



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**YURI DEZOTTI**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DE  
COORDENAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO E LIGANTES  
DERIVADOS DO PIRIDINIL(VINIL)BENZÓICO E ESTUDO DE  
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, SORÇÃO DE GÁS E LUMINESCÊNCIA.**

**CAMPINAS  
2022**

**YURI DEZOTTI**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DE  
COORDENAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO E LIGANTES  
DERIVADOS DO PIRIDINIL(VINIL)BENZÓICO E ESTUDO DE  
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, SORÇÃO DE GÁS E LUMINESCÊNCIA.**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

**Orientador: Prof. Dr. Wdeson Pereira Barros**

**O arquivo digital corresponde à versão final da Tese defendida pelo aluno Yuri Dezotti e orientada pelo Prof. Dr. Wdeson Pereira Barros.**

**CAMPINAS  
2022**

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Química  
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

D535p Dezotti, Yuri, 1988-  
Preparação e caracterização de polímeros de coordenação de íons metálicos de transição e ligantes derivados do piridinil(vinil)benzóico e estudo de propriedades magnéticas, sorção de gás e luminescência / Yuri Dezotti. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Wdeson Pereira Barros.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Monocristais. 2. Redes metalorgânicas. 3. Polímero de coordenação. 4. Luminescência. 5. Química supramolecular. 6. Adsorção de gases. I. Barros, Wdeson Pereira, 1978-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

### Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Preparation and characterization of coordination polymers of transition metal ions and ligands derived from pyridinyl(vinyl)benzoic and study of magnetic properties, gas sorption and luminescence

**Palavras-chave em inglês:**

Single crystals  
Metal-organic frameworks  
Coordination polymers  
Luminescence  
Supramolecular chemistry  
Gas adsorption

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:**

Wdeson Pereira Barros [Orientador]  
Pedro Paulo Corbi  
Juliano Alves Bonacin  
Tatiana Renata Gomes Simões  
Gustavo Morari do Nascimento

**Data de defesa:** 12-08-2022

**Programa de Pós-Graduação:** Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)  
- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-9957-380X>  
- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5508291676983823>

## **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Wdeson Pereira Barros (Orientador)

Prof. Dr. Pedro Paulo Corbi (Universidade Estadual de Campinas)

Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin (Universidade Estadual de Campinas)

Profa. Dra. Tatiana Renata Gomes Simões (Universidade Federal do Paraná)

Prof. Dr. Gustavo Morari do Nascimento (Universidade Federal do ABC)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno **YURI DEZOTTI**, aprovada pela Comissão Julgadora em 12 de agosto de 2022.

## **Agradecimentos**

Finalmente está sendo encerrado mais um capítulo da história da minha vida. Foi uma fase muito boa, proveitosa, um pouco difícil, mas todos os esforços valeram por ter conseguido chegar e realizar mais um sonho, finalmente ser, Mestre em Química.

Agradeço a Deus por ter me dado à oportunidade de ter concluído o curso do Mestrado em Química, por me dar forças nos momentos difíceis e sempre alegria e sucesso. Agradeço a meus pais, Senhor Cilso Dezotti e Senhora Maria Lucia Dezotti pelo apoio, dedicação e por acreditarem no meu potencial, pelo carinho. A minha família e meus antepassados, pela força, pelo apoio e também por acreditarem em mim, especialmente minhas avós, Dona Geralda Porfíria dos Santos e Dona Sebastiana Ramos.

A minha esposa, companheira e grande amor da minha vida, Fabiana Gimenez Minineli, por todo carinho, companheirismo, apoio e força.

Aos meus grandes amigos, Victor Antunes, Thiago Kastein, Thais Cunha, Daniel Marques Nakajima, Felipe Inoue Dick, Pedro Henrique Gomes Ruggiero, Raphael Marcilli, Fernanda Pagliardi Bertolino, Larissa Richter, Raphael Capruni, Rafael Vieira Perrela, Helio Tachinardi pela grande amizade bons momentos, força nos momentos difíceis, risadas, alegrias, amizades que levarei para toda vida.

Agradeço meu orientador, Prof. Dr. Wdeson P. Barros que me aceitou como seu primeiro aluno, acreditou no meu potencial, me ensinou muito, me mostrou como ser um pesquisador com toda sua sabedoria e tranquilidade. Agradeço também ao Dr. Rafael Vieira Perrela, Prof. Dr. Paulo Cesar de Souza Filho, Dra. Ingrid Fernandes, Prof. Dr. Humberto Osório Stumpf, Prof. Dr. Rafael Anez, Dra. Adriele, Dr. Manoel Barrionuevo, Prof. Dr. Miguel San Miguel, Prof. Dr. Marcelo Knobel e Prof. Dr. Marcos Ribeiro pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Aparecido Sígoli por todo apoio e ajuda antes e durante a fase do mestrado, por ter me apresentado Prof. Wdeson. Aos docentes, Prof. Dr. Pedro Paulo Corbi, Prof. Dr. Paulo Cesar Souza Filho, Prof. Dr. Juliano Bonacin, Prof. Dr. Gildo Giroto Jr e Prof. Dr. Rogério Custódio pelos ensinamentos e amizade.

A todos vocês, muito obrigado por fazerem parte desse capítulo da história

minha vida.

O presente trabalho foi realizado com apoio e financiamento da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e número de processo 88882.329194/2019-01.

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais que acreditaram

Em mim, no meu potencial e

Que sem eles, não teria chegado

Até aqui

### **Epígrafe**

*“Faça da pedra de tropeço, um degrau para subida, transforme cada fato negativo, numa experiência positiva”.*

*Bruce Lee*

*“A capacidade se manifesta quando a mente reconhece”.*

*Mensagem Seicho No Ie*

*“A nossa maior glória não reside no fato de nunca cairmos, mas sim em levantarmos sempre depois de cada queda”.*

*Thomas Wayne (Batman Begins)*

## Resumo

O presente trabalho trata da síntese, caracterização e estudo de propriedades físicas de polímeros de coordenação baseados em íons de metais de transição bivalentes e os ligantes isômeros do ácido piridinilvinilbenzóico.

A primeira parte do trabalho consiste na síntese, caracterização e estudos preliminares de propriedades fotofísicas do ligante 3,4-Hpvb. O ligante foi devidamente caracterizado e feito estudo fotoquímico e de suas propriedades luminescentes em função da sua configuração.

A segunda parte do trabalho consiste no sistema formado por ferro(II) com o ligante ácido 4-{2-(4-piridinil)vinilbenzóico} (Hpvb), trabalho continuação do mestrado. Nesse caso foram obtidos os complexos **Fe-pvb**, que apresenta estrutura estendida, formando polímero tridimensional na forma de rede metalorgânica. Foi observado a formação de uma unidade de complexa, com poros pequenos. Porém o Fe-pvb apresenta medidas magnéticas que estão diretamente relacionadas com o arranjo molecular das unidades de Fe(II).

A terceira parte do trabalho consiste no sistema formado por metais da primeira série de transição, Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni (II) e Mn(II) com o ligante ácido 3-{2-(4-piridinil)vinilbenzóico}. Foram obtidas estruturas poliméricas estendidas, em quase todos os casos com a formação de redes metalorgânicas. Todas foram caracterizadas e estudadas propriedades físicas, como a luminescência no Zn-3,4-pvb e magnéticas, demais íons paramagnéticos. Em alguns casos, foram feitos estudos de propriedades de adsorção de gases.

## Abstract

The present work deals with the synthesis, characterization and study of physical properties of coordination polymers based on bivalent transition metal ions and pyridinylvinylbenzoic acid isomeric ligands.

The first part of the work consists of the synthesis, characterization and preliminary studies of the photophysical properties of the 3,4-Hpvp ligand. The ligand was duly characterized and a photochemical study was carried out and its luminescent properties were studied as a function of its configuration.

The second part of the work consists of the system formed by iron(II) with the ligand 4-{2-(4-pyridinyl)vinylbenzoic acid} (Hpvp), a continuation work of the master's degree. In this case, Fe pvp complexes were obtained, which have an extended structure, forming a three-dimensional polymer in the form of a metal-organic framework. The formation of a complex unit with small pores was observed. However, Fe-pvp presents magnetic measurements that are directly related to the molecular arrangement of Fe(II) units.

The third part of the work consists of the system formed by metals of the first transition series, Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni (II) and Mn(II) with the acid ligand 3-{2-(4-pyridinyl)vinylbenzoic acid}. Extended polymeric structures were obtained, in almost all cases with the formation of metal-organic frameworks. All were characterized and studied physical properties, such as luminescence in Zn-3,4-pvp and magnetic, other paramagnetic ions. In some cases, studies on the adsorption properties of gases were carried out.

## Lista de Abreviações

MOF – Redes metalorgânicas, do inglês *metal-organic frameworks*

emu – Unidades eletromagnéticas, do inglês *electromagnetic units*

T<sub>c</sub> – Temperatura de Curie

T<sub>N</sub> – Temperatura de Neel

Hpvb – Ácido 4-{2-(4-piridinil)vinilbenzóico}

3,4-Hpvb - Ácido 3-{2-(4-piridinil)vinilbenzóico}

ATR – Refletância total atenuada, do inglês *attenuated total reflectance*

DMSO-d<sub>6</sub> – Dimetilsulfóxido deuterado

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

$\chi_M T$  – Produto da Suscetibilidade magnética molar pela temperatura

DMF – N-N' dimetilformamida

UV-Vis – Ultravioleta – visível

TGA – Análise termogravimétrica

DTA – Análise térmica diferencial

FCM - Field Cooled Magnetization)

ZFCM - Zero Field Cooled Magnetization

NCI - Índices de interações não covalentes

BPC – Pontos críticos de ligação

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemist*

## Sumário

### Sumário

Sumário	11
Capítulo 1 - Introdução	13
Introdução	13
1.2 – Introdução aos Dispositivos Fotomagnéticos.	14
1.4 – Fundamentos da Fotoquímica.	27
Capítulo 2 – Objetivos, Materiais e métodos	30
Objetivos Gerais:	30
Objetivos específicos:	30
Materiais utilizados	30
Métodos de caracterização	30
Estudos de adsorção	31
Softwares utilizados	32
Medidas Fotoquímicas	33
Reações em atmosfera inerte	33
Capítulo 3 - Ligantes	34
Síntese dos Ligantes:	34
Resultados e Discussão:	36
3.3 - Caracterização estrutural e Propriedades Físicas	36
Conclusões Parciais	46
Capítulo 4 – Fe-pvb	48
Sínteses dos complexos contendo 4,4-piridil-vinil-benzoato e íons ferro(II):	48
Resultados e Discussão:	49
Conclusões Parciais	63
Capítulo 5 – Zn-3,4-pvb	64
Síntese do Complexo $[Zn(3,4-pvb)_2 \cdot 2 DMF]_n$ <b>Zn-3,4-pvb</b>	64
Resultados e Discussão	64
Conclusões Parciais	74
Capítulo 6 – Co-3,4-pvb e Ni-3,4-pvb	75

Sínteses dos complexos contendo 3,4-piridil-vinil-benzoato e íons de metais de transição:	75
Propriedades Físicas dos complexos Ni-3,4-pvb e Co-3,4-pvb	80
a) Curva $\chi_M \cdot T \times T$ ; b) Curva M x H.	82
Conclusões Parciais	82
Capítulo 7 – $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ Cu-3,4-pvb e Mn-3,4-pvb.	83
Síntese dos Complexos:	83
-Síntese do complexo alpha $[\text{Cu}(\text{3,4-pvb})_2]_n$ ( $\alpha$ -Cu-3,4-pvb)	83
-Síntese do complexo beta $[\text{Cu}(\text{3,4-pvb})_2 \cdot 2 \text{DMF}]_n$ ( $\beta$ -Cu-3,4-pvb)	83
Síntese do complexo gama $[\text{Cu}(\text{3,4-pvb})_2 \cdot 2 \text{DMF}]_n$ ( $\gamma$ -Cu-3,4-pvb)	84
-Caracterização dos complexos <b>Cu-3,4-pvb</b> e <b>Mn-3,4-pvb</b> . 84	Conclusões Parciais
	104
Capítulo 10 – Cr-pvb e V-pvb	106
Sínteses dos complexos contendo 4,4-piridil-vinil-benzoato e íons Cr(II), V(II) e V(IV):	106
-Síntese dos Complexos: do complexo de cromo(II) (Cr-pvb)	106
-Síntese do complexo (V-pvb)	106
Resultados e discussão	107
Conclusão Parcial	108
Capítulo 11 – Conclusão	109
Capítulo 12 - Referências bibliográficas	111
Capítulo 13 - Anexos	121
Referências Bibliográficas	127

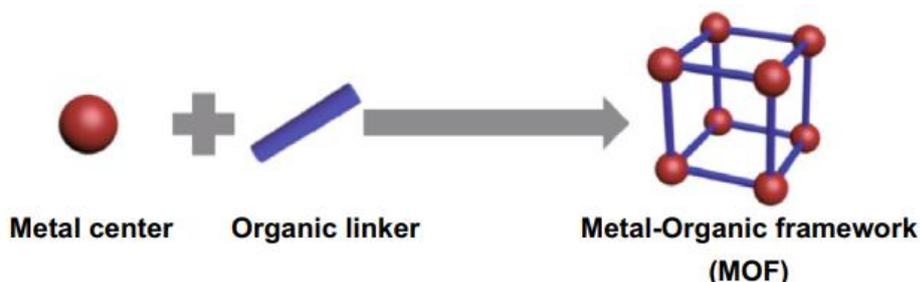
## Capítulo 1 - Introdução

### Introdução

#### 1.1 – Redes metalorgânicas

A área de síntese e caracterização de novos materiais tem mostrado grandes avanços, uma vez que podem ser descobertas novas propriedades e, além disso, por ser uma área com caráter interdisciplinar, pode condensar esforços de pesquisadores de outras áreas, podendo gerar um grande avanço para a humanidade.<sup>1</sup> O desenvolvimento de novos materiais é de grande relevância para ampliar as fronteiras da tecnologia, seja no domínio de propriedades conhecidas ou na investigação e adequação de novas propriedades.

Dentro dessa perspectiva, a química supramolecular oferece uma grande possibilidade de desenvolvimento de novos materiais onde as interações intermoleculares possam ser exploradas a partir de moléculas que atuem como blocos construtores, formando sistemas versáteis devido a uma grande variedade de arranjos estruturais possíveis.<sup>2,3</sup> Entre essas grandes possibilidades de sistemas versáteis, as redes metalorgânicas tem ganhado destaque devido a seus complexos arranjos estruturais e topologias, podendo influenciar suas propriedades físico-químicas<sup>4</sup>, com destaque para fotoquímica<sup>5-10</sup>, magnetismo molecular<sup>4,11-15</sup>, adsorção molecular<sup>15-18</sup> e luminescência.<sup>19-22</sup> A Figura 1 ilustra a estratégia para a síntese desta classe de materiais, também conhecidos como MOFs (*metal organic frameworks*)<sup>23</sup>. Consiste em uma reação entre um íon de metal de transição e um ligante do tipo ponte:



**Figura 1** – Esquema geral da síntese de MOFs.<sup>19</sup>

Assim, pelo fato de a estrutura molecular das redes possuírem muitas possibilidades de ligações, interações, e formações de poros, as propriedades físicas descritas anteriormente, podem ser muito exploradas. No caso da formação de um MOF, a partir de íons paramagnéticos, dependendo da natureza das ligações

químicas e das interações moleculares e magnéticas, as propriedades magnéticas podem ser estudadas também, abrindo uma possibilidade de obtenção de novos materiais moleculares magnéticos.

Nesse contexto, a busca pelo domínio de interações magnéticas, nesses materiais, tem ganhado destaque pelo fato de poder impulsionar o desenvolvimento de sistemas funcionais com propriedades magnéticas que podem ser controladas por algum agente externo. Assim, uma alternativa são os materiais magnéticos fotoativos, que têm ganhado relevância pelo fato de apresentarem uma gama de variedades que permitem grande capacidade de armazenamento de dados com alta resolução e grande velocidade pelo fato de serem estimulados por luz.<sup>24,25</sup> A característica de dispositivos de memória está diretamente ligado com o ciclo de histerese, que pode ser alterado através de mudanças, provocadas pela fotorreação, na estrutura molecular e na configuração eletrônica.<sup>26</sup>

## 1.2 – Introdução aos Dispositivos Fotomagnéticos.

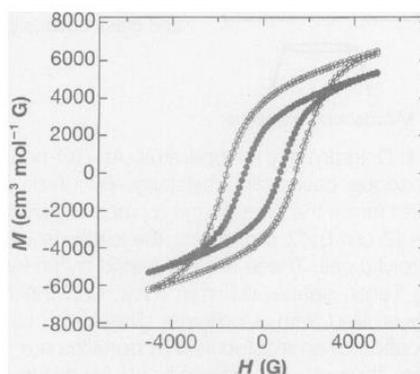
O desenvolvimento de novos materiais é de grande relevância para ampliar as fronteiras da tecnologia, seja no domínio de propriedades conhecidas ou na investigação e adequação de novas propriedades. Nesse contexto, a busca pelo domínio de interações magnéticas, em materiais, tem ganhado destaque pelo fato de poder impulsionar o desenvolvimento de sistemas funcionais com suas propriedades magnéticas sendo controladas por algum agente externo.

A partir disso, muitos dispositivos moleculares magnéticos opticamente ativados têm sido estudados. Trata-se de sistemas que apresentam moléculas que reagem na presença de radiação eletromagnética e exibem um comportamento magnético final diferente do inicial. Logo são chamados de *photoswitching*, termo inglês que se refere a “interruptores controlados fotoquimicamente”.<sup>27</sup> A escolha do uso da fotoindução em propriedades magnéticas em materiais está ligada à seletividade, pelo fato das reações fotoquímicas ocorrerem com um valor de comprimento de onda específico, a velocidade dos processos fotoquímicos e a reversibilidade de algumas reações, que também possuem um valor de  $\lambda$  definido para um sentido e ou valor para sentido oposto e a possíveis aplicações como materiais de memória magnética com alta velocidade e resolução.

A síntese de sistemas magnéticos moleculares também ganha grande destaque como potencial aplicação na área da *spintrônica* e da computação quântica pelo fato de que circuitos *spintrônicos* combinam muitos componentes magnéticos.<sup>28</sup> Assim sistemas magnéticos moleculares podem ser usados como componentes de fios, diodos, capacitores ou transistores.<sup>29</sup> O *quantum bits* é um exemplo de aplicação em dispositivo *spintrônico* molecular que constitui os componentes básicos para a construção de sistemas de lógica magnética para computação quântica.<sup>30–32</sup> Desse modo, a compreensão de mecanismos de transferência de elétrons, entre centros magnéticos, são um objetivo importante no campo da *spintrônica*.<sup>33</sup> Logo a fotoquímica ganha grande destaque por apresentar processos de transferências de elétrons em estados excitados.

O início do estudo dessa classe de materiais, começou em 1996, com Sato e colaboradores<sup>34</sup>, desenvolvendo um sólido a partir de complexos com hexacianidoferrato(II) de potássio e cloreto de cobalto(III), formando  $K_{0,2}Co_{1,4}[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$ .<sup>30</sup> Nesse estudo, eles mostraram que um efeito de memória fotoinduzido pode ser obtido por uma excitação eletrônica, por meio de luz visível. No caso, acontece a formação de uma nova fase após o relaxamento dos centros magnéticos depois do ciclo da histerese.

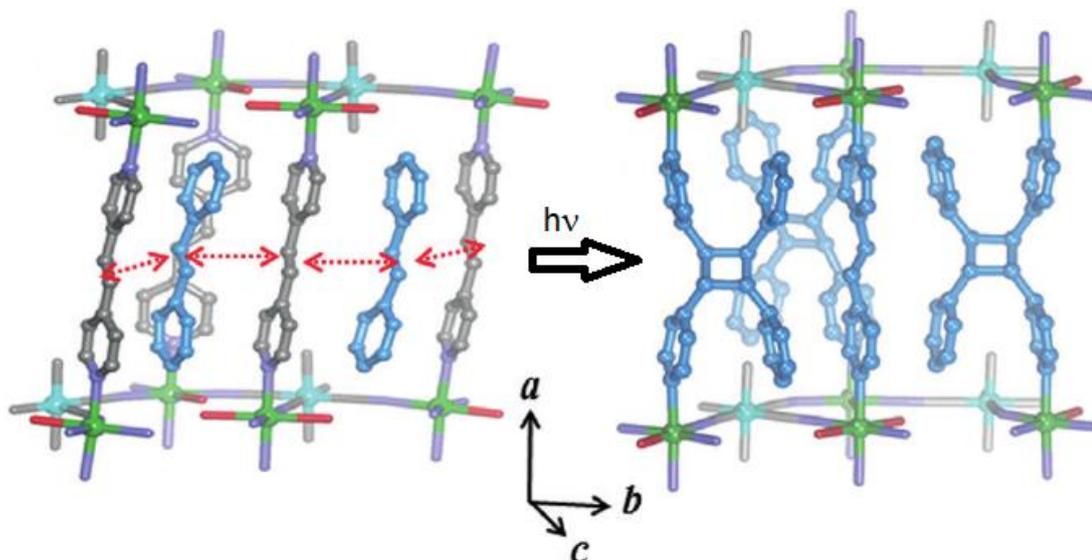
A Figura 2 ilustra esta transformação fotoinduzida do material de Fe(II) – Co(III), pelos ciclos de histerese magnética antes e depois da irradiação. No primeiro caso, antes de ser irradiado, o material apresentava uma magnetização de saturação próxima a  $5000 \text{ cm}^3 \cdot \text{G} \cdot \text{mol}^{-1}$ , um valor de  $M_r$  de  $2200 \text{ cm}^3 \cdot \text{G} \cdot \text{mol}^{-1}$  e um valor de  $H_c$  de 800 G. Após ser irradiado, segundo caso, o valor de  $M_s$  passou a ser próximo a  $6000 \text{ cm}^3 \cdot \text{G} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_r$  de  $3650 \text{ cm}^3 \cdot \text{G} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $H_c$  1500 G, ou aumento significativo de valores do ciclo de histerese.<sup>30</sup>



**Figura 2** – Ciclo de histerese do composto Fe(II) – Co(III) antes (●) e depois (○) da fotoindução.<sup>30</sup>

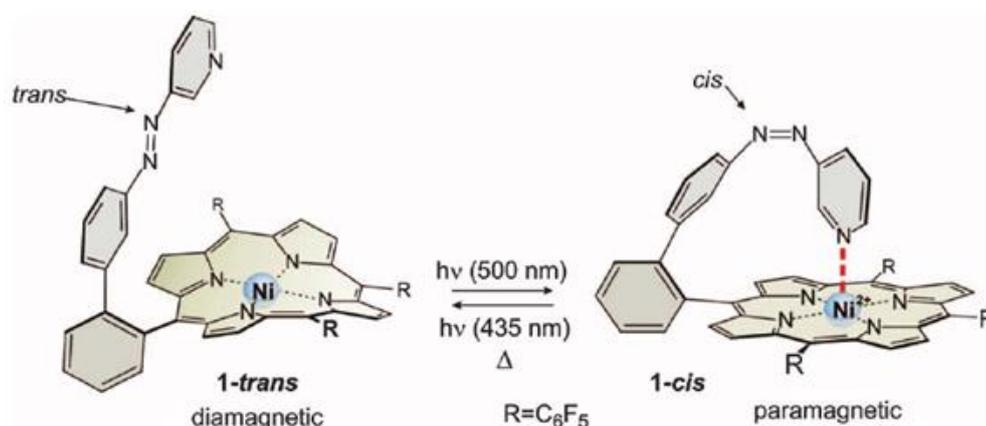
A partir desses resultados, foi concluído que houve uma oxidação do composto causado pela aplicação da luz visível. No caso houve a mudança de Fe(II) ( $t^6_{2g}$ ,  $S = 0$ ) – Co(III) ( $t^6_{2g}$ ,  $S = 0$ ) para Fe(III) ( $t^5_{2g}$ ,  $S = 1/2$ ) - Co(II) ( $t^5_{2g} e^2_g$ ,  $S = 3/2$ ). Além disso, a mudança dos ciclos de histerese mostra que o efeito cooperativo também é influenciado pela fotoindução.<sup>30</sup>

Com o propósito de desenvolver materiais magnéticos com controle fotoquímico, começaram a ser desenvolvidos novos materiais com estratégias diferentes dos derivados do azul da Prússia. Esses novos materiais foram desenvolvidos baseados em estratégias que utilizaram transferências de cargas<sup>35</sup> e modificação estrutural do complexo<sup>36</sup>, ambos mediados por incidência de luz. No que se refere a segunda estratégia, a partir de reações fotoquímicas, são possíveis fazer alterações na estrutura molecular de sistemas e, com isso, causar mudanças em suas respectivas propriedades físicas, em relação às propriedades antes da fotoreação, como mostra a Figura 3. Trata-se de uma rede metalorgânica, formada a partir de uma associação de complexos de Co(II) e  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,<sup>36</sup> em que o cristal do composto é irradiado com  $\lambda$  específico, e assim ocorre a reação de cicloadição [2+2] entre os grupos vinil do ligantes em posições paralelas (Figura 3). Sabe-se da literatura que a reação de cicloadição [2+2], entre duas moléculas com grupo vinil ocorre quando estes grupos se encontram em paralelo e a uma distância máxima de 4,2 Å, segundo o critério de Schmidt.<sup>37</sup> A partir disso, é apresentado o processo fotoquímico, em que ocorre a mudança da estrutura molecular. No momento que a molécula é irradiada com a radiação ultravioleta,  $\lambda = 365$  nm, ocorre a reação fotoquímica originando a mudança estrutural do ligante, o que leva a uma mudança na estrutura molecular, na simetria e na propriedade magnética com a formação do ciclobutano.<sup>36</sup>



**Figura 3** – Mudança da estrutura molecular em função da reação fotoquímica, adaptado de Hazra et. al., 2016<sup>36</sup>.

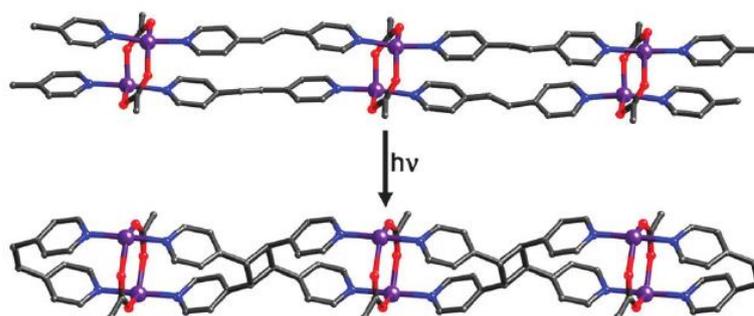
No trabalho de Venkataramani e colaboradores<sup>38</sup>, a estratégia é baseada na mudança estrutural do complexo mediada por incidência de luz. Trata-se de uma porfirina, complexada a um íon Ni(II), que contém um grupo azo derivado do estilbeno na conformação *trans* (Figura 4). A literatura relata que, para que as moléculas de estilbeno e derivados mudem a configuração *cis* para *trans* por incidência de luz, deve ser feito com  $\lambda$  específico e deve estar em solução.<sup>39,40</sup> A Figura 4 ilustra o processo fotoquímico, de mudança da estrutura molecular. No momento que a molécula é irradiada com luz visível,  $\lambda = 500$  nm, ocorre a mudança de conformação do ligante para a conformação *cis* sendo que a fotoisomerização permite o grupo piridina se coordenar no íon Ni(II) alterando a geometria, estrutura molecular, a configuração eletrônica, a simetria e a propriedade magnética.<sup>38</sup>



**Figura 4** – Mudança da estrutura molecular e da propriedade magnética em função da reação fotoquímica, adaptado de Venkataramani et. al., 2011.<sup>38</sup>

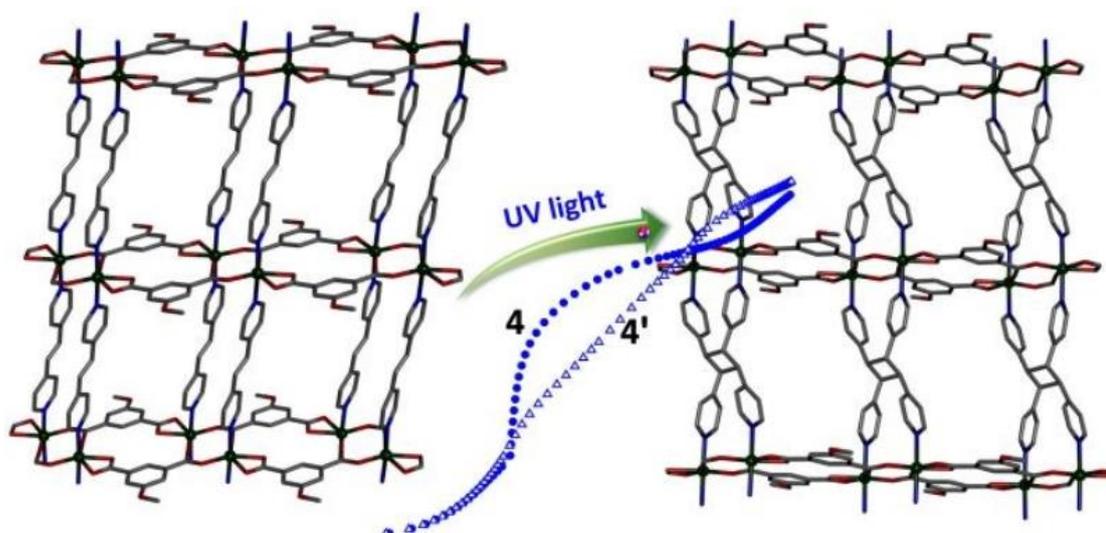
Com alteração da estrutura molecular, o complexo inicialmente 1-*trans* era diamagnético. Após ser irradiado com luz visível e ocorrer a reação fotoquímica, transformando em 1-*cis*, passou a ser pentacoordenado, paramagnético. Apesar de não exibir uma interação magnética, os resultados apontam a característica de fotocontrole das propriedades magnéticas, abrindo um grande caminho de futuras perspectivas.

O desenvolvimento de materiais com propriedades fotoinduzidas tem ganhado destaque pelo controle e velocidades de propriedades que dependem da estrutura molecular.<sup>40</sup> Devido a isso, sistemas fotorreativos têm sido desenvolvidos para estudar como o transporte eletrônico em sistemas moleculares pode ser modificado ao longo da molécula por meio de uma reação fotoquímica.<sup>41,42</sup> Desse modo, os sistemas podem ser controlados pela incidência de radiação,



**Figura 5** – Esquema da Reação fotoquímica apresentada entre as cadeias dos complexos.<sup>43</sup>

A partir disso, com o propósito de desenvolver materiais funcionais, que possam apresentar controle fotoquímico e a versatilidade de propriedades físicas que as redes metalorgânicas podem oferecer, o trabalho de Khan e colaboradores, apresenta uma estratégia baseada na mudança estrutural do complexo mediada por incidência de radiação eletromagnética, como apresentado na Figura 6.<sup>44</sup>



**Figura 6** – Reação fotoquímica que apresenta a mudança estrutura na estrutura molecular do MOF.<sup>44</sup>

Nesse trabalho de Khan e colaboradores, foram comparadas medidas de propriedades físicas como adsorção de gases, atividade catalítica, entre outros, dos MOFs antes da reação fotoquímica e as propriedades dos fotoprodutos. Os resultados obtidos apontam que as mudanças na estrutura molecular a partir da cicloadição [2+2] levaram a uma melhoria das propriedades físicas dos fotoprodutos: na parte de sorção gasosa o composto obtido da cicloadição obteve uma melhor adsorção devido ao aumento do volume da cela unitária de 24 para 27%; na atividade catalítica, Khan e colaboradores relataram que um polímero de coordenação de Mn(II) apresenta atividade catalítica na oxidação de fenilmetanol para benzaldeído, com rendimento de 64% do produto. Após ser feita a medida com o polímero de coordenação, modificado pelo processo fotoquímico, a performance do catalisador melhorou e o rendimento de benzaldeído subiu para 97%, em que os autores atribuem o aumento do rendimento devido aos diferentes tamanhos de cavidade, por conta da modificação estrutural, que influenciam na difusão do substrato.<sup>44</sup> Desse modo, os resultados mostram que uma mudança na estrutura molecular pode levar a mudanças das propriedades físicas, abrindo um grande caminho para futuras perspectivas.

A partir dessas perspectivas apresentadas e para ter um fundamento teórico a respeito dos temas que serão abordados neste trabalho, será feita uma breve introdução teórica.

### 1.3 – Introdução ao Magnetismo Molecular.

Magnetismo molecular é uma área interdisciplinar da física e da química que investiga propriedades magnéticas em sistemas moleculares.<sup>45</sup> Essas propriedades vêm de interações entre centros portadores de momentos magnéticos, ou seja, centros que contenham elétrons desemparelhados.<sup>46</sup> Esses centros podem ser íons de metais de transição ou radicais orgânicos. De forma geral todos os compostos que contém elétrons desemparelhados são chamados de compostos paramagnéticos.

As propriedades magnéticas surgem no momento em que um campo magnético externo é aplicado sobre um material. Neste momento, o material estabelece uma resposta devido a interação com o campo, sendo essa resposta ao campo magnético externo uma grandeza física vetorial chamada suscetibilidade magnética,  $\chi$ , que é definida pela equação 1.0<sup>45</sup>:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (1.0)$$

Na equação 1.0, M é a magnetização do material e H o campo magnético externo aplicado. A magnetização molar é a relação entre a quantidade de matéria e o momento magnético total da amostra, sendo o momento magnético total a contribuição do momento magnético de spin junto com o momento magnético orbital.<sup>45,46</sup>

As propriedades magnéticas também ocorrem pela interação direta entre orbitais, de centros portadores de momento de dipolo magnético na presença do campo magnético externo aplicado. Estes orbitais podem ser os orbitais *nd* nos metais de transição, orbitais *nf* nos íons lantanídeos e actinídeos, ou orbitais *np* em radicais orgânicos. Porém existe um segundo tipo de interação, que é do tipo mediada por ligações químicas entre átomos que não são paramagnéticos e que ocorrem por determinados mecanismos de interação, por exemplo os mecanismos de troca, super troca.<sup>45,46</sup> Por conta disso, existe uma forte relação entre a estrutura molecular de um composto e suas propriedades magnéticas. Consequentemente outros fatores estruturais como a simetria molecular e tipo de arranjo cristalino também entram nessa relação.

Além da estrutura, as propriedades magnéticas estão fortemente relacionadas com a temperatura. Em meados do século XIX, o cientista Pierre Curie, investigou a

relação entre a temperatura e interações magnéticas em sistemas paramagnéticos. A partir dos seus resultados, ele desenvolveu uma lei, que descreve a relação da temperatura com a suscetibilidade magnética em sistemas paramagnéticos ideais, ou seja, não considera a presença de interações moleculares.<sup>47</sup> Esta lei é chamada Lei de Curie, que foi desenvolvida baseada na Teoria Quântica, aspectos da magnetoquímica e os fundamentos estáticos da Termodinâmica, e é definida pela equação 1.1<sup>45,47</sup> como:

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3kT} \quad (1.1)$$

Na equação 1.1,  $N$  é o número de Avogadro,  $\beta$  é a constante magnéton de Bohr,  $g$  o fator de Landé (específico para cada espécie paramagnética),  $S$  o spin resultante da espécie paramagnética e  $k$  a constante de Boltzmann. Pelo fato de  $N$ ,  $\beta$ ,  $g$ ,  $S$  e  $k$  serem constantes, foi nomeado uma nova constante como constante de Curie,  $C$ , definida pela equação 1.2<sup>47</sup>:

$$C = \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3k} \quad (1.2)$$

Sendo assim, ficou definido que o produto  $\chi \cdot T$ , com valor do campo magnético aplicado fixo, em função da temperatura é uma constante no caso do paramagneto ideal. Posteriormente, Pierre Curie e Pierre Weiss observaram que poderiam ocorrer interações magnéticas a baixas temperaturas, próximas ao zero absoluto, as quais são mediadas pelas interações moleculares.<sup>47,48</sup> A partir disso, foi realizado um ajuste na Lei de Curie, que considera a presença das interações intra- e intermoleculares como um desvio da idealidade de um sistema paramagnético. Essa nova lei é chamada Lei de Curie-Weiss, definida pela equação 1.3 como<sup>45,47</sup>:

$$\chi = \frac{C}{(T - \Theta)} \quad (1.3)$$

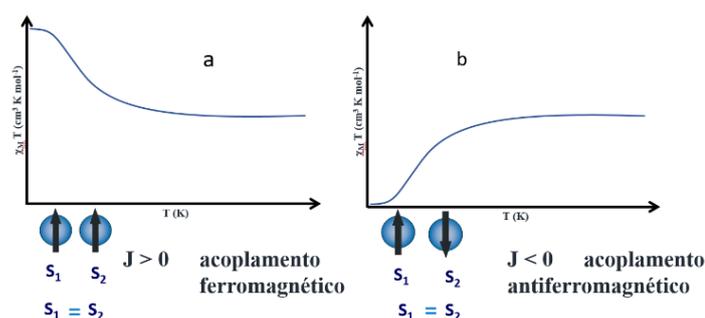
Em que  $\Theta$  é a constante de Curie-Weiss.

A partir disso, foi introduzido o conceito de interações magnéticas entre os centros portadores de momento magnético, no qual essas interações seriam em função do valor de  $\Theta$ . Logo, para valores de  $\Theta > 0$  o sistema apresentaria interações magnéticas do tipo ferromagnéticas, com um valor de  $\chi > 0$  e para  $\Theta < 0$  o sistema

apresentaria interações antiferromagnéticas, com um valor de  $\chi$  tendendo a zero.<sup>45,47</sup> Porém, vale lembrar que as interações magnéticas regidas pela Lei de Curie-Weiss são fracas, quando comparadas com outros sistemas com interações magnéticas.

A partir desses conceitos de interações magnéticas, foi desenvolvido o modelo mais simples para explicar um tipo de interação magnética entre dois centros magnéticos em uma mesma molécula como, por exemplo, dois íons metálicos presentes em um mesmo complexo. Assim o Hamiltoniano que descreve o sistema, de Heisenberg – Dirac – Van Vleck, quando desenvolvido, leva às equações que explicam essas interações. Da resolução da Equação de Schrödinger, com este Hamiltoniano, é obtido o parâmetro  $J$ , definido como a constante de acoplamento magnético.<sup>45,46</sup>

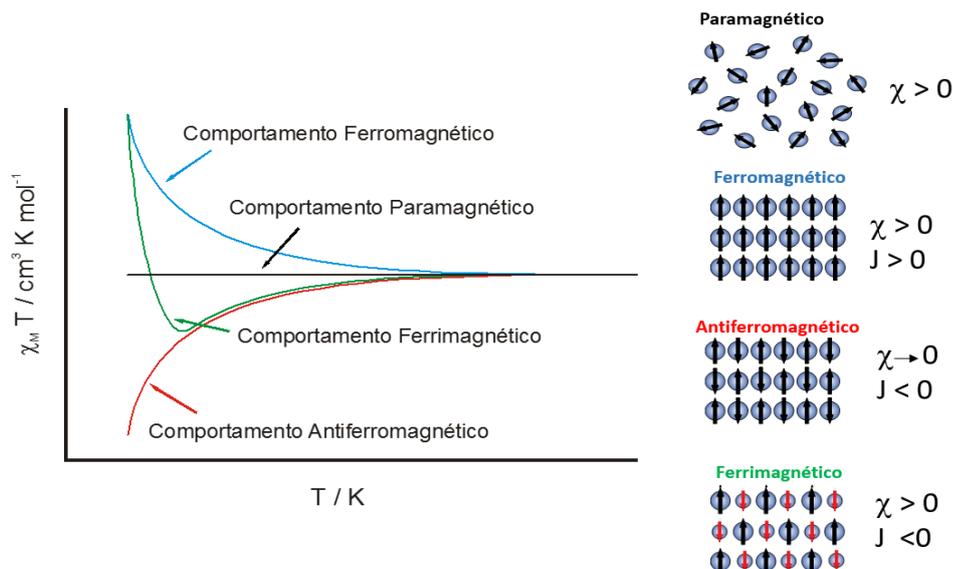
A partir das resoluções e obtenção da constante de acoplamento magnético, foi feita uma convenção<sup>47,48</sup> que quando  $J > 0$ , a interação magnética é do tipo ferromagnética, ou seja, os dois spins resultantes, de cada centro magnético, interagem de modo a se orientar paralelamente levando a um valor de  $\chi > 0$  (Figura 7a). A representação gráfica da interação ferromagnética, dado na Figura 7a, mostra que a partir de uma dada temperatura, ocorre uma ascendência no gráfico até atingir um platô. Essa temperatura é chamada de temperatura de Curie,  $T_c$ , é o momento em que ocorre a transição do sistema paramagnético para um sistema ferromagnético. Para valores de  $J < 0$  a interação magnética é do tipo antiferromagnética, os *spins* resultantes se interagem de modo a se orientarem antiparalelamente e leva a valores de  $\chi$  tendendo a zero (Figura 7b). Como mostra a Figura 7b, a uma dada temperatura, chamada temperatura de Néel,  $T_N$ , ocorre uma diminuição do valor de  $\chi \cdot T$ . Logo, a partir da  $T_N$ , ocorre a transição de uma fase paramagnética para uma fase antiferromagnética no sistema. Para  $J = 0$ , não há interações magnéticas, o sistema obedece a Lei de Curie. Lembrando que para todas essas interações, a intensidade do campo magnético externo aplicado é constante e que o gráfico padrão para apresentação da suscetibilidade magnética é em  $\chi_M \cdot T \times T$ .



