

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA - UFJF

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – ICE

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MESTRADO EM QUÍMICA

Chris Hebert de Jesus Franco

**Síntese e caracterização de polímeros de coordenação por
Difração de raios X**

Juiz de Fora

2014

Chris Hebert de Jesus Franco

Síntese e caracterização de polímeros de coordenação por Difração de raios X

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

Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Prof^a Dr^a. Renata Diniz (UFJF)

Co-orientadora: Prof^a Dr^a. Charlane Cimini Corrêa (UFJF)

Juiz de Fora

2014

Dedico este trabalho primeiramente a Deus e ao anjo na minha vida que tenho o prazer de chamar de mãe. A todos as pessoas que me acompanharam nesta jornada, aos meus amigos e meus familiares.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pela possibilidade de estudar, pela força fornecida para seguir em frente com otimismo, coragem e humildade para realização deste trabalho.

Nenhuma pessoa vive no mundo para si, e nenhuma trabalha somente para si. Por isso não poderia de deixar de agradecer a diversas pessoas que contribuíram com este trabalho. Assim, é com grande satisfação e carinho que agradeço a minha orientadora Renata Diniz e co-orientadora Charlane Cimini Corrêa pela paciência, carinho, respeito, dedicação e apoio que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho e realização do “*plano de carreira*”. Obrigado pela confiança, mas principalmente pela amizade.

Gostaria de agradecer a todos os companheiros do NEEM que de alguma forma contribuíram com os resultados deste trabalho. Assim, gostaria de agradecer a Vanessa End (ex-aluna de doutorado) pelo carinho e a amizade durante as tardes no laboratório, ao Nelson por sempre estar disposto a resolver algum problema, a Rafaela, ao Gilson, ao Betinho e aos alunos de iniciação científica pelas conversas e brincadeiras. Ao Felipe pela amizade. Não poderia esquecer de agradecer a Kamila Oliveira, uma grande amiga. Obrigado pela simplicidade das brincadeiras, das nossas conversas informais na salinha, momentos de descontração e fofocas, no vai e vem do dia a dia. Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira e a Prof^a. Dra. Flávia Cavalieri Machado pelo apoio fornecido. A todos vocês meus sinceros agradecimentos.

A todas as pessoas do NUPEQ, especialmente para as “*meninas da orgânica*”. Assim, deixo um agradecimento com todo o carinho a Juliana e a Arturene pelos cafezinhos fornecidos durante as tardes, as prosas e a amizade.

Agradeço ao Filipe Barra e ao Luan pelas conversas e diversas sugestões durante as sínteses e a todas as outras pessoas do GCPMOL que contribuíram com sugestões, questionamentos. Agradeço pela paciência (e quanta paciência) até mesmo com as piadinhas, pelo companheirismo no dia a dia, pelo incentivo, pelas conversas, pelos risos e é claro pelo café.

Neste Período o tempo passou, passou rápido, ligeiro, mas deixou muitas possibilidades de descobrir novos caminhos, conhecer novas pessoas, aprendemos a nos conhecer, a compartilhar diversos momentos, a desenvolver diversas amizades. Com isso, agradeço pela amizade de tantos que me querem bem. Aos meus grandes amigos, que independente dos obstáculos sempre estiveram ao meu lado. Assim, agradeço a Gabriele, a Ingrid, a Dayana pelas tardes prazerosas, os passeios, os cinemas, os lanches, pela amizade e pela felicidade que me proporcionam.

A todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho. Agradeço a Mariana pela amizade, carinho, pelas ótimas conversas, pelos chocolates e presentes trocados durante todo o trabalho. Pela demonstração de amizade. A Flávia Heredia pela amizade conquistada, companheirismo e parceria. Obrigado pela alegria contagiante e pelo acolhimento fraternal (você já é praticamente prima).

Agradeço ao Weberton e a Márcia que são mais que companheiros de grupo e colegas de trabalho, são grandes amigos que tenho um carinho muito especial. É difícil colocar em palavras a importância e a participação de vocês não só neste trabalho, mas na vida pessoal. Assim, obrigado pelas caronas no dia a dia, pelas trocas de informações, pela compreensão e muita (muita) paciência dedicada desde a graduação. Obrigado por sempre estarem me incentivando, por sempre estarem dispostos a me ajudar nas limitações. Obrigado pelo companheirismo que é digno de irmãos.

A Giselle pelo seu esforço durante o início desta jornada. Sua participação foi importante para o desenvolvimento do trabalho. Não posso nem pensar de esquecer de agradecer a Renata Aglio (Renatinha). Com ela foi só ralação, esforçada, dedicada, este trabalho não seria possível se não fosse sua força de vontade em me colocar para trabalhar, me colocar para escrever. Obrigado pela amizade, pelo carinho, pelas ótimas conversas, passeios, por toda sua dedicação no trabalho. Momentos que vou guardar com carinho.

Gostaria de agradecer a todos os professores do departamento de Química que contribuíram como minha formação e estão sempre dispostos a ajudar; Rosana, Guilherme, Adilson, Aloísio, Mara, Renato, Alexandre Leitão, Hélio, Antônio Carlos, Eugênio, Marcone. Especialmente, ao professor Luiz Antônio e a professora Celly pelas contribuições na qualificação deste trabalho que enriqueceram muito este texto. Além dos técnicos do laboratório, Barbara, Fernando, Alice, Ilda, Maria Ângela, Gêdair e o Serginho por serem sempre prestativos durante a monitoria. As secretárias Maristela e Simone pelo apoio burocrático.

A minha família, as pessoas que sem sua participação esse trabalho não seria possível, a Rosângela (mãe), Pedro (pai) e ao Christian (irmão). Obrigado por sempre me incentivarem de alguma forma, entenderem minhas ausências e demonstrarem orgulho por minhas escolhas, compartilharam comigo meus ideais, me incentivaram nesta jornada. Que mesmo sem compreenderem o meu trabalho me apoiam. Não existem palavras para retratar meu carinho.

À Universidade Federal de Juiz de Fora por possibilitar a realização deste trabalho e a todos os órgãos de fomento, CAPES , ao CNPq e a FAPEMIG.

*“Pai redox que está nos sais,
Olhe também pelos nossos cristais
Que eles cresçam mono e difratem mais.*

*Proteja-nos da geminação
Livre-nos da desordem
Abençoe nossos fármacos
E seus complexos com os metais.*

*Olhe nossas hidrotérmicas
Guarde também nossos amigos,
A TG, o Raman e o Infravermelho.
Nunca deixe a cafeteira estragar,
Amém!” (Chris Hebert)*

RESUMO

Este trabalho de dissertação de mestrado versou a síntese e a caracterização estrutural e topológica de quatro novos polímeros de coordenação denominados como **Zn-psb**, **Mn-psb**, **Cu-psb** e **Ni-btc** com os metais da primeira série de transição (Zn^{+2} , Mn^{+2} , Cu^{+2} e Ni^{+2}) contendo os ligantes sal ácido 4-sulfobenzoato de monopotássio (**H-psb**) e ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (**4-btc**). Além de dois outros compostos poliméricos (**Co-btc** e **Cu-pza**) já descritos na literatura. Os compostos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (Infravermelho e Raman) e análise elementar (CHN). A espectroscopia vibracional foi utilizada para apreender sobre os modos de coordenação dos grupos carboxilatos nos compostos com o ligante **4-btc** por meio do cálculo do $\Delta\nu [v_a(COO) - v_s(COO)]$, em que um estudo da simetria por meio da análise de coordenada normal permitiu uma atribuição mais rigorosa para os modos de coordenação para os grupos SO_3 nos compostos derivados do ligante (**H-psb**). Uma adaptação da técnica de cristalização em gel foi utilizada. Os resultados da análise de CHN evidenciaram que a utilização do agente de cristalização cloridrato de etambutol levou a formação de impurezas na superfície dos compostos **Zn-psb** e **Mn-psb** que foram eliminadas durante o processo de cristalização. Os dados de análise térmica (TG/DTA) foram utilizados como dado complementar para caracterização estrutural do composto **Ni-btc**. As estruturas dos quatro compostos foram determinadas por difração de raios X por monocristal, onde foi possível verificar que a estrutura cristalina do composto **Cu-psb** encontra-se com uma desordem posicional com fração 54:46 para o anel e o grupo SO_3 , enquanto o monocristal do composto **Ni-btc** apresenta se geminado com fração 49:51 para os domínios. A solução da estrutura geminada foi dificultada devido à contribuição similar dos domínios formados. Através da difração de raios X por policristais foi possível refinar o modelo estrutural proposto para o composto **Ni-btc** por meio do método de Rietveld. A descrição topológica desses compostos foi feita utilizando teoria gráfica, sendo que algumas definições e termos foram apresentados. Apesar da semelhança estrutural, o composto **Zn-psb** apresentou uma rede do tipo **tfz-d** enquanto o composto **Mn-psb** apresentou uma rede do tipo **pcu**.

Palavras-chave: Polímeros de coordenação. Difração de raios X. Teoria gráfica. Descrição topológica.

ABSTRACT

This work shows the synthesis, structural and topological characterization of four new coordination polymers described as *Zn-psb*, *Mn-psb*, *Cu-psb* and *Ni-btc* with metals of the first row transition metal ions (Zn^{+2} , Mn^{+2} , Cu^{+2} and Ni^{+2}) and 4-sulphobenzoate monopotassium (*Hpsb*), 1,2,4- benzenetricarboxylic acid (*4-btc*) as ligands. And another two polymeric compounds (*Co-btc* and *Cu-pza*) described in the literature. The compounds were characterized by spectroscopic techniques (infrared and Raman) and elemental analysis (CHN) where thermal analysis (TG/DTA) were only used for structural characterization of the compound *Ni-btc*. The vibrational spectroscopy was used to understand the coordination modes of the carboxylate groups in the compounds with *4-btc* ligand by analyze of $\Delta\nu$ values [$\nu_a(COO) - \nu_s(COO)$]. A study of symmetry by analysis of normal coordinates allowed a rigorous assignment to coordination modes for SO_3 groups in the compounds derived *H-psb* ligand. An adaptation of the technique of crystallization in gel was used. The results of CHN showed that the use of ethambutol hydrochloride as a crystallization agent led to formation of impurities on the surface of the *Zn-psb* and *Mn-psb* compounds that was eliminated during the crystallization process. The structures of the four compounds were determined for X-ray diffraction by single crystal, where it was observed that the crystal structure of the compound *Cu-psb* displays a positional disorder with a fraction of 54:46 for the ring and SO_3 group, while the single crystal of the compound *Ni-btc* was twinned with a fraction of 49:51 for the each domain. The solution of structure was complicated due a similar contribution from domains formed. X-ray diffraction by polycrystals was used like a tool for give a support to refine the structural model proposed for the compound *Ni-btc* by the Rietveld method. The topological description of these compounds was performed using graph theory where some definitions and terms were presented. Despite the structural similarity, the compound *Zn-psb* displayed a network of type *tfz-d* while *Mn-psb* compound showed a net of type *pcu*.

Keywords: Coordination polymers. X-ray diffraction. Graph theory. Topological description.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas de algumas Zeólitas.....	19
Figura 2 – Estruturas de algumas MOFs.	20
Figura 3 – Comparação do tamanho dos poros de algumas MOFs e Zeólitas.	21
Figura 4 – Exemplo de duas formas de representação do gráfico G	24
Figura 5 – Diagrama dos cinco gráficos completos.	25
Figura 6 – Diagramas de representação.....	26
Figura 7 – Processo de simplificação da MOF-5 em um “ <i>embedding</i> ”.....	28
Figura 8 – Representação de ciclos e anéis.	29
Figura 9 – Representação de anéis e ciclos nas redes do tipo <i>pcu</i> e <i>dia</i>	30
Figura 10 – Representação de redes 2D e 3D com seus respectivos “ <i>tillings</i> ”.....	31
Figura 11 – Alguns dos possíveis modos de coordenação do ácido trimelítico.....	32
Figura 12 – Representação (a) Estrutura do ácido <i>p</i> -sulfobenzóico e (b) ácido <i>p</i> -tereftálico. .	33
Figura 13 – Alguns dos possíveis modos de coordenação do o ácido <i>p</i> -sulfobenzóico.....	33
Figura 14 – Representação (a) estrutura da pirazinamida e (b) ácido pirimidino 4- carboxílico.	34
Figura 15 – Representação da rede cristalina.	37
Figura 16 – Células unitárias dos 14 retículos de Bravais.....	38
Figura 17 – Representação de átomos na célula unitária e alguns pontos de rede.....	39
Figura 18 – Espalhamento dos raios X nos planos <i>hkl</i> do cristal.....	40
Figura 19 – Desordem de átomos de hidrogênio de Grupos CH₂ e átomos de carbono e hidrogênio de grupos CH₃	45
Figura 20 – Germinação em um cristal com sistema cristalino monoclinico.....	46
Figura 21 – Padrão de difração simulado para Alumina.	48
Figura 22 – Representação (a) estruturas do cloridrato de etambutol e (b) etilenoglicol.....	53
Figura 23 – Resultados das análises termogravimétricas (TG/DTA) para amostra <i>Ni-btc</i>	61
Figura 24 – Espectros vibracionais na região do infravermelho para (a) Ligante <i>H-psb</i> e os compostos (b) <i>Zn-psb</i> ;(c) <i>Mn-psb</i> e (d) <i>Cu-psb</i>	63
Figura 25 – Espectros de espalhamento Raman para (a) Ligante <i>H-psb</i> e para os compostos (b) <i>Zn-psb</i> ; (c) <i>Mn-psb</i> e (d) <i>Cu-psb</i>	64
Figura 26 – (a) Espectro vibracional na região do infravermelho e (b) espalhamento Raman para o cloridrato de etambutol.	67

Figura 27 – Espectros vibracionais na região do infravermelho para (a) 4-btc , (b) Ni-btc e de espalhamento Raman para (c) 4-btc , (d) Ni-btc	71
Figura 28 – Espectro vibracional na região do infravermelho para (a) 4-btc e (b) Co-btc	73
Figura 29 – Esquema de reação da hidrólise do solvente dmf no meio reacional com a formação de formiato de cobalto.	74
Figura 30 – Espectros vibracionais na região do infravermelho para (a) pza e (b) Cu-pza	74
Figura 31 – Espectros de espalhamento Raman para (a) pza e (b) Cu-pza	75
Figura 32 – Polímero 1D formado pela combinação do ligante pza e íons de cobre.	75
Figura 33 – Estrutura cristalina do composto Zn-psb	78
Figura 34 – Estrutura cristalina do composto Mn-psb	79
Figura 35 – Ambiente de coordenação dos íons potássio no composto (a) Zn-psb e (b) Mn-psb	79
Figura 36 – Empacotamento cristalino do composto Zn-psb	80
Figura 37 – Empacotamento cristalino do composto Mn-psb	81
Figura 38 – VDP para um átomo de hidrogênio no composto (a) Zn-psb e(b) Mn-psb	83
Figura 39 – Ligações de hidrogênio para o composto Zn-psb	84
Figura 40 – Ligações de hidrogênio para o composto Mn-psb	84
Figura 41 – Processo de construção da rede para a estrutura do composto Zn-psb	85
Figura 42 – Processo de simplificação da rede considerando as conexões dos íons potássio e ligante psb no composto Zn-psb	86
Figura 43 – Rede do composto Zn-psb formada.	87
Figura 44 – Fragmentos do VDPs para os compostos (a) Zn-psb e (b) Mn-psb	88
Figura 45 – Processo de construção da rede para o composto Mn-psb	89
Figura 46 – Rede formada para o composto Mn-psb	89
Figura 47 – Estrutura cristalina do composto Cu-psb	91
Figura 48 – Representação da estrutura cristalina do composto Cu-psb na célula unitária.	92
Figura 49 – Extensão do composto Cu-psb ao longo do eixo cristalográfico c	93
Figura 50 – Empacotamento cristalino do composto Cu-psb	94
Figura 51 – Representação de duas redes dos domínios no espaço recíproco.	95
Figura 52 – Representação da estrutura cristalina do composto Ni-btc	95
Figura 53 – Representação da unidade assimétrica para bm4co	99
Figura 54 – Difratoograma simulado para bm4co	99
Figura 55 – Difratoograma experimental para Ni-btc	101
Figura 56 – Representação da rede 2D para o composto Ni-btc	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas cristalinos e parâmetros de rede.	37
Tabela 2 – Resultados de análise elementar e proposta para fórmula mínima do composto Zn-psb , Mn-psb , Cu-psb e Ni-btc	60
Tabela 3 – Atribuições espectroscópicas para H-psb , Zn-psb , Mn-psb e Cu-psb	65
Tabela 4 – Atribuições espectroscópicas para cloridrato de etambutol.	68
Tabela 5 – Atribuições espectroscópicas para o 4-btc e Ni-btc	72
Tabela 6 – Dados cristalográficos dos compostos Zn-psb e Mn-psb	76
Tabela 7 – Valores de distâncias M - O para os compostos Zn-psb e Mn-psb	77
Tabela 8 – Parâmetros para as ligações de hidrogênio nos compostos Zn-psb e Mn-psb	82
Tabela 9 – Dados cristalográficos do composto Cu-psb	90
Tabela 10 – Valores de distâncias Cu - O no composto Cu-psb	91
Tabela 11 – Valores de distâncias O ... O no composto Cu-psb	94
Tabela 12 – Dados cristalográficos para DRXM do composto Ni-btc	96
Tabela 13 – Dados cristalográficos do modelo estrutural bm4co e os indexados pelo EXPO2013 para o composto Ni-btc	97
Tabela 14 – Posições atômicas (x,y,z) e parâmetros térmicos (U_{iso}) dos átomos no modelo estrutural bm4co	98
Tabela 15 – Dados cristalográficos e de refinamento para DRXP do composto Ni-btc	100
Tabela 16 – Posições atômicas e parâmetros térmicos dos átomos para Ni-btc	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4-btc – 1,2,4– benzenotricarboxílico

DRXM – Difração de raios X por monocristais

DRXP – Difração de raios X por policristais

ETB – cloridrato de etambutol

H-psb – sal ácido 4-sulfobenzoato de monopotássio

IUCr – União Internacional de Cristalografia

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MOFs – *Metal-Organic Frameworks*

MR – Método de Rietveld

psb – ácido *p*-sulfobenzóico

pza – ácido pirazino – 2 – pirazinocarboxiamida

RCSR – *Reticular Chemistry Structural Resource*

VDP – *Voronoi-Dirichlet Polyhedral*

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	16
1.1 DESCRIÇÃO TOPOLÓGICA	17
1.2 DEFINIÇÕES DA TEORIA GRÁFICA PARA DESCRIÇÃO TOPOLÓGICA	23
1.3 LIGANTES CARBOXÍLICOS E NITROGENADOS	32
CAPÍTULO 2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR CRISTAIS	35
2.1 CRISTALOGRAFIA	36
2.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO PARA A DIFRAÇÃO POR MONOCRISTAIS	42
2.4 IMPERFEIÇÕES EM CRISTAIS	43
2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR POLICRISTAIS	47
2.6 TRATAMENTO ESTATÍSTICO PARA A DIFRAÇÃO POR POLICRISTAIS	50
2.7 OBJETIVO	51
CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL	52
3.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE AS SÍNTESES	53
3.2 SÍNTESES	54
3.2.1 Síntese do composto Zn-psb	54
3.2.2 Síntese do composto Mn-psb	54
3.2.3 Síntese do composto Cu-psb:	54
3.2.4 Síntese do composto Ni-btc:	55
3.2.5 Síntese do composto Co-btc:	55
3.2.6 Síntese do composto Cu-pza:	56
3.3 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS	56
3.3.1 Espectroscopia Vibracional	56
3.3.2 Análises termogravimétricas	56
3.3.3 Análise elementar de CHN	57
3.3.4 Difração de Raios X e Análise Topológica	57
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	58

4.1	ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN _____	59
4.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA PARA O COMPOSTO <i>Ni-btc</i> _____	61
4.3	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL: INFRAVERMELHO E RAMAN _____	62
4.4	DESCRIÇÃO ESTRUTURAL E TOPOLÓGICA _____	76
4.4.1	Compostos Zn-psb e Mn-psb _____	76
4.4.2	Composto Cu-psb _____	90
4.4.3	Composto Ni-btc _____	95
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO _____		105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____		108

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 DESCRIÇÃO TOPOLÓGICA

Nas últimas décadas tem crescido muito o interesse de diversos pesquisadores na área de síntese e caracterização de materiais cristalinos poliméricos (O'KEEFFE, 2008). A grande diversidade dos materiais poliméricos vem levantando algumas questões dentro da comunidade científica, principalmente no que se refere à nomenclatura empregada para a distinção de polímeros de coordenação e redes metalorgânicas (*MOFs - Metal-Organic Frameworks*) causando certa confusão e conflitos desnecessários.

A divergência de nomenclatura acabou levando a divisão de Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) a criar, em 2009, o projeto “*Coordination polymers and metal organic frameworks: terminology and nomenclature guidelines*” (IUPAC, 2012) que teve por objetivo produzir orientações de terminologias e nomenclaturas para a área de polímeros de coordenação e redes metalorgânicas garantindo que a nomenclatura fosse aceita pelos pesquisadores da área e, então, ser utilizada como orientações gerais para os autores de revistas da área de Química Geral e Inorgânica. O primeiro indicativo foi publicado em Fevereiro de 2012 na forma de um artigo intitulado “*Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines*” (BATTEN, 2012). A diversidade de nomenclatura com focos científicos distintos permite uma grande variedade na classificação desses compostos com nomenclatura não consistente. A discussão do projeto ainda encontra-se em aberto e, após várias etapas, um segundo indicativo foi publicado em Julho de 2013 (BATTEN, 2013). Essa recomendação ainda provisória para terminologia de tais compostos propõe que um polímero de coordenação é um composto de coordenação que se estende em uma (1D), duas (2D) ou três dimensões (3D) através de ligações coordenadas. No entanto, tais polímeros não necessariamente devem apresentar cristalinidade, além de que, para alguns casos em que tais compostos sejam formados principalmente por carboxilatos, mesmo na forma de sal, pode se utilizar os prefixos 1D, 2D e 3D para indicar a extensão dessa rede polimérica.

Vale ressaltar que, um composto de coordenação, por definição, é qualquer composto que apresente uma entidade de coordenação que pode ser um elemento central rodeado por grupos de átomos denominados ligantes (BATTEN, 2012; CONNELLY N.G., 2005).

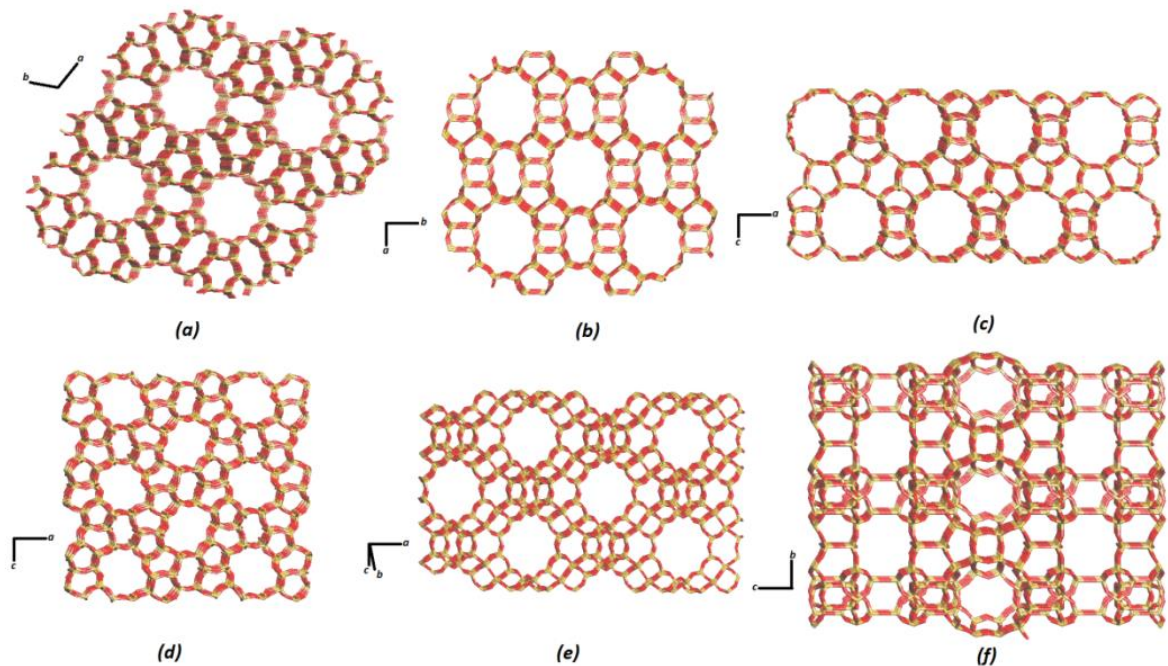
Uma definição muito difundida na literatura para as MOFs é proposta por Omar M. Yaghi, onde as MOFs são um tipo de polímero de coordenação que apresenta estrutura cristalina tridimensional, rígida e porosa (YAGHI, 2003). No entanto, de acordo com as recomendações da IUPAC, uma MOF é um polímero de coordenação com cavidades em sua estrutura contendo “*vazios*” em potencial, sendo que tais “*vazios*” podem ser obtidos variando-se as condições do sistema, tais como, temperatura e pressão. Esses procedimentos podem ocasionar, por exemplo, a retirada de moléculas de solvente dessas cavidades. Claramente, um parecer divergente do inicial, proposto por Omar M. Yaghi. Com isso, é possível classificar diversos compostos não porosos como MOFs.

Independente das discussões a respeito, dos conceitos e definições, tais materiais vêm despertando muito a atenção de vários pesquisadores na última década, principalmente, pelas suas funcionalidades, sendo que uma característica interessante nestas estruturas é a capacidade de formação de poros com formas e tamanhos bem diversificados, uma vez que as arquiteturas formadas podem apresentar diversas aplicações em química dos materiais, como por exemplo, na estocagem de gases (LEE, 2005), catálise (CHO, 2012), propriedades magnéticas (CARTON, 2007) e ótica não linear (LI, 2003). Sendo assim, estes materiais apresentam potenciais para diferentes aplicações, são economicamente viáveis e com propriedades físico-químicas interessantes. Dentre essas aplicações, as MOFs porosas podem apresentar aplicação em catálise heterogênea podendo ser associadas a compostos denominados Zeólitas.

As Zeólitas são materiais cristalinos aluminossilicatos constituídos de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 interligados. Essas estruturas são tridimensionais com cavidades e canais com diâmetros que geralmente variam de 0,3 a 1,5 nm (LI, 2009), podendo ser amplamente empregadas na indústria petroquímica, mais especificamente em processos de catálise heterogênea com intuito de melhorar a qualidade da gasolina, além de reduzir de maneira significativa a taxa de poluição durante a combustão, além de serem empregadas nas sínteses e separação de diversos gases e compostos aromáticos. Diversas Zeólitas podem ser sintetizadas variando a razão molar entre Si/Al ocasionando a formação de diferentes estruturas e poros distintos, como pode ser observado na Figura 1. No entanto, o número de Zeólitas é limitado pela coordenação tetraédrica dos seus elementos constituintes Si/Al, o que restringe a obtenção de poros com tamanhos maiores que 1,5 nm, limitando a aplicação catalítica das Zeólitas para moléculas orgânicas pequenas. Em contrapartida, como as MOFs podem ser sintetizadas com a combinação de ligantes orgânicos e centros metálicos diversos,

estas podem gerar estruturas com tamanhos, formas e geometrias bem diferentes, o que possibilita ajustar a forma e o tamanho dos poros de acordo com o comprimento do ligante e geometria do metal (SCHRÖDER, 2010). Na literatura (MURRAY, 2009) é possível encontrar diversas MOFs construídas com ligantes carboxílicos e nitrogenados com comprimentos distintos em combinação com diversos metais (Figura 2), que apresentam tamanho de diâmetro dos poros variando de 0,9 a 1,3 nm dependendo do ligante utilizado. Ainda sendo possível encontrar outras MOFs denominadas MIL com diâmetro em torno de 2,5 a 3,4 nm (FENG, 2011; HUXFORD, 2010). Outros exemplos ainda podem ser encontrados na literatura para estudo de expansão sistemática dessas estruturas com formação de poros com faixa de 1,4 a 9,8 nm (DENG, 2012). Tais combinações levam a formação de diferentes estruturas o que favorece a aplicação em catálise, uma vez que, essas estruturas podem apresentar sítios metálicos ativos utilizados para processos de catálise em compostos orgânicos (SCHRÖDER, 2010).

Figura 1 - Estruturas de algumas Zeólitas.

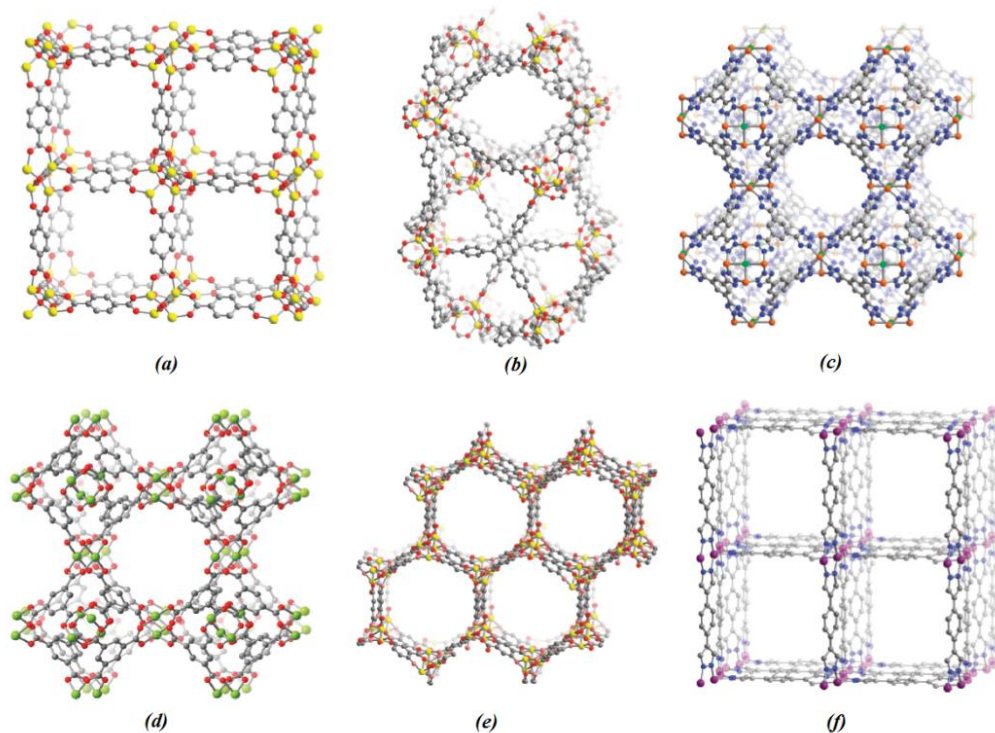


Legenda: (a) Zeolita L, (b) Mordenita, (c) Beta, (d) ZSM-5, (e) Zeolita Y, (f) MCM-22.

Fonte: Modificado (SCHRÖDER, 2010). As cores e eixos cristalográficos foram adicionados.

Na Figura 3 é apresentada uma comparação do tamanho médio do diâmetro dos poros (φ) de algumas MOFs e Zeólitas encontradas na literatura (FARRUSSENG, 2009; LI, 2009). Onde é possível classificar grande parte das Zeólitas como materiais microporosos ($\varphi < 2 \text{ nm}$) enquanto as MOFs podem ser consideradas em sua maioria como materiais mesoporosos ($2 \text{ nm} < \varphi < 50 \text{ nm}$) (TEIXEIRA, 2001). Assim, as MOFs servem também como matrizes para incorporação de nanopartículas de metais, tais como Pd, Au, Ru, Cu, Pt, Ni, Ag (DHAKSHINAMOORTHY, GARCIA, 2012), onde a forma das nanopartículas metálicas depende diretamente da direção e tamanho dos poros presentes nas MOFs, uma vez que estes espaços impedem o crescimento e aglomeração dessas partículas.

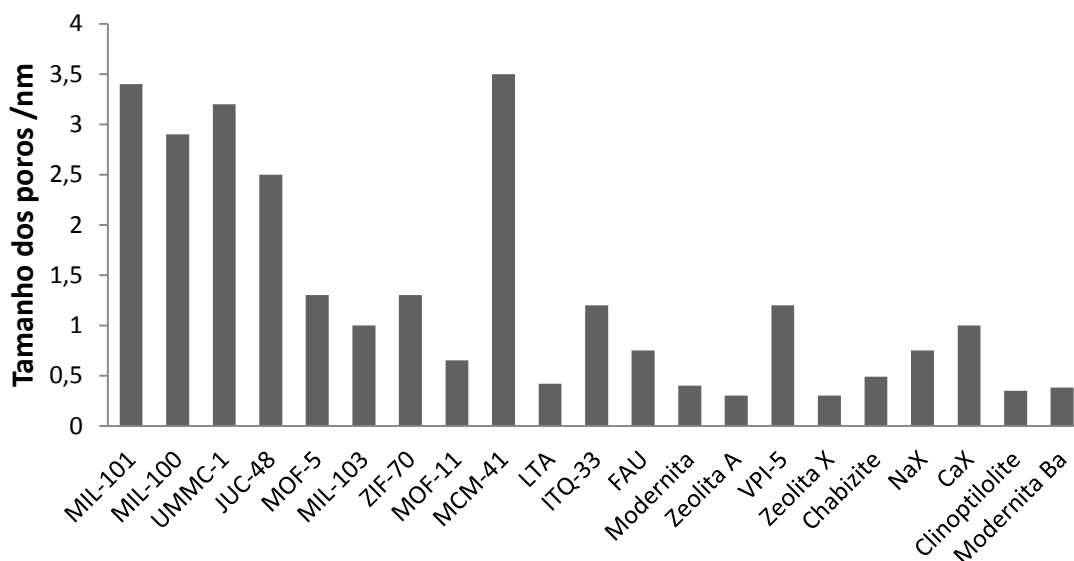
Figura 2 - Estruturas de algumas MOFs.



