e lento, onde o movimento rotacional das moléculas afeta a forma do espectro, mas não é tão rápido a ponto de fazer a média dos parâmetros anisotrópicos e nem tão lento a ponto de revelá-los completamente. Esses diferentes regimes podem ser obtidos variando-se a viscosidade do solvente ou a frequência de micro-ondas utilizada, uma vez que frequências maiores têm tempos de aquisição mais rápidos. (32)

Jiang e colaboradores relataram em 2009 um estudo simples, mas pioneiro, que descreve evidências experimentais diretas da estrutura flexível de *MOFs* durante etapas de adsorção-dessorção de gases, utilizando as técnicas *EPR* e RMN combinadas. (35) Os autores

utilizam um *MOF* de cobre(II) com ligantes 4,4'-bipiridina para o estudo e mostram que o espectro de *EPR* desse composto sofre mudança quando é exposto a ambiente de metanol ou acetonitrila, indicando mudança estrutural – mais especificamente perda parcial da axialidade ao redor dos centros de cobre(II). Ao expor novamente ao ar, entretanto, o espectro retorna reversivelmente ao estado inicial, indicando que esse *MOF* age como “esponja” durante inclusão e evacuação de hóspedes na sua estrutura, enquanto a cristalinidade é mantida.

Figura I-21. Espectros de *EPR* de um *MOF* de cobre(II): (a) registrado depois de ser degasificado sob vácuo a 373 K (a), em atmosfera de CH_3OH (b), de CH_3CN e a amostra *b* exposta novamente ao ar (d). Reproduzido da referência (35) com autorização da *American Chemical Society*.

II. OBJETIVOS

Obter compostos de coordenação com característica de *MOFs* (*metal-organic frameworks*) utilizando íons cobre(II) como nodos da estrutura e como *linkers* os triazóis: 3-amino-1,2,4-triazol (Hatz), 3,5-diamino-1,2,4-triazol (Hdatz), 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (H₂atzac), e 1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (H₂tzac) (Figura III-1).

Determinar as estruturas dos complexos isolados por técnicas espectroscópicas (*IR*, *UV/NIR* e *EPR*), difração de raios X, análises termogravimétricas e magnetometria.

Verificar a porosidade dos compostos e avaliar sua capacidade de adsorver gás carbônico seletivamente em relação a nitrogênio.

Durante o estágio Bepe na Universidade de Ottawa – Canadá (fevereiro a julho de 2019), preparar um composto de coordenação com característica de *MOFs* 2D utilizando íon disprósio(III) e o ligante pirazol-3,5-ácido dicarboxílico (H₃pdc) (Figura IV-1). Caracterizá-lo por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difração de raios X. Estudar as propriedades magnéticas e avaliar o comportamento de magneto molecular.

III. COMPLEXOS DE COBRE COM LIGANTES TRIAZÓLICOS

1. Considerações gerais

Neste capítulo são descritas as sínteses e caracterizações dos compostos de cobre(II) e os triazóis, os ligantes utilizados são mostrados na Figura III-1. Os principais grupos funcionais são diferenciados em azul (amino) e vermelho (ácido carboxílico) para destacar a diferença no ambiente de coordenação.

Figura III-1. Ligantes utilizados nesse capítulo.

Derivados de triazóis têm merecido bastante atenção na literatura, seja com objetivos medicinais, (36–38) seja na obtenção de compostos com propriedades fotoluminescentes e magnéticas interessantes. (39)

Sua aplicação é particularmente importante para construção de novos polímeros de coordenação com propriedades interessantes, tanto do ponto de vista estrutural, visando adsorção e armazenamento de gases, como magnético. Em ambos os casos, as consequentes aplicações industriais são extensivamente úteis e desejadas. (18)

De modo geral, os 1,2,4-triazóis se coordenam a metais pelos nitrogênios endocíclicos numa forma de Y , o que pode resultar em compostos com topologias únicas. (18)

Os 1,2,4-triazóis tendem a formar estruturas planas dinucleares do tipo $[M^I_2(tz)_2]$ com metais monovalentes, originando anéis de seis membros nas estruturas dos *MAFs*. A curta distância entre os triazóis torna possível a modulação do ângulo diedral entre as unidades $[M_2(tz)_2]$ distintas. Isto porque a presença de grupos pequenos nas posições 3 e 5 do ligante oferece suficiente impedimento estérico entre as unidades adjacentes. Por exemplo, no sistema $[Cu(tz)]$ as unidades $[M_2(tz)_2]$ adjacentes estão paralelas e empacotamento cristalino gera uma rede plana bidimensional; no composto $[Cu(dmtz)]$, onde $dmtz = 3,5$ -dimetil-1,2,4-triazol, as unidades estão inclinadas e a estrutura cristalina é um sistema tridimensional interpenetrado, já no composto $[Cu(dptz)]$, onde $dptz = 3,5$ -dipropil-1,2,4-triazol, as unidades adjacentes estão perpendiculares e o empacotamento revela um sistema tridimensional não interpenetrado (Figura III-2). (18)

Figura III-2. Exemplos de estruturas encontradas para compostos de cobre com diferentes 1,2,4-triazóis. Adaptado da referência (18) com permissão da *American Chemical Society*.

O impedimento estérico pode ser mais precisamente ajustado utilizando somente um substituinte na posição 3 ou 5. Por exemplo o sistema de cobre(I), [Cu(atz)], adota uma estrutura 2D similar a do [Cu(tz)], porque o grupo amino não é volumoso suficiente para distorcer o ângulo diedral entre as unidades adjacentes de modo a originar as estruturas 3D. Entretanto, ele é suficientemente grande para afetar a planaridade do empacotamento 2D, o que gera uma estrutura ondulada quase plana (Figura III-3). (18)

Figura III-3. Estrutura 2D ondulada do sistema [Cu(atz)].
Adaptado da referência (18) com permissão da *American Chemical Society*.

Com metais divalentes é difícil satisfazer a coordenação dos três sítios do triazol e seis do metal. Nesses casos o cátion metálico geralmente se liga somente em quatro posições e um nitrogênio do triazol permanece não coordenado, gerando unidades $[M^{II}(tz)_2]$ onde outros ligantes ou ânions podem ser incorporados na estrutura para balanço de carga e / ou preencher a esfera de coordenação. (18)

O aquecimento global é o maior problema da atual geração e a necessidade de mitigar a emissão de gases do efeito estufa é urgente. Alguns meios de comunicação, inclusive, já preferem substituir o termo “mudança” climática por “emergência”, “crise” ou “colapso” para destacar ao grande público o caráter urgente do tópico em questão. O alerta vem em momento apropriado, recentemente foi publicado na *Nature* uma reconstrução da temperatura média na Terra nos últimos 2000 anos e os autores concluem que nunca houve período de aquecimento ou resfriamento tão rápido quanto o que está acontecendo atualmente. (40)

A alta quantidade de gás carbônico na atmosfera é resultado de atividades humanas como combustão de carvão, óleo e gás natural para produção de energia (80% das emissões

mundiais de CO₂) e tende a aumentar no futuro devido ao crescimento econômico e desenvolvimento industrial. Certamente a transição da atual infraestrutura baseada em carbono para fontes mais limpas seria ideal, mas essa mudança requer consideráveis adaptações na matriz energética mundial, além disso, muitas tecnologias propostas ainda não são eficientes para aplicação em escala industrial. (9)

Enquanto isso, os métodos de captura e armazenamento de carbono (*CCS*, do inglês *carbon capture and storage*) serão de grande importância até que a transição para fontes de energia limpas e renováveis seja feita. (9) As atuais estratégias de *CCS* consistem do sequestro e pressurização acima de 100 bar, seguida do transporte a um sítio geológico estável onde pode ser injetado com segurança. Deste modo, a separação do gás carbônico do gás de escape é de grande importância, mas as atuais tecnologias requerem muita energia e tornam o processo inviável economicamente. Estudos técnico-econômicos sugerem, portanto, que os *MOFs* com os ligantes e substituintes ideais poderiam reduzir significativamente o custo de captura de CO₂ e tornar o *CCS* prático em larga escala. (41,42)

Para ser efetivo o *MOF* deve ter alta seletividade, de modo que CO₂ puro é adsorvido e possa ser armazenado. Em usinas elétricas de combustíveis fósseis, por exemplo, a concentração de gás carbônico é baixa (15 a 16%) enquanto a de N₂ é bastante alta (73 a 77%), devido à queima do carvão ao ar. (9) Por isso manter átomos de nitrogênio não coordenados no ligante pode ser interessante para melhorar adsorção de gás CO₂ e promover alta seletividade para adsorção desse gás. (18) A susceptibilidade do carbono ao CO₂ frente a ataque nucleofílico levou os pesquisadores a investigar materiais que possuem grupos substituintes básicos, como amina. Isto porque a ligação do CO₂ aos grupos amina podem formar amidas, como observado em soluções aquosas de aminas. (9)

Existem duas abordagens principais para a captura de gás carbônico (Figura III-4). Na pós-combustão o CO₂ é removido do gás de escape depois da queima do combustível ao ar.

Nesse caso, a separação CO_2/N_2 é mais importante e é feita em temperaturas ambientes, ou mais altas, e em baixa pressão. Por outro lado, na pré-combustão o combustível é gasificado antes da queima, produzindo um gás pressurizado de hidrogênio e gás carbônico. Nesse caso, a separação CO_2/H_2 é importante porque o primeiro é separado e armazenado, enquanto o segundo segue para combustão, gerando apenas água como produto. (9)

Figura III-4. Esquema mostrando as diferentes abordagens para captura de gás carbônico. Adaptado da referência (9) com permissão da *American Chemical Society*.

2. Procedimento experimental

2.1. Sínteses dos compostos

Os ligantes e solventes foram obtidos por fontes comerciais (Sigma/Aldrich e Merck) e utilizados sem prévia purificação. Os procedimentos são análogos, variando-se o solvente, pH e temperatura dependendo da solubilidade do ligante. Sais diferentes de cobre(II) foram testados visando obter maiores áreas superficiais. Diferentes métodos de síntese foram utilizados para avaliar qual a melhor metodologia para obtenção de *MOFs* mais cristalinos e com maiores áreas superficiais. Os métodos utilizados nesse trabalho foram adaptados de outros comumente descritos na literatura para obtenção de *MOFs*. (17)

- Sínteses em condições ambientes (T brandas e P ambiente)

[Cu(**atz**)]SO₄: Dissolveu-se separadamente 0,086 g (1,0 mmol) de 3-**amino**-1,2,4-triazol (**Hatz**) em 20 mL de etanol e 0,170 g (1,0 mmol) de sulfato de cobre(II) anidro em 10 mL de água deionizada. Verteu-se a solução do triazol sobre a do metal lentamente e sob agitação. Deixou-se o sistema em agitação por 30 min. Ao final, o sólido verde obtido foi isolado por filtração a vácuo e seco, armazenado em dessecador. Massa: 0,179 g. IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3119, 1643, 1628, 1554, 1524, 1440, 1032, 982, 724.

[Cu(**datz**)]SO₄: Adicionou-se 0,106 g (1,0 mmol) de 3,5-**diamino**-1,2,4-triazol (**Hdatz**) dissolvidos em 20 mL de etanol quente a uma solução de 0,162 g (1,0 mmol) de sulfato de cobre(II) anidro dissolvidos em 10 mL de água deionizada. Essa adição foi feita lentamente e sob agitação. Deixou-se o sistema em agitação por 30 min, e ao final o sólido

verde obtido foi isolado por filtração a vácuo e seco, sendo armazenado em dessecador.

Massa: 0,185 g. IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3158, 1638, 1584, 1528, 1436, 1041.

[Cu(atzac)]Cl: Dissolveu-se separadamente 0,128 g (1,0 mmol) de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (**H₂atzac**) em 200 mL de água deionizada quente na presença de trietilamina e 0,170 g (1,0 mmol) de cloreto de cobre(II) di-hidratado em 10 mL de água deionizada. Verteu-se a solução do sal de cobre sobre a do triazol lentamente, sob agitação e aquecimento. Foi então possível observar a formação de precipitado azul claro. Deixou-se o sistema em agitação e aquecimento brando por 2 h e ao final a solução foi armazenada em geladeira por 24 h. O sólido obtido foi isolado por filtração a vácuo e lavado com água quente e seco, sendo mantido em dessecador. Massa: 0,116 g. IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3527, 3432, 3315, 3093, 2930, 2836, 2778, 1641, 1621, 1553, 1448, 1364, 1284, 1119, 1028, 837, 810, 753, 708.