**Figura 7** - Interações Magnéticas: a) Acoplamento Ferromagnético; b) Acoplamento Antiferromagnético.

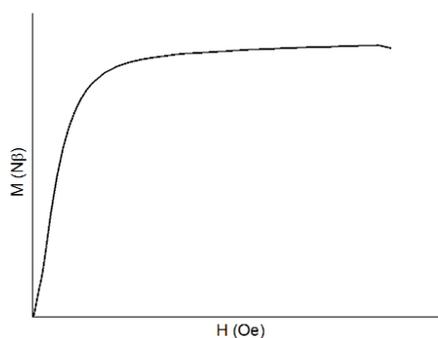
No caso de temperaturas acima de  $T_C$  ou  $T_N$ , a contribuição da energia térmica é grande suficiente para isolar magneticamente os centros magnéticos, não havendo interações entre eles. Assim, os gráficos se encontram como retas constantes o que indica um comportamento previsto pela Lei de Curie.<sup>45,47</sup>

Para moléculas com muitos centros magnéticos como, por exemplo, polímeros de coordenação onde existem muitos íons metálicos e eles interagem magneticamente entre si, são chamadas de sistemas estendidos. As interações ocorrem ao longo do sistema e são intensificadas devido ao efeito cooperativo. A partir disso, foi estabelecido o conceito de comportamento magnético para sistemas estendidos. A Figura 8 ilustra como são esses comportamentos caracterizados pelo valor da constante  $J$ , com campo magnético aplicado constante, em função da temperatura. Para valores de  $J > 0$ , tem-se a interação ferromagnética abaixo da  $T_C$ , que leva a valores de  $\chi > 0$  e, portanto, um comportamento ferromagnético (curva azul da Figura 8). Quando  $J < 0$ , valor abaixo da  $T_N$  estão presentes as interações antiferromagnéticas, porém existem dois casos possíveis, no primeiro caso é quando os valores de  $S$  são os mesmo ao longo do sistema, o que leva a valores de  $\chi$  tendendo a zero o que caracteriza um comportamento antiferromagnético (curva vermelha, Figura 8).<sup>45,47</sup> No segunda caso, estão presentes as interações antiferromagnéticas porém como os valores de  $S$  são diferentes, existe uma compensação entre as interações por conta dos momentos magnéticos de cada centro, que possuem valores distintos, levando a uma resultante do momento magnético valores de  $\chi > 0$  caracterizando um comportamento ferrimagnético (curva verde, Figura 8).<sup>45,47</sup> Para valores de  $J = 0$ , o sistema obedece a Lei de Curie como paramagnético ideal (curva preta, Figura 8).<sup>45,47</sup>



**Figura 8** – Comportamentos magnéticos em sistemas estendidos.

Outra medida importante na área do magnetismo molecular, é a medição chamada de magnetização de saturação. Ela consiste na medida da magnetização, com a temperatura fixa, em função do campo magnético aplicado. Quando a magnitude do campo aumenta, inicia o alinhamento, de todos os centros magnéticos, com a mesma orientação do campo magnético externo.<sup>45,47</sup> A Figura 9 mostra a representação gráfica dessa medida. Ela ilustra como ocorre aumento da magnetização em função do campo até o momento que atinge o platô da saturação (reta constante). Nesse momento, todos os centros magnéticos se encontram alinhados com o campo magnético externo aplicado. Fatores como aumento da temperatura e a magnitude do campo magnético afetam diretamente na medida da magnetização de saturação, sendo que temperaturas maiores ou baixos valores da magnitude do campo magnético externo dificultam o alinhamento dos centros magnéticos.



**Figura 9** – Curva de magnetização de saturação.

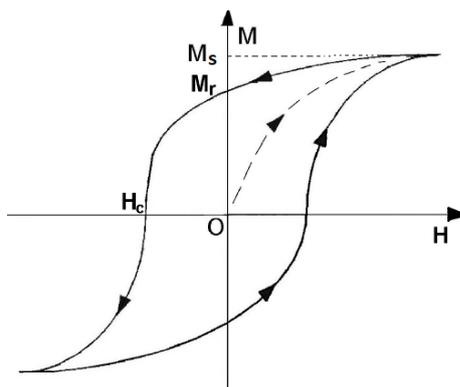
A magnetização de saturação,  $M_S$ , pode ser calculada a partir do fator de Landé,  $g$ , específico para cada centro magnético e pelo valor do spin resultante,  $S$ , através da equação 1.4<sup>45,47,48</sup>:

$$M_s = gSN\beta \quad (1.4)$$

Os valores da magnetização podem ser dados em  $N\beta$ , sendo que  $1N\beta = 5585 \text{ cm}^3 \cdot \text{Oe} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

No momento em que o campo magnético externo aplicado é retirado, os centros magnéticos orientados não voltam imediatamente para sua orientação inicial (que estavam antes do campo aplicado) pois o material apresenta certas imperfeições que dificultam a movimentação livre dos momentos de dipolo magnéticos de cada centro magnético. Realizar esses movimentos, de modo a superar essas imperfeições, exigiria um custo energético mais alto e, portanto, desfavorável termodinamicamente.<sup>49</sup>

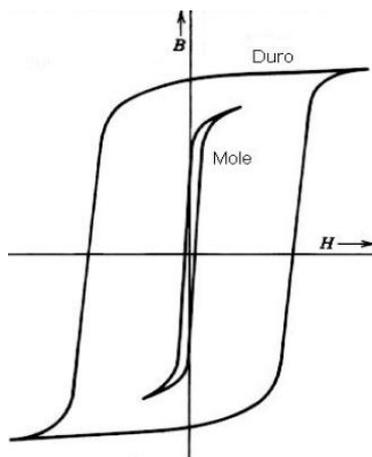
Após a retirada do campo magnético aplicado, na medida da magnetização de saturação, a magnetização residual que permanece no sistema, é chamada de magnetização remanescente,  $M_r$ . Para anular essa magnetização remanescente, é necessário aumentar a temperatura para desalinhar todos os centros magnéticos orientados, ou aplicar um campo magnético de mesma intensidade, porém de sentido contrário ao campo que foi aplicado no primeiro momento. Assim, o valor escalar do campo magnético externo aplicado necessário para anular a magnetização remanescente, é chamado de campo magnético coercivo,  $H_C$ . A Figura 10 mostra a representação gráfica de todos esses momentos da magnetização. Essa representação gráfica é chamada de ciclo de histerese magnética.



**Figura 10** – Ciclo de Histerese Magnética, adaptado de Ribeiro et. al., 2000.<sup>49</sup>

A capacidade de armazenamento dos materiais magnéticos está diretamente relacionada com o comportamento da magnetização mostrado no seu ciclo de histerese. A área calculada pelo ciclo da histerese equivale a um valor de energia perdida, liberada na forma de calor, por unidade de volume.<sup>50</sup> Essa característica é importante para desenvolvimento de tecnologia pois diminuindo a perda de energia é possível obter uma magnetização e, portanto, um campo magnético do material mais intenso com um volume menor.<sup>50</sup>

A partir disso foi estabelecido<sup>50,51</sup> que os materiais magnéticos estariam classificados como duros ou moles, de acordo com seu comportamento apresentado no ciclo de histerese. Materiais magnéticos duros são aqueles que ao retirar o campo magnético externo aplicado permanecem magnetizados e necessitam de um campo coercivo,  $H_c$ , maior para poderem ser desmagnetizados, conseqüentemente perdem energia. Materiais magnéticos moles ou macios são aqueles que, no momento da retirada do campo magnético externo, não sentem resistência de desmagnetizar, logo não necessitam de um campo coercivo de grande magnitude e perdem pouca energia. A Figura 11 mostra os dois tipos de classificação de materiais magnéticos de acordo com as suas respectivas curvas de histerese.<sup>50,51</sup>



**Figura 11** – Curvas de histerese para materiais magnéticos duros e moles.<sup>51</sup>

Os materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos podem ser classificados como macios ou duros, dependendo da característica da curva do ciclo histerese. A classificação como duro ou macio está diretamente ligada com a capacidade de armazenamento de dados, pois materiais duros têm maior resistência a desmagnetização, podendo atuar como ímãs permanentes e apresentarem grande capacidade de armazenar dados a longo prazo, como por exemplo os *HDs* de computadores. Os materiais macios são mais fáceis para desmagnetizar, logo podem ser usados em dispositivos de memória rápida, como por exemplo a memória *RAM*<sup>50,51</sup>, ou aplicações em transformadores.<sup>50,51</sup>

#### 1.4 – Fundamentos da Fotoquímica.

A fotoquímica é a área da química que estuda reações, mecanismos, rearranjos e estados eletrônicos excitados mediante a radiação eletromagnética externa aplicada. Geralmente em processos fotoquímicos, a luz utilizada se encontra na faixa espectral do infravermelho próximo até o ultravioleta.<sup>52,53</sup> Podem ser moléculas de natureza orgânica, complexos metálicos e sistemas híbridos.

No geral, os processos fotoquímicos são regidos por duas leis que descrevem os processos no momento da absorção da luz. A Primeira Lei, conhecida como Lei de Grotthus-Draper, enuncia que quando um sistema é irradiado por luz, a radiação eletromagnética poder ser transmitida, refletida, espalhada, refratada ou absorvida.<sup>52</sup> Porém, somente a luz absorvida é efetiva para produzir uma ação (podendo ser um rearranjo ou uma reação) que modifica o sistema e leva a formação de um fotoproduto.<sup>52,53</sup> Como consequência, uma reação fotoquímica requer a absorção,

pelas moléculas reagentes, de radiação eletromagnética com um comprimento de onda apropriado.

Por sua vez, a Segunda Lei da Fotoquímica, conhecida como Lei de Stark-Einstein, enuncia que no momento que uma molécula absorve radiação eletromagnética, na região entre o visível e ultravioleta, trata-se de um processo uni-quântico, isto é, um processo em que cada fóton, proveniente da radiação externa, absorvido provoca um equivalente de uma reação fotoquímica.<sup>52,53</sup> Portanto, a soma de todos os rendimentos quânticos dos processos primários deve ser menor ou igual a 1.

Numa reação fotoquímica, a relação quantitativa entre o número de moléculas a qual reagem ou são formadas ( $n_{mol}$ ) dividido pelo número de fótons absorvidos por unidade de tempo ( $n_{hv}$ ), é denominado rendimento quântico,  $\Phi$ , definido pela equação 1.5<sup>52,53</sup>:

$$\Phi = \frac{n_{mol}}{n_{hv}} \quad (1.5)$$

Um sistema molecular adquire energia de excitação quando absorve fótons provenientes de radiação eletromagnética. Desse modo, a dissipação dessa energia pode ser por emissão, conversão não radiativa, ou seja, decaimentos vibracionais ou por meio de uma reação química. No caso da emissão, o tempo de vida radiativo de um estado excitado pode ser definido em termos de um processo de decaimento de primeira ordem.<sup>52</sup>

Na Figura 12 são apresentados os dois possíveis processos, em sistemas moleculares orgânicos, de emissão. Esse esquema, chamado de Diagrama de Jablonski, ilustra os processos de fluorescência e fosforescência. No caso de transições eletrônicas, sempre deve ser levado em conta os fundamentos espectroscópicos como: a Aproximação de Born-Oppenheimer, o Princípio de Franck-Condon, as probabilidades das transições por momento de dipolo, a Simetria molecular e as Regras de Seleção.<sup>54</sup>

Ao absorver energia, o primeiro estado excitado singleto,  $S_1$ , pode decair para o estado *singleto* fundamental,  $S_0$ , por processo não radiativo (relaxação vibracional) ou processo radiativo (emissão de radiação eletromagnética). O processo radiativo, em que ocorre a transição  $S_1 \rightarrow S_0$  é chamada fluorescência, sendo caracterizado por

transições eletrônicas na ordem de  $10^{-5}$  a  $10^{-9}$  segundos.<sup>52,53</sup> No processo da absorção, sendo levado ao primeiro estado *singlete* excitado, pode ocorrer o chamado cruzamento intersistemas, em que o elétron excitado passa do estado singlete excitado e transita para o primeiro estado tripleto excitado,  $T_1$ . Assim, o decaimento em que ocorre a transição  $T_1 \rightarrow S_0$  é chamado fosforescência, sendo que essas transições eletrônicas acontecem na ordem de  $10^{-4}$  a  $10^1$  segundos.<sup>52,53</sup>

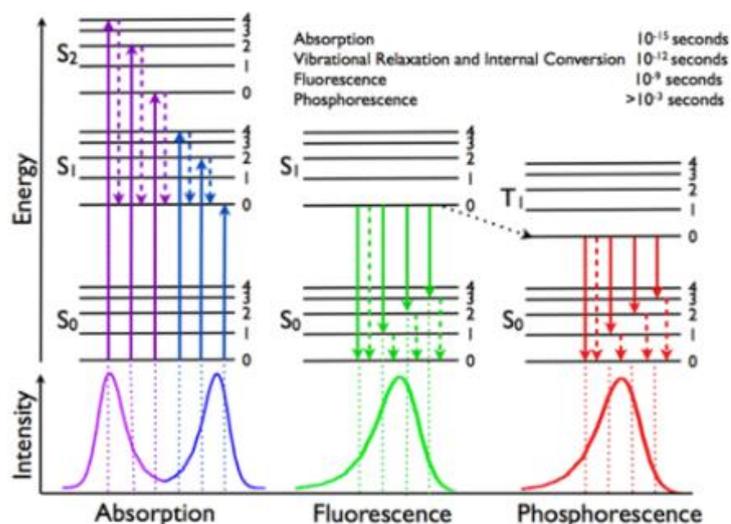


Figura 12 – Diagrama de Jablonski.<sup>55</sup>

Como abordado anteriormente, os estados excitados podem ter energia dissipada por meio de reações químicas. Nesse contexto, alguns compostos orgânicos possuem essa característica de reagirem mediante a luz, como é o caso dos ligantes derivados do estilbeno, como apresentado no contexto anterior. Desse modo, quando irradiado por luz ultravioleta, no estado sólido, ocorre a reação fotoquímica de cicloadição [2+2],<sup>24,39-42,56</sup> o que pode causar modificações nas suas propriedades físicas, porém ao aquecer ocorre reação inversa e a volta da formação das duplas ligações, portanto trata-se de uma reação reversível podendo ser controlada por luz com comprimentos de onda específicos e por fator térmico. Em termos técnicos, todo conjunto de medidas espectroscópicas que serão feitas neste trabalho, para investigar propriedades fluorescentes, serão chamadas de medidas luminescentes.

## Capítulo 2 – Objetivos, Materiais e métodos

### Objetivos Gerais:

Com base nas possibilidades e perspectivas apresentadas, este projeto tem como objetivo principal o desenvolvimento de um sistema fotomagnético, baseado na preparação, caracterização estrutural e estudo das propriedades fotoquímicas e físicas de polímeros de coordenação, do tipo redes metalorgânicas, a partir do uso de íons metálicos de transição bivalentes e ligantes do tipo ponte e fotorreativos, derivados do estilbeno.

### Objetivos específicos:

Para ser obtido a classe de materiais apresentados no contexto da introdução e no objetivo geral, foram feitas reações para a preparação de:

- Sistemas baseado no íon Fe(II), Cr(II), V(II) e V(IV) e o ácido 4-{2-(4-piridinil)vinilbenzóico} (4,4-Hpvb), para os quais pretende-se estudar a formação de redes metalorgânicas e suas propriedades eletrônicas e magnéticas em função da irradiação de luz;
- II) Sistemas baseados nos íons Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) e Zn(II) e o ácido 3-{2-(4-piridinil)vinilbenzóico} (3,4-Hpvb), para os quais pretende-se estudar a formação de possíveis redes metalorgânicas, suas propriedades magnéticas, fotoquímicas, luminescentes e adsorptivas.

### Materiais utilizados

Os sais de metais de transição,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , e  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  são de procedência da Vetec, o reagente  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  é de procedência Sigma-Aldrich e os reagentes  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  e  $\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram preparados de acordo com os procedimentos descritos na literatura.<sup>57-59</sup> O ligante 4,4-Hpvb foi preparado a partir de procedimentos descritos na literatura<sup>60</sup> e seu isômero, o 3,4-Hpvb foi preparado de modo análogo. O *ace pressure tube*, de volume 35 mL, também é de procedência da Sigma-Aldrich. Os reagentes, 4-metilpiridina, ácido 3-formilbenzóico e ácido 4-formilbenzóico são de procedência da Sigma-Aldrich.

### Métodos de caracterização

As medidas magnéticas foram realizadas em um Magnetômetro Quantum Design, modelo MPMS-XL7, com valor de temperatura entre 2 a 300 K no IFGW-UNICAMP, a partir de amostras policristalinas acondicionadas em cápsulas de

gelatina. Foi feita a correção diamagnética tanto das amostras quanto das cápsulas. Para caracterização dos ligantes sintetizados, as medidas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram realizadas no Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Bruker, modelo Avancel II 500 MHz e Bruker, modelo Avancel II 400MHz, em solvente DMSO  $d^6$ . Os resultados de análise elementar de todos compostos sintetizados foram obtidos no equipamento Perkin Elmer, modelo CHN2400. As medidas de espectroscopia de absorção com reflectância difusa na região do ultravioleta-visível foram feitas em um espectrômetro Bel UV-M51, utilizando esfera de integração e com  $\text{BaSO}_4$  como a referência e a medida de 200 a 100 nm. No caso da espectroscopia de absorção no infravermelho, as medidas foram realizadas em um espectrômetro *Agilent Cary 630*, modo ATR com cristal de diamante, fazendo 64 *scans* e resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Ambas as medidas espectroscópicas foram realizadas no IQ-Unicamp. As medidas de Difração de Raios-X de policristal foram realizadas no aparelho Shimadzu XDR 7000, usando radiação  $\text{Cu K}\alpha$ , a uma taxa de  $2^\circ/\text{min}$  a 298 K; enquanto as medidas de Difração de Raios-X de monocristal foram medidas no equipamento *Bruker* modelo *Apex Duo*, a temperatura de 150 K utilizando radiação  $\text{Mo K}\alpha$ , medida feita no IQ-UNICAMP; e no equipamento de Difração de Raios-X do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, na linha MX2 (para o composto Zn-3,4-pvb.) As medidas de termogravimetria foram realizadas no equipamento TA Instruments, modelo TGA 2050 com atmosfera inerte de argônio, utilizando uma faixa de temperatura de 25 a 800  $^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ/\text{min}$ .

As medidas de Espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, UFMG, em um espectrômetro CMTE modelo MA250 com fonte radioativa  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  usando  $\alpha\text{-Fe}^0$  como referência, a 298 e 77 K.

### Estudos de adsorção

Para realização dos testes de adsorção com todos os gases, as amostras foram pré-tratadas sendo aquecidas a 150  $^\circ\text{C}$  durante 12 horas sob vácuo. As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram medidas a 77 K usando um instrumento Autosorb iQ2 Quantachrome. Para os cálculos, foram utilizados o modelo  $\text{BET}^{61}$  (Brunauer, Emmett e Teller), que leva em consideração a formação de multicamadas do adsorvato sobre o adsorvente sólido, para analisar a área superficial, e o modelo

BJH<sup>62</sup> (Barrett, Joyner e Halenda) para determinar a distribuição do tamanho dos poros.

As análises de adsorção de CO<sub>2</sub> dos complexos foram realizadas em um equipamento NETZSCH TGA modelo STA 449 F3, acoplado a um espectrômetro de massa NETZSCH Aëolos modelo QMS 403C utilizando-se um cadinho de alumina. Primeiramente, com propósito de eliminar possíveis impurezas da superfície dos compostos, estes foram expostos a um fluxo de argônio de 50 mL·min<sup>-1</sup> a uma razão de aquecimento de 5 °C·min<sup>-1</sup> até 200 °C, permanecendo nesta temperatura por duas horas. Em seguida, o equipamento foi operado na temperatura de aproximadamente 30 °C durante três horas com um fluxo de CO<sub>2</sub> de 50 mL·min<sup>-1</sup>. Para adsorção de amônia, o sistema utilizado consta de um cilindro de amônia conectado a um frasco Schlenk contendo a amostra, conectado a um *trap* contendo CaCl<sub>2</sub>, que atua como um agente dessecante. Um béquer com água foi conectado a outra saída do *trap* para monitorar o fluxo de gás que está passando pelo sistema e para solubilizar a amônia não adsorvida. A amônia adsorvida foi quantificada por gravimetria utilizando-se uma balança analítica. As massas das amostras foram medidas antes da adsorção e em intervalos de 10 minutos durante a exposição ao fluxo de amônia.<sup>63</sup>

Para análise de adsorção de metanol e água, antes do experimento, foi realizado um branco com o gás de arraste de N<sub>2</sub> e a massa do composto foi medida antes da adsorção e em intervalos de 10 minutos durante a exposição ao fluxo desse gás. Em seguida, a massa de cada complexo foi medida antes da adsorção e em intervalos de 10 minutos durante a exposição ao fluxo da mistura Ar/MeOH ou Ar/H<sub>2</sub>O. O sistema utilizado consta de um *trap* que continha os compostos líquidos, metanol ou água, para a adsorção. A este *trap* foi conectado um cilindro com o gás de arraste de argônio, por uma saída, e pela outra saída foi conectado um frasco Schlenk onde estavam cada amostra em questão. Esse Schlenk foi conectado a um outro *trap* com CaCl<sub>2</sub>, que atua como agente dessecante. Um béquer com água foi conectado a este último frasco para monitorar o fluxo de gás que está passando pelo sistema e solubilizar os gases não adsorvidos.

#### Softwares utilizados

Para realização da construção de gráficos, o software utilizado foi OriginPro 8.5.1<sup>®</sup> SR2 b315. Os ajustes matemáticos, das medidas magnéticas, foram realizados no software wolfram mathematica<sup>®</sup> versão 8. Os dados cristalográficos foram

explorados utilizando o software pubCIF<sup>®</sup> versão 1.9.19\_c. Os dados de difração de raios X por monocristal foram refinados nos softwares *SHELXS97*<sup>®64</sup>, *SHELXL2014/7*<sup>®.65</sup> As estruturas obtidas das medidas de difração de raios X por monocristal foram manipuladas no software Mercury 3.7<sup>®</sup> (Build RC1 2016).<sup>66</sup> Os desenhos de estruturas em duas dimensões foram realizados no ACD/ChemSketch<sup>®</sup> versão 14.01 e no ChemBioDraw<sup>®</sup> 12.0 (CambridgeSoft Corporation 2013). A manipulação de espectros de Ressonância Magnética Nuclear foi realizada no software MestReNova<sup>®</sup> Versão 6.0.2-5475. Para as deconvoluções, foi utilizado o software Fityk<sup>®</sup>, ajustando os espectros com funções gaussianas.

Para a realização dos estudos computacionais, foi utilizado a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), sendo os cálculos usando o Quantum-ESPRESSO v.6.5, e o projetor de onda aumentada (PAW) foi usado para a descrição da função de onda eletrônica junto com Perdew–Burke– Ernzerhof (PBE)<sup>67</sup>, e o software utilizado foi OriginPro 8.5.1<sup>®</sup> SR2 b315, utilizando funções gaussianas.

#### Medidas Fotoquímicas

Para a realização das medidas fotoquímicas, foi utilizado um fotorreator com lâmpadas com  $\lambda = 313$  nm e as soluções foram previamente desoxigenadas com borbulhamento de N<sub>2</sub> por 15 min e depois com cela fechada, para evitar a entrada de O<sub>2</sub>.

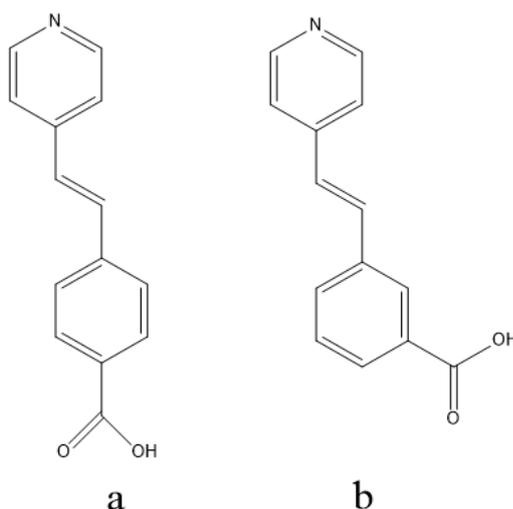
#### Reações em atmosfera inerte

Para reagentes sensíveis a O<sub>2</sub>, foi utilizado vidraria com atmosfera de N<sub>2</sub>, sendo que este gás passou por um filtro de secagem com sílica. Os solventes para as sínteses foram desoxigenados em frasco de Schlenk tampado, na linha de vácuo, com procedimento de abrir vácuo até borbulhar, em seguida abrir gás nitrogênio por 15 segundos, repetindo esse procedimento por 5 vezes, alternadamente. Após esse procedimento, foram borbulhados N<sub>2</sub> nos solventes por 15 minutos.

### Capítulo 3 - Ligantes

#### Síntese dos Ligantes:

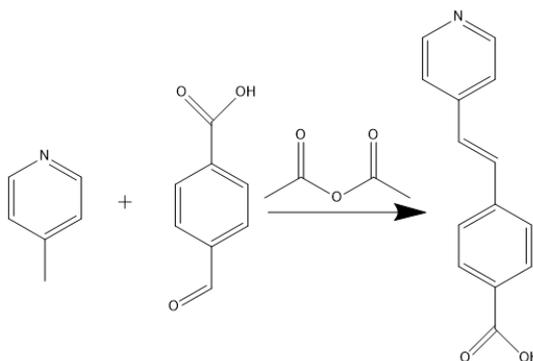
Os dois ligantes utilizados para a síntese dos complexos, são isômeros de posição, no caso a posição do ácido carboxílico; ácido 4-{2-(4-piridinil)vinilbenzóico} (4,4-Hpvb), Figura 13a e o ácido 3-{2-(4-piridinil)vinilbenzóico} (3,4-Hpvb), Figura 13b.



**Figura 13** – Estrutura molecular dos Ligantes: a) 4,4-Hpvb; b) 3,4-Hpvb.

#### **3.1 - Síntese do Ácido 4-{2-(4-piridinil)vinilbenzóico}, Ácido 4,4-piridil-vinil-benzóico: 4,4-Hpvb.**

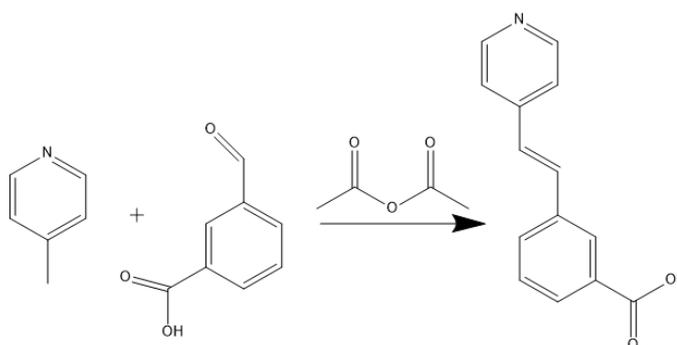
Em um balão de fundo redondo de volume de 1 L, foram adicionados 9,8 mL (100 mmol) de 4-metilpiridina e 15,2 g (100 mmol) de ácido 4-formilbenzóico em 80 mL de anidrido acético. Sob agitação vigorosa, o sistema foi colocado sob refluxo por 8 horas.<sup>60</sup> Após este período o sistema foi resfriado até atingir a temperatura ambiente e depois filtrado a vácuo, lavando em seguida com água, etanol gelado e éter dietílico gelado. O sólido obtido foi secado sob vácuo durante 3h. Rendimento: 65,2%. <sup>1</sup>H RMN (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm), 7,98, 7,96, 7,78 e 7,76, anéis aromáticos, 7,38 e 7,41 hidrogênios do grupo vinil, 8,5 ácidos carboxílico. <sup>13</sup>C RMN (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz) δ (ppm) 166,9, 150,1, 143,8, 140,3, 131,9, 130,5, 129,6, 128,4, 127,0 e 121,0. IR (ATR) bandas 1665 cm<sup>-1</sup> νC=O, 3443 cm<sup>-1</sup> νO-H, 970 cm<sup>-1</sup> νC-H (vinyl). Análise elementar, calculado de C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>: C 74,65%, H 4,92%, N 6,22%; Encontrado: C 74,49%, H 4,78% e N 6,20%. Ligante de cor amarela clara e insolúvel na maioria dos solventes orgânicos comuns, sendo apenas solúvel em DMF e DMSO a temperatura acima de 130 °C e em soluções aquosas com pH básico.



**Figura 14** – Esquema da reação de formação do 4,4-Hpvb.

### 3.2 - Síntese do Ácido 3-{2-(4-piridinil)vinilbenzóico}, Ácido 3,4-piridil-vinil-benzóico: 3,4-Hpvb.

A síntese desse ligante é inédita, porém foi feita de modo análogo ao isômero 4,4-Hpvb.<sup>60</sup> Em um balão de fundo redondo de volume de 50 mL, foram adicionados 1,0 mL (10 mmol) de 4-metilpiridina e 1,52 g (10 mmol) de ácido 3-formilbenzóico em 10 mL de anidrido acético. Sob agitação vigorosa, o sistema foi colocado sob refluxo por 12 horas. Após este período o sistema foi resfriado até atingir a temperatura ambiente e depois filtrado a vácuo, lavando em seguida com água, etanol gelado e éter dietílico gelado. O sólido obtido foi secado sob vácuo durante 3h. Rendimento: 44,5%. <sup>1</sup>H RMN (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 7,62, 7,92, 8,22, anéis aromáticos do grupo ácido, 7,33 e 7,36 hidrogênios do grupo vinil, 8,56 e 8,57, sinais do anel piridínico, 13,02 do ácido carboxílico. <sup>13</sup>C RMN (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz) δ (ppm) 167,6, 150,5, 144,5, 137,0, 132,6, 131,9, 129,6, 128,3, 127,6 e 121,5. IR (ATR) bandas 1685 cm<sup>-1</sup> νC=O, 3034 cm<sup>-1</sup> νO-H, 954 cm<sup>-1</sup> νC-H (vinyl). Análise elementar, calculado de C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>: C 74,65%, H 4,92%, N 6,22%; Encontrado: C 72,76%, H 4,99% e N 5,81%. Ligante de cor marrom e pouco solúvel em metanol, DMF, DMSO a temperatura ambiente, e torna-se solúvel em DMF e DMSO acima de 120 °C. O 3,4-Hpvb também é solúvel em soluções básicas, pH entre 9 e 10.

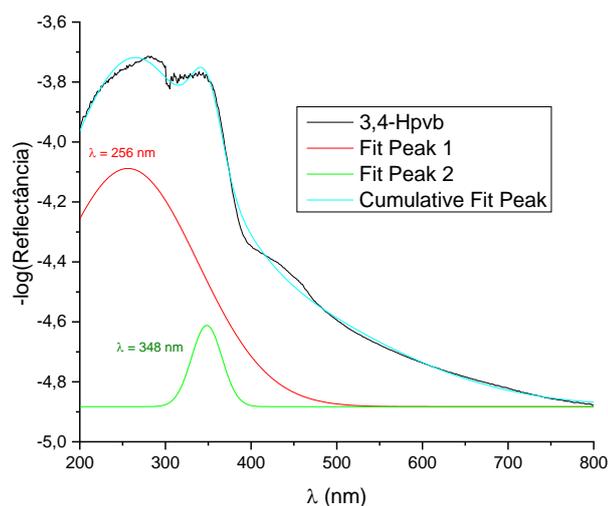


**Figura 15** – Esquema da reação de formação do 3,4-Hpvpb.

Resultados e Discussão:

### 3.3 - Caracterização estrutural e Propriedades Físicas

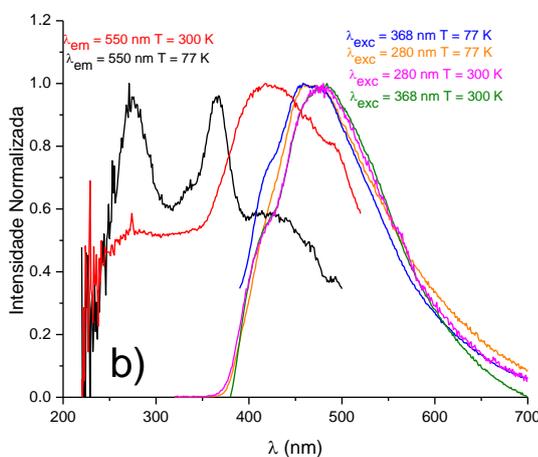
Pelo fato da baixa solubilidade do ligante 3,4-Hpvpb a temperatura ambiente, foi feita a medida de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível por refletância difusa. A Figura 16 apresenta a medida de espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta-visível para averiguar as bandas de absorção, no estado sólido. Pelo motivo do espectro apresentar bandas muito largas, foi feito a deconvolução do espectro para distinguir as bandas que o compõe e permitir uma melhor análise. O ajuste mostra a presença de três componentes mais importantes, em 256, 348 e 350 nm. Assim, a banda em 256 nm possivelmente poderia ser atribuída a uma transição do tipo  $n \rightarrow \sigma^*$ , a banda em 348 nm possivelmente uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ .<sup>68</sup>



**Figura 16**– Espectro de absorção do 3,4-Hpvpb no estado sólido.

Pelo fato de o ligante apresentar uma estrutura molecular conjugada, foi feito estudo de luminescência do 3,4-Hpvpb. A Figura 17 mostra os espectros de excitação (curvas cor vermelho e preta) e emissão (curvas verde, rosa, laranja e azul) do 3,4-Hpvpb, obtidos a temperatura ambiente e a 77 K no estado sólido. Ao escolher um valor, por volta de 550 nm, para fazer o monitoramento da banda de emissão, foi observado, no espectro de excitação, a presença de duas bandas em 275 e 420 nm, com a banda em 275 nm com uma intensidade menor quando comparada com a banda em 420 nm. E nos espectros de emissão, com excitação sendo monitorada nos valores de 275 e 368 nm, foram obtidas duas bandas de emissão, com  $\lambda$  máximo em

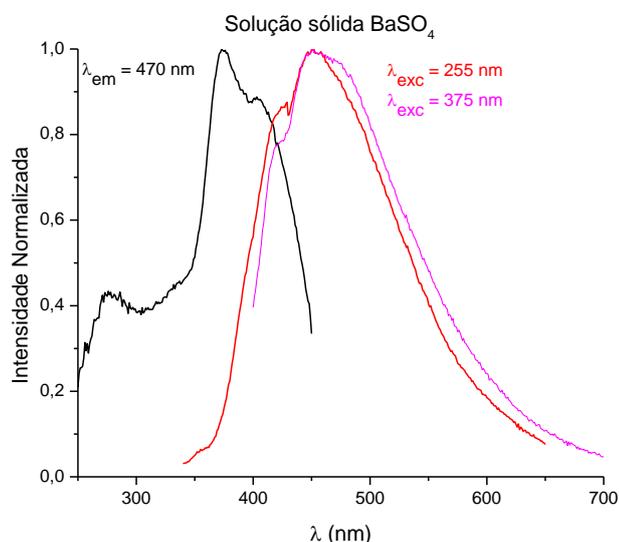
480 nm (curvas rosa e verde da Figura 17), ambos na temperatura ambiente, mostrando que as excitações em comprimentos de onda diferentes levam a um mesmo valor de emissão. Porém quando comparado com os espectros obtidos a temperatura de 77 K, foi observado, no espectro de excitação, a presença de duas bandas em 275 e 375 nm, sendo a intensidade da banda de 275 nm maior, quando comparada com a observada no espectro à temperatura ambiente. Nos espectros de emissão obtidos a temperatura de 77 K (curvas laranja e azul da Figura 17), foi observado que ocorreu um pequeno deslocamento dos valores de  $\lambda$  máximo das bandas de emissão, em relação as bandas de emissão da medida feita a temperatura ambiente, sendo o valor de  $\lambda$  observado de 464 nm à 77 K.



**Figura 17** – Espectros de Luminescência do 3,4-Hpvb: a) temperatura ambiente; b) a 300 K e a 77 K.

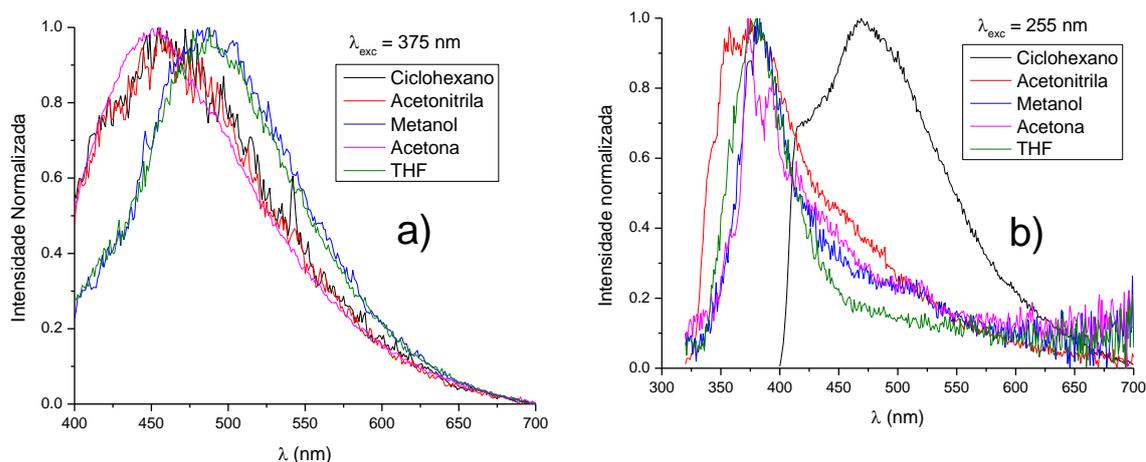
Foi realizada a medida de luminescência do 3,4-Hpvb em uma solução sólida, descrita no procedimento experimental, para verificar se ocorreria mudança na largura da banda do ligante quando dissolvido. A Figura 18 apresenta o espectro de luminescência obtido. Em relação à medida de excitação, foi feito monitoramento da emissão em 470 nm, e foi obtido um espectro de excitação com um perfil semelhante aos espectros do ligante puro, apresentando bandas em 275 e 375 nm, porém com uma baixa intensidade da banda em 275 nm, um perfil similar ao do espectro a temperatura ambiente. As medidas de emissão, com monitoramento em 255 e 375 nm, apresentaram bandas com valores de  $\lambda$  máximo em 455 nm. Assim, mesmo diluindo o 3,4-Hpvb em  $\text{BaSO}_4$ , as bandas permanecem alargadas mostrando que a diluição sólida não surtiu efeito, em relação ao alargamento. Ainda em relação a banda de emissão no visível, foi feita a medida de rendimento quântico com monitoramento

da banda de emissão em 455 nm, com valor obtido de  $1,45 \pm 0,03\%$ , o que indica um grande valor de fótons absorvidos e pequeno número de fótons emitidos.



**Figura 18** – Espectro de Luminescência: a) em solução sólida do 3,4-Hpvb em  $\text{BaSO}_4$  a Temperatura ambiente.

Também foram realizadas as medidas de luminescência em suspensões feitas em diferentes solventes para avaliar se as interações intermoleculares entre a molécula do ligante 3,4-Hpvb e os solventes poderiam causar algum efeito nos espectros de emissão, sendo que esses sistemas heterogêneos foram compostos de 2,0 mL de cada solvente e 4,0 mg do ligante. A Figura 19 apresenta os espectros de emissão do 3,4-Hpvb obtidos em cinco solventes, ciclohexano, acetonitrila, metanol, propanona e tetrahydrofurano. Na Figura 19a são mostrados os espectros de emissão obtidos com monitoramento da excitação em 375 nm e na Figura 19b são apresentados os espectros de emissão com monitoramento da excitação em 255 nm. Na Figura 19a foi observado, nos espectros de emissão, valores máximos de 450 nm, para os solventes ciclohexano, acetonitrila e acetona e ocorreu um pequeno deslocamento, de aproximadamente 30 nm, quando comparado com as emissões obtidas nos solventes THF e metanol, em que nesses solventes foi observado valor máximo de 480 nm. Esse deslocamento possivelmente aconteceu por conta das interações intermoleculares entre as moléculas do ligante e do solvente, fazendo com que os níveis de energia dos estados excitados do 3,4-Hpvb se alterem, assim ocorrendo emissões com deslocamentos.



**Figura 19** – Espectros de Emissão de suspensões de solventes:

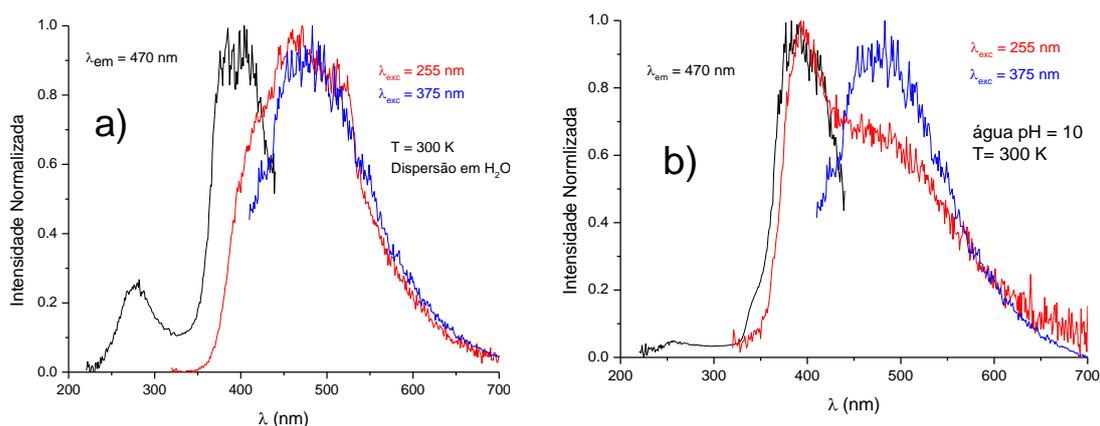
a)  $\lambda = 375$  nm; b)  $\lambda = 255$  nm.

Porém, na Figura 19b, foram apresentados os espectros de emissão do 3,4-Hpvb com a excitação monitorada em 255 nm. Desses espectros, foi observado que quase todos os solventes tiveram as bandas de emissão deslocadas, com valor máximo de 370 nm. A razão desse deslocamento ter ocorrido foi, possivelmente, devido ao fato de os solventes dissolverem uma pequena parcela do ligante 3,4-Hpvb. Assim, no momento das medidas, o valor do comprimento de onda de 255 nm forneceu energia suficiente para que essa pequena parcela de ligante, que foi dissolvido, sofresse a reação de foto-isomerização, ou seja, a mudança da configuração *trans* para *cis*. Desse modo, possivelmente as emissões em 370 nm podem ser do isômero *cis*-3,4-Hpvb. Assim, analisando o espectro da Figura 19b e as informações provenientes da Tabela 1, foi observado que o solvente ciclohexano, que é apolar, não conseguiu dissolver 3,4-Hpvb e, desse modo, não aconteceu a foto-isomerização e, com isso, a banda de emissão do *cis*-3,4-Hpvb na suspensão em ciclohexano não apareceu, visto que todos outros solventes, sendo todos polares, conseguiram solubilizar uma parte do ligante e assim promoveram a foto-isomerização.