Legenda: (a) MOF-5, (b) MOF-177, (c) Mn-BTT, (d) HKUST-1, (e) Zn₂(dhtp), (f) Co(BDP).

Fonte: Modificado (MURRAY, 2009). As estruturas foram recortadas e adaptadas.

Figura 3 - Comparação do tamanho dos poros de algumas MOFs e Zeólitas.



Nota: *MOFs*: MIL-101, MIL-100, UMMC-1, JUC-48, MOF-5, MIL-103, ZIF-70, MOF-11. *Zeólitas*: Restante. Os valores médios dos poros foram aproximados.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

As características termodinâmicas desenvolvem um papel muito importante no controle da formação desses compostos. Na literatura, encontram-se estudos termoquímicos experimentais para uma grande classe de compostos porosos, tais como as Zeólitas, aluminossilicatos, germanossilicatos, aluminofosfatos e sílicas porosas (CHEETHAM, 2006; HUGHES, NAVROTSKY, 2011). Esses estudos permitem a otimização das sínteses, desde a escolha do melhor solvente, temperatura de formação, refletindo em fatores estruturais específicos, como tipo e tamanho dos poros. Com isso, a síntese e caracterização desses materiais vêm se desenvolvendo de maneira rápida. No entanto, a grande desvantagem das MOFs é sua baixa estabilidade térmica quando comparadas com os óxidos, tais como as Zeólitas, limitando suas aplicações em catálise (FARRUSSENG, 2009). Contudo, a estabilidade química depende do tipo de interação do metal e do ligante.

A análise topológica desses materiais tem sido um alvo de pesquisa não só pela possibilidade de simplificar estruturas poliméricas complexas, mas pelo papel de tentar prever as funcionalidades dos materiais cristalinos de acordo com sua arquitetura (BATTEN, 2009; MA, 2011). Assim, entender como os átomos se organizam em um cristal de uma maneira mais ampla, auxilia na síntese desses compostos. Muitos autores vêm

empregando como ferramenta para análise de polímeros, a simplificação das estruturas cristalinas (BATTEN, 2009; O'KEEFFE, 2008), permitindo assim, entender a estabilidade a partir das partes dos componentes desse sistema.

A síntese e o design dessas estruturas como blocos construtores permite o surgimento de uma análise cristalquímica moderna, que faz uma descrição de tais compostos, representando os polímeros como um tipo especial de gráfico denominado rede. Assim, o uso da descrição topológica é uma ferramenta que permite entender, de forma clara, a extensão dos polímeros de coordenação, além de permitir a comparação de diversos polímeros com composições distintas que, a princípio, não apresentam relações cristalográficas análogas, tais como grupo espacial e célula unitária, no entanto, apresentam relações topológicas similares. Desta forma, o uso da topologia estruturada em símbolos e códigos do banco de dados *Reticular Chemistry Structural Resource* (RCSR) vem sendo atualmente recomendado pela IUPAC como uma forma eficiente de comunicação científica (BATTEN, 2013).

Ao contrário dos métodos geométricos tradicionais que descrevem o cristal como um conjunto de pontos no espaço, com seus respectivos ângulos, distâncias e torções, a representação topológica foca na principal propriedade química de uma substância cristalina, o sistema de ligações e interações no cristal. Em casos mais simples, a estrutura cristalina pode ser associada a um gráfico (rede) que consiste em vértices que representam átomos individuais ou grupos de átomos e arestas conectadas que representam as ligações entre eles. Parte das ligações nesse sistema são covalentes, no entanto, quando as estruturas a serem analisadas apresentam de forma dominante ligações iônicas, metálicas e de van der Waals, a atribuição dos vértices e arestas pode ser realizada de maneira arbitrária dependendo do tipo de descrição e foco do trabalho que se pretende realizar.

A base matemática para a representação dessas redes surge com a teoria gráfica e assim, a ciência dos materiais atinge um novo nível para descrição e caracterização das estruturas cristalinas. Esse processo é baseado em métodos matemáticos e computacionais que possibilitam a modelagem e interpretação dos sistemas periódicos das ligações químicas dentro dos cristais, por meio da representação gráfica. Essa representação permite compreender a estrutura e prever tendências do empacotamento, pelo conjunto de representações para a rede, além de utilizar das redes formadas para gerar estruturas

cristalinas hipotéticas com uma arquitetura sistemática. No entanto, não é possível, neste contexto, prever como os átomos irão se organizar no espaço (BLATOV, 2011b).

1.2 DEFINIÇÕES DA TEORIA GRÁFICA PARA DESCRIÇÃO TOPOLÓGICA

Sendo a teoria gráfica não comum à maioria dos pesquisadores na área de materiais, faz-se necessária a definição de alguns conceitos e terminologias essenciais para a compreensão das futuras discussões deste trabalho. Definições mais específicas sobre teoria gráfica podem ser encontradas em alguns trabalhos dispostos na literatura (BLATOV, 2011a; BLATOV, 2014; BONDY,MURTY, 1976). Assim, antes de proceder com a descrição dos modelos matemáticos, faz necessária a introdução do conceito de “gráfico”.

Um gráfico G é um conjunto não completo finito de $V(G)$ (vértices) que apresenta uma relação simétrica e irreflexiva de uma função Ψ_G em $V(G)$. Onde existe um conjunto $E(G)$ de pares (u, v) dispostos de $V(G)$ denominados arestas (e_i) . Se e é uma aresta e u e v são vértices tais que $\Psi_G(e_i) = uv$, então, e empregado para ligar u e v , os vértices u e v são denominados *terminações* de e (BONDY,MURTY, 1976). Como a função Ψ_G é simétrica, então, para cada par ordenado $(u, v) \in \Psi_G$, o par (v, u) também pertence a Ψ_G . Um gráfico G é dito finito se o conjunto de vértices $V(G)$ e arestas $E(G)$ são finitos (CHARTRAND, 1985). Assim, pode-se representar um gráfico G como:

$$G = (V(G), E(G), \Psi_G) \quad (1.1)$$

Onde:

$$V(G) = (u, v, w, x, y) \quad (1.2)$$

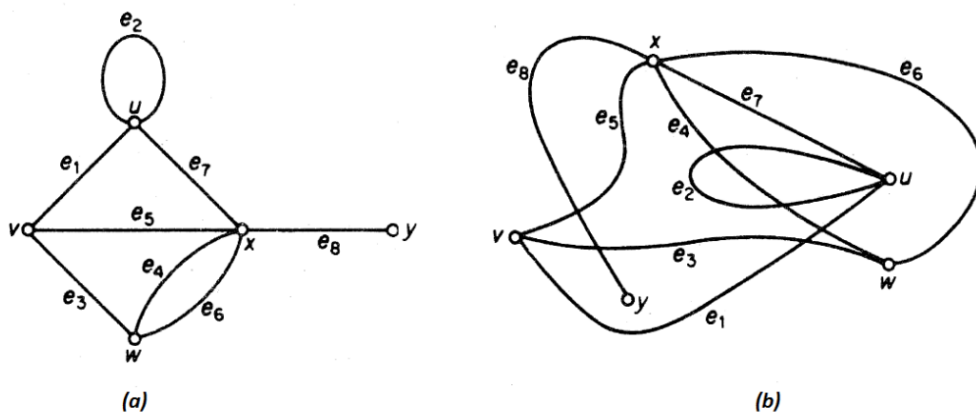
$$E(G) = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6, e_7, e_8) \quad (1.3)$$

Sendo Ψ_G definido como:

$$\Psi_G(e_1) = uv, \Psi_G(e_2) = uu, \Psi_G(e_3) = vw, \Psi_G(e_4) = wx, \Psi_G(e_5) = vx, \Psi_G(e_6) = wx, \Psi_G(e_7) = ux, \Psi_G(e_8) = xy.$$

Muitas definições e conceitos da teoria gráfica são derivados da representação dos gráficos (DELGADO-FRIEDRICHS, O'KEEFFE, 2005). Por conveniência, é possível representar um gráfico na forma de um diagrama, que tem por finalidade facilitar a compreensão de suas propriedades. Assim, cada vértice pode ser indicado por um ponto e cada aresta por uma linha que liga estes pontos que representam as *terminações* da aresta. No entanto, não existe uma única forma de representar ou “desenhar” um gráfico, logo, dois diagramas aparentemente diferentes podem conter o mesmo conjunto de vértices e arestas e, portanto, descrever o mesmo gráfico. Por exemplo, na Figura 4, o gráfico G pode ser representado em duas formas distintas (Forma I e Forma II). Vale ressaltar que o diagrama na Forma II do gráfico G , na Figura 4, apresenta arestas que se interceptam e não devem ser confundidas com vértices. Dentro das definições, tem-se que dois vértices u e v são adjacentes em um gráfico G qualquer, se $uv \in E(G)$. Assim, se $uv \notin E(G)$ estes vértices são ditos não adjacentes. Logo, os vértices u e w na Figura 4(a) são vértices não adjacentes.

Figura 4 – Exemplo de duas formas de representação do gráfico G .



Legenda: (a) Forma I.

(b) Forma II.

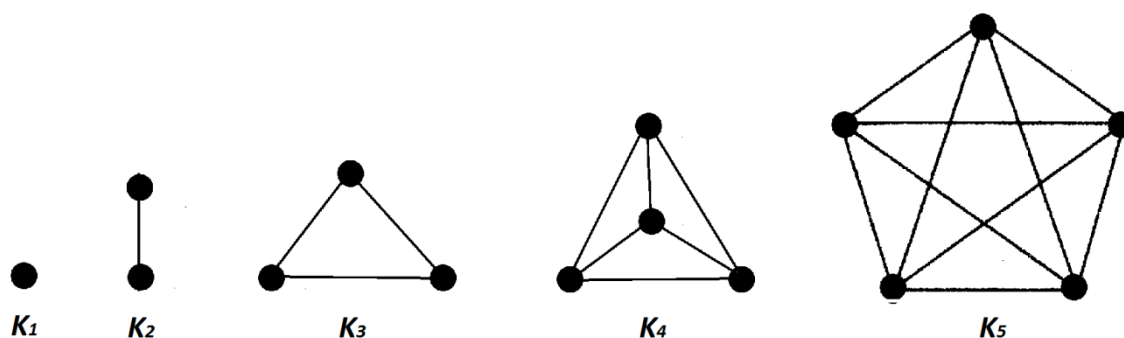
Fonte: Modificado de (BONDY, MURTY, 1976). Os diagramas foram adaptados para este texto.

Uma aresta com *terminações* idênticas é denominada *laço* e uma aresta com *terminações* distintas é denominada como *arco*. Por exemplo, a aresta e_2 na Figura 4(a) é um *laço*, sendo todos os outros *arcos*. Em um gráfico G , o número de vértices no gráfico é denominado de *ordem* (p) de G , sendo o número de arestas denominado de *tamanho* (q) de G .

Se v é um vértice de G , o número de arestas que incide em v é denominado grau do vértice em G que pode ser representado na forma $\text{deg } v$ (CHARTRAND, 1985), onde cada *laço* deve ser contado como duas arestas. O grau do vértice também é conhecido na teoria gráfica como “*número de coordenação*” ou “*valência*” do vértice, ambas as palavras apresentam significado bem distinto dentro do contexto da Química (DELGADO-FRIEDRICHS,O’KEEFFE, 2005). Assim, para a Figura 4(a), tem-se que, $\text{deg } y = 1$, $\text{deg } x = 5$, $\text{deg } u = 4$, $\text{deg } v = 3$, $\text{deg } w = 4$, onde o somatório dos graus de um gráfico G é sempre igual a duas vezes o número de arestas. O tamanho é dado pela equação $\sum_{i=1}^p \text{deg } v_i = 2q$ (CHARTRAND, 1985).

Se todos os vértices de um gráfico G apresentam o mesmo grau, o gráfico G é denominado *regular* de grau n ou *n-regular*, sendo que este gráfico é *completo* se todos os pares de vértices forem adjacentes. Logo, um gráfico completo de ordem p é $(p - 1)$ -*regular* e é denotado como K_p . Na Figura 5 encontram-se cinco gráficos completos comuns em teoria gráfica.

Figura 5 - Diagrama dos cinco gráficos completos.



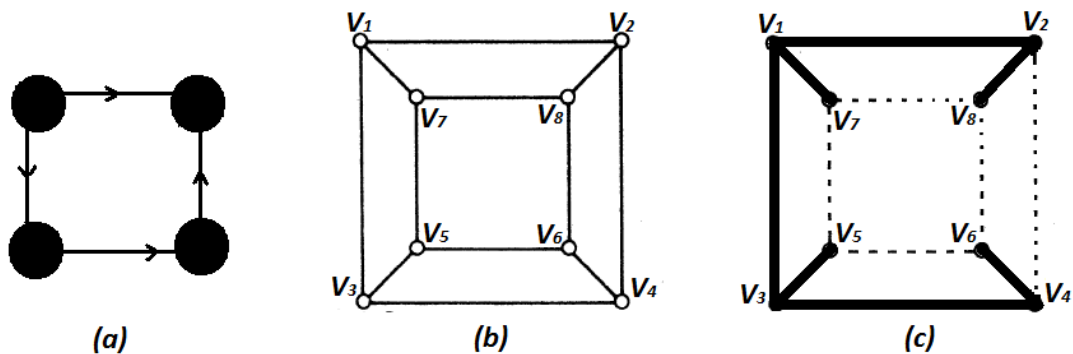
Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

Gráficos simples são gráficos que não apresentam *laços* ou *arcos* múltiplos. Assim, os gráficos representados na Figura 5 são considerados gráficos simples, enquanto, o gráfico G , dado na Figura 4, não pode ser considerado como simples. Um gráfico plano é um gráfico que pode ser desenhado em um plano tal que não ocorra intercepção de duas arestas exceto no vértice. Dentro desta condição, somente certos gráficos podem ser desenhados em um plano. Na Figura 5 é possível verificar que K_5 é um gráfico não planar. A representação dos gráficos na forma de um diagrama com as coordenadas dos vértices também é denominada “*embedding*” (CHUNG, 1984; DELGADO-FRIEDRICHS,O’KEEFFE, 2005).

Quando ocorre a condição de um “*embedding*” ser um gráfico plano pode-se denominar esta representação como um “*faithful embedding*”. É possível verificar exemplos de “*faithful embedding*” na Figura 6(a) e (b).

Um gráfico direcionado D é um gráfico finito com um conjunto de vértices $V(D)$ e um conjunto de arestas $E(D)$ direcionadas. Pela definição, o gráfico D não precisa ser simétrico, portanto, um par de vértices (u, v) em uma aresta de D , não é idêntico a um par de vértices (v, u) em D (CHARTRAND, 1985). Tal situação é representada em um diagrama pelo desenho de uma seta sobre o segmento que representa a aresta indicando a direção da mesma, como pode ser visualizada na Figura 6(a), onde o *caminho* (W) em um gráfico é formado por uma sequência de vértices.

Figura 6 – Diagramas de representação.



Legenda: (a) Exemplo de um gráfico direcionado.

(b) Gráfico de um cubo.

(c) “*Spanning subgraph*” do gráfico do cubo.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

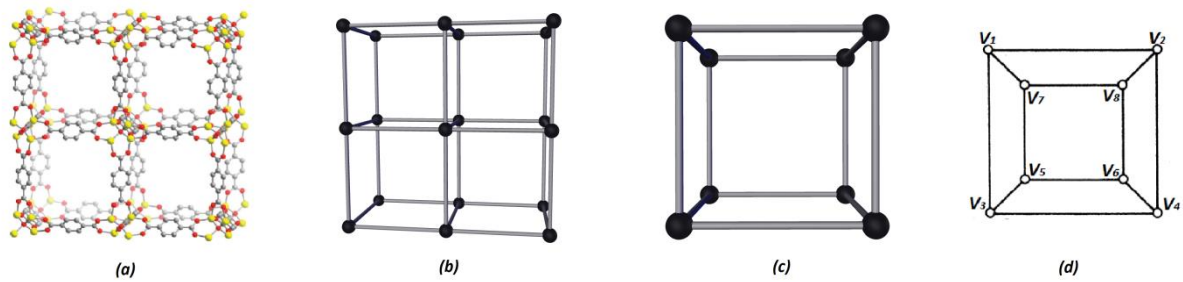
Um gráfico é conectado se existe pelo menos uma “*trajetória*” entre todos os pares de vértices. Onde a *trajetória* é uma sequência de vértices $v_1, v_2, v_3 \dots$ conectados por uma série de arestas direcionadas ou não, sendo que todos os vértices e arestas são diferentes (DELGADO-FRIEDRICH, O’KEEFFE, 2005).

Na Figura 6(b), observa-se uma representação gráfica de um cubo (*faithful embedding*), que é um gráfico conectado, simples, regular e não completo. Assim, um possível *caminho* de *tamanho* 8 pode ser definido pelo conjunto de vértices $v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, v_7, v_8$. Já uma *trajetória* de *tamanho* 8 para o gráfico do cubo na Figura 6(b) poderia ser $v_1, v_2, v_4, v_3, v_5, v_6, v_8, v_7$. Um *circuito* ou *ciclo* é uma trajetória fechada onde os vértices não se repetem com exceção do primeiro e do último que são os mesmos, logo, $(v_1, v_2, v_3, \dots, v_{n-1}, v_1)$. Um possível *ciclo* para a Figura 6(b) é dado na forma v_1, v_2, v_4, v_3, v_1 , e é caracterizado pelo número de arestas (n) que compõe aquele ciclo, e pode escrever *n-ciclo* (*n-cycle*). Assim, o ciclo definido anteriormente é denominado 4-ciclo (*4-cycle*). Onde “*tree*” é um gráfico conectado que não contém ciclos.

Um gráfico H é um subgráfico de G se $V(H) \subseteq V(G)$ e $E(H) \subseteq E(G)$, e assim, a relação $H \subseteq G$ pode ser escrita. Se $H \neq G$, e a relação $H \subset G$ é válida, então, H é um subgráfico próprio de G e G é um supergráfico de H , onde um “*spanning subgraph*” de G é um subgráfico H , com $V(H) = V(G)$ (BONDY, MURTY, 1976). Na Figura 6(c) é possível verificar um subgráfico do cubo que é subgráfico próprio e também “*spanning subgraph*” do cubo. Assim, um “*spanning tree*” de um gráfico G conectado é uma “*tree*” dos quais todos os vértices são conectados por arestas formando um subgráfico H de G [Figura 6(c)]. Um gráfico finito pode ser considerado como uma imagem de uma rede que pode ser descrita a partir de um dado “*embedding*” que preserva certas propriedades da rede como o grau dos vértices, no entanto, outras propriedades são perdidas.

Uma rede é definida como um gráfico simples, conectado e periódico (DELGADO-FRIEDRICHS, 2005). Uma rede *n-periódica* tem um “*embedding*” com simetria translacional em n exatas direções independentes. Assim, a estrutura MOF-5 descrita por Hailian Li (LI, 1999) pode ser simplificada e associada a uma rede com topologia do tipo *pcu*. Esta rede pode ser descrita por um gráfico G que é associado a um “*embedding*” na forma de um cubo, similar ao da Figura 6(b). Assim, o processo de simplificação pode ser representado na Figura 7. O número ciclomático (g) de um gráfico G conectado é o número de arestas necessárias que devem ser adicionadas a um “*spanning tree*” para completar o gráfico. Assim, observando a Figura 6(c), tem-se que o número ciclomático é igual a 5. O número ciclomático pode ser entendido também como o número mínimo de ciclos dos quais todos os outros de um gráfico dependem, e pode ser facilmente contado em um gráfico (DELGADO-FRIEDRICHS, O’KEEFFE, 2005).

Figura 7 - Processo de simplificação da MOF-5 em um “*embedding*”.



Legenda: (a) Estrutura MOF-5. As esferas amarelas, vermelhas e cinzas representam os átomos de zinco, oxigênio e carbono, respectivamente.

(b) Representação da rede do tipo *pcu*, em que as arestas representam o ácido tereftálico e os vértices representam o grupo de átomos de zinco em um espaço tridimensional.

(c) Arestas e vértices da unidade de repetição com máxima simetria

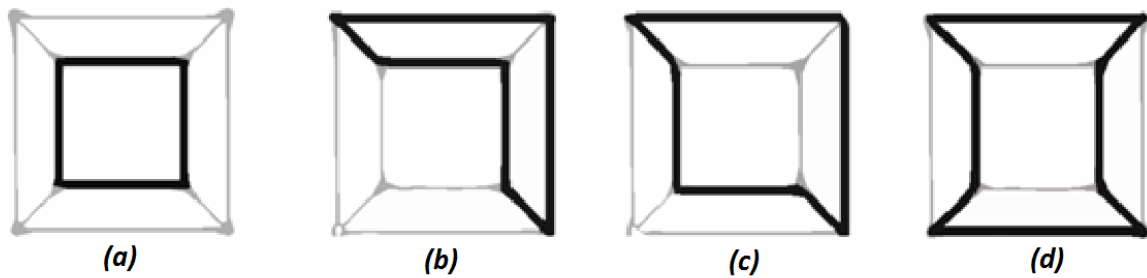
(d) “*embedding*” da rede do tipo *pcu* em um plano.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

A contagem de ciclos em um gráfico não é trivial e pode representar um grande problema quando se trabalha com grandes estruturas. No entanto, pode ser expresso pela relação matemática $g = e - v + 1$, onde e é o número total de arestas e v é o número total de vértices. Assim, o número total de ciclos em um gráfico é dado pela relação matemática $2^g - 1$. Com isso, para o cubo da Figura 7(c) é possível determinar 31 ciclos independentes, como três combinações correspondem a pares de combinação de 4-ciclos localizados em faces opostas, para o gráfico na forma de cubo, existe 28 ciclos distintos.

Um *anel* é um ciclo especial que não é somatório de dois ciclos mais curtos. No entanto, pode ser o somatório de três ou mais ciclos (“*n-anel*” contém n arestas) (BLATOV, 2007; DELGADO-FRIEDRICH, O’KEEFFE, 2005) e apresenta ainda a propriedade de não possuir caminhos mais curtos, enquanto um “*anel essencial*” não é o somatório de ciclos curtos. Onde somatório de dois ciclos é um conjunto de arestas que ocorre exatamente uma única vez. Já o somatório de n ciclos é definido como um conjunto de arestas que ocorre em um número ímpar de vezes. Assim, é possível verificar que o gráfico de um cubo tem 6 ciclos de 4-anel. Maiores detalhes são apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Representação de ciclos e anéis.



Legenda: Representação de: (a) um 4-ciclo que também é um 4-anel que pode ser classificado como um “anel essencial”.

(b) um 6-ciclo que é o somatório de dois 4-anel e, portanto, não é um *anel*.

(c) um 6-ciclo que é o somatório de três 4-anel e pode ser classificado como um “anel”, mas não um *anel essencial*.

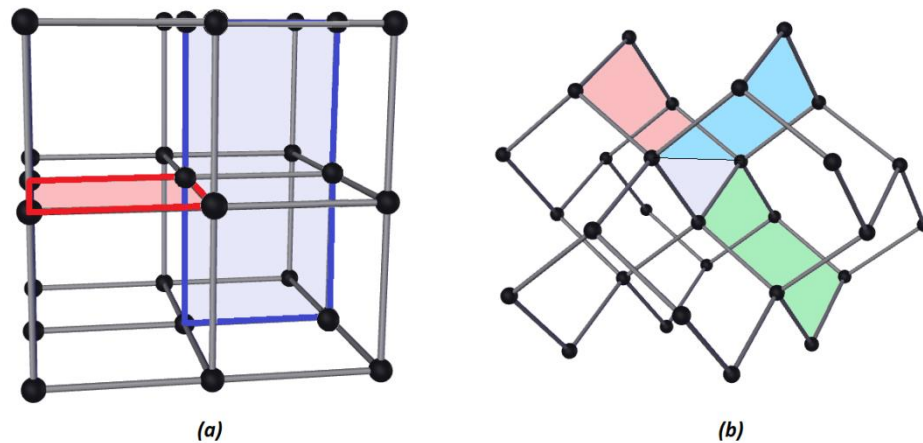
(d) um 8-ciclo formado pelo somatório de um 6-ciclo e um 4-ciclo, mas não é um *anel*, pois existe um caminho mais curto [contraste com (c)].

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

As discussões de topologia para as redes periódicas têm como foco principal a determinação de *ciclos* e *anéis*, além dos diferentes tipos de vértices que estão relacionados por diversas operações de simetria incluindo translação. A topologia local é descrita em termos do tamanho dos ciclos e *anéis* relacionados com os ângulos de um dado vértice. Para um vértice n -coordenado existe $n(n - 1)/2$ ângulos e dois tipos de símbolos são usados. O “símbolo pontual” (DELGADO-FRIEDRICHS, O’KEEFFE, 2005), também conhecido de maneira equivocada como “Schlafli symbol” (BLATOV, 2010), pode ser escrito na forma $A^a \cdot B^b \cdot C^c \dots$ nos quais $A < B < C \dots$ e $a + b + c \dots = n(n - 1)/2$ e representa o tamanho ($A, B, C \dots$) e os números ($a, b, c \dots$) de ciclos mais curtos contendo cada um dos ângulos. Assim, para uma rede 6-coordenada do tipo *pcu* que pode ser representada pela estrutura da MOF-5, o símbolo pontual é dado na forma $4^{12} \cdot 6^3$, existindo doze ângulos de 90° e três de 180° em relação a um vértice qualquer da rede [Figura 9(a)].

O “símbolo de vértice” (DELGADO-FRIEDRICHS, O’KEEFFE, 2005) representa o tamanho de *anéis* mais curtos de cada ângulo e é dado com um subscrito que refere a tais *anéis*. Assim, para a rede do tipo *pcu*, pode escrever o símbolo de vértice na forma $4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.*.*$ em que o asterisco significa que não existem *anéis* mais curtos na rede que são referentes ao ângulo de 180° .

Figura 9 - Representação de anéis e ciclos nas redes do tipo *pcu* e *dia*.



Legenda: Representação de: (a) um “4-anel” (vermelho) e um “6-ciclo” (azul) na rede do tipo *pcu*.

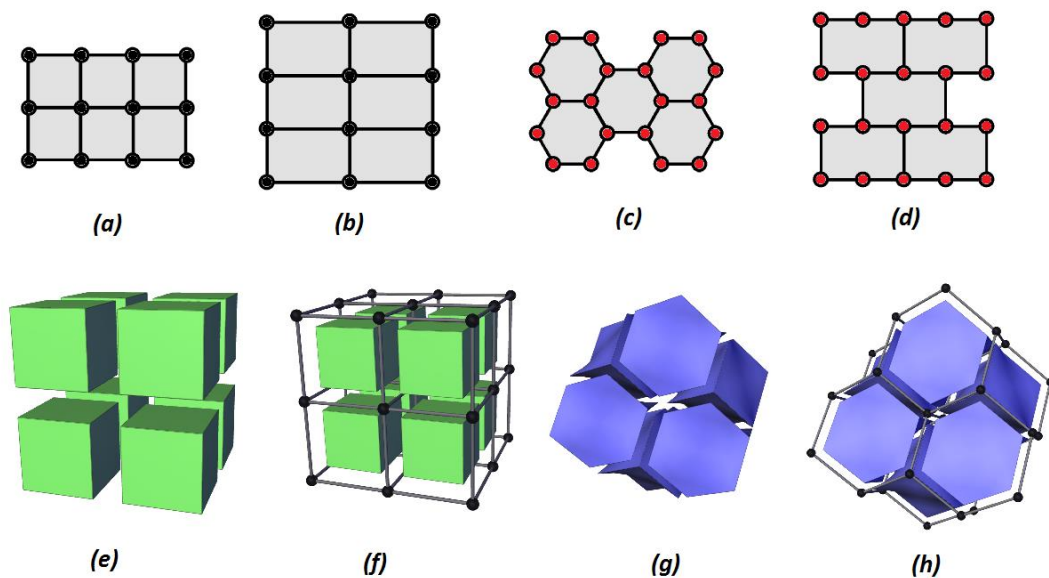
(b) Representação de três “6-anel” na rede do tipo *dia* em azul, rosa e verde, onde a região cinza representa a intersecção de dois “6-anel”.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

Para uma rede 4-coordenada do tipo *dia* observa-se que todos os ciclos mais curtos são “6-ciclo” e então, o símbolo pontual pode ser expresso como 6^6 , sendo o símbolo de vértice dado na forma $6_2.6_2.6_2.6_2.6_2.6_2$ representando dois 6-ciclo em cada ângulo [Figura 9(b)]. Uma rede é uma construção topológica que é especificada por um conjunto de arestas e vértices. Os *anéis essenciais* de uma rede (DELGADO-FRIEDRICH, O’KEEFFE, 2005) constituem as faces dos “*tiles*” dessa rede. Sendo que os “*tiles*” da rede são poliedros generalizados ou “*caixas*” que podem ser formadas somente por duas arestas incidentes nos vértices. Em um espaço tridimensional é dada pela relação *face-a-face* ou em duas dimensões, *aresta-a-aresta* (O’KEEFFE, YAGHI, 2011). O espaço completo de um “*tile*” é denominado “*tiling*”, em que os vértices e arestas do “*tiling*” formam uma rede, Figura 10(a) e 10(b). Assim, em um espaço tridimensional, tem-se que uma rede é estruturada por um “*tiling*”. Logo, um “*tiling*” fornece uma divisão dos espaços e permite a identificação do tamanho e localização de diferentes cavidades em uma determinada rede, Figura 10(e)-10(h). Deste modo, a partir de uma visão geométrica é possível decidir quais cavidades são significativas na estrutura cristalina existindo, portanto, uma relação entre “*tiles*” e cavidades na estrutura, e a partir de então, pode-se pensar em estratégias sintéticas, por exemplo, para a inclusão de partículas com um determinado tamanho além de poder avaliar se estas cavidades estão conectadas ou não na sua rede (BLATOV, 2007).

O “símbolo de face” (BLATOV, 2007) para os “*tiles*” é expresso na forma $[M^m.N^n\dots]$ e indicam que existe m faces que são M -anéis e n faces que são N -anéis, e assim, sucessivamente. Formalmente, $M < N < \dots$, o conjunto completo para o símbolo de face é denominado assinatura do “*tilling*”. Uma propriedade dos “*tillings*” é a transitividade que é expressa por quatro letras $pqrs$. Esse conjunto de letras indica que um “*tilling*” apresenta p tipos de vértices, q tipos de arestas, r tipos de faces, e s tipos de “*tile*”. Redes com um único tipo de vértice (número de coordenação) são denominadas uninodais, os “*tillings*” com um único tipo de “*tile*” são denominados isoédricos. Desta forma, a rede do tipo *pcu* apresenta transitividade **1111** e assinatura $[4^6]$ enquanto, a rede do tipo *dia* apresenta transitividade **1111** e assinatura $[6^4]$.

Figura 10 - Representação de redes 2D e 3D com seus respectivos “*tillings*”.



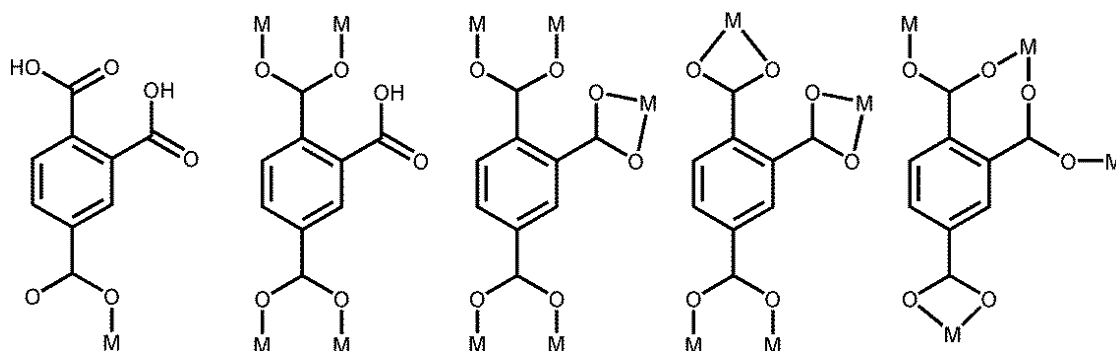
- Legenda: (a) e (b) Representação de duas redes 2-periódica com símbolo pontual $4^4.6^2$ com distintas formas dos “*tillings*”, ambos com símbolo de face 4^4 .
- (c) e (d) Duas redes 2-periódicas com “*tillings*” distintos e símbolo de face 6^3 .
- (e) “*tilling*” espaçados formados por cubos.
- (f) Arestas e vértices do “*tillings*” que formam a rede do tipo *pcu*.
- (g) “*tilling*” espaçados da rede do tipo *dia*.
- (h) Arestas e vértices do “*tillings*” na rede do tipo *dia*.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

1.3 LIGANTES CARBOXÍLICOS E NITROGENADOS

A síntese e o design de polímeros multidimensionais contendo íons metálicos tem recebido um grande interesse de muitos pesquisadores principalmente devido ao amplo potencial de aplicação desses materiais, uma vez que tanto o ligante quanto a geometria de coordenação do íon metálico favorecem a construção e crescimento desses materiais com arquiteturas diversificadas. Alguns estudos na literatura (FENG, 2011; LI, 2008a; LUO, 2013; ROCHON, MASSARWEH, 2001; ZHANG, 2003) tem mostrado o uso de ligantes contendo ácidos benzeno di- e tricarboxílicos como precursores uma vez que podem exibir diferentes modos de coordenação com o sítio metálico. Neste contexto, o ácido trimelítico (1,2,4-benzenotricarboxílico – *4-btc*) é um ligante altamente assimétrico que pode apresentar diversos modos de coordenação, como ilustrado na Figura 11. Outra característica interessante é que a assimetria desse ácido pode favorecer a formação de compostos com células unitárias não centrossimétricas, propriedade importante em pesquisas sobre ótica não linear (REZENDE SOUZA, 2010).