- Sínteses em condições solvotermiais

{[Cu₂(Hatz)₂(H₂O)](SO₄)₂}_n: Dissolveu-se separadamente 0,336 g (4,0 mmol) de 3-amino-1,2,4-triazol (**Hatz**) em 100 mL de etanol e 0,638 g (4,0 mmol) de sulfato de cobre(II) anidro em 200 mL de água deionizada. As soluções foram juntadas em um frasco de Teflon, que foi selado e aquecido em reator de autoclave até 150 °C e mantido nessa temperatura por 42h e então resfriado numa taxa de 8°C/h. O sólido verde-azulado obtido foi isolado por filtração a vácuo. Rendimento: 0,534 g, 52,8 % baseado em Cu. IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3334, 1623, 1558, 1518, 1427, 1230, 1112, 1036, 987, 745, 657. Análise elementar calculada (%) para C₄H₁₀N₈O₉S₂Cu₂: C, 9,51; H, 1,99; N, 22,17. Encontrado: C 10,18; H 2,41; N 21,76.

{[Cu₄(datz)₂(SO₄)₂(OH)₂]}_n: Foram dissolvidos separadamente 0,396 g (4,0 mmol) de 3,5-diamino-1,2,4-triazol (**Hdatz**) em 100 mL de etanol quente e 0,6384 g (4,0 mmol) de sulfato de cobre(II) anidro em 200 mL de água deionizada. As soluções foram juntadas em

um frasco de Teflon, que foi selado e aquecido até 150 °C por 96h e então resfriado numa taxa de 3 °C/h. O sólido verde escuro obtido foi isolado por filtração a vácuo. Rendimento: 0,503 g, 74,3 % baseado em Cu. IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3390, 3309, 3175, 1619, 1565, 1524, 1507, 1418, 1067, 1010, 956, 834, 728. Análise elementar calculada (%) para $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Cu}_4$: C, 7,10; H, 1,49; N, 20,71. Encontrado: C 7,86; H 1,55; N 21,51.

$\{[\text{Cu}(\text{atzac})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n\}$: Dissolveu-se 0,519 g (4,0 mmol) de 3-amino-1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (H_2atzac) em 200 mL de água deionizada quente na presença de amônia 25%. A seguir adicionaram-se 0,799 g (4,0 mmol) de acetato de cobre(II) mono-hidratado, quando foi possível observar a formação de precipitado verde. O sistema foi transferido a um frasco de Teflon, que foi selado e levado a autoclave a 140 °C por 72h e resfriado numa taxa 2°C/h. O sólido azul obtido foi isolado por filtração a vácuo e lavado com água quente. Rendimento: 0,526 g, 58.3 % baseado em Cu. IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3432, 3378, 1671, 1626, 1554, 1472, 1382, 1300, 1123, 1093, 1021, 847, 808, 773, 738. Análise elementar calculada (%) para $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$: C, 15,97; H, 2,68; N, 24,83. Encontrado: C 14,85; H 1,37; N 23,08.

$\{[\text{Cu}(\text{tzac})(\text{H}_2\text{O})]_n\}$: Suspendeu-se 0,452 g (4,0 mmol) de 1,2,4-triazol-5-ácido carboxílico (H_2tzac) e 0,966 g (4,0 mmol) de nitrato de cobre(II) tri-hidratado em mistura de 100 mL de etanol e 200 mL de água deionizada. O sistema foi transferido a um frasco de Teflon, que foi selado e levado a autoclave a 140 °C por 72h e resfriado numa taxa 2°C/h. O sólido azul obtido foi isolado por filtração a vácuo e lavado com água quente, etanol e acetona. Rendimento: 0,147 g, 19,0 % baseado em Cu. IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3136, 1660, 1634, 1485, 1395, 1310, 1287, 1079, 833. Análise elementar calculada (%) para $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Cu}$: C, 18,71; H, 1,57; N, 21,82. Encontrado: C 18,71; H 1,26; N 23,05.

2.2. Instrumentação e técnicas de caracterização

As sínteses solvotermiais foram feitas em um em um copo de Teflon de 500 mL que foi levado a autoclave em um reator Parr 4568 com controlador de temperatura e rotação modelo 4848. As quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinadas em um analisador elementar Perkin Elmer 2400 series II da Central Analítica do IQ – USP.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em um espectrômetro Agilent Technologies Cary 630 FTIR com módulo ATR de platina.

Os difratogramas de pó dos sistemas [Cu(atz)] e [Cu(datz)] obtidos em condições solvotermiais foram registrados em um difratômetro Bruker D8 Advance utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å) no Laboratório de Cristalografia do IF – USP pelo Rodrigo Fazzi, doutorando em nosso laboratório. Os demais difratogramas foram obtidos em um difratômetro Bruker D2 Phaser utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å) no Laboratório de Química Supramolecular do IQ – USP. Todos os difratogramas tiveram o *background* corrigido e intensidades normalizadas.

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta-infravermelho próximo foram registrados em um espectrômetro Shimadzu UV3101PC com módulo de reflectância difusa no Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ – USP. As amostras foram previamente diluídas em sulfato de bário puro para aquisição dos dados.

Os espectros de *EPR* foram registrados em um espectrômetro de onda contínua Bruker EMX operando na banda X (9 - 10 GHz), instalado no IQ – USP. Foram realizadas medidas em amostra policristalina em temperatura ambiente e em de nitrogênio líquido (77 K). As amostras foram inseridas em um tubo capilar de polietileno ultrapuro, que foi inserido em um Bruker ER 167 FDS-Q Finger dewar contendo nitrogênio líquido para medidas em baixa temperatura. Os espectros foram interpretados através de simulações utilizando o pacote

EasySpin (32) do *software* Matlab R2015a e os valores de campo magnético foram corrigidos em relação ao padrão dp_{ph} (2,2-difenil-1-picril-hidrazil), $g = 2,0036$.

As curvas de TG-DSC-MS foram obtidas pelo Dr. Ricardo A. Couto a 10°C/min sob atmosfera de ar utilizando um cadinho de alumina em um analisador térmico Netzsch-Gerätebau GmbH STA 409 PC Luxx acoplado a um espectrômetro de massa quadrupolar 403 Aëolos Quadro.

As medidas magnéticas de corrente contínua foram obtidas na faixa de temperatura de 2 a 300 K em um magnetômetro *SQUID Quantum Design* MPMS no Laboratório de Materiais Magnéticos do IF – USP pelo Prof. Dr. Rafael S. Freitas.

As isotermas de adsorção de gás nitrogênio em temperatura ambiente e as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio em 77 K dos compostos obtidos em condições ambientes foram registradas em um analisador de porosidade Micromeritics ASAP 2020 pelo Dr. Ricardo A. Couto. As amostras foram pré-tratadas suspendendo-as em acetona e depois degasificadas sob vácuo a 100°C.

As isotermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio em 77 K e gás carbônico em temperatura ambiente dos compostos obtidos em condições solvotermais foram obtidas na Universidade de Ottawa em um analisador de porosidade Micromeritics 3Flex. As amostras foram pré-tratadas por suspensão em acetona e depois degasificadas sob vácuo a 100°C em um Micromeritics Smart VacPrep.

3. Resultados e discussão

Para simplificar o texto, os compostos serão abreviados da seguinte forma:

3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)

A interpretação dos espectros dos triazóis abaixo de 2000 cm⁻¹ não é trivial devido a presença de deformações angulares dos grupos NH₂ e NH fortemente acopladas com deformações axiais e do anel. (43) As bandas características são a de deformação angular da ligação NH₂ do grupo amino (em torno de 1600 cm⁻¹), que pode se deslocar tanto para números de onda maiores ou menores devido à coordenação, e / ou a de deformação axial da ligação C=O (em torno de 1700 cm⁻¹), que se desloca para números de onda menores devido à coordenação (Tabela III-1). (44,45)

Tabela III-1. Números de onda de bandas características no infravermelho dos complexos de cobre e ligantes livres.

Composto	Condição de síntese	v(C=O) / cm ⁻¹	δ (NH ₂) / cm ⁻¹
Hatz			1630
[Cu(atz)]	ambiente		1643
	solvothermal		1623
Hdatz			1621
[Cu(datz)]	ambiente		1638
	solvothermal		1619
H ₂ atzac		1680	1626
[Cu(atzac)]	ambiente	1641	1621
	solvothermal	1671	1626
H ₂ tzac		1722	
[Cu(tzac)]	solvothermal	1660	

v: deformação axial
 δ: deformação angular

Figura III-5. Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante Hatz (vermelho) e do composto [Cu(atz)] sintetizado em condições ambiente (azul) e solvotermal (preto).

Figura III-6. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante Hdatz (vermelho) e do composto [Cu(datz)] sintetizado em condições ambiente (azul) e solvotermal (preto).

Os espectros dos compostos [Cu(atz)] (Figura III-5) e [Cu(datz)] (Figura III-6) são análogos e é possível observar que a banda de deformação angular da ligação NH₂ dos ligantes atz e datz está deslocada para maiores números de onda nos produtos obtidos em condição ambiente e para menores números de onda em produtos obtidos em condições solvotermiais. Isso indica que o modo de coordenação do triazol varia dependendo do método de síntese utilizado.

No espectro dos compostos [Cu(atzac)] (Figura III-7) e [Cu(tzac)] (Figura III-8) é possível observar a banda característica da deformação axial da ligação C=O dos ligantes atzac e tzac deslocada para menores números de onda, o que sugere coordenação por esse grupo. A coordenação do grupo carbonila retira densidade eletrônica da ligação C=O para o centro metálico, o que enfraquece a ligação e desloca a banda de deformação axial dessa ligação para menores comprimentos de onda seguindo a seguinte relação:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

onde ν é o número de onda, c a velocidade da luz, k a constante de força da vibração, que reduz a vibração de dois núcleos de massa m_1 e m_2 ao movimento de uma partícula única de massa μ , a massa reduzida do sistema, que é definida como:

$$\mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$$

Portanto a energia do modo vibracional é diretamente proporcional à força da ligação. (45)

Figura III-7. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante H_2atzac (vermelho) e do composto $[Cu(atzac)]$ sintetizado em condições ambiente (azul) e solvotermal (preto).

Figura III-8. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante H_2tzac (vermelho) e do composto $[Cu(tzac)]$ sintetizado em condições solvotermais (preto).

3.2. Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta/infravermelho próximo

Foi utilizada a técnica de reflectância difusa, sendo assim a transformada de Kubelka-Munk foi aplicada sobre o espectro de reflexão para obtenção do espectro de absorção correspondente e, portanto, não é possível calcular os coeficientes de absorvidade molar. Entretanto, o perfil e as intensidades relativas das absorções podem dar informação sobre a composição e estrutura eletrônica dos produtos obtidos.

Nos espectros de todos os complexos (Figura III-9, Figura III-10, Figura III-11 e Figura III-12) é possível observar uma banda atribuída à absorção do ligante na região do ultravioleta em torno de 200 a 300 nm, possivelmente referente às transições $\pi-\pi^*$, e transições proibidas de natureza $d-d$ na região do visível em aproximadamente 650 a 780 nm.

Figura III-9. Espectros eletrônicos do ligante Hatz (esquerda) e do composto [Cu(atz)] (direita).

No caso dos compostos [Cu(atz)] (Figura III-9), [Cu(datz)] (Figura III-10) e [Cu(tzac)] (Figura III-12) é possível observar banda larga em comprimentos de onda maiores que 700 nm: 844 nm para [Cu(atz)], 773 nm para [Cu(datz)] e 921 nm para o [Cu(tzac)]. Essa banda pode ser atribuída a um harmônico vibracional do infravermelho médio.