**Tabela 1** -Características físico-químicas dos solventes utilizados nas suspensões.<sup>69</sup>

Solvente	Ciclohexano	Acetonitrila	Metanol	Acetona	THF
Absorção (nm)	200	190	205	330	220
Polaridade	0,2	5,8	5,1	5,1	4,0

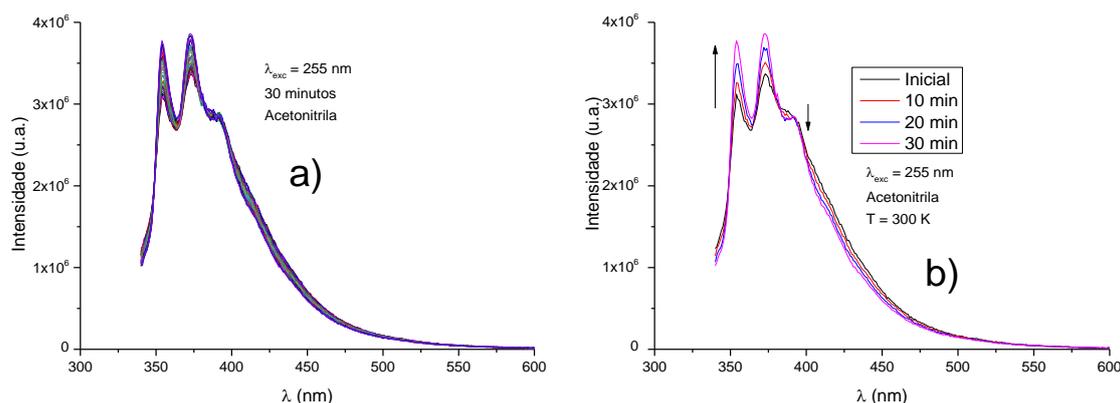
Para complementar a hipótese da possível dissolução do ligante 3,4-Hpvb, foram feitas as medidas em água, com pH 7,0 (Figura 20a) e outra medida em água com pH 10,0, no qual foi ajustada com gotas de solução de NaOH 1,0 mol/L (Figura 20b), sendo utilizado 2,0 mL de água para 4,0 mg do ligante em cada medida. A medida de excitação, foi feita com monitoramento da emissão em 470 nm e os espectros de emissão foram feitos com medida de excitação monitorada em 255 e 375 nm. Comparando os espectros obtidos, foi observado que em água com pH neutro (Figura 20a), os espectros apresentam perfil semelhante com a suspensão do ciclohexano, com o espectro de excitação com monitoramento da emissão em 470 nm, com dois máximos em 280 e 400 nm. As bandas de emissão apresentam máximo em torno de 475 nm, tanto com o monitoramento da excitação em 255 nm quanto o monitoramento em 375 nm. No segundo espectro, da Figura 20b, foi observado que no espectro de excitação a banda em 255 nm está com valor de intensidade muito reduzido, comparado aos demais espectros obtidos e a presença da banda intensa em 375 nm. Nos espectros de emissão, foi observado que a medida com monitoramento em 375 nm, foi obtido uma banda de emissão com máximo em 480 nm, porém a medida de emissão com monitoramento em 255 nm, foi observado a banda de emissão deslocada, com máximo em 390 nm. Assim pode se concluir que água com pH 10,0 pode ter dissolvido parte do *trans*-3,4-Hpvb e ter ocorrido a reação de foto-isomerização levando a formação do *cis*-3,4-Hpvb.



**Figura 20** – Espectro de luminescência da suspensão do 3,4-Hpvb: a) em água com pH 7,0; b) em água com pH 10,0.

A partir dos resultados descritos anteriormente, e pensando na hipótese da foto-isomerização, foram feitas duas medidas de emissão medida no intervalo de cada

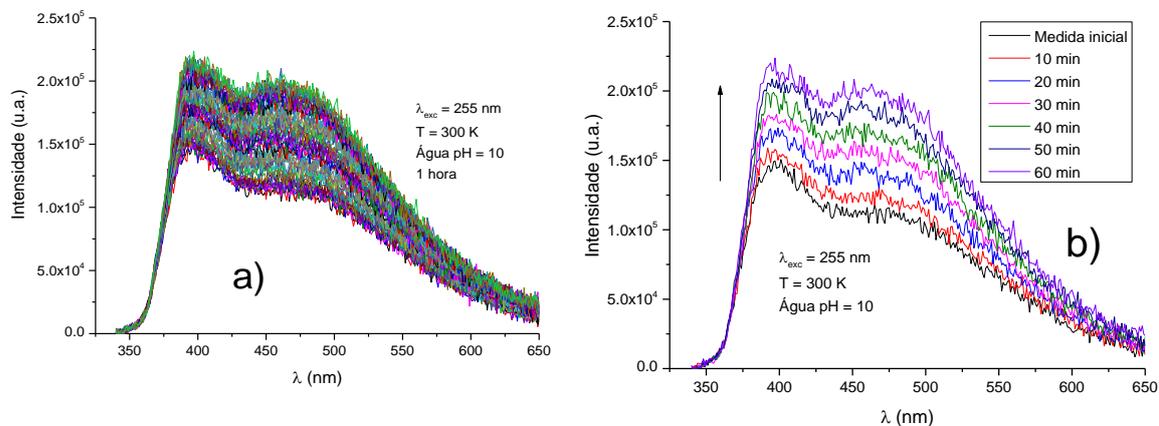
1 minuto durante 30 minutos, com monitoramento da excitação em 255 nm, uma no solvente acetonitrila e outra em água com pH 10,0, utilizando 2,0 mL de cada solvente e 4,0 mg do 3,4-Hpvb, sendo apresentados os espectros nas Figuras 21 e 22 respectivamente. Na Figura 21a, são apresentados todos os espectros obtidos na medida de emissão. Nas Figuras 21b, são apresentadas as mesmas medidas, porém foram selecionados os espectros obtidos no intervalo a cada 10 minutos. Assim, analisando os espectros, foi observado que as bandas das emissões foram deslocadas, em relação aos valores adquiridos no estado sólido, à temperatura ambiente, e apresentaram três valores distintos, em 354, 372 e 392 nm. Também foi observado que as intensidades das bandas de 354 e 372 nm aumentaram de acordo com o tempo, porém ocorreu uma discreta diminuição da banda em 392 nm. Pelo fato de os máximos estarem na região do ultravioleta, 352 e 372 nm, pode-se concluir que possivelmente seria mais um indício da foto-isomerização.



**Figura 21** – Espectro de Emissão do 3,4-Hpvb em acetonitrila, obtido continuamente durante 30 min: a) Todas as curvas; b) Intervalo a cada 10 min.

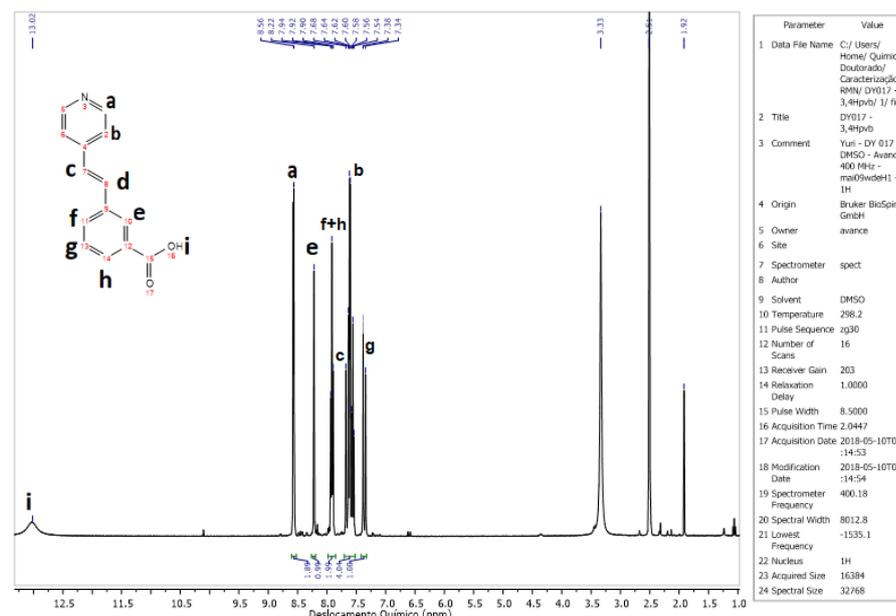
Para os espectros apresentados na Figura 22, foram feitas medidas a cada 1 minuto durante 1 hora. Na Figura 22a, são mostradas todas as curvas obtidas em 1 hora, e na Figura 21b, foram plotados apenas as medidas a cada 10 minutos, no mesmo período da análise. Assim, dos espectros da Figura 22, foi contemplado que os espectros de emissão apresentaram dois máximos, em 394 e 462 nm e que as intensidades das bandas aumentaram de acordo com o tempo. A Figura 22b são apresentadas as mesmas medidas, porém foram selecionados os espectros obtidos no intervalo a cada 10 minutos. A partir disso, entende-se que na suspensão, continha o ligante em ambas as configurações, *cis* e *trans*. Assim os espectros apresentaram bandas de emissão em regiões características de ambas as configurações, logo a hipótese baseada nessa observação seria que a emissão do ligante

na configuração *cis*, estaria na região do ultravioleta e a emissão do ligante na configuração *trans*, estaria na região do visível.

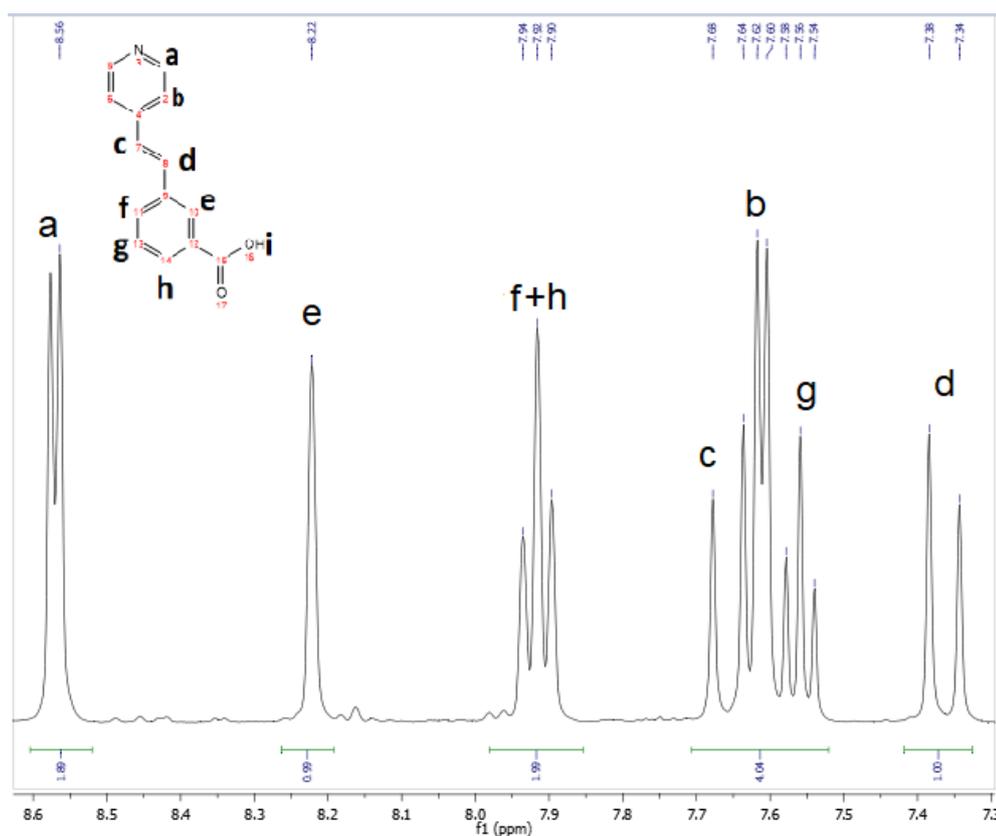


**Figura 22** – Espectro de Emissão do 3,4-Hpvb em água com pH 10, obtido continuamente durante 60 min: a) Todas as curvas; b) Curvas no intervalo de 10 min.

Juntamente foram realizadas medidas de caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (Fig. A1) para averiguar a estrutura molecular do ligante. Os espectros de RMN foram obtidos com uso de solvente DMSO- $d_6$ . Na Figura 23 é apresentado o espectro de  $^1\text{H}$  do ligante 3,4-Hpvb e a Figura 24 mostra os principais sinais ampliados para análise. Foi observado a presença de um duplete em 7,35 ppm, sinais referentes ao hidrogênio d (Figura 24), o hidrogênio que confirma a configuração *trans* do ligante. Em 7,65, 7,61 e 7,56 ppm, está presente um grupo de sinais próximos, assim os sinais atribuídos ao hidrogênio c é o duplete em 7,65, em 7,61 um duplete referente ao par de hidrogênios b e em 7,56 sinal referente ao hidrogênio g. Em 7,92 ppm, um triplete, formado aparentemente da sobreposição de dois dubletos, que representa o acoplamento dos hidrogênios f e h, do anel aromático (Figura 24). Em 8,22 ppm, um sinal singlete referente ao hidrogênio “isolado” pelo grupo ácido, letra e. E em 8,56 e 8,57 ppm, sinal duplete referente aos hidrogênios simétricos próximos ao grupo piridina, letra a e em 13,02 ppm sinal alargado referente ao hidrogênio do grupo ácido, letra i (Figura 24). Em 3,33 ppm o sinal singlete referente a moléculas de água que provavelmente se encontram no solvente, em 2,5 ppm o sinal do solvente DMSO $^{70}$  e em 1,92 ppm, sinal singlete referente ao subproduto da reação, ácido acético.



**Figura 23** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 3,4-Hpvb.



**Figura 24** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante 3,4-Hpvb ampliado.

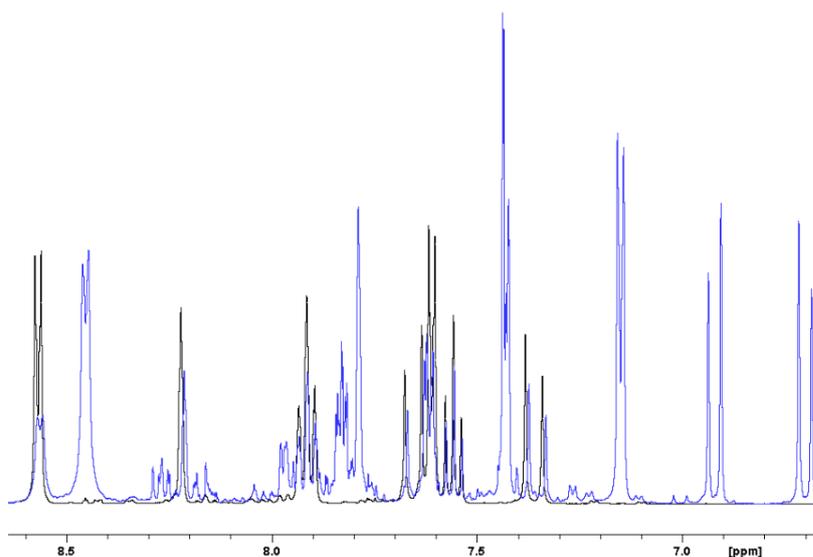
Do espectro analisado, da Figura 24, foram obtidos os valores das constantes de acoplamento dos hidrogênios f, g, h, c e d e são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** – Valores das constantes de acoplamento dos átomos de hidrogênio da molécula do 3,4-Hpvb.

Hidrogênio	Constante de Acoplamento J (Hz)
Hc	16,5
Hd	16,5
Hf	7,7
Hh	7,7
Hg	7,7

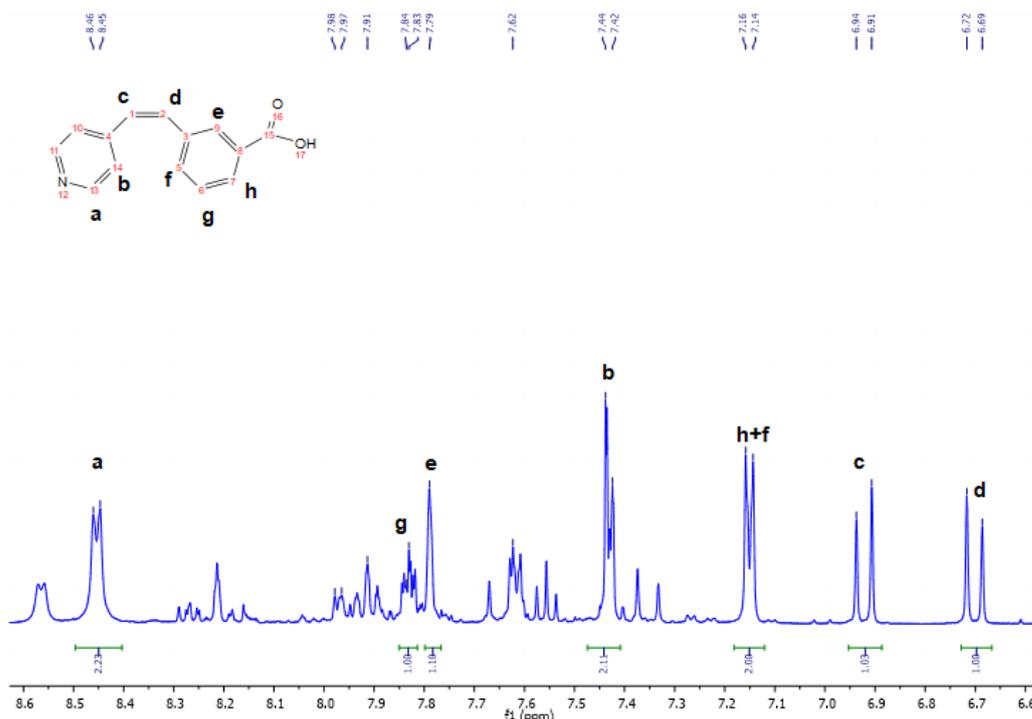
Logo, pode se concluir que os hidrogênios f, g e h se acoplam entre si, por causa do mesmo valor das constantes. Os hidrogênios c e d, da configuração *trans*, acoplam entre si, evidenciado também pelos mesmos valores de J. Da literatura, o valor de J para os hidrogênios c e d estão coerentes para uma molécula na configuração *trans*.<sup>71</sup>

A partir disso, foi realizado um experimento para comprovar a existência do isômero *cis*-3,4-Hpvb. É conhecido da literatura que a reação de foto-isomerização ocorre quando a molécula está dissolvida e a solução irradiada em comprimento de onda igual ou próximo a 315 nm.<sup>39,40</sup> Assim foi feita uma solução do ligante em DMSO-d<sup>6</sup> e em seguida, foi obtido primeiro espectro de RMN de <sup>1</sup>H do 3,4-Hpvb. A solução foi desoxigenada e com aborbulhamento de N<sub>2</sub> e irradiado por 2 horas com comprimento de onda em 313 nm. E após terminar o processo de irradiação, foi realizado a segunda medida de RMN de <sup>1</sup>H nas mesmas condições da primeira. A Figura 25 apresenta os espectros antes (cor preto) e depois da irradiação (cor azul). Foi observado que no espectro azul, houve aparição de novos picos, possivelmente, referentes ao isômero *cis*.



**Figura 25** – Sobreposição dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do 3,4-Hpvb: antes de irradiar e depois de 2 horas irradiado.

Assim, foi realizada a atribuição do espectro azul (solução irradiada por duas horas). A Figura 26 apresenta o espectro com a atribuição feita aos possíveis sinais do isômero *cis*. Do espectro foram obtidos os valores da constante de acoplamento dos hidrogênios da dupla ligação, agora na configuração *cis*. A Tabela 3 apresenta os valores obtidos.



**Figura 26** – Atribuição do Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto 3,4-Hpvb.

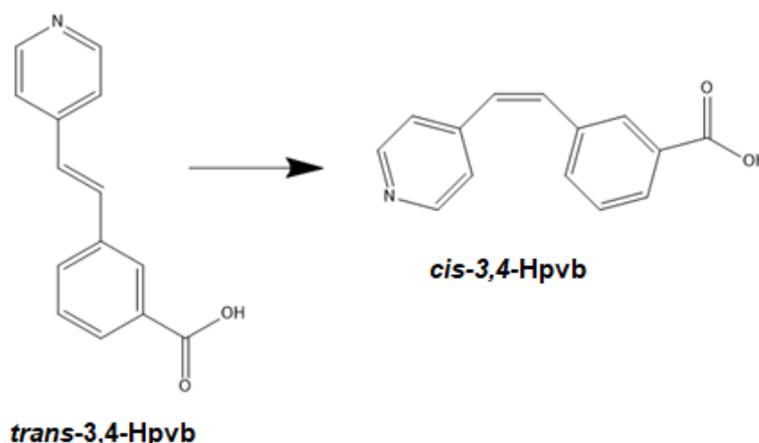
**Tabela 3** – Constantes de acoplamento dos principais átomos de hidrogênio do composto 3,4-Hpvb.

Hidrogênio	Constante de Acoplamento (Hz)
Hc	12,3
Hd	12,3

Assim analisando o espectro, os picos referentes aos hidrogênios Ha, Hb, Hf e Hh, He e Hg deslocaram para valores de 8,45, 7,43, 7,15, 7,79 e 7,85 ppm respectivamente, porém os valores de maior destaque foram para os hidrogênios Hc e Hd que deslocaram de 7,61 e 7,35 ppm para 6,91 e 6,70 ppm, respectivamente. Além do grande deslocamento químico, evidenciando a foto-isomerização, foi feita uma comparação dos valores das constantes de acoplamento dos hidrogênios Hc e Hd, apresentados na Tabela 3. Assim, com valor de 12,3

Hz, estava condizente com valores de hidrogênios ligados a duplas ligações na configuração *cis*. Da Tabela 2, os mesmos hidrogênios apresentavam 16,5 Hz quando a molécula se encontrava na configuração *trans*, que são valores condizentes para configuração *trans*.<sup>68,71</sup> No espectro da Figura 26, ainda é possível notar a presença de sinais da molécula na configuração *trans*. Logo a partir da integração dos sinais dos isômeros *cis* e *trans*, foi feito cálculo da proporção dos isômeros no momento da análise de RMN. A partir deste cálculo, foi observado que 66,2 % das moléculas de 3,4-Hpvb estão na configuração *cis* e 33,8% restantes estavam na configuração *trans*, com duas horas de irradiação.

Logo, com todos esses indícios, conclui-se que o isômero *cis*-3,4-Hpvb está sendo formado quando parte do *trans*-3,4-Hpvb é dissolvido e irradiado, em radiação com comprimentos de onda inferior a 315 nm, como observado nos experimentos de luminescência e comprovado no experimento de RMN, como mostra o esquema da Figura 27.



**Figura 27** – Fotoisomerização do ligante 3,4-Hpvb para o *cis* 3,4-Hpvb.

### Conclusões Parciais

O ligante 3,4-Hpvb, foi sintetizado de modo análogo ao ligante 4,4-Hpvb, de modo diferente do método encontrado na literatura e a partir desse procedimento, utilizado pela primeira vez, foi obtido a molécula do 3,4-Hpvb, com baixo rendimento. Ainda está sendo avaliadas condições para poder obter o ligante com um rendimento maior.

O ligante foi devidamente caracterizado e a partir do conjunto de análises e a partir dessas, foi observado que a configuração inicial era *trans*. Após estudos de propriedades físicas, foi notado que o ligante apresenta propriedade luminescente diretamente ligada com sua configuração, assim foi possível correlacionar a estrutura molecular do ligante com suas propriedades luminescentes, sendo que quando apresenta a configuração *trans*, o ligante emite no visível. Com a realização da reação

fotoquímica, o 3,4-Hpvb passa para configuração *cis*, o que ocasiona um deslocamento da banda de emissão, a qual desloca para o ultravioleta.

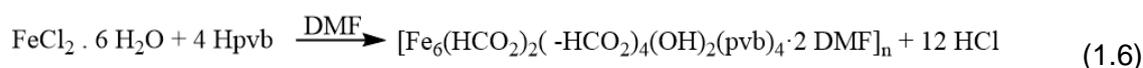
## Capítulo 4 – Fe-pvb

Sínteses dos complexos contendo 4,4-piridil-vinil-benzoato e íons ferro(II):

### 3.1 - Síntese da rede metalorgânica, $[\text{Fe}_6(\text{HCO}_2)_4(\mu\text{-HCO}_2)_4(\text{OH})_2(\text{pvb})_4 \cdot 2 \text{DMF}]_n$ (**Fe-pvb**).

O procedimento de preparação do complexo com o ligante 4,4-Hpvb, descrito a seguir, foi realizado sob atmosfera inerte com gás  $\text{N}_2$  devido à grande reatividade do íon  $\text{Fe(II)}$  em solução, podendo oxidar em presença de gás  $\text{O}_2$ .

A equação geral da reação de formação desse complexo é dada pela equação 1.6:



Em um frasco Schlenk de 50 mL foram adicionados 5 mL de água deionizada e 10 mL de DMF, sendo a mistura colocada para desoxigenar com fluxo de gás  $\text{N}_2$  por 15 minutos, devido à grande reatividade do íon  $\text{Fe(II)}$  em solução, podendo oxidar em presença de gás  $\text{O}_2$ . Para isso o sistema foi fechado com um septo de borracha e com o auxílio de uma agulha longa o septo foi perfurado, seguido da injeção de  $\text{N}_2$ . Em outro frasco Schlenk de 20 mL, foram adicionados 1,0 mmol de 4,4-Hpvb (0,2248 g) e 0,5 mmol (0,0994 g) de  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Este frasco também foi fechado com septo de borracha, e a torneira de saída do frasco Schlenk foi conectada a um borbulhador com óleo de silicone. Os dois frascos Schlenk foram então conectados por uma cânula de plástico, responsável por auxiliar a transferência da mistura de solventes para o frasco contendo os reagentes. Após 15 minutos, foi realizada a transferência da mistura de solventes de um dos frascos Schlenk para o frasco contendo os reagentes, utilizando para isso pressão de  $\text{N}_2$ . Após a transferência, a torneira do Schlenk da mistura foi fechada e foram retirados a cânula e o septo de borracha e rapidamente colocado uma tampa de vidro com junta esmerilhada contendo graxa de silicone, vedada com teflon, Parafilm M<sup>®</sup> e lacre para tampa de vidro.

O sistema foi colocado para reagir em banho de óleo de silicone, durante 8 horas à  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após esse período o sistema foi deixado esfriar no banho de óleo e só aberto no dia seguinte. Houve a formação de cristais incolores, um precipitado escuro e cristais de cor laranja. Os cristais incolores podem ser atribuídos a 4,4-Hpvb que não reagiu (de acordo com análise de IV). Os cristais laranja podem ser atribuídos ao complexo **Fe-pvb**, de acordo com os dados de difração de Raios X por monocristal. O sólido escuro foi separado do meio reacional, analisado previamente por

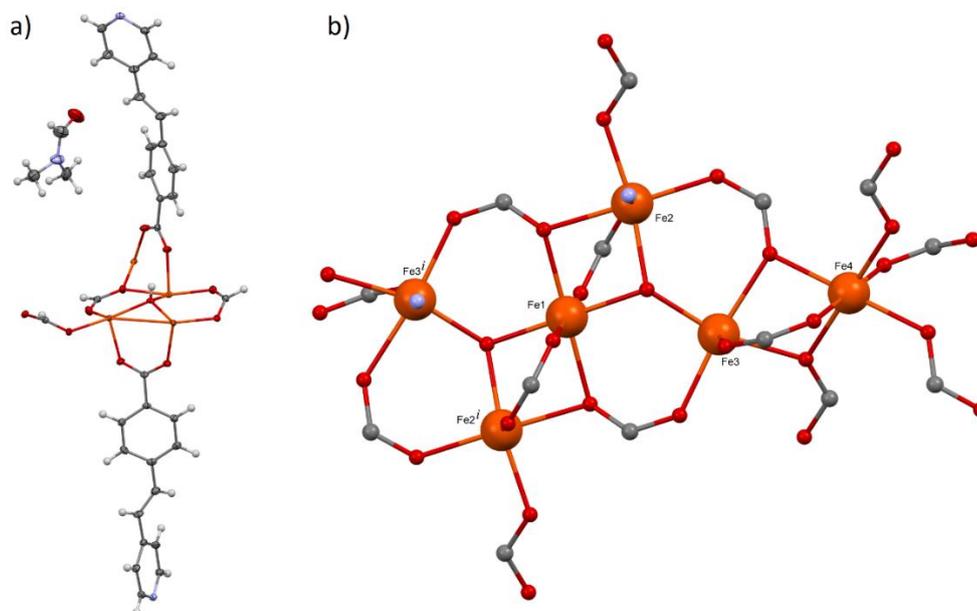
espectroscopia no infravermelho e observado que se trata do composto **Fe-pvb** mas com presença de impurezas. Rendimento: 18,4%. Análise elementar, calculado de  $\text{Fe}_6\text{C}_{68}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{O}_{24}$ : C 48,37%, H 4,06%, N 4,98%; Encontrado: C 47,25%, H 3,74% e N 4,81%. IR (ATR) bandas  $1685\text{ cm}^{-1}$   $\nu\text{C}=\text{O}$ (antissimétrico),  $1362\text{ cm}^{-1}$   $\nu\text{C}=\text{O}$ (simétrico),  $3034\text{ cm}^{-1}$   $\nu\text{O}-\text{H}$ ,  $954\text{ cm}^{-1}$   $\nu\text{C}-\text{H}$  (vinil),  $730\text{ cm}^{-1}$   $\nu\text{Fe}-\text{O}$  (ponte hidroxó). Cristais de cor marrom, são insolúveis em água, DMF e DMSO a temperatura ambiente, apenas apresenta solubilidade em DMF e DMSO a temperatura de  $140\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Resultados e Discussão:

#### **3.2 - Caracterização estrutural.**

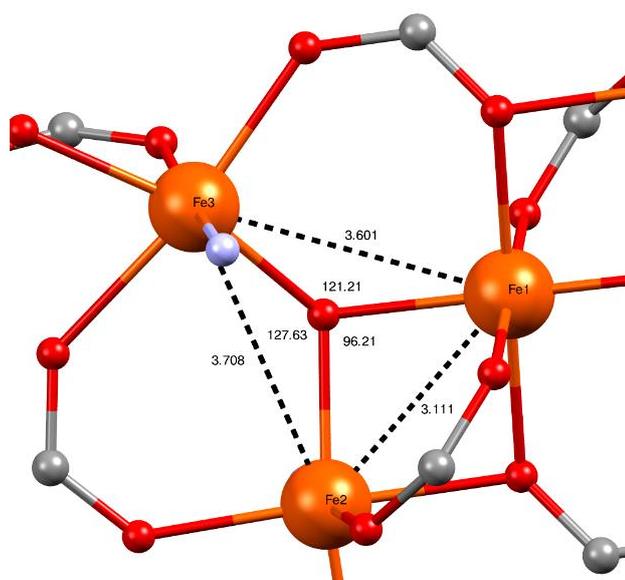
A partir da síntese do complexo, foram obtidos cristais adequados para difração de raios X de monocristal, permitindo a obtenção da estrutura molecular e os parâmetros cristalinos. Estes parâmetros são apresentados na Tabela T1, em anexo.

A partir dos resultados de difração de raios X foi observado que o complexo **Fe-pvb** é formado por seis íons de ferro contendo ligante piridil-vinil-benzoato, dois grupos hidroxó e seis grupos metanoato completando as esferas de coordenação de cada conjunto de íons, como mostra a Figura 28. A unidade mínima consiste numa primeira estrutura que contém os íons Fe1 ligados aos íons Fe2 e Fe3, por meio das pontes  $\mu\text{OH}$  e  $\mu$  metanoato. Porém, pelo fato da estrutura apresentar um centro de inversão, exatamente na posição do Fe1, Fe2<sup>i</sup> e Fe3<sup>i</sup> possuem estrutura igual descrita. Essa estrutura está ligada ao sexto íon Fe(II), o Fe4, que se estende o complexo.



**Figura 28** – Proposta da unidade mínima do **Fe-pvb**: a) Estrutura de uma unidade mínima; b) Unidade completa com seis íons ferro(II).

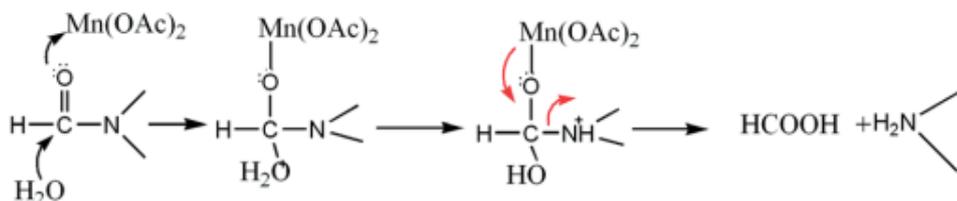
Como foi dito na descrição da estrutura, foi observado a presença de uma ponte  $\mu_3$ -hidroxo entre três íons Fe(II). Em relação a sua estrutura, foram observados diferentes valores dos ângulos Fe\_O\_Fe. O ângulo entre Fe3–O1–Fe1 observado foi de  $96,1^\circ$ , porém ocorre uma variação quando comparado com ângulo Fe1–O1–Fe2, que é de  $120,9^\circ$ . O terceiro ângulo apresenta um valor ainda maior, Fe2–O1–Fe3, de  $127,3^\circ$ . As distâncias entre os íons ferro são:  $3,11 \text{ \AA}$  (Fe2–Fe1);  $3,60 \text{ \AA}$  (Fe3–Fe1) e  $3,71 \text{ \AA}$  (Fe2–Fe3), Figura 29. As distâncias das ligações Fe1 – O1 e Fe2 – O1 são de  $2,09 \text{ \AA}$  e Fe3 – O1 é de  $2,05 \text{ \AA}$ . Outro parâmetro medido foi a distância do átomo de oxigênio do grupo OH em relação ao plano formado pelos tres íons Fe(II), igual a  $0,518 \text{ \AA}$ , (Fig. 29), em que está distância mencionada foi comparada com de outros compostos da literatura.<sup>72–79</sup>



**Figura 29** – Valores dos ângulos entre as ligações  $\mu(\text{O} - \text{Fe})_3$  no **Fe-pvb**.

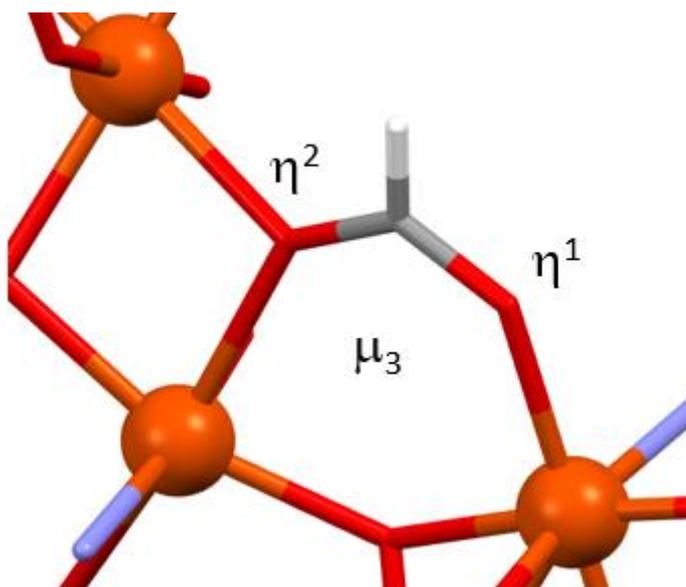
Um fato observado foi a aparição dos íons metanoato nas esferas de coordenação, apesar de não ter sido adicionado como reagente, os íons metanoato foram formados durante a reação de formação do complexo, devido a hidrólise do DMF catalisada pelo íon ferro(II).<sup>80</sup> O mecanismo proposto por Liu e colaboradores consiste na coordenação do DMF no íon metálico pelo átomo de oxigênio da carbonila, seguido do ataque nucleofílico de uma molécula de água na mesma carbonila,

resultando na formação do íon metanoato e de uma amina secundária como subproduto<sup>80</sup>, como mostra a Figura 30.



**Figura 30** – Mecanismo de hidrólise do DMF catalisado por íon metálico, adaptado da referência.<sup>80</sup>

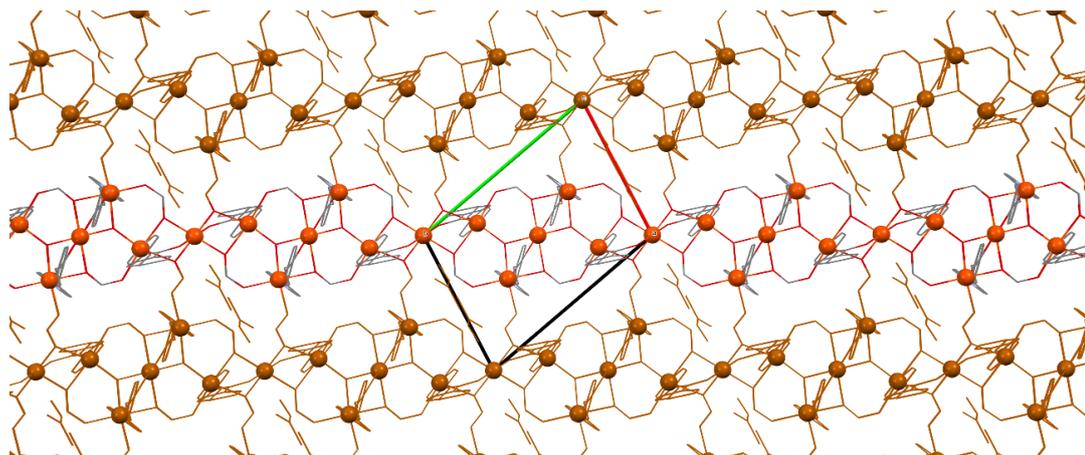
Na estrutura do complexo, os grupos carboxilatos dos ligantes pvb se ligam aos íons ferro por meio de pontes, tipo  $\mu$ , assim como os íons metanoatos. Porém todos os formiatos se ligam de dois modos: um modo pela ligação direta com íon metálico,  $\eta^1$ , e segundo modo pelo oxigênio fazendo duas ligações em ponte do tipo  $\eta^2$ , como mostra a Figura 31.



**Figura 31** – Modos de coordenação dos grupos metanoatos.

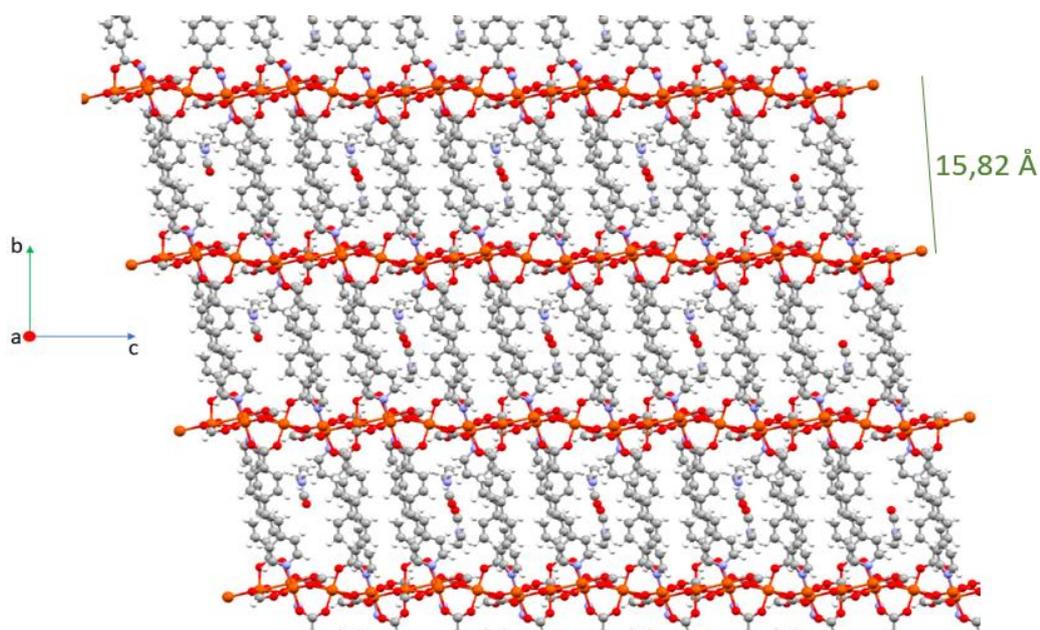
Os ânions metanoatos, que fazem parte da esfera de coordenação dos íons metálicos, realizam ligações com outros íons ferro que se encontram em posições adjacentes, assim, conectando as outras unidades básicas se estendem formando um plano, como mostra a Figura 32. Desse modo, o plano apresenta as unidades básicas formadas por uma unidade pentanuclear que apresenta dois arranjos trinucleares triangulares em torno da ponte hidroxô que compartilham o mesmo vértice, orientados

de modo simétrico um em relação ao outro, de acordo com o destaque (Fig. 32). Essas unidades pentanucleares são conectadas a outras, tendo como espaçadores unidades contendo íons de ferro(II) por meio de pontes formadas pelo pvb e um dos sítios metanoato em uma direção, e pelo outro sítio do metanoato na outra direção, como mostrado no destaque (Fig. 32). Desse modo, estas unidades estendem ao longo do plano de forma ordenada.



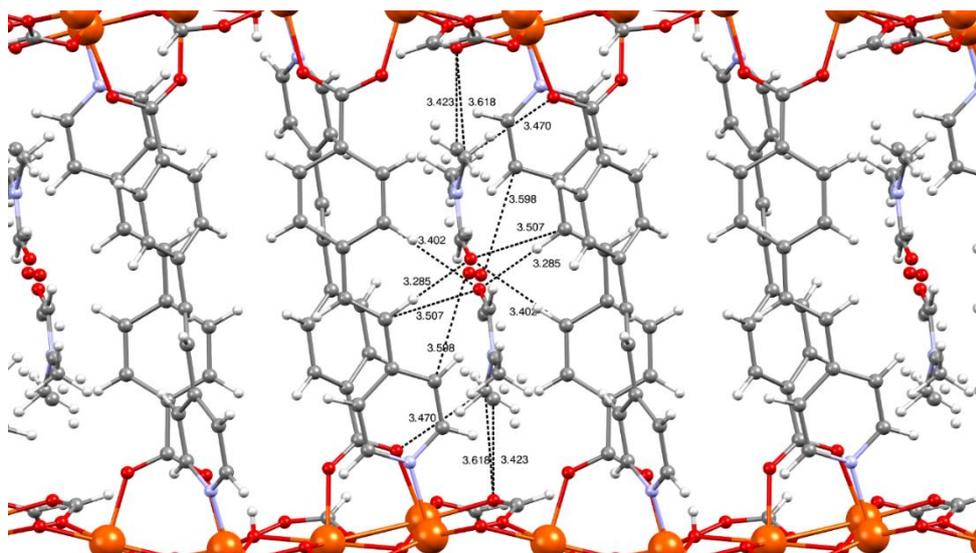
**Figura 32** – Plano estendido do complexo **Fe-pvb**.