Figura 11 - Alguns dos possíveis modos de coordenação do ácido trimelítico.

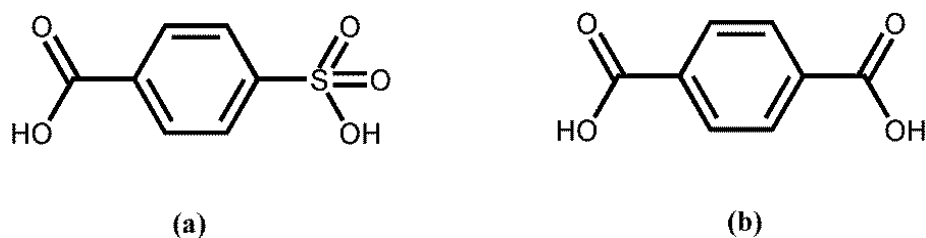


Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

O ácido tereftálico (ácido 1,4 – benzenodicarboxílico) é utilizado amplamente na obtenção de polímeros de coordenação, que vem sendo classificados na literatura como MOFs (HAFIZOVIC, 2007; LI, 1999; TRANCHEMONTAGNE, 2008). Outro ácido com características interessantes é o ácido *p*-sulfobenzóico (*psb*) que apresenta uma estrutura linear rígida, similar ao ácido tereftálico (Figura 12), no entanto, com dois grupos funcionais distintos (sulfonato e carboxilato) que podem ser utilizados para a construção de complexos

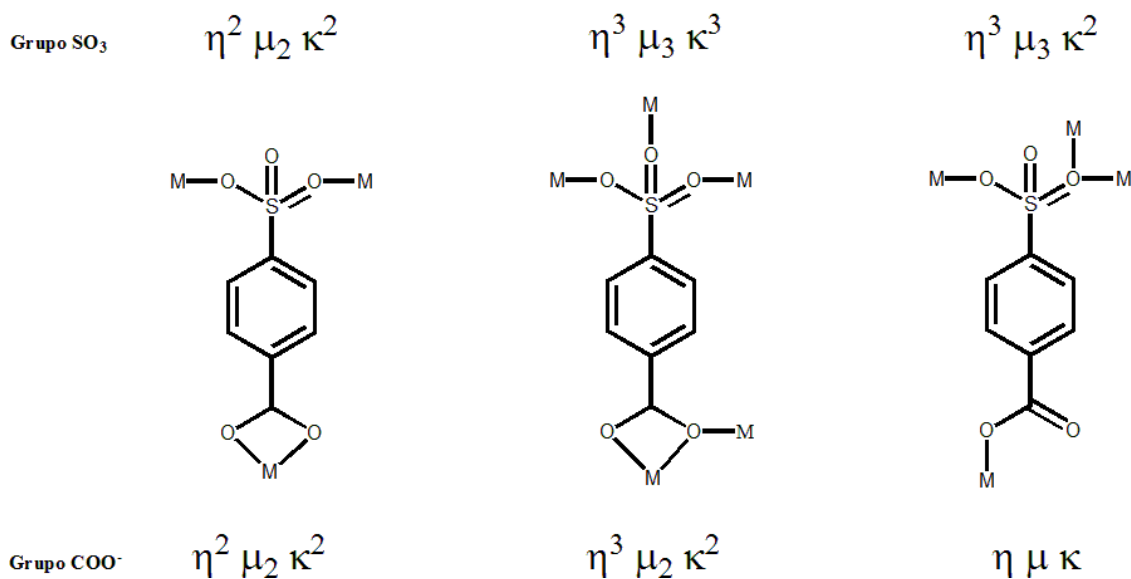
poliméricos com uma grande diversidade nos modos de coordenação (KURC, 2012; THUÉRY, 2012), como ilustrado na Figura 13. Esses compostos formados apresentam o potencial de serem modificadas com a utilização de ligantes nitrogenados levando a formação de diferentes topologias (LI, 2008b; YUAN, 2001; ZHANG,ZHU, 2009).

Figura 12 – Representação (a) Estrutura do ácido *p*-sulfobenzóico e (b) ácido *p*-tereftálico.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

Figura 13 - Alguns dos possíveis modos de coordenação do o ácido *p*-sulfobenzóico.

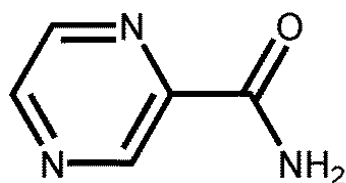


Nota: η^x é igual ao número de ligações coordenadas. μ_x é igual ao número de centros metálicos e κ^x é igual ao número de átomos doadores de elétrons.

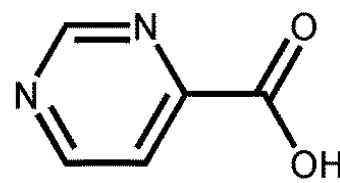
Fonte: Modificado (KURC, 2012). Os modos de coordenação foram adaptados para o texto.

A pirazinamida (ácido pirazino – 2 – pirazinocarboxiamida - *pza*) é um ligante nitrogenado que possibilita a coordenação tanto pelos átomos de nitrogênio do anel pirazino quanto pelos átomos do grupo amida. Assim, a pirazinamida pode assumir diferentes coordenações frente a sítios metálicos ocasionando diversas arquiteturas visto que apresenta uma estrutura similar ao ácido pirimidino 4- carboxílico utilizado para a obtenção de compostos poliméricos (MING-GEN, 2003; QIN, 2004; XINXIN, 2010). As respectivas estruturas destes ligantes estão apresentadas na Figura 14.

Figura 14 – Representação (a) estrutura da pirazinamida e (b) ácido pirimidino 4- carboxílico.



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

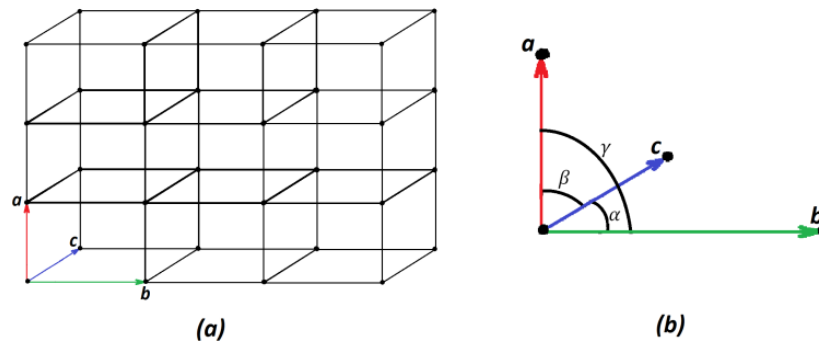
CAPÍTULO 2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR CRISTAIS

2.1 CRISTALOGRAFIA

Os estudos de difração de raios X são uma ferramenta poderosa para determinação da estrutura molecular permitindo estabelecer as posições relativas dos átomos nos sólidos cristalinos, além de fornecer informações sobre as interações intermoleculares responsáveis pela estabilização do sólido cristalino além de outras propriedades no composto formado, tais como o modo de coordenação dos ligantes com o metal. Com isso, é possível relacionar a estrutura molecular com as propriedades físicas e químicas do material. Assim, a técnica de difração de raios X, com sua extensa base de resultados estruturais, se torna importante para caracterização e análise da estrutura cristalina de diversos materiais como cerâmicas (COSTA, 2013; WANG, 2004), catalizadores (ALDEA, 2002; ZHENG, 2009) e materiais poliméricos (MOULIN, 2014; TAN, 2013).

Um cristal ideal apresenta grupos de átomos, íons ou moléculas, de forma ordenada com orientações e conformações similares, cuja distribuição no espaço tridimensional pode ser associada a uma rede cristalina (GIACOVAZZO, 2002; MÜLLER, 2006). Assim, uma rede cristalina é um conjunto de pontos, denominados pontos de rede que se estendem de forma infinita nas três dimensões do espaço e exibem as relações de simetria da rede. Esses conjuntos de pontos de rede podem ser representados por três vetores não coplanares a , b e c em conjunto com seus ângulos α , β e γ . Em que a translação de um ponto ao outro constitui a rede cristalina, como ilustrado na Figura 15, em que a proporção mínima do espaço cristalino delimitado por estas translações constituem a célula unitária do cristal, com isso, tal propriedade de translação torna a estrutura do cristal invariante.

Figura 15 – Representação da rede cristalina.



Legenda: (a) Estrutura cristalina com pontos de rede.

(b) Vetores e ângulos da célula unitária.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

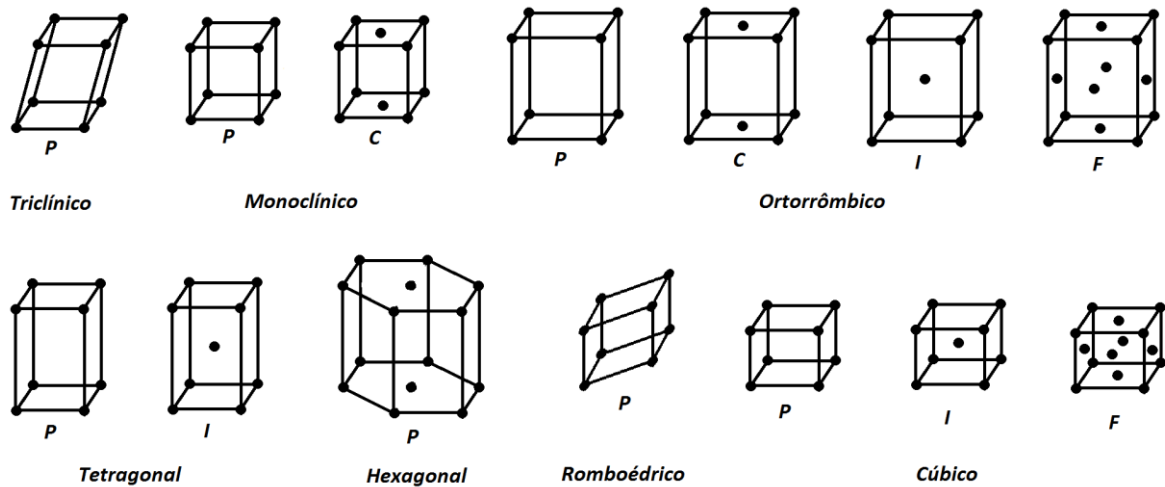
Diversas combinações entre os vetores e seus ângulos das células unitárias podem ser arranjadas em sete sistemas cristalinos, apresentados na Tabela 1. As redes cristalinas ainda podem ser organizadas em cinco arranjos básicos que considera a distribuição dos pontos de rede na célula unitária, em que a combinação constitui os 14 Retículos de Bravais, apresentados na Figura 16.

Tabela 1 - Sistemas cristalinos e parâmetros de rede.

<i>Sistema cristalino</i>	<i>Relação das arestas</i>	<i>Ângulos</i>
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

Figura 16 - Células unitárias dos 14 retículos de Bravais.

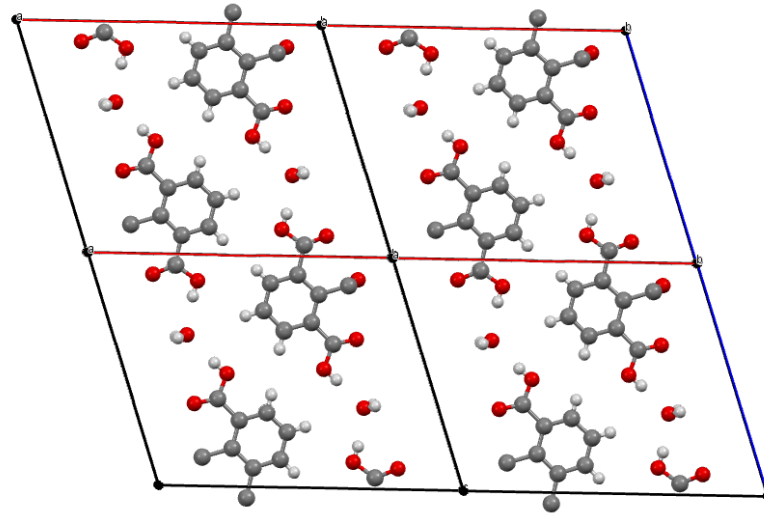


Nota: Arranjos básicos para as células nos retículos sendo designados pelas letras *P* (Primitiva), *C* (Centrada), *I* (corpo centrado) e *F* (Face centrada).

Fonte: Modificado (SANDS, 1975). As Figuras foram redistribuídas e os vértices adicionados.

Assim, quando as operações de grupos pontuais existentes são aplicadas a tais retículos, tem-se a formação de 230 grupos espaciais, considerando as operações de simetria com translação, que são capazes de descrever todo o arranjo de elementos em um retículo periódico infinito. Assim, grupos de átomos distribuídos regularmente no espaço podem ser associados a esses pontos de rede. Na Figura 17, é possível verificar grupos de átomos distribuídos em uma rede cristalina bidimensional. Observa-se que tais grupos não se encontram situados nos pontos de rede, no entanto, estão distribuídos de maneira regular determinada pelos ângulos e comprimentos dos vetores da rede. Como consequência da periodicidade da rede cristalina, observa-se que em certas posições é possível construir um conjunto de planos paralelos, igualmente espaçados contendo arranjos de átomos idênticos.

Figura 17 - Representação de átomos na célula unitária e alguns pontos de rede.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

Essa rede cristalina formada por grupos de átomos que constituem o cristal se comporta como uma rede de difração tridimensional. Assim, o comprimento de onda dos raios X é comparável com as distâncias entre os planos atômicos igualmente separados, estabelecendo com isso, as condições para que ocorra difração dos raios X.

2.2 LEI DE BRAGG

Quando um feixe de raios X paralelos e monocromáticos, de comprimento de onda λ , atingem um plano de átomos, estes são difratados. Fisicamente, o processo constitui no espalhamento dos raios X principalmente pelos elétrons dos átomos no cristal. Uma vez que o cristal é formado por um conjunto de planos paralelos sucessivos, os raios X dispersados interferem entre si de forma construtiva em algumas direções e destrutiva em outras direções (GIACOVAZZO, 2002). Com isso, para que as ondas de difração produzam uma intensidade máxima em um ponto **P**, ou seja, estejam em fase, é necessário que a diferença de caminho entre os raios X de planos sucessivos seja igual a um número inteiro do comprimento de onda (SANDS, 1975). Na Figura 18, os raios X de comprimento de onda λ apresentam um ângulo de incidência θ em que o conjunto de planos (**hkl**) encontra-se igualmente espaçados com uma distância **d**. Os raios incidentes e espalhados em um único

plano encontram-se em fase. Contudo, para que os dois feixes continuem em fase, adjacentes e paralelos, o segundo feixe de raios X deve percorrer uma distância maior de $BA + AC$. E assim, para que a intensidade seja máxima, decorre:

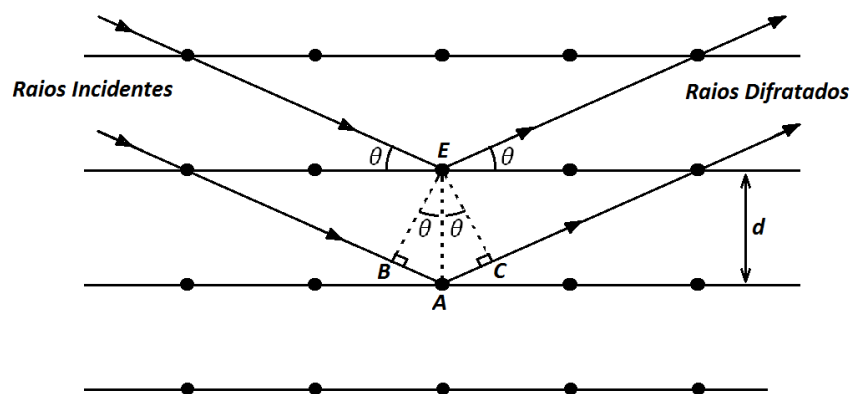
$$BA + AC = n\lambda \quad (2.1)$$

Como:

$$BA = AC = d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (2.2)$$

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.3)$$

Figura 18 - Espalhamento dos raios X nos planos hkl do cristal.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

A equação (2.3) é conhecida como Lei de Bragg e define as direções em que observa-se a intensidade da radiação espalhada. Assim, se o comprimento de onda dos raios X é conhecido, os espaços internos regulares dos planos reticulares podem ser calculados a partir das medidas dos ângulos de difração θ durante o experimento. Como a distância interplanar é determinada pelo tamanho e conjunto de átomos, tem-se que cada material cristalino tem o conjunto de distâncias e, portanto, um conjunto de ângulos de difração que determina o padrão de difração. Uma vez que os raios X são espalhados por elétrons nos átomos, tem-se que a intensidade da radiação espalhada está relacionada à densidade eletrônica desses átomos que compõe o cristal. Com isso, a intensidade irá depender dos tipos de átomos que constituem o cristal e seu arranjo na célula unitária. Assim, cada tipo de átomo

espalha os raios X com uma eficiência que depende do número de elétrons, tipo de ligação envolvida e estado de valência dos mesmos e assim pode-se relacionar a intensidade com a composição química dos materiais (SANDS, 1975). Tem-se que a densidade eletrônica pode ser descrita por um fator de espalhamento atômico que depende do tipo de átomo e do ângulo de espalhamento. Assim, o espalhamento de raios X em uma célula unitária pode ser representado por um fator de estrutura ($F_{(hkl)}$) que admite diversas contribuições de todos os grupos de constituintes do cristal e é escrito na forma:

$$F_{(hkl)} = \sum f_i \cdot e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (2.4)$$

Em que f_i é o fator de espalhamento atômico do átomo i centrado nas coordenadas x_i , y_i e z_i e dependente da densidade eletrônica do átomo e do ângulo de espalhamento. A intensidade da radiação espalhada em um plano ($I_{(hkl)}$) é proporcional ao quadrado do fator de estrutura, tal que:

$$I_{(hkl)} \propto |F_{(hkl)}|^2 \quad (2.5)$$

Existem diversos outros fatores que interferem nos valores de intensidade medida, tais como, correções de polarização e absorções dos raios X pelo cristal, fatores de vibração térmica dos átomos na estrutura cristalina além de fatores que dependem das características de cada material. A partir das intensidades obtidas pela difração de um cristal, obtém-se o fator de estrutura $F_{(hkl)}$ e a partir dos valores máximos de densidade eletrônica pode-se determinar as posições atômicas na célula unitária. Contudo, a determinação das intensidades requerem os valores de $|F_{(hkl)}|^2$. Pela equação (2.4), observa-se que $F_{(hkl)}$ é um número complexo e, considerando $e^{-in\pi x} = \cos n\pi x - i \sen n\pi x$, o mesmo pode ser reescrito na forma simplificada:

$$F_{(hkl)} = A + iB \quad (2.6)$$

Como $i = \sqrt{-1}$. Decorre:

$$|F_{(hkl)}|^2 = (A + iB)(A - iB) \quad (2.7)$$

$$|F_{(hkl)}|^2 = A^2 + B^2 \quad (2.8)$$

Assim, as intensidades são expressas pela equação (2.8), e os valores de **A** e **B** não podem ser determinados diretamente. Tem-se, portanto, que as informações das fases são perdidas durante as medidas e não podem ser determinadas diretamente, sendo que este impasse constitui o “Problema das fases” (SANDS, 1975). Um conjunto completo de intensidades difratadas em combinação com métodos matemáticos podem contornar o problema. A aplicação das funções de Patterson (PATTERSON, 1934a), associadas a átomos pesados permite a determinação de estruturas baseadas no alto poder espalhador desses átomos. A introdução dos Métodos Diretos (GIACOVAZZO, 2002) permitiu uma maior elucidação de estruturas orgânicas, principalmente por estas, serem compostas por átomos com baixo poder espalhador. Inicialmente, as posições atômicas não são determinadas diretamente como resultado do experimento de difração. Contudo, a interpretação das densidades eletrônicas calculadas das intensidades medidas experimentalmente fornece algumas fases aleatórias e as posições atômicas podem ser calculadas. Posteriormente, novos átomos podem ser introduzidos e outras fases que se ajustam melhor a certos parâmetros estatísticos podem ser obtidas, o processo continua até que se obtenham fases que melhor se ajustem aos parâmetros estatísticos.

2.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO PARA A DIFRAÇÃO POR MONOCRISTAIS

A determinação da estrutura cristalina para pequenas moléculas pode ser realizada utilizando o método dos mínimos quadrados para refinar a estrutura cristalina (MÜLLER, 2006). Um conjunto completo de fatores de estrutura é calculado a partir de um modelo e assim, as intensidades calculadas são comparadas com as intensidades obtidas no experimento, em que o melhor modelo seja capaz de minimizar a função de minimização **M**.

$$M = \sum w. (F_o^2 - F_c^2)^2 \quad (2.9)$$

A qualidade do modelo é avaliada a partir de fatores estatísticos que se ajustam durante o refinamento e consideram as diferenças entre o fator de estrutura calculado (F_c) com o observado experimentalmente (F_o).

Existem três fatores comumente utilizados no pacote de programa SHELX97 (SHELDRICK, 1997) que são o coeficiente de correlação (R), o coeficiente de correlação

ponderado (wR) e coeficiente da qualidade de ajuste S . As equações matemáticas para estes parâmetros são:

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad (2.10)$$

$$wR = \left(\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_o^2)^2} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

$$S = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(n - p)} \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

Em que w é um peso associado à incerteza das reflexões medidas, n é o número de reflexões independentes e p é o número de parâmetros refinados. Para os parâmetros R e wR , quanto mais próximos de zero, e S mais próximo de 1 indicam que o modelo proposto se ajusta com o modelo experimental. Sendo que valores aceitos para publicação recomendados pela União Internacional de Cristalografia (IUCr) para os parâmetros R e wR são próximos de 5% e 15%, respectivamente.

2.4 IMPERFEIÇÕES EM CRISTAIS

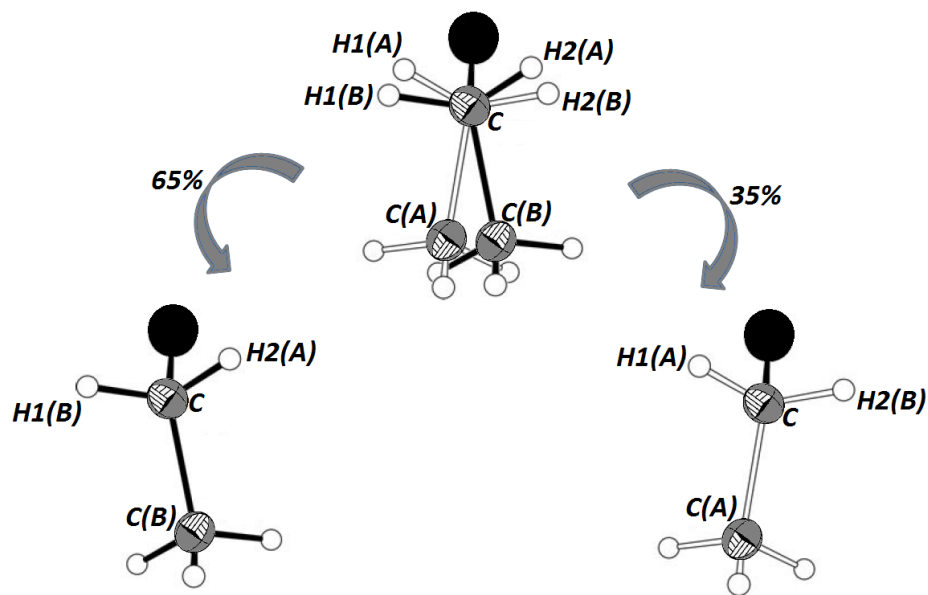
Até o momento foi considerado que um cristal ideal é formado por um arranjo ordenado, periódico e tridimensional de grupos de átomos, íons ou moléculas. Contudo, frequentemente, partes das moléculas ou toda a molécula podem apresentar orientações cristalográficas independentes dentro da célula unitária (MÜLLER, 2006), envolvendo, portanto, uma violação na periodicidade do cristal. Assim, diversos tipos de imperfeições em cristais podem ser encontrados que, em alguns casos, podem influenciar em diversas propriedades físicas desses sólidos tais como estresse mecânico, propriedades elétricas e condutibilidade térmica (GIACOVAZZO, 2002). Sendo que deformidades mais comuns dessa periodicidade da estrutura cristalina são a desordem estrutural e a geminação dos cristais.

No caso da desordem estrutural, as orientações de alguns átomos podem diferir em diferentes células unitárias. Com isso, ocorre uma imposição da simetria de um determinado grupo de átomos ou moléculas da estrutura sobre o restante dentro da célula

unitária. Neste caso, o padrão de difração é uma média dessas posições atômicas muito próximas (MÜLLER, 2006). A princípio pode-se dividir a desordem estrutural em desordem substitucional, em que o mesmo sítio em duas células unitárias é ocupado por diferentes átomos. É possível verificar esse tipo de desordem em hidrotalcitas, que são hidróxidos duplos lamelares de alumínio e magnésio formados pelo ânion carbonato intercalado entre as lamelas, em que a substituição de parte dos cátions divalentes por cátions trivalentes fornecem uma grande variedade de materiais com diferentes propriedades (CHAGAS, 2012). Já a desordem posicional é quando um átomo ou grupo de átomos ocupam mais de um sítio na célula unitária. Neste último caso, a molécula pode apresentar conformações energéticas muito similares no cristal (MÜLLER, 2006).

Normalmente, o tratamento da desordem não é muito complexo. A descrição da desordem é feita identificando os conjuntos de posições atômicas de cada átomo e suas ocupações relativas dentro da célula unitária. Assim, os elipsoides derivados dos parâmetros de deslocamentos anisotrópicos dos átomos, que inicialmente apresentam formas distorcidas características de desordem, podem ser separados em dois ou mais elipsoides que representam as posições atômicas. Na Figura 19, é representado de forma simplificada o processo de tratamento da desordem posicional de átomos de hidrogênio derivados de grupo CH_2 e desordem proveniente do grupo CH_3 com conformações similares e suas respectivas proporções na célula unitária.

Figura 19 - Desordem de átomos de hidrogênio de Grupos CH_2 e átomos de carbono e hidrogênio de grupos CH_3 .

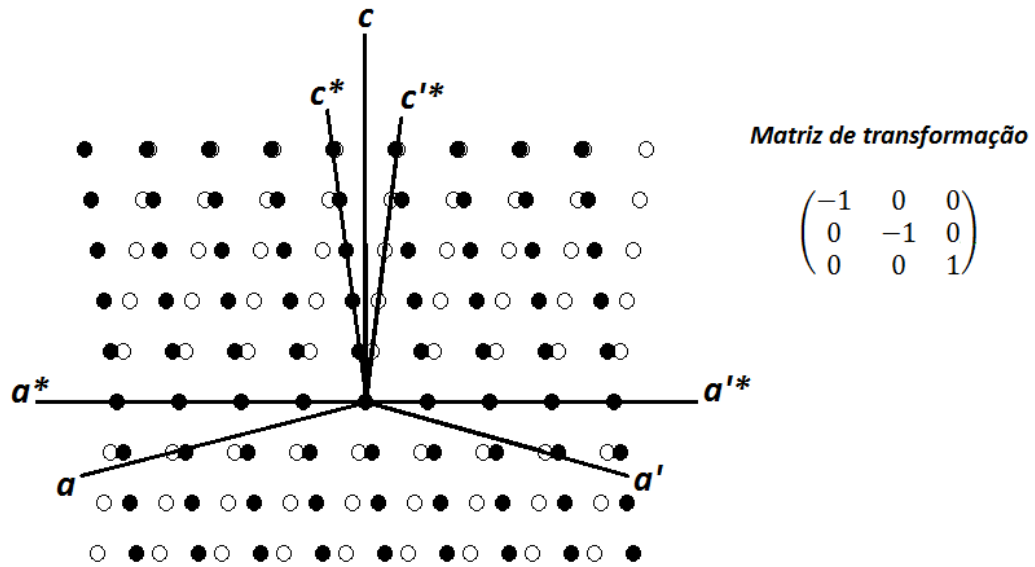


Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

No caso da geminação dos cristais, em algumas situações durante o processo de cristalização, cristais individuais podem crescer juntos com orientações distintas (GIACOVAZZO, 2002). E então, podem apresentar domínios e padrões de difração que são a superposição total ou parcial de padrões provenientes de cada componente. Sendo que do ponto geométrico um cristal geminado pode ser caracterizado por operações de simetria que sejam capazes de relacionar um domínio em relação aos demais. As operações mais frequentes são rotação de 180° entorno de um eixo axial ou reflexão em um plano da rede. Outras operações de simetria são possíveis, contudo menos comum. Tais operações são denominadas lei de geminação e podem ser expressas como uma matriz que transforma os índices hkl de um componente no outro e, então, as contribuições para as intensidades de cada domínio relacionadas no padrão de difração podem ser separadas.

Na Figura 20 é possível observar que a lei de geminação para um cristal geminado que se cristaliza em um sistema monoclinico pode ser dada por uma rotação de 180° ao longo do eixo cristalográfico c , em que o eixo cristalográfico b , encontra-se perpendicular ao plano da figura.

Figura 20 - Germinação em um cristal com sistema cristalino monoclinico.



Nota: Representação de duas redes no espaço recíproco por pontos cheios e vazios. \mathbf{a} define as direções do eixo cristalográfico \mathbf{a} de um componente, \mathbf{a}' a mesma direção no segundo componente. \mathbf{c} é um eixo comum aos dois componentes. \mathbf{a}^* , \mathbf{a}'^* , \mathbf{c}^* e \mathbf{c}'^* são as direções dos eixos cristalográficos no espaço recíproco.

Fonte: Modificado (GIACOVAZZO, 2002). Distribuição dos pontos de rede no espaço foram adaptadas para o texto.

A identificação e solução de uma estrutura geminada não é tão fácil, podendo ser dificultada se a contribuição dos diferentes domínios apresentam contribuições similares para as intensidades (MÜLLER, 2006). Matematicamente, para estruturas geminadas que apresentam contribuição distinta de 0,5 para seus componentes (t_1, t_2) tem-se que as intensidades medidas de um cristal geminado podem ser expressas pelo somatório de duas intensidades (I_1, I_2) de ambos os domínios considerando suas contribuições (α). Assim,

$$|F_{t_1}|^2 = (1 - \alpha)I_1 + \alpha I_2 \quad (2.13)$$

$$|F_{t_2}|^2 = \alpha I_1 + (1 - \alpha)I_2 \quad (2.14)$$

Em que, as contribuições para os componentes de um modelo estrutural podem ser calculadas por:

$$I_1 = \frac{(1 - \alpha) \cdot |F_{t_1}|^2 + \alpha \cdot |F_{t_2}|^2}{1 - 2\alpha} \quad (2.15)$$

$$I_2 = \frac{(1 - \alpha) \cdot |F_{t_2}|^2 + \alpha \cdot |F_{t_1}|^2}{1 - 2\alpha} \quad (2.16)$$

A contribuição α é dada por um valor estimado que ajuste as equações (2.13), (2.14), (2.15) e (2.16). Valores para as contribuições muito próximos de 0,5 podem gerar intensidades com valores imprecisos, influenciando diretamente na determinação estrutural. Se a lei de geminação é estabelecida e o modelo estrutural avaliado, pode-se comparar o fator de estrutura observado para o cristal geminado $|F_{t_{obs}}|^2$ com o correspondente calculado $|F_{t_{calc}}|^2$. O fator de estrutura calculado pode ser determinado como:

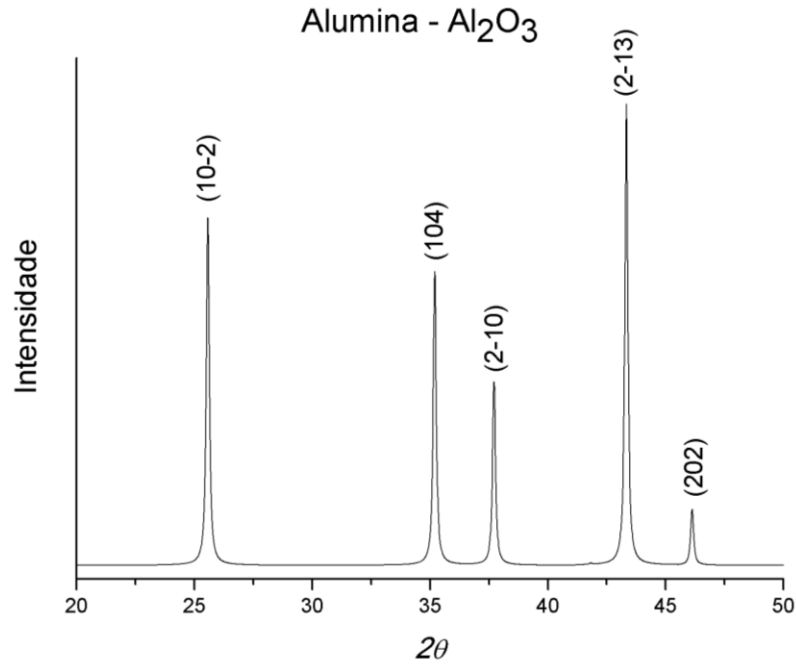
$$|F_{t_{calc}}|^2 = k \cdot \sum_{m=1}^n \alpha_m \cdot |F_{m_{calc}}|^2 \quad (2.17)$$

Em que k é um fator de escala total, α_m é a contribuição para a componente m , $F_{m_{calc}}$ é o fator de estrutura calculado para a componente e m e n o número de componentes.