Figura III-10. Espectros eletrônicos do Hdatz (esquerda) e do composto [Cu(datz)] (direita).

Figura III-11. Espectros eletrônicos do ligante H2atzac (esquerda) e do composto [Cu(atzac)] (direita).

Figura III-12. Espectros eletrônicos do ligante H2tzac (esquerda) e do composto [Cu(tzac)] (direita).

3.3. Difração de raios X (DRX) em pó

A difração de raios X em pó foi utilizada para avaliar a pureza e cristalinidade dos produtos obtidos pelas condições ambiente e solvotermal e avaliar qual método é mais eficaz para a obtenção desses sistemas, uma vez que *MOFs* são sólidos cristalinos

Observa-se que os difratogramas dos produtos (Figura III-13) não correspondem aos ligantes livres, o que indica que não há material de partida não coordenado a metais no sólido obtido. De modo geral, observa-se que os perfis de difração dos produtos obtidos em condições ambientes apresentam menos picos, halos amorfos ou até nenhum pico de difração, o que indica que as particularidades do método solvotermal como altas pressão e temperatura favorecem a formação de sólidos mais ordenados.

Figura III-13. Difratogramas dos compostos [Cu(atz)], [Cu(datz)], [Cu(atzac)] e [Cu(tzac)] nas condições ambiente e solvotermal, bem como dos ligantes livres.

Os difratogramas foram comparados com os calculados a partir da estrutura cristalina de compostos análogos depositados no *Cambridge Crystallographic Data Centre* até setembro de 2019.

Figura III-14. Difratoograma do composto [Cu(atz)] (preto) e análogos relatados com cobre e o ligante Hatz. Difratoogramas A (verde), B (azul) e C (vermelho) reproduzidos da referência (46); D (rosa) reproduzido da referência (47)

Não foi possível achar correspondência para o composto [Cu(atz)] (Figura III-14), o que indica que esse material é inédito. O composto correspondente, obtido em condição ambiente é amorfo.

Figura III-15. Difratoograma do composto [Cu(datz)] (preto) e análogos relatados com cobre e o ligante Hdatz. Difratoograma A (verde) reproduzido da referência (48); B (azul) e C (verde) reproduzidos da referência (49).

O composto [Cu(datz)] obtido em condição ambiente também parece ser inédito por não ser possível encontrar picos em comum com sistemas previamente relatados (Figura III-15). Por outro lado, o composto obtido em condições solvotermiais é isoestrutural ao complexo **3** descrito na referência (49), evidenciado pela presença dos mesmos picos de difração do difratograma *B* (Figura III-15).

O complexo tetranuclear $\{[\text{Cu}_4(\text{datz})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2]\}_n$ cristaliza no sistema monoclinico de grupo espacial $P2_1/n$ e possui estrutura polimérica tridimensional. Dois átomos de cobre(II) estão em ambientes distintos, Cu1 adota geometria quadrada distorcida (simetria D_{4h}), enquanto Cu2 se encontra em um ambiente piramidal de base quadrada distorcida (simetria C_{4v}) (Figura III-16), como evidenciado pela análise *SHAPE* ($CShM = 0,19478$ e $0,70153$ respectivamente). (50–52) Essa análise compara as coordenadas atômicas com os vértices de poliedros ideais e quanto menor for a medida de forma contínua (*CShM*, do inglês *continuous shape measurements*), mais próximo daquela geometria o íon metálico se encontra. Os principais comprimentos de ligação estão resumidos na Tabela VI-1 (vide Anexos).

Figura III-16. Esfera de coordenação parcialmente identificada e representação visual da distorção da geometria ideal (poliedros azuis) dos átomos de cobre(II).
 Figura feita a partir do arquivo *cif* relatado na referência (49). Cores: Cu, laranja; N, azul; O, vermelho; S, amarelo; C, cinza e H, branco.

O átomo Cu1 está coordenado a dois ligantes datz^- desprotonados, um pelo nitrogênio endocíclico (N2) e outro pelo substituinte amino (N5), um íon OH^- (O1) e um grupo sulfato (O2) completam a esfera de coordenação. O átomo Cu2 também está ligado a dois datz^- , mas somente pelos nitrogênios endocíclicos (N1 e N3), dois íons OH^- (O1) e um sulfato (O5) completam a esfera de coordenação. Os dois átomos de cobre(II) formam um anel de cinco membros, coordenados pelo íon OH^- (O1) e por um ligante datz^- (N2 e N3) (Figura III-16).

Dois átomos Cu1 e dois Cu2 formam uma *SBU* (do inglês *secondary building unit*, unidade de construção secundária), mantida por dois íons OH^- que conectam os metais em ponte e quatro ligantes datz^- , que se repete ao longo dos eixos cristalográficos (Figura III-17). Cada unidade $\{\text{Cu}_4\}$ se liga a seis vizinhas: quatro ao longo do plano *bc* conectadas por ligantes datz^- tetradentados e se encontram inclinadas com ângulo de 114° ; e duas ao longo do plano *ac*, que são ligadas por ânions sulfato em um formato de escada (Figura III-17).

Figura III-17. Repetição da unidade $\{\text{Cu}_4\}$ ao longo dos eixos cristalográficos.

Figura feita a partir do arquivo *cif* relatado na referência (49). Átomos de hidrogênio estão omitidos por motivos de clareza. Cores: Cu, laranja; N, azul; O, vermelho; S, amarelo e C, cinza.

O empacotamento cristalino revela a presença de canais de formato oval na estrutura. Quando vistos ao longo do eixo a é possível observar que são formados nas adjacências de duas SBU s vizinhas por dois átomos Cu1, dois Cu2 e quatro ligantes datz^- (Figura III-18). A menor distância $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ observada nessa estrutura é de 2,985 Å entre os dois átomos Cu2 cristalograficamente equivalentes ligados em ponte por um $\mu_3\text{-OH}^-$, o ângulo da ligação Cu2-O1-Cu1 é 96,65° e o Cu2-O1-Cu1 é 123,74°.

Figura III-18. Empacotamento cristalino do composto $[\text{Cu}(\text{datz})]$ visto ao longo do eixo a . Os canais estão destacados em preto.

Figura feita a partir do arquivo *cif* relatado na referência (49). Átomos de hidrogênio estão omitidos por motivos de clareza. Cores: Cu, laranja; N, azul; O, vermelho e C, cinza.

Figura III-19. Difractogramas do composto $[\text{Cu}(\text{atzac})]$ (preto) e análogo relatado com cobre e o ligante H_3atzac .

Difractograma A (verde) reproduzido da referência (53).

O padrão de difração do composto $[\text{Cu}(\text{atzac})]$ obtido em condição solvotermal tem picos com baixa intensidade (Figura III-19). Entretanto parece haver alguma correspondência com os do complexo **1** descrito na referência (53). O obtido em condição ambiente não corresponde à estrutura relatada.

O complexo $\{[\text{Cu}(\text{atzac})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ cristaliza no sistema hexagonal de grupo espacial $R\bar{3}$ e também possui estrutura polimérica. Todos os átomos de cobre(II) se encontram penta-coordenados e adotam geometria de bipirâmide trigonal (simetria D_{3h}) (Figura III-20), como evidenciado pela análise *SHAPE* ($CShM = 2,10045$). (50,52)

Os centros de cobre(II) estão ligados a três ligantes atzac^{2-} duplamente desprotonados através dos nitrogênios endocíclicos (N1, N2 e N3) e por um oxigênio do grupo ácido carboxílico (O1), uma molécula de água completa a esfera de coordenação (O3). É interessante notar que somente um ligante atzac^{2-} está coordenado de modo quelato (N3 e O1) para formar um anel de cinco membros (Figura III-20). Os principais comprimentos de ligação estão resumidos na Tabela VI-2 (vide Anexos).

Figura III-20. Esfera de coordenação parcialmente identificada e representação visual da distorção da geometria ideal (poliedro azul) dos átomos de cobre(II).
Cores: Cu, laranja; N, azul; O, vermelho; C, cinza e H, branco.

Dois átomos de cobre(II) e quatro ligantes atzac^{2-} se conectam para formar um anel de seis membros, dando origem a uma *SBU* dinuclear do tipo $\{\text{Cu}_2\}$, que se liga a quatro vizinhas através do nitrogênio da posição 4 do anel triazol (N1). A menor distância $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$

encontrada é de 4,0084(7) Å entre os metais que compoem o anel de seis membros da *SBU*. Diferentemente do composto [Cu(datz)], no composto [Cu(atzac)] os contra-íons não participam da estrutura.

Figura III-21. Repetição da unidade {Cu₂} ao longo dos eixo cristalográfico *c*. Átomos de hidrogênio estão omitidos por motivos de clareza.
Cores: Cu, laranja; N, azul; O, vermelho e C, cinza.

Figura III-22. Repetição da unidade {Cu₂} ao longo dos eixo cristalográfico *c*. Átomos de hidrogênio estão omitidos por motivos de clareza.
Cores: Cu, laranja; N, azul; O, vermelho e C, cinza.

O empacotamento cristalino revela que as unidades $\{\text{Cu}_2\}$ crescem em forma de espiral ao longo do eixo c e formam um padrão hexagonal que abriga moléculas de solvente e se repete para dar origem à estrutura de canais característica das redes metal-orgânicas. Utilizando o software *Mercury* é possível calcular que os canais têm volume de $430 \text{ \AA}^3$ na célula unitária e correspondem a 12% do volume do *MOF*.

Similar ao composto anterior, o difratograma do sistema $[\text{Cu}(\text{tzac})]$ tem picos com baixa intensidade (Figura III-23), mas parece não haver correspondência com o sistema descrito na literatura, se tratando, portanto, de um composto novo.

Figura III-23. Difratogramas do composto $[\text{Cu}(\text{tzac})]$ (preto) e análogo relatado com cobre e o ligante H_2tzac . Difratograma A (verde) reproduzido da referência (54).

3.4. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

No espectro em 300 K do complexo $[\text{Cu}(\text{atz})]$ obtido em condição solvothermal (Figura III-25) é possível observar um sinal que parece ser proveniente de dois (ou mais) spins interagindo magneticamente. De forma simplificada, essa interação é dada pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\hat{H} = +J S_1 S_2$$

onde J é um parâmetro que considera a interação total entre dois elétrons S_1 e S_2 . A melhor simulação (Tabela VI-7), portanto, considera $S_1 = 1/2$ com $g_1 = 2,500$, $S_2 = 1/2$ com $g_2 =$

$1,950$ e $J_{12} = 0,0901 \text{ cm}^{-1}$. Também foi considerado o acoplamento hiperfino com dois núcleos de ^{63}Cu ($I = 3/2$), chamados k e h , com valores de $A_{x_{1k}} = 11,43 \text{ mT}$ e $A_{x_{1h}} = 14,65 \text{ mT}$ (Figura III-24).

Figura III-24. Esquema representando as interações utilizadas para interpretar o espectro de *EPR* do composto $[\text{Cu}(\text{atz})]$

Ao diminuir a temperatura para 77 K observa-se um espectro de baixa intensidade, a melhor simulação (Tabela VI-7) indica sinal de um spin $S = 1/2$ axial alongado no eixo z com $g_x = g_y = 2,080 < g_z = 2,380$, característico de sistemas d^9 com distorção Jahn-Teller, e acoplamento hiperfino com um núcleo de ^{63}Cu ($I = 3/2$) com valor $A_z = 13,51 \text{ mT}$.

Em 300 K o espectro do composto $[\text{Cu}(\text{atz})]$ obtido em condições ambiente (Figura III-25) apresenta sinal largo com pouca definição da anisotropia do tensor- g e acoplamento hiperfino. A melhor simulação (Tabela VI-7) indica sinal axial alongado com $g_{xy} = 2,070$ e $g_z = 2,230$ de dois spins $S = 1/2$ e acoplamento hiperfino com dois núcleos equivalentes de ^{63}Cu com valor $A_z = 6,22 \text{ mT}$. Ao abaixar a temperatura para 77 K o espectro se apresenta mais resolvido e a melhor simulação (Tabela VI-7) revela sinal axial alongado de um spin $S = 1/2$ com $g_{xy} = 2,087$ e $g_z = 2,370$ e acoplamento hiperfino com um núcleo de ^{63}Cu com $A_z = 14,2 \text{ mT}$.