Por conta das torções e ângulos dos ligantes contidos nas esferas de coordenação de cada íon ferro, o plano, apresenta uma topologia em forma do tipo zig-zag (Figura 33). Com a presença dos íons pvb coordenados nas posições axiais dos íons de ferro, ocorre a ligação dos planos entre si e assim levando a estruturação tridimensional da rede metalôgica **Fe-pvb**, como ilustra a Figura 33. A distância entre cada plano é de 15,82 Å.



**Figura 33** – Estrutura tridimensional do MOF Fe-pvb.

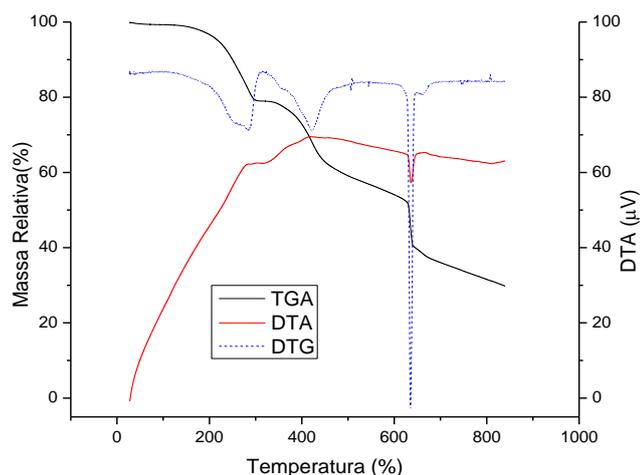
Foi observado também, que os pequenos poros formados, pelo ligante pvb e os planos formados pelos complexos, contém duas moléculas do solvente DMF. Trata-se de pequenos canais formados a partir do pequeno espaço entre quatro íons ferro, conectados entre si e contidos no plano, mostrado na Figura 34. O arranjo desses íons ferro é similar a um paralelepípedo, com valores de distância de 5,58 e 5,89 Å entre os íons metálicos. Também foi notado que as moléculas do solvente DMF foram hospedadas na rede, através das interações intermoleculares, do tipo ligações de hidrôgeno entre o oxigênio da carbonila do DMF e hidrogênio da cadeia que forma o pvb. A distância dessa interação está em torno de 3,00 Å com pequenas variações como se observa na Figura 34.



**Figura 34** – Valores das distâncias dos canais do Fe-pvb.

O Fe-pvb foi cristalizado no sistema triclinico e pertence ao grupo espacial  $P\bar{1}$ , sendo a cela unitária composta por uma unidade com quatro íons ferro(II) metade de duas moléculas do ligante pvb. A partir dos monocristais obtidos foi realizada a medida de difração de raios-X de policristais. A Figura A2, em anexo, apresenta o difratograma experimental sobreposto com o difratograma calculado a partir do programa Mercury®.<sup>66</sup> A partir da comparação entre os difratogramas foi observado que todos os picos obtidos na medida experimental se encontram em mesmos valores de  $2\theta$  dos picos do difratograma calculado, mostrando a reprodutibilidade cristalina na síntese e pouca quantidade de impurezas.

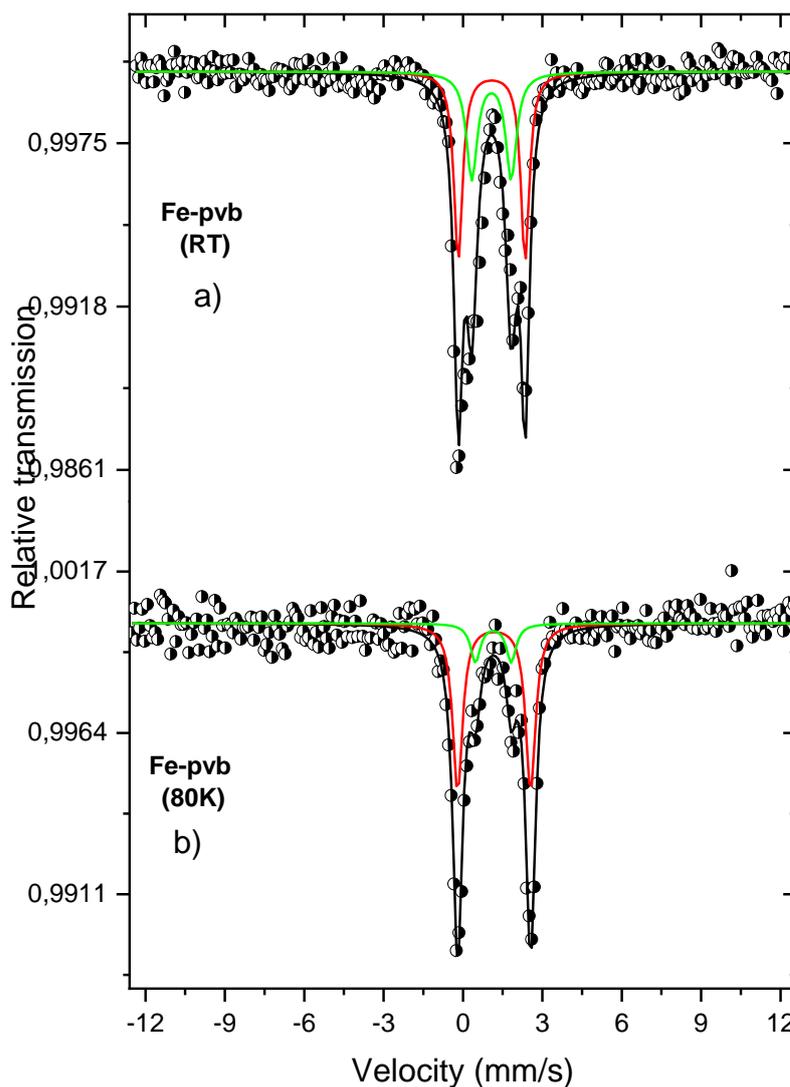
Como parte da caracterização estrutural da rede metalorgânica de ferro(II), foram realizadas as medidas de análise térmica: a termogravimetria e análise térmica diferencial. A Figura 35 apresenta os gráficos das análises térmicas traçados em função da temperatura:



**Figura 35** – Gráficos das análises térmicas do **Fe-pvb**.

A partir dos dados obtidos da curva de TGA, foram realizados os cálculos de perda de massa referente a cada evento. No primeiro evento, que acontece entre 25°C e 308°C, ocorre uma perda de 20,99% de massa, referente a perda de quatro moléculas de solvente, no interior e superfície do cristal e três moléculas de água, também presentes na superfície do cristal. O segundo evento, que ocorre entre 319,08°C e 465,06°C, ocorre perda de 17,54%, referente a perda dos íons metanoato. Segundo a curva de DTA, tanto o primeiro quanto o terceiro evento são caracterizados por eventos exotérmicos. O segundo evento pode ser considerado endotérmico, pelo fato da curva ascendente durante o processo termodinâmico.

O composto **Fe-pvb** foi também caracterizado utilizando Espectroscopia Mössbauer, com base em  $^{57}\text{Fe}$ . A Figura 36 mostra o espectro obtido a temperatura ambiente e a baixa temperatura:



**Figura 36** - Espectro Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  do composto **Fe-pvb**: a) temperatura ambiente; b) 80 K.

No espectro da Figura 36 são mostrados os dados experimentais e o ajuste das medidas representado pela curva em preto. A partir desta curva foi realizada a deconvolução para encontrar os parâmetros hiperfinos e as curvas de contribuição. Os parâmetros hiperfinos obtidos são apresentados na Tabela 4, a seguir:

**Tabela 4** - Parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  obtidos a temperatura ambiente.

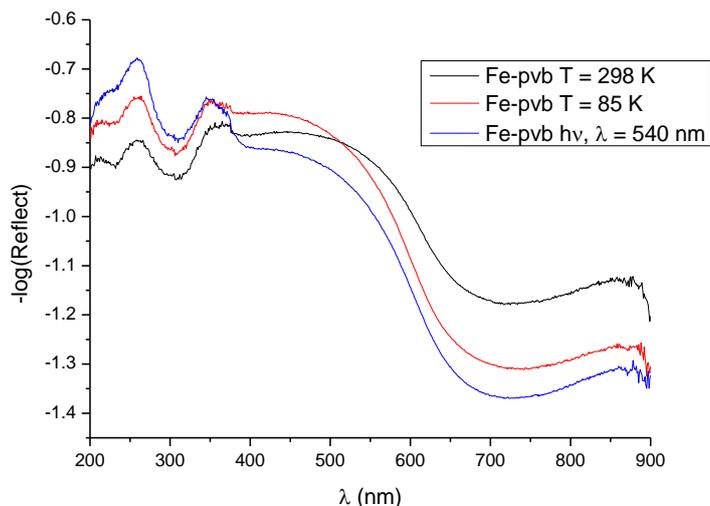
Amostra	Estado de oxidação	$\delta$ (mm/s) $\pm$ (0,05 mm/s)	$\Delta/\varepsilon$ (mm/s) $\pm$ (0,05 mm/s)	Área relativa $\pm$ (1 %)

Fe-pvb (RT)	Fe <sup>2+</sup>	1,18	2,52	52
	Fe <sup>2+</sup>	1,17	1,48	48
Fe-pvb (80K)	Fe <sup>2+</sup>	1,27	2,75	81
	Fe <sup>2+</sup>	1,24	1,18	19

No espectro a temperatura ambiente, Figura 36a, foi observado que o dubleto quadrupolar possui um ombro de maior intensidade. Ao analisar a deconvolução do dubleto, foi observado que existem dois núcleos Fe(II) com ambientes químicos diferentes. Porém ao reduzir a temperatura, Figura 36b, uma das curvas que caracteriza o segundo ambiente químico do Fe(II), curva verde, diminui consideravelmente a intensidade, levando a um discreta diminuição do ombro presente no dubleto quadrupolar,<sup>81,82</sup> porém ainda é notado que existem dois ambientes químicos distintos na unidade mínima do **Fe-pvb**.

### 3.3 - Propriedades Físicas.

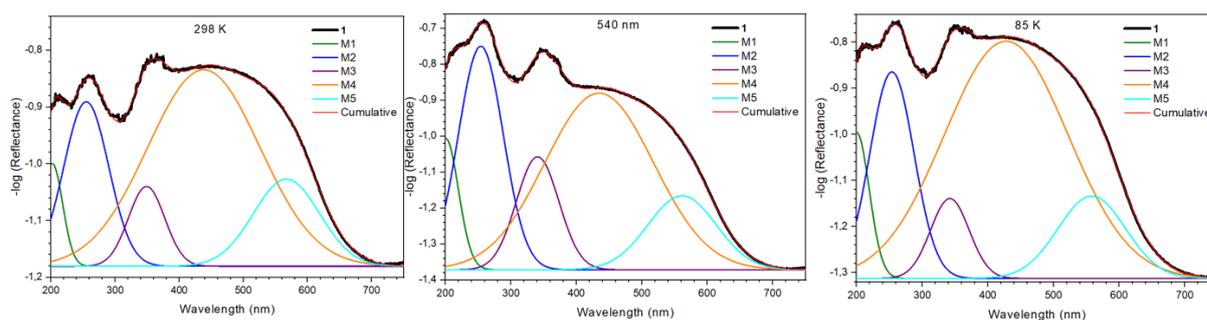
Para estudo das propriedades óticas do complexo, foi feita análise por espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta–visível. Assim foram feitas medidas em condições diferentes para a verificar se poderia haver algum fenômeno eletrônico. A partir disso foram feitas 3 medidas: uma em temperatura ambiente, outra em temperatura de 85 K e uma terceira com a amostra irradiada com lâmpada com comprimento de onda de 540 nm durante 24 horas em temperatura ambiente.<sup>83–85</sup> A Figura 37 apresenta os espectros obtidos referentes as medidas descritas.



**Figura 37** – Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vís para **Fe-pvb**.

A partir dos espectros obtidos, foram feitos os ajustes de deconvolução para os três espectros. Para facilitar análise e observação, foi mostrado o ajuste de cada espectro, apresentados nas Figuras 38a, 38b e 38c. Foi observado que, nos três espectros, esses ajustes mostram a presença de seis bandas que compõe cada espectro. Dentre essas bandas, obtidas na deconvolução, duas receberam maior destaque, são duas localizadas na região do visível (cores laranja e azul nas Figuras 38a, 38b e 38c).

Analisando, inicialmente, o espectro a temperatura ambiente, Figura 38a, foi observado que as curvas, em azul e laranja, apresentam valores de máximo  $\lambda$  de 445 e 565 nm, respectivamente.



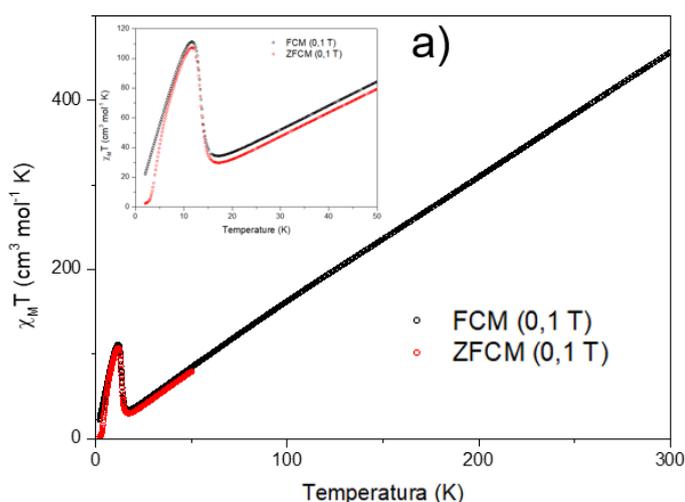
**Figura 38** – Deconvolução do Espectro UV-Vís do **Fe-pvb**: a) à temperatura ambiente; b) à temperatura de 85 K; c) Irradiado  $\lambda = 540$  nm a Temperatura ambiente.

A partir disso, foi feita comparação dos espectros com a deconvolução feita, comparando as bandas laranja e azul claro (Fig. 38a, 38b e 38c). Assim, foi observado que não ocorre deslocamento das bandas, mesmo com a utilização de agentes

externos nas medidas; foi notado que a banda laranja apresenta uma diferença de intensidade, menos intensa no espectro do complexo irradiado e mais intensa no espectro a baixa temperatura. As bandas azuis aparentemente permanecem com mesmo perfil nas três medidas.

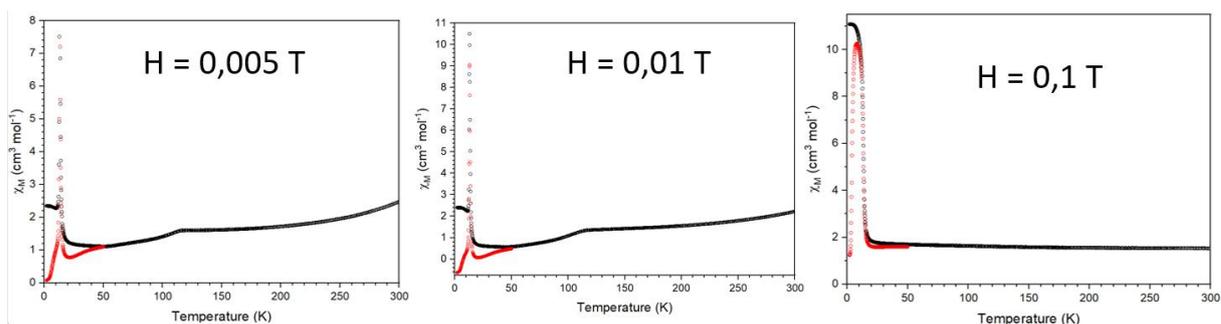
As propriedades magnéticas do complexo **Fe-pvb** foram medidas através das medidas da magnetização em função da variação da temperatura com um campo aplicado constante e a medida da magnetização em função da variação do campo magnético a uma dada temperatura constante.

A Figura 39 apresenta o gráfico do produto da suscetibilidade magnética pela temperatura, em função da temperatura,  $\chi_M \cdot T \times T$  (Fig. 39). As curvas citadas ainda não foram ajustadas, portanto ainda não foram obtidos parâmetros referentes aos acoplamentos magnéticos. A partir do gráfico da Figura 39, foi observado que ocorre uma diminuição dos valores de  $\chi_M \cdot T$  com o abaixamento da temperatura e isso pode ser atribuído a um erro associado ao porta amostra, porém ocorre um aumento dos valores de  $\chi_M \cdot T$  a partir da temperatura de 20 K, como pode ser observado no inset do gráfico, Figura 39, o que indica inicialmente interações antiferromagnéticas em temperaturas elevadas, mas também interações ferromagnéticas a baixas temperaturas devido ao aumento do produto  $\chi_M \cdot T$ . Porém, ocorre em seguida um decaimento dos valores de  $\chi_M \cdot T$ , que pode ser atribuído às interações moleculares entre os planos que contém os íons ferro.



**Figura 39** – Gráfico  $\chi_M \cdot T \times T$  a 0,1 T do complexo **Fe-pvb** nos modos FCM e ZFCM, com *inset* mostrando a região de baixa temperatura.

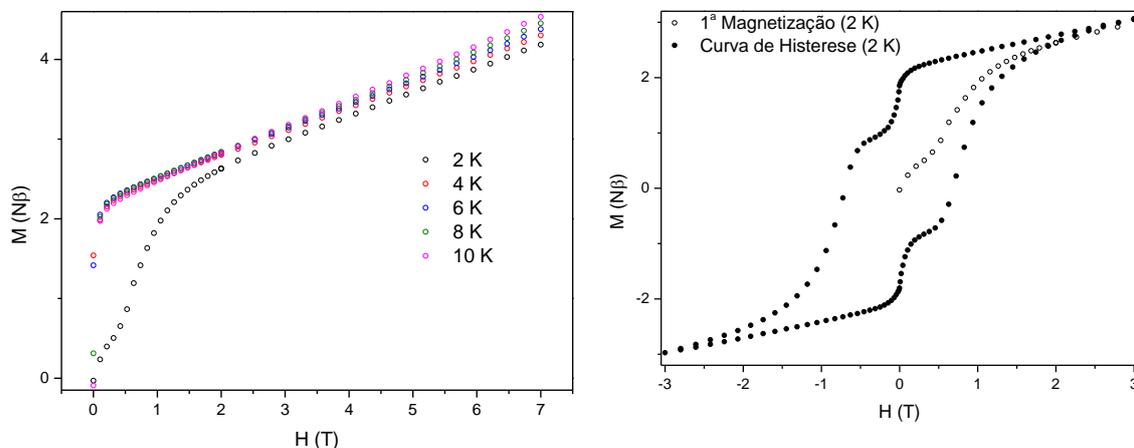
Na Figura 40, é apresentado a medida de da suscetibilidade magnética em função da temperatura,  $\chi_M \times T$ , medias feitas com três intensidades de campo magnético diferentes: a 0,005 T (Fig. 40a), a 0,01 T (Fig. 40b) e a 0,1 T (Fig. 40c). O comportamento mostrado nas curvas da Figura 40 está de acordo com a presença de interações ferromagnéticas devido à não sobreposição das curvas FCM (Field Cooled Magnetization) e ZFCM (Zero Field Cooled Magnetization) em temperaturas abaixo de aproximadamente 11 K. Essa não sobreposição das curvas FCM/ZFCM indica que o composto pode apresentar relaxação lenta da magnetização, que é uma propriedade que surge em compostos ferro- ou ferrimagnéticos. Outro ponto nos resultados foi a diferença entre a amplitude de FC e ZFC, ou seja, as medidas apresentam perfis diferentes, mais visível na Figura 40c, quando aumenta a intensidade do campo magnético, o que sugere um indício de que possa estar ocorrendo o fenômeno do metamagnetismo. Esse fenômeno é a variação do perfil da magnetização quando ocorre a variação do campo magnético.



**Figura 40** - Gráfico  $\chi_M \times T$ : a) 0,005 T; b) 0,01 T; c) 0,1 T; do complexo **Fe-pvb** nos modos FCM (preto) e ZFCM (vermelho).

As próximas medidas magnéticas apresentadas, se referem a medida da magnetização em função da variação do campo magnético. Na Figura 41a, foi apresentado o gráfico da magnetização em função do campo magnético a temperatura de 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 e 10,0 K. O gráfico de menor temperatura apresenta uma curvatura que tende a formar um primeiro patamar seguido do patamar de saturação, porém foi observado que a partir de 4,0 K (até 10 K), a magnetização aumenta e atinge o patamar de saturação mais rapidamente do que comparado a curva na temperatura de 2,0 K. Também foi notado que apenas a temperatura de 2,0 K se observou-se o gráfico com um formato diferente de magnetização, quando comparado com os gráficos obtidos nas temperaturas maiores. A partir dessa

observação, pode-se confirmar possivelmente o fenômeno do metamagnetismo nas propriedades magnéticas do **Fe-pvb**. Os valores da magnetização de saturação estão em torno de  $4,3 \text{ N}\beta$ .



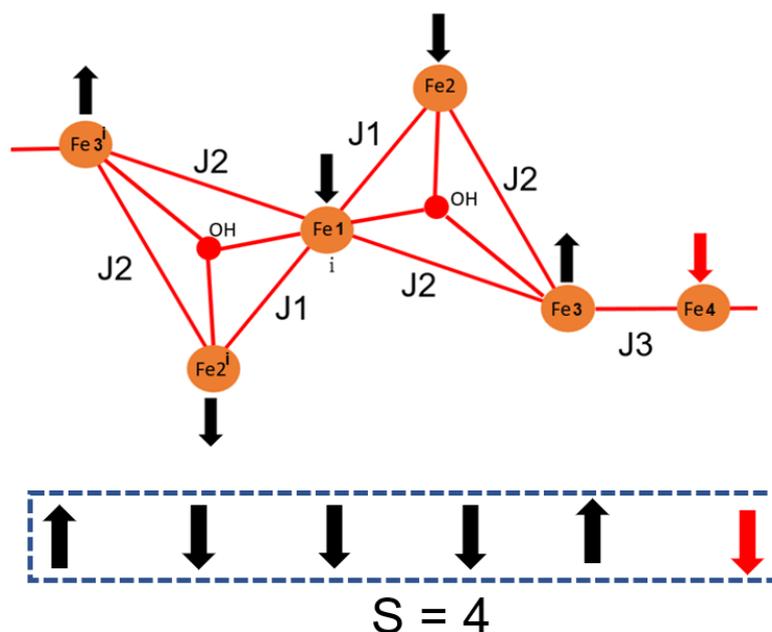
**Figura 41** – a) Gráfico  $M \times H$  do composto **Fe-pvb**; b) Gráfico da histerese magnética do **Fe-pvb**.

Pelo fato de o composto apresentar valores positivos de suscetibilidade magnética e um comportamento ferrimagnético, em uma determinada faixa de temperatura, foi realizado a medida de histerese magnética a temperatura de  $2,0 \text{ K}$  apresentada na Figura 41b. O perfil da curva mostra que a rede metalorgânica apresenta um comportamento de um magneto macio, pois não são necessários valores de alta magnitude do campo magnético para realizar a desmagnetização do material, sendo essa observação corroborada com o valor do campo coercitivo,  $H_c$  é da ordem de  $0,62 \text{ T}$ ; o valor da magnetização remanescente obtido,  $M_r$ , é da ordem de  $1,30 \text{ N}\beta$ .

A partir das medidas magnéticas obtidas e baseado na estrutura molecular do complexo, foi proposto um modelo para explicar o mecanismo entre os íons ferro, no complexo **Fe-pvb**, apresentado na Figura 42. O mecanismo das interações magnéticas consiste inicialmente no acoplamento  $J_2$  entre o  $\text{Fe}^3$  com  $\text{Fe}^2$  e  $\text{Fe}^1$ , pois as distância  $\text{Fe}^3 - \text{Fe}^2$  e  $\text{Fe}^3 - \text{Fe}^1$  são próximas, assim como as ligações feitas através dos ligantes, que levam a conexão entre os íons ferro(II), que são o OH e metanoato, são semelhantes entre  $\text{Fe}^3$  e  $\text{Fe}^1$  e  $\text{Fe}^3$  e  $\text{Fe}^2$ . Como  $\text{Fe}^1$  possui um centro de inversão, a estrutura entre  $\text{Fe}^{2^i}$ ,  $\text{Fe}^1$  e  $\text{Fe}^{3^i}$  é a mesma, logo  $\text{Fe}^{3^i}$ , possui acoplamento  $J_2$  com  $\text{Fe}^1$  e  $\text{Fe}^{2^i}$ . As pontes, feitas através dos ligantes, entre  $\text{Fe}^2 -$

Fe1 – Fe2<sup>i</sup> são formadas pelo metanoato, hidroxila e carboxilato do pvb, logo possuem um acoplamento J1, que é diferente de J2.

Partindo do princípio de que J2 seja um acoplamento mais intenso que J1, logo  $J2 > J1$ , e que J2 seja acoplamento de natureza antiferromagnética, os spins totais de Fe3 e Fe3<sup>i</sup> teriam uma orientação, porém Fe2, Fe2<sup>i</sup> e Fe1 teriam orientação oposta. Logo a natureza do acoplamento J1 seria ferromagnética. Ainda existe um terceiro acoplamento, entre Fe3<sup>i</sup> e Fe4, J3 diferente dos anteriores. Partindo do princípio de que J3 também seria uma interação antiferromagnética, Fe4 teria mesma orientação que Fe2, Fe2<sup>i</sup> e Fe1. Portanto valor total de S na unidade seria  $S = 4$ , o que significa que o composto **Fe-pvb** é ferromagnético, corroborando com o comportamento observado na medida magnética.



**Figura 42** – Proposta de acoplamento magnético da estrutura molecular do **Fe-pvb**.

Apenas para corroborar a existência do comportamento ferromagnético no composto Fe-pvb, foi feita uma medida experimental simples: consistiu em colocar a amostra sólida e seca próxima a um conjunto de três ímãs de neodímio. A Figura 43 mostra a atração do composto sólido **Fe-pvb** frente ao campo magnético gerado pelo conjunto de ímãs.



**Figura 43** – Atração magnético entre o **Fe-pvb** e o conjunto de imãs.

#### Conclusões Parciais

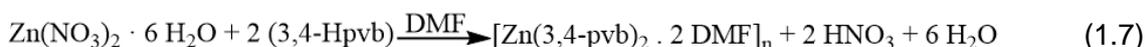
A partir da síntese inédita do composto **Fe-pvb**, foi possível obter os monocristais do composto de ferro(II) e reproduzir mais de umas vez a síntese. O composto **Fe-pvb** foi devidamente caracterizado e sua estrutura molecular foi analisada, assim a partir de todas evidências, foi observado que se trata de um polímero de coordenação formado por unidades de complexos hexanucleares de ferro(II). Conjuntamente foram realizados os estudos das propriedades óticas, a partir das medidas da espectroscopia de absorção UV-Vis pela refletância difusa.

Também foram realizadas medidas magnéticas e a partir da análise dessas propriedades, foi constatado que o composto **Fe-pvb** apresenta um comportamento de metamagnetismo, comprovado pelas medidas de  $\chi_M \times T$ , ao observar a mudança do perfil da magnetização e a medida de histerese; e o comportamento do tipo ferromagnético, o que foi comprovado a partir da medida de magnetização e explicado pelo mecanismo proposto nesse capítulo e a observação do composto **Fe-pvb** sólido ser atraído pelo conjunto de imãs.

## Capítulo 5– Zn-3,4-pvb

### Síntese do Complexo $[Zn(3,4-pvb)_2 \cdot 2 DMF]_n$ Zn-3,4-pvb

A equação geral da reação de formação do Zn-3,4-pvb é dada pela equação 1.7:



Em um béquer foi adicionado 0,1487 g (0,5 mmol) de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  em 4,0 mL de DMF a temperatura ambiente. Em outro béquer foi adicionado 0,2248 g (1,0 mmol) de 3,4-Hpvb em 6,0 mL de DMF também a temperatura ambiente. Com auxílio de uma pipeta de Pasteur, a solução contendo íons Zn(II) foi adicionada na suspensão de 3,4-Hpvb, sob agitação. A suspensão formada, de cor amarela, ficou sob agitação durante 10 minutos. Após esse período, a suspensão foi colocada em um *ace pressure tube* de 35 mL e colocado para aquecer mergulhado em banho de óleo de silicone a 140 °C, durante 7 horas. Depois do tempo da reação, o sistema foi desligado e deixado resfriando até o dia seguinte. Houve a formação de monocristais de cor amarela e depois houve a precipitação de um pó de cor branca. Rendimento: 36,3%. IR (ATR) bandas  $\nu_{C=O}$  antissimétrico, 1377  $cm^{-1}$ ;  $\nu_{C=O}$  simétrico, 1662  $cm^{-1}$ ; deformação angular  $\nu_{C-H}$  (vinil), 960  $cm^{-1}$ ;  $\nu_{C=C}$  (vinil), 1605  $cm^{-1}$ . UV banda  $\lambda_{m\acute{a}x}$  350 nm. Composto com cristais de cor amarelo escuro. O Zn-3,4-pvb apresenta insolubilidade em quase todos os solventes orgânicos, apenas solúvel em DMF e DMSO a temperatura acima de 130 °C.

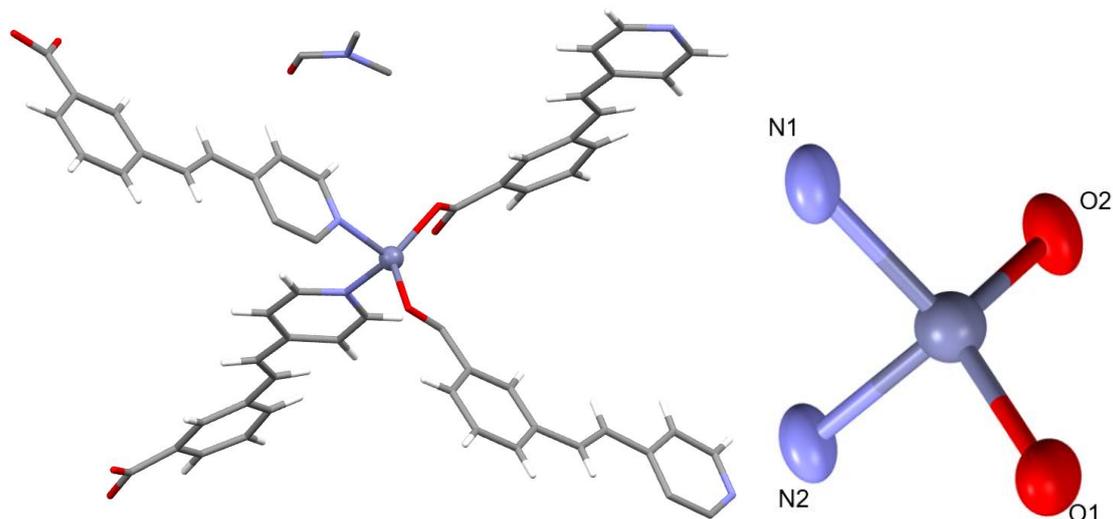
### Resultados e Discussão

#### **4.1 - Caracterização do complexo:**

Da síntese do complexo de Zn(II) foram obtidos monocristais em que, a partir deles, foi realizada a medida de difração de raios X para averiguar sua estrutura cristalina e molecular. A Tabela T2, em anexo, apresenta os parâmetros cristalinos obtidos da análise de difração de raios X do **Zn-3,4-pvb**. A partir da análise por difração de raios X de monocristal, foi possível determinar a estrutura do **Zn-3,4-pvb**. Esta análise foi baseada na estrutura preliminar obtida, pois até o momento a estrutura ainda não foi totalmente refinada apresentada na Figura 44.

A rede metalorgânica cristaliza no sistema triclínico e pertence ao grupo espacial  $P_1$ . Foi observado que o complexo apresenta geometria tetraédrica pouco distorcida, definida por duas ligações Zn–N, com comprimentos de ligação iguais a 2,05 (Zn–N1) e 2,09 Å (Zn–N2), nas quais o nitrogênio é originário dos grupos

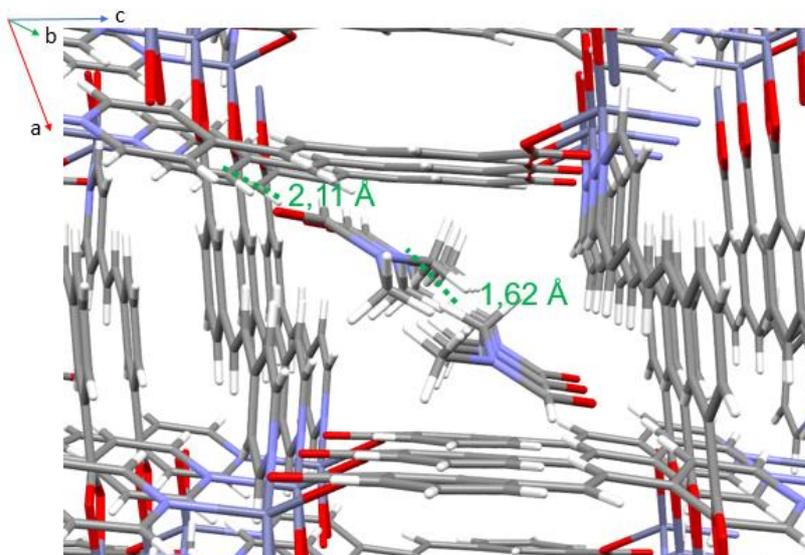
piridínicos. Completando a esfera de coordenação, as outras duas ligações são com grupos carboxilatos também provenientes do ligante 3,4-pvb, com comprimentos iguais a 1,99 (Zn–O1) e 2,07 Å (Zn–O2), como mostra a Figura 44.



**Figura 44** – Estrutura molecular do Complexo Zn-3,4-pvb.

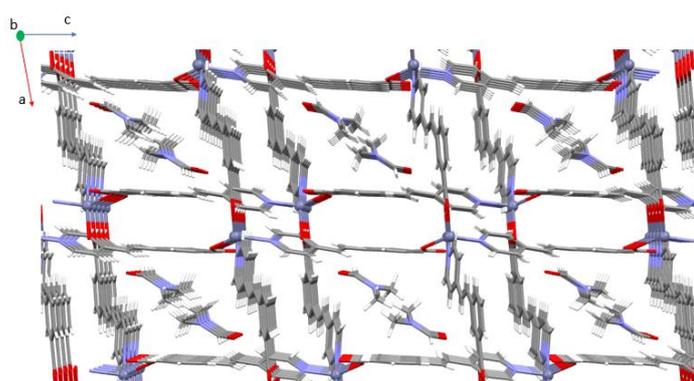
Como descrito anteriormente, o complexo apresenta uma geometria tetraédrica distorcida, onde essa distorção é verificada através dos valores dos ângulos: 96,9° para O2–Zn–N2; 106,9° para O2–Zn–N1 e 118,1° para O2–Zn–O1. A partir dos valores dos ângulos e das distâncias das ligações químicas, conclui-se que o complexo **Zn-3,4-pvb** pertence ao grupo pontual C<sub>1</sub>. Ainda próximo a estrutura do complexo, foi observado uma molécula do solvente DMF, o solvente usado na síntese do complexo. Por estar numa posição próxima a do ligante, o solvente interage com a molécula do ligante por meio de ligações de hidrogênio, entre o oxigênio da carbonila do DMF e um hidrogênio do anel piridínico do 3,4-pvb, como mostra a Figura 44. A distância do oxigênio da carbonila, do DMF, a um hidrogênio do anel piridínico do 3,4-pvb é de 2,11 Å.

Quando analisado o arranjo das moléculas de DMF, no interior do poro, foi observado que as duas moléculas se encontram próximas, devido também a ligações de hidrogênio. A distância do grupo amina a um dos hidrogênios do grupo metila, de um DMF adjacente, é de 1,62 Å (Figura 45).



**Figura 45** – Canais, no interior do MOF **Zn-3,4-pvb**, contendo DMF.

Além da topologia distorcida, a rede apresenta uma estrutura entrelaçada, ambas características devido a torsão na esfera de coordenação do complexo e a natureza estrutural do ligante. Assim, devido a característica das distorções e entrelaçamento dos complexos, a rede apresenta duas direções de cavidades paralelas, onde se encontram as moléculas de DMF. Quando analisado ao longo no eixo cristalográfico b, nota-se que existem os poros paralelos onde estão contidos os canais contendo duas moléculas de DMF por unidade do complexo, apresentado na Figura 46. Por conta desse arranjo estrutural, para esse material foram realizados experimentos de adsorção de gases, apresentados adiante.



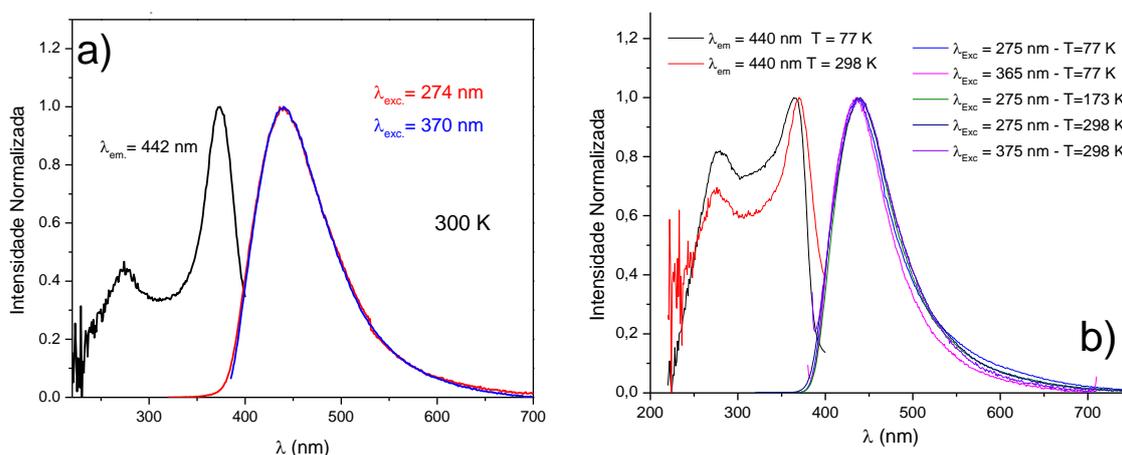
**Figura 46** – Estrutura da rede metalorgânica **Zn-3,4-pvb** na perspectiva do plano cristalográfico ac.

Para concluir a parte de caracterização do sistema cristalino do **Zn-3,4-pvb**, foi realizado medida de difração de raios X de policristais na faixa de  $2\theta$  de 5 a  $50^\circ$ . A

partir do difratograma calculado utilizando o programa *Mercury 3.7.1*<sup>®</sup>,<sup>66</sup> foi feita comparação com os dados experimentais do difratograma do pó obtido a partir dos monocristais, mostrada na Figura A3, em anexo. A partir dessa comparação, foi observado que quase todos os picos correspondem com o calculado, ou seja, estão com praticamente mesmos valores de  $2\theta$ , o que significa reprodutibilidade do sistema cristalino, indicando que não existe uma alteração nos planos cristalográficos nem na estrutura cristalina no momento da obtenção dos policristais a partir dos monocristais.

#### 4.2 - Propriedades Físicas:

Pelo fato dos íons Zn(II) poderem apresentar propriedades luminescentes<sup>86–90</sup>, e o ligante 3,4-Hpvp apresentar emissão no visível, foi realizado um estudo inicial para investigar essas propriedades foto-físicas. A Figura 47a apresenta o espectro de luminescência do complexo **Zn-3,4-pvb** a temperatura ambiente. As medidas foram feitas com lâmpada de xenônio a temperatura ambiente, sendo que a medida de excitação foi monitorada na emissão em 442 nm e as emissões foram monitoradas com excitação monitorada em 274 e 370 nm. A partir das medidas, foi observado que o complexo de Zn(II) tem emissão na região do visível, em 440 nm na cor azul, sendo que quando excitado nas duas bandas de excitação, as bandas de emissão se sobrepõem, não ocorrendo deslocamentos.

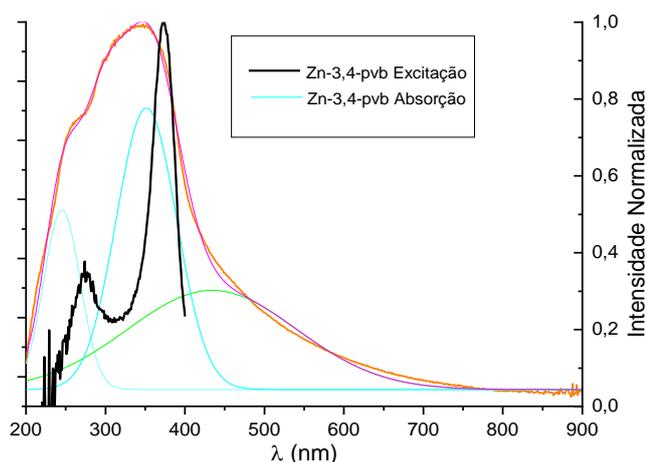


**Figura 47** – Espectro de luminescência do complexo **Zn-3,4-pvb** à temperatura ambiente.

Para o espectro à baixa temperatura, Figura 47b, foi observado uma diferença de intensidade nas bandas de excitação, principalmente na região de 275 nm e um pequeno deslocamento na banda de excitação de 345 nm. Porém em todas as temperaturas, monitorando as bandas de excitação, as emissões foram praticamente

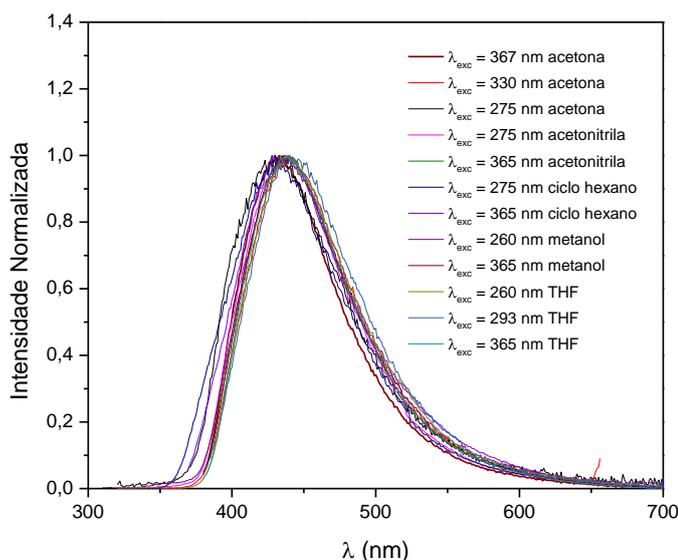
sobrepostas, todas com emissão na região de 440 nm, no visível. A partir dessa comparação, pode se concluir inicialmente, que a temperatura não provoca deslocamentos nos espectros de emissão, não havendo alterações nos níveis de energia do estado excitado para estado fundamental, na faixa de temperatura analisada.