2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR POLICRISTAIS

Um material policristalino ideal apresenta um grande número de cristalitos orientados de forma aleatória (GIACOVAZZO, 2002). Diferentemente do que ocorre na difração de raios X por monocristais (DRXM), a intensidade da radiação difratada na técnica de difração de raios X por policristais (DRXP) não é explicada considerando somente a lei de Bragg e o fator de espalhamento atômico dos átomos no cristal. Diversas outras características físicas da amostra devem ser consideradas, tais como, tamanho das partículas, rugosidade superficial e transparência da amostra e ainda diferentes características instrumentais relacionadas com a coleta das intensidades (LE BAIL, 2008). Na Figura 21 é possível observar o padrão de difração simulado para policristais de Alumina (Al_2O_3), em que é possível verificar os planos hkl responsáveis por cada pico com suas intensidades características.

Figura 21 - Padrão de difração simulado para Alumina.



Nota: Dados Cristalográficos para a Alumina, grupo espacial $R\bar{3}c$, $a = 4,78 \text{ \AA}$, $b = 4,76 \text{ \AA}$, $c = 12,95 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 254,69 \text{ \AA}^3$.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

Para uma amostra cristalina ideal, os valores da intensidade integrada para uma amostra podem ser escritos para uma determinada reflexão para uma fase α , como:

$$I_{(hkl)_\alpha} = \frac{K_e \cdot v_\alpha \cdot K_{(hkl)} \cdot |F_{(hkl)_\alpha}|^2}{\mu_\alpha} \quad (2.18)$$

Tal que:

$$K_{(hkl)} = \frac{M_{hkl} \cdot L_p}{V_\alpha^2} \quad (2.19)$$

Onde K_e é uma constante experimental que depende de alguns fatores, como por exemplo, da intensidade e comprimento da radiação incidente, distância da amostra ao detector, μ_α é o coeficiente de absorção linear da fase α , v_α é o volume da fase α na amostra, $K_{(hkl)}$ é uma constante relacionada com a multiplicidade da reflexão hkl (M_{hkl}), volume da célula unitária da fase α (V_α^2) e correções de polarização dos raios X em função do ângulo do monocromador (L_p), sendo $F_{(hkl)_\alpha}$ o fator de estrutura para a fase α .

Para amostras policristalinas reais, a contribuição na intensidade depende de muitos outros fatores. O método de Rietveld (RIETVELD, 1969) é amplamente empregado para o refinamento das estruturas cristalinas, e é fundamentado na comparação entre um padrão de difração calculado, de acordo com um modelo estrutural e o padrão observado (LE BAIL, 2008). O refinamento pelo método de Rietveld pode ser realizado pelo pacote de programas **GSAS** (LARSON, 1994) que considera ainda efeitos na forma do pico, ou seja, no perfil do difratograma (H), diferença de posição dos átomos na célula unitária entre o modelo calculado e o experimental ($T - T^2$), correções de extinção (E_α) e absorção da amostra (A_h) e ainda fatores geométricos e estruturais dados pela constante $K_{(hkl)}$. Assim, os valores da intensidade integrada para uma fase α , podem ser expressos na forma:

$$y_{(hkl)\alpha} = H \cdot (T - T^2) \cdot E_\alpha \cdot A_h \cdot O_\alpha \cdot K_{(hkl)} \cdot |F_{(hkl)\alpha}|^2 \quad (2.20)$$

Para cada termo da equação (2.20), existe um conjunto de funções com diversos parâmetros a serem ajustados. Sendo que as funções analíticas de perfil dos picos, em geral, são funções do tipo Pseudo-Voigt (pV), que são combinações lineares de uma função Gaussiana (G) e uma Lorentziana (L).

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (2.21)$$

Onde η é um fator de ponderação.

As intensidades calculadas obtidas são então, ajustadas ponto por ponto ao padrão observado pelo método dos mínimos quadrados e pode fornecer informações estruturais das redes cristalinas formadas. Assim, os parâmetros alteram a forma e a intensidade dos picos de forma que a diferença na função de minimização M seja mínima.

$$M = \sum_i w(y_o - y_c)^2 \quad (2.22)$$

Em que w , é referente às incertezas relacionadas com as intensidades coletadas.

2.6 TRATAMENTO ESTATÍSTICO PARA A DIFRAÇÃO POR POLICRISTAIS

Uma vez que diversos parâmetros estão correlacionados e o método de Rietveld pode levar a divergência dos valores esperados, adicionado ao fato de que a própria obtenção dos dados experimentais afetam diretamente os resultados. Similar ao que ocorre na DRXM, uma análise estatística é necessária para avaliar o ajuste do modelo com seus desvios padrões considerando a importância de certos parâmetros que influenciam no valor da intensidade calculada, além de considerar a contribuição da radiação de fundo ponto a ponto (LANGFORD, LOUËR, 1996). Assim, a convergência dos dados em cada ciclo é avaliada por quatro fatores utilizados no pacote de programas **GSAS** que são o coeficiente de correlação (R_p) entre as intensidades calculadas e observadas em um ponto i , um coeficiente de correlação ponderado (R_{wp}) que considera a função de minimização M , um coeficiente que representa o limite para os valores R_{wp} (R_{exp}) e um coeficiente de convergência dos dados estatísticos (χ^2) em que a raiz de χ^2 ($S = R_{wp}/R_{exp}$) equivale à equação (2.12) para a DRXM que indica a qualidade de ajuste. As equações matemáticas para estes parâmetros são:

$$R_p = \frac{\sum_i |(y_{oi}^2 - y_{ci}^2)|}{\sum_i y_{oi}^2} \quad (2.23)$$

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i (y_{oi}^2 - y_{ci}^2)^2}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right)^{1/2} \quad (2.24)$$

$$R_{exp} = \left(\frac{n - m + C}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right)^{1/2} \quad (2.25)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{oi}^2 - y_{ci}^2)^2}{(n - m + C)} \quad (2.26)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{oi}^2 - y_{ci}^2)^2}{(n - m + C)} \right]^{1/2} \quad (2.27)$$

Em que w é um peso associado à incerteza das intensidades medidas, n é o número de pontos considerados no difratograma, m é o número de parâmetros refinados e C o número de restrições aplicadas ao modelo estrutural. Os parâmetros são acompanhados a cada ciclo e tendem a reduzir seus valores. Ao final do refinamento R_{wp} se torna constante, indicando que a função de minimização atingiu um limite, e χ^2 se aproxima de 1, indicando

que R_{wp} esta convergindo para um valor limite. Se o parâmetro χ^2 estiver muito afastado de 1, significa que o modelo estrutural proposto é equivocado ou as funções de perfil estão incompletas.

2.7 OBJETIVO

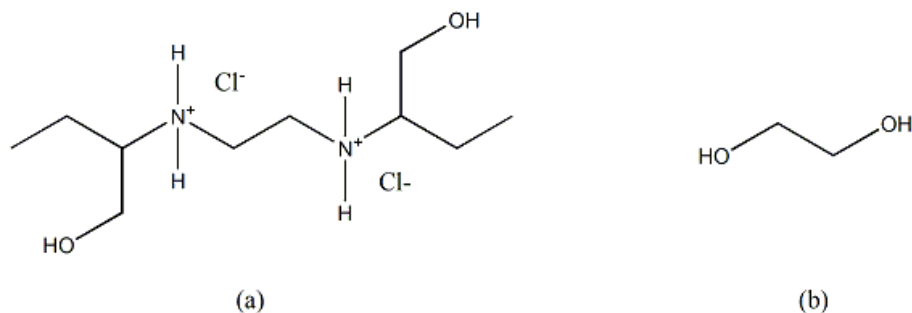
O objetivo do trabalho é sintetizar polímeros de coordenação com ligantes carboxílicos e nitrogenados e íons metálicos da primeira série dos metais de transição e caracterizar os compostos formados, a partir da técnica de difração de raios X permitindo assim, o estudo das propriedades estruturais e topológicas.

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE AS SÍNTESES

As sínteses dos polímeros apresentados neste trabalho envolveram tanto reações em refluxo quanto reações solvotérmicas sendo que diferentes solventes foram empregados para fornecer interações distintas entre as espécies. A principal metodologia utilizada no trabalho foi uma adaptação do método de *crescimento de cristais em gel* (FABELO, 2006; MORENO, 2002), como uma técnica inovadora na área de materiais para obtenção de polímeros. Essa técnica já vem sendo utilizada na literatura tanto para a cristalização de compostos inorgânicos quanto para o crescimento e cristalização de macromoléculas (CUDNEY, 1994), uma vez que tais substâncias promovem um controle do ambiente de cristalização levando a formação de cristais de qualidade superior quando comparados aos cristais obtidos por cristalização convencional. Os géis que vem sendo utilizados com frequência são os de agarose, poliacrilamidas e sílicas (MORENO, 2002; SUGIMOTO, 2006). Assim, foi proposta a utilização de cloridrato de etambutol (**ETB**) e etilenoglicol (Figura 22) para promover o aumento da viscosidade do sistema e reduzir a mobilidade dos reagentes, visando gerar regiões de maior nucleação e favorecer a formação de cristais.

Figura 22 – Representação (a) estruturas do cloridrato de etambutol e (b) etilenoglicol.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

3.2 SÍNTESES

3.2.1 Síntese do composto *Zn-psb*

Inicialmente foi preparada 2 mL de uma solução etanólica de nitrato de zinco hexaidratado (29,8 mg). Posteriormente, esta solução foi adicionada lentamente a 5 mL de uma solução contendo cloridrato de etambutol (30,0 mg) e o sal ácido 4-sulfobenzoato de monopotássio (24,2 mg). Após aproximadamente 6 meses foi observado a formação de monocristais amarelados na solução, que foram filtrados e deixados para secar à temperatura ambiente.

3.2.2 Síntese do composto *Mn-psb*

O composto *Mn-psb* foi preparado de maneira similar ao composto *Zn-psb*. No entanto, 2 mL de uma solução etanólica de nitrato de manganês tetraidratado (29,1 mg) foi adicionada lentamente na solução resultante da mistura do ligante com cloridrato de etambutol. Sendo observado, após aproximadamente 6 meses a formação de monocristais amarelados que foram filtrados e deixados para secar à temperatura ambiente.

3.2.3 Síntese do composto *Cu-psb*:

0,3 mmol (72,1 mg) do sal ácido 4-sulfobenzoato de monopotássio foi dissolvido em 3 mL de água e deixado sob agitação com o auxílio de uma barra magnética em um balão. Em seguida, foi preparada 3 mL de uma solução aquosa de 0,5 mmol de nitrato de cobre 2,5 hidratado (116,3 mg) que foi adicionada a solução inicial. A temperatura foi controlada em 65°C, e deixada em refluxo por 72 horas. Após duas semanas foi observado a formação de monocristais de coloração azul que foram deixados para secar à temperatura ambiente.

3.2.4 Síntese do composto *Ni-btc*:

O ácido 1,2,4- benzenotricarboxílico (21 mg, 0,10 mmol) foi dissolvido em 10 mL de água e neutralizado com 5 mL de uma solução de hidróxido de potássio (11,2 mg, 0,20 mmol). Em seguida, esta solução foi agitada com o auxílio de um agitador magnético e foi acrescentado 2mL de etilenoglicol. Posteriormente, foi adicionada lentamente uma solução aquosa de nitrato de níquel hexaidratado (29,1 mg, 0,10 mmol). Após alguns dias observou-se a formação de monocristais pequenos e de baixa qualidade cristalográfica, tais cristais foram filtrados por gravidade e deixados para secar à temperatura ambiente. A preparação das amostras para a DRXP foi feita por meio de maceração das amostras de monocristais obtidas por repetição da síntese de modo que se obtivesse uma amostra homogênea, onde o controle da distribuição de tamanhos dos policristais foi feito passando-se esta amostra macerada em uma peneira com diâmetro de 10 μm .

3.2.5 Síntese do composto *Co-btc*:

Uma mistura de 1 mmol (210 mg) do ácido 1,2,4- benzenotricarboxílico, 2 mmol (112,2 mg) de hidróxido de potássio e 1 mmol (24,0 mg) de cloreto de cobalto hexaidratado em 10 mL de dimetilformamida, 10 mL de água e 5 mL de etanol, respectivamente, foi transferida para um recipiente de Teflon e alocada em uma autoclave. Posteriormente, foi realizado um aquecimento de 120 °C por 40 horas, seguida de uma taxa de resfriamento de 2,5 °C/h. Após atingir a temperatura ambiente, observou-se a formação de monocristais de coloração rosa.

3.2.6 Síntese do composto *Cu-pza*:

0,1 mmol (24,03 mg) do sal ácido 4-sulfobenzoato de monopotássio em conjunto com 0,1 mmol (12,30 mg) de pirazinamida e 0,1 mmol (18,94 mg) de acetato de cobre foram dissolvidos em uma mistura de 5 mL de dimetilformamida, 5 mL de água e 10 mL de etanol, respectivamente. Em seguida, a solução resultante foi transferida para um recipiente de Teflon e reservada em uma autoclave. O sistema foi submetido a um aquecimento de 120 °C por 20 horas, posteriormente, resfriado para 80 °C por 10 horas, seguido de uma taxa de resfriamento de aproximadamente 2,5 °C/h até a temperatura ambiente. Observou-se a formação de monocristais azuis escuro.

3.3 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS

3.3.1 Espectroscopia Vibracional

Os compostos obtidos foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e de espalhamento Raman. Os espectros na região de infravermelho foram coletados em um espectrômetro Bruker ALPHA, na região compreendida do espectro eletromagnético de 4000 a 400 cm^{-1} , com um número médio de 128 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} , utilizando como suporte pastilhas de KBr. As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Bruker RFS 100, com laser $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$ operando com uma linha de excitação de 1064 nm na região do infravermelho próximo, utilizando um detector CCD refrigerado por N_2 líquido, com razão sinal/ruído média de 256 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.3.2 Análises termogravimétricas

Os dados termogravimétricos (TG/DTA) foram obtidos em um termobalança Shimadzu DTG60 com taxa de aquecimento de 10°/min até uma temperatura de 600°C em atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 50 mL/min.

3.3.3 Análise elementar de CHN

As análises elementares do percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio (C, H, N) foram realizadas utilizando o equipamento Perkin-Elmer 2400, pertencente ao Departamento de Química da USP.

3.3.4 Difração de Raios X e Análise Topológica

Os dados de difração por monocristal dos compostos foram obtidos no difratômetro Oxford Gemini A Ultra utilizando como fonte de radiação um tubo de molibdênio (0,71073 Å) e detector de área CCD. As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando o programa SHELX-97 (SHELDRICK, 1997), estruturado nos métodos de Patterson (PATTERSON, 1934b) e Diretos (LADD, 2003). Já os dados de difração por policristais do composto Ni-btc foi obtido no difratômetro D8 Advance DaVinci com geometria Bragg-Brentano $\theta - \theta$, tubo de cobre (1,54056 Å), filtro de Ni e detector linear LynxEye. O difratograma foi coletado no intervalo angular 2θ de 5° a 100°, com passo de 0,01° e tempo de contagem 0,5 s por passo com uma fenda de divergência de 0,6 mm e fendas Soller primária e secundária de 2,5°. A indexação do difratograma para obtenção dos parâmetros estruturais foi feita utilizando o pacote de programa EXPO2013 (ALTOMARE, 2013), sendo que o pacote de programas GSAS/EXPGUI (LARSON, 1994; TOBY, 2001) foi utilizado para o refinamento pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1969). Algumas Figuras das estruturas cristalinas foram desenhadas utilizando o programa ORTEP para Windows (FARRUGIA, 1997). A análise topológica dos compostos obtidos, incluindo a simplificação e classificação das redes foi realizada com o auxílio do pacote de programas Topos 4.0 (BLATOV, 2014; TOPOS4.0, 2012). A visualização dos *tiles* e classificação foi subsidiada com o programa 3dt (GAVROG.ORG, 2013).

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN

Na Tabela 2 estão representados os resultados referentes à análise elementar e a fórmula mínima proposta para os compostos *Zn-psb*, *Mn-psb*, *Cu-psb* e *Ni-btc*. Parte da amostra em pó formada juntamente com os monocristais dos compostos *Zn-psb* e *Mn-psb* foram separadas e lavadas com uma solução de éter e metanol com a finalidade de retirar o excesso de gel formado, uma vez que a metodologia utilizada para a síntese dos compostos levou a formação de um gel de cloridrato de etambutol que possivelmente ocasionou a formação de impurezas na superfície dos compostos *Zn-psb* e *Mn-psb*, sendo que a confirmação da contaminação foi realizada utilizando-se de técnicas espectroscópicas em conjunto com a difração de raios X por monocristal (DRXM).

Assim, a análise de CHN em conjunto com as observações experimentais sugeriu uma indeterminação em relação à pureza da amostra em pó dos compostos *Zn-psb* e *Mn-psb* formados. Observa-se que ambos os compostos apresentam quatro mols do ácido 4-sulfobenzoato de monopotássio (*H-psb*). Esses resultados indicam que a fórmula mínima para o composto *Zn-psb* apresenta ainda $\frac{1}{2}$ mol de cloridrato de etambutol e oito mols de moléculas de água, enquanto o composto *Mn-psb* apresenta quatro mols de nitrato de etambutol protonados, dois mols de nitrato de potássio e seis mols de moléculas de água. A análise dos erros percentuais sugere que ambos os compostos encontram-se em um meio de cristalização ligeiramente ácido, não ocorrendo, portanto, a dissociação dos átomos de hidrogênio ionizáveis do *H-psb*, neste caso, cada molécula de ácido pode apresentar o grupo carboxilato protonado. Os resultados para o composto *Cu-psb* indicam que a fórmula mínima apresenta um mol de cobre metálico para dois mols do ligante *psb* desprotonado pelo grupamento carboxila, o que conduziu a uma coordenação monodentada em ponte. O número de mols de águas, bem como sua disposição dos ligantes na estrutura cristalina foi confirmado por DRXM. Em relação ao composto *Ni-btc*, a proposta indica que o ligante *4-btc* perdeu dois de seus átomos de hidrogênio ionizáveis pela neutralização com hidróxido de potássio, sendo que na fórmula mínima apresenta um mol de níquel metálico para dois mols de moléculas da espécie monoidrogeno1,2,4-benzenotricarboxilato de potássio, em que as moléculas de água podem se coordenar ao sítio metálico ou simplesmente podem estar presentes na rede, uma posterior análise termogravimétrica (TG/TDA) pode aferir sobre a disposição das moléculas na estrutura.

Tabela 2 – Resultados de análise elementar e proposta para fórmula mínima do composto *Zn-psb*, *Mn-psb*, *Cu-psb* e *Ni-btc*.

<i>Zn-psb</i> – $ZnK_2C_{33}H_{49}O_{29}S_4Cl$			
$Zn(PSB)_2(KPSB)_2 \cdot (ETB.HCl)_{1/2} \cdot 8H_2O$			
	%C	%H	%N
Experimental	30,82	3,81	1,09
Calculado	32,20	4,01	1,14
Desvio relativo	4,47	5,25	4,59
<i>Mn-psb</i> – $MnK_2C_{68}H_{136}O_{64}N_{18}S_4$			
$Mn(PSB)_2(KPSB)_2 \cdot (ETB.NO_3)_4 \cdot (KNO_3)_2 \cdot 6H_2O$			
	%C	%H	%N
Experimental	31,07	5,71	10,74
Calculado	31,79	5,33	9,81
Desvio relativo	2,32	6,65	8,65
<i>Cu-psb</i> – $CuC_7H_{10}O_8$			
$Cu(PSB) \cdot 3H_2O$			
	%C	%H	%N
Experimental	26,55	3,19	-
Calculado	26,46	3,17	-
Desvio relativo	0,34	0,63	-
<i>Ni-btc</i> – $NiK_2C_{18}H_{22}O_{19}$			
$Ni(KBTC)_2 \cdot 7H_2O$			
	%C	%H	%N
Experimental	32,87	3,53	-
Calculado	31,83	3,26	-
Desvio relativo	3,16	7,65	-

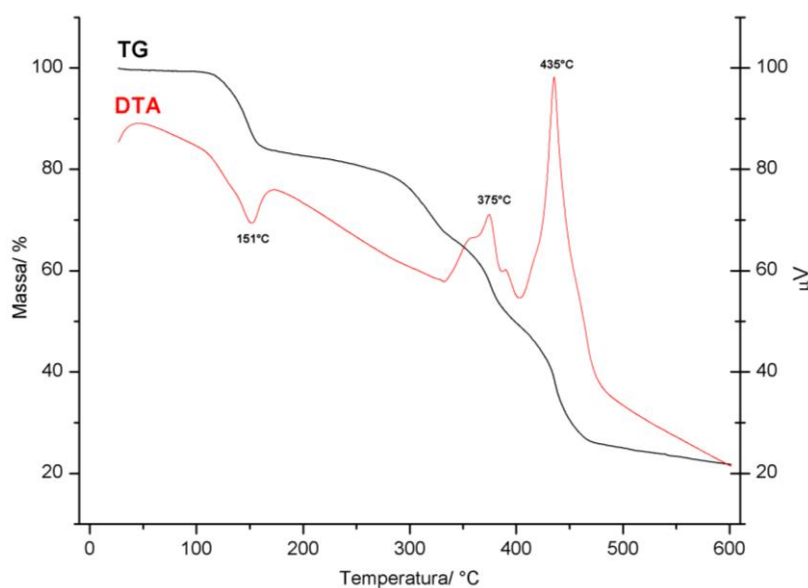
Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA PARA O COMPOSTO *Ni-btc*

Na Figura 23 são apresentados os resultados das análises termogravimétricas (TG/DTA) para a amostra *Ni-btc*. Os cálculos para perda de massa foram feitos levando-se em consideração a proposta feita por análise elementar de CHN. Observa-se que a curva de termodecomposição apresenta quatro eventos de perda de massa onde somente um único patamar encontra-se bem definido. O primeiro evento de perda de massa relativo a 16% ocorre na faixa de temperatura entre 110 – 165 °C acompanhado de um evento endotérmico em 151 °C que corresponde à saída de seis mols de moléculas de água com desvio relativo de 0,63%, sendo que o resultado encontra-se de acordo com a análise elementar de CHN, possivelmente relacionada à saída de moléculas de água de coordenação.

O composto anidro apresenta certa estabilidade entre 165 – 300 °C, quando os outros eventos de perda de massa começam a ocorrer de forma gradativa sem apresentarem um perfil satisfatório para a análise. A curva DTA apresenta um evento exotérmico em 375 °C, o cálculo de perda de massa relativo a 53% indica que o resíduo está relacionado à oxidação dos produtos, levando a formação de 1 mol de carbonato de níquel e potássio (desvio: 2,20%) seguida de um evento altamente exotérmico em 435°C relacionado a formação de resíduo (34%) associado a 1 mol de óxido de níquel e potássio, com um desvio relativo de 8,12%.

Figura 23 - Resultados das análises termogravimétricas (TG/DTA) para amostra *Ni-btc*.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

4.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL: INFRAVERMELHO E RAMAN

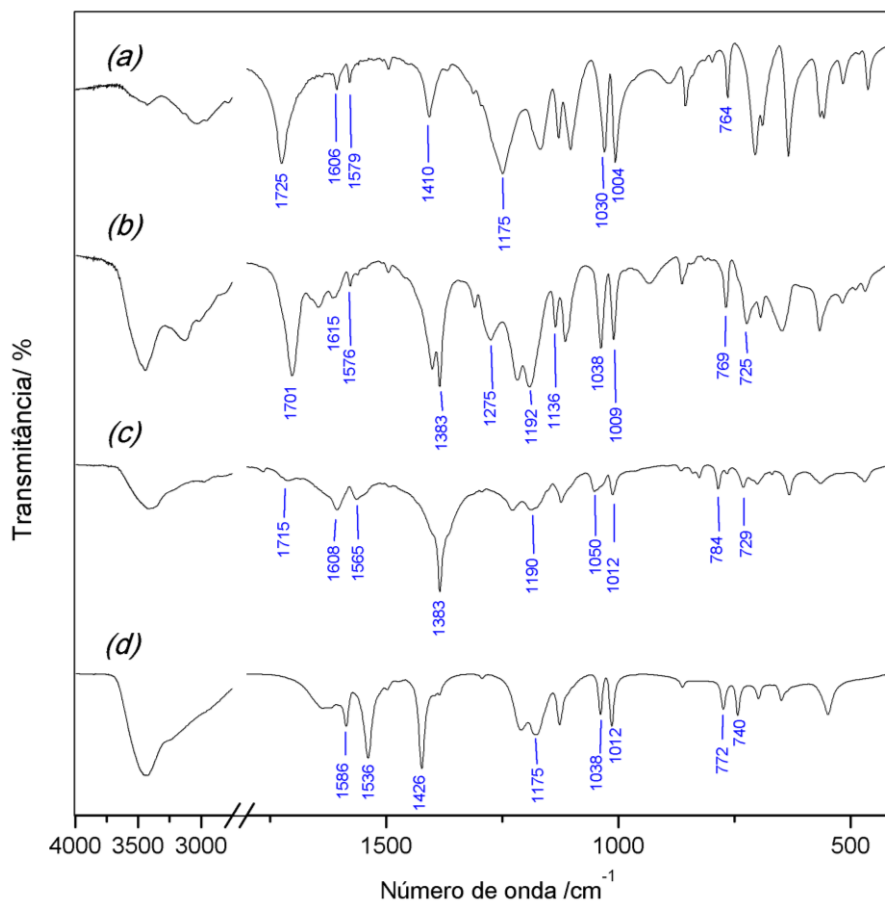
Os espectros vibracionais na região do infravermelho e de espalhamento Raman para o ligante ***H-psb*** em conjunto com os compostos ***Zn-psb***, ***Mn-psb*** e ***Cu-psb*** são apresentados nas Figuras 24 e 25. As atribuições espectroscópicas estão de acordo com dados experimentais encontrados na literatura para ácidos carboxílicos e sulfocarboxílicos (CHENSKAYA, 2007; KURC, 2012; PEJOV, 2011; PEJOV, 2000; ZHANG,ZHU, 2009; ZHANG,ZHU, 2006), além da análise de coordenadas normais para os grupos SO_3^- (FUJIMORI, 1959a; b; HALL,HANSMA, 1978; JOHNSON, 1977) que são apresentadas na Tabela 3.

Os compostos ***Zn-psb*** e ***Mn-psb*** apresentam uma ampla absorção na região do infravermelho de 3500 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} referente ao modo de estiramento $\nu(\text{OH})$ de moléculas de água e ao $\nu(\text{OH})$ do grupo carboxílico. Para o composto ***Cu-psb*** estas bandas de absorção aparecem na região do infravermelho de 3600 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} . Ainda é possível observar bandas de absorção em 1383 cm^{-1} e próximo a 730 cm^{-1} associadas ao modo de estiramento antissimétrico [$\nu_a(\text{NO}_3)$], e deformação angular degenerada [$\delta_a(\text{NO}_3)$] de grupos nitrato, para os compostos ***Zn-psb*** e ***Mn-psb***, inexistentes nos espectros na região do infravermelho para o ligante ***H-psb*** e do composto ***Cu-psb***. Bandas nos espectros Raman em 3000 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} para os compostos ***Zn-psb*** e ***Mn-psb*** são atribuídas ao modo de estiramento das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 ($\nu(\text{CH}_2)$ e $\nu(\text{CH}_3)$), respectivamente, provenientes das impurezas decorrentes do uso de etambutol como gel de cristalização.

Na Figura 26, encontram-se os espectros vibracionais para o cloridrato de etambutol, para fins de comparação com a Figura 25, bem como a atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho e espalhamento Raman, apresentadas na Tabela 4. A banda referente ao modo de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ para o grupo carboxílico no espectro Raman aparece em 1720 cm^{-1} para o sal, 1725 cm^{-1} para o composto ***Zn-psb***, 1720 cm^{-1} para o composto ***Mn-psb***, 1706 cm^{-1} para o composto ***Cu-psb***. No entanto, no espectro de infravermelho as bandas referentes a este modo aparecem no sal em 1725 cm^{-1} e é deslocada para menores números de onda, 1701 cm^{-1} e 1715 cm^{-1} , respectivamente, para os compostos ***Zn-psb*** e ***Mn-psb***, sugerindo que o grupo carboxílico encontra-se protonado.

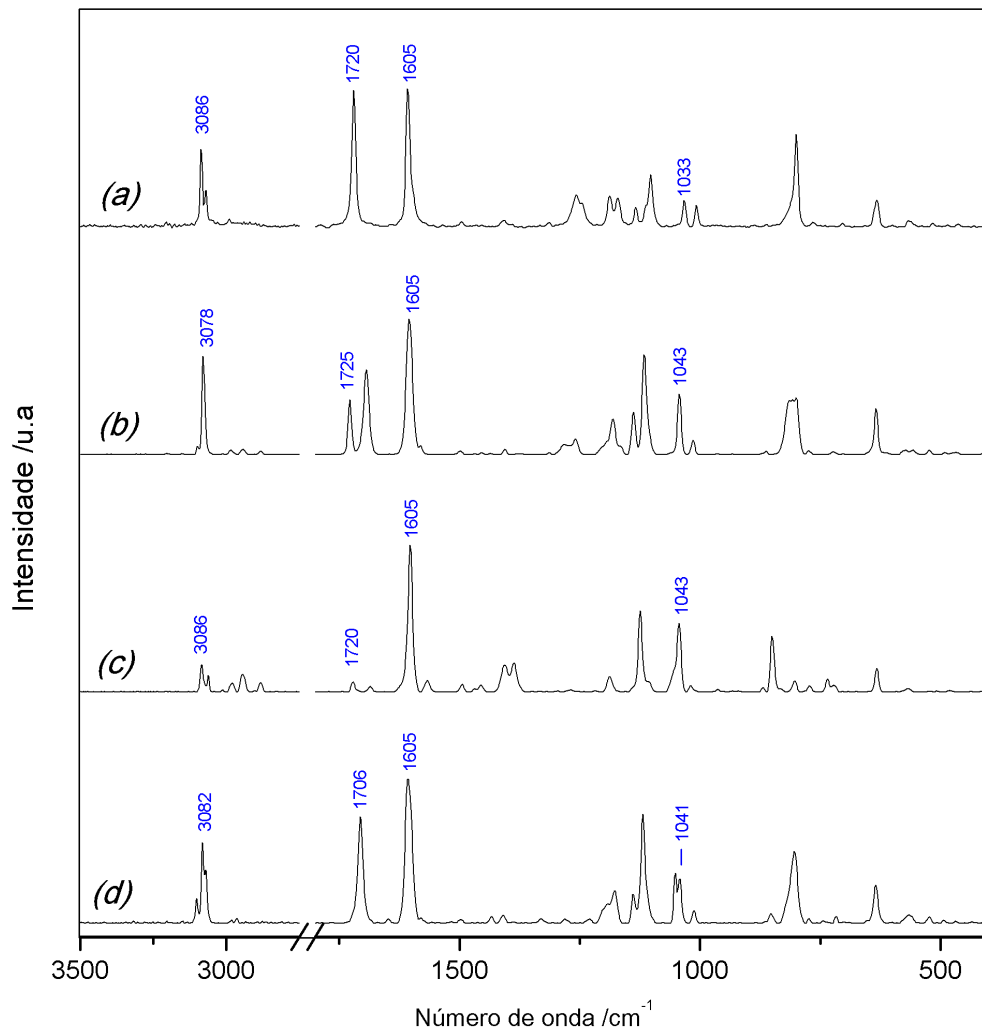
Absorções fortes em 1606 cm^{-1} e 1579 cm^{-1} para o sal no espectro do infravermelho aparecem como absorções fracas em 1615 cm^{-1} e 1576 cm^{-1} , para o composto **Zn-psb** em 1608 cm^{-1} e 1565 cm^{-1} para o composto **Mn-psb**, e ocorrem devido ao estiramento antissimétrico do grupo carboxilato, $\nu_a(\text{COO})$. Os resultados sugerem que o grupo carboxílico encontra-se livre e, portanto, pode-se inferir que a coordenação do sal ao sítio metálico não ocorre pelo grupo carboxilato. Já para o composto **Cu-psb** observam-se bandas de absorções em 1586 cm^{-1} e 1536 cm^{-1} , no espectro do infravermelho, e em 1605 cm^{-1} no espectro Raman, que estão associadas ao estiramento antissimétrico do grupo carboxilato, $\nu_a(\text{COO})$, indicando que o grupo carboxílico encontra-se desprotonado e coordenado aos íons de cobre no composto **Cu-psb** formado. Todas estas suposições foram confirmadas por DRXM.