Figura III-25. Espectros de *EPR* dos compostos [Cu(atz)] em condição solvothermal e ambiente em 77 K e 300 K (preto) e as melhores simulações dos espectros (azul)

O composto [Cu(datz)] obtido em condição solvothermal apresenta um espectro de *EPR* a 300 K (Figura III-26) onde é possível observar um sinal largo aparentemente isotrópico, mas a falta de simetria entre as partes positiva e a negativa da primeira derivada indicam alguma axialidade. A melhor simulação (Tabela VI-8) considera sinal isotrópico correspondente a um spin $S=1/2$ com valor de $g = 2,120$. Apesar do acoplamento hiperfino não estar resolvido, a simulação que melhor se aproxima à forma do sinal considera a interação com um núcleo de ^{63}Cu com valor $A = 6,74 \text{ mT}$. Ao diminuir a temperatura para 77 K o espectro revela um pouco a axialidade do tensor- g ($g_{xy} = 2,055$, $g_z = 2,260$ e $A = 0$) e a intensidade do sinal diminui.

No espectro em 300 K do composto [Cu(datz)] obtido em condição ambiente é possível observar sinal largo e sem definição do acoplamento hiperfino. A assimetria das partes negativa e positiva indica sinal axial e, de fato, a melhor simulação (Tabela VI-8) considera sinal axial alongado de spin $S = 1/2$ com valores $g_{xy} = 2,095$ e $g_z = 2,250$. Ao abaixar a temperatura para 77 K o espectro revela melhor a axialidade do tensor- g e a melhor

simulação (Tabela VI-8) considera também um spin $S = 1/2$ axial alongado e valores $g_{xy} = 2,065$ e $g_z = 2,312$. A mudança no valor dos parâmetros g pode indicar mudança na geometria ou esfera de coordenação devido à diminuição da temperatura, mas a falta de resolução do espectro em temperatura ambiente compromete a correta interpretação.

Figura III-26. Espectros de *EPR* dos compostos [Cu(datz)] em condição solvothermal (esquerda) e ambiente (direita) em 77 K e 300 K (preto) e as melhores simulações obtidas (azul)

O sinal de *EPR* em temperatura ambiente do complexo [Cu(atzac)] obtido em condição solvothermal (Figura III-27) mostra um sinal largo aparentemente axial e sem definição com valores $g_{xy} = 2,100$ e $g_z = 2,150$, não é possível determinar valores de acoplamento hiperfino devido à largura. Ao abaixar a temperatura para 77 K observa-se que o sinal some quase totalmente, mas mantendo o valor de g quase inalterado ($g = 2,100$).

No espectro em 300 K do composto [Cu(atzac)] obtido em condição ambiente observa-se um sinal axial alongado com os valores $g_{xy} = 2,067$ e $g_z = 2,277$ (Tabela VI-9), sem acoplamento hiperfino. Ao abaixar a temperatura observa-se também sinal axial melhor resolvido e pouca mudança nos parâmetros g ($g_{xy} = 2,065 < g_z = 2,275$). O espectro também mostra desdobramento do sinal em 330 mT que não foi considerado na simulação, isso pode ser atribuído a uma rombicidade no complexo ou mais provavelmente aos dois ambientes de coordenação bem distintos oferecido pelos grupos carboxila do ligante.

Figura III-27. Espectros de EPR dos compostos $[\text{Cu}(\text{atzac})]$ em condição solvothermal e ambiente em 77 K e 300 K.

Figura III-28. Espectros de EPR do composto $[\text{Cu}(\text{tzac})]$ em condição solvothermal em 77 K e 300 K.

Os espectros do composto $[\text{Cu}(\text{tzac})]$ obtido em condição solvothermal (Figura III-28) são análogos ao do $[\text{Cu}(\text{atzac})]$ obtido também condição solvothermal, o que sugere que o ambiente de coordenação seja semelhante. Em 300 K observa-se sinal largo e sem definição em 320 mT ($g = 2,100$) e quando a temperatura é abaixada até 77 K o parâmetro g permanece com o mesmo valor, porém há diminuição na intensidade do sinal, o que é condizente com

átomos de cobre(II) com forte interação magnética, e esperado de se observar em sistemas ligados por átomos de oxigênio de grupos carboxila.

EPR foi utilizado para avaliar a esfera de coordenação dos compostos obtidos em condições ambiente e solvothermal. Pelos parâmetros g e pela forma dos espectros é possível observar que compostos diferentes são obtidos por diferentes métodos sintéticos (ambiente ou solvothermal). De modo geral, os sinais dos produtos obtidos em condição solvothermal condizem com sistema onde os elétrons desemparelhados estão delocalizados por vários núcleos de cobre(II), originando um sinal largo e sem definição do acoplamento hiperfino. Enquanto os obtidos em condição ambiente parecem corresponder a espécies mononucleares de cobre(II) em ambiente axial.

Figura III-29. Espectros de *EPR* em solução congelada de um radical nitróxido em várias frequências de micro-onda/campo magnéticos

Reproduzido de MÖBIUS e SAVITSKY, 2010^{viii} com permissão de *The Royal Society of Chemistry*.

Deve-se ter precaução ao avaliar os sinais que aparentam ser isotrópicos se as medidas foram feitas no limite rígido, porque essa afirmação significaria que o sistema possui simetria T_d ou O_h , que não é usual em compostos de cobre(II) devido à sua configuração eletrônica e principalmente com ligantes que possuem vários pontos de coordenação. É mais seguro, portanto, afirmar que o equipamento não consegue definir o acoplamento hiperfino e a anisotropia do tensor-g, que podem ser melhor resolvidas se forem utilizadas frequências maiores de micro-ondas (Figura III-29), como exemplificado para o radical nitróxido.

Os espectros foram registrados também na temperatura de N_2 líquido (77 K) para definir melhor os sinais e comparar a intensidade. Realizar experimentos de *EPR* em baixas temperaturas é uma estratégia interessante porque em condições ambiente a diferença populacional entre o estado fundamental e o excitado é de apenas 0,1%. Deste modo a excitação de uma pequena parcela dos spins é suficiente para equalizar essa diferença e a absorção de micro-ondas se torna igual à emissão e nenhum sinal *EPR* é observado. Esse problema é contornado parcialmente utilizando uma cavidade ressonante, mas também abaixar a temperatura da amostra aumenta a ocupação do estado fundamental e melhora a absorção e portanto a intensidade dos sinais, como visto nos espectros dos compostos obtidos em condição ambiente. (55)

Entretanto, no caso dos produtos obtidos sob condições solvotermiais o contrário é observado: os sinais diminuem de intensidade conforme a temperatura é reduzida. Esse comportamento pode ser associado à presença de interações antiferromagnéticas entre os centros metálicos, originando o estado fundamental $S = 0$. (56) Deste modo, a baixa temperatura favorece a população do estado diamagnético (Figura III-30) e o sinal observado é devido à contribuição de monômeros isolados e / ou à população do estado excitado $S = 1$. Essa afirmação sugere a estrutura polimérica dos compostos obtidos sob condições solvotermiais.

Figura III-30. Esquema ilustrado a separação dos níveis energéticos em sistemas onde há interação antiferromagnética entre dois centros paramagnéticos com $S = \frac{1}{2}$. Reproduzido da referência (56) com permissão de *John Wiley and Sons*.

3.5. Magnetometria de corrente contínua (*dc*)

A curva de χ vs T do composto [Cu(atz)] (Figura III-31) apresenta comportamento de paramagneto puro, onde parece que os spins não interagem magneticamente. Entretanto o abaixamento do valor de χT com abaixamento da temperatura pode indicar comportamento antiferromagnético nesse composto.

A curva de magnetização em função do campo em 2 K do composto [Cu(atz)] atinge a saturação em aproximadamente $0,15 \mu_B$, abaixo do valor de momento magnético observado para um átomo de cobre(II) isolado ($1,7$ a $2,2 \mu_B$), (57) o que indica a presença de interações antiferromagnéticas nesse sistema.

Figura III-31. Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura (esquerda), do produto da susceptibilidade com a temperatura em função da temperatura (direita) e magnetização em função do tempo (baixo) do composto [Cu(atz)].

A curva de χ vs T do composto [Cu(datz)] (Figura III-32) apresenta máximo arredondado próximo de 33 K, o que pode ser indicação de interações magnéticas de baixa dimensionalidade, como formação de dímeros, trímeros ou cadeias a baixas temperaturas. A curva de χT tem um perfil semelhante à do [Cu(atz)] e portanto também pode indicar interação antiferromagnética. A curva de magnetização em função do campo desse composto não atinge saturação na faixa considerada, o que indica forte interação antiferromagnética, que impede que os spins se alinhem ao campo magnético aplicado.

Figura III-32. Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura (cima) e magnetização em função do tempo (baixo) do composto [Cu(datz)].

3.6. Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial acoplada a espectrometria de massas (TG-DSC-MS)

A primeira variação de massa na curva TG dos compostos [Cu(atz)] (Figura III-33) e [Cu(tzac)] (Figura III-36) corresponde a perda de água superficial não constitucional (dessolvatação), enquanto a dos demais (Figura III-34 e Figura III-35) pode ser entendida como um rearranjo na estrutura cristalina, por não acompanhar liberação de água ($m/z = 18$) no espectro de massas.

Os materiais [Cu(atz)] e [Cu(datz)] são estáveis até 359 °C e 304 °C respectivamente, quando sofrem decomposição térmica em uma etapa, evidenciada pelo evento exotérmico na curva DSC, associado à perda da parte orgânica como água, gás carbônico ($m/z = 44$) e

dióxido de enxofre ($m/z = 64$). O subsequente ganho de massa pode estar associado à formação de óxidos de cobre altamente estáveis e a última variação de massa pode estar associada à liberação de oxigênio molecular ou outros voláteis não detectáveis na espectrometria de massas.

Figura III-33. Curvas TG (preta) e DSC (azul) e *MS* do composto [Cu(atz)]

Figura III-34. Curvas TG (preta) e DSC (azul) e *MS* do composto [Cu(datz)]

A decomposição térmica do composto [Cu(atzac)] (Figura III-35) ocorre em uma etapa em 289 °C, como evidenciado pelo evento exotérmico na calorimetria. A decomposição acompanha liberação de água e gás carbônico da parte orgânica.

Figura III-35. Curvas TG (preta) e DSC (azul) e MS do composto [Cu(atzac)]

Na curva TG do composto [Cu(tzac)] (Figura III-36) é possível observar que a decomposição desse composto ocorre em duas etapas, a primeira em 305 °C e a segunda em 425 °C. Ambos processos estão associados a degradação da parte orgânica como água e gás carbônico.

Figura III-36. Curvas TG (preta) e DSC (azul) e MS do composto [Cu(tzac)]

3.7. Isotermas de adsorção-dessorção de gases

As isotermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio a 77 K são do tipo II (Figura III-37), o que indica material não-poroso ou macroporoso (> 50 nm), segundo a *IUPAC*. (58)

Figura III-37. Isotermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio dos compostos de cobre(II) obtidos na condição solvothermal

Todos os compostos, com exceção do [Cu(atz)] obtido em condições ambiente, adsorvem gás nitrogênio em alguma quantidade nessas condições (Tabela III-2).

Tabela III-2. Quantidade de gás nitrogênio adsorvida a 77 K.

Composto	Condição de síntese	Quantidade máxima adsorvida (cm ³ /g)	Porcentagem em massa (%)
[Cu(atz)]	solvothermal	41,68	18
	ambiente	N/D	N/D
[Cu(datz)]	solvothermal	37,97	17
	ambiente	6,84	3
[Cu(atzac)]	solvothermal	151,02	67
[Cu(tzac)]	solvothermal	28,53	13

N/D: não determinado

A área superficial foi determinada através das isothermas de adsorção-dessorção pelo modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Para isso, aplicou-se a equação BET na seguinte forma:

$$\frac{p}{n_a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

onde n_a é a quantidade de gás adsorvida na pressão relativa p/p_0 , n_m é a capacidade de adsorção da monocamada e C é uma constante dependente da forma da isoterma.