A Figura 48 mostra a comparação entre a sobreposição do espectro de refletância difusa, feito a deconvolução, junto com o espectro de excitação e analisado a comparação entre eles. A partir dessa comparação, foi observado que as bandas de excitação estão bem próximas das bandas de absorção do complexo, em que a banda de excitação em 275 nm, está próxima ao valor da banda de absorção em 292 nm. Já a banda de excitação de maior intensidade, em 372 nm, está próxima em valor da banda de absorção, observada no espectro UV-vis, em 350 nm.



**Figura 48** – Comparação dos espectros de excitação (preto) e absorção (azul).

Dando continuidade ao estudo, foram realizadas medidas dos espectros de emissão do complexo **Zn-3,4-pvb** em suspensões a partir de cinco solventes diferentes: acetona, acetonitrila, ciclo hexano, metanol e THF. Em todos os casos foram preparadas suspensões utilizando 4,0 mg do composto em 2,0 mL do solvente com agitação e as medidas foram realizadas com  $\lambda_{exc}$  monitorado em 275 e 365 nm, alguns casos com bandas a mais, dependendo do solvente. A Figura 49 apresenta os espectros obtidos dessas suspensões.



**Figura 49** – Espectros de Emissão do Complexo **Zn-3,4-pvb** em suspensões com diferentes solventes.

A partir dos espectros apresentados, foi concluído que as interações intermoleculares entre as moléculas dos respectivos solventes e o complexo de Zn(II) não afeta os níveis de energia do estado excitado, isso reflete no valor do comprimento de onda das emissões, em que todas se encontram em 440 nm. A Figura 50, mostra a medida de emissão no visível, na região do azul, de uma suspensão do **Zn-3,4-pvb**.

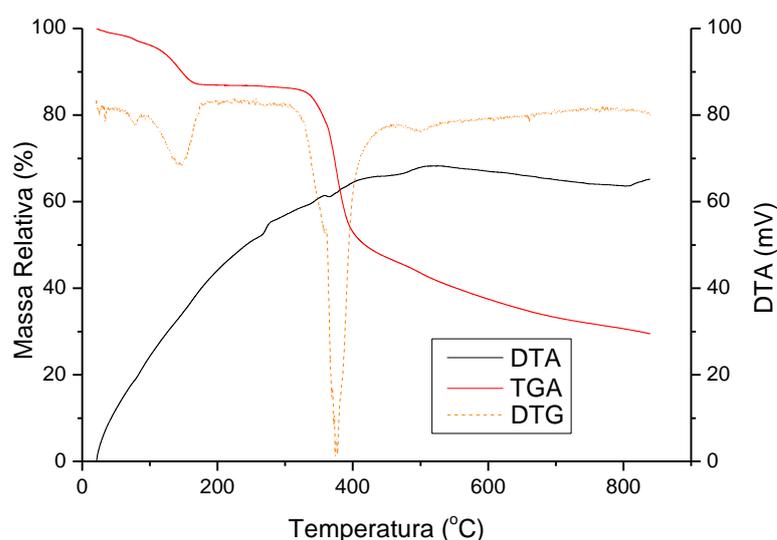


**Figura 50** – Emissão na região do visível do complexo **Zn-3,4-pvb**.

Foi realizado também as medidas do tempo de vida da emissão em 440 nm, a partir de nanoleds de 280 e 375 nm, e os resultados mostrados nas Figura A4, em anexo. A Figura A4a, apresenta o gráfico do tempo de vida medido, com nanoled de 280 nm, com resolução de banda a meia altura (band pass) de 1,4 nm e utilizado a faixa de 400ns. A partir do ajuste de primeira ordem feito, a emissão possui tempo de vida  $\tau = 0,01417 \pm 0,0008 \mu\text{s}$ .

A Figura A4b apresenta o tempo de vida medida da emissão em 440 nm, feita com nanoled em 375 nm, resolução de banda a meia altura (band pass) de 0,7 nm e utilizando a faixa de 400ns. A partir do ajuste de segunda ordem realizado, a emissão possui tempo de vida médio  $\tau = 0,01591 \pm 0,0004 \mu\text{s}$ . Os valores de tempo de vida obtidos nas duas excitações são muito próximos, tendo a mesma ordem de grandeza, o que indica que ambos os comprimentos de onda levam a processos semelhantes, sendo ambos do tipo fluorescência. Além disso, também foram realizadas as medidas de rendimento quântico a partir da medida de emissão em 440 nm, que foi de  $11,58 \pm 0,0255\%$ , o que indica baixa quantidade de fótons emitidos.

Pelo fato da estrutura do **Zn-3,4-pvb** apresentar poros que contém uma molécula, possivelmente a molécula da síntese, DMF, foram realizados, em conjunto, os estudos de análise térmica, para averiguar a estabilidade do complexo em determinadas temperaturas e os eventos termodinâmicos que ocorrem durante o aquecimento. A Figura 51 apresenta os gráficos de termogravimetria com a derivada e análise térmica diferencial. Assim foi observado que o primeiro evento, da TGA curva vermelha, ocorre da temperatura ambiente até  $168^\circ\text{C}$ , onde termina primeiro evento. Assim a perda de 61,83% indica a perda aproximada de uma molécula de DMF. No segundo evento, que se inicia em  $245^\circ$  até  $472^\circ\text{C}$ , ocorre a destruição da molécula do ligante, formando gases como dióxido de carbono e amônia.



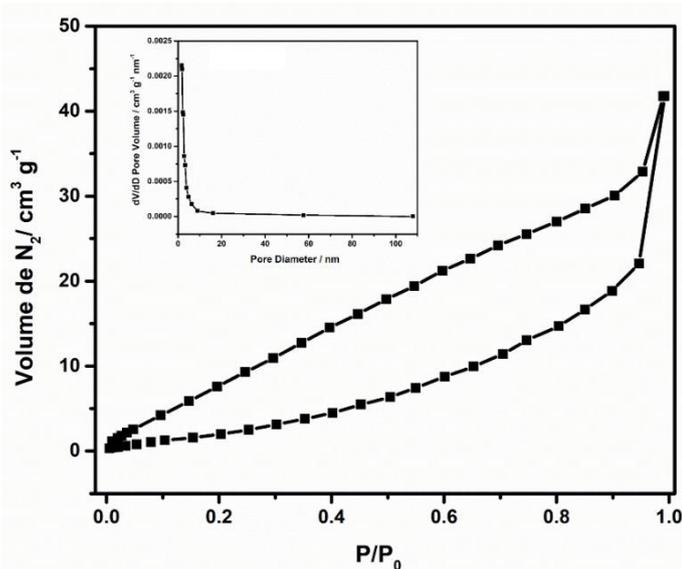
**Figura 51** – Gráficos de análise térmica do complexo **Zn-3,4-pvb**: TGA, DTG e DTA.

A Figura 51, curva DTA preta, apresenta a característica dos eventos termodinâmicos de acordo com cada evento da TGA. Assim, por apresentar

características bem discretas, no gráfico de DTA, foi observado que os eventos da TGA são do tipo exotérmicos.

Ao analisar a estrutura do **Zn-3,4-pvb**, foi observado uma estrutura porosa, na qual foram feitas medidas de adsorção para verificar a capacidade de adsorção de gases. Assim, foram feitas medidas com N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>COH e NH<sub>3</sub>.

A análise de adsorção-dessorção de nitrogênio e cálculo BET, apresentada na Figura 52, mostrou que a amostra **Zn-3,4-pvb** apresentou uma área superficial igual a 9,8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. A medida de distribuição de volume de poros correspondente pela distribuição de BJH (Figura 52 – *inset*) mostrou que o Zn-3,4-pvb possui microporos e mesoporos na sua estrutura. O volume de poro encontrado para a amostra foi igual a 0,056 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> e o tamanho de poro médio foi de 1,69 nm.

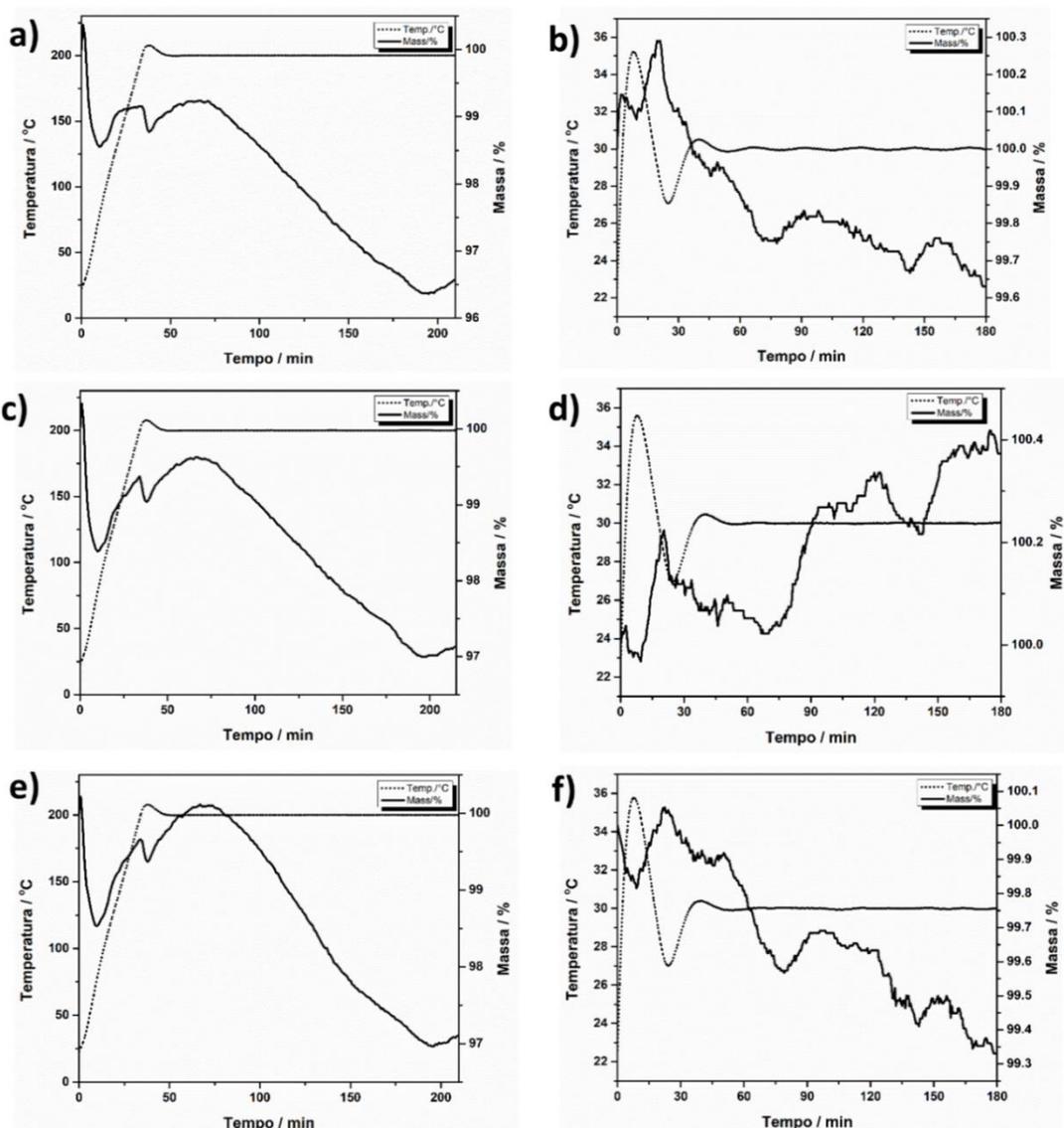


**Figura 52** - Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio para a amostra **Zn-3,4-pvb**. *Inset*: Distribuição de tamanho de poros calculada a partir da isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio pelo método BJH.

Continuando os estudos de adsorção do **Zn-3,4-pvb**, foram realizados três ciclos de dessorção com argônio e adsorção com CO<sub>2</sub>. As Figuras 53a e 53b mostram o primeiro ciclo, as Figuras 53c e 53d mostram o segundo ciclo e as Figuras 53e e 53f mostram o terceiro ciclo. A partir das análises termogravimétricas obtidas com atmosfera de argônio (Figuras 53a, 53c e 53e) foi observado que o material perdeu massa em contato com argônio durante os três ciclos. Após permanecer a 200 °C durante 2 horas, o complexo perdeu 3,43%, 2,87% e 2,93% de massa nos ciclos 1, 2 e 3, respectivamente. Essas perdas correspondem a 18,17, 15,20 e 15,52 g·mol<sup>-1</sup> e

podem ser relacionadas a perda de uma molécula de água presente na superfície da estrutura proveniente da umidade do ar.

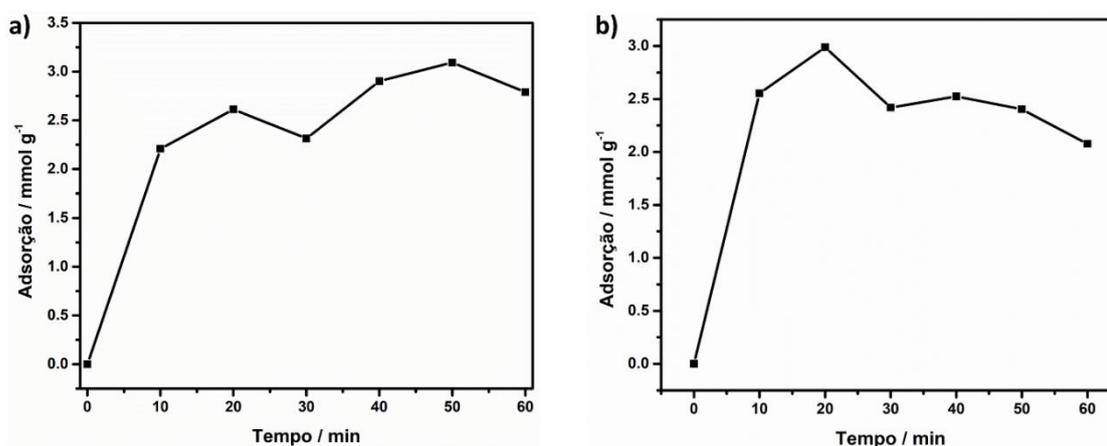
Ao analisar o contato do complexo **Zn-3,4-pvb** com atmosfera de CO<sub>2</sub> (Figuras 53b, 53d e 53f) foi constatado que não houve ganho de massa significativo durante as 3 horas de contato do material com essa atmosfera em temperatura ambiente em nenhum dos três ciclos. Nos ciclos 1 e 3 (Figuras 53b e 53f) houve um pequeno ganho de massa nos primeiros 30 minutos de contato com a atmosfera de CO<sub>2</sub> e logo após foi observado apenas perda de massa até o final das três horas. Para o ciclo 2 (Figura 53d) há um pequeno ganho de massa do início do contato com a atmosfera de CO<sub>2</sub> até o final das três horas. Entretanto, como o ganho de massa e a perda de massa foram muito pequenas, dentro do erro da análise, pode-se concluir que este complexo não é um bom adsorvedor de CO<sub>2</sub> em temperatura ambiente.



**Figura 53** - Curvas TGA do complexo **Zn-3,4-pvb** realizadas com cadinho de alumina em a), c) e e) atmosfera de argônio ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) com razão de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  e permanecendo nesta temperatura durante 2 horas e b), d) e f) atmosfera de  $\text{CO}_2$  ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) por aproximadamente  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  durante três horas.

Ao colocar o composto de zinco(II) pré-tratado em contato com atmosfera de amônia foi observado que há uma perda significativa de massa ao invés de um ganho de massa. A perda de massa foi de aproximadamente  $16 \text{ mmol}$  de amônia por grama de complexo (ou  $8 \text{ mol}$  de amônia por mol de complexo) após uma hora. Entretanto, observou-se que em contato com atmosfera de amônia, o complexo ficou mais escuro durante os primeiros 20 minutos, o que pode indicar uma possível troca de moléculas de cristalização de DMF por  $\text{NH}_3$ , o que também explicaria a perda de massa, uma vez que o DMF possui massa molar cerca de 4 vezes maior do que a amônia.

O teste de adsorção de metanol do complexo **Zn-3,4-pvb** durante 1 hora mostrou um ganho de massa máximo equivalente a  $3 \text{ mmol}$  de metanol por grama de complexo (ou  $1,6 \text{ mol}$  de metanol por mol de complexo) após cinquenta minutos de adsorção (Figura 54a). Em contrapartida, o teste de adsorção de água mostrou um ganho de massa máximo de cerca de  $3 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  (ou  $1,6 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) após 20 minutos de adsorção (Figura 54b).



**Figura 54** - Curva de adsorção, em função do tempo, para o complexo **Zn-3,4-pvb**, durante uma hora a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  sob pressão atmosférica de: a) metanol e b) água.

Portanto, a Tabela 5 resume os resultados de acordo com os testes de adsorção com todos os gases:

Tabela 5 - Resumo da adsorção do complexo

MOF	NH <sub>3</sub>	Ar	CO <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> COH	H <sub>2</sub> O
<b>Zn-3,4-pvb</b>	Adsorve e ocorre mudança de cor	Não absorve	Não absorve	3 mmol·g <sup>-1</sup>	3 mmol·g <sup>-1</sup>

Após análise de todos os resultados de adsorção, observou-se que gases com características apolares, como argônio e dióxido de carbono, não são bons adsorventes no MOF, ao contrário de amônia, metanol e água, gases e vapores polares, que apresentaram valores consideráveis de espécies adsorvidas.

#### Conclusões Parciais

A partir da reação entre Zn(II) e o ligante 3,4-Hpvb, foi possível obter um polímero de coordenação tridimensional e inédito, com poros contendo moléculas de DMF. Foram realizadas as medidas de caracterização e determinada estrutura do composto.

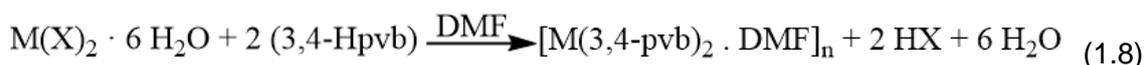
A partir de estudos de luminescência, foi observado que o complexo **Zn-3,4-pvb** apresentaram emissões radiativas na região do visível,  $\lambda_{\max} = 440$  nm, o que pode representar uma potencial aplicação na área de materiais luminescentes, uma vez que as intensidades das emissões são consideráveis, apesar do baixo rendimento quântico. Fatores como a baixa temperatura e a suspensão em outros solventes não alteraram o valor de  $\lambda$  de emissão. O composto **Zn-3,4-pvb** também mostrou possuir certa capacidade de adsorção de gases polares, como foi observado com amônia, água e metanol.

Assim foi observado que a complexa estrutura do MOF **Zn-3,4-pvb** está diretamente ligada as propriedades físicas apresentadas neste trabalho.

## Capítulo 6 – Co-3,4-pvb e Ni-3,4-pvb

Sínteses dos complexos contendo 3,4-piridil-vinil-benzoato e íons de metais de transição:

A equação geral das reações de formação do Co-3,4-pvb e Ni-3,4-pvb é dada pela equação 1.8:



(M = Co<sup>2+</sup>/Ni<sup>2+</sup>) e (X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>) respectivamente.

### 5.1 - Síntese do complexo [Co(3,4-pvb)<sub>2</sub> · DMF]<sub>n</sub> (Co-3,4-pvb)

Em um béquer foi adicionado 0,2183 g de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0,75 mmol) em 6 mL de DMF a temperatura ambiente. Em outro béquer foi adicionado 0,3372 g (1,5 mmol) de 3,4-Hpvb em 6,0 mL de DMF também a temperatura ambiente. Com auxílio de uma pipeta de Pasteur, a solução contendo íons cobalto(II) foi adicionada na suspensão de 3,4-Hpvb, sob agitação. A suspensão formada, de cor rosa, ficou sob agitação durante 10 minutos.

Após esse período, a suspensão foi colocada em um reator de teflon, fechado em seguida em uma autoclave de metal. A autoclave é colocada na estufa a 140°C, durante 16 horas. Depois do tempo da reação, o sistema foi resfriado a uma taxa de 10 °C/h, resfriando até o dia seguinte. Houve a formação de monocristais de cor vermelho vinho, um pó cristalino cor vermelho claro. Rendimento: 44,3%. IR (ATR) bandas cm<sup>-1</sup> νC=O anti-simétrica, 1364 cm<sup>-1</sup>; 1 νC=O simétrica, 1601 cm<sup>-1</sup>; deformação angular νC-H (vinyl), 952 cm<sup>-1</sup>; νC=C vinil, 1543 cm<sup>-1</sup>. Análise elementar, calculado de C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Co: C 63,70%, H 5,35%, N 7,19%; Encontrado: C 54,73%, H 4,50% e N 5,67%. UV banda λ<sub>máx</sub> 460 e 510 nm (Fig. A6a). Composto que apresenta monocristais de cor vermelho vinho, insolúveis na grande maioria dos solventes orgânicos, solúvel em DMF e DMSO a temperatura acima de 130 °C.

### - Síntese do complexo [Ni(3,4-pvb)<sub>2</sub> · DMF]<sub>n</sub> (Ni-3,4-pvb)

Reação feita de modo análogo e com as mesmas condições do **Co-3,4-pvb**, utilizando 0,1782 g (0,75 mmol) de Ni(Cl)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e 0,3372 g (1,5 mmol) de 3,4-Hpvb em 10,0 mL de DMF. Houve a formação de monocristais de cor verde, um pó cristalino cor verde claro. IR (ATR) bandas cm<sup>-1</sup> νC=O, cm<sup>-1</sup> νO-H, cm<sup>-1</sup> νC-H (vinyl). UV banda λ<sub>máx</sub> 400 nm. Rendimento: 47,0 %. IR (ATR) bandas cm<sup>-1</sup> νC=O anti-simétrica, 1385 cm<sup>-1</sup>; 1 νC=O simétrica, 1655 cm<sup>-1</sup>; deformação angular νC-H (vinyl), 961 cm<sup>-1</sup>; νC=C

vinil,  $1606\text{ cm}^{-1}$ . Análise elementar, calculado de  $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}$ : C 63,72%, H 5,35%, N 7,19%; Encontrado: C 52,67%, H 3,49% e N 5,20%. UV-Vis: banda com  $I_{\text{max}}$  em 635 nm (Fig. A7). Composto que apresenta monocristais de verde, insolúveis na grande maioria dos solventes orgânicos, solúvel em DMF e DMSO a temperatura acima de  $130\text{ }^\circ\text{C}$ .

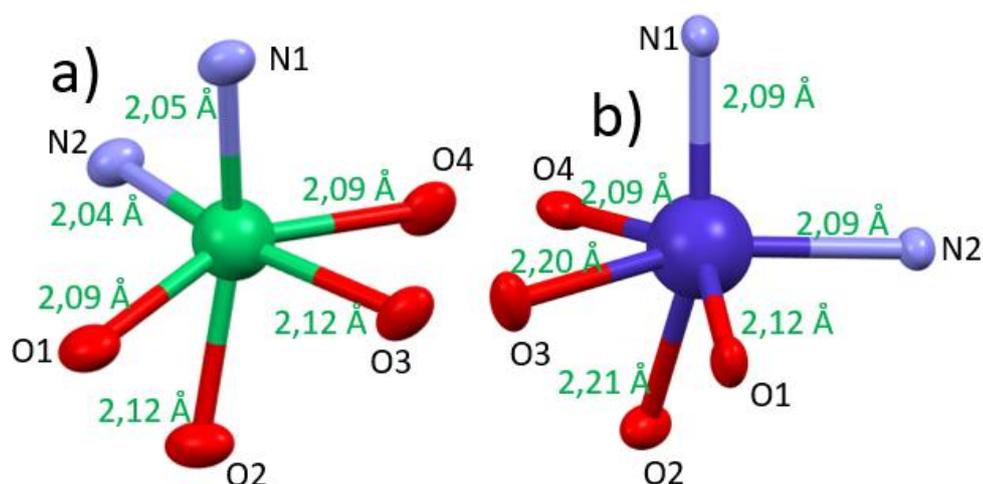
#### -Caracterização dos complexos **Ni-3,4-pvb** e **Co-3,4-pvb**.

Na síntese de ambos os complexos foram obtidos seus respectivos monocristais. A partir disso, foi realizada a medida de difração de raios X para averiguar suas estruturas cristalinas e moleculares. A Tabela T4, no anexo, apresenta os parâmetros cristalinos obtidos da análise de difração de raios X dos três complexos apresentados.

A partir dos dados da difração, foram obtidas as estruturas moleculares de todos compostos. A partir da análise desses dados, foi observado que os dois complexos são hexacoordenados, sendo o **Co-3,4-pvb** e o **Ni-3,4-pvb** muito similares entre si, apresentando dois grupos carboxilatos e dois grupos piridínicos compondo a esfera de coordenação de cada íon metálico, como ilustra a Figura 55. No complexo Ni-3,4-pvb, Figura 55a, os valores das ligações Ni–N1 e Ni–N2 são de 2,05 e 2,04 Å, respectivamente, enquanto que as ligações Ni–O1, Ni–O2, Ni–O3 e Ni–O4, dos grupos carboxilatos, são 2,12, 2,09, 2,12 e 2,09 Å respectivamente. Também foram obtidos os valores dos ângulos dos átomos da esfera de coordenação do complexo, o ângulo N1 – Ni – N2 mede  $93,9^\circ$ , o ângulo O1 – Ni – O2 mede  $63,1^\circ$  e O3 – Ni – O4 mede  $62,8^\circ$ .

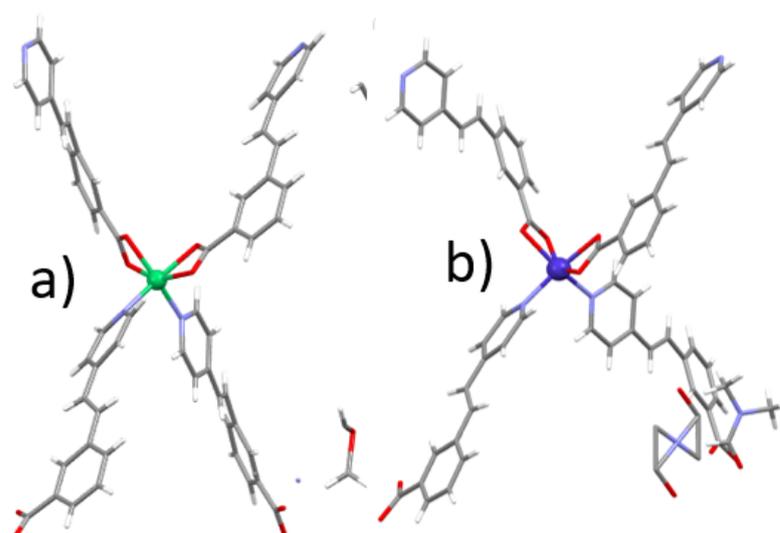
No complexo de cobalto(II), Figura 55b, foi observado que as distâncias das ligações Co – N1 e Co – N2 são ambas 2,09 Å e as distâncias das ligações Co – O1, Co – O2, Co – O3 e Co – O4 são respectivamente, 2,12, 2,21, 2,20 e 2,09 Å. Os ângulos obtidos são: N1 – Co – N2  $95,6^\circ$ , O1 – Co – O3  $61,1^\circ$  e O2 – Co – O4  $61,3^\circ$ . A partir dos valores dos ângulos dos átomos do ligante junto com o íon metálico, foi observado que ambos complexos são de geometria octaédrica distorcida; em ambos casos os grupos piridíneos que se ligam aos íons metálicos estão em posições adjacentes, o que confere maior ângulo entre as ligações N1 – Co – N2 por conta do impedimento estérico. Os grupos carboxilatos se coordenam próximos também, o que confere ângulos de valor menor, comparados aos valores dos ângulos formados pelas

piridinas. Por conta desses fatores, ocorrem as distorções nas esferas de coordenação do **Ni-3,4-pvb** e **Co-3,4-pvb**.



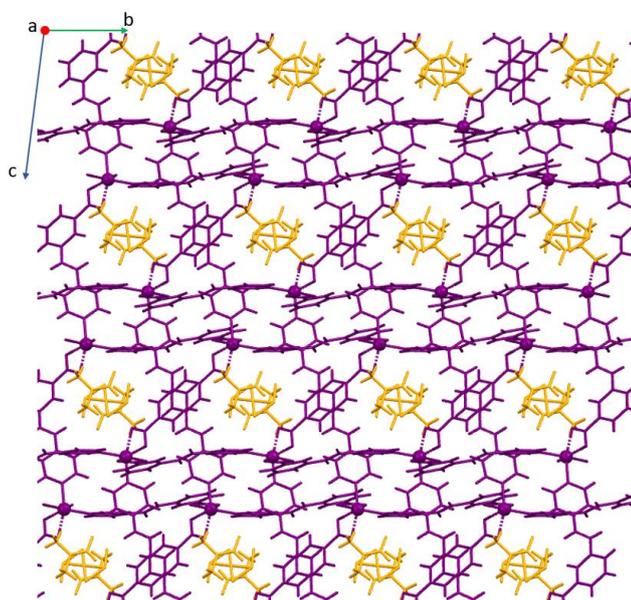
**Figura 55** – Esferas de coordenação e valores das distâncias das ligações químicas dos complexos: a) **Ni-3,4-pvb**; b) **Co-3,4-pvb**.

A molécula do ligante apresenta distorções em virtude da posição meta do grupo carboxilato, em relação ao grupo vinil, o que implica numa baixa simetria do complexo, em que ambos pertencem ao grupo pontual  $C_1$ , no caso uma simetria local dos complexos. Foi observado também a presença de duas moléculas próximas aos complexos, assim, pelo fato de ambas as estruturas não terem sido refinadas até o momento, a hipótese é de que, possivelmente, as moléculas possam ser o solvente utilizado na síntese, DMF, interagindo com a moléculas através de algum tipo de interação intermolecular, como mostra a Figura 56.



**Figura 56** – Estruturas moleculares dos complexos: a) **Ni-3,4-pvb**; b) **Co-3,4-pvb**.

Assim como no **Zn-3,4-pvb**, o ligante 3,4-Hpvb, quando coordenado aos íons metálicos, também formam uma estrutura tridimensional com os íons Ni(II) e Co(II), respectivamente. Assim, analisando a estrutura supramolecular dos complexos **Ni-3,4-pvb** e **Co-3,4-pvb**, observou-se a formação de redes metalorgânicas cujo seus arranjos estruturais são bastante semelhantes. Na Figura 57 é apresentado um esquema geral que ilustra as estruturas dos dois compostos, sendo observado que ambas levaram a formação de um sistema entrelaçado. A partir disso, foi notado que a topologia alternada e distorcida da rede ocorre por conta da posição do grupo carboxilato.



**Figura 57** – Esquema geral da estrutura das redes metalorgânicas de Co(II) e Ni(II).

Por conta desse arranjo complexo, foi observado a formação de poros onde contém três moléculas do solvente DMF agrupadas por interações moleculares, onde estas moléculas possuem distância de 3,77 Å de cada uma, no **Co-3,4-pvb** e 3,73 Å no composto **Ni-3,4-pvb**. Esse grupo de moléculas do solvente interagem entre si e com as moléculas do ligante, na rede, possivelmente por meio de ligações de hidrogênio.

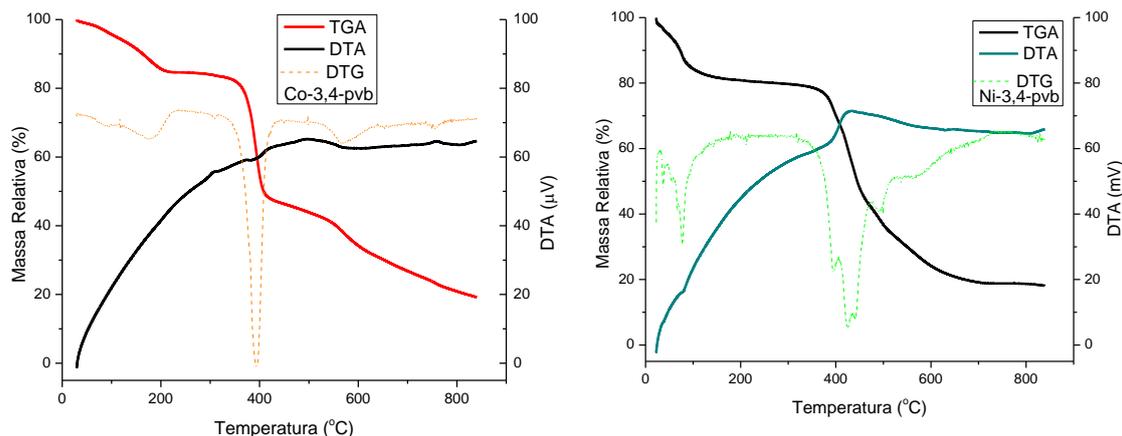
Ambos compostos, de Ni(II) e Co(II), foram cristalizados no sistema triclinico e pertencem ao grupo espacial  $P_1$ , diferente do compostos de Mn(II) que foi cristalizado no sistema monoclinico, sendo seu grupo espacial  $C2/c$ . A partir dos monocristais obtidos, da síntese dos complexos, foram realizadas as medidas de difração de raios-

X de policristal e comparados com os difratogramas calculados utilizando o programa *Mercury 3.7.1*<sup>®66</sup>, apresentados na Figura A5, no anexo.

Quando comparados com os difratogramas calculados, foi observado que os difratogramas experimentais, dos dois compostos, estão próximos, em valores de  $2\theta$ . Foram observadas algumas diferenças de alguns picos, apesar de serem valores discretos em  $2\theta$ , possivelmente por conta da presença de compostos que não foram cristalizados e quantidades do ligantes que não reagiram junto com os cristais dos compostos, e alguma possível mudança na rede cristalina, pois todos os cristais apresentam as moléculas do solvente no interior da rede, sendo assim em contato com ar, pode ocorrer a perda dessas moléculas levando a alterações nos parâmetros cristalinos. Logo foi observado que os dois compostos **M-3,4-pvb** também apresentam uma reprodutibilidade cristalina, quando comparada ao monocristal medido.

Para todos compostos, foi realizada a medida de análise térmica, com objetivo de investigar a quantidade de moléculas do solvente que estão presentes na solvatação do retículo cristalino, sendo feitas análises de TGA e DTA, apresentados no Figura 58. A partir desses resultados, foram calculados apenas a perda de massa referente apenas ao primeiro evento.

Na Figura 58a, são apresentadas as curvas das medidas do **Co-3,4-pvb**, onde foi observado que primeiro evento, que inicia em 29,12 °C e ocorre até 227,73 °C, ocorre perda de 15,36% de massa e refere-se a saída de uma molécula do solvente DMF junto com uma molécula de água de hidratação. A partir da curva de DTA, não foi possível determinar a natureza termodinâmica do primeiro evento. Na Figura 58b, são mostradas as medidas do **Ni-3,4-pvb**. O primeiro evento se inicia em 22,59 °C e termina em 183,68 °C, ocorrendo uma perda de 18,96% de massa do composto, em que se refere a perda de uma molécula do solvente DMF e duas moléculas de água presente, possivelmente, na superfície cristalina.

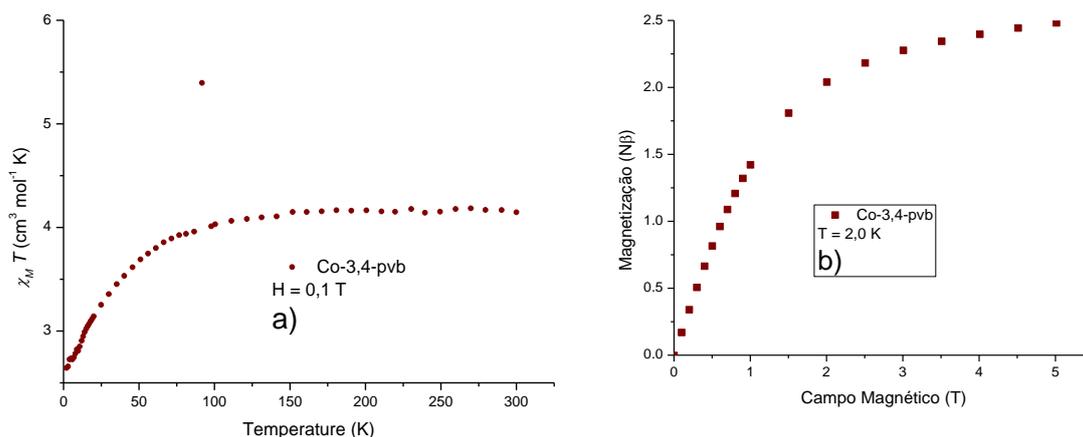


**Figura 58** – Gráficos de análises térmicas dos complexos: a) **Co-3,4-pvb**; b) **Ni-3,4-pvb**.

#### Propriedades Físicas dos complexos Ni-3,4-pvb e Co-3,4-pvb

Pelo fato dos dois compostos M-3,4-pvb serem formados a partir de íons metálicos paramagnéticos, foram realizadas as medidas das propriedades magnéticas dos compostos de Co(II) e Ni(II), apresentados nas Figuras 59 e 60, respectivamente. Para todos, foram feitas medidas da magnetização em função da temperatura com valor de campo magnético fixo em 0,1 T e o gráfico plotado no formato  $\chi_M \cdot T \times T$  e medidas de magnetização em função do campo magnético com temperatura fixa em 2,0 K.

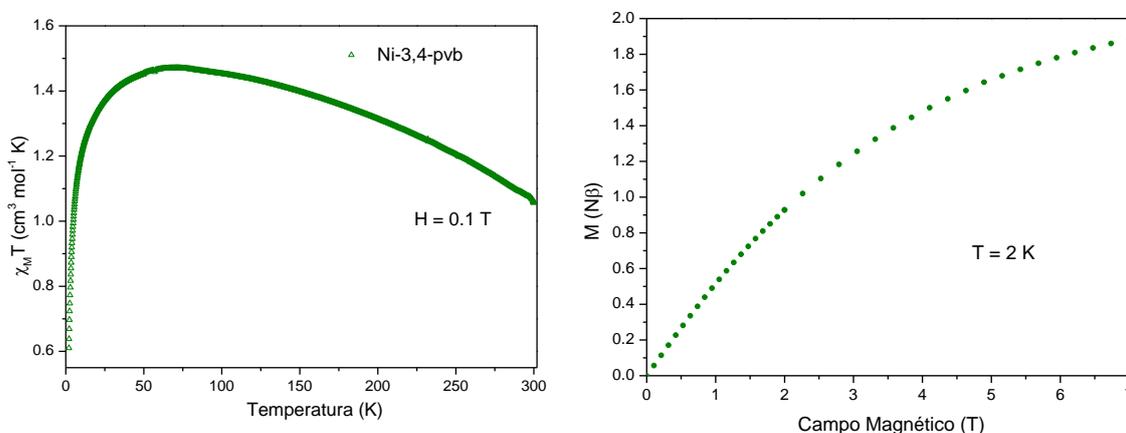
A Figura 59a apresenta a curva de  $\chi_M \cdot T \times T$  do **Co-3,4-pvb**, em que a curva mantém próximo a um regime constante da temperatura ambiente até 150 K, depois a curva começa a decrescer a valores próximos de zero até a 2,0 K. Isso corrobora com o fato de a interação predominante ser do tipo antiferromagnética, com valores de  $\chi_M \cdot T \times T$  tendendo a zero. A temperatura ambiente, o valor de  $\chi_M \cdot T \times T$  é de  $4,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}$ .



**Figura 59**– Curvas de propriedades magnéticas do complexo **Co-3,4-pvb**: a) Curva  $\chi_M \cdot T \times T$ ; b) Curva  $M \times H$ .

Na curva de magnetização em função do campo magnético aplicado, Figura 59b, foi observado a tendência do platô de saturação em um valor de campo aplicado próximo o 5,0 T, o que indica uma resistência de alinhamento maior dos centros magnéticos de acordo com a orientação do campo magnético aplicado. O valor da magnetização de saturação obtido foi de 2,48  $N\beta$ , razoavelmente próximo ao valor calculado que é de 3,0  $N\beta$ .

Na Figura 60a, foi observado, na curva de  $\chi_M \cdot T \times T$  do **Ni-3,4-pvb**, que a curva mantém quase próximo a um regime constante da temperatura ambiente até 75 K, essa inclinação observada foi causada por erros de medida que estão associados ao porta amostra. Depois a curva começa a decrescer a valores próximos de zero até a 2,0 K. Esse fato observado está de acordo com a presença da interação predominante ser do tipo antiferromagnética, com valores de  $\chi_M \cdot T \times T$  tendendo a zero. A temperatura ambiente, o valor de  $\chi_M \cdot T \times T$  é de 1,06  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



**Figura 60** – Curvas de propriedades magnéticas do complexo **Ni-3,4-pvb**:a) Curva  $\chi_M \cdot T \times T$ ; b) Curva  $M \times H$ .

Na curva de magnetização em função do campo magnético aplicado, Figura 60b, foi observado a tendência do platô de saturação em um valor de campo aplicado próximo o 7,0 T, o que indica uma resistência ainda maior, comparada ao gráfico de  $M \times H$  do **Co-3,4-pvb**, de alinhamento maior dos centros magnéticos de acordo com a orientação do campo magnético aplicado. O valor da magnetização de saturação obtido foi de 1,88 N $\beta$ , próximo ao valor calculado que é de 2,0 N $\beta$ , resultado razoavelmente próximo do esperado.