Figura 24 - - Espectros vibracionais na região do infravermelho para (a) Ligante **H-psb** e os compostos (b) **Zn-psb**; (c) **Mn-psb** e (d) **Cu-psb**.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

Figura 25 - Espectros de espalhamento Raman para (a) Ligante *H-psb* e para os compostos (b) *Zn-psb*; (c) *Mn-psb* e (d) *Cu-psb*.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014.

Tabela 3 - Atribuições espectroscópicas para *H-psb*, *Zn-psb*, *Mn-psb* e *Cu-psb*.

<i>Números de onda / cm⁻¹</i>								<i>Atribuição</i>
<i>H-psb</i>		<i>Zn-psb</i>		<i>Mn-psb</i>		<i>Cu-psb</i>		
<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	
3400-3200		3600-3200	-	3600-3200	-	3600-3080	-	$\nu(OH)_{\text{água}}$ + $\nu(OH)_{\text{ácido}}$
-	-	3098 f	-	-	-	3102 f	-	$\nu(CH)_{\text{anel}}$
-	3086 F	-	3078 F	-	3086 m	-	3082 F	$\nu(CH)_{\text{anel}}$
-	3070 m	-	-	-	3062 m	-	3071 F	$\nu(CH)_{\text{anel}}$
1725 F	1720 F	1701 F	1725 m	1715 f	1720 f	-	1706 F	$\nu(C = O)$
-	-	1645 m	1692 m	-	1684 f	1633 f	-	$\nu(C = O)$ + $\delta(OH)$
1606 m	1605 F	1615 m	1605 F	1608 m	1605 F	1586 m	1605 F	$\nu_a(COO)$
1579 m	-	1576 m	-	1565 m	1565 f	1536 F	-	$\nu_a(COO)$
1496 f	1496 f	1496 f	1496 f	-	1496 f	-	1496 f	$\nu(CC)_{\text{anel}}$
1410 F	-	1402 m	-	-	1405 m	1426 F	1408 f	$\nu(C - O)$
-	-	1383 F	-	1383 F	1386 m	-	-	$\nu_a(NO_3)$
-	-	1275 m	-	-	-	-	-	$\nu_a(SO_3)$
1246 F	1255 m	1217 F	1259 m	1229 m	-	1212 m	-	$\nu_a(SO_2)$
1175 F	1187 m	1192 F	1183 m	1190 m	1187 f	1175 m	1176 m	$\nu_s(SO_2)$
1129 m	1132 f	1136 m	1134 m	-	-	-	1140 m	$\nu_s(SO_3)$
1103 F	1101m	1110 m	1117 F	1120 m	1125 F	1123 m	1117 F	$\delta(CH)_{\text{anel}}$

Nota: F = forte, m = media, f = fraca, a = antissimétrico, s = simétrico, ν = estiramento da ligação, δ = deformação angular, α, β, γ = deformações distintas.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Tabela 3 - Atribuições espectroscópicas para *H-psb*, *Zn-psb*, *Mn-psb* e *Cu-psb*.

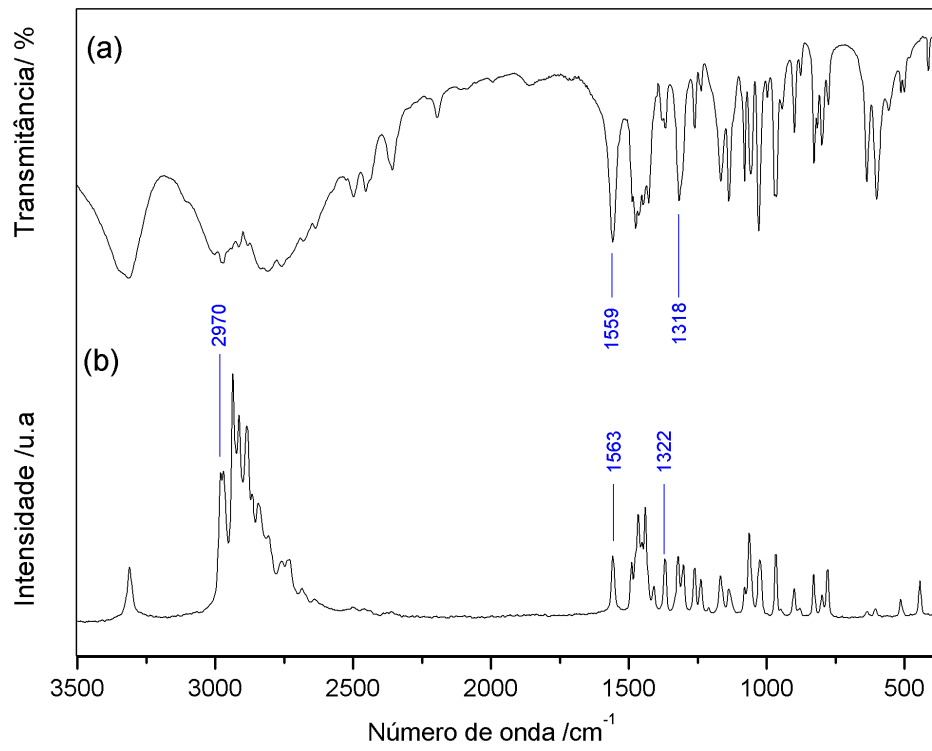
(continuação)

<i>Frequências /cm⁻¹</i>								<i>Atribuição</i>
<i>H-psb</i>		<i>Zn-psb</i>		<i>Mn-psb</i>		<i>Cu-psb</i>		
<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	
1030 F	1033 m	1038 F	1043 F	1050 m	1043 F	1038 F	1041 m	$\nu_s(S - O)$
1004 F	1008 f	1004 F	1012 f	1012 m	1016 f	1012 F	1013 f	$\nu(C - S)$
893 f	-	929 f	-	-	-	-	-	$\delta(O - H)$
852 f	-	859 f	-	867 f	852 F	859 f	853 F	$\alpha(\varphi)$
-	798 F	-	801 m	-	805 f	-	801 m	$\delta(COO)$
764 m	763 f	769 m	770 f	784 m	771 f	772 m	771 f	$\delta(C - S)$
-	-	725 m	-	729 m	732 f	-	-	$\delta_a(NO_3)$
703 F	-	696 m	-	700 f	-	696 f	-	$\beta(\varphi)$
635 F	631 m	650 m	635 m	630 m	635 f	650 m	635 f	$\gamma(\varphi)$

Nota: F = forte, m = media, f = fraca, a = antissimétrico, s = simétrico, ν = estiramento da ligação, δ = deformação angular, α, β, γ = deformações distintas.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Figura 26 – (a) Espectro vibracional na região do infravermelho e (b) espalhamento Raman para o cloridrato de etambutol.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Tabela 4 - Atribuições espectroscópicas para cloridrato de etambutol.

<i>Números de onda / cm⁻¹</i>		<i>Atribuição</i>
<i>ETB</i>		
<i>IV</i>	<i>Raman</i>	
3317 F	3314 m	$\nu(OH)_{\text{água}} + \nu(OH)$
3003 f	2982 m	$\nu_a(NH_2^+)$
2971 F	2970 m	$\nu_s(NH_2^+)$
2900-2600 m	2900-2600 F	$\nu(CH_2), \nu(CH_3)$
2500-2200 m	-	$\nu(NH)$
1559 F	1563 m	$\delta(NH_2)$
1470-1420 m	1490-1413 m	$\delta(CH_2)$ e $\delta(CH_3)$
1318 m	1322 m	$\nu(CN)$

Nota: F = forte, m = media, f = fraca, a = antissimétrico, s = simétrico, ν = estiramento da ligação, δ = deformação angular, α, β, γ = deformações distintas.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

As atribuições para os estiramentos S-O e C-S foram estruturadas em cálculos de análise de coordenada normal em comparação com moléculas similares. Assim, foi considerado um desacoplamento do ânion SO_3^- em um oscilador harmônico simples admitindo que o grupo $C - SO_3^-$ apresenta uma estrutura tetraédrica com simetria C_{3v} . E assim, decorre da teoria de grupo que é possível determinar nove modos vibracionais ativos no infravermelho e Raman onde três pertencem ao modo totalmente simétrico A_1 e os outros três são referentes ao modo degenerado E .

Com isso, o espectro de infravermelho do sal apresenta duas bandas com intensidades fortes em 764 cm^{-1} e 1004 cm^{-1} e uma com intensidade fraca em 765 cm^{-1} e moderada em 1008 cm^{-1} para o espectro Raman que foram atribuídas aos modos referentes ao estiramento da ligação $C - S$. No espectro Raman do composto **Zn-psb**, a banda de intensidade fraca em 771 cm^{-1} e de intensidade moderada em 1014 cm^{-1} são atribuídas aos mesmos modos, sendo que no espectro de infravermelho essas bandas apresentam intensidades fortes em 769 cm^{-1} e 1009 cm^{-1} . Para o composto **Mn-psb**, essas bandas

aparecem em 784 cm^{-1} e 1012 cm^{-1} , ambas com intensidade forte, sendo que o espectro Raman exibe duas bandas fracas em 777 cm^{-1} e 1018 cm^{-1} . No espectro Raman para o composto ***Cu-psb***, essas bandas aparecem em 776 cm^{-1} e 1012 cm^{-1} .

As absorções fortes na região do infravermelho em 1030 cm^{-1} para o sal, 1038 cm^{-1} para o composto ***Zn-psb***, 1050 cm^{-1} para o ***Mn-psb*** e 1038 cm^{-1} para o ***Cu-psb*** são atribuídas ao estiramento totalmente simétrico $S - O$, e aparecem no Raman em 1033 cm^{-1} para o sal, e 1043 cm^{-1} para os compostos ***Zn-psb***, ***Mn-psb*** e em 1041 cm^{-1} para o ***Cu-psb***. O deslocamento para maiores números de onda pode ser um indício da coordenação pelo grupo SO_3 ou modificação do ambiente de coordenação do grupo SO_3 em relação aos íons de potássio presentes no sal, o que ocasiona um aumento do caráter de ligação dupla na ligação $S - O$. A banda forte e alargada na região do infravermelho em 1175 cm^{-1} para o sal, 1192 cm^{-1} e 1190 cm^{-1} para os compostos ***Zn-psb*** e ***Mn-psb***, respectivamente, são atribuídas ao estiramento $S - O$ degenerado, $\nu_s(SO_2)$. Ainda é possível observar uma banda forte e larga no espectro na região do infravermelho em 1246 cm^{-1} no sal que é deslocada para 1217 cm^{-1} no composto ***Zn-psb***, 1229 cm^{-1} para o ***Mn-psb*** e 1212 cm^{-1} para o ***Cu-psb*** referente ao estiramento $\nu_a(SO_2)$.

O grupo SO_3 pode coordenar-se ao sítio metálico de forma mono, bi ou tridentado, e fica difícil determinar o possível modo de coordenação somente com os dados espectroscópicos. No entanto, a simetria do grupo SO_3 livre no sal de potássio é C_{3v} , e caso o íon metálico esteja coordenado aos grupos sulfonatos, é possível verificar modificações expressivas nos espectros vibracionais. Comparando os espectros dos compostos formados, pode-se notar a formação de uma banda de absorção em 1275 cm^{-1} e 1136 cm^{-1} na região do infravermelho para o composto ***Zn-psb*** inexistentes para os compostos ***Mn-psb*** e ***Cu-psb***, referente ao estiramento $\nu_a(SO_3)$ e $\nu_s(SO_3)$, respectivamente. Essas bandas de absorção podem ser explicadas pela presença de ânions SO_3^- distintos na estrutura cristalina do composto ***Zn-psb*** em relação aos compostos ***Mn-psb*** e ***Cu-psb***, uma vez que na formação da coordenação aumenta-se a degenerescência do modo $\nu_a(SO_3)$. Essas observações estão em acordo com as descritas na literatura (JOHNSON, 1977).

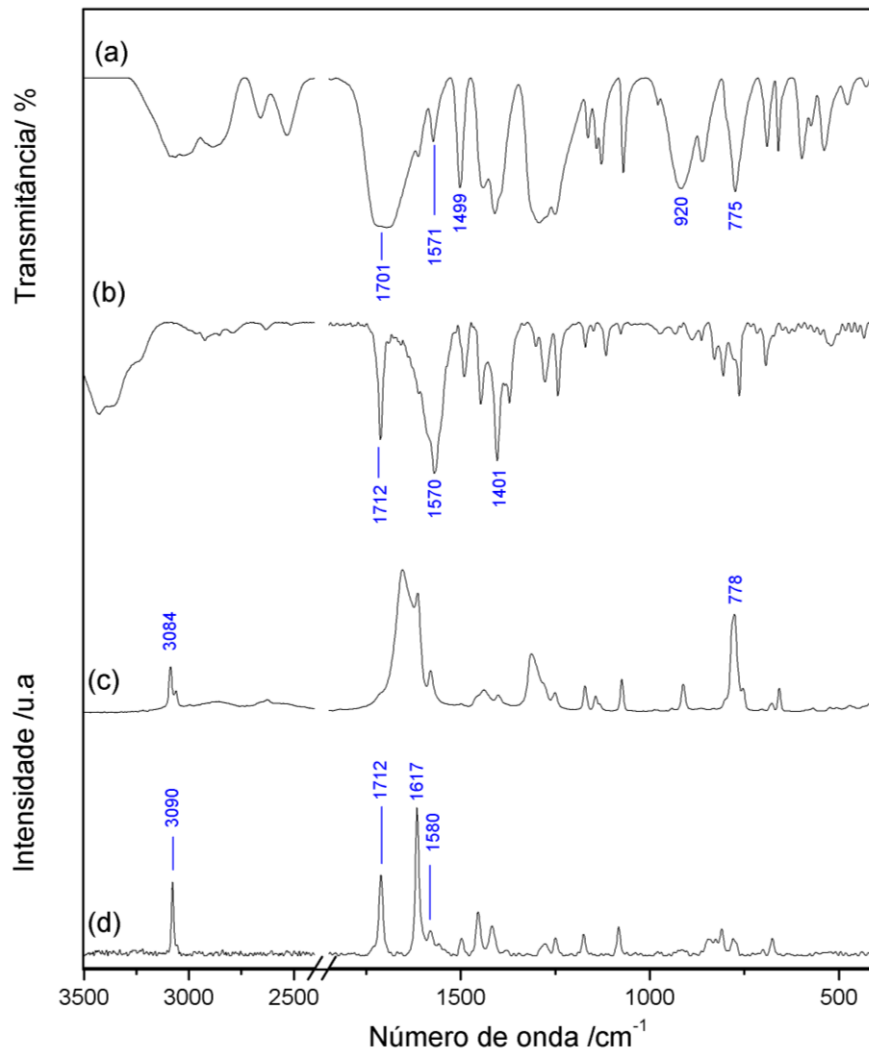
Assim, baseado nestas observações, é possível inferir que o ligante se coordena pelo grupo SO_3 ao sítio metálico possivelmente na forma mono ou bidentada nos compostos ***Zn-psb*** e ***Mn-psb***. Por outro lado, o composto ***Cu-psb*** apresenta modos de coordenação do

grupo SO_3^- distinto ao encontrado no sal. A confirmação do modo de coordenação foi realizada por DRXM.

Os espectros na região do infravermelho e de espalhamento Raman para o ligante **4-btc** e o composto **Ni-btc** são apresentados na Figura 27. Na Tabela 5 são listadas as atribuições dos modos vibracionais de acordo com as propostas encontradas na literatura (TEIXEIRA, 2001). O composto **Ni-btc** apresenta uma absorção ampla na região do infravermelho de 3500 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} referente ao modo de estiramento $\nu(OH)$ de moléculas de água e ao $\nu(OH)$ do grupo carboxílico. A banda de absorção em 1712 cm^{-1} para o espectro na região do infravermelho e para o espectro de espalhamento Raman são atribuídas ao modo de estiramento $\nu(COOH)$. A banda atribuída ao modo de estiramento do grupo carboxilato, $\nu(COO)$ em 1701 cm^{-1} na região do infravermelho e 1654 cm^{-1} no espectro Raman do ligante **4-btc** encontra-se inexistente em ambos os espectros do composto **Ni-btc** sendo observado ainda, uma banda em 1712 cm^{-1} para o composto **Ni-btc** referente ao grupo carboxílico presente no composto. Tais resultados indicam que ocorreu uma coordenação dos íons metálicos pelo grupamento carbonila.

Os espectros vibracionais do ligante apresentam modos de estiramento antissimétrico e simétrico do grupo carboxílico. A diferença (Δ) nos valores do número de onda dos modos simétrico e antissimétrico do sal de potássio derivado do ligante **4-btc** em relação ao composto **Ni-btc** pode fornecer informações a respeito do modo de coordenação dos íons níquel com os grupos carboxílicos (JOHNSON, 1977). O composto **Ni-btc** apresenta bandas de absorção na região do infravermelho em 1611 cm^{-1} e 1570 cm^{-1} , derivadas do estiramento antissimétrico do grupo carboxilato, $\nu_a(COO)$, onde a banda em 1240 cm^{-1} é referente ao modo de estiramento simétrico do grupo carboxilato, $\nu_s(COO)$. O sal de potássio do ligante **4-btc** apresenta bandas de absorção em 1571 cm^{-1} para o modo de estiramento antissimétrico e em 1296 cm^{-1} para o modo simétrico do grupo carboxilato. Logo, a diferença obtida para o sal foi de $\Delta\nu = 275\text{ cm}^{-1}$, enquanto para o composto **Ni-btc** foi de $\Delta\nu = 350\text{ cm}^{-1}$. Esses valores de $\Delta\nu$ para o composto **Ni-btc** indicam que a coordenação do metal aos íons carboxilatos do ligante encontra-se na forma monodentada, suposição confirmada por DRXP.

Figura 27- Espectros vibracionais na região do infravermelho para (a) *4-btc*, (b) *Ni-btc* e de espalhamento Raman para (c) *4-btc*, (d) *Ni-btc*.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Tabela 5 - Atribuições espectroscópicas para o *4-btc* e *Ni-btc*.

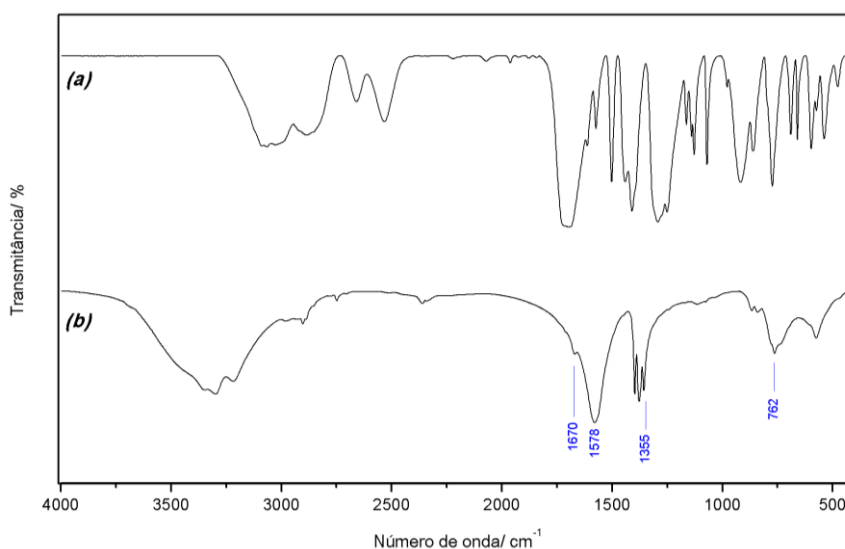
<i>Números de onda / cm⁻¹</i>				<i>Atribuição</i>
<i>4-btc</i>		<i>Ni-btc</i>		
<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	
3400-3200	-	3500-2500	-	$\nu(OH)_{\text{água}}$ + $\nu(OH)_{\text{ácido}}$
-	3090 m	-	3084 F	$\nu(CH)_{\text{anel}}$
-	3059 f	-	-	$\nu(CH)_{\text{anel}}$
1701 F	1654 F			$\nu(C=O)$
-	-	1712 F	1712 F	$\nu(COOH)$
1612 f	1612 F	1611 f	1617 F	$\nu_a(COO)$
1571 m	1580 f	1570 F	1580 f	$\nu_a(COO)$
1499 F	-	1491 m	1495 f	$\nu(C=C)_{\text{anel}}$
1445 F	1435 f	1450 m	1455 m	$\nu(C=C)_{\text{anel}}$
1410 F	1402 f	1401 F	1416	$\nu(C-O)$
1298 F	1314 m	1306 f	1280 f	$\nu(C-C)_{\text{anel}}$
1249 F	1250 f	1240 m	1240 f	$\nu_s(COO)$
1168 f	1169 f	1170 f	1176 f	$\delta(CH)_{\text{anel}}$
1129 m	1145 f	1113 f	-	$\delta(CH)_{\text{anel}}$
1073 m	1080 f	1073 f	1079	$\delta(CH)_{\text{anel}}$
920 F	912 f	928 f	-	$\delta(OH)$
863 m	-	864 f	-	$\delta(COO)$
775 F	776 F	760 m	770 f	$\delta(\phi)$

Nota: F = forte, m = media, f = fraca, a = antissimétrico, s = simétrico, ν = estiramento da ligação, δ = deformação angular, α, β, γ = deformações distintas.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

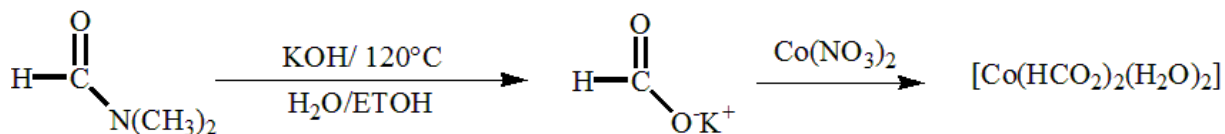
Analisando os resultados espectroscópicos na região do infravermelho para o composto **Co-btc** é possível observar bandas de absorção na região entre 3220 cm^{-1} a 3350 cm^{-1} , referentes ao estiramento $\nu(OH)$ de moléculas de água, sendo que a banda em 1378 cm^{-1} é atribuída à deformação angular do grupo OH ($\delta(OH)$). As duas bandas de absorção em 1670 cm^{-1} e 1578 cm^{-1} , em conjunto com a banda em 1355 cm^{-1} são referentes aos modos $\nu_a(COO)$ e $\nu_s(COO)$, respectivamente. Ainda, observa-se uma absorção referente ao modo $\nu(C-O)$ que aparece em 1398 cm^{-1} e em 762 cm^{-1} atribuída à deformação angular da ligação C-H, $\delta(C-H)$. Quando comparado com o espectro do ligante **4-btc**, observou-se uma mudança significativa no perfil do espectro de absorção na região do infravermelho para o composto **Co-btc** (Figura 28). A ausência de bandas de absorção referentes às deformações angulares das ligações C-H de anel benzênico, $\delta(C-H)$, na região entre 1000 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} sugeriu inicialmente uma possível modificação estrutural do ligante durante o processo de coordenação com os íons metálicos de cobalto presentes no meio reacional. Assim, através de pré-experimentos de DRXM foi possível determinar os parâmetros para a célula unitária. Ao comparar esses dados com os dispostos na literatura, confirmou-se a decomposição do ligante **4-btc** em ácido fórmico com a formação posterior e inesperada de um polímero 3D de formiato de cobalto já descrito na literatura (HUH,LEE, 2008). A formação do polímero 3D de formiato de cobalto pode ser explicada por meio da hidrólise do solvente dimetilformamida (dmf). O esquema de reação é apresentado na Figura 29.

Figura 28 - Espectro vibracional na região do infravermelho para (a) **4-btc** e (b) **Co-btc**.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

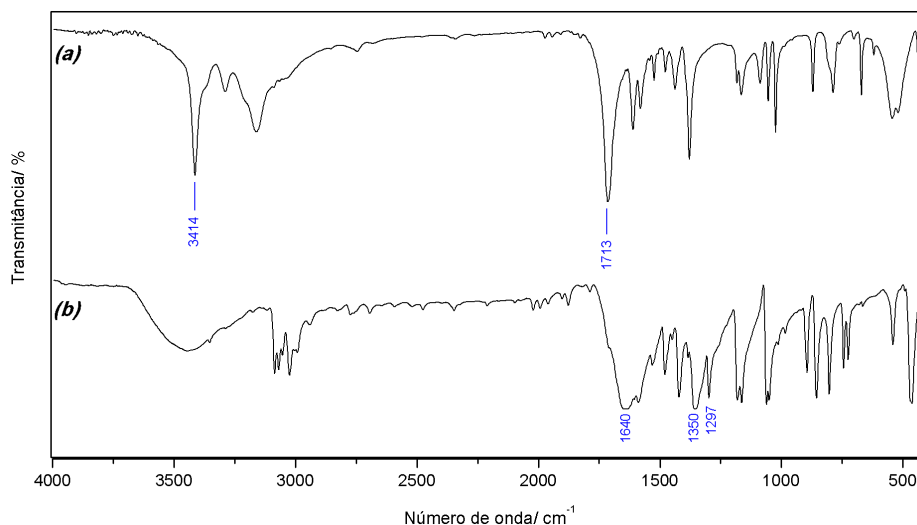
Figura 29 - Esquema de reação da hidrólise do solvente dmf no meio reacional com a formação de formiato de cobalto.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

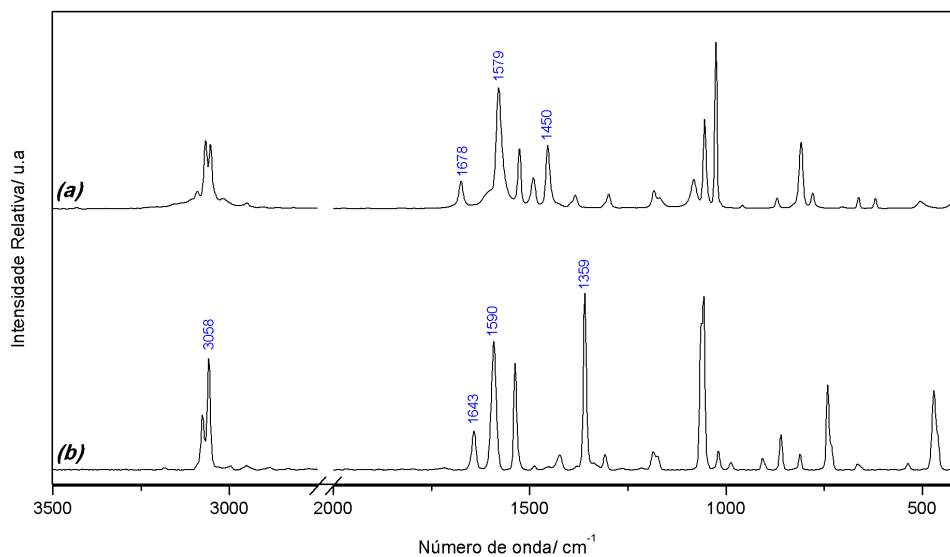
As absorções características nos espectros na região do infravermelho e espalhamento Raman para o composto *Cu-pza* são apresentadas nas Figuras 30 e 31, respectivamente. Inicialmente, ao analisar os resultados, observou-se uma possível coordenação dos íons cobre ao ligante *pza* pelo grupo carbonila. No entanto, medidas de DRXM indicaram a hidrólise do ligante *pza* em ácido pirimidino 4-carboxílico que, posteriormente, coordenou-se aos íons de cobre, levando a formação de um polímero 1D (Figura 32) já descrito na literatura (KLEIN, 1982). O espectro na região do infravermelho para o composto exibe uma banda de absorção larga em 3414 cm^{-1} devido às interações do tipo ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos carboxilatos. As bandas de absorção em 1640 cm^{-1} , em conjunto com a banda em 1297 cm^{-1} presentes somente no espectro na região do infravermelho do composto *Cu-pza* são indicativos da modificação estrutural pela hidrólise do grupo amida do ligante *pza*, uma vez que são atribuídas, respectivamente, aos modos $\nu_a(\text{COO})$ e $\nu_s(\text{COO})$, sendo que a banda de absorção em 1351 cm^{-1} é atribuída ao modo $\nu_s(\text{COO})$.

Figura 30 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para (a) *pza* e (b) *Cu-pza*.



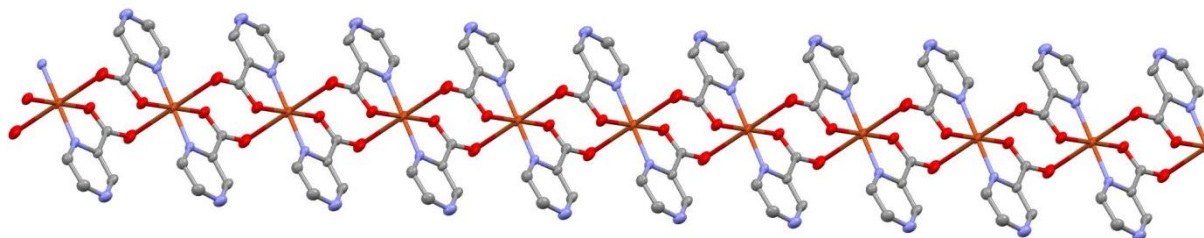
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Figura 31 - Espectros de espalhamento Raman para (a) *pza* e (b) *Cu-pza*.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Figura 32 - Polímero 1D formado pela combinação do ligante *pza* e íons de cobre.



Nota: Dados Cristalográficos: grupo espacial $P2_1/c$, $Z = 2$, $a = 5,034(4) \text{ \AA}$, $b = 15,331(12) \text{ \AA}$, $c = 7,070(9) \text{ \AA}$, $\beta = 106.627(9)^\circ$, $V = 523,3 \text{ \AA}^3$.
Código de cor: carbono: cinza, oxigênio: vermelho, nitrogênio: lilás e cobre: laranja.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

4.4 DESCRIÇÃO ESTRUTURAL E TOPOLÓGICA

4.4.1 Compostos *Zn-psb* e *Mn-psb*

Os dados cristalográficos para os compostos são apresentados na Tabela 6. Ambos os compostos cristalizaram-se no sistema triclinico e grupo espacial P-1. O composto *Zn-psb* apresenta um átomo de Zn coordenado a quatro átomos de oxigênio em posição equatorial provenientes de moléculas de água coordenadas e a dois átomos de oxigênio derivados do ligante *psb*, formando assim, uma geometria octaédrica ligeiramente distorcida. Os valores para as distâncias metal-oxigênio são apresentados na Tabela 7.

Tabela 6 - Dados cristalográficos dos compostos *Zn-psb* e *Mn-psb*.

<i>Composto</i>	<i>Zn-psb</i>	<i>Mn-psb</i>
Fórmula molecular	ZnK ₂ C ₂₈ H ₃₂ O ₂₆ S ₄	MnK ₂ C ₂₈ H ₃₂ O ₂₆ S ₄
Massa molar / g mol ⁻¹	1056,4	1045,9
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	P-1	P-1
a / Å	8,080(4)	8,055(5)
b / Å	11,385(6)	10,152(7)
c / Å	12,282(6)	12,541(8)
α / °	97,402(4)	99,084(6)
β / °	106,530(4)	95,358(5)
γ / °	110,445(5)	106,090(6)
V / Å ³	981,61(9)	962,78(11)
Z	1	1
Tamanho do cristal / mm	0,46 x 0,29 x 0,22	0,68 x 0,27 x 0,18
λ (MoKα) / Å	0,71073	0,71073
Número de reflexões medidas / únicas	14424 / 4825	12756 / 3938
Número de reflexões observadas [F ² _{obs} > 2σ(F ² _{obs})]	3537	2650
Número de parâmetros refinados	285	285
R (F ₀)	0,0441	0,0484
WR (F ₀ ²)	0,0903	0,0862
S	1,136	1,079
RMS / e ⁻ Å ³	0,139	0,100

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Tabela 7 – Valores de distâncias *M - O* para os compostos *Zn-psb* e *Mn-psb*.