Uma relação linear é obtida se $p / n_a \cdot (p - p_0)$ for traçado versus p / p_0 , que é mantida até aproximadamente $p / p_0 = 0,35$. (58) Deste modo foi possível obter n_m e C como partes dos coeficientes angular e linear da reta (Tabela VI-3, Tabela VI-4, Tabela VI-5 e Tabela VI-6) e calcular a área superficial a partir da relação:

$$A_{(BET)} = n_m \cdot N_A \cdot a_m$$

onde N_A é o número de Avogadro e a_m é a área de seção de choque do adsorbato (0,162 nm² para N₂ a 77 K). (58)

Os valores obtidos estão listados na Tabela III-3, é possível observar que as sínteses solvotermiais originaram produtos com maiores áreas superficiais que os análogos à condição ambiente, embora bem distantes dos valores descritos na literatura para alguns *MOFs*.

Tabela III-3. Áreas superficiais dos complexos de cobre(II) calculadas pelo método BET

Composto	Condição de síntese	Área BET (m ² /g)
[Cu(atz)]	solvothermal	8,60
	ambiente	N/D
[Cu(datz)]	solvothermal	11,00
	ambiente	2,00
[Cu(atzac)]	solvothermal	34,07
[Cu(tzac)]	solvothermal	12,34

As curvas de distribuição de tamanho de poro foram obtidas a partir das isotermas de dessorção utilizando o modelo de Barret – Joyner – Halenda (BJH) e confirmam a presença de macroporos nos compostos [Cu(datz)] e [Cu(atzac)] (Figura III-38).

Figura III-38. Distribuição de tamanho de poro dos compostos de cobre(II).

A larga distribuição dos tamanhos nesses sistemas indica a presença de poros de agregação (morfológicos) na estrutura do sólido, o que pode mascarar a presença de poros cristalográficos. Isto porque a distribuição estreita indicaria a presença majoritária de poros cristalográficos na estrutura, características de *MOFs*, que por serem originados da estrutura cristalina do material apresentam tamanho fixo e pequeno. Os demais sistemas, [Cu(atz)] e [Cu(tzac)], parecem ser não-porosos.

O método mais básico para avaliar a capacidade de separação seletiva de CO₂ em uma mistura gasosa é avaliar as isotermas de adsorção em altas temperaturas (313 – 333 K) dos componentes da mistura individualmente. A pressão de nitrogênio e gás carbônico no gás de escape da queima de combustíveis fósseis é de 0,75 e 0,15 bar respectivamente, portanto a capacidade de adsorção deve ser avaliada nesses valores de pressão. (9) Sendo assim, as

isotermas de adsorção-dessorção de CO_2 e N_2 foram feitas à temperatura ambiente, entretanto as de CO_2 foram registradas apenas até 660 mbar, por limitações do aparelho, e as de nitrogênio até 1,2 bar para simular a as condições de separação em processos de pós-combustão (Figura III-39, Figura III-40, Figura III-41 e Figura III-42).

Figura III-39. Isotermas de adsorção-dessorção de gás carbônico (esquerda) e nitrogênio (direita) em temperatura ambiente do composto $[\text{Cu}(\text{atz})]$ obtido condição solvothermal.

Figura III-40. Isotermas de adsorção-dessorção de gás carbônico (esquerda) e nitrogênio (direita) em temperatura ambiente do composto $[\text{Cu}(\text{datz})]$ obtido condição solvothermal.

Figura III-41. Isotermas de adsorção-dessorção de gás carbônico (esquerda) e nitrogênio (direita) em temperatura ambiente do composto [Cu(atzac)] obtido condição solvotermal.

Figura III-42. Isotermas de adsorção-dessorção de gás carbônico (esquerda) e nitrogênio (direita) em temperatura ambiente do composto [Cu(tzac)] obtido condição solvotermal.

As isotermas de CO_2 tem quantidade adsorvida de $0,207 \text{ cm}^3/\text{g}$ para [Cu(atz)]; $0,608 \text{ cm}^3/\text{g}$ para [Cu(datz)]; $3,11 \text{ cm}^3/\text{g}$ para [Cu(atzac)] e $5,66 \text{ cm}^3/\text{g}$ para [Cu(tzac)] no valor máximo de pressão ($0,660 \text{ bar}$, $p/p_0 = 0,010$). As isotermas de adsorção de N_2 , por outro lado, tem valores zero ou negativos em toda a faixa de pressão considerada e para todos os compostos. Valores negativos nas isotermas de adsorção não têm significado físico e indicam que o material não adsorve o gás utilizado ou que a quantidade utilizada na análise é pouca para gerar os dados interpretáveis. Entretanto as massas utilizadas em ambos os experimentos foram as mesmas, indicando que realmente há seletividade para adsorção de gás carbônico.

Juan-Juan Hou e colaboradores publicaram em 2015 um artigo relatando dois *MOFs*, chamados aqui de **1** e **2**, que são similares aos [Cu(atz)] e [Cu(atzac)]. (59) Os autores utilizaram o ligante H₂atzac – que perde o grupo carboxilato dependendo da condição de síntese – sal de cobalto(II) e oxalato como co-ligante. Esses complexos apresentem área superficial de 104 m²/g e 72 m²/g respectivamente e apresentam seletividade de CO₂ frente a N₂ a temperatura ambiente. O composto **1** tem valor máximo de adsorção de CO₂ de 24 cm³/g e **2** de 16 cm³/g, ambos tem valores de adsorção de nitrogênio próximos de zero, ou negativos. É interessante notar que os autores obtiveram a isoterma de adsorção de CO₂ de 0 a 1,13 bar (0 a 850 mmHg) e, portanto, os sistemas descritos nesse trabalho tem propriedades de adsorção comparáveis, ou talvez melhores, aos relatados previamente.

As moléculas de CO₂ e N₂ são ambas apolares com diâmetros similares (3,30 Å e 3,64 Å respectivamente). Entretanto, suas polarizabilidades são distintas o suficiente para ser possível o planejamento de sólidos que adsorvam somente um e não o outro. Devido à presença do carbono eletrofílico na molécula de CO₂, é esperado que o dióxido de carbono interaja com funções orgânicas próticas e eletronegativas (como aminas), originando forte quimissorção, enquanto o N₂ permanece inerte. (60)

É interessante notar, entretanto, que os complexos que possuem o grupo –COOH ([Cu(atzac)] e [Cu(tzac)]) são mais seletivos que aqueles que não o possuem. Isso pode ser devido à coordenação do cobre(II) ao ácido carboxílico, que deixa mais átomos de nitrogênio livres para interagir com as moléculas de CO₂.

4. Conclusões

Nesse trabalho foram sintetizados quatro complexos de cobre(II) com ligantes do tipo 1,2,4-triazol: [Cu(atz)], [Cu(datz)], [Cu(atzac)] e [Cu(tzac)], com bom rendimento. As rotas solvotermal e em condições ambientes foram empregadas para avaliar qual a mais eficiente para obtenção dos compostos com propriedades mais adequadas. Os resultados indicam que a rota solvotermal é mais eficiente, gerando produtos poliméricos, mais cristalinos e com maior porosidade. As sínteses em condições ambiente permitiram uma boa comparação, fornecendo usualmente produtos mononucleares, conforme verificado nos experimentos de *EPR*, com área superficial e capacidade de adsorção de gases menores.

Os compostos preparados por metodologia solvotermal foram caracterizados por métodos espectroscópicos (*IR*, *UV/NIR* e *EPR*), difração de raios X e magnetometria *SQUID* que confirmam a estrutura polimérica proposta, principalmente nos compostos [Cu(datz)] e [Cu(atzac)], que tiveram sua cristalografia relatada na literatura. Também foi avaliada a estabilidade térmica dos compostos sintetizados e observou-se que eles são estáveis até temperaturas de 300°C aproximadamente. Os experimentos de magnetometria parecem indicar que ocorre acoplamento antiferromagnético entre os centros de cobre(II).

A capacidade de adsorver gás carbônico seletivamente em processos de pós-combustão foi estudada. Como não foi possível obter as isotermas completas (de 0 a 1 bar) de gás carbônico, não foi possível avaliar a capacidade total de adsorção desse gás apropriadamente e nem avaliar o coeficiente de seletividade. Entretanto, os resultados na faixa de 0 a 10 mbar demonstram uma alta adsorção de CO₂, indicando que todos os compostos estudados são seletivos para CO₂ frente a N₂, sendo os compostos [Cu(atzac)] e [Cu(tzac)] os mais promissores para potencial utilização como separadores e armazenadores desse gás.

IV. COMPLEXO DE DISPRÓSIO COM LIGANTE PIRAZÓLICO

1. Considerações gerais

Neste capítulo são abordadas a síntese e caracterização do composto de disprosio com o ligante pirazol (Figura IV-1) desenvolvidas durante o estágio de 6 meses na Universidade de Ottawa (fevereiro a julho de 2019).

Pirazol-3,5-ácido dicarboxílico (H₃pdc)

Figura IV-1. Ligante utilizado nesse capítulo

Há um crescente interesse na comunidade científica em materiais bidimensionais desde quando uma monocamada de grafite, o grafeno, foi isolada pela primeira em 2004 por pesquisadores da Universidade de Manchester, na Inglaterra (Figura IV-2). (61)

Propriedades inéditas podem surgir ao restringir uma das dimensões de um sistema e por isso é esperado que esses materiais tenham várias novas aplicações nas mais diversas áreas. O sucesso obtido estudando as propriedades físico-químicas do grafeno e os métodos de síntese e caracterização desenvolvidos tiveram grande importância na expansão do conhecimento e impulsionaram pesquisadores a desenvolverem outros materiais bidimensionais. (62)

A obtenção de *MOFs* 2D é um desafio sintético porque é necessário suprimir o crescimento do sistema somente em uma dimensão e deixar crescer nas outras duas. Além disso, os *MOFs* 2D devem ser estruturados de modo que haja fortes ligações covalentes

dentro das camadas, mas fracas interações intermoleculares ou ligações de hidrogênio entre as camadas. (63)

Figura IV-2. Busca feita em 29/10/2019 no *Web of Science* utilizando o termo “(bidimension* OR 2D) AND (MOF or MOFs or metal-organic framework*)”.

Metais paramagnéticos podem ser incorporados como os nodos da estrutura se o objetivo é explorar o magnetismo desses sistemas. Compostos magnéticos moleculares chamaram bastante atenção nas últimas décadas, principalmente quando foi observado início dos anos 1990 que moléculas podiam ter lenta relaxação magnética causada por uma barreira energética para reversão da magnetização, como no composto Mn_{12} ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$). (64) Nos primeiros anos do magnetismo molecular, a maioria dos sistemas era baseada em metais de transição acoplados magneticamente com o objetivo de atingir valores altos de S e D – termo responsável por caracterizar o desdobramento em campo zero (ZFS , do inglês *zero-field splitting*) – de modo que a barreira é dada por $U = DS^2$. Entretanto, a partir dos anos 2000 o foco mudou para sistemas contendo lantanídeos. (65) Isso porque observou-se que sistemas contendo térbio ou disprósio geralmente apresentam barreiras com algumas ordens de magnitude maiores que os com metais de transição. (66)

A configuração eletrônica desse grupo de metais é $[\text{Xe}] 4f^{n-1} 5d^1 6s^2$, suas propriedades surgem dos elétrons desemparelhados nos orbitais $4f$, que estão efetivamente blindados do exterior pelos orbitais $5s$ e $5p$ completamente preenchidos e, portanto, são menos afetados pelo campo ligante comparado aos metais de transição (Figura IV-3). A natureza penetrante dos orbitais $4f$ favorece o número de oxidação $3+$ e também impede que o acoplamento spin-órbita seja cancelado pelo campo cristalino, o que contribui para uma alta anisotropia magnética. Esses fatores combinados geram a barreira para reversão da magnetização nesses sistemas, que é dada pela diferença de energia entre o microestado m_J fundamental e o primeiro estado excitado. (66,67)

Figura IV-3. Distribuição radial das funções de onda dos lantanídeos (esquerda) e esquema do diagrama de energia mostrando a magnitude da repulsão intereletrônica, acoplamento spin-órbita e efeito do campo ligante em dubletos de Kramer (direita).