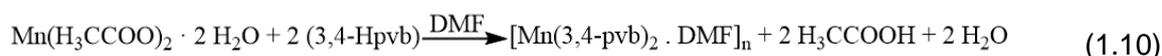
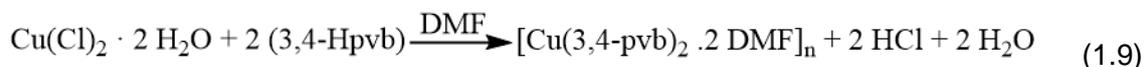
Conclusões Parciais

Da reação entre os íons Co(II) e Ni(II) foram obtidos polímeros de coordenação inéditos, no qual todos apresentam estruturas de redes metalorgânicas. As redes dos compostos **Co-3,4-pvb** e **Ni-3,4-pvb**, apresentam um arranjo cristalino muito semelhante, uma estrutura entrelaçada, contendo poros menores com uma molécula do solvente DMF no interior. Essa observação foi concluída a partir da análise dos resultados da difração de raios-X de monocristal.

Por conta dessas características das estruturas, não foram realizadas medidas de adsorção de gases desses compostos. Contudo, para ambos os complexos, foram feitas as medidas de propriedades magnéticas, e foi constatado que ambos compostos apresentam comportamento magnético do tipo antiferromagnético.

### Capítulo 7 – $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ Cu-3,4-pvb e Mn-3,4-pvb.

A equação geral das reações de formação do Cu-3,4-pvb e Mn-3,4-pvb é dada pela equação 1.9 e 1.10, respectivamente:



#### Síntese dos Complexos:

##### **-Síntese do complexo alpha [Cu(3,4-pvb)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> ( $\alpha$ -Cu-3,4-pvb)**

Em um béquer foi adicionado 0,0852 g de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (0,5 mmol) em 5 mL de DMF a temperatura ambiente. Em seguida foi adicionado 0,2248 g (1,0 mmol) de 3,4-Hpvb a solução também a temperatura ambiente. A suspensão formada, de cor verde, ficou sob agitação durante 10 minutos. Após esse período, a suspensão foi colocada em um ace pressure tube de 35 mL e colocado para aquecer mergulhado em banho de óleo de silicone a 110 °C, durante 7 horas. Depois do tempo da reação, o sistema foi desligado e deixado resfriando até o dia seguinte. Foram obtidos monocristais de cor azul claro e um pó cristalino cor verde. Rendimento: %. IR (ATR) bandas  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{C}=\text{O}$  anti-simétrica, 1368  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{C}=\text{O}$  simétrica 1662  $\text{cm}^{-1}$ ; deformação angular  $\nu\text{C-H}$  (vinyl); 961  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{C}=\text{C}$  (vinyl), 1606  $\text{cm}^{-1}$ . Análise elementar, calculado de  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ : C %, H %, N %; Encontrado: Não foi possível medir. Composto que apresenta monocristais de cor azul clara, porém muito instáveis. Não possível determinar a solubilidade desse composto.

##### **-Síntese do complexo beta [Cu(3,4-pvb)<sub>2</sub>·2 DMF]<sub>n</sub> ( $\beta$ -Cu-3,4-pvb)**

No compartimento de teflon, da autoclave de aço inox, foram adicionados 0,0852 g de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,5 mmol) e 0,2248 g (1,0 mmol) de 3,4-Hpvb em 12 mL de DMF. O sistema foi fechado e aquecido com temperatura de 140 °C, durante 16 horas em uma estufa de aquecimento (sistema de solvotérmica). Depois do tempo de reação, a estufa foi esfriada numa taxa de 15 °C por hora até atingir a temperatura ambiente. Após este procedimento foi verificado a formação de uma solução amarela escura e a formação de cristais verdes. Todo material cristalino foi filtrado. A solução obtida foi colocada em uma placa de Petri e deixado cristalizar por 2 dias. A partir desse procedimento, cristais de cor roxa escuro foram obtidos junto com solução de cor azul escura. Rendimento: 15,0%. IR (ATR) bandas  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{C}=\text{O}$  anti-simétrica, 1659

$\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{C}=\text{O}$  simétrica  $1368\text{ cm}^{-1}$ ; deformação angular  $\nu\text{C}-\text{H}$  (vinyl);  $961\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{C}=\text{C}$  (vinyl),  $1602\text{ cm}^{-1}$ . Análise elementar, calculado de  $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{CuN}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (%): C, 58,84; H, 5,96; N, 9,80.; Encontrado (%): C 59,23, H 5,74 e N 9,75. UV banda  $\lambda_{\text{max}}$  573 nm com ombro em 678 nm (Fig.A9a). Composto que apresenta monocristais de cor roxa, porém instáveis fora da solução. São compostos insolúveis em vários solventes orgânicos comuns, solúveis em DMF e DMSO com temperatura acima de  $130\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **Síntese do complexo gama $[\text{Cu}(3,4\text{-pvb})_2 \cdot 2\text{ DMF}]_n$ ( $\gamma\text{-Cu-3,4-pvb}$ )**

No compartimento de teflon, da autoclave de aço inox, foram adicionados 0,0852 g de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$  (0,5 mmol) e 0,2248 g (1,0 mmol) de 3,4-Hpnb em 12 mL de DMF seco. O sistema foi fechado e aquecido com temperatura de  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 16 horas em uma estufa de aquecimento (sistema de solvotérmica) com resfriamento a taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ . Após este procedimento foi verificado a formação de uma solução verde escuro e a formação de pó cinza e cristais de cor verde. Rendimento: Não calculado. IR (ATR) bandas  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{C}=\text{O}$  anti-simétrica,  $1696\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{C}=\text{O}$  simétrica  $1370\text{ cm}^{-1}$ ; deformação angular  $\nu\text{C}-\text{H}$  (vinyl);  $964\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{C}=\text{C}$  (vinyl),  $1608\text{ cm}^{-1}$ . Análise elementar, calculado de  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{CuN}_4\text{O}_6$  (%): C,62,04; H,5,21; N,8,51. Encontrado: C 57,51%, H 3,70% e N 5,03%. Composto que apresenta monocristais de cor verde escuro. São solúveis em DMF com temperatura acima de  $130\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **-Síntese do complexo $[\text{Mn}_2(3,4\text{-pvb})_6 \cdot \text{DMF}]_n$ (Mn-3,4-pvb)**

A síntese do complexo **Mn-3,4-pvb** é de modo análogo ao **Ni-3,4-pvb**, utilizando 0,2450 g (1,0 mmol) de  $\text{Mn}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e 0,5000 g (2,25 mmol) de 3,4-Hpnb em 12,0 mL de DMF. Houve a formação de monocristais de cor amarela, um pó cristalino cor amarelo claro e depois de um dia houve a precipitação de um pó de cor amarela. Rendimento: 46,6%. IR (ATR) bandas  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{O}-\text{H}$ ,  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{C}-\text{H}$  (vinyl). UV banda  $\lambda_{\text{máx}}$  400 nm. Calculado: C 65,62%, H 4,39% e N 6,49%. Encontrado: C 58,71%, H 4,81% e N 5,33%. Composto que forma monocristais de cor amarela. Composto solúvel em DMF e DMSO com temperatura acima de  $130\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **-Caracterização dos complexos **Cu-3,4-pvb** e **Mn-3,4-pvb**.**

Todos os complexos foram cristalizados nas sínteses e foram obtidos seus respectivos monocristais. A partir disso, foi realizada a medida de difração de raios X

para averiguar suas estruturas cristalinas e moleculares. A Tabela T5 apresenta os parâmetros cristalinos obtidos da análise de difração de raios X dos complexos de **Cu-3,4-pvb** e **Mn-3,4-pvb** (FigA9b).

Como foi observado, a reação entre o ligante 3,4-Hpvb e os íons cobre(II), levou a formação de três complexos com estruturas e fases cristalinas diferentes, devido a condições distintas de reação. Os monocristais obtidos, das três fases, apresentam coloração e formatos, dos hábitos cristalinos, também diferentes, como mostra a Figura 61.

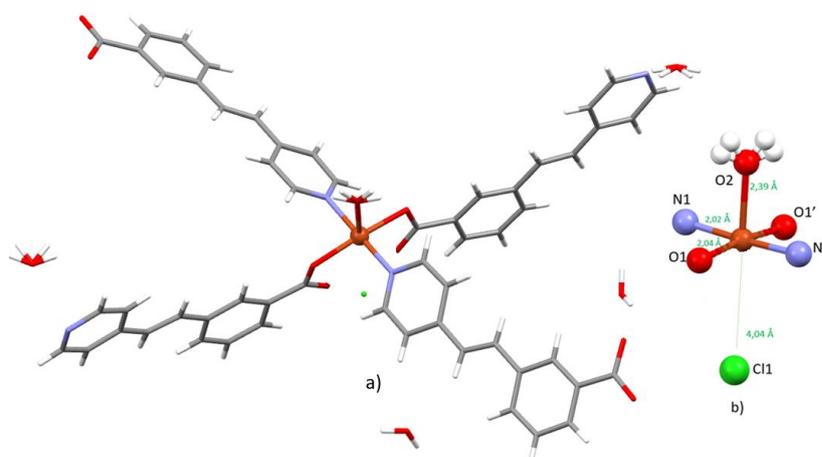


**Figura 61** – Hábitos cristalinos dos complexos **Cu-3,4-pvb**: a) Fase alpha; b) Fase beta; c) Fase gama.

A partir dos dados da difração de raios-X, foi possível fazer a elucidação das estruturas moleculares dos complexos. Na Figura 62a, é apresentado a estrutura molecular do complexo  $\alpha$ -**Cu-3,4-pvb**. Foi observado que o complexo apresenta geometria do tipo pirâmide de base quadrada, com duas ligações Cu–O1 dos grupos carboxilato, duas ligações Cu–N1, dos grupos piridínicos e uma molécula de água coordenada no topo da estrutura piramidal. O valor das distâncias das ligações Cu–O1 e O1', são de 2,04, Cu–N1 e N1' são de 2,02 Å e a distância da ligação Cu–O2, da molécula de água do topo da pirâmide, é de 2,39 Å, um valor de distância distorcida. Ainda foi observado uma espécie numa posição próxima a unidade do complexo, com uma distância de 4,04 Å, que a princípio foi atribuído a um íon Cl<sup>-</sup>, porém ainda não foi finalizado o refinamento. O ângulo O1–Cu–O3 mede 53,4°, enquanto os ângulos O2–Cu–N1, O2–Cu–O1 e O1–Cu–N1 medem 88,5°, 93,6° e 92,0°, respectivamente.

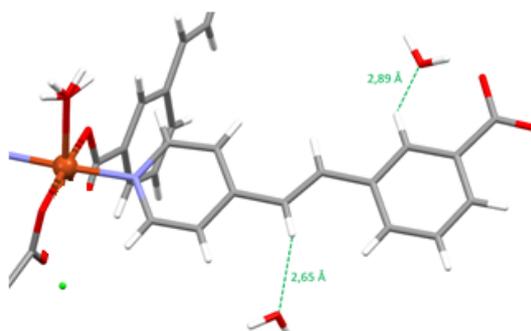
Analisando inicialmente a esfera de coordenação, somente os átomos ligados no íon metálico, Figura 62, foi observado que o complexo apresenta uma simetria local pertencendo ao grupo C<sub>2v</sub>, porém ao fazer análise de todo ligante, observou-se que,

apesar de todo ligante possuir posições simétricas, todo o complexo pertence ao grupo  $C_2$ .



**Figura 62** – a) Estrutura molecular do Complexo  $\alpha$ -Cu-3,4-pvb; b) Primeira esfera de coordenação.

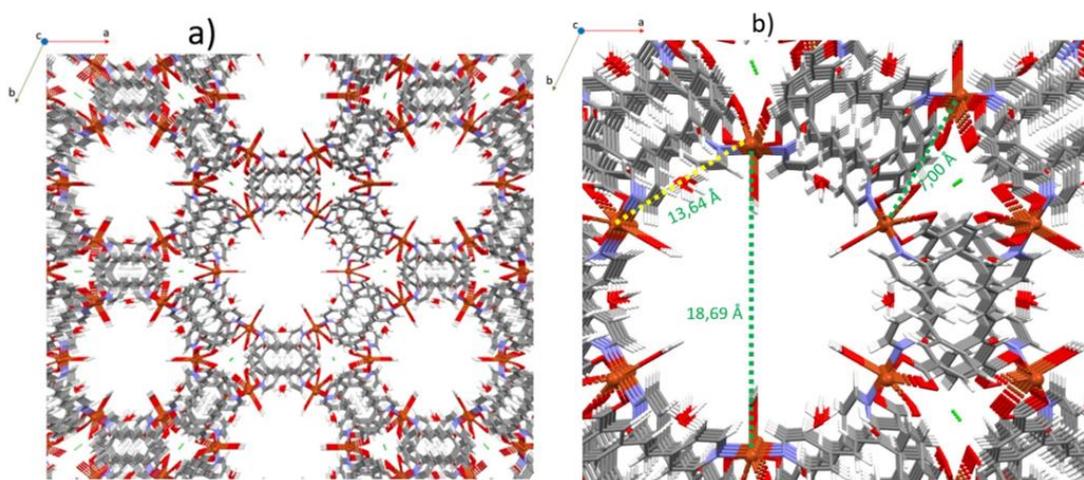
Próximo a estrutura do complexo, foi observado a presença de duas moléculas de água, interagindo por meio de ligações de hidrogênio, com hidrogênios presentes na estrutura do ligante 3,4-pvb. Uma molécula de água está a 2,89 Å do hidrogênio do anel do ácido e a segunda molécula se encontra a distância de 2,65 Å do hidrogênio ligado ao grupo vinil, todos apresentados na Figura 63.



**Figura 63** – Ligações de Hidrogênio entre a molécula de água e os hidrogênios localizados na estrutura do ligante.

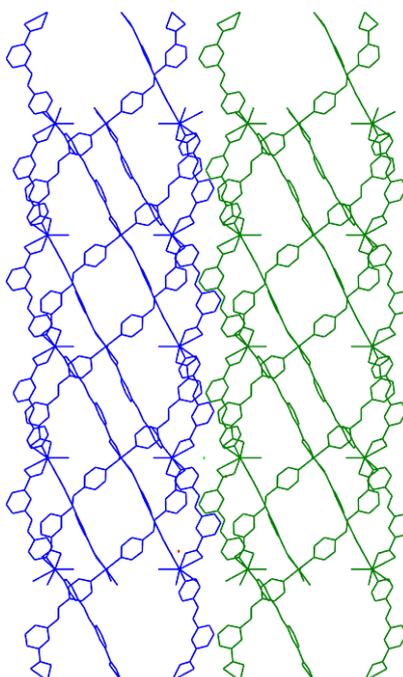
A partir da junção das moléculas do ligante com os outros íons metálicos, foi observado que o composto de Cu(II) também forma um rede metalorgânica supramolecular com a formação de grandes poros com forma geométrica hexagonal com cada íon Cu(II) localizado nos vértices, como mostra a Figura 64a. A estrutura que forma estes poros hexagonais se estende ao longo do eixo cristalográfico  $c$ , formando uma cadeia unidimensional. Estas cadeias formam interações intermoleculares com outras cadeias, dando origem à estrutura supramolecular, no

formato de colmeia, mostrada na Figura 64a. A distância de cada íon metálico, presente nos vértices da estrutura hexagonal, é de 13,64 Å, a maior distância entre cada íon, mede 18,69 Å, apresentado no Figura 64b. Desse modo, o seu tamanho poderia possibilitar o estudo da capacidade de adsorção de gases. Por conta do arranjo dos poros, os íons Cu(II) se encontram próximos, formando um triângulo equilátero, com a distância entre eles de 7,00 Å, sendo que bem no meio do triângulo, se encontra a espécie atribuída como Cl<sup>-</sup> (Figura 64b). Também foi notado que no interior dos poros hexagonais e triangulares encontram-se as moléculas, possivelmente, do solvente utilizado, porém pelo motivo de ainda não ter sido finalizado o refinamento da estrutura, ainda não há como afirmar quais moléculas estão localizadas no interior de cada poro.



**Figura 64** – Estrutura da rede metalorgânica do composto  $\alpha$ -Cu-3,4-pvb: a) Canais hexagonais; b) Medidas dos canais.

Ao analisar mais detalhadamente os canais hexagonais supramoleculares do  $\alpha$ -Cu-3,4-pvb, foi observado que os canais se encontram em um arranjo no qual estão dispostos lado a lado, sendo observado ao longo do eixo b, como apresenta a Figura 65.

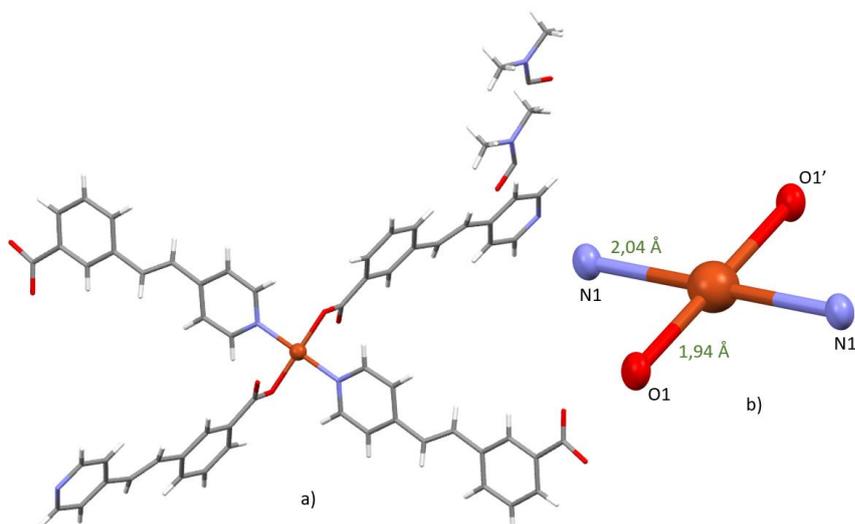


**Figura 65** – Arranjo dos canais hexagonais da estrutura supramolecular do complexo  $\alpha$ -**Cu-3,4-pvb**.

O complexo  $\beta$ -**Cu-3,4-pvb** é formado a partir da coordenação de dois carboxilatos, na posição equatorial, e dois grupos piridínicos ligados no eixo axial com uma geometria pseudo octaédrica, como mostra a Figura 66a. A distância da ligação Cu–N1 e N1' são de 2,04 Å, e as ligações Cu–O1 e O1' 1,94 Å respectivamente, mesmo com efeito de distorção, o complexo apresenta uma simetria local  $D_{2h}$  e a geometria do tipo quadrado planar na esfera de coordenação do íon Cu(II). A Figura 66b, apresenta a esfera de coordenação do complexo, com os valores das distâncias das ligações entre o íon metálico e os átomos sítios básicos de Lewis. Também foram observados os valores dos ângulos dos átomos na esfera de coordenação do complexo; N1–Cu–O1 90,2°, N1–Cu–O2 93,2°.

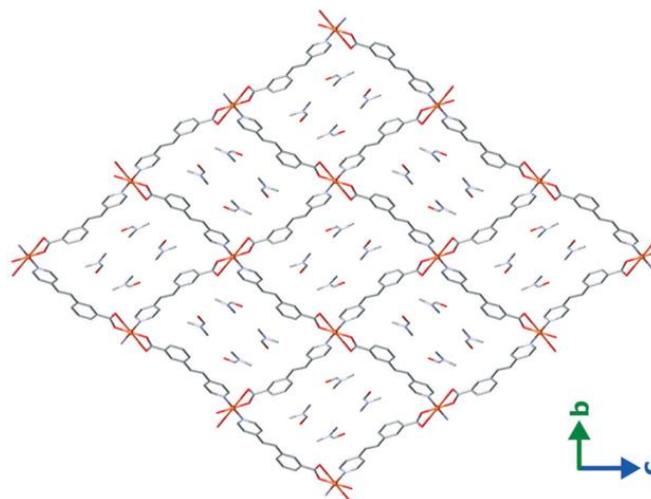
Para investigar sobre a geometria de coordenação do complexo de cobre(II), foi utilizado o programa baseado em medidas de forma contínua *Shape*.<sup>91,92</sup> A partir dos dados, foram calculados os parâmetros para as geometrias relacionadas aos ambientes hexacoordenados e tetracoordenados, sendo as geometrias octaédrica e quadrática planar aquelas com menores valores, respectivamente. Para um complexo de geometria octaédrica perfeita, o valor de referência é zero, porém o valor obtido foi de 8,57224, o que significa um grande desvio a partir de um octaedro perfeito. No

entanto, ao comparar com valor obtido para complexo quadrado planar, de 0,06008, com o valor para quadrado planar perfeito, zero também, significa que praticamente não há desvios. Logo, pode ser atribuído geometria pseudo-quadrado-planar à esfera de coordenação Cu.<sup>92</sup>



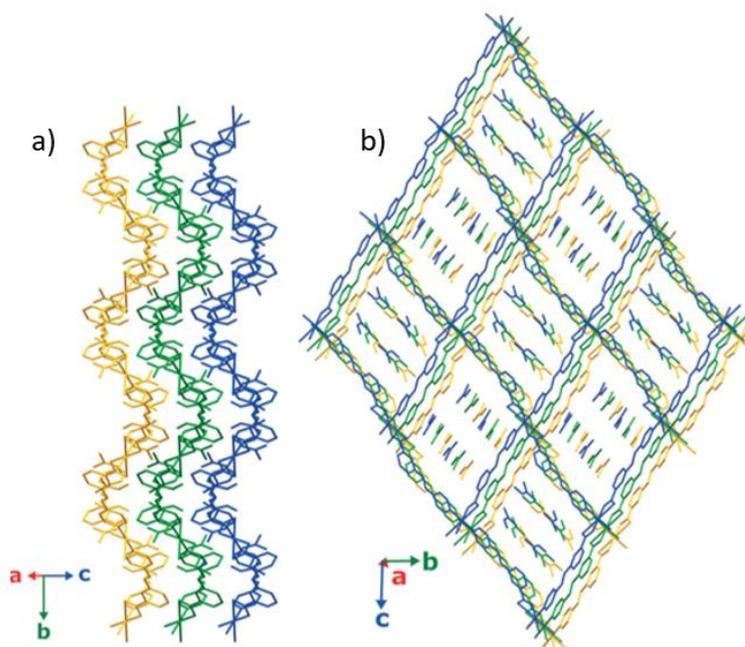
**Figura 66** – Estrutura molecular do complexo  $\beta$ -Cu-3,4-pvb: a) Complexo; b) Esfera de Coordenação.

A partir da junção de um ligante entre dois centros metálicos, foram formados planos distorcidos onde cada plano tem uma formação básica de quatro íons Cu(II), gerando um plano de redes quadradas (sql). No interior dessa unidade básica, estão presentes as cavidades onde contém quatro moléculas do solvente DMF no interior (Fig. 67). O arranjo dessas moléculas de DMF ocorrem devido as interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio não convencionais e fracas entre os átomos de oxigênio da molécula do solvente e os átomos de hidrogênio, ligados ao grupo vinil do 3,4-pvb.<sup>92</sup>



**Figura 67** – Estrutura molecular da rede metalorgânica formada a partir do complexo  $\beta$ -Cu-3,4-pvb.<sup>92</sup>

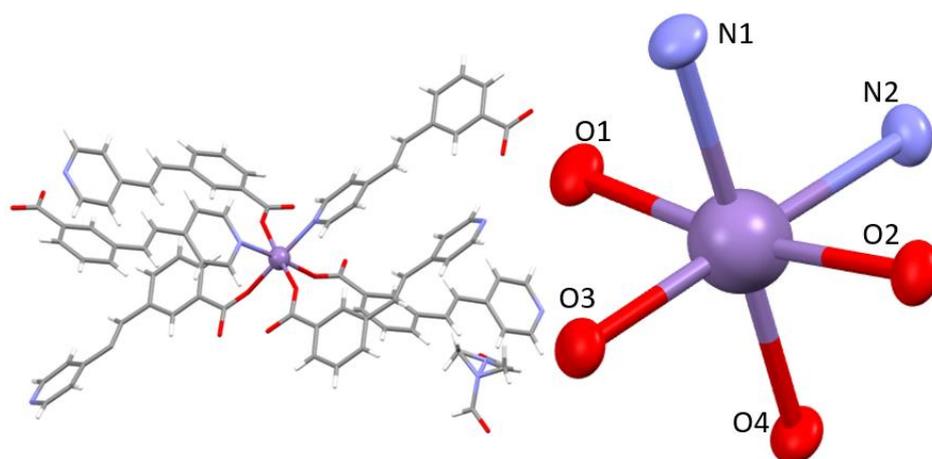
Foi observado que os planos, em formato de losango, se encontram em um arranjo paralelo (Fig. 68a) e se estabilizam por conta de interações intermoleculares interplanares, levando a formação de uma estrutura tridimensional supramolecular, onde as cavidades formadas ao longo do eixo *a*, levam a formação de canais onde estão localizadas as moléculas de DMF como mostra a Figura 68b.



**Figura 68** – Estrutura tridimensional do composto  $\beta$ -Cu-3,4-pvb: a) planos de rede paralelos; b) estrutura 3D, com a formação dos canais contendo DMF.<sup>92</sup>

Por conta das condições dos monocristais, ainda não foi possível realizar a medida da Difração de Raios-X de monocristal, para verificar a estrutura molecular e a reprodutibilidade cristalina, a partir dos monocristais obtidos do complexo  $\gamma$ -Cu-3,4-pvb.

A partir dos dados das medidas de difração de Raios X, foi observado a estrutura do complexo **Mn-3,4-pvb**, que se trata de um composto hexacoordenado, porém apresenta uma esfera de coordenação diferente dos outros complexos com ligante **3,4-Hpvb**; No caso são seis moléculas de 3,4-pvb se coordenando ao íon Mn(II), sendo que são coordenadas duas moléculas do ligante pela piridina e quatro moléculas pelos carboxilatos. Porém o modo de coordenação dos carboxilatos é diferente: eles são coordenados apenas por um oxigênio, logo são coordenados em ponte. Desse modo, o complexo pertence ao grupo pontual  $C_2$ , no caso uma simetria local do complexo. A Figura 69a apresenta a estrutura do **Mn-3,4-pvb** descrita.

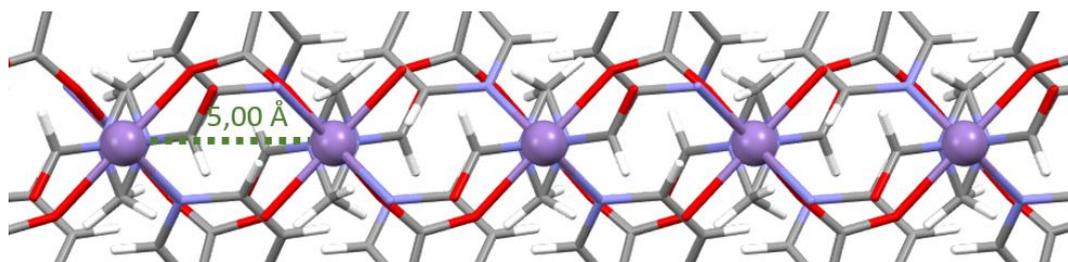


**Figura 69 – Mn-3,4-pvb:** a) Estrutura molecular do Complexo; b) Esfera de coordenação.

Na esfera de coordenação do complexo de Mn(II), Figura 69b são mostradas as ligações químicas entre os sítios básicos do ligante e o íon manganês(II). O valor da distância das ligações Mn–N1 e Mn–N2 é de 2,31 Å; As ligações Mn–O1 e Mn–O2 possuem comprimento de 2,17 Å e a distância das ligações Mn–O3 e Mn–O4 é de 2,15 Å, assim confere uma simetria local  $C_{2v}$  na esfera de coordenação do íon Mn(II), maior simetria quando comparado com todo complexo. Ainda próximo ao complexo, foi observado uma molécula, que possivelmente é a molécula do solvente utilizado na síntese, DMF, que interage com o complexo por meio de interações intermoleculares,

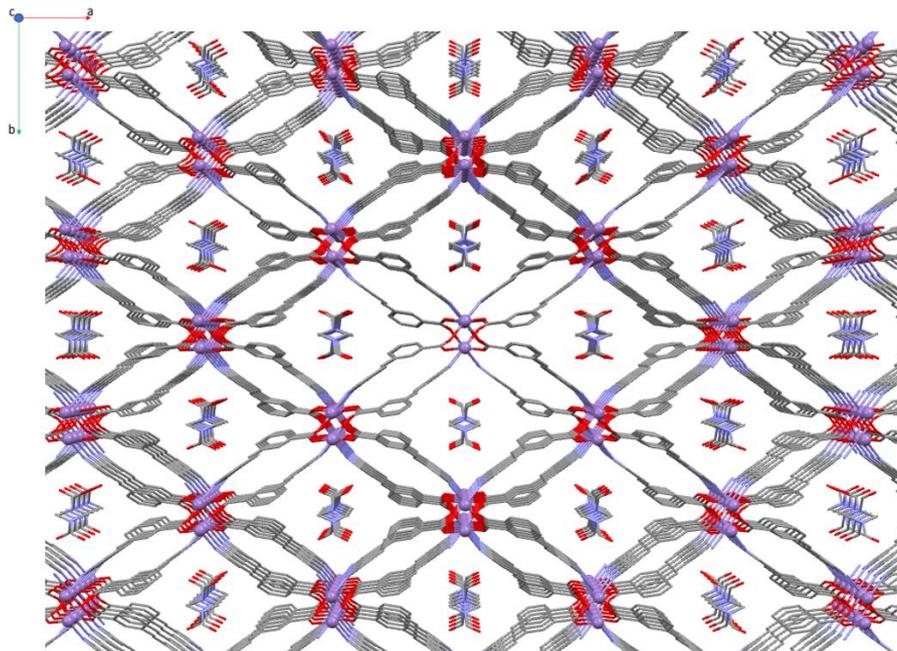
do tipo ligação de hidrogênio. A distância entre o átomo de oxigênio, da molécula de DMF, e o átomo de hidrogênio, do ligante 3,4-pvb, é de 2,42 Å.

Devido ao modo de coordenação dos carboxilatos, foi observado a formação de pontes entre os íons manganês(II), levando a formação de unidades dinucleares, em que essas unidades são conectadas com outras, formando cadeias alternadas do íon metálico, onde a distância entre cada íon, na unidade dinuclear, é de 5,00 Å, como mostra a Figura 70.



**Figura 70** – Cadeias de íons manganês(II).

Desse modo, como as cadeias são formadas pelos carboxilatos, a outra extremidade, anel piridiníco, se coordena a um terceiro íon Mn(II) de outra cadeia, assim formando ligações entre essas cadeias, levando a formação de uma rede metalorgânica. Logo, por conta do arranjo do ligante, uma molécula do ligante 3,4-pvb se liga a três íons Mn(II), assim, formando uma estrutura entrelaçada. A Figura 71 apresenta a estrutura molecular da rede metalorgânica do **Mn-3,4-pvb**. Entre os íons Mn(II) é formado um poro que contém 1 molécula de DMF, assim devido ao entrelaçamento tridimensional, esse poro se estende em uma dimensão e ocorre a formação de canais de moléculas de DMF ao longo da rede.

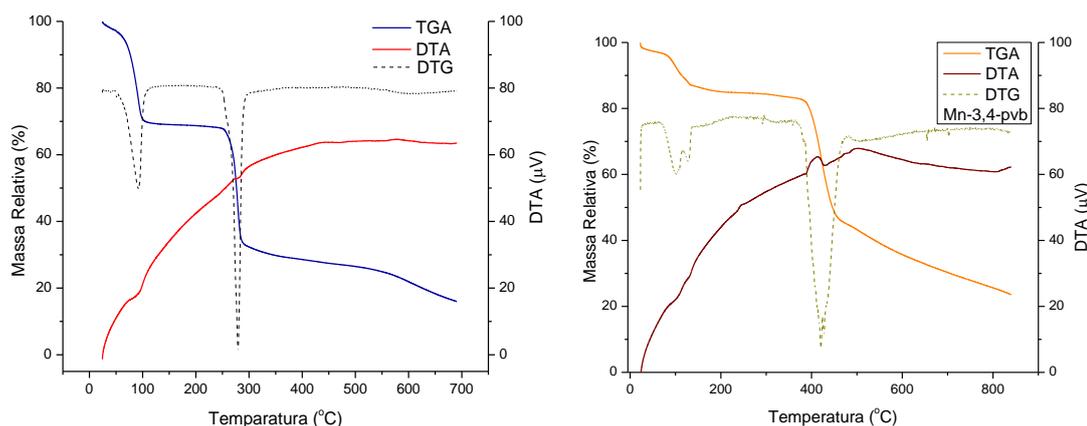


**Figura 71** – Estrutura da rede metalorgânica formada pelos complexos **Mn-3,4-pvb**.

O composto  **$\alpha$ -Cu-3,4-pvb** foi cristalizado no sistema trigonal hexagonal pertencendo ao grupo  $P\bar{3}1c$ , enquanto o composto  **$\beta$ -Cu-3,4-pvb** possui monocristais que pertencem ao grupo espacial  $P2_{1/c}$ , enquanto os cristais do **Mn-3,4-pvb** pertencem ao grupo espacial  $C2/c$ . A partir dos monocristais, foram obtidos os difratogramas experimentais de cada composto e plotados com os difratogramas calculados a partir do *software Mercury*<sup>®66</sup>, apresentados nas Figuras A7a, A7b, A7c respectivamente e A7d que se refere apenas ao difratograma experimental do composto  **$\gamma$ -Cu-3,4-pvb**. Os cristais do complexo de  **$\beta$ -Cu-3,4-pvb** aparentemente apresentam valores muito semelhantes dos picos calculados enquanto o difratograma do  **$\alpha$ -Cu-3,4-pvb** apresenta uma certa discrepância, podendo ser atribuída a instabilidade dos cristais. Logo, foi observado uma reprodutibilidade cristalina apenas no sistema do  **$\beta$ -Cu-3,4-pvb**. No caso do difratograma do complexo de manganês(II), foi observado um comportamento semelhante ao do composto de cobre(II), a comparação dos difratogramas aponta uma reprodutibilidade cristalina.

Conjuntamente, foram realizadas as medidas de análise térmica para verificar a temperatura de estabilidade, a perda das moléculas do solvente e a característica do evento termodinâmico. A Figura 72 apresenta as curvas de termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) dos complexos de Cu(II) e Mn(II): sendo 72a do complexo  **$\beta$ -Cu-3,4-pvb** e a Figura 72b do complexo Mn-3,4-pvb.

Na Figura 72a foi observado na curva de TGA, que o complexo de cobre(II) apresenta três eventos termodinâmicos. O primeiro evento, que se trata de um evento exotérmico de acordo com a curva de DTA, começa entorno de 48,9°C e termina em 116°C, ocorreu uma perda de massa de 31,8%, que se refere a perda de três moléculas de DMF. O segundo evento ocorre decomposição da molécula do ligante e a perda das moléculas restantes do solvente.



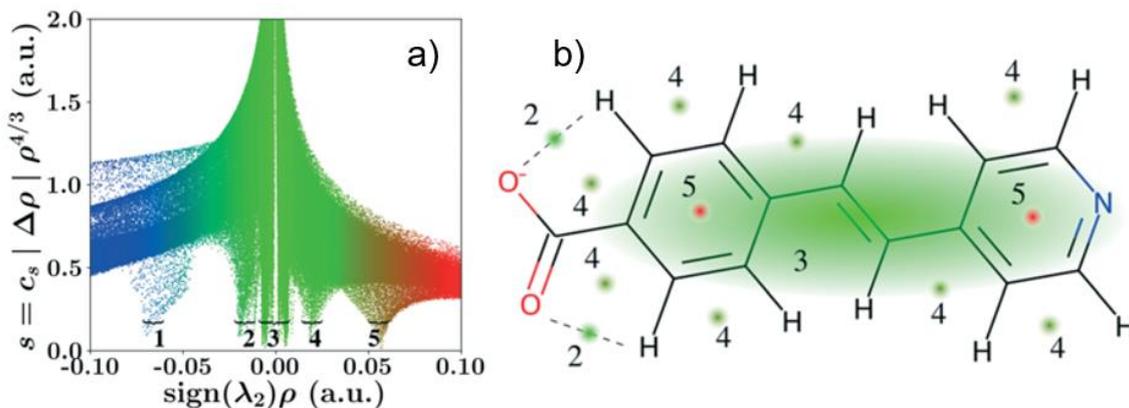
**Figura 72** – Gráficos de análise térmica dos complexos: a)  $\beta$ -Cu-3,4-pvb; e b) Mn-3,4-pvb.

A medida do **Mn-3,4-pvb**, mostra que o primeiro evento na curva de TGA, curva vermelha da Figura 72b, iniciou a temperatura ambiente e ocorreu até 134 °C, mostrou uma perda de 12,85%, o que indicou a perda de massa de aproximadamente duas moléculas de DMF, as moléculas contidas nos canais formados na rede metalorgânica. Também foi observado, pela curva DTA, curva preta contínua, que houve uma descendência discreta, que possivelmente caracteriza o primeiro evento como exotérmico. O segundo evento se refere a decomposição do ligante e do complexo.

#### - Estudos computacionais do complexo $\beta$ -Cu-3,4-pvb.

Foram realizados estudos computacionais a respeito da estrutura molecular eletrônica do complexo  **$\beta$ -Cu-3,4-pvb**. Para o início dos cálculos a respeito desse polímero de coordenação, foi feita a otimização das unidades no interior da cela unitária do cristal do complexo polimérico. A partir disso foi feito estudo dos índices de interações não covalentes (NCI), baseado nas densidades eletrônicas e interações entre o íon metálico Cu(II) e o ligante 3,4-pvb<sup>-</sup>. A Figura 73b apresenta o estudo das interações existentes ao longo do ligante 3,4-pvb. O mapa (Fig. 73a) apresenta uma

faixa de valores que caracteriza a natureza das interações existentes no ligante 3,4-pvb, sendo a cor azul atribuída a interações atrativas com valores negativos (domínio 1), cor vermelha a interações repulsivas com valor positivo (domínio 5) e cor verde sendo atribuído a interações mais fracas (domínios 2, 3 e 4).<sup>92</sup>

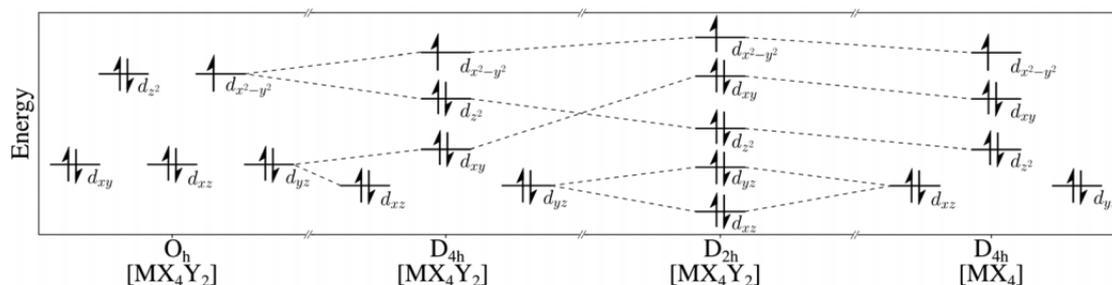


**Figura 73** - Resultados dos índices NCI: a) Gráfico dos valores e atribuições das interações; b) Mapeamento das interações no ligante 3,4-pvb.<sup>92</sup>

A partir das definições dos parâmetros (Fig. 6873a), foi feito um mapeamento, ao longo do ligante, das interações definidas. Baseado nisso, o ligante 3,4-pvb apresenta as interações atrativas e repulsivas nos sítios de coordenação (Fig. 73b), sendo o nitrogênio da piridina região atrativa e o carboxilato a região repulsiva. Foi observado que existe uma leve atração entre os hidrogênios presentes no anel aromático e o grupo carboxilato de domínio 2. Na extensão da cadeia carbônica são observadas as interações mais fracas, domínios 3 e 4, porém no centro dos dois anéis aromáticos são observadas interações repulsivas, de domínio 5, que são atribuídas as interações de repulsão por conta de efeitos estéricos, dos anéis aromáticos. Em relação ao centro metálico existe uma interação atrativa, fortemente como domínio 1, entre Cu – L (L = O, N), em torno das ligações coordenadas.<sup>92</sup>

Devido a configuração eletrônica de valência do íon  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $d^9$ , é esperado um comportamento paramagnético, onde os cálculos da estrutura eletrônica apresentam valor de 2,27  $\mu\text{B}$  por cela unitária. Outra característica eletrônica conhecida de complexos de cobre(II) são as distorções causadas pelos efeito Jahn-Teller<sup>93–95</sup>; a partir disso foi realizado estudo como se comporta os orbitais do cobre(II) na esfera de coordenação do complexo  $\beta\text{-Cu-3,4-pvb}$ . A Figura 74 apresenta um diagrama de desdobramento dos níveis de energia dos orbitais em cada simetria, de acordo com a Teoria do Campo Ligante. A partir dos cálculos realizados de energia média, a partir

das densidades eletrônicas, apresentado na Tabela 6, foi constatado que a esfera de coordenação do cobre(II) sofre um alongamento no eixo axial entre as ligação O1 – Cu – O2.