<i>Comprimento da ligação / Å</i>			
	<i>Zn-psb</i>		<i>Mn-psb</i>
Zn-O12	2,02 (2)	Mn-O11	2,17 (2)
Zn-O12 ^{<i>i</i>}	2,02 (2)	Mn-O11 ^{<i>i</i>}	2,17 (2)
Zn-O13	2,14 (2)	Mn-O5	2,21 (2)
Zn-O13 ^{<i>i</i>}	2,14 (2)	Mn-O5 ^{<i>i</i>}	2,21 (2)
Zn-O5	2,12 (2)	Mn-O8	2,17 (2)
Zn-O5 ^{<i>i</i>}	2,12 (2)	Mn-O8 ^{<i>i</i>}	2,17 (2)

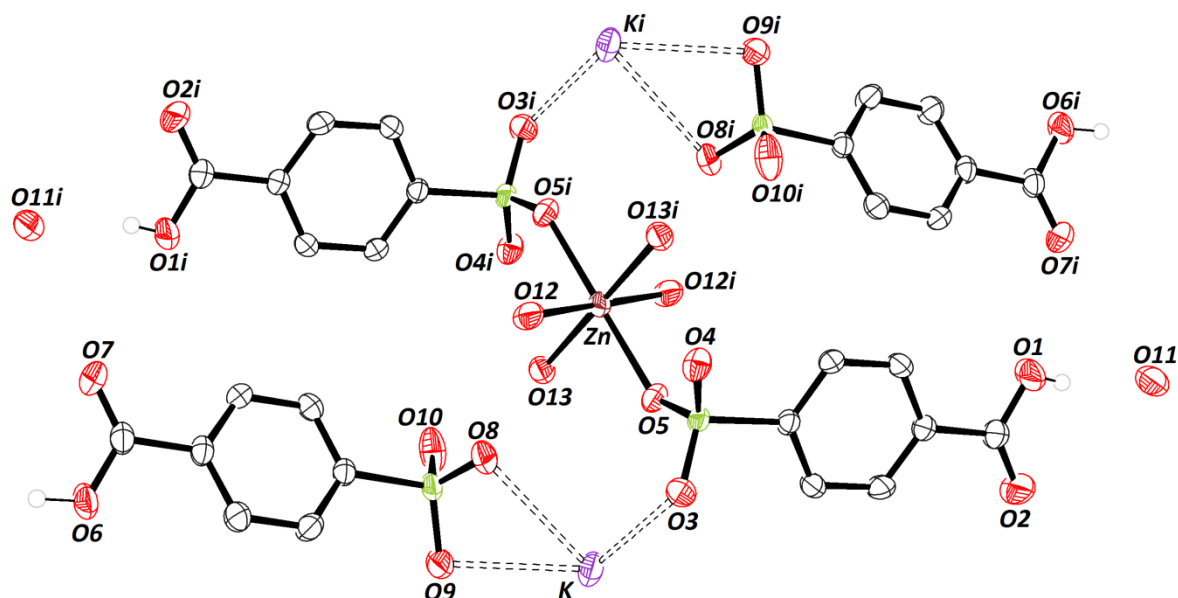
Nota: Código de simetria: *i* (-x,-y,-z)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

O refinamento da estrutura cristalina revelou que o átomo de Zn está coordenado a um ligante *psb* com modo de coordenação $\eta\mu k$ (KURC, 2012), sendo que outro ligante *psb* interage somente com os íons potássio presentes na estrutura formada, como ilustrado na Figura 33. O composto *Mn-psb* apresenta o mesmo número de moléculas de água do ligante *psb* na estrutura cristalina, no entanto, com diferentes interações, como apresentado na Figura 34. Pode-se verificar que o átomo de Mn apresenta uma geometria octaédrica levemente distorcida, em que dois átomos de oxigênio são provenientes das moléculas de água e quatro outros decorrentes da coordenação com os átomos de oxigênio do ligante. As distâncias são similares às encontradas no composto *Zn-psb*, no entanto, observa-se um único tipo de ligante na estrutura, uma vez que o átomo de Mn está disposto com modo de coordenação $\eta\mu k$, aos quatro ligantes pelo grupo SO₃. A diferença entre a coordenação dos metais Zn e Mn com o ligante *psb*, pode ser explicada por meio da teoria de Person para ácidos duros e moles em que a estabilidade da ligação metal-oxigênio é entendida pela presença de elétrons nos orbitais *d*. Pela teoria de Person, tem-se que quanto maior o número de elétrons nos orbitais *d*, menor é a dureza do ácido de Lewis. Então, os íons de Mn⁺² são classificados como ácidos duros enquanto os íons de Zn⁺² são classificados com uma dureza intermediária. Quando os efeitos de eletronegatividade, polarizabilidade e estado de oxidação são considerados para as bases de Lewis, tem-se que moléculas de água presentes apresentam uma dureza maior do que o grupo sulfonato. Assim, as ligações entre os íons metálicos e os átomos de oxigênio das moléculas de água são mais estáveis do que as outras interações presentes no sistema, favorecendo a

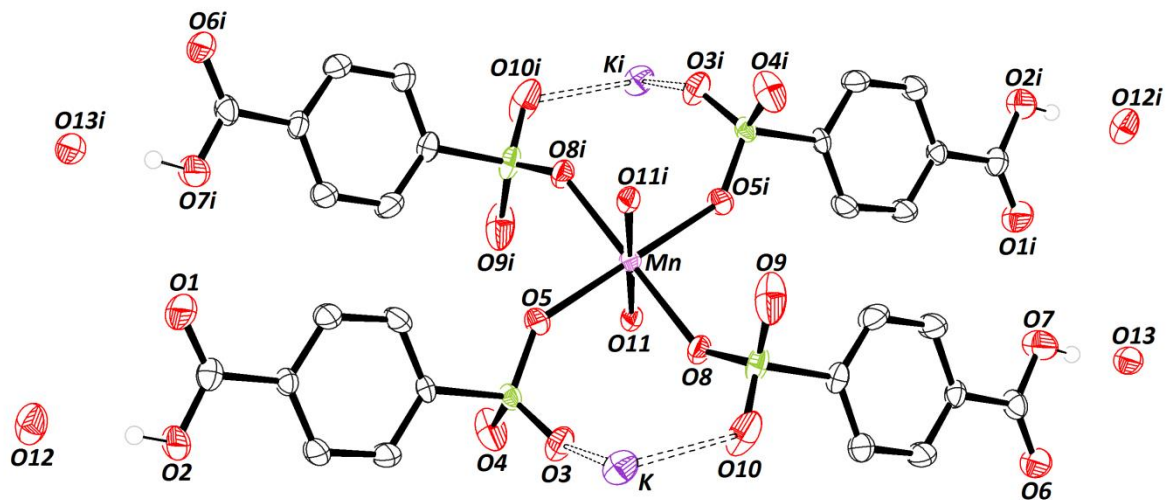
formação da espécie $M-(H_2O)_6$. Contudo, a adição do agente de cristalização etambutol aumenta a reatividade dos metais em solução, uma vez que cria um efeito de competição durante a cristalização entre as interações de moléculas de água do ligante *psb* e cloridrato de etambutol. Decorre assim, que em soluções concentradas de cloridrato de etambutol, a molécula de etambutol interage com moléculas de água e os íons cloreto apresentam a tendência de se ligarem a metais suaves tais como, os íons de Zn^{+2} , favorecendo a coordenação dos metais ao grupo sulfonato. E como, os íons de Mn^{+2} apresentam uma dureza maior do que os íons Zn^{+2} , a estabilidade da interação $Mn-SO_3$ é favorecida, gerando assim, uma maior capacidade de coordenação. A neutralidade de ambos os compostos é dada pela protonação de todos os grupos carboxilatos presentes nas estruturas, com distâncias médias C-OH de 1,32(4) Å. Os grupos sulfonatos encontram-se desprotonados com distância S-O próximas de 1,45(2) Å e ângulos médios para C-S-O e O-S-O de 106,30(14)° e 112,32(12)°, respectivamente. Tais resultados estão de acordo com os dados espectroscópicos. Os ambientes de coordenação dos íons potássio são mostrados na Figura 35, onde observa-se que as interações K-O são similares nos compostos formados com distância média de 2,92(2) Å e 2,84(2) Å para *Zn-psb* e *Mn-psb*, respectivamente.

Figura 33 - Estrutura cristalina do composto *Zn-psb*.



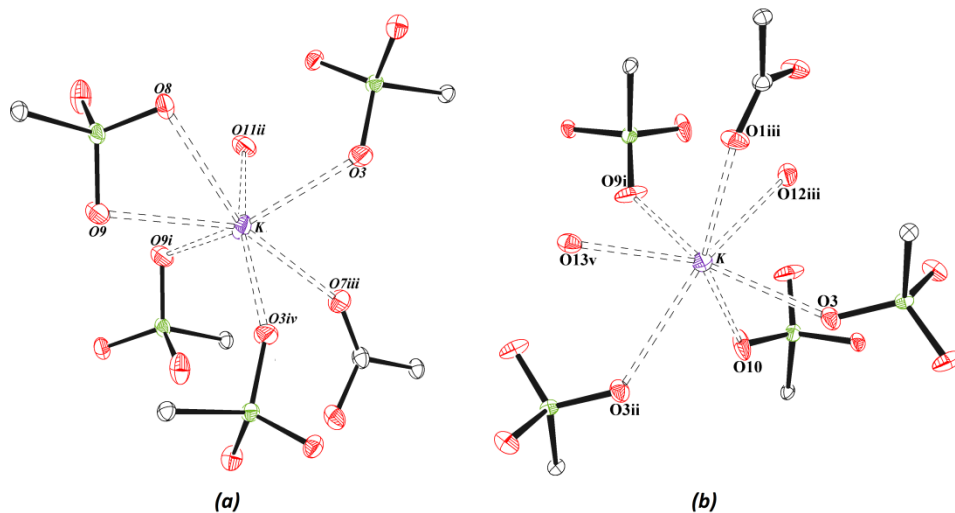
Nota: Código de simetria: i ($-x,-y,-z$). Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Figura 34 -- Estrutura cristalina do composto *Mn-psb*.

Nota: Código de simetria: *i* (-x,-y,-z). Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

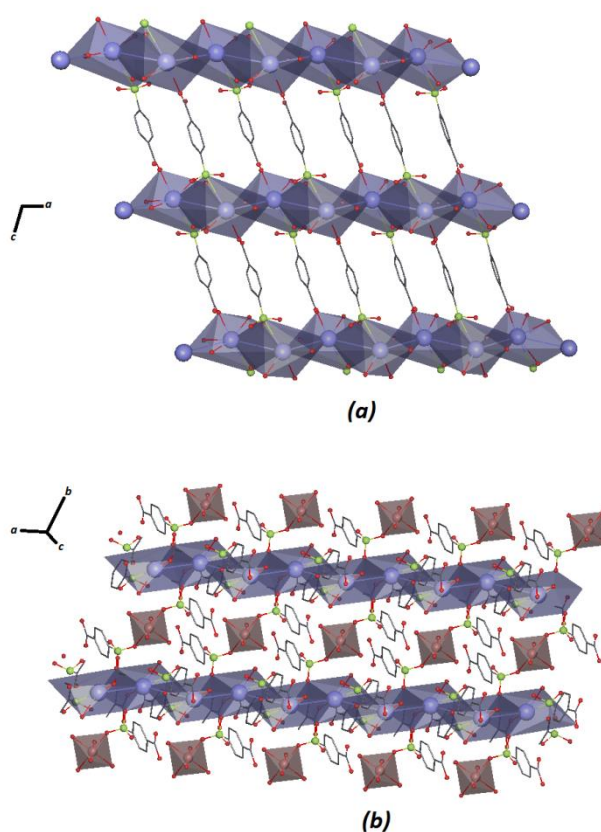
Figura 35 — Ambiente de coordenação dos íons potássio no composto (a) *Zn-psb* e (b) *Mn-psb*.

Nota: Códigos de simetria: *Zn-psb*: *i* (-x + 1, -y + 1, -z), *ii* (-x - 1, -y, -z - 1), *iii* (x - 1, -y + 1, -z), *iv* (-x, -y + 1, -z); *Mn-psb*: *i* (-x + 2, -y, -z + 2), *ii* (-x + 1, -y, -z + 2), *iii* (-x + 1, -y, -z + 1), *v* (x - 1, y - 1, z - 1). Os elipsóides foram desenhados com 25% de probabilidade.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Pela Figura 36, nota-se ainda que as interações K-O formam uma rede 2D no plano *ac* e se estende ao longo do eixo cristalográfico *b*, por meio de átomos de Zn octaédricos coordenados ao ligante *psb*, formando assim, uma rede polimérica 3D. De maneira similar, tem-se que o composto *Mn-psb* forma uma rede 2D no plano *ab* pelas interações K-O e átomos de Mn octaédricos. Essa folha 2D formada se estende por meio do ligante *psb* em ponte formando uma rede polimérica 3D ao longo do eixo cristalográfico *c*, como apresentado na Figura 37. Embora a análise de DRXM revele que os compostos *Zn-psb* e *Mn-psb* apresentem ambientes de coordenação distintos para os íons metálicos, os parâmetros estruturais e as interações intermoleculares são similares com diferença de volume de célula unitária de aproximadamente 2%. Assim, a descrição topológica das estruturas foi utilizada para entender a extensão das redes de forma mais rigorosa.

Figura 36 -- Empacotamento cristalino do composto *Zn-psb*.



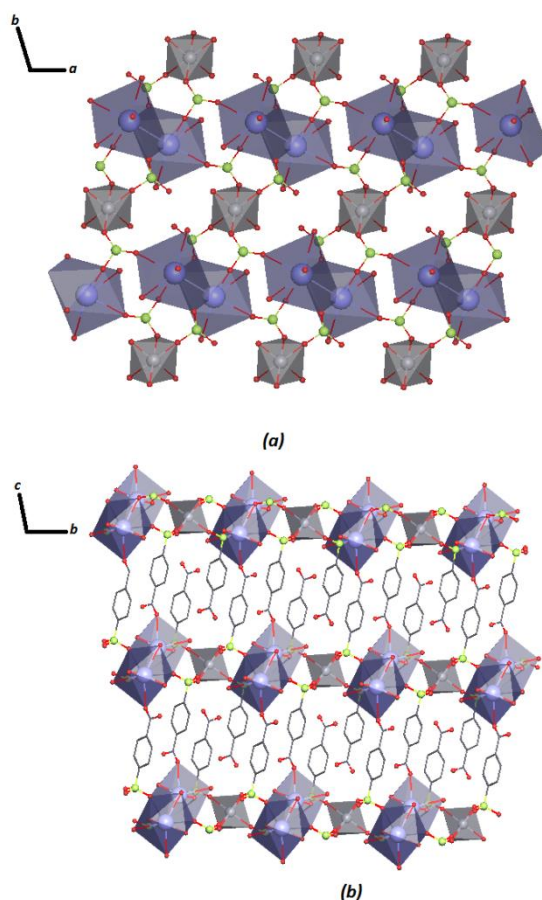
Legenda: (a) Extensão do composto ao longo do plano *ac*.

(b) Extensão do composto ao longo do eixo cristalográfico *b*.

Nota: Código de cor: C: cinza, O: vermelho, S: verde, K: lilás, Zn: marron.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Figura 37 -- Empacotamento cristalino do composto *Mn-psb*.



Legenda: (a) Extensão do composto ao longo do plano *ab*.

(b) Extensão do composto ao longo do plano *bc*.

Nota: Código de cor: C: cinza, O: vermelho, S: verde, K: lilás, Mn: cinza escuro.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Detalhes do empacotamento cristalino podem ser estudados utilizando o pacote de programa Topos 4.0 (TOPOS4.0, 2012). O empacotamento em um cristal é resultado do somatório de diferentes contribuições das interações, e neste caso, as interações de ligação de hidrogênio foram consideradas de efeito secundário na construção da rede polimérica. Um estudo dos modos de empacotamento dessas ligações é mais complicado nestes compostos uma vez que o padrão de interação é disperso em três dimensões. No entanto, a presença de moléculas de água leva a formação de um sistema complexo de ligações de hidrogênio em que os principais parâmetros para as distâncias $O \cdots O$ dos grupos carboxílicos, sulfonatos e moléculas de água são dados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros para as ligações de hidrogênio nos compostos *Zn-psb* e *Mn-psb*.

D	H	R	D-H	H...R	D...R	D-H...R	$\Omega(R) / \text{\AA}^2$	$\Omega(H...R) / \%$
<i>Zn-psb</i>								
O1	H1C	O11 ⁱ	0,6900	1,9500	2,625(4)	168,00	23,94	22,18
O6	H6C	O4 ⁱⁱ	0,8600	2,1700	2,948(3)	150,00	29,11	16,80
O11	H11B	O13	0,8400	2,1300	2,880(3)	150,00	19,81	18,98
O12	H12A	O2 ⁱⁱⁱ	0,8500	1,8800	2,727(3)	170,00	34,43	23,50
O12	H12B	O8	0,8100	1,9600	2,744(3)	162,00	36,02	18,78
O13	H13A	O4 ^{iv}	0,8400	2,1300	2,879(3)	149,00	29,11	15,80
O13	H13B	O10	0,8400	1,9000	2,733(4)	171,00	33,86	23,00
<i>Mn-psb</i>								
O2	H2C	O12	0,7900	1,8600	2,650(4)	176,00	22,36	23,57
O7	H7C	O13 ^v	0,8300	1,8000	2,618(3)	167,00	21,61	20,96
O11	H11A	O4 ^{vi}	0,8300	2,0100	2,784(4)	155,00	31,09	19,17
O11	H11B	O6 ^{vii}	0,8300	1,9000	2,732(4)	179,00	33,49	21,53
O12	H12A	O10 ^{viii}	0,8400	2,3100	3,130(5)	166,00	34,50	15,04
O12	H12B	O11 ^{ix}	0,8100	2,1100	2,887(4)	160,00	19,44	15,12
O13	H13A	O8 ^{viii}	0,8400	2,1200	2,942(4)	168,00	31,56	17,81
O13	H13B	O4 ^x	0,8300	2,2600	2,973(4)	145,00	31,19	15,68

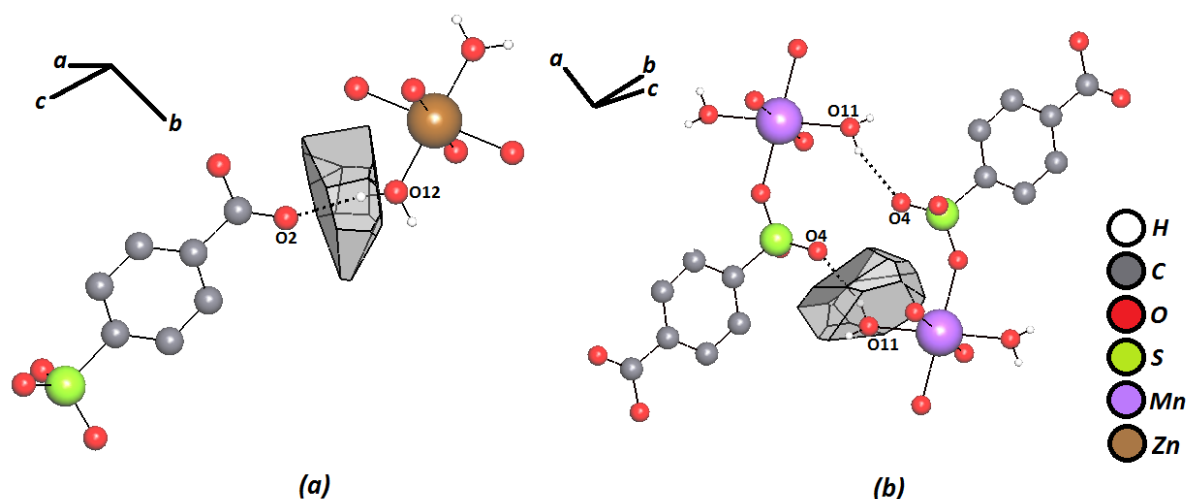
Nota: **i** (-1 - x, -y, -1 - z); **ii** (1 - x, 1 - y, 1 - z); **iii** (1 + x, y, 1 + z); **iv** (-x, -y, -z), **v** (x, y, z); **vi** (2 - x, 1 - y, 2 - z); **vii** (1 + x, y, z); **viii** (x, y, -1 + z), **ix** (-1 + x, y, -1 + z), **x** (1 - x, 1 - y, 1 - z). D = doador de elétrons, R = Receptor de elétrons.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Em ambos os compostos, os valores de distâncias para as ligações de hidrogênio clássicas estão de acordo com interações classificadas como moderadas a fracas (STEINER, 2002), sendo os fatores geométricos dos “Voronoi-Dirichlet Polyhedral” (VDP) apresentados na Tabela 8. A Figura 38 apresenta o VDP de alguns átomos de hidrogênio para os compostos *Zn-psb* e *Mn-psb*. O método considera todo ambiente em torno dos átomos, em que o tamanho da face representa o ângulo sólido da face (Ω) e define a porcentagem do somatório de todos os outros ângulos sólidos das outras faces que representam os diferentes tipos de interações, tais como as ligações de hidrogênio [$\Omega(H...A)$] (BABURIN, 2008). Este resultado

mostra que quando a distância H-R começa a reduzir, as porcentagens dos ângulos sólidos começam a aumentar e as ligações de hidrogênio são consideradas mais fortes, confirmando que a classificação está associada diretamente a construção da face do VDP. Para o composto *Zn-psb*, observa-se basicamente que a rede de ligações de hidrogênio se estende em um espaço 3D por meio de um padrão de repetição formado por interações entre átomos de oxigênio de grupos carboxílicos (O1, O2), moléculas de água (O11, O12, O13) e grupos sulfonatos (O4, O10), e cadeias infinitas formadas pelos átomos de oxigênio O4 e O6, como ilustrado na Figura 39(a) e (b), e que são similares às encontradas no composto *Mn-psb*. Contudo, o complexo sistema de ligações para o composto *Mn-psb* pode ser explorado por meio da teoria gráfica. Assim, os padrões de repetição na estrutura *Mn-psb* envolvendo átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos (O6), moléculas de água (O13, O11) e grupo sulfonato (O4) que apresentam um grande número de átomos em anéis extensos formados, podem ser descritos na forma $R_4^4(70)$, como ilustrado na Figura 40. Onde R representa a formação de um padrão de repetição por meio da formação de anéis, o número 4 subscrito representa o número de doadores de elétrons envolvidos, o número 4 sobrescrito representa o número de receptores de elétrons envolvidos e o número 70 entre parênteses o número de átomos utilizados para representar o anel (ETTER, 1990).

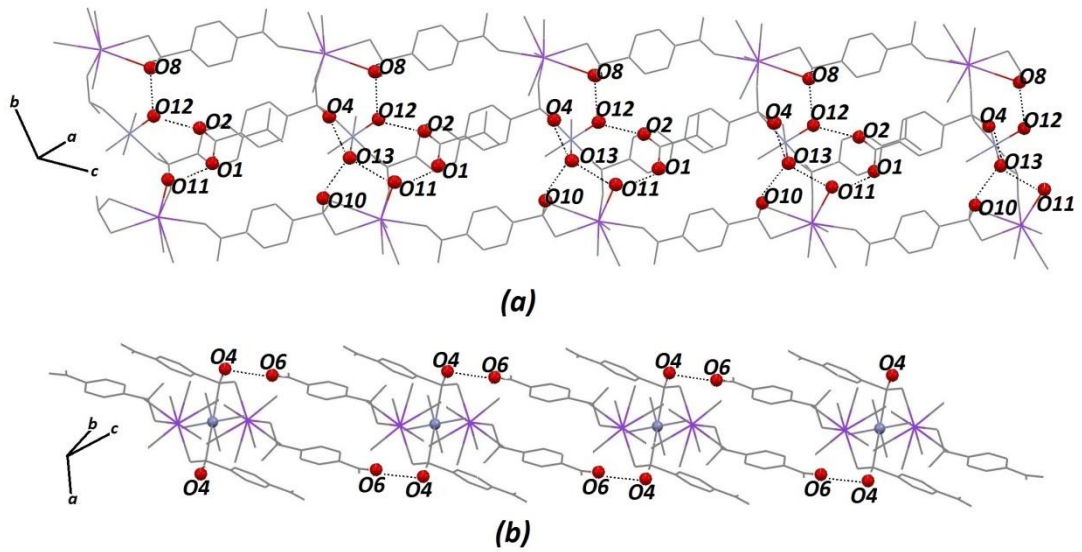
Figura 38– VDP para um átomo de hidrogênio no composto (a) *Zn-psb* e(b) *Mn-psb*.



Nota: As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Figura 39 – Ligações de hidrogênio para o composto *Zn-psb*.



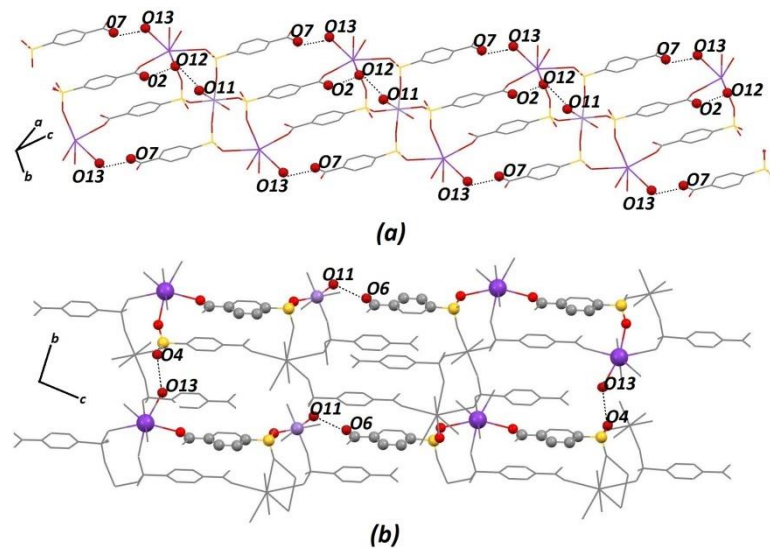
Legenda: (a) padrão de repetição das ligações de hidrogênio na rede.

(b) cadeias infinitas das ligações de hidrogênio.

Nota: Alguns átomos foram removidos para uma maior clareza.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Figura 40 – Ligações de hidrogênio para o composto *Mn-psb*.



Legenda: (a) extensão da rede de ligações de hidrogênio no espaço.

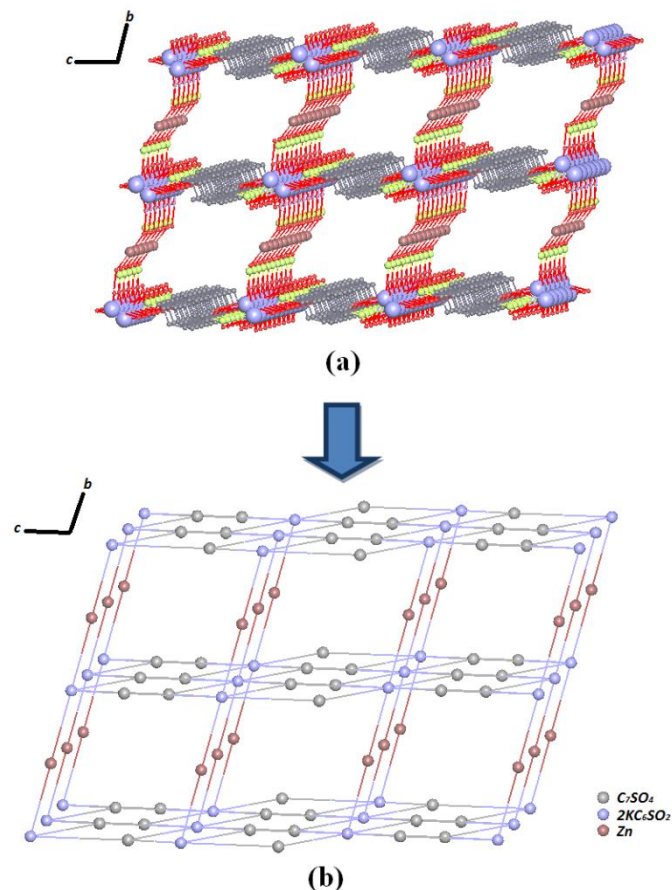
(b) anéis para o padrão de ligações de hidrogênio.

Nota: Alguns átomos foram removidos para uma maior clareza.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A análise topológica das outras interações no composto *Zn-psb* foi realizada utilizando-se algumas considerações em relação à formação do composto. Assim, o composto *Zn-psb* foi simplificado em uma rede básica formada por uma conexão de vértices e arestas que inicialmente constituiu na remoção de todos os átomos que não apresentavam uma relevância topológica para o composto, Figura 41. Para a construção do modelo simplificado, foi considerado um peso associado à conexão real da estrutura que estivesse respeitando a natureza e extensão das ligações e interações entre os átomos. O centro do ligante forma um vértice (3)-conectado ligado a outro vértice formado pelos íons de potássio (8)-conectado, sendo o resultado apresentado na Figura 42.

Figura 41- Processo de construção da rede para a estrutura do composto *Zn-psb*.

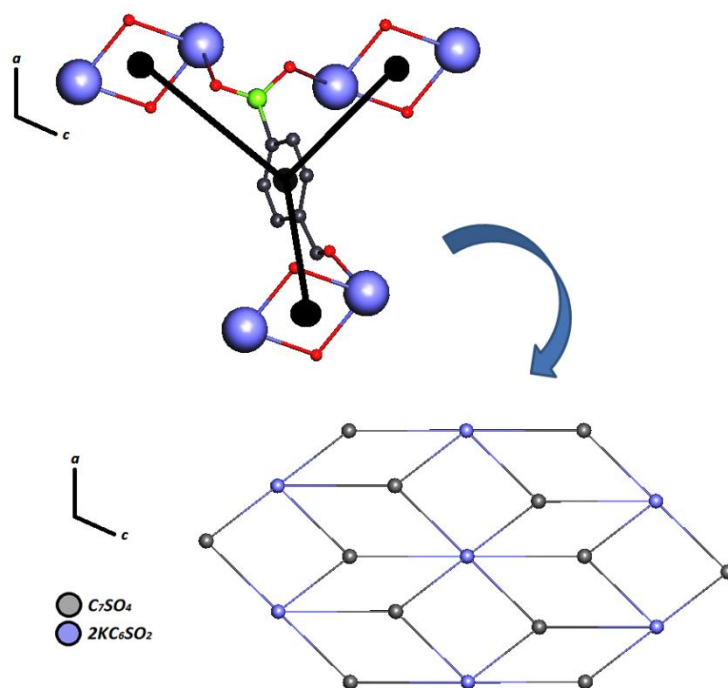


Legenda: (a) Átomos relevantes para a construção da rede.

(b) Visão da rede formada ao longo do plano *bc*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Figura 42 - Processo de simplificação da rede considerando as conexões dos íons potássio e ligante *psb* no composto *Zn-psb*.

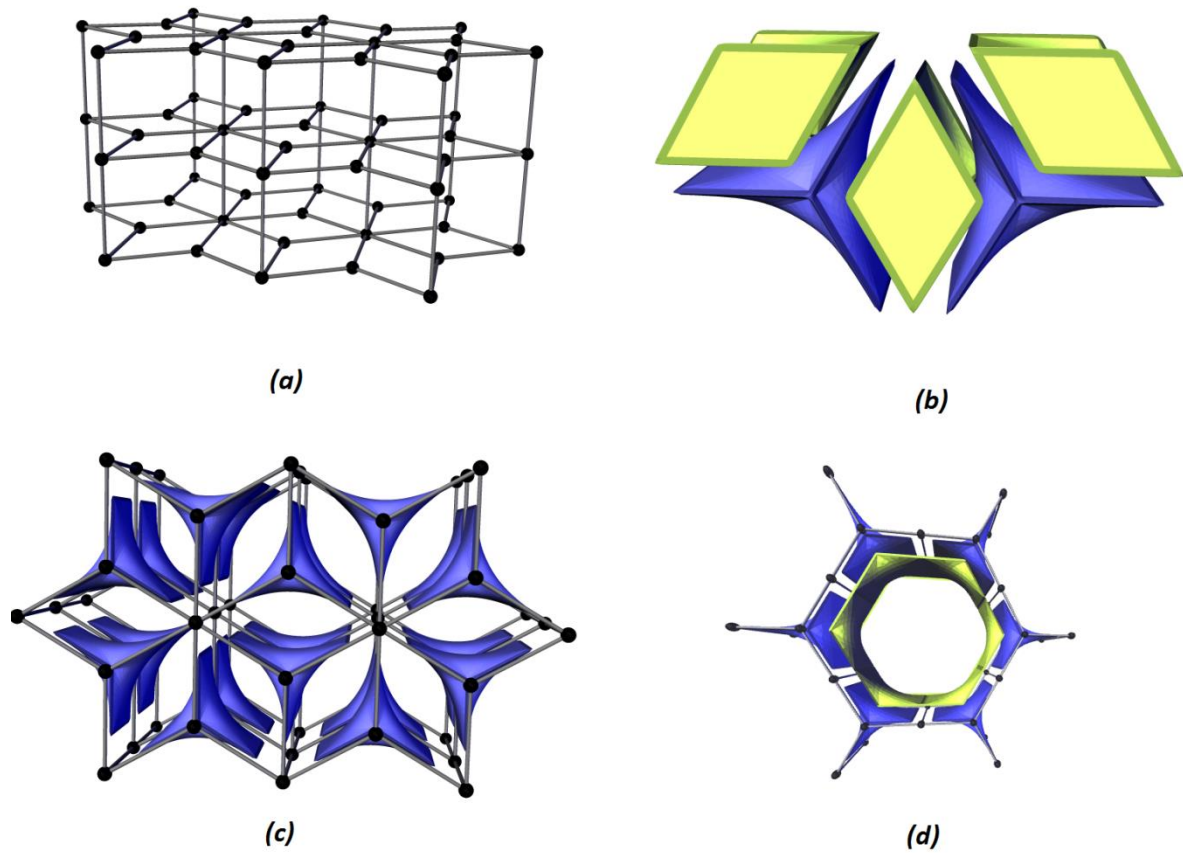


Nota: Representação da rede (3,6)-coordenada ao longo do plano *ac*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A rede associada à estrutura do composto *Zn-psb* consiste em um sistema binodal (3,8)-conectado, uma vez que os átomos octaédricos de Zn representam uma aresta que conecta a rede que pode ser descrita com símbolo de ponto (4^3) para o vértice composto pelo ligante e $(4^6 \cdot 6^{18} \cdot 8^4)$ para o vértice referente aos íons de potássio, sendo que a folha bidimensional (3,6)-conectada contendo *4-anel* formam as faces das “*tiles*” da rede. Na Figura 43(a) observa-se que a rede básica formada é depositada no *RCSR* como uma rede do tipo *tfz-d* com sistema hexagonal de simetria $P6/mmm$ que apresenta dois diferentes tipos de “*tiles*” com transitividade $[2222]$ e assinatura $3[4^2 \cdot 6^2] + 2[6^3]$, Figura 43(b). Dessa forma, a rede do composto *Zn-psb* é definida como $(4^6 \cdot 6^{18} \cdot 8^4) \cdot (4^3) - tfz - d [2222]$. Com a construção das “*tillings*” da rede em combinação com o método VDP foi possível investigar o sistema de cavidades e canais na estrutura cristalina para o composto *Zn-psb*.