Reproduzido da referência (66) com permissão da Elsevier

Dentre os lantanídeos, o disprósio(III) é um componente bastante promissor no *design* de novos magnetos moleculares. Esse íon tem configuração eletrônica $4f^9$ e o acoplamento spin-órbita estabiliza o multiplete fundamental $^6H_{15/2}$, caracterizado por $S = 5/2$, $L = 5$ e $J = 15/2$. O campo cristalino pode quebrar a degenerescência do estado $^6H_{15/2}$ em oito pares, chamados de dubletos de Kramer ($m_J = \pm 15/2, \pm 13/2, \pm 11/2, \pm 9/2, \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2$ e $\pm 1/2$). Campos ligantes fortemente axiais estabilizam o microestado $m_J = \pm 15/2$, colocando os demais estados excitados muito acima do fundamental, gerando uma alta barreira para reversão da magnetização, geralmente acompanhada de histerese magnética. (66,67)

Do ponto de vista estrutural os lantanídeos também são bastante interessantes devido ao alto número de coordenação que apresentam comparados aos metais de transição, o que possibilita modos de coordenação mais diversificados que podem originar uma vasta gama de topologias diferentes nunca antes vistas. Por outro lado, devido à variedade de estruturas possíveis, a escolha do ligante ideal é de suma importância no *design* de *MOFs* contendo lantanídeos (*Ln-MOFs*) (68)

Xia e colaboradores e Pan e colaboradores mostraram ser possível obter várias estruturas diferentes ao longo da série dos lantanídeos empregando o ligante pirazol-3,5-ácido dicarboxílico, como por exemplo: redes 3D para os lantanídeos leves (La – Sm); dupla camada 2D para lantanídeos intermediários (Eu – Tb); e monocamadas 2D para lantanídeos pesados (Dy – Yb) (Figura IV-4). (68,69) Além disso, esse ligante é atrativo devido à possibilidade de desprotonação parcial, o que pode influenciar a estrutura cristalina dos sistemas obtidos.

Figura IV-4. Diferentes estruturas observadas ao longo da série dos lantanídeos com o ligante H_3pdc . Reproduzido da referência (68) com permissão da *American Chemical Society*

2. Procedimento experimental

2.1. Síntese do composto

A reação entre $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (45,6 mg, 0,1 mmol) e pirazol-3,5-ácido dicarboxílico (17,4 mg, 0,1 mmol) foi realizada em água destilada (7,5 mL) em temperatura ambiente. O pH da solução foi ajustado para 2,5 por adição de trietilamina e depois foi agitada por 30 min. A solução translúcida foi transferida para um autoclave de 20,0 mL revestido com copo de Teflon e foi aquecido sob pressão autogênea por dois dias a 150°C . Monocristais difratáveis, transparentes e em formato de bloco foram coletados após o resfriamento do sistema durante 24h. Rendimento: 0,011g, 25% baseado em Dy. Análise elementar calculada (%) para $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Dy}_2$: C, 20,12; H, 2,03; N, 9,39. Encontrado: C, 20,69; H, 2,13; N, 9,24.

4.1. Instrumentação e técnicas de caracterização

Os reagentes ácido pirazol-3,5-dicarboxílico (H_3pdc) e nitrato de disprósio foram adquiridos das fontes comerciais Ambeed e Aldrich respectivamente e usados sem prévia purificação. As reações solvotermiais foram realizadas em um forno Thermo Scientific HERATharm. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em um espectrômetro FT-IR Thermo Scientific Nicolet 6700 com módulo ATR de platina.

Os dados cristalográficos foram coletados e tratados na *X-Ray Core Facility* na Universidade de Ottawa pelo Dr. Jeffrey Ovens. Um monocristal foi montado em uma fibra de vidro utilizando esmalte de unha e os dados foram coletados a 200 K em um difratômetro de monocristal Bruker Kappa ApexII equipado com um monocromador de grafite, fonte de

Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) e detector ApexII CCD. Os dados foram processados no pacote Apex3 da Bruker. (70)

As isothermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio em 77 K foram obtidas em um analisador de porosidade Micromeritics 3Flex. A amostra foi pré-tratada, suspendendo em acetona, e depois degasificada sob vácuo a 100°C em um Micromeritics Smart VacPrep.

As quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinadas em um analisador elementar Perkin Elmer 2400 series II da Central Analítica do IQ – USP. O difratograma de pó foi obtido em um difratômetro Rigaku Miniflex utilizando radiação $CuK\alpha$ (1,5418 $\text{\AA}$) no IQ – USP.

3. Resultados e discussão

3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto $[\text{Dy}(\text{Hpdc})]$ apresenta a banda de deformação axial da ligação $\text{C}=\text{O}$ do ligante em 1569 cm^{-1} (Figura IV-5). A vibração se encontra bastante deslocada para menores comprimentos de onda em relação ao ligante livre devido à coordenação com o metal pesado disprósio.

Figura IV-5. Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante H_3pdc e do complexo $[\text{Dy}(\text{Hpdc})]$.

3.2. Difração de raios X (DRX)

O complexo $\{[\text{Dy}_2(\text{Hpdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\}_n$, cristaliza no sistema monoclinico de grupo espacial $P2_1/c$ e tem uma estrutura 2D polimérica onde os íons Dy^{III} estão octa-coordenados (Tabela IV-1 e Figura IV-6).

Tabela IV-1. Dados cristalográficos

Fórmula empírica	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Dy}_2$
Peso molecular, g/mol	895,35
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Temperatura, K	204
Densidade calculada, g/cm ³	2,620
a, Å	10,872(4)
b, Å	10,136(3)
c, Å	10,473(3)
α , °	90
β , °	100,426(8)
γ , °	90
V, Å ³	1135,0(6)
Z	2
Índices R finais	$R_1 = 0,0768$; $wR_2 = 0,2078$

Os centros metálicos são equivalentes e adotam a geometria de antiprisma quadrado (simetria D_{4d}) distorcido, evidenciado pela análise *SHAPE*. (50,71)

Tabela IV-2. Resultados da análise *SHAPE*

Geometria	<i>CShM</i> do Dy
OP-8	29,71238
HPY-8	22,41147
HBPY-8	16,69581
CU-8	10,52508
SAPR-8	0,48126
TDD-8	2,45001
JGBF-8	15,96593
JETBPY-8	26,73518
JBTPR-8	2,74281
BTPR-8	2,17563
JSD-8	5,18165
TT-8	11,25279
ETBPY-8	22,51438

Códigos do SHAPE: OP-8, octógono (D_{8h}); HPY-8, pirâmide heptagonal (C_{7v}); HBPY-8, bipirâmide hexagonal (D_{6h}); CU-8, cubo (O_h); **SAPR-8, antiprisma quadrado (D_{4d})**; TDD-8, dodecaedro triangular (D_{2d}); JGBF-8, girobiprisma triangular J26 (D_{2d}); JETBPY-8, bipirâmide triangular alongada J14 (D_{3h}); JBTPR-8, prisma triangular biaumentado J50 (C_{2v}); BTPR-8, prisma trigonal biaumentado (C_{2v}); JSD-8, disenoide achatado J84 (D_{2d}); TT-8, tetraedro triakis (T_d); ETBPY-8, bipirâmide trigonal alongada (D_{3h}).

Cada átomo de disprósio(III) se encontra coordenado a quatro ligantes Hpdc²⁻ duplamente desprotonados através de quatro oxigênios (O1, O3, O5 e O6) e um nitrogênio (N4); três moléculas de água completam a esfera de coordenação (O7, O8 e O9). É interessante notar que apenas um ligante Hpdc²⁻ está coordenado ao Dy^{III} através de ambos átomos de nitrogênio e oxigênio (N4 e O5 respectivamente), formando um anel de cinco membros estericamente estável (Figura IV-6).

Figura IV-6. Ambiente de coordenação dos átomos de disprósio(III) parcialmente identificado e representação visual da geometria de antiprisma quadrado distorcido (interior). Os efeitos de desordem foram omitidos por motivos de clareza. Cores: Dy, amarelo; N, azul; O, vermelho; C, cinza e H, branco.

O empacotamento cristalino revela que quatro átomos de Dy^{III} coplanares estão ligados através de ligantes Hpdc²⁻ no modo de coordenação *d* (Figura IV-9), formando uma unidade que se repete ao longo do plano cristalográfico *bc* para formar uma estrutura

bidimensional (Figura IV-7). Cálculos através do programa *Magellan* (72) mostram que os principais eixos de fácil magnetização dos átomos de disprósio(III) estão em um ângulo de 25° com o plano formado pelos quatro íons metálicos coplanares (Figura IV-7).

Figura IV-7. A unidade bidimensional formada no plano *bc* por quatro íons Dy^{III} coplanares. A orientação dos eixos de fácil magnetização está ilustrada como linhas verdes pontilhadas. Os efeitos de desordem e os átomos de hidrogênio foram omitidos por motivos de clareza. Cores: Dy, amarelo; N, azul; O, vermelho e C, cinza.

Duas unidades bidimensionais paralelas estão conectadas por um ligante Hpdc^{2-} por ligações covalentes dos grupos carboxilato através do modo de coordenação *e* (Figura IV-9), formando uma estrutura 2D não usual de dupla camada. Cada estrutura de dupla camada interage com suas vizinhas através de ligações de hidrogênio e a distância entre elas é de 4,536(2) Å, deste modo a menor distância $\text{Dy} \cdots \text{Dy}$ encontrada na mesma unidade de dupla camada é de 6,590(2) Å e a menor distância $\text{Dy} \cdots \text{Dy}$ intermolecular é de 5,530(2) Å (Figura IV-8).

Figura IV-8. Estrutura de dupla camada formada por duas unidades bidimensionais conectadas pelo ligante Hpdc^{2-} . Os átomos de disprósio(III) coplanares distintos estão destacados pelos planos vermelho e azul. Os efeitos de desordem e os átomos de hidrogênio foram omitidos por motivos de clareza. Cores: Dy, amarelo; N, azul; O, vermelho e C, cinza.

Figura IV-9. Modos de coordenação do ligante H_3pdc ligado a lantanídeos encontrados na literatura. (68,69)

O difratograma obtido da amostra em pó coincide com o calculado a partir da estrutura cristalina (Figura IV-10), indicando que o material massivo é puro e só possui a fase cristalográfica acima descrita.

Figura IV-10. Comparação do difratograma de pó (preto) com o calculado a partir da estrutura cristalina (azul) do composto [Dy(Hpdc)].

4.2. Isotermas de adsorção-dessorção de gases

Nas isotermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio a 77 K do composto [Dy(Hpdc)] é possível observar que a quantidade máxima de gás adsorvido é muito baixa ($5,838 \text{ cm}^3/\text{g}$). Entretanto, é esperado que compostos bidimensionais adsorvam pouco ou nenhum gás nitrogênio, pela ausência de poros na estrutura cristalina.

Figura IV-11. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do composto [Dy(Hpdc)] a 77 K.

4. Conclusões

Nesse capítulo foi descrita a obtenção do composto $[\text{Dy}(\text{Hpdc})]$ pelo método hidrotermal. É interessante notar que ele é isoestrutural aos análogos de Eu, Gd e Tb previamente relatados, entretanto, não é igual ao análogo de Dy. (68,69) O principal motivo para as diferentes estruturas observadas ao longo da série dos lantanídeos parece ser devido ao efeito de contração lantanídica. Parece, portanto, que o disprósio se encontra na fronteira entre os grupos intermediário e pesado, já que é possível obter esse complexo tanto como dupla camada bidimensional como monocamadas bidimensionais.

As propriedades magnéticas ainda têm de ser avaliadas, mas espera-se que seja um bom magneto molecular pelas propriedades do íon disprósio(III). Além do fato de ser um sistema bidimensional, a obtenção um complexo de disprósio isoestrutural a um de gadolínio é interessante também pela facilidade de interpretar os dados magnéticos do primeiro baseando-se no segundo. Isto porque em baixas temperaturas os microestados m_J (subníveis Stark) do íon Dy^{3+} são despovoados, causando diminuição no valor de susceptibilidade magnética.