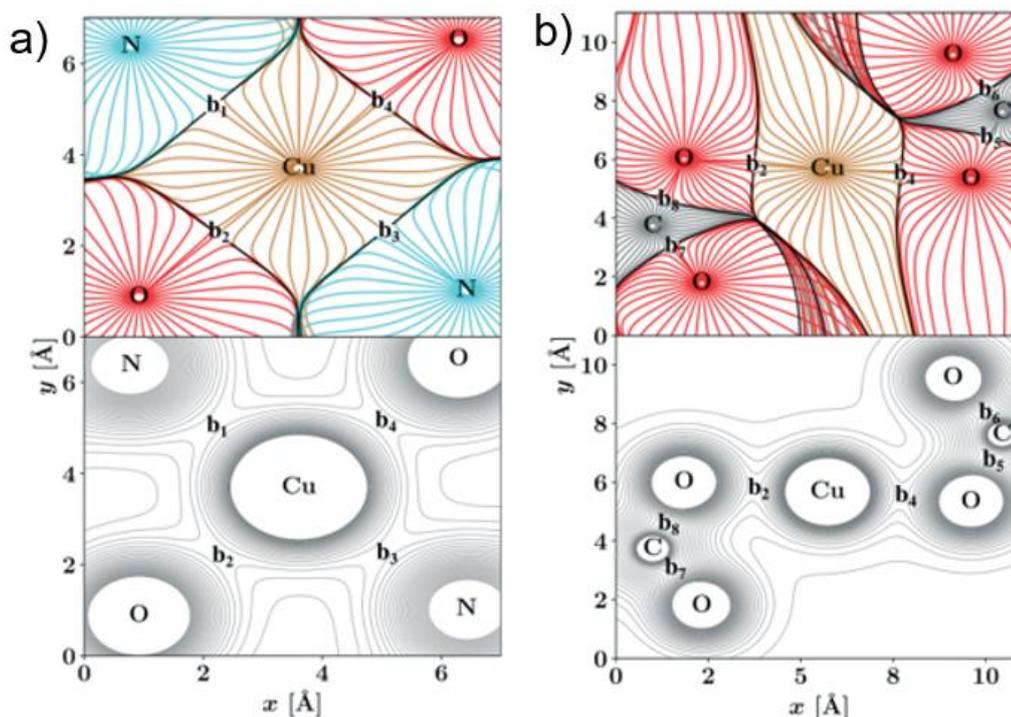
**Figura 74** – Diagrama apresentando os desdobramentos dos níveis de energia dos estados eletrônicos em cada simetria para complexo  $\beta$ -Cu-3,4-pvb.<sup>92</sup>

Tabela 6 – Valores de energia calculados para orbitais no complexo Cu-3,4-pvb.<sup>92</sup>

Estado	Energia (eV)
$dx^2-y^2$	- 3,25
$dz^2$	- 3,30
$dxy$	-3,50
$dxz, dyz$	- 3,54

Assim, para corroborar com observado, em relação a geometria do complexo  $\beta$ -Cu-3,4-pvb, foram realizados cálculos para determinar os pontos críticos de ligação (BCPs) e os campos de gradiente para a esfera de coordenação do complexo de cobre(II), para ser entendido melhor sobre a natureza da interação O1 – Cu – O2.

A partir da Figura 75a, foi observado que os quatro BCPs encontrados dentro do plano equatorial da esfera de coordenação do complexo de cobre(II), onde esses BCPs são nomeados como b1 Cu–N1i, b2 Cu–O3, b3 Cu–N1ii e b4 Cu–O4iii. Na Figura 75b, podemos ver a partir do plano axial que não há ligação entre Cu–O1, nem Cu–O2, apenas uma pequena interação de carga como sugerido pelo campo de gradiente e gráficos de contorno, o que sugere que ambas as ligações são de natureza iônica.<sup>92</sup>



**Figura 75**– Cálculos de determinação dos pontos críticos de ligação e gradientes na esfera de coordenação: a) plano equatorial  $\beta$ -Cu-3,4-pvb; b) Relação com plano axial O1 – Cu – O2.<sup>92</sup>

- Propriedades físicas dos complexos  $\alpha$  e  $\beta$ -Cu-3,4-pvb e Mn-3,4-pvb.

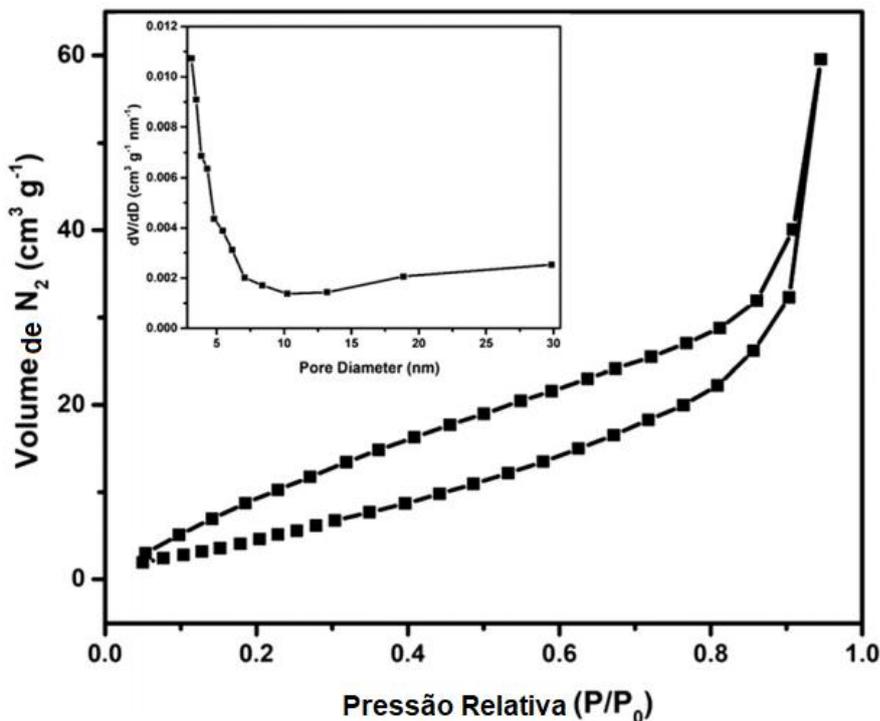
Devido à natureza complexa da estrutura molecular da rede metalorgânica de cobre(II) foram realizadas medidas de adsorção de gases e, pelo fato de ser formado por um íon metálico paramagnético, foram realizadas medidas magnéticas do complexo  $\beta$ -Cu-3,4-pvb; para o complexo  $\alpha$ -Cu-3,4-pvb, foi possível realizar um teste preliminar de reatividade fotoquímica, só o complexo  $\gamma$ -Cu-3,4-pvb que ainda não foi possível iniciar estudos de propriedades físicas, apenas algumas caracterizações.

A análise mais detalhada da estrutura do  $\beta$ -Cu-3,4-pvb e Mn-3,4-pvb, permitiu observar a existência de uma estrutura porosa, com poros maiores do que o do composto Zn-3,4-pvb. Sendo assim, foram feitas medidas de adsorção para verificar a capacidade de adsorção de gases. Assim, foram feitas medidas com N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, e NH<sub>3</sub> para  $\beta$ -Cu-3,4-pvb e CO<sub>2</sub>, e NH<sub>3</sub> para o Mn-3,4-pvb.

A análise de adsorção-dessorção de nitrogênio e cálculo utilizando modelo BET mostrou que o composto  $\beta$ -Cu-3,4-pvb apresentou um valor de área superficial igual a 26,5 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (Figura 76). Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied*

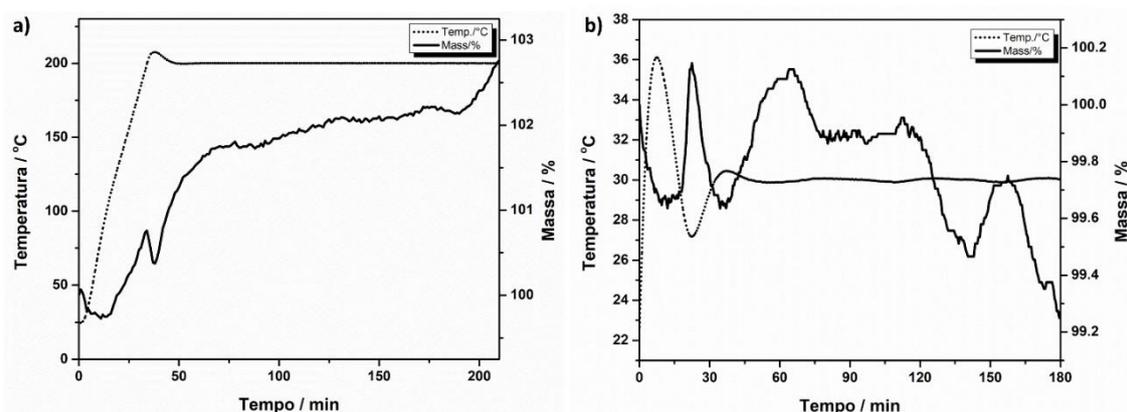
*Chemistry*), os materiais microporosos possuem as dimensões dos poros entre 0,6 a 2 nm, materiais mesoporosos estão entre 2 a 50 nm e macroporosos estão acima de 50 nm.<sup>96</sup> A medida de distribuição de volume de poros correspondente pela distribuição de BJH (Figura 76 – *inset*) mostrou que a amostra possui microporos em maior quantidade na sua estrutura com tamanho de poro médio em torno de 3,12 nm. Pode-se observar a presença de mesoporos e macroporos em menor quantidade na estrutura também. O volume de poro encontrado para a amostra foi igual a 0,09 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. A partir do formato da curva, da isoterma, foi observado que o MOF de Cu(II) apresenta uma estrutura porosa.<sup>92</sup>

Para o material  $\beta$ -**Cu-3,4-pvb**, a isoterma é do tipo IV, com um aumento discreto do volume de N<sub>2</sub> em baixas pressões relativas, seguido de um aumento moderado em pressões intermediárias acompanhadas por uma histerese de dessorção. Em altas pressões, a isoterma mostrou um aumento considerável do volume de gás nitrogênio, indicando os efeitos combinados dos microporos, mesoporos e macroporos. A ligeira histerese entre as curvas de adsorção e dessorção na faixa de pressão  $P/P_0 = 0,65-0,95$ , indica condensação capilar nos mesoporos.<sup>92,97-99</sup>



**Figura 76** - Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio para a amostra  $\beta$ -Cu-3,4-pvb. *Inset*: Distribuição de tamanho de poros calculada a partir da isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio pelo método BJH.<sup>62</sup>

A partir da análise termogravimétrica obtida com atmosfera de argônio para o complexo  $\beta$ -Cu-3,4-pvb (Figura 77a) observou-se que o material ganhou massa em contato com argônio, ao contrário do que era esperado. Após permanecer a 200 °C durante 2 horas, o complexo ganhou cerca de 2,86% de massa. Esse ganho corresponde a 21,63 g e pode ser relacionado ao ganho de meio mol de argônio. Ao analisar o contato do complexo  $\beta$ -Cu-3,4-pvb com atmosfera de CO<sub>2</sub> (Figura 77b) foi observado que não houve ganho de massa significativo durante as 3 horas de contato do material com essa atmosfera, em temperatura ambiente, e conseqüentemente conclui-se que este complexo não é um bom adsorvedor de CO<sub>2</sub> em temperatura ambiente.<sup>92</sup>

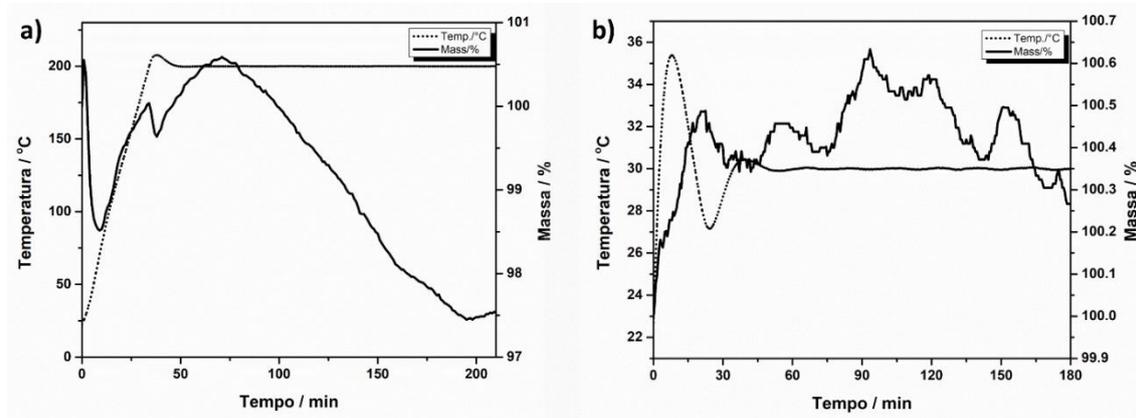


**Figura 77** - Curvas TGA do complexo  $\beta$ -Cu-3,4-pvb realizadas com cadinho de alumina em: a) atmosfera de argônio (50 mL·min<sup>-1</sup>) com razão de aquecimento de 5 °C·min<sup>-1</sup> até 200 °C e permanecendo nesta temperatura durante 2 horas e b) atmosfera de CO<sub>2</sub> (50 mL·min<sup>-1</sup>) por aproximadamente 30 °C durante três horas.

Observou-se que após o tratamento do composto  $\beta$ -Cu-3,4-pvb a 150 °C durante 12 horas sob vácuo houve uma mudança de cor do complexo de roxo para azul, provavelmente devido à perda de algumas moléculas de DMF de cristalização da sua estrutura. Ao colocar o complexo de Cu(II) pré-tratado em contato com atmosfera de amônia foi observado que há uma perda significativa de massa ao invés de um ganho de massa. A perda de massa foi equivalente a aproximadamente 17

mmol de amônia por grama de complexo (ou 13 mol de amônia por mol de complexo) após uma hora. Entretanto, foi observado que em contato com atmosfera de amônia, o composto voltou a ficar roxo nos primeiros 10 minutos, o que pode indicar uma possível troca de moléculas de cristalização de DMF por  $\text{NH}_3$ , e possivelmente, a coordenação de  $\text{NH}_3$ , o que também explicaria a perda de massa, uma vez que o DMF possui massa molar cerca de 4 vezes maior do que a amônia.

Após feitas as primeiras medidas de análise térmica, foram iniciadas as medidas de adsorção de gases para o composto de Mn(II). A partir da análise termogravimétrica obtida com atmosfera de argônio para o complexo **Mn-3,4-pvb** (Figura 78a) observou-se que o material perdeu massa em contato com argônio. Após permanecer a 200 °C durante 2 horas, o complexo perdeu cerca de 2,48% de massa que pode ser relacionada a uma molécula e meia de água presente na superfície da estrutura proveniente da umidade do ar (Calculado = 2,5% ou 27 g). Ao analisar o contato do complexo de Mn(II) com atmosfera de  $\text{CO}_2$  (Figura 78b) pode-se observar que não houve ganho de massa significativo durante as 3 horas de contato do material com essa atmosfera em temperatura ambiente e conseqüentemente conclui-se que este complexo não é um bom adsorvedor de dióxido de carbono em temperatura ambiente.

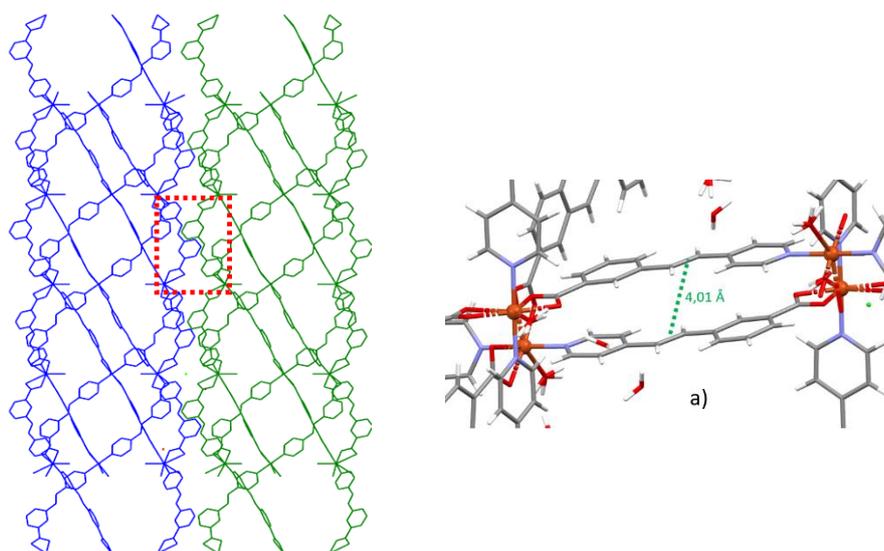


**Figura 78** - Curvas TGA do complexo **Mn-3,4-pvb** realizadas com cadinho de alumina em: a) atmosfera de argônio ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) com razão de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até 200 °C e permanecendo nesta temperatura durante 2 horas e b) atmosfera de  $\text{CO}_2$  ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) por aproximadamente 30 °C durante três horas.

Ao colocar o MOF **Mn-3,4-pvb** pré-tratado a 150 °C durante 12 horas sob vácuo em contato com atmosfera de amônia foi observado que há uma perda significativa de massa ao invés de um ganho de massa. A perda de massa foi equivalente a

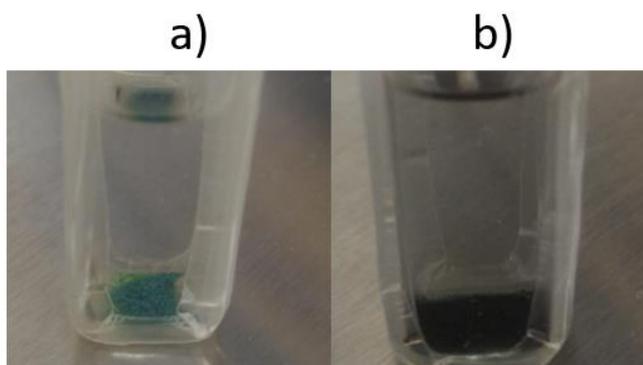
aproximadamente  $34 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  (ou  $37 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) após uma hora. Comparado com o outro MOFs, **Zn-3,4-pvb**, a perda observada, na atmosfera de amônia, do **Mn-3,4-pvb** foi o dobro.

Como foi comentando na parte de caracterização, a estrutura supramolecular do composto  **$\alpha$ -Cu-3,4-pvb**, apresenta os canais hexagonais muito próximos, porém ao ser feita uma análise mais detalhada da estrutura, foi observado que grupos vinil estão posições paralelas e com distância considerada eficaz, segundo o critério de Schmidt<sup>37</sup>, para a realização das reações de cicloadição no estado sólido, como mostra a Figura 79.



**Figura 79** – Apresentação dos canais hexagonais com a distância eficaz, segundo o critério de Schmidt, para o composto  **$\alpha$ -Cu-3,4-pvb**.<sup>37</sup>

A partir disso, inicialmente foi realizada o experimento preliminar de irradiação dos monocristais do composto  **$\alpha$ -Cu-3,4-pvb**, em solvente DMF desoxigenado, com a lâmpada de UV com  $\lambda = 313 \text{ nm}$ , durante 40 horas, em uma cubeta de quartizo. A Figura 75 mostra o registro das amostras, como era inicialmente, Figura 80a e depois a mudança de cor dos monocristais que ocorreu por conta da irradiação, Figura 80b.



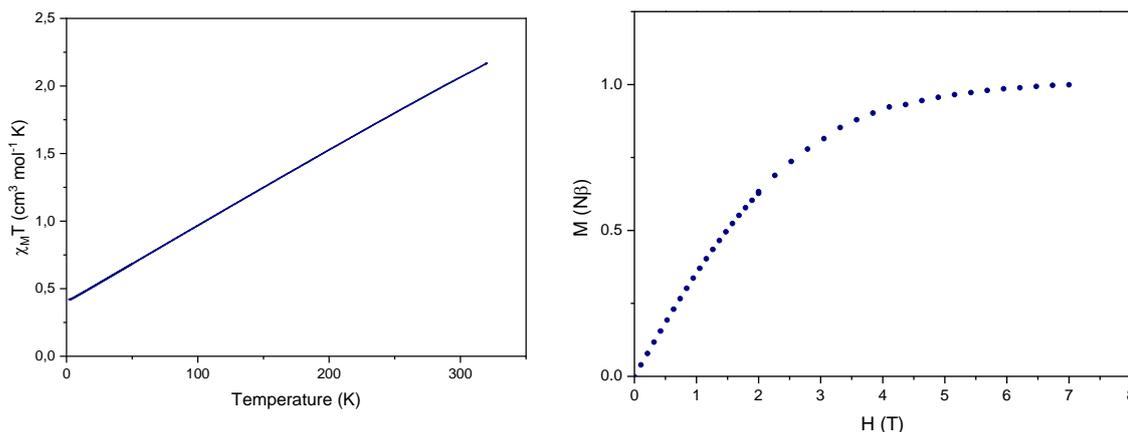
**Figura 80** – Complexo  $\alpha$  **Cu-3,4-pvb**: a) Antes de irradiar; b) Depois da irradiação.

Após ser feita a irradiação, não foi possível verificar se houve a reação fotoquímica, pois, os cristais, que já eram instáveis, apresentaram uma instabilidade ainda maior e acabaram colapsando.

Juntamente com as medidas de adsorção, foram realizadas as medidas magnéticas dos compostos  $\beta$ -**Cu-3,4-pvb** e **Mn-3,4-pvb**, sendo realizados para ambos os complexos, as medidas da magnetização em função da temperatura e do campo magnético.

Na Figura 81a, é apresentado o gráfico de  $\chi_{TM} \times T$  do complexo de cobre(II), onde foi observado uma reta inclinada, devido ao fato que ainda não foram realizados os ajustes e correções, porém é notado um comportamento paramagnético, o que significa que cada unidade do complexo, o íon Cu(II) é encontrado isolado, magneticamente, devido à grande distância dos ligante, o acoplamento magnético entre os íons metálicos é muito pequeno. A valor de  $\chi_{M \cdot T}$  a 300 k, o foi de 2,06  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$ , enquanto que a 2,0 K foi de 0,42  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , o que indica interações muito fracas a baixa temperatura e inexistentes a temperatura ambiente.

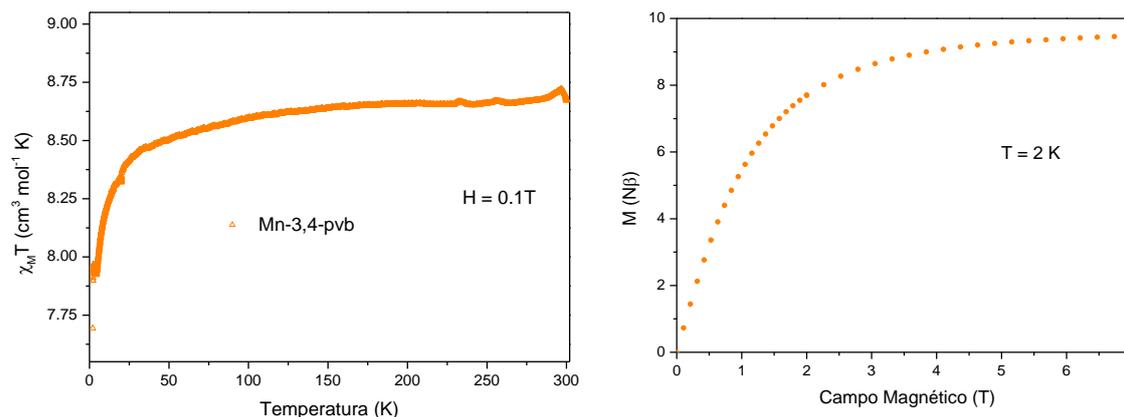
A Figura 81b, mostra que a curva de magnetização, do complexo beta, apresenta a saturação próxima ao valor de campo de 5,0 T o que significa que é necessário maior valor de campo aplicado para conseguir alinhar os centros metálicos com a orientação do campo magnético aplicado. No valor de campo magnético de 5,0 T, o valor da magnetização de saturação é de 0,7  $N\beta$ , próximo ao valor calculado para o sistema  $\beta$ -**Cu-3,4-pvb**, que é 1,0  $N\beta$ .



**Figura 81** – Curvas de propriedades magnéticas do complexo  $\beta$ -Cu-3,4-pvb: a)  $\chi_M \cdot T \times T$ ; b)  $M \times H$ .

A Figura 82 mostra as medidas magnéticas realizadas do composto **Mn-3,4-pvb**. Na Figura 82a, o gráfico  $\chi_M T \times T$ , com campo magnético aplicado constante de 0,1 T, mostra um leve decréscimo dos valores de  $\chi_M T$  com o abaixamento da temperatura, na região da temperatura ambiente até próximo a de 45,0 a cerca de 2,0 K, a interação entre duas cadeias adjacentes começa a ocorrer, levando a um possível comportamento antiferromagnético e a uma diminuição nos valores de  $\chi_M T$ . Como ainda não foi realizado o ajuste matemático da curva  $\chi_M \cdot T \times T$ , não se pode afirmar a natureza das interações envolvidas, são sugestões que possam estar ocorrendo.

Na Figura 82b, é mostrado o gráfico da magnetização em função do campo magnético aplicado, com temperatura constante de 2,0 K. Próximo ao valor de 5,0 T, de campo magnético aplicado, foi observado que o valor da magnetização de saturação foi de  $M_s = 4,6 N\beta$ , porém foi observado que a partir de 2,0 T a curva tende a atingir o platô da saturação, o que sugere que não é necessário um valor elevado do campo magnético para alinhamento dos centros magnéticos de acordo com a orientação do campo aplicado. Também foi observado que o valor experimental da magnetização de saturação está próximo ao valor calculado, 5,0 Mb, o que sugere que os íons Mn(II) possuem valor de  $S = 5/2$ .



**Figura 82** – Curvas de propriedades magnéticas do **Mn-3,4-pvb**: a) Curva  $\chi_M \cdot T \times T$ ; b) Curva  $M \times H$ .

### Conclusões Parciais

A partir da reação entre os íons cobre(II) e manganês(II) com o ligante 3,4-Hpvb, foram obtidos possivelmente três polímeros de coordenação a base de Cu(II) e um com Mn(II), sendo o **Mn-3,4-pvb** classificado como um MOF. O composto de manganês(II) apresentara uma estrutura molecular bem distinta, comparando aos outros compostos obtidos, **Zn-3,4-pvb**, **Co-3,4-pvb** e **Ni-3,4-pvb**. Já as estruturas de cobre(II), tanto a fase  $\alpha$  quanto a  $\beta$ , apresentam também estruturas cristalinas e moleculares distintas, entre elas e das demais. Ao comparar os difratogramas dos três compostos de cobre(II), é possível imaginar que a fase  $\gamma$  também possa apresentar uma estrutura diferente.

As estruturas dos compostos **Mn-3,4-pvb** e  **$\beta$ -Cu-3,4-pvb** foram devidamente caracterizadas e suas propriedades físicas foram medidas. Para os compostos  **$\alpha$ -Cu-3,4-pvb** e  **$\gamma$ -Cu-3,4-pvb**, foi possível fazer algumas medidas de caracterização, porém não foram todas análises completadas, devido à dificuldade de reprodutibilidade desses dois sistemas.

Em relação as propriedades de adsorção do **Mn-3,4-pvb** e  **$\beta$ -Cu-3,4-pvb**, não houve resultados muito significativos, sendo que serão repetidos para averiguar as propriedades de adsorção. As medidas magnéticas mostram que o  **$\beta$ -Cu-3,4-pvb** apresenta comportamento paramagnético enquanto o **Mn-3,4-pvb** apresenta comportamento antiferromagnético, e ambas as propriedades estão diretamente relacionadas com suas respectivas estruturas moleculares.

Possivelmente, o complexo  $\alpha$ -**Cu-3,4-pvb** possa apresentar uma condição para poder ser realizada a reação fotoquímica de cicloadição [2+2], porém deve-se ainda ser feitos mais estudos para encontrar a razão da instabilidade desse sistema. Outro ponto, se refere a ser feito um estudo mais detalhado das condições de síntese que levam a formação ou favorecimento de cada uma das fases, condições de temperatura, podendo ser condições cinéticas e/ou termodinâmicas.

## Capítulo 10 – Cr-pvb e V-pvb

Sínteses dos complexos contendo 4,4-piridil-vinil-benzoato e íons Cr(II), V(II) e V(IV):

### **-Síntese dos Complexos: do complexo de cromo(II) (Cr-pvb)**

Em um frasco de Schlenk de 100 mL, foram adicionados 0,2248 g (1,0 mmol) de 4,4-Hpvb em 10 mL de água deionizada desoxigenada. Em seguida, foi adicionado 0,056 g (1,0 mmol) de KOH, com leve agitação até a solubilização do ligante. Em um balão de duas bocas, foram adicionados 0,1881 g (0,5 mmol) de acetato de cromo(II) dihidratado em 5,0 mL de água deionizada e desoxigenada. Após a homogeneização e formação da suspensão, foi adicionado 5 gotas de HCl concentrado, até formar uma solução azul de cromo(II). Após leve agitação, a solução de 4,4-pvb foi adicionada na solução de cromo(II), por meio de pressão de N<sub>2</sub> com cânula de plástico, levando a formação de um precipitado rosa. O composto foi filtrado em um filtro Schlenk com placa porosa, mas não foi cristalizado.

### **-Síntese do complexo (V-pvb)**

Em um balão de fundo redondo, foi adicionado 0,1400 g de VOSO<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O em 10 mL de água deionizada e colocado a 80 °C para dissolver o sal. Após total dissolução, foi adicionado 0,1832 g de BaCl<sub>2</sub>, para precipitação de BaSO<sub>4</sub>. Esse sólido branco foi separado por uma centrífuga e a solução de VO<sup>2+</sup> é colocada em um frasco de Schlenk de 25 mL, feito processo de desoxigenação da água, e em seguida foi adicionado Zn metálico em pó, até ocorrer a mudança da cor da solução de azul para violeta, em atmosfera de N<sub>2</sub>.

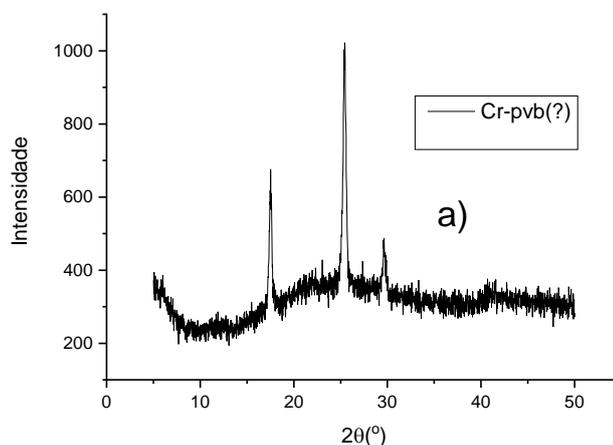
Após a formação da solução de vanádio(II), foi adicionado 0,3000 g do sal de 3,4-Hpvb, deixando sob agitação por 10 minutos, ocorrendo a formação de um precipitado de cor roxo. Após tempo de agitação, foi utilizado um filtro de Schlenk com placa porosa para a filtração com atmosfera inerte do composto. Depois de filtrado e secado no N<sub>2</sub>, o composto foi adicionado em um outro frasco de Schlenk, com 15 mL de DMF seco e desoxigenado, com aquecimento de 140 °C por 24 horas. Após tempo de reação, verificou-se que formou um composto sólido marrom, não cristalino.

### **-Síntese do complexo (VO-pvb)**

Em um béquer de 25 mL foram adicionados 0,1355 g (0,5 mmol de  $\text{VO}_2^+$  em  $\text{H}_2\text{O}$  em 4,0 mL de água deionizada e a mistura aquecida a  $80^\circ\text{C}$ . Em outro béquer, foram adicionados 8,0 mL de DMF e 0,2248 g (1,0 mmol) de 4,4-Hpvb. A solução de  $\text{VO}_2^+$  foi adicionada a suspensão de Hpvb, assim a mistura foi adicionada no compartimento de teflon, de uma autoclave metálica. A mistura é fechada na autoclave e esta é colocada para aquecer em uma estufa, a  $140^\circ\text{C}$  por 16h. Após tempo de reação, foi observado a formação de uma solução verde. Essa solução foi filtrada e colocada para evaporar lentamente em uma placa de Petri. Após alguns dias, ocorreu a formação de monocristais de cor verde escuros.

### Resultados e discussão

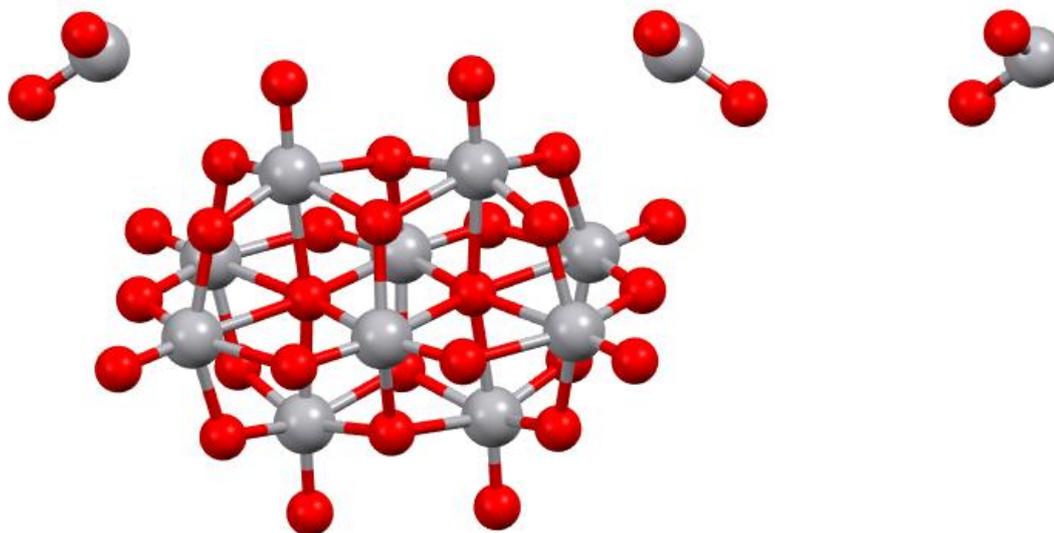
O suposto complexo Cr-pvb, no qual poderia ser o composto rosa insolúvel formado na solução aquosa, foi filtrado na tentativa de ser isolado para tentar a recristalização. Porém na tentativa de realizar a secagem no filtro de Schlenk com placa porosa, o composto mudou de cor, passando a ser de cor cinza. O composto de cor cinza obtido é um pó não cristalino, como mostra na Figura 83. Esse pó se assemelha com outros compostos obtidos nos teste feito entre 4,4-Hpvb e sais de cromo(III).



**Figura 83** – Difração de Raios-X de polícristal do suposto composto **Cr-(pvb)**.

Em relação à síntese do composto de vanádio(II), provavelmente no processo de secagem houve a oxidação do composto de vanádio, levando a um composto não cristalino e diferente também do teste reacional com  $\text{VO}_2^+$ . Logo, possivelmente a reação não formou um produto cristalino e com vanádio(II).

Para o composto de vanádio(IV), houve a formação de um composto com muitos íons  $\text{VO}^{2+}$ , porém sem a coordenação do ligante 4,4-Hpnb, como mostra a Figura 84. Foi observado que somente contém os íons  $\text{VO}^{2+}$  e oxigênio.



**Figura 84** – Composto de  $\text{VO}^{2+}$  formado sem a presença do ligante 4,4-Hpnb.

### Conclusão Parcial

Os compostos **Cr-pvb** e **V-pvb** até poderiam ter sido sintetizados no meio reacional, na forma de pó, porém na tentativa de isolar esses compostos, a grande sensibilidade, dos íons cromo(II) e vanádio(II), fez com que oxidassem facilmente levando a outros compostos não cristalinos. No caso do V(IV), sua baixa reatividade e o procedimento feito, possivelmente não tenham sido suficientes para que o ligante 4,4-Hpnb coordenasse nos metais.

## Capítulo 11 – Conclusão

O objetivo deste trabalho era de obter redes metalorgânicas com os íons Fe(II), Cr(II), V(II) e V(IV) com o ligante 4,4-Hpvp, para continuar o projeto iniciado no mestrado, no qual foram obtidos MOFs com Cu(II), Co(II), Ni(II) e Mn(II) com mesmo ligante. Porém, por conta da alta reatividade e instabilidade dos íons Cr(II) e V(II), em atmosfera de O<sub>2</sub>, não foi possível obter uma estrutura cristalina estável a partir da reação entre o ligante e os íons metálicos citados, pois em todas as tentativas, houve oxidação dos íons metálicos e a formação de compostos não cristalinos.

No caso do íon V(IV) (VO<sup>2+</sup>), a baixa reatividade, possivelmente, foi um motivo que talvez tenha impedido de uma obtenção de compostos com o ligante 4,4-Hpvp e a formação de estruturas cristalinas, apesar desse íon ser muito estável em atmosfera comum.

O íon ferro(II) foi o único que foi possível obter uma rede metalorgânica com o ligante pvp, a partir dos métodos apresentados. Não foi possível obter um MOF que pudesse apresentar propriedades fotoquímicas, alterando a estrutura molecular do ligante através da ciclo-adição, pois devido a estrutura molecular da rede, não havia espaço mínimo, entre as moléculas dos ligantes, para que pudesse ser feita as reações fotoquímicas. Mas o complexo Fe-pvp apresentou propriedades magnéticas interessantes, como o comportamento ferromagnético e metamagnetismo, ambos comprovados experimentalmente. Essa propriedades são atribuídas por conta do arranjo estrutural do composto, formado a partir da hidrólise de DMF e do ligante pvp e os seis íons ferro(II).

Uma conclusão inicial, a partir do que foi observado na primeira parte do trabalho, é que o ligante 4,4-Hpvp não exerce uma interação, efetiva e suficientemente estável, em questão de força no campo cristalino, para estabilizar os íons Cr(II) e V(II), o que dificulta uma obtenção de produtos estáveis e procedimentos para cristalizar e obter redes metalorgânicas, em contato com atmosfera com gás O<sub>2</sub>. Porém o trabalho realizado no mestrado e este trabalho, mostraram que o ligante 4,4-Hpvp apresenta versatilidade e reatividade com os íons Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(II) e Mn(II), e a partir disso, mostrou que é possível obter estruturas distintas, com propriedades físicas e químicas diferentes.

Numa segunda parte deste trabalho, foram realizadas reações entre o ligante 3,4-Hpnb e os íons Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) e Mn(II). Por conta da estabilidade e reatividade desses íons, foram obtidos MOFs estáveis em atmosfera comum. Devido à natureza das estruturas formadas, apenas uma rede apresentou uma possibilidade de poder ser feita a reação fotoquímica da cicloadição [2+2], porém sua baixa estabilidade ( **$\alpha$ -Cu-3,4-pnb**), não foi possível fazer as últimas medidas para verificar se realmente ocorreu a reação fotoquímica. Os demais compostos, devido ao fato de não apresentarem uma distância favorável entre os ligantes, para poder ser feita a reação fotoquímica, não foi possível obter compostos fotomagnéticos.

As propriedades físicas estudadas e observadas em todos os complexos com 3,4-Hpnb estão diretamente relacionadas com a natureza da estrutura molecular de cada complexo.

Assim, esse trabalho apresentou o potencial que os ligantes derivados do ácido piridilvinilbenzóico podem apresentar, na formação de polímeros de coordenação com diversas estruturas, propriedades físicas diretamente ligadas a natureza da estrutura molecular e a possibilidade de ser estudadas novas propriedades destes compostos. Também, existe a possibilidade de serem modificadas as rotas sintéticas para conseguirem novos compostos com a possibilidade de ser fotorreativos e, assim, apresentarem a propriedade de fotomagnetismo. Outra possibilidade, pode ser associar outros ligantes auxiliares, como foi o caso do **Fe-pnb**, para outras estruturas serem criadas.

**Capítulo 12 - Referências bibliográficas**

- (1) Stupp, S. I.; Palmer, L. C. Supramolecular Chemistry and Self-Assembly in Organic Materials Design. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 507–518. <https://doi.org/10.1021/cm403028b>.
- (2) Cook, T. R.; Zheng, Y. R.; Stang, P. J. Metal-Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal-Organic Materials. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (1), 734–777. <https://doi.org/10.1021/cr3002824>.
- (3) Amabilino, D. B.; Smith, D. K.; Steed, J. W. Supramolecular Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (9), 2404–2420. <https://doi.org/10.1039/c7cs00163k>.
- (4) Hu, J. S.; Huang, X. H.; Pan, C. L.; Zhang, L. Photochemical and Magnetic Properties of Seven New Metal-Organic Frameworks Constructed by Flexible Tetrpyridines and V-Shaped Polycarboxylate Acids. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15* (5), 2272–2281. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00067>.
- (5) Lu, Z. Z.; Zhang, R.; Li, Y. Z.; Guo, Z. J.; Zheng, H. G. Solvatochromic Behavior of a Nanotubular Metal-Organic Framework for Sensing Small Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (12), 4172–4174. <https://doi.org/10.1021/ja109437d>.
- (6) Dolgoplova, E. A.; Rice, A. M.; Martin, C. R.; Shustova, N. B. Photochemistry and Photophysics of MOFs: Steps towards MOF-Based Sensing Enhancements. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (13), 4710–4728. <https://doi.org/10.1039/c7cs00861a>.
- (7) Li, B.; Zang, S.; Ji, C.; Hou, H.; Mak, T. C. W. Bo Li, † Shuang-Quan Zang, \* , † Can Ji, † Hong-Wei Hou, † and Thomas C. W. Mak † , ‡ † ‡. **2012**, *2*.
- (8) Zhang, L.; Liu, F.; Guo, Y.; Wang, X.; Guo, J.; Wei, Y.; Chen, Z.; Sun, D. Crystal Structure Diversities Based on 4,4'-(2,3,6,7-Tetramethoxyanthracene-9,10-Diyl)Dibenzoic Acid: From 2D Layer to 3D Net Framework. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12* (12), 6215–6222. <https://doi.org/10.1021/cg301403w>.
- (9) Tang, Q.; Liu, S.; Liu, Y.; Miao, J.; Li, S.; Zhang, L.; Shi, Z.; Zheng, Z. Cation Sensing by a Luminescent Metal-Organic Framework with Multiple Lewis Basic Sites. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (6), 2799–2801. <https://doi.org/10.1021/ic400029p>.
- (10) Hou, S.; Liu, Q. K.; Ma, J. P.; Dong, Y. Bin. Cd(II)-Coordination Framework: Synthesis, Anion-Induced Structural Transformation, Anion-Responsive

Luminescence, and Anion Separation. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (6), 3225–3235. <https://doi.org/10.1021/ic302716n>.

(11) Thorarinsdottir, A. E.; Harris, T. D. Metal-Organic Framework Magnets. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (16), 8716–8789. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00666>.

(12) Mínguez Espallargas, G.; Coronado, E. Magnetic Functionalities in MOFs: From the Framework to the Pore. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (2), 533–557. <https://doi.org/10.1039/c7cs00653e>.

(13) Vittal, J. J.; Quah, H. S. Photochemical Reactions of Metal Complexes in the Solid State. *Dalt. Trans.* **2017**, *46* (22), 7120–7140. <https://doi.org/10.1039/c7dt00873b>.