Figura 43- Rede do composto *Zn-psb* formada.

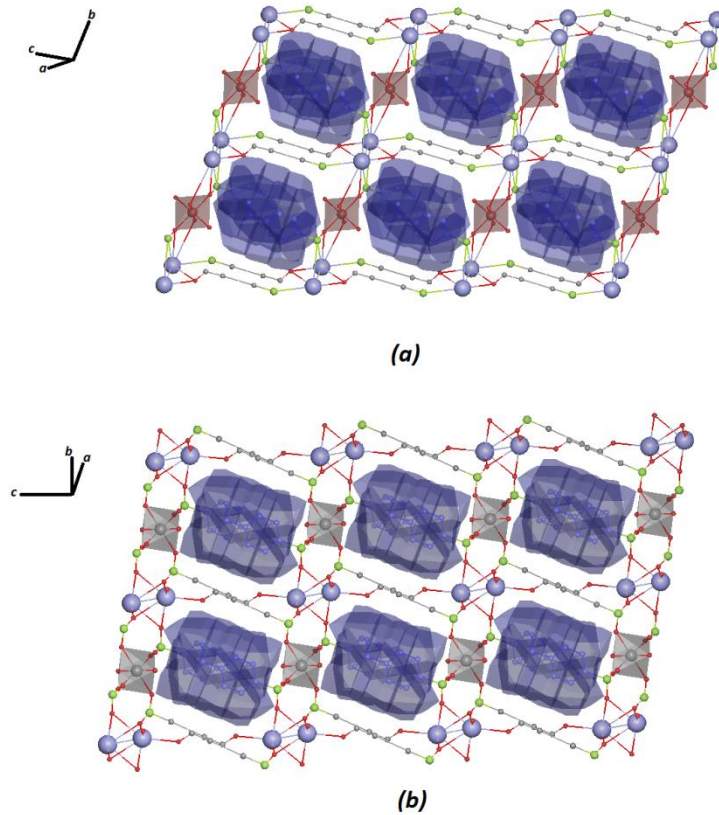


- Legenda: (a) Rede do tipo *tfz-d*.
 (b) As diferentes “*tillings*” da rede.
 (c) Um tipo de “*tilling*” da rede com os seus vértices e arestas.
 (d) Rede do tipo *tfz*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Na Figura 43(c) é possível verificar na rede um dos sistemas de cavidades formados pela “*tilling*” com símbolo de face (6^3) que representa a forma e o tamanho dos espaçamentos desta rede confinados por *janelas* que estão associadas à conexão entre os átomos. Assim, o sistema de canais que pode ser representado por uma rede do tipo *tfz* com simetria $P6/mmm$ com transitividade $[2222]$ e assinatura $2[6^3] + [6^6.12^2]$ mostrada pela Figura 43(d). No entanto, esse sistema de cavidades formados na rede encontra-se bloqueado pelos ligantes na estrutura cristalina que estão voltados para a direção deste sistema e apresentam volume de aproximadamente $279,54 \text{ \AA}^3$, com tamanho de diâmetro em torno de 1,2 nm dependendo da orientação cristalográfica escolhida [Figura 44(a)].

Figura 44- Fragmentos do VDPs para os compostos (a) *Zn-psb* e (b) *Mn-psb*.

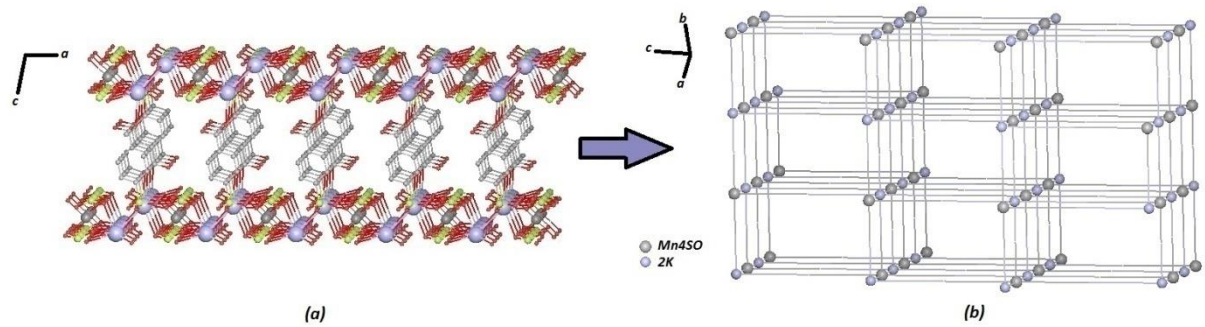


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Apesar das semelhanças estruturais dos compostos *Zn-psb* e *Mn-psb*, a simples modificação do metal na reação leva a uma tendência de formação de rede distinta, com diferentes propriedades topológicas. O composto *Mn-psb* leva a formação de uma rede regular simples do tipo *pcu* com simetria *Pm-3m*, como apresentada na Figura 45, onde as “*tillings*” apresentam transitividade [1111] e assinatura (4^6) com sistema de cavidades na forma cúbica que contem um tipo de *4-anel*, necessariamente um anel essencial (Figura 46). De maneira similar ao que ocorre no composto *Zn-psb*, o sistema de cavidades na estrutura encontra-se bloqueado pelos ligantes e apresentam um volume de aproximadamente $265,17 \text{ \AA}^3$ com diâmetro de aproximadamente 1,2 nm [Figura 44(b)]. A rede formada para o composto *Mn-psb* apresenta um sistema de canais com propriedades topológicas interessantes, uma vez que o sistema de canais forma o mesmo tipo de rede inicial do composto *Mn-psb*. Essa informação pode ser utilizada para prever uma possível modificação estrutural que ocasione o crescimento interpenetrado do sistema, uma vez que esse tipo de

rede compõe 70% das redes metalorgânicas interpenetradas depositadas no “*Cambridge Structural Database*” (CSD).

Figura 45- Processo de construção da rede para o composto *Mn-psb*.

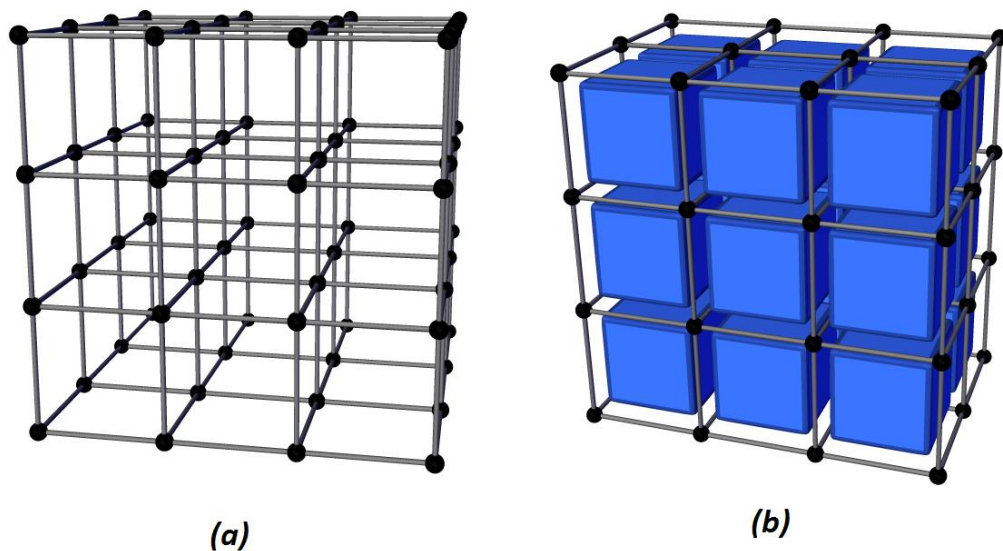


Legenda: (a) Átomos relevantes para a construção da rede.

(b) Visão da rede formada.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Figura 46- Rede formada para o composto *Mn-psb*.



Legenda: (a) Rede do tipo *pcu*, com vértices e arestas da rede.

(b) A mesma rede com os “*tillings*” na forma cúbica com seus respectivos vértices e arestas.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

4.4.2 Composto *Cu-psb*

Os dados de difração de raios X para o composto *Cu-psb* estão apresentados na Tabela 9. O composto cristalizou-se no sistema monoclinico e grupo espacial $C2/c$, sendo que para a determinação estrutural foram utilizados 100 parâmetros com 12 restrições. Pela estrutura cristalina obtida, verifica-se que o íon Cu^{2+} está coordenado a quatro átomos de oxigênio, sendo dois átomos provenientes de moléculas de água e dois outros oriundos de grupos carboxílicos, gerando assim, uma geometria quadrática plana ligeiramente distorcida, como observado pelos valores de distâncias Cu-O apresentados na Tabela 10. Observa-se ainda uma desordem posicional envolvendo o grupo SO_3 proveniente do ligante. Tal desordem presente se justifica devido à livre rotação da ligação C-S, onde os átomos de oxigênio O1, O2 e O3 pertencentes ao grupo SO_3 encontram-se desordenados em dois sítios de ocupação com orientações distintas (Figura 47). Assim, parte da molécula do ligante apresenta duas orientações cristalográficas independentes dentro da célula unitária com proporções 54:46 como apresentada na Figura 48.

Tabela 9 Dados cristalográficos do composto *Cu-psb*.

<i>Composto</i>	<i>Cu-psb</i>
Fórmula molecular	$\text{CuC}_7\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}$
Massa molar / g mol^{-1}	321,75
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$C2/c$
a / Å	7,437(6)
b / Å	23,386(13)
c / Å	6,384(4)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	96,928(7)
$\gamma / ^\circ$	90
V / Å ³	1102,21(13)
Z	4
Tamanho do cristal/ mm	0,36 x 0,08 x 0,05
λ (MoK α) / Å	0,71073
Número de reflexões medidas/únicas	12113 / 1477
Número de reflexões observadas [$F^2_{\text{obs}} > 2\sigma(F^2_{\text{obs}})$]	1041
Número de parâmetros refinados	100
R(F_0)	0,0515
WR (F_0^2)	0,0883
S	1,161
RMS / $e^- \text{Å}^3$	0,124

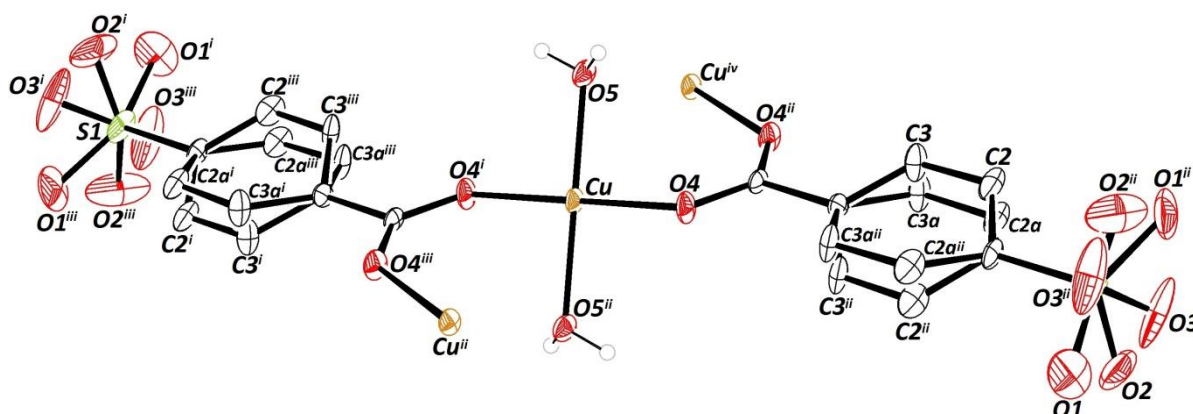
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Tabela 10– Valores de distâncias $Cu - O$ no composto $Cu-psb$.

<i>Comprimento da ligação / Å</i>	
<i>Cu-psb</i>	
Cu-O4	1,92 (2)
Cu-O4 ⁱ	1,92 (2)
Cu-O5	1,99 (3)
Cu-O5 ⁱ	1,99 (3)

Nota: Código de simetria: *i* (-x + 1, -y, -z)

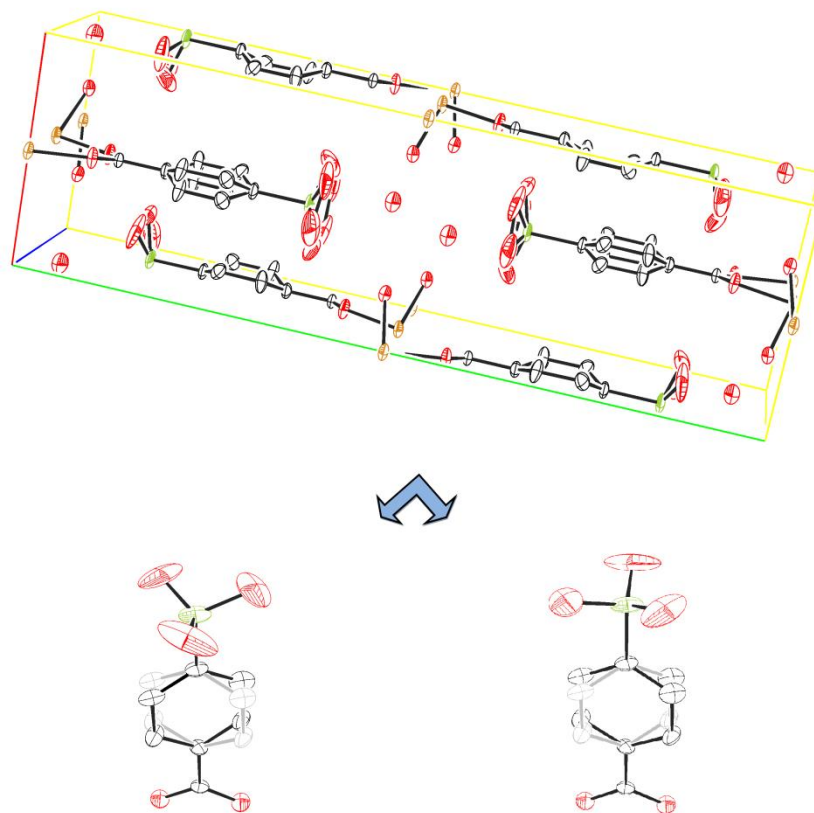
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Figura 47 - Estrutura cristalina do composto $Cu-psb$.

Nota: Código de simetria: *i* (-x + 1, -y, -z), *ii* (-x + 1, y, -z + 1/2), *iii* (x, y, z - 1/2), *iv* (x, y, z + 1/2). Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Figura 48– Representação da estrutura cristalina do composto *Cu-psb* na célula unitária.

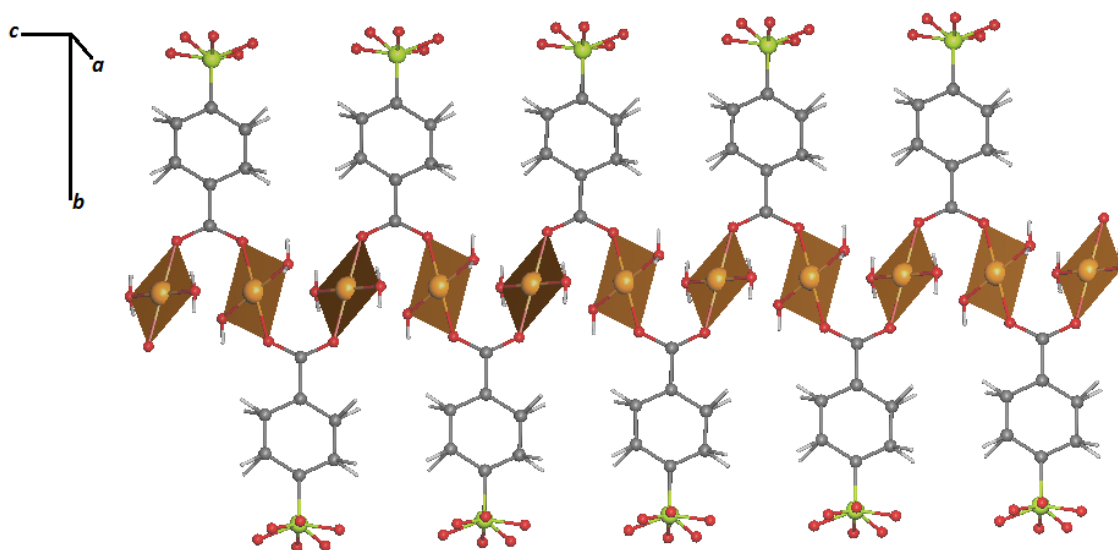


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

O mais interessante na estrutura cristalina é uma desordem posicional não esperada para o anel benzênico pertencente ao ligante. Os átomos de carbono do anel C3 e C2 apresentam-se desordenados com a mesma proporção do grupo SO_3 , com proporção 54:46. Apesar dos valores das proporções dos sítios desordenados para o grupo SO_3 e o anel benzênico apresentarem o mesmo valor, foi verificado que a desordem dos grupos não está correlacionada, podendo estar relacionada com o processo de crescimento do cristal, uma vez que o composto cristaliza-se com grupo espacial $C2/c$ o que ocasiona uma restrição de simetria devido ao grupo SO_3 desordenado encontrar-se em posição especial.

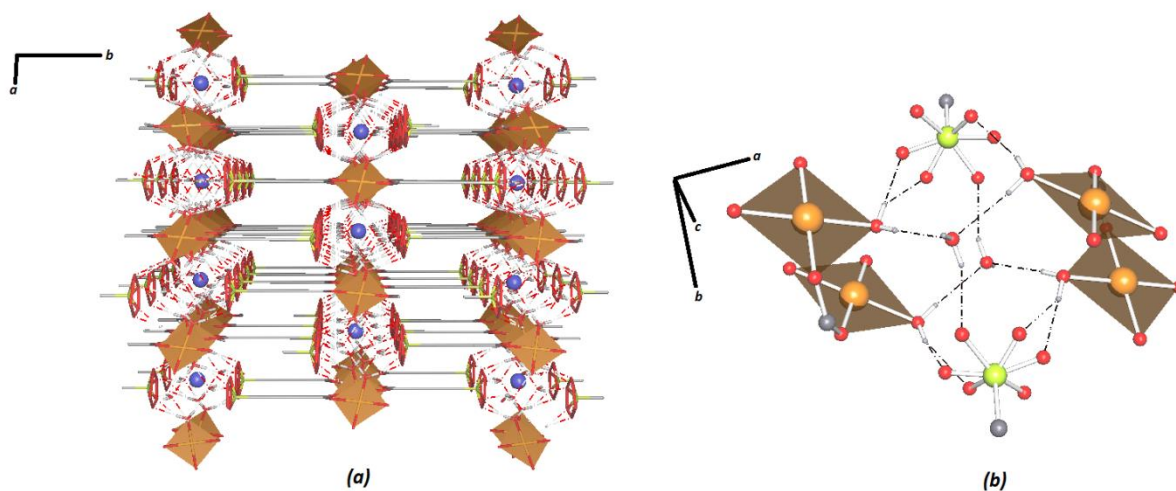
Uma estrutura unidimensional do composto é formada devido ao íon metálico Cu^{2+} se ligar de forma monodentada em ponte ao grupo carboxilato do ligante, ao longo do eixo cristalográfico c (Figura 49). Os grupos SO_3 encontram-se em um ambiente distinto do sal, confirmando assim, os resultados das técnicas espectroscópicas na região do infravermelho e espalhamento Raman.

Figura 49 - Extensão do composto *Cu-psb* ao longo do eixo cristalográfico c .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

O empacotamento cristalino do composto pode ser explorado utilizando o processo de simplificação feito pelo pacote de programa Topos4.0. Assim, é possível observar a interação com formação de pequenos aglomerados de átomos de oxigênio que são representados na forma de um centróide [Figura 50(a)]. A pequena diferença na orientação dos átomos de oxigênio do grupo SO_3 devido à desordem ocasiona a formação de ligações de hidrogênio moderadas com as moléculas de água com distâncias na faixa de 2,51(9) Å a 2,73(11) Å e fracas com distâncias de 3,07(16) Å, como pode ser observado na Tabela 11. Tais interações são responsáveis pela estabilização do composto ao longo dos eixos cristalográficos a e b como pode ser observado na Figura 50(b).

Figura 50– Empacotamento cristalino do composto *Cu-psb*.

Legenda: (a) visão no plano *bc*, com centróides das ligações de hidrogênio em azul.

(b) Aglomerado de átomos de oxigênio.

Nota: Código de cor: carbono: cinza, hidrogênio: cinza claro, oxigênio: vermelho, enxofre: verde e cobre: laranja escuro. Alguns átomos foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Tabela 11 – Valores de distâncias $O \cdots O$ no composto *Cu-psb*.

<i>Comprimentos das ligações $O \cdots O$ / Å</i>						
<i>Cu-psb</i>						
D	H	R	D-H	H \cdots R	D \cdots R	D-H \cdots R
O5	H1w	O6	0,72	1,99	2,71 (4)	175,00
O5	H2w	O2 ⁱ	0,82	1,82	2,62 (10)	168,00
O5	H2w	O3 ⁱ	0,82	1,98	2,73 (11)	152,00
O6	H3w	O1 ⁱⁱ	0,72 (5)	1,83 (5)	2,51 (9)	158 (6)
O6	H3w	O3 ⁱⁱⁱ	0,72 (5)	2,38 (5)	3,07 (16)	161 (8)

Nota: Código de simetria: *i* ($-x - 1, -y - 1, -z$), *ii* ($-x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$), *iii* ($x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$).

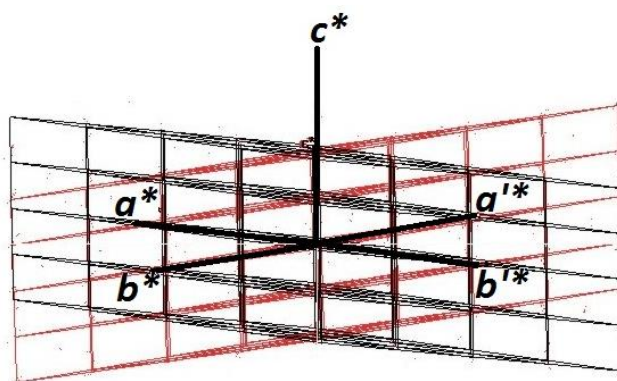
D = doador de elétrons, R = Receptor de elétrons.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

4.4.3 Composto *Ni-btc*

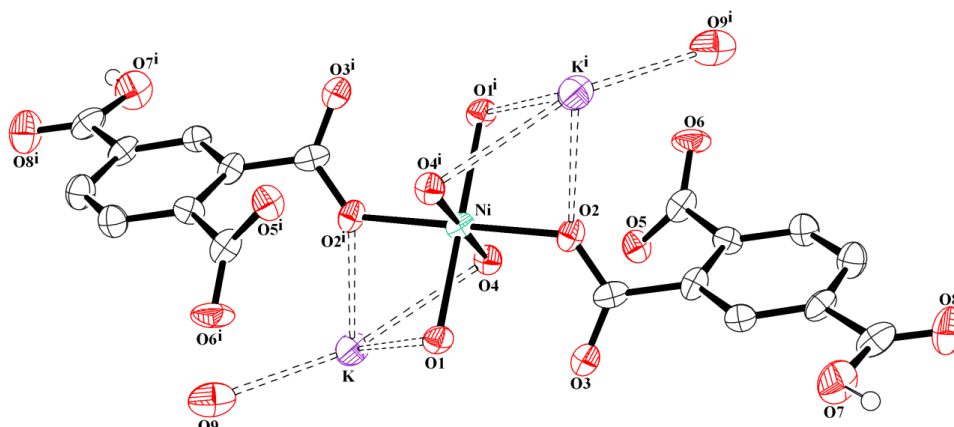
A análise por DRXM demonstra que o cristal da estrutura do composto *Ni-btc* encontra-se geminado com contribuição de dois domínios com frações de 0,49 e 0,51 apresentando uma matriz de transformação de 180° ao longo do eixo cristalográfico c (espaço recíproco c^*), como pode ser visualizada na Figura 51. A estrutura cristalina para o composto obtida do refinamento parcial por DRXM é apresentada na Figura 52. Os resultados do refinamento por DRXM, bem como os dados cristalográficos e de indexação das células unitárias no padrão de difração para os dois domínios no composto *Ni-btc*, são apresentados na Tabela 12.

Figura 51- Representação de duas redes dos domínios no espaço recíproco.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Figura 52- Representação da estrutura cristalina do composto *Ni-btc*.



Nota: Código de simetria: i ($-x + 1, -y, -z$). Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Tabela 12- Dados cristalográficos para DRXM do composto *Ni-btc*.

<i>Composto</i> <i>Domínios</i>	<i>Ni-btc</i>	
	<i>1</i>	<i>2</i>
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₂₀ O ₁₈ NiK ₂	
Massa molar / g mol ⁻¹	625,10	626,10
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
a / Å	6,8274	6,8306
b / Å	6,9641	6,9341
c / Å	13,8152	13,8462
α / °	93,099	93,205
β / °	95,306	95,752
γ / °	106,439	106,441
Z	2	
λ (MoKα) / Å	0,71073	
Número de reflexões medidas/únicas	5355 / 3266	
Número de reflexões observadas [F ² _{obs} > 2σ(F ² _{obs})]	2983	
Fração	0,49	0,51
Indexação / %	60.1	40.6
Número de parâmetros refinados	179	
R (F ₀)	0,0856	
wR (F ₀ ²)	0,2311	
S	1,045	
RMS / e ⁻ Å ³	0,171	

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Observa-se que a contribuição de indexação para intensidades no composto *Ni-btc*, bem como a dos domínios são similares e são formadas pela operação de um eixo de rotação C_2 que não é uma operação de simetria presente do grupo cristalográfico do composto, caracterizando assim, uma geminação meroédrica (CATTI,FERRARIS, 1976). Este tipo de geminação apresenta uma forte influência nas intensidades relativas no padrão de difração e então, os valores gerados para as intensidades de ambos os domínios na estrutura cristalina se tornam imprecisos ocasionando valores estatísticos restritos. Devido a esta limitação dos algoritmos implementados no pacote de programas SHELXL97, adotou-se o método de Rietveld para refinamento da estrutura cristalina.

Para o refinamento estrutural pelo método de Rietveld (MR) é essencial que o padrão de difração seja coletado de forma apropriada. Se as intensidades relativas e/ou valores de 2θ se apresentam de maneira incorreta tem-se que o refinamento estrutural é afetado diretamente. O método exige a utilização de um modelo estrutural como arquivo de entrada para o refinamento, contudo, o modelo estrutural proposto inicialmente por DRXM não encontra-se com valores estatísticos aceitáveis, gerando assim, uma incerteza em relação aos seus parâmetros estruturais. Deste modo, baseado nos dados espectroscópicos, análise térmica e elementar, em conjunto trabalhos anteriores desenvolvidos no nosso grupo de pesquisa foi verificado que o composto bis(monoidrogeno 1,2,4-benzenotricarboxilato de aguapotássio) tetraaquacobalto(II) (BÜNZLI, 2007), denominado neste trabalho como *bm4co*, apresenta parâmetros estruturais e propriedades espectroscópicas similares ao *Ni-btc*, indicando assim, que estes compostos sejam provavelmente isoestruturais. Posteriormente, foi realizada uma indexação do difratograma experimental obtido para o composto *Ni-btc* no pacote de programas EXPO2013 (ALTOMARE, 2013) a fim de se obter os parâmetros de rede e grupo espacial do composto *Ni-btc* (Tabela 13). Na Tabela 14 é possível verificar as posições atômicas e parâmetros térmicos para o composto *bm4co*. A partir do modelo estrutural definido, as intensidades das reflexões podem ser calculadas e o padrão de difração pode ser estimado. Nas Figuras 53 e 54 encontra-se a unidade assimétrica e o difratograma simulado para o modelo estrutural.

Tabela 13- Dados cristalográficos do modelo estrutural *bm4co* e os indexados pelo EXPO2013 para o composto *Ni-btc*.

<i>Composto</i>	<i>Bm4co</i>	<i>Ni-btc</i> (EXPO2013)
Fórmula molecular	$C_{18}H_{20}O_{18}CoK_2$	$C_{18}H_{20}O_{18}NiK_2$
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P-1
a / Å	6,813 (3)	6,823 (3)
b / Å	6,961 (4)	6,948 (4)
c / Å	13,826 (7)	13,807 (5)
$\alpha / ^\circ$	92,68 (4)	93,02 (9)
$\beta / ^\circ$	95,19 (4)	95,42 (5)
$\gamma / ^\circ$	106,60 (5)	106,50 (2)
V / Å ³	624,00 (6)	622,53 (54)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Tabela 14- Posições atômicas (x,y,z) e parâmetros térmicos (U_{iso}) dos átomos no modelo estrutural *bm4co*.

<i>Tipo de átomo</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{iso}</i>
Co	1,00000	0,0000	0,00000	0,01685
K	1,1307	0,36791	-0,17117	0,0328
C1	0,7105	0,1557	0,2904	0,0208
C2	0,9234	0,2034	0,2916	0,0194
C3	1,0485	0,2483	0,3802	0,0221
C4	0,9594	0,2423	0,4669	0,0234
C5	0,7460	0,1961	0,4657	0,0282
C6	0,6226	0,1537	0,3777	0,0281
C7	0,5736	0,1094	0,1946	0,0241
C8	1,0178	0,2041	0,1981	0,0194
C9	1,0880	0,2819	0,5634	0,0279
O1	0,4267	-0,0463	0,1875	0,0401
O2	0,6174	0,2337	0,13031	0,0264
O3	0,9644	0,0406	0,1454	0,0214
O4	1,1394	0,3656	0,17708	0,0303
O5	1,2877	0,3173	0,55484	0,0404
O6	1,0171	0,2804	0,63961	0,0444
O7	1,1753	-0,1958	0,03224	0,0265
O8	1,2661	0,2605	0,01213	0,0242
O9	1,4940	0,3665	-0,2696	0,0451
H3	1,1910	0,2821	0,3812	0,0270
H5B	1,3523	0,338	0,6092	0,0610
H6	0,4804	0,1236	0,3768	0,0340
H7A	1,2402	-0,2217	-0,0131	0,0400
H7B	1,2585	-0,1419	0,0824	0,0560
H8A	1,3693	0,2347	0,0416	0,0390
H8B	1,2435	0,3133	0,0645	0,0560
H9A	1,5418	0,2811	-0,2619	0,0470
H9B	1,6015	0,4713	-0,2478	0,0560

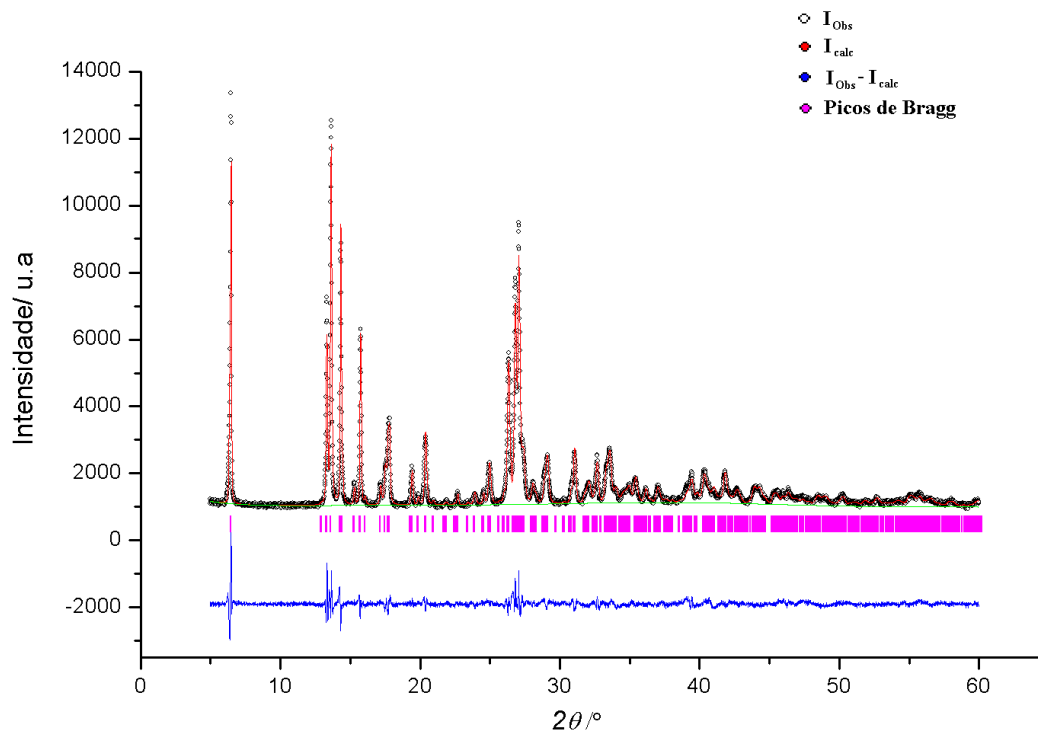
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Os resultados do refinamento por DRXP para o composto *Ni-btc*, bem como os dados cristalográficos são apresentados na Tabela 15. A diferença entre as intensidades calculadas e observadas no difratograma obtido do composto *Ni-btc* foi avaliada, e forneceu informações a respeito da qualidade do refinamento pelo MR, Figura 55. A partir do modelo estrutural, foi verificado que a região angular 2θ de 5° a 60° apresentou um ajuste de dados estatísticos coerentes tanto para os parâmetros instrumentais quanto os parâmetros da amostra.

Tabela 15- Dados cristalográficos e de refinamento para DRXP do composto *Ni-btc*.