Quanto à propriedade de adsorção de gás, o material não foi um bom adsorvedor, mostrando resultados muito baixos. Isotermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio a 77 K indicaram apenas $5,838 \text{ cm}^3/\text{g}$ de N_2 adsorvido, o que é esperado para um material tipo 2D.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hendon CH, Rieth AJ, Korzyński MD, Dincă M. Grand Challenges and Future Opportunities for Metal–Organic Frameworks. *ACS Cent Sci.* 2017;3(6):554–63.
2. Frem R, Arroyos G, Flor J, Alves R, Lucena G, Silva C, et al. MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS): UMA FASCINANTE CLASSE DE MATERIAIS INORGÂNICOS POROSOS. *Quim Nova.* 2018;41(10):1178–91.
3. Farha OK, Hupp JT. Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal–Organic Framework Materials. *Acc Chem Res.* 2010;43(8):1166–75.
4. Kinoshita Y, Matsubara I, Higuchi T, Saito Y. The Crystal Structure of Bis(adiponitrilo)copper(I) Nitrate. *Bull Chem Soc Jpn.* 1959;32(11):1221–6.
5. Hoskins BF, Robson R. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments. *J Am Chem Soc.* 1989;111(15):5962–4.
6. Li H, Eddaoudi M, O’Keeffe M, Yaghi OM. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature.* 1999;402(6759):276–9.
7. Li B, Wen HM, Cui Y, Zhou W, Qian G, Chen B. Emerging Multifunctional Metal–Organic Framework Materials. *Adv Mater.* 2016;28(40):8819–60.
8. Zhao X, Wang Y, Li DS, Bu X, Feng P. Metal–Organic Frameworks for Separation. *Adv Mater.* 2018;30(37):869–932.
9. Sumida K, Rogow DL, Mason JA, McDonald TM, Bloch ED, Herm ZR, et al. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chem Rev.* 2012;112(2):724–81.
10. Suh MP, Park HJ, Prasad TK, Lim D-W. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chem Rev.* 2012;112(2):782–835.
11. Kurmoo M. Magnetic metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev.* 2009;38(5):1353–79.
12. Yoon M, Srirambalaji R, Kim K. Homochiral metal-organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis. *Chem Rev.* 2012;112(2):1196–231.
13. Kreno LE, Leong K, Farha OK, Allendorf M, Van Duyne RP, Hupp JT. Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chem Rev.* 2012;112(2):1105–25.
14. Cui Y, Yue Y, Qian G, Chen B. Luminescent functional metal-organic frameworks. *Chem Rev.* 2012;112(2):1126–62.
15. Maurin G, Serre C, Allan PK, Couvreur P, Férey G, Gref R, et al. Metal–Organic Frameworks in Biomedicine. *Chem Rev.* 2011;112(2):1232–68.

16. Lee YR, Kim J, Ahn WS. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean J Chem Eng.* 2013;30(9):1667–80.
17. Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem Rev.* 2012;112(2):933–69.
18. Zhang JP, Zhang YB, Lin J Bin, Chen XM. Metal azolate frameworks: From crystal engineering to functional materials. *Chem Rev.* 2012;112(2):1001–33.
19. Yuan S, Feng L, Wang K, Pang J, Bosch M, Lollar C, et al. Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Adv Mater.* 2018;30(37):1704303.
20. Atkins PW, Overton T, Rourke J, Weller M, Armstrong F. *Inorganic Chemistry.* 5th ed. New York: W. H. Freeman and Company; 2010.
21. Pearson RG. Hard and Soft Acids and Bases. *J Am Chem Soc.* 1963;85(22):3533.
22. Earnshaw A. *Introduction to Magnetochemistry.* London: Academic Press; 1968.
23. Drago RS. *Physical Methods for Chemists.* 2nd ed. Gainesville: Surfside; 1992.
24. Atkins P, de Paula J. *Atkins' Physical Chemistry.* 8th ed. New York: W. H. Freeman and Company; 2006.
25. Kahn O. *Molecular Magnetism.* New York: VCH Publishers; 1993.
26. Pinkowicz D, Chorąży S, Stefańczyk O. An Invitation to Molecular Magnetism. *Sci Prog.* 2011;94(2):139–83.
27. Benelli C, Gatteschi D. *Introduction to Molecular Magnetism - From Transition Metals to Lanthanides.* Weinheim: Wiley-VCH; 2015.
28. Lund A, Shiotani M, Shimada S. *Principles and Applications of ESR Spectroscopy.* Dordrecht: Springer Netherlands; 2011.
29. Brustolon M, Giamello E, editors. *Electron paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit.* Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.; 2009.
30. Weil JA, Bolton JR. *Electron Paramagnetic Resonance.* 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.; 2006.
31. Mabbs FE, Collison D. *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Complexes.* Amsterdam: Elsevier; 1992.
32. Stoll S, Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *J Magn Reson.* 2006;178(1):42–55.

33. Stoll S, Schweiger A. EASYSPIN: SIMULATING CW ESR SPECTRA. In: Hemminga MA, Berliner L, editors. *ESR Spectroscopy in Membrane Biophysics*. Boston: Springer US; 2007. p. 299–321. (Biological Magnetic Resonance; vol. 27).
34. Mabbs FE. Some Aspects of the Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy of *d*-Transition Metal Compounds. *Chem Soc Rev*. 1993;313–24.
35. Jiang Y, Huang J, Kasumaj B, Jeschke G, Hunger M, Mallat T, et al. Adsorption-desorption induced structural changes of Cu-MOF evidenced by solid state NMR and EPR spectroscopy. *J Am Chem Soc*. 2009;131(6):2058–9.
36. Zhou C-H, Wang Y. Recent Researches in Triazole Compounds as Medicinal Drugs. *Curr Med Chem*. 2012;19(2):239–80.
37. Bagihalli GB, Avaji PG, Patil SA, Badami PS. Synthesis, spectral characterization, in vitro antibacterial, antifungal and cytotoxic activities of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 1,2,4-triazole Schiff bases. *Eur J Med Chem*. 2008;43(12):2639–49.
38. Yu R, Kuang XF, Wu XY, Lu CZ, Donahue JP. Stabilization and immobilization of polyoxometalates in porous coordination polymers through host-guest interactions. *Coord Chem Rev*. 2009;253(23–24):2872–90.
39. Zhang R-B, Zhang J, Li Z-J, Cheng J, Qin Y, Yao Y-G. Novel Copper(I)- and Copper(II)-Guanazolate Complexes: Structure, Network Topologies, Photoluminescence, and Magnetic Properties. *Cryst Growth Des*. 2008;8(10):3735–44.
40. Neukom R, Steiger N, Gómez-Navarro JJ, Wang J, Werner JP. No evidence for globally coherent warm and cold periods over the preindustrial Common Era. *Nature*. 2019;571(7766):550–4.
41. Pachauri RK, Reisinger A. Climate Change 2007 Synthesis Report. Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva; 2008.
42. Sanna A, Uibu M, Caramanna G, Kuusik R, Maroto-Valer MM. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chem Soc Rev*. 2014;43(23):8049–80.
43. Pagacz-Kostrzewa M, Bronisz R, Wierzejewska M. Theoretical and matrix isolation FTIR studies of 3-amino-1,2,4-triazole and its isomers. *Chem Phys Lett*. 2009;473(4–6):238–46.
44. Barmin MI, Chekrenev SA, Kartavykh VP, Mel V V. Coordination Compounds of Copper(II). *Russ J Gen Chem*. 2003;73(3):482–7.
45. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th ed. Wiley; 1986.
46. Chen D, Liu YJ, Lin YY, Zhang JP, Chen XM. Packing polymorphism of a two-dimensional copper(I) 3-amino-1,2,4-triazolate coordination polymer. *CrystEngComm*.

2011;13(11):3827–31.

47. Sánchez C, Salas JM, Quirós M, Sánchez MP. *trans*-Bis(3-amino-1,2,4-triazolium- κN^1)-dichlorocopper(II) tetrachlorocuprate(II) dihydrate. *Acta Crystallogr E*. 2004;60(4):370–2.
48. Ray A, Mitra S, Rosair GM. A novel hydroxo-bridged cyclic tetranuclear copper(II) complex using the guanazole ligand: Synthesis, crystal structure and thermal analysis. *Inorg Chem Commun*. 2008;11(10):1256–9.
49. Zhang R-B, Zhang J, Li Z-J, Cheng J-K, Qin Y-Y, Yao Y-G. Novel Copper(I) – and Copper(II) – Guanazolate Complexes: Structure, Network Topologies, Photoluminescence, and Magnetic Properties. *Cryst Growth Des*. 2008;8(10):3735–44.
50. Pinsky M, Avnir D. Continuous Symmetry Measures. 5. The Classical Polyhedra. *Inorg Chem*. 1998;37(21):5575–82.
51. Cirera J, Alemany P, Alvarez S. Mapping the Stereochemistry and Symmetry of Tetracoordinate Transition-Metal Complexes. *Chem: Eur J*. 2004;10(1):190–207.
52. Alvarez S, Llunell M. Continuous symmetry measures of penta-coordinate molecules: Berry and non-Berry distortions of the trigonal bipyramid. *J Chem Soc Dalt Trans*. 2000;(19):3288–303.
53. Tseng T-W, Luo T-T, Lu K-H. Impeller-like dodecameric water clusters in metal–organic nanotubes. *CrystEngComm*. 2014;16(25):5516–9.
54. Liu F-Y, Zhou D-M, Zhao X-L, Kou J-F. Complexes of nickel(II) and copper(II) with 1,2,4-triazole-3-carboxylic acid and of cobalt(III) with 3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid. *Acta Crystallogr C*. 2017;73(11):1010–6.
55. Eaton SS, Eaton GR. Relaxation Mechanisms. *eMagRes*. 2016;5(4):1543–56.
56. McInnes EJJ, Collison D. EPR Interactions - Coupled Spins. *eMagRes*. 2016;5(3):1445–58.
57. Toma HE. Química de Coordenação, Organometálica e Catálise. São Paulo: Editora Edgard Blücher; 2013. (Coleção de Química Conceitual; vol. 4).
58. Klobes P, Meyer K, Munro RG. Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials. National Institute of Standards and Technology; 2006.
59. Hou JJ, Xu X, Jiang N, Wu YQ, Zhang XM. Selective adsorption in two porous triazolate-oxalate-bridged antiferromagnetic metal-azolate frameworks obtained via in situ decarboxylation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid. *J Solid State Chem*. 2015;223:73–8.
60. Patel HA, Hyun Je S, Park J, Chen DP, Jung Y, Yavuz CT, et al. Unprecedented high-

- temperature CO₂ selectivity in N₂-phobic nanoporous covalent organic polymers. *Nat Commun.* 2013;4(1):1357.
61. Novoselov KS, Geim AK, Morozov S V., Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V., et al. Electric field in atomically thin carbon films. *Science.* 2004;306(5696):666–9.
 62. Mas-Ballesté R, Gómez-Navarro C, Gómez-Herrero J, Zamora F. 2D materials: To graphene and beyond. *Nanoscale.* 2011;3(1):20–30.
 63. Zhao M, Huang Y, Peng Y, Huang Z, Ma Q, Zhang H. Two-dimensional metal-organic framework nanosheets: Synthesis and applications. *Chem Soc Rev.* 2018;47(16):6267–95.
 64. Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, Novak MA. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature.* 1993;365(6442):141–3.
 65. Ishikawa N, Sugita M, Ishikawa T, Koshihara S, Kaizu Y. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *J Am Chem Soc.* 2003;125(29):8694–5.
 66. Moreno-Pineda E, Nodaraki LE, Tuna F. Molecular Nanomagnets Based on f-Elements. In: *Novel Magnetic Nanostructures.* Elsevier; 2018. p. 1–50.
 67. Layfield RA, Murugesu M, editors. *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2015. 315–339 p.
 68. Xia J, Zhao B, Wang HS, Shi W, Ma Y, Song H Bin, et al. Two- and three-dimensional lanthanide complexes: Synthesis, crystal structures, and properties. *Inorg Chem.* 2007;46(9):3450–8.
 69. Pan L, Huang X, Li J, Wu Y, Zheng N. Novel Single- and Double-Layer and Three-Dimensional Structures of Rare-Earth Metal Coordination Polymers: The Effect of Lanthanide Contraction and Acidity Control in Crystal Structure Formation. *Angew Chemie.* 2000;112(3):537–40.
 70. APEX Software Suite v 2010. Madison Wisconsin USA: Bruker AXS Inc; 2010.
 71. Casanova D, Llunell M, Alemany P, Alvarez S. The Rich Stereochemistry of Eight-Vertex Polyhedra: A Continuous Shape Measures Study. *Chem: Eur J.* 2005;11(5):1479–94.
 72. Chilton NF, Collison D, McInnes EJJ, Winpenny REP, Soncini A. An electrostatic model for the determination of magnetic anisotropy in dysprosium complexes. *Nat Commun.* 2013;4(1):2551.