(14) Shi, P. F.; Xiong, G.; Zhao, B.; Zhang, Z. Y.; Cheng, P. Anion-Induced Changes of Structure Interpenetration and Magnetic Properties in 3D Dy–Cu Metal–Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (23), 2338–2340. <https://doi.org/10.1039/c3cc38402k>.

(15) Agarwal, R. A.; Aijaz, A.; Sanudo, C.; Xu, Q.; Bharadwaj, P. K. Gas Adsorption and Magnetic Properties in Isostructural Ni(II), Mn(II), and Co(II) Coordination Polymers. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (3), 1238–1245. <https://doi.org/10.1021/cg3016904>.

(16) Tan, C.; Yang, S.; Champness, N. R.; Lin, X.; Blake, A. J.; Lewis, W.; Schröder, M. High Capacity Gas Storage by a 4,8-Connected Metal-Organic Polyhedral Framework. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (15), 4487–4489. <https://doi.org/10.1039/c1cc10378d>.

(17) Lin, Z. J.; Huang, Y. B.; Liu, T. F.; Li, X. Y.; Cao, R. Construction of a Polyhedral Metal-Organic Framework via a Flexible Octacarboxylate Ligand for Gas Adsorption and Separation. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (6), 3127–3132. <https://doi.org/10.1021/ic302583a>.

(18) Murdock, C. R.; Jenkins, D. M. Isostructural Synthesis of Porous Metal-Organic Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (31), 10983–10988. <https://doi.org/10.1021/ja5042226>.

(19) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. Luminescent Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1330–1352. <https://doi.org/10.1039/b802352m>.

- (20) Liu, J. Q.; Wu, J.; Li, F. M.; Liu, W. C.; Li, B. H.; Wang, J.; Li, Q. L.; Yadav, R.; Kumar, A. Luminescent Sensing from a New Zn(II) Metal–Organic Framework. *RSC Adv.* **2016**, *6* (37), 31161–31166. <https://doi.org/10.1039/c6ra01709f>.
- (21) Shi, Z.-Q.; Guo, Z. J.; Zheng, H. G. Two Luminescent Zn(II) Metal–Organic Frameworks For Exceptionally Selective Detection of Picric Acid Explosive. *ChemComm* **2015**, *52*, 8300–8303. <https://doi.org/10.1039/b000000x>.
- (22) Pamei, M.; Puzari, A. Luminescent Transition Metal–Organic Frameworks: An Emerging Sensor for Detecting Biologically Essential Metal Ions. *Nano-Structures and Nano-Objects* **2019**, *19*, 100364. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100364>.
- (23) Zhang, J.; Li, Z.; Qi, X. L.; Wang, D. Y. Recent Progress on Metal–Organic Framework and Its Derivatives as Novel Fire Retardants to Polymeric Materials. *Nano-Micro Lett.* **2020**, *12* (1). <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00497-z>.
- (24) Kuch, W. Edge Atoms Do All the Work. *Nat. Mater.* **2003**, *2* (8), 505–506. <https://doi.org/10.1038/nmat947>.
- (25) Thirion, C.; Wernsdorfer, W.; Maily, D. Switching of Magnetization by Nonlinear Resonance Studied in Single Nanoparticles. *Nat. Mater.* **2003**, *2* (8), 524–527. <https://doi.org/10.1038/nmat946>.
- (26) Gütllich, P.; Garcia, Y.; Woike, T. *Photoswitchable Coordination Compounds*; 2001; Vol. 219–221. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00381-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00381-2).
- (27) Einaga, Y. Photo-Switching Magnetic Materials. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2006**, *7* (2–3), 69–88. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2006.05.001>.
- (28) Castellano, M.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Ferrando-Soria, J.; Pardo, E.; Fortea-Pérez, F. R.; Stiriba, S. E.; Barros, W. P.; Stumpf, H. O.; Cañadillas-Delgado, L.; et al. Metallosupramolecular Approach toward Multifunctional Magnetic Devices for Molecular Spintronics. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *303*, 110–138. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.05.013>.
- (29) Dei, A.; Gatteschi, D.; Sangregorio, C.; Sorace, L. Quinonoid Metal Complexes: Toward Molecular Switches. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37* (11), 827–835. <https://doi.org/10.1021/ar0200706>.
- (30) Lloyd, S. A Potentially Realizable Quantum Computer. *Science* (80-. ). **1993**, *261* (5128), 1569–1571. <https://doi.org/10.1126/science.261.5128.1569>.

- (31) Lent, C. S. Bypassing the Transistor Paradigm. *Science* (80-. ). **2000**, 288 (June), 288–289.
- (32) Leuenberger, M. N.; Loss, D. Quantum Computing in Molecular Magnets. *Nature* **2001**, 410 (6830), 789–793. <https://doi.org/10.1038/35071024>.
- (33) McCleverty, J. A.; Ward, M. D. The Role of Bridging Ligands in Controlling Electronic and Magnetic Properties in Polynuclear Complexes. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31 (12), 842–851. <https://doi.org/10.1021/ar970315s>.
- (34) Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Photoinduced Magnetization of a Cobalt-Iron Cyanide. *Science* (80-. ). **1996**, 272 (5262), 704–705. <https://doi.org/10.1126/science.272.5262.704>.
- (35) Suda, M.; Nakagawa, M.; Iyoda, T.; Einaga, Y. Reversible Photoswitching of Ferromagnetic FePt Nanoparticles at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (17), 5538–5543. <https://doi.org/10.1021/ja0682374>.
- (36) Hazra, A.; Bonakala, S.; Bejagam, K. K.; Balasubramanian, S.; Maji, T. K. Host-Guest [2+2] Cycloaddition Reaction: Postsynthetic Modulation of CO<sub>2</sub> Selectivity and Magnetic Properties in a Bimodal Metal-Organic Framework. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22 (23), 7792–7799. <https://doi.org/10.1002/chem.201505131>.
- (37) Schmidt, G. M. J. Photodimerization in the Solid State. *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27 (4), 647–678. <https://doi.org/10.1351/pac197127040647>.
- (38) Venkataramani, S.; Jana, U.; Dommaschk, M.; Sönnichsen, F. D.; Tuczek, F.; Herges, R. Magnetic Bistability of Molecules in Homogeneous Solution at Room Temperature. *Science* (80-. ). **2011**, 331 (6016), 445–448. <https://doi.org/10.1126/science.1201180>.
- (39) Blume, H.; Gusten, H.; Schulte-Frohlinde, D. PHOTOCHEMICAL Cis-Trans-ISOMERIZATION OF SUBSTITUTED STILBENES. *J. Phys. Chem.* **1962**, 66 (12), 2486–2491.
- (40) Neckers, Douglas C.; Volman, David H.; Bunau, G. V. Cis-Trans Photoisomerization of Stilbenes and Stilbene-like Molecules. In *Advances in Photochemistry, volume 19*; John Wiley & Sons, Inc.: Toronto, 1994; pp 1–117.
- (41) Papaefstathiou, G. S.; Georgiev, I. G.; Friščić, T.; MacGillivray, L. R. Directed Assembly and Reactivity of Olefins within a One-Dimensional Ladder-like Coordination Polymer Based on a Dinuclear Zn(II) Platform. *Chem. Commun.* **2005**, 2 (31), 3974–3976. <https://doi.org/10.1039/b504477d>.

- (42) Yang, L. Y.; Harigai, M.; Imamoto, Y.; Kataoka, M.; Ho, T. I.; Andrioukhina, E.; Federova, O.; Shevyakov, S.; Liu, R. S. H. Stilbene Analogs in Hula-Twist Photoisomerization. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, *5* (10), 874–882. <https://doi.org/10.1039/b606727c>.
- (43) Nagarathinam, M.; Peedikakkal, A. M. P.; Vittal, J. J. Stacking of Double Bonds for Photochemical [2+2] Cycloaddition Reactions in the Solid State. *Chem. Commun.* **2008**, No. 42, 5277–5288. <https://doi.org/10.1039/b809136f>.
- (44) Khan, S.; Dutta, B.; Mir, M. H. Impact of Solid-State Photochemical [2+2] Cycloaddition on Coordination Polymers for Diverse Applications. *Dalt. Trans.* **2020**, *49* (28), 9556–9563. <https://doi.org/10.1039/d0dt01534b>.
- (45) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH-Verlag: New York, 1993. <https://doi.org/10.1002/9781118898277.ch12>.
- (46) Reis, Mario; Dos Santos, A. M. *Magnetismo Molecular*, 1 ed.; Livraria da Física: Rio de Janeiro, 2010.
- (47) Earnshaw, A. *Introduction to Magnetochemistry*; Academic Press: New York, 1968.
- (48) Carlin, R. L. *Magnetochemistry*, 1 ed.; Springer-Verlag: New York, 1986.
- (49) Ribeiro, G. A. P. As Propriedades Magnéticas Da Matéria: Um Primeiro Contato. *Rev. Bras. do Ensino Física* **2000**, *22* (3), 299–305.
- (50) Jiles, D. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. *Introd. to Magn. Magn. Mater.* **2015**. <https://doi.org/10.1201/b18948>.
- (51) Callister, W. C. J. *Ciência e Engenharia Dos Materiais: Uma Introdução*.; LTC, 2002. <https://doi.org/10.22533/at.ed.635183010>.
- (52) Wayne, R. P. *Principles and Applications of Photochemistry*; Oxford University Press, 1988.
- (53) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; Benjamin Inc.: New York, 1991.
- (54) Levine, I. N. *Química Cuántica*; Prentice Hall: Madrid, 2001; Vol. 5.
- (55) BV, L. I. Frequency-Domain FLIM: Basic Equations <https://www.lambertinstruments.com/technologies-1/2014/12/4/frequency-domain-flim-basic-equations>.
- (56) Marras, G.; Mentrangolo, P.; Meyer, F.; Pilati, T.; Resnati, G.; Vij, A. Solid State Synthesis under Supramolecular Control of a 2D Heterotetratopic Self-Complementary

- Tecton Tailored to Halogen Bonding. *New J. Chem.* **2006**, 30 (10), 1397–1402. <https://doi.org/10.1039/b605958a>.
- (57) Winter, G. Thompson, D. Loehe, J. Some Significant Solids. *Inorg. Synth.* **1973**, 14, 99–104.
- (58) Henry F. Holtzclaw. Procedures for the Preparation of Chromium(II) Acetate. *Inorg. Synth.* **1966**, VIII (li), 125–132.
- (59) Pomerantz, M.; Combs, G. L.; Dassanayake, N. L.; Olah, G.; Surya Prakash, G. K. 42. Vanadium Dichloride Solution. *Inorg. Synth.* **2007**, 289 (1970), 185–187. <https://doi.org/10.1002/9780470132524.ch42>.
- (60) Sharma, M. K.; Lama, P.; Bharadwaj, P. K. Reversible Single-Crystal to Single-Crystal Exchange of Guests in a Seven-Fold Interpenetrated Diamondoid Coordination Polymer. *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11 (4), 1411–1416. <https://doi.org/10.1021/cg101731j>.
- (61) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (2), 309–319. <https://doi.org/citeulike-article-id:4074706> \rdoi: 10.1021/ja01269a023.
- (62) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73 (1), 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- (63) Silva, I. F.; Teixeira, I. F.; Barros, W. P.; Pinheiro, C. B.; Ardisson, J. D.; Do Nascimento, G. M.; Pradie, N. A.; Teixeira, A. P. C.; Stumpf, H. O. An FeIII Dinuclear Metallacycle Complex as a Size-Selective Adsorbent for Nitrogenous Compounds and a Potentially Effective Ammonia Storage Material. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7 (25), 15225–15232. <https://doi.org/10.1039/c8ta09786k>.
- (64) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, 64 (1), 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
- (65) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71 (Md), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- (66) Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; Van De Streek, J.; Wood, P. A. Mercury CSD 2.0 - New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures.

*Journal of Applied Crystallography.* 2008.

<https://doi.org/10.1107/S0021889807067908>.

- (67) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple (Vol 77, Pg 3865, 1996). *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78 (7), 1396–1396.
- (68) Pavia, Donald; Lampman, Gary R.; Kriz, George S.; Vyvyan, J. R. *Introdução a Espectroscopia*, 4 ed.; Cengage Learning: São Paulo, 2010.
- (69) Smallwood, I. M. Handbook of Organic Solvent Properties. *Handb. Org. Solvent Prop.* **2012**, 1–306. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-23646-4>.
- (70) Gottlieb, H.E.; Kotlyar, V.; Nudelman, R. G. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512–7515.
- (71) Keeler, J. Understanding NMR Spectroscopy. *Choice Rev. Online* **2006**, 43 (10), 43-5896-43–5896. <https://doi.org/10.5860/choice.43-5896>.
- (72) Kim, Y. J.; Nam, H. J.; Jung, D. Y. Three-Dimensional Iron Glutarate with Five- and Six-Coordinated Iron(II)-Oxygen Networks. *Chem. Lett.* **2009**, 38 (1), 72–73. <https://doi.org/10.1246/cl.2009.72>.
- (73) Smith, A. A.; Coxall, R. A.; Harrison, A.; Helliwell, M.; Parsons, S.; Winpenny, R. E. P. High-Temperature Synthesis of Polynuclear Iron Oxo-Hydroxy Complexes. *Polyhedron* **2004**, 23 (9), 1557–1565. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.03.012>.
- (74) Gorun, S. M.; Papaefthymiou, G. C.; Frankel, R. B.; Ia, S. J. L. Oxo-Hydroxo Aggregate : An Approach to the Polyiron Core. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109 (7), 3337–3348.
- (75) Trombe, J. C.; Sabadie, L.; Millet, P. Hydrothermal Synthesis and Structural, Characterization of Fe(II)-Squarate Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>). *Solid State Sci.* **2002**, 4 (9), 1209–1212. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)01379-1](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)01379-1).
- (76) Zima, V.; Lii, K. Synthesis and Characterization of a Novel One-Dimensional Iron Phosphate: [C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>]<sub>1,5</sub>[Fe<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)(HPO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>)] · 0,5 H<sub>2</sub>O. *Dalt. Trans.* **1998**, 2, 4–7.
- (77) Boskovic, C.; Labat, G.; Neels, A.; Güdel, H. U. A New Core Topology in Pentanuclear Complexes. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2003**, 3 (19), 3671–3672. <https://doi.org/10.1039/b310500h>.
- (78) Graham, K.; Ferguson, A.; Douglas, F. J.; Thomas, L. H.; Murrie, M. Access to an Unusual Fe<sub>9</sub> Core Topology from the Initial Use of Tricine in Iron(III) Cluster

Chemistry. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (13), 3125–3127.  
<https://doi.org/10.1039/c0dt01712d>.

(79) Georgopoulou, A. N.; Al-Ameed, K.; Boudalis, A. K.; Anagnostopoulos, D. F.; Psycharis, V.; McGrady, J. E.; Sanakis, Y.; Raptopoulou, C. P. Site Preferences in Hetero-Metallic [Fe<sub>9</sub>-XNix] Clusters: A Combined Crystallographic, Spectroscopic and Theoretical Analysis. *Dalt. Trans.* **2017**, *46* (38), 12835–12844.  
<https://doi.org/10.1039/c7dt02930f>.

(80) Liu, J. Q.; Wu, J.; Wang, J.; Lu, L.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Guillou, O.; Sakiyama, H.; Weng, N. S.; Zeller, M. Temperature Identification on Two 3D Mn(II) Metal-Organic Frameworks: Syntheses, Adsorption and Magnetism. *RSC Adv.* **2014**, *4* (39), 20605–20611. <https://doi.org/10.1039/c4ra02609h>.

(81) Gütlich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. Spin State Switching in Iron Coordination Compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9* (li), 342–391.  
<https://doi.org/10.3762/bjoc.9.39>.

(82) Gaspar, A. B.; Seredyuk, M.; Gütlich, P. Spin Crossover in Iron(II) Complexes: Recent Advances. *J. Mol. Struct.* **2009**, *924–926* (C), 9–19.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.11.021>.

(83) Gamez, P.; Costa, J. S.; Quesada, M.; Aromí, G. Iron Spin-Crossover Compounds: From Fundamental Studies to Practical Applications. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2009**, No. 38, 7845–7853. <https://doi.org/10.1039/b908208e>.

(84) Estrader, M.; Salinas Uber, J.; Barrios, L. A.; Garcia, J.; Lloyd-Williams, P.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Aromí, G. A Magneto-Optical Molecular Device: Interplay of Spin Crossover, Luminescence, Photomagnetism, and Photochromism. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (49), 15622–15627.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201709136>.

(85) Gütlich, P.; Hauser, A. Thermal and Light-Induced Spin Crossover in Iron(II) Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97* (C), 1–22. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(90\)80076-6](https://doi.org/10.1016/0010-8545(90)80076-6).

(86) Gu, T. Y.; Dai, M.; Young, D. J.; Ren, Z. G.; Lang, J. P. Luminescent Zn(II) Coordination Polymers for Highly Selective Sensing of Cr(III) and Cr(VI) in Water. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (8), 4668–4678.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00311>.

- (87) Tsai, M. J.; Li, C. Y.; Wu, J. Y. *Luminescent Zn(II) Coordination Polymers as Efficient Fluorescent Sensors for Highly Sensitive Detection of Explosive Nitroaromatics*; 2018; Vol. 20. <https://doi.org/10.1039/c8ce01371c>.
- (88) Panunzi, B.; Concilio, S.; Diana, R.; Shikler, R.; Nabha, S.; Piotta, S.; Sessa, L.; Tuzi, A.; Caruso, U. Photophysical Properties of Luminescent Zinc(II)–Pyridinyloxadiazole Complexes and Their Glassy Self-Assembly Networks. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018 (23), 2709–2716. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800344>.
- (89) Bauer, C. A.; Timofeeva, T. V.; Settersten, T. B.; Patterson, B. D.; Liu, V. H.; Simmons, B. A.; Allendorf, M. D. Influence of Connectivity and Porosity on Ligand-Based Luminescence in Zinc Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (22), 7136–7144. <https://doi.org/10.1021/ja0700395>.
- (90) Gusev, A.; Shul'gin, V.; Braga, E.; Zamnius, E.; Starova, G.; Lyssenko, K.; Eremenko, I.; Linert, W. Luminescent Properties of Zinc Complexes of 4-Formylpyrazolone Based Azomethine Ligands: Excitation-Dependent Emission in Solution. *J. Lumin.* **2018**, 202, 370–376. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.077>.
- (91) Llunell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Alemany, P.; Alvarez, S. Shape Version 2.1. Authors: Barcelona 2013.
- (92) Dezotti, Y.; Barrionuevo, M. V. F.; Silva, I. F.; Ribeiro, M. A.; Añez, R.; Stumpf, H. O.; San-Miguel, M. A.; Barros, W. P. Experimental and Theoretical Studies of a Pyridylvinyl(Benzoate) Based Coordination Polymer Structure. *CrystEngComm* **2021**, 23 (46), 8139–8149. <https://doi.org/10.1039/d1ce01290h>.
- (93) Halcrow, M. A. Jahn–Teller Distortions in Transition Metal Compounds, and Their Importance in Functional Molecular and Inorganic Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (4), 1784–1795. <https://doi.org/10.1039/c2cs35253b>.
- (94) Murphy, B.; Hathaway, B. The Stereochemistry of the Copper(II) Ion in the Solid-State - Some Recent Perspectives Linking the Jahn-Teller Effect, Vibronic Coupling, Structure Correlation Analysis, Structural Pathways and Comparative X-Ray Crystallography. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 243 (1–2), 237–262. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00084-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00084-5).
- (95) Hitchman, M. A. Comments on Inorganic Chemistry: A Journal of Critical Discussion of the Current Literature The Influence of Vibronic Coupling on the Spectroscopic Properties and Stereochemistry of Simple 4- and 6- Coordinate Copper ( II ) Complexes. No. January 2013, 197–254.

- (96) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (97) Jiang, H. L.; Liu, B.; Lan, Y. Q.; Kuratani, K.; Akita, T.; Shioyama, H.; Zong, F.; Xu, Q. From Metal-Organic Framework to Nanoporous Carbon: Toward a Very High Surface Area and Hydrogen Uptake. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (31), 11854–11857. <https://doi.org/10.1021/ja203184k>.
- (98) Lim, S.; Suh, K.; Kim, Y.; Yoon, M.; Park, H.; Dybtsev, D. N.; Kim, K. Porous Carbon Materials with a Controllable Surface Area Synthesized from Metal-Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (60), 7447–7449. <https://doi.org/10.1039/c2cc33439a>.
- (99) Yang, S. J.; Kim, T.; Im, J. H.; Kim, Y. S.; Lee, K.; Jung, H.; Park, C. R. MOF-Derived Hierarchically Porous Carbon with Exceptional Porosity and Hydrogen Storage Capacity. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (3), 464–470. <https://doi.org/10.1021/cm202554j>.
- (100) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.

## Capítulo 13 - Anexos

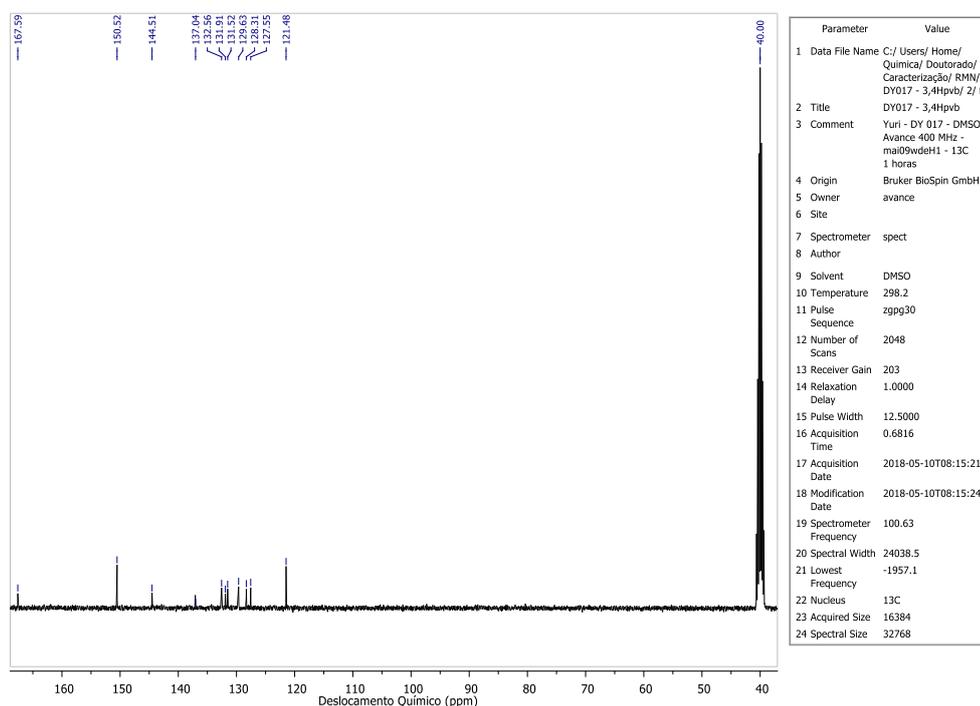
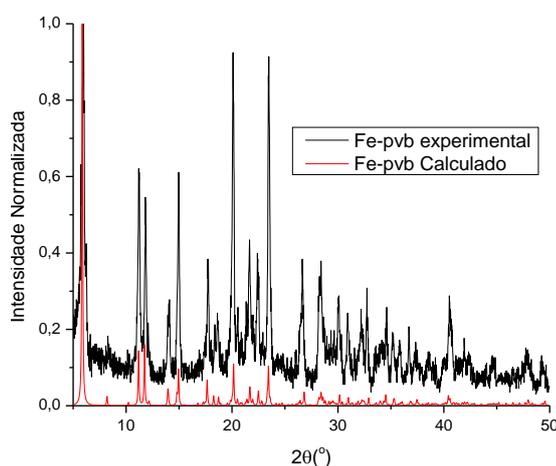
Figura A1 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do ligante 3,4-Hpvb.

Tabela T1 – Parâmetros Cristalográficos do Complexo Fe-pvb.

Formula Empírica	$\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{Fe}_6 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
Massa Molecular (g/mol)	1680,27
Temperatura (K)	150
Fonte da Radiação	Mo $\kappa\alpha$
Comprimento de onda (Å)	0,71073
Sistema Cristalino	Triclínico
a (Å)	9,0155(6)
b (Å)	12,7274(9)
c (Å)	15,8217(10)
$\alpha$ (°)	72,996(1)
$\beta$ (°)	80,432(2)
$\gamma$ (°)	74,574(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1665,82(19)
Z	2
Densidade calculada (g.cm <sup>-3</sup> )	1,297
Grupo Espacial	$P\bar{1}$
F000	680
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,034
wR(F <sup>2</sup> )	0,086
Refl. Coletadas	7069

$\theta_{\text{máx.}} (^{\circ})$	26,7
$R_{\text{int}}$	0,026
$\mu(\text{mm}^{-1})$	0,50
Método de Refinamento	Full-matrix least-square on $F^2$
Estrutura Refinada <sup>99</sup>	OLEX <sup>2</sup> 1.2.7 (Olex 2017)

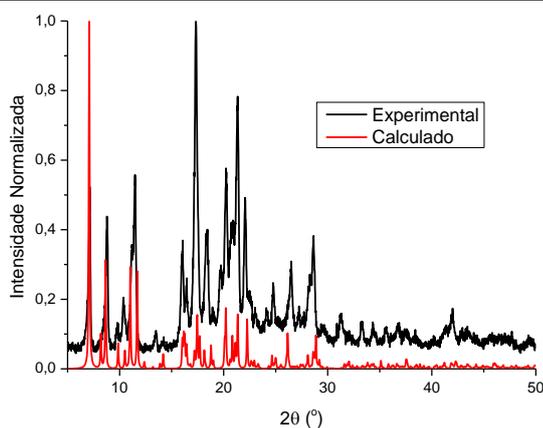


**Figura A2** – Comparação entre o difratograma calculado e o experimental para **Fe-pvb**.

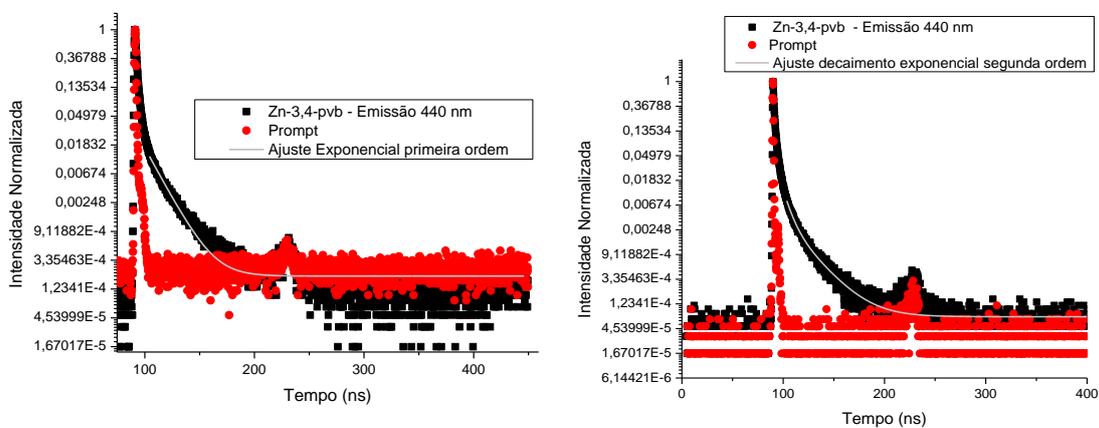
**Tabela T2** – Parâmetros Cristalográficos do **Zn-3,4-pvb**.

Composto	<b>Zn-3,4-pvb</b>
Formula Empírica	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
Massa Molecular (g/mol)	529,83
Temperatura (K)	293
Fonte da Radiação	Sincrotron
Comp. de onda (Å)	0.82661
Sistema Cristalino	Triclínico
a (Å)	10,757(17)
b (Å)	11,056 (9)
c (Å)	12,811 (8)
$\alpha (^{\circ})$	88,98 (3)
$\beta (^{\circ})$	76,99 (6)
$\gamma (^{\circ})$	77,15 (6)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1446 (3)
Z	2
Densidade (mg.m <sup>-3</sup> )	1,216
Grupo Espacial	$P_1$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,098
wR(F <sup>2</sup> )	0,331
F(000)	544

Refl. Coletadas	4786
$R_{int}$	0,047
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1,33
Método de Refinamento	Full-matrix least-square on $F^2$
Estrutura Refinada <sup>64,65,100</sup>	SHELXS97 (Sheldrick, 2008), SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014).



**Figura A3** – Comparação dos difratogramas experimental e calculado do **Zn-3,4-pvb.**



**Figura A4** – Tempo de vida: a) Emissão com  $\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$ ; b) Emissão com  $\lambda_{exc} = 375 \text{ nm}$ .

**Tabela T4** - Parâmetros Cristalinos dos complexos **Co-3,4-pvb** e **Ni-3,4-pvb**

Compostos	<b>Co-3,4-pvb</b>	<b>Ni-3,4-pvb</b>
Formula Empírica	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Co} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_4\text{Ni} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
Massa Molecular (g/mol)	616,52	576,23

Temperatura (K)	150	150
Fonte da Radiação	Mo $\kappa\alpha$	Mo $\kappa\alpha$
Comp. de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico
a (Å)	10,7041(13)	10,6501 (15)
b (Å)	11,4336(13)	10,9923 (16)
c (Å)	13,1516(16)	13,0470 (18)
$\alpha$ (°)	91,84(3)	94,488 (3)
$\beta$ (°)	107,73(3)	108,401 (3)
$\gamma$ (°)	106,62(3)	105,422 (3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1456,5(3)	1374 (3)
Z	2	2
Densidade (mg.m <sup>-3</sup> )	1,406	1,392
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
F(000)	640	596
R[F <sup>2</sup> >2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0,045	0,050
wR(F <sup>2</sup> )	0,134	0,128
Refl. Coletadas	8871	6591
$\theta_{\text{máx.}}$ (°)	30,5	
R <sub>int</sub>	0,022	0,032
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,64	0,75
Método de Refinamento	Full-matrix least-square on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-square on F <sup>2</sup>
Estrutura Refinada <sup>64,65,99</sup>	OLEX <sup>2</sup> 1.2.7 (Olex 2017)	SHELXS97 (Sheldrick, 2008), SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014).

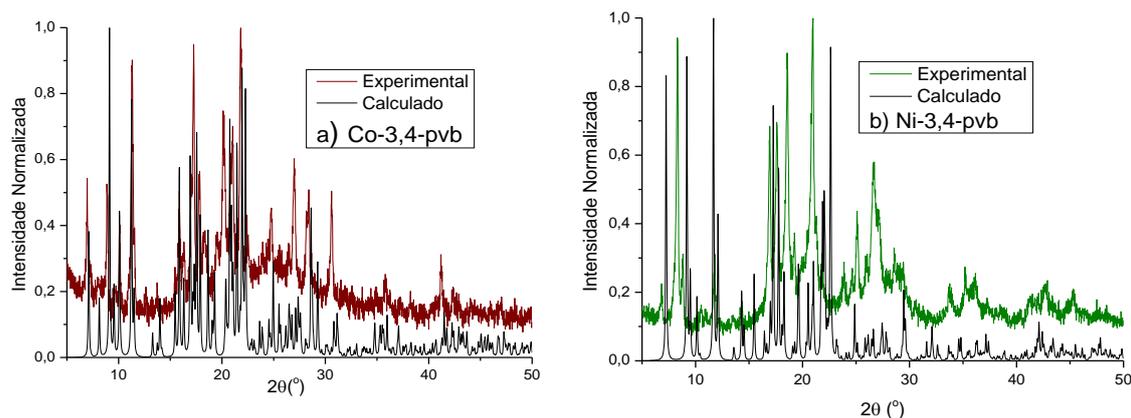


Figura A5 – Difratomogramas dos complexos: a) Co-3,4-pvb; b) Ni-3,4-pvb.

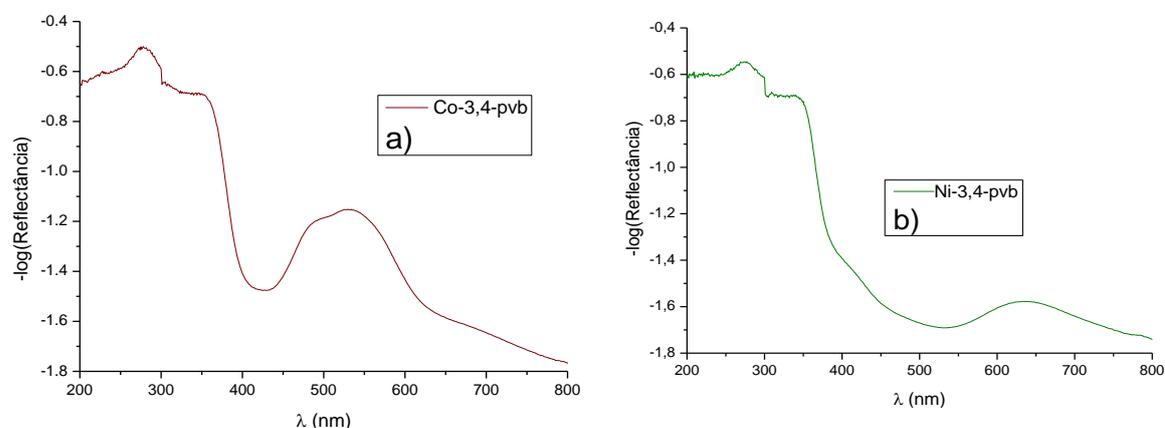
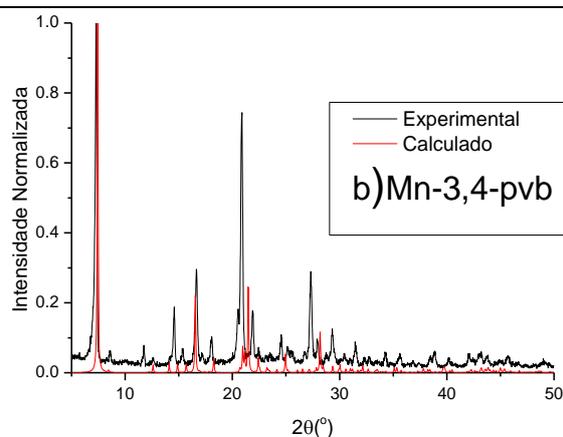
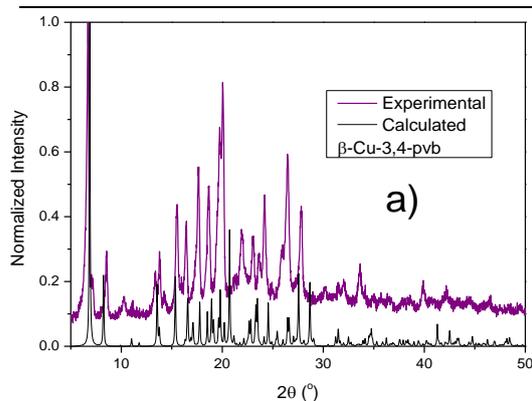


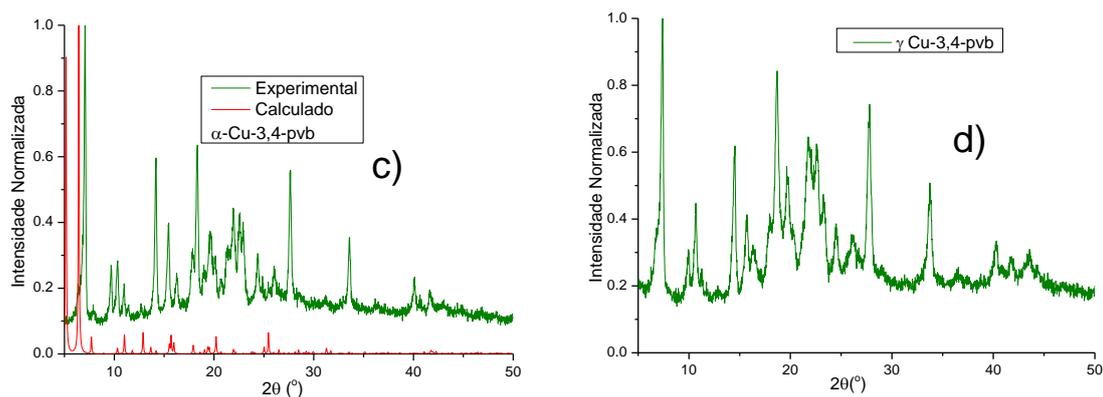
Figura A6 – Espectros de absorção UV-Vis dos complexos: a) Co-3,4-pvb; b) Ni-3,4-pvb.

Tabela T5 – Parâmetros Cristalográficos dos complexos: Cu-3,4-pvb e Mn-3,4-pvb.

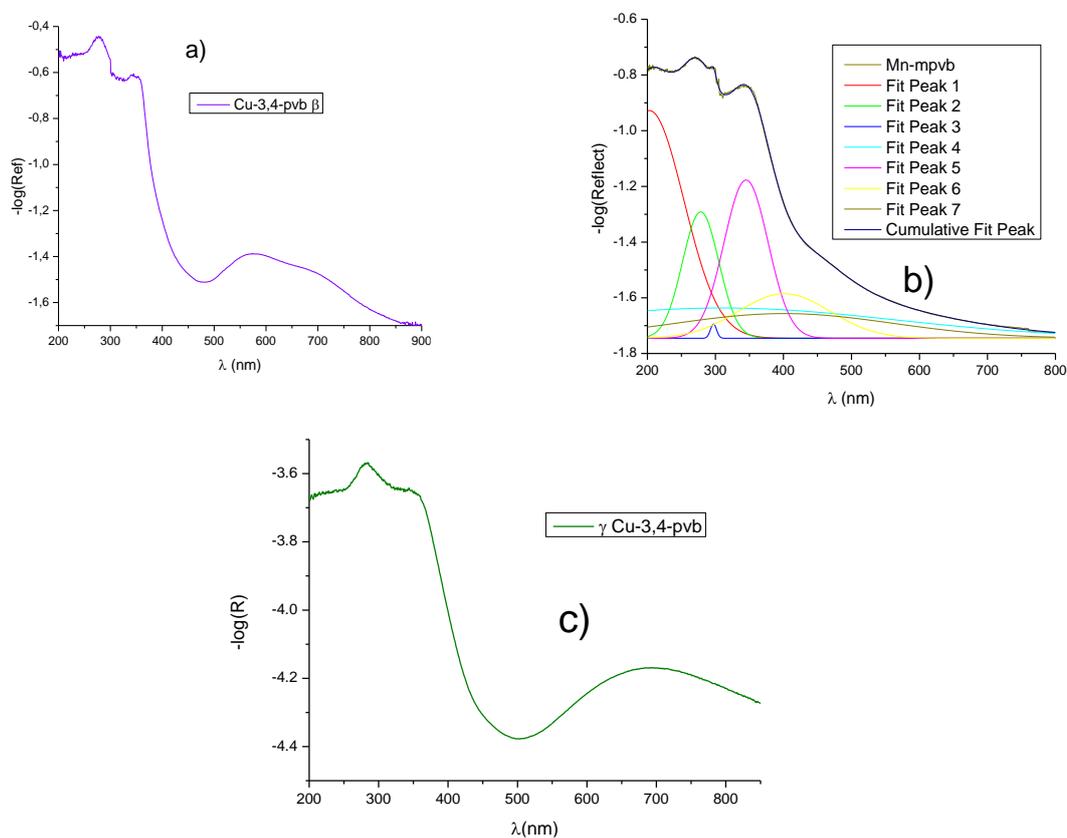
Compostos	$\alpha$ Cu-3,4-pvb	$\beta$ Cu-3,4-pvb	Mn-3,4-pvb
Fórmula Empírica	$C_{28}H_{20}N_3O_4Cu$ . $C_3H_7NO \cdot 2 H_2O$	$C_{28}H_{20}N_2O_4Cu$ . $2 C_3H_7NO$	$C_{56}H_{40}N_4O_8Mn_2$ . $C_3H_7NO$
Massa Molecular (g/mol)	756,50	658,19	1079,94
Temperatura (K)	150	150	296
Fonte da Radiação	Mo $\kappa\alpha$	Mo $\kappa\alpha$	Mo $\kappa\alpha$
Comp. de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Trigonal hexagonal	Monoclínico	Monoclínico

a (Å)	19,7905(8)	5,7835(5)	20,979 (18)
b (Å)	19,7905(8)	16,0510(15)	14,454 (13)
c (Å)	22,9296(11)	21,5072(17)	9,059 (8)
$\alpha$ (°)	90,00	90,00	90,00
$\beta$ (°)	90,00	94,365(2)	95,005 (14)
$\gamma$ (°)	120,00	90,00	90,00
Volume (Å <sup>3</sup> )	7777,5(7)	1990,7(3)	2737 (4)
Z	8	2	2
Densidade (mg.m <sup>-3</sup> )	1,124	1,262	1,310
Grupo Espacial	$P\bar{3}1c$	$P2_1/c$	$C2/c$
F000	2744	751	0,061
R[F <sup>2</sup> >2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0,122	0,041	0,201
wR(F <sup>2</sup> )	0,424	0,119	1117,89
Refl. Coletadas	7673	3840	3358
$\theta_{\text{máx.}}$ (°)	28,3	26,4	
R <sub>int</sub>	0,050	0,042	0,032
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,60	0,61	0,52
Método de Refinamento	Full-matrix least-square on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-square on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-square on F <sup>2</sup>
Estrutura Refinada <sup>64,65,99</sup>	OLEX <sup>2</sup> 1.2.7 (Olex 2017)	OLEX <sup>2</sup> 1.2.7 (Olex 2017)	SHELXS97 (Sheldrick, 2008), SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2014).





**Figura A7** – Comparação dos Difractogramas dos compostos: a)  $\beta$ -Cu-3,4-pvb; b) Mn-3,4-pvb; c)  $\alpha$ -Cu-3,4-pvb; d)  $\gamma$ -Cu-3,4-pvb.



**Figura A8** – Espectros de Reflectância Difusa UV-Vís dos compostos: a)  $\beta$ -Cu-3,4-pvb; b) Mn-3,4-pvb, c)  $\gamma$ -Cu-3,4-pvb.

### Referências Bibliográficas

- [64] Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. 2008, 64 (1), 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.

[65] Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2015, 71 (Md), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.

[100] Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* 2009, 42 (2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.