<i>Composto</i>	<i>Ni-btc</i>
Fórmula molecular	$C_{18}H_{20}O_{18}NiK_2$
Massa molar / $g\ mol^{-1}$	661,24
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	6,836 (3)
b / Å	6,971 (3)
c / Å	13,838 (7)
$\alpha / ^\circ$	93,012 (3)
$\beta / ^\circ$	95,356 (3)
$\gamma / ^\circ$	106,421 (3)
V / Å ³	627,7 (9)
Z	2
λ (CuK α) / Å	1,54056
R_{wp}	0,0500
R_p	0,0368
χ^2	3,656
S	1,912

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

Figura 55- Difratoograma experimental para *Ni-btc*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A estratégia de coleta de dados bem como a de refinamento depende de características específicas de cada amostra a ser analisada. A descrição de todos os detalhes do refinamento pelo MR é difícil, contudo, uma estratégia aproximada pode ser relatada. Inicialmente, a curva calculada e a experimental encontrava-se deslocada. Assim, o parâmetro instrumental associado ao deslocamento da amostra e os parâmetros estruturais da célula unitária foram refinados simultaneamente, uma vez que apresentaram uma correlação acentuada. A linha base foi estimada utilizando uma função polinomial de Chebychev (CATTI,FERRARIS, 1976) com oito termos em que a curva obtida foi ajustada considerando parâmetros empíricos. A correção da linha base foi realizada ao longo de todo refinamento. O ajuste do perfil dos picos de difração é uma condição crítica para o refinamento pelo MR e é determinado pela escolha da função de perfil, sendo que a forma do pico é uma contribuição tanto de parâmetros da amostra quanto de parâmetros instrumentais que variam de acordo com o ângulo de difração. Assim, para o ajuste da forma dos picos foi utilizada uma função analítica do tipo Pseudo-Voigt em combinação com uma função exponencial que considera a assimetria dos picos a baixo ângulo com maior precisão. Com isso, termos relacionados à

restrição de simetria do grupo espacial, alargamento do pico, efeitos de absorção e rugosidade superficial foram considerados.

Quando os parâmetros estruturais relacionados às posições atômicas dos átomos na unidade assimétrica do modelo estrutural são acrescentados ao refinamento, observa-se que ocorre uma convergência dos dados estatísticos, porém o modelo estrutural perde o sentido físico, uma vez que ocorre uma ruptura das ligações covalentes dos átomos de carbono do anel aromático além da formação de parâmetros térmicos negativos para todos os átomos de carbono na rede. Assim, foi feita a elaboração de um modelo de corpo rígido para reduzir o número de parâmetros considerados e garantir a geometria do modelo estrutural limitando o deslocamento dos átomos na célula unitária. A utilização desse modelo fornece uma convergência satisfatória, uma vez que o anel benzênico é descrito por vetores de translação para os seis átomos de carbono que preservam a simetria pontual D_{6h} do anel. Observando o difratograma na Figura 55, é possível notar uma redução das intensidades calculadas a baixo ângulo, não sendo possível fazer uma estimativa confiável das intensidades nessa região angular, possivelmente devido a um pequeno efeito de orientação preferencial do pico (001) em 2θ igual a $6,44^\circ$ que ocasionou parâmetros térmicos negativos para os átomos de carbono. Amostras com alta absorção de raios X são mais suscetíveis ao efeito da rugosidade da superfície podendo gerar fatores de temperatura negativos no refinamento da estrutura cristalina. Devido à grande correlação de fatores na DRXP é razoável a utilização de restrições para os átomos similares. Assim, parâmetros térmicos para os átomos de carbono e de oxigênio foram considerados com contribuições similares, enquanto os parâmetros de posição e térmicos dos átomos de hidrogênio foram considerados fixos durante todo o refinamento, sendo que o ajuste desses parâmetros térmicos foi realizado por meio da correção de absorção do composto *Ni-btc*, por meio de uma função de Suortti (PATTERSON, 1934b) implementada no pacote de programa GSAS (LARSON, 1994). Após alguns ciclos de refinamento, as variáveis relacionadas com a forma do perfil foram reajustadas. Os parâmetros estruturais e de função de perfil no final do refinamento foram refinados simultaneamente e apresentaram um desvio menor que 10%. Valores estatísticos para as discrepâncias R_{wp} , R_p e χ^2 indicam um bom ajuste do modelo estrutural, contudo, ainda é necessária uma melhora desse modelo devido à redução de intensidade calculada a baixo ângulo. Comparando os dados dos parâmetros térmicos e de posição dos átomos obtidos após o refinamento pelo MR para o composto *Ni-btc* (Tabela 16) com o modelo estrutural *bm4co* (Tabela 14), é possível notar que ambos possuem a mesma unidade assimétrica da célula

unitária com pequenas variações estruturais e composição estequiométrica similar, sendo que o modelo estrutural ainda é consistente com as caracterizações químicas realizadas.

Tabela 16- Posições atômicas e parâmetros térmicos dos átomos para *Ni-btc*.

<i>Tipo de átomo</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>Z</i>	<i>U_{iso}</i>
Ni	1,000000	0,0000	0,0000	0,0533
K	1,1333	0,3612	-0,1722	0,0439
C1	0,7106 R	0,1557 R	0,2904 R	0,0137
C2	0,9235 R	0,2034 R	0,2916 R	0,0137
C3	1,0485 R	0,2483 R	0,3802 R	0,0137
C4	0,9593 R	0,2423 R	0,4669 R	0,0137
C5	0,7459 R	0,1961 R	0,4657 R	0,0137
C6	0,6226 R	0,1537 R	0,3777 R	0,0137
C7	0,5673	0,1126	0,2097	0,0137
C8	1,0141	0,1824	0,2055	0,0137
C9	1,0669	0,2699	0,5573	0,0137
O1	0,4391	-0,03631	0,1869	0,0375
O2	0,6215	0,21066	0,1294	0,0375
O3	0,9693	0,03823	0,1477	0,0375
O4	1,1365	0,34188	0,1811	0,0375
O5	1,2869	0,31458	0,5532	0,0375
O6	1,0288	0,28282	0,6437	0,0375
O7	1,2108	-0,1523	0,0269	0,0375
O8	1,2407	0,2645	0,0137	0,0375
O9	1,5233	0,3657	-0,2728	0,0375

Nota: Os parâmetros dos átomos de hidrogênio são idênticos ao do composto *bm4co*. R = corpo rígido.

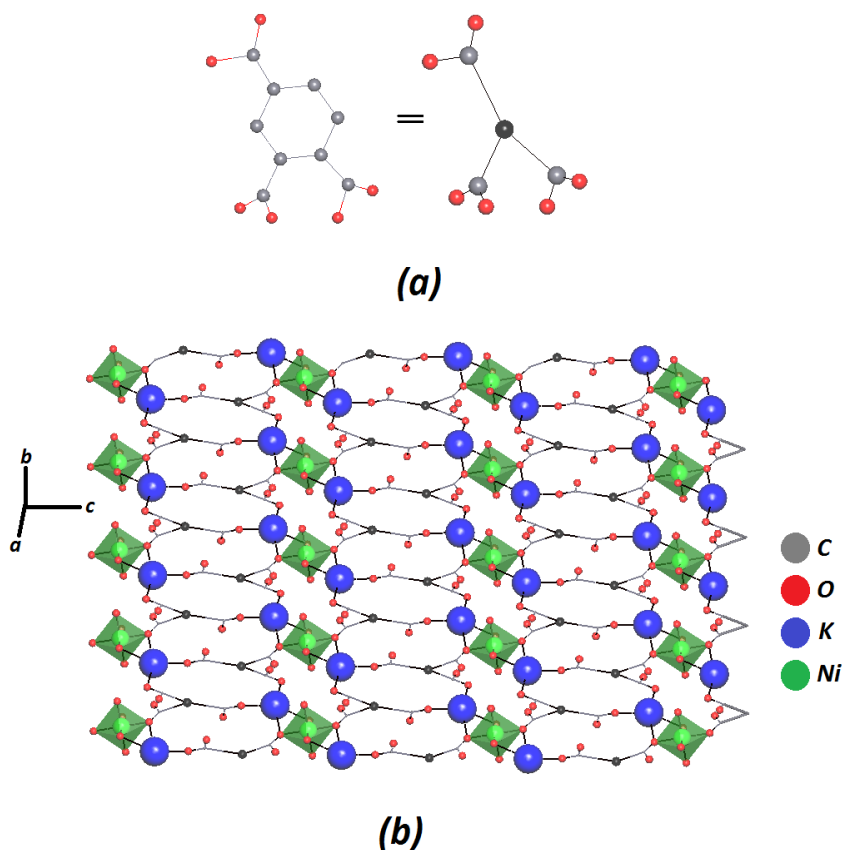
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

A análise por DRXP demonstra que na estrutura do *Ni-btc* encontram-se um sítio metálico formado pelo átomo de níquel e dois ligantes *4-btc*, e dois íons de K^+ presente na rede cristalina. Esses resultados estão de acordo com o modelo estrutural proposto inicialmente, indicando que a estrutura do composto *Ni-btc* não se encontra geminada na sua

forma policristalina. Observa-se ainda, que o íon níquel coordena-se ao ligante *4-btc* de forma monodentada em ponte ao longo do eixo cristalográfico *c*, Figura 56.

A presença dos íons K^+ na estrutura leva a uma extensão do complexo ao longo do eixo cristalográfico *b*, uma vez que este íon interage em ponte por meio dos átomos de oxigênio que compartilham com os ligantes *4-btc*, levando assim a formação de um arranjo bidimensional. A análise topológica das interações foi realizada no pacote de programas Topos 4.0, levando a uma rede básica formada por uma conexão de vértices constituídos pelos íons de potássio e o anel benzênico do ligante *4-btc* e arestas compostas pelos íons níquel e grupos carboxílicos presentes na rede. O sistema consiste em uma rede uninodal (5)-conectada com símbolo de ponto ($3^3.4^3.5^4$), sendo descrita pelo *RCSR* como uma rede plana do tipo *tts*.

Figura 56– Representação da rede 2D para o composto *Ni-btc*.



Legenda: (a) Processo de simplificação do ligante *4-btc*.

(b) Extensão da rede polimérica do composto *Ni-btc*.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2014.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentada a síntese e a caracterização de quatro novos polímeros de coordenação (composto *Zn-psb*, *Mn-psb*, *Cu-psb* e *Ni-btc* derivados do sal ácido 4-sulfobenzoato de monopotássio e do ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico com os metais de transição zinco, manganês, cobre e níquel, além de dois outros compostos poliméricos (*Co-btc* e *Cu-pza*) já descritos na literatura. Para a obtenção dos compostos *Zn-psb* foi proposta uma metodologia de síntese adaptada do método de *crescimento de cristais em gel* sendo empregado cloridrato de etambutol como meio de dispersão para que ocorresse a difusão lenta dos reagentes empregados, aumentando assim a cristalinidade do material. Apesar dos resultados satisfatórios o emprego de cloridrato de etambutol levou à presença de outras espécies associadas através de interações, o que acarretou em uma contaminação significativa de ambos os sistemas, como indicado pelos resultados de CHN. A repetitividade da síntese foi afetada devido ao tempo relativamente alto de cristalização dos materiais. Já o composto *Cu-psb* foi obtido por meio de uma síntese com aquecimento em refluxo que apresentou uma reprodutibilidade de síntese satisfatória, no entanto, induziu-se a formação de um polímero 1D com desordem posicional envolvendo tanto o grupo sulfonato quanto o anel benzênico.

As sínteses do composto *Ni-btc* foram realizadas por meio da *cristalização em gel* utilizando como agente de cristalização o etilenoglicol, os resultados ofereceram uma boa repetitividade, porém os monocristais apresentaram imperfeições na formação, sendo que a condição de geminação foi contornada por meio da caracterização por DRXP. Contudo, a utilização de etilenoglicol na reação apresentou uma vantagem em relação à utilização de cloridrato de etambutol, uma vez que evita a contaminação do meio reacional. Não foi possível obter compostos com o ligante pirazinamida uma vez que, ao sofrer um ligeiro aquecimento, o mesmo na presença do solvente dmf, sofre decomposição levando a formação de produtos indesejados, como evidenciados por meio das análises espectroscópicas e os pré-experimentos de DRXM.

Os dados espectroscópicos evidenciam a coordenação dos íons metálicos zinco e manganês ao grupo sulfonato para os compostos *Zn-psb* e *Mn-psb*. A combinação dos dados espectroscópicos da análise de coordenada normal para compostos simples que apresentam grupos SO_3 com os dados obtidos por meio de cálculos para compostos similares ao ligante *psb*, permitiu um critério de atribuição mais rigoroso para os modos de coordenação, possibilitando inferir sobre as diferenças estruturais dos compostos *Zn-psb*, *Mn-psb* e *Cu-psb* por meio da análise espectroscópica. Os resultados de análise elementar combinados com os dados espectroscópicos foram extremamente fundamentais para a caracterização do composto

Ni-btc, além de auxiliarem diretamente na escolha do modelo estrutural adequado para o refinamento da estrutura pelo método de Rietveld.

Por fim, foi empregada a definição de rede utilizando o pacote de programa TOPOS4.0. O processo de representação das estruturas cristalinas para os compostos *Zn-psb*, *Mn-psb*, *Cu-psb* e *Ni-btc* foi acompanhado inicialmente por uma perda de informação química. Entretanto, esta informação pode ser restaurada pelo sistema adequado de simplificação dos átomos e grupos de átomos em pontos consistentes com cada uma das estruturas originais. A construção de cada modelo não foi trivial, sempre existindo uma dificuldade para construir estes modelos matemáticos, em que cada modelo apresentou suas particularidades e limitações baseadas no grau de complexidade de cada estrutura e nível de descrição estrutural. Contudo, os modelos propostos podem ser considerados ideais uma vez que consegue reproduzir as características predeterminadas de cada cristal.

Com este trabalho foi possível, principalmente, propor uma nova metodologia para obtenção de polímeros de coordenação, além de, a partir dos resultados das propriedades estruturais e topológicas, propor modificações nas sínteses a fim de torná-las mais eficientes, além da avaliação e comparação das propriedades topológicas dessas estruturas obtidas com estruturas já existentes na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- N. Aldea, A. Gluhoi, P. Mărginean, C. Cosma, X. Yaning, H. Tiandou, L. Tao, Z. WueB. Dong. "Investigation of supported nickel catalysts by X-ray absorption spectrometry and X-ray diffraction using synchrotron radiation." **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy** 57 (9): 1453-1460, 2002.
- A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. CorrieroeA. Falcicchio. "EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data." **Journal of Applied Crystallography** 46 (4): 1231-1235, 2013.
- I. A. Baburin, V. A. Blatov, Carlucci L., Ciani G.eP. D. M. "Interpenetrated Three-Dimensional Networks of Hydrogen-Bonded Organic Species: A Systematic Analysis of the Cambridge Structural Database." **CrystEngComm** 8 (2): 519-539, 2008.
- S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O'Keeffe, M. P. SuheJ. Reedijk. "Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines." **CrystEngComm** 14 (9): 3001-3004, 2012.
- S. R. Batten, Champness, N. R. , Chen X-M , Garcia-Martinez J. , Kitagawa, S. ,Öhrström L. , O'Keeffe, M. ,Suh, M. P. , Reedijk J. "Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)." **Pure and Applied Chemistry** 85 (8): 1715–1724, 2013.
- S. R. Batten, Suzanne M. Neville, David R. Turner. **Coordination Polymers Design, Analysis and Application** The Royal Society of Chemistry, 2009.
- V. Blatov. Crystal Structures of Inorganic Oxoacid Salts Perceived as Cation Arrays: A Periodic-Graph Approach. A. Vegas. **Inorganic 3D Structures** Springer Berlin Heidelberg, 2011a 31-66.
- V. A. Blatov, O. Delgado-Friedrichs, M. O'KeeffeeD. M. Proserpio. "Three-periodic nets and tilings: natural tilings for nets." **Acta Crystallographica Section A** 63 (5): 418-425, 2007.
- V. A. Blatov, M. O'KeeffeeD. M. Proserpio. "Vertex-, face-, point-, Schläfli-, and Delaney-symbols in nets, polyhedra and tilings: recommended terminology." **CrystEngComm** 12: 44-48, 2010.
- V. A. Blatov, Proserpio, D. M. Periodic-Graph Approches in Crystal Structures Prediction. O. A. R. **Modern Methods of Crystal Structure Prediction** 2011b.
- V. A. Blatov, A. P. ShevchenkoD. M. Proserpio. "Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro." **Crystal Growth & Design** 14 (7): 3576-3586, 2014.
- J. A. BondyeU. S. R. Murty. **Graph Theory with Applications** Elsevier, 1976.
- J.-C. G. Bünzli, S. Comby, A.-S. ChauvineC. D. B. Vandevyver. "New Opportunities for Lanthanide Luminescence." **Journal of Rare Earths** 25 (3): 257-274, 2007.

- A. Carton, A. Mesbah, T. Mazet, F. PorchereM. François. "Ab initio crystal structure of nickel(II) hydroxy-terephthalate by synchrotron powder diffraction and magnetic study." **Solid State Sciences** 9 (6): 465-471, 2007.
- M. CattieG. Ferraris. "Twinning by merohedry and X-ray crystal structure determination." **Acta Crystallographica Section A** 32 (1): 163-165, 1976.
- L. H. Chagas, S. B. P. De Farias, A. A. Leitão, R. Diniz, S. S. X. Chiaro, N. L. Speziali, H. A. De AbreueW. N. Mussel. "Structural comparison between samples of hydrotalcite-like materials obtained from different synthesis route." **Quimica Nova** 35 (6)2012.
- G. Chartrand. **Introductory Graph Theory** Dover Publications, 1985.
- A. K. Cheetham, C. N. R. RaoR. K. Feller. "Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic-organic framework materials." **Chemical Communications** (46): 4780-4795, 2006.
- T. B. Chenskaya, M. Berghahn, P. C. Kunz, W. FrankeW. Kläui. "Ambident nitrogen and oxygen ligands of the type tris(pyrazolyl)methanesulfonate: An "IR criterion" for the assignment of the coordination mode." **Journal of Molecular Structure** 829 (1–3): 135-148, 2007.
- H.-Y. Cho, D.-A. Yang, J. Kim, S.-Y. JeongeW.-S. Ahn. "CO₂ adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating." **Catalysis Today** 185 (1): 35-40, 2012.
- S. J. Chung, T. HahneW. E. Klee. "Nomenclature and generation of three-periodic nets: the vector method." **Acta Crystallographica Section A** 40 (1): 42-50, 1984.
- T. D. Connelly N.G., R.M. Hartshorn and A.T. Hutton. **Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005**. The Royal Society of Chemistry, 2005.
- A. F. Costa, P. M. Pimentel, F. M. Aquino, D. M. A. Melo, M. A. F. MeloI. M. G. Santos. "Gelatin synthesis of CuFe₂O₄ and CuFeCrO₄ ceramic pigments." **Materials Letters** 112: 58-61, 2013.
- R. Cudney, S. PateleA. McPherson. "Crystallization of macromolecules in silica gels." **Acta Crystallographica Section D** 50 (4): 479-483, 1994.
- O. Delgado-Friedrichs, M. D. Foster, M. O'Keeffe, D. M. Proserpio, M. M. J. TreacyO. M. Yaghi. "What do we know about three-periodic nets?" **Journal of Solid State Chemistry** 178 (8): 2533-2554, 2005.
- O. Delgado-FriedrichseM. O'Keeffe. "Crystal nets as graphs: Terminology and definitions." **Journal of Solid State Chemistry** 178 (8): 2480-2485, 2005.
- H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J. F. StoddarteO. M. Yaghi. "Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks." **Science** 336 (6084): 1018-1023, 2012.

- A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia. "Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal-organic frameworks." **Chemical Society Reviews** 41 (15): 5262-5284, 2012.
- M. C. Etter. "Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds." **Accounts of Chemical Research** 23 (4): 120-126, 1990.
- O. Fabelo, L. Canadillas-Delgado, J. Pasan, C. Ruiz-Perez, M. Julve. "Influence of the presence of divalent first-row transition metal ions on the structure of sodium(i) salts of 1,2,3,4-benzenetetracarboxylic acid (H₄bta)." **CrystEngComm** 8 (4): 338-345, 2006.
- L. Farrugia. "ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI)." **Journal of Applied Crystallography** 30 (5 Part 1): 565, 1997.
- D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel. "Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis." **Angewandte Chemie International Edition** 48 (41): 7502-7513, 2009.
- P. L. Feng, J. V. Branson, K. Hattar, G. Vizkelethy, M. D. Allendorfer, F. Patrick Doty. "Designing metal-organic frameworks for radiation detection." **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment** 652 (1): 295-298, 2011.
- K. Fujimori. "The infrared spectra of Alkane-1-sulfonates." **Bulletin of the Chemical Society of Japan** 32 (8): 850-852, 1959a.
- K. Fujimori. "The normal vibrations of methanesulfonate ion." **Bulletin of the Chemical Society of Japan** 32 (6): 621-623, 1959b.
- Gavrog.org. Disponível em < <http://gavrog.org/> > Acesso em: 22-01-2013.
- C. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti. **Fundamentals of Crystallography** United States, Oxford University Press, 2002.
- J. Hafizovic, M. Bjørgen, U. Olsbye, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, C. Prestipino, C. Lamberti, K. P. Lillerud. "The Inconsistency in Adsorption Properties and Powder XRD Data of MOF-5 Is Rationalized by Framework Interpenetration and the Presence of Organic and Inorganic Species in the Nanocavities." **Journal of the American Chemical Society** 129 (12): 3612-3620, 2007.
- J. T. Halle, P. K. Hansma. "Adsorption and orientation of sulfonic acids on aluminum oxide: A tunneling spectroscopy study." **Surface Science** 71 (1): 1-14, 1978.
- J. T. Hughes, A. Navrotsky. "MOF-5: Enthalpy of Formation and Energy Landscape of Porous Materials." **Journal of the American Chemical Society** 133 (24): 9184-9187, 2011.
- H. S. Hu, S. W. Lee. "Unexpected Formation of the Cobalt-Formate Coordination Polymer [Co₃(HCO₂)₆]-dmf from Co(NO₃)₂ and 2,2'-Bipyridine-5,5'-dicarboxylic Acid in dmf-EtOH-H₂O." **Bull. Korean Chem. Soc.** 29 (12): 2383, 2008.

- R. C. Huxford, J. Della Rocca, W. Lin. "Metal-organic frameworks as potential drug carriers." **Current Opinion in Chemical Biology** 14 (2): 262-268, 2010.
- IUPAC. "Coordination polymers and metal organic frameworks: terminology and nomenclature guidelines." Disponível em <
http://www.iupac.org/nc/home/projects/project-db/project-details.html?tx_wfqbe_pi1%5bproject_nr%5d=2009-012-2-200> Acesso em: 23-11-2012.
- N. O. Johnson, J. T. Turk, W. E. Bullock, H. G. Mayfield Jr. "Methanesulfonato complexes of cobalt, nickel, and copper." **Inorganica Chimica Acta** 25: 235-239, 1977.
- C. L. Klein, R. J. Majestic, L. M. Trefonase, C. J. O'Connor. "Magnetic properties and molecular structure of copper(II) complexes of pyrazinecarboxylic acid." **Inorganic Chemistry** 21 (5): 1891-1897, 1982.
- T. Kurc, J. Janczak, J. Hoffmann, V. Videnova-Adrabinska. "New Heterometallic Hybrid Polymers Constructed with Aromatic Sulfonate-Carboxylate Ligands: Synthesis, Layered Structures, and Properties." **Crystal Growth & Design** 12 (5): 2613-2624, 2012.
- M. F. C. a. P. Ladd, R. A. **Structure Determination by X-ray Crystallography** Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- J. L. Langford, D. Louër. "Powder diffraction." **Reports on Progress in Physics** 59 (2): 131, 1996.
- A. C. Larson, Von Dreele, B. "General Structure Analysis system, Los Alamos National Laboratory, USA, (GSAS)." 1994.
- A. Le Bail, I. Madsen, L. M. D. Cranswick, J. K. Cockcroft, P. Norby, A. D. Zuev, A. Fitch, J. Rodriguez-Carvajal, C. Giacovazzo, R. B. Von Dreele, P. Scardi, N. C. Popa, R. Allmann, L. A. Solovyov, B. Hinrichsen, U. Schwarz, A. Altomare, A. Moliterni, R. Caliandro, R. Rizzi, N. V. Y. Scarlett, M. Jansen, R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge. **Powder Diffraction : Theory and Practice** The Royal Society of Chemistry, 2008 582.
- J. Lee, J. Lie, J. Jagiello. "Gas sorption properties of microporous metal organic frameworks." **Journal of Solid State Chemistry** 178 (8): 2527-2532, 2005.
- H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi. "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework." **Nature** 402 (6759): 276-279, 1999.
- J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou. "Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks." **Chemical Society Reviews** 38 (5): 1477-1504, 2009.
- L. Li, B. Chen, Y. Song, G. Li, H. Hou, Y. Fan, L. Mi. "Synthesis, crystal structure and third-order nonlinear optical properties of a novel coordination polymer [Cd(en)(NO₃)₂(4,4'-bpy)]_n containing three kinds of ligands (en=ethylenediamine)." **Inorganica Chimica Acta** 344: 95-101, 2003.

- P.-Z. Li, X.-M. LueX.-Z. Yang. "Self-assembly of two 3D coordination polymers based on NiII/CoII-terephthalic 1D blocks." **Inorganica Chimica Acta** 361 (1): 293-298, 2008a.
- X. Li, Y.-Q. LieX.-S. Wu. "1-D and 2-D lanthanide coordination polymers constructed from 4-sulfobenzoate and 1,10-phenanthroline." **Inorganic Chemistry Communications** 11 (7): 774-778, 2008b.
- L. Luo, K. Chen, Q. Liu, Y. Lu, T.-a. Okamura, G.-C. Lv, Y. ZhaoW.-Y. Sun. "Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes with 1,3,5-Benzenetricarboxylate and Imidazole-Containing Ligands: Structural Variation via Reaction Temperature and Solvent." **Crystal Growth & Design** 2013.
- L.-F. Ma, C.-P. Li, L.-Y. WangM. Du. "CoII and ZnII Coordination Frameworks with Benzene-1,2,3-tricarboxylate Tecton and Flexible Dipyridyl Co-Ligand: A New Type of Entangled Architecture and a Unique 4-Connected Topological Network." **Crystal Growth & Design** 11 (8): 3309-3312, 2011.
- Z. Ming-Gen, S. Jing-Min, Y. Wen-Tao, W. Chang-JueZ. Xia. "Synthesis and crystal structure of a 3-d polymeric cobalt(II) and sodium complex with pyrazine-2-carboxylate as a bridging ligand." **Journal of Coordination Chemistry** 56 (15): 1351-1356, 2003.
- A. Moreno, E. SaridakiseN. E. Chayen. "Combination of oils and gels for enhancing the growth of protein crystals." **Journal of Applied Crystallography** 35 (1): 140-142, 2002.
- B. Moulin, F. Salles, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, G. Clet, J.-C. Lavalley, M. Daturi, G. MaurineA. Vimont. "Effect of the ligand functionalization on the acid–base properties of flexible MOFs." **Microporous and Mesoporous Materials** 195: 197-204, 2014.
- P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. SchneidereM. R. Sawaya. **Crystal Structure Refinement, A crystallographer's Guide to SHELXL** Oxford University Press, 2006.
- L. J. Murray, M. DincaeJ. R. Long. "Hydrogen storage in metal-organic frameworks." **Chemical Society Reviews** 38 (5): 1294-1314, 2009.
- M. O'Keeffe, M. A. Peskov, S. J. RamsdeneO. M. Yaghi. "The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets." **Accounts of Chemical Research** 41 (12): 1782-1789, 2008.
- M. O'KeeffeO. M. Yaghi. "Deconstructing the Crystal Structures of Metal–Organic Frameworks and Related Materials into Their Underlying Nets." **Chemical Reviews** 112 (2): 675-702, 2011.
- A. L. Patterson. "A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals." **Physical Review** 46 (5): 372-376, 1934a.
- L. Patterson. **Physical Review** 46: 372, 1934b.

- L. Pejov, M. RistovaeB. Šoptrajanov. "Quantum chemical study of p-toluenesulfonic acid, p-toluenesulfonate anion and the water–p-toluenesulfonic acid complex. Comparison with experimental spectroscopic data." **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 79 (1): 27-34, 2011.
- L. Pejov, M. Ristova, Z. ZdravkovskieB. Šoptrajanov. "Ab initio quantum chemical and experimental study of structure, harmonic vibrational frequencies and internal Ph–SO₃ torsion of benzenesulfonate anion." **Journal of Molecular Structure** 524 (1–3): 179-188, 2000.
- S. Qin, S. Lu, Y. Ke, J. Li, X. WueW. Du. "A 3D silver coordination polymer with novel topology structure." **Solid State Sciences** 6 (7): 753-755, 2004.
- E. Rezende Souza, I. G. N. Silva, E. E. S. Teotonio, M. C. F. C. FelintoeH. F. Brito. "Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds." **Journal of Luminescence** 130 (2): 283-291, 2010.
- H. M. RIETVELD. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures." **Journal of Applied Crystallography** 2 (3): 65, 1969.
- F. D. RochoneG. Massarweh. "Study of the aqueous reactions of metallic ions with benzenetetracarboxylate ions: Part 2. Crystal structures of compounds of the type M(H₂O)₅(μ-C₆H₂(COO)₄)M(H₂O)₅ (M=Mn and Co) and a novel mixed-metallic Mn–Co dimeric compound." **Inorganica Chimica Acta** 314 (1–2): 163-171, 2001.
- D. E. Sands. **Introduction to Crystallography** Dover Publications, INC, 1975.
- M. Schröder. **Functional metal-organic frameworks: gas storage, separation and catalysis** Heidelberg, Springer, 2010. Topics in current chemistry.
- G. M. Sheldrick. **SHELXL-97 - A Program for Crystal Structure Refinement.** Germany, University of Goettingen, 1997.
- T. Steiner. "The Hydrogen Bond in the Solid State." **Angewandte Chemie International Edition** 41 (1): 48-76, 2002.
- H. Sugimoto, K. Daimatsu, E. Nakanishi, Y. Ogasawara, T. YasumuraeK. Inomata. "Preparation and properties of poly(methylmethacrylate)–silica hybrid materials incorporating reactive silica nanoparticles." **Polymer** 47 (11): 3754-3759, 2006.
- X. Tan, Y.-Z. Du, Y.-X. CheeJ.-M. Zheng. "Syntheses, structures and magnetic properties of one family of 3d–4f chiral metal-organic frameworks (MOFs) based on D(+)-camphoric acid." **Inorganic Chemistry Communications** 36, 63-67, 2013.
- V. G. Teixeira, F. M. B. CoutinhoeA. S. Gomes. "PRINCIPAIS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE DE RESINAS À BASE DE DIVINILBENZENO." **Química Nova** 24: 808-818, 2001.
- P. Thuéry. "Lanthanide Ion Complexes with 2-, 3-, or 4-Sulfobenzoate and Cucurbit[6]uril." **Crystal Growth & Design** 12 (3): 1632-1640, 2012.

- B. Toby. "EXPGUI, a graphical user interface for GSAS." **Journal of Applied Crystallography** 34 (2): 210-213, 2001.
- Topos4.0. Disponível em < <http://www.topos.ssu.samara.ru/> > Acesso em: 16-12-2012.
- D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi. "Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0." **Tetrahedron** 64 (36): 8553-8557, 2008.
- Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang, X. Y. Chen, J.-M. Liu, Z. G. Liu. "Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering." **Applied Physics Letters** 84 (10): 1731-1733, 2004.
- X. Xinxin, L. Xiaoxia, S. Xiaoguang, W. Enbo. "Synthesis, structure, and thermal properties of 3-D coordination polymers constructed from asymmetrical carboxylates." **Journal of Coordination Chemistry** 63 (17): 3060-3070, 2010.
- O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim. "Reticular synthesis and the design of new materials." **Nature** 423 (6941): 705-714, 2003.
- R.-X. Yuan, R.-G. Xiong, Y.-L. Xie, X.-Z. You, S.-M. Peng, G.-H. Lee. "A novel 1D CdII coordination polymer with 4-sulfobenzoate and 2,2'-bipyridine containing an approximate rectangular molecular box unit with blue fluorescent emission." **Inorganic Chemistry Communications** 4 (8): 384-387, 2001.
- J. Zhang, L.-G. Zhu. "Syntheses, structures, and supra-molecular assemblies of zinc 4-sulfobenzoate complexes with chelating and/or bridging ligands." **Journal of Molecular Structure** 931 (1-3): 87-93, 2009.
- L.-P. Zhang, L.-G. Zhu. "Monodentate function of the 4,4[prime or minute]-bipyridine that systematically occurs in the 4-sulfobenzoate manganese(ii) complexes: syntheses, crystal structures, and properties." **CrystEngComm** 8 (11): 815-826, 2006.
- W. Zhang, S. Bruda, C. P. Landee, J. L. Parente, M. M. Turnbull. "Structures and magnetic properties of transition metal complexes of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid." **Inorganica Chimica Acta** 342: 193-201, 2003.
- Y.-F. Zheng, H.-Z. Liu, Z.-J. Liu, X.-N. Li. "In situ X-ray diffraction study of reduction processes of Fe₃O₄- and Fe_{1-x}O-based ammonia-synthesis catalysts." **Journal of Solid State Chemistry** 182 (9): 2385-2391, 2009.