VI. ANEXOS

Tabela VI-1. Comprimentos de ligação selecionados do composto [Cu(**datz**)]

Ligação	Comprimento (Å)
Cu1 – O1	1,951(6)
Cu1 – O2	1,943(5)
Cu1 – N2	1,995(6)
Cu1 – N5	2,086(7)
Cu2 – O1	1,958(5)
Cu2 – O1*	2,008(8)
Cu2 – O5	2,248(8)
Cu2 – N1	1,966(6)
Cu2 – N3	1,980 (6)

Tabela VI-2. Comprimentos de ligação selecionados do composto [Cu(**atzac**)]

Ligação	Comprimento (Å)
Cu – O1	1,997(4)
Cu – O3	2,313(3)
Cu – N1	2,018(4)
Cu – N2	1,976(5)
Cu – N3	1,996 (5)

Tabela VI-3. Detalhes do ajuste linear da reta para obtenção da área superficial BET do composto [Cu(**atz**)]

Coefficiente linear	0,01388
Coefficiente angular	0,4878
Índice R^2	0,99948

$$y = a + bx$$

Tabela VI-4. Detalhes do ajuste linear da reta para obtenção da área superficial BET do composto [Cu(**datz**)]

Coefficiente linear	0,00131
Coefficiente angular	0,39409
Índice R^2	0,99898

$$y = a + bx$$

Tabela VI-5. Detalhes do ajuste linear da reta para obtenção da área superficial BET do composto [Cu(**atzac**)]

Coefficiente linear	0,0005400
Coefficiente angular	0,1272
Índice R^2	0,99945

$$y = a + bx$$

Tabela VI-6. Detalhes do ajuste linear da reta para obtenção da área superficial BET do composto [Cu(tzac)]

Coefficiente linear	0,00766
Coefficiente angular	0,34517
Índice R^2	0,99979

$$y = a + bx$$

Tabela VI-7. Script das simulações dos espectros de EPR do composto [Cu(atz)]

Ambiente	
300 K	77 K
<pre> Sys.S = [1/2 1/2]; Sys.Nucs = '63Cu, 63Cu'; Sys.g = [2.070 2.30; 2.070 2.30]; Sys.A = [0 200; 0 200]; Sys.eeD = [4 4 -8]*150; Sys.lw = [0 10]; Sys.HStrain = [300 0]; Exp.mwFreq = 9.508784; Exp.Range = [100, 550]; pepper(Sys, Exp); </pre>	
<pre> Sys.g = [2.065 2.312]; Sys.lw = [0 9.5]; Exp.mwFreq = 9.502139; Exp.Range = [100 550]; pepper(Sys, Exp); </pre>	
Solvothermal	
300 K	77 K
<pre> Sys.S = [1/2 1/2]; Sys.Nucs = '63Cu, 63Cu'; Sys.g = [2.5 2.5 2.5; 1.95 1.95 1.95]; Sys.A = [400 0 0 0 0 00 ;400 0 0 0 0 0]; Sys.J = [2700]; Sys.lw = [28 4]; Exp.mwFreq = 9.424000; Exp.Range = [50, 750]; </pre>	
<pre> Sys.Nucs = '63Cu'; Sys.g = [2.080 2.380]; Sys.A = [0 450]; Sys.lw = [0 5]; Exp.mwFreq = 9.448000; Exp.Range = [100, 700]; pepper(Sys, Exp); </pre>	

Tabela VI-8. Script das simulações dos espectros de EPR do composto [Cu(datz)]

Ambiente	
300 K	77 K
<pre> Sys.g = [2.095 2.25]; Sys.lw = [6 19]; Exp.mwFreq = 9.804711; Exp.Range = [100, 550]; pepper(Sys, Exp); </pre>	
<pre> Sys.g = [2.065 2.312]; Sys.lw = [0 9.5]; Exp.mwFreq = 9.502139; Exp.Range = [100, 550]; pepper(Sys, Exp); </pre>	
Solvothermal	
300 K	77 K
<pre> Sys.Nucs = '63Cu'; Sys.g = [2.12]; Sys.A = [200]; Sys.lw = [35 6]; Exp.mwFreq = 9.453000; Exp.Range = [50, 750]; pepper(Sys, Exp); </pre>	
<pre> Sys.g = [2.055 2.26]; Sys.lw = [10 25]; Exp.mwFreq = 9.438000; Exp.Range = [50, 750]; pepper(Sys, Exp); </pre>	

Tabela VI-9. Script das simulações dos espectros de EPR do composto [Cu(atzac)]

Ambiente	
300 K	77 K
<pre> Sys.g = [2.067 2.277]; Sys.HStrain = [0 170]; Sys.lw = [0 4.4]; Exp.mwFreq = 9.505262; Exp.Range = [100, 550]; pepper(Sys, Exp); </pre>	<pre> Sys.g = [2.065 2.275]; Sys.lw = [2.6 3.8]; Exp.mwFreq = 9.497264; Exp.Range = [100, 550]; pepper(Sys, Exp); </pre>
Solvothermal	
300 K	77 K
<pre> Sys.g = [2.10 2.15]; Sys.gStrain = 0.48; Sys.lw = [0 50]; Exp.mwFreq = 9.434000; Exp.Range = [50, 750]; pepper(Sys, Exp); </pre>	<pre> Sys.g = [2.1]; Sys.lw = [100 200]; Exp.mwFreq = 9.429000; Exp.Range = [50, 750]; pepper(Sys, Exp); </pre>

Tabela VI-10. Script da simulação dos espectros de EPR do composto [Cu(tzac)]

300 K	77 K
<pre> clear, clc, clf Sys.g = [2.1]; Sys.lw = [0 230]; Exp.Range = [100 500]; Exp.mwFreq = 9.502000; pepper(Sys, Exp); </pre>	<pre> clear, clc, clf Sys.g = [2.1]; Sys.gStrain = 0.6; Sys.HStrain = [5000]; Sys.lw = [0 50]; Exp.Range = [100 500]; Exp.mwFreq = 9.492000; pepper(Sys, Exp); </pre>

Tabela VI-11. Comprimentos de ligação selecionados do composto [Dy(Hpdc)]

Ligação	Comprimento (Å)
Dy – O1	2,30(1)
Dy – O3	2,32(1)
Dy – O7	2,38(1)
Dy – O8	2,38(1)
Dy – O9	2,32(1)
Dy – O5	2,41(1)
Dy – O6	2,40(1)
Dy – N4	2,49(1)

Figura VI-1. Orientação do eixo de fácil magnetização do íon Dy^{III} no sistema $[\text{Dy}(\text{Hpdc})]$

SÚMULA CURRICULAR

Nome: Daniel de Oliveira Tavares Alves Martins
Local de nascimento: Rio de Janeiro – RJ

Data de nascimento: 04/10/1994
<http://lattes.cnpq.br/2357112001841342>

EDUCAÇÃO

Mestrado em Química (ago/2017 – jan/2020) Proc. FAPESP 2017/19071-6
Universidade de São Paulo com intercâmbio em *University of Ottawa* (fev/2019 – jul/2019)
BEPE Proc. FAPESP 2018/21510-0

Bacharelado em Química (mar/2012 – jan/2017)
Universidade Federal Fluminense com intercâmbio em *University of Manchester* (set/2014 – ago/2015)

PRÊMIACÕES ACADÊMICAS

Prêmio Láurea Acadêmica, Universidade Federal Fluminense (2017)

Prêmio de Excelência Acadêmica edição 2015 - 2016, Universidade Federal Fluminense (2016)

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Molecular Electronics: from dream to chemistry and physics of functional molecular systems, Universidade Federal do Rio de Janeiro (16h, 2017)

Building an Inclusive Society and Our Responsibility, Shanghai Jiao Tong University (30h, 2016)

Curso básico de softwares aplicados à química, Universidade Federal Fluminense (4h, 2016)

BOA: Biodiesel – Obtenção e Análise de Qualidade, Universidade Federal Fluminense (12h, 2016)

Energia Nuclear, Universidade Federal Fluminense (10h, 2015)

História e Filosofia da Ciência, Universidade Federal Fluminense (10h, 2015)

Controle de tamanho, potencial superficial e estabilidade de materiais nanoestruturados, Sociedade Brasileira de Química (6h, 2014)

EXPERIÊNCIA EM ENSINO E PESQUISA

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino
Instituto de Química, Universidade de São Paulo (fev/2018 – jun/2018)

Iniciação Científica
Dra. Floriana Tuna, *University of Manchester* (jun/2015 – ago/2015)

Profa. Dra. Maria Vaz, Universidade Federal Fluminense (ago/2013 – jul/2014 e jan/2016 – dez/2016)

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

Apresentação de pôster em *16th International Conference on Molecule-based Magnets*, Rio de Janeiro – RJ (2018)

Participação em *Workshop on Advanced Nanomagnetism Characterization*, Campinas – SP (2018)

Participação em V Encontro Anual dos Alunos do PPGQ da Uff, Niterói – RJ (2016)

Apresentação de pôster em X Escola Brasileira de Magnetismo, Belém – PA (2016)

Apresentação oral na 2ª fase do XXVI Seminário de Iniciação Científica e Prêmio UFF Vasconcellos Torres de Ciência e Tecnologia, Niterói – RJ (2016)

Apresentação oral em XXVI Seminário de Iniciação Científica e Prêmio UFF Vasconcellos Torres de Ciência e Tecnologia, Niterói – RJ (2016)

Apresentação de pôster em 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Natal – RN (2014)

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

- 5) Martins DOTA, Freitas RS, Da Costa Ferreira AM. Selective CO₂ adsorption at low pressure in antiferromagnetic copper(II)-triazolate frameworks with asymmetric ligands. *Manuscrito em preparação*.
- 4) Bergamini FRG, Nunes JHB, de Carvalho MA, Ribeiro MA, de Paiva PP, Banzato TP, Ruiz ALTG, de Carvalho JE, Lustri WR, Martins DOTA, Da Costa Ferreira AM, Corbi PP. Polynuclear copper(II) complexes with nalidixic acid hydrazones: Antiproliferative activity and selectivity assessment over a panel of tumor cells. *Inorganica Chim Acta*. 2019;484:491–502.
- 3) Roy S, Ghosh S, Martins DOTA, Tuna F, Mohanta S. Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of New Hexanuclear Mn^{III}₂Ln^{III}₄ Complexes: SMM Behavior of the Terbium(III) Analogue. *Eur J Inorg Chem*. 2018;2018(48):5191–202.
- 2) Reis SG, Briganti M, Martins DOTA, Akpinar H, Calancea S, Guedes GP, Soriano S, Andruh M, Cassaro RAA, Lahti PM, Totti F, Vaz MGF. First coordination compounds based on a bis(imino nitroxide) biradical and 4f metal ions: synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Dalton Trans*. 2016;45(7):2936–44.
- 1) Martins MG, Martins DOTA, De Carvalho BLC, Mercante LA, Soriano S, Andruh M, Vieira MD, Vaz MGF. Synthesis and characterization of montmorillonite clay

intercalated with molecular magnetic compounds. *J Solid State Chem.* 2015;228:99–104.