

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

Victória Francioli Magalhães Calisto

**SÍNTESE E ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL DE QUATRO NOVOS POLÍMEROS DE
COORDENAÇÃO BIDIMENSIONAIS UTILIZANDO A ISONIAZIDA E O 4-
SULFOBENZOATO COMO LIGANTES**

Belo Horizonte
2025

UFMG/ICEX/DQ. 1.679
D. 916

Victória Francioli Magalhães Calisto

**SÍNTESE E ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL DE QUATRO NOVOS POLÍMEROS DE
COORDENAÇÃO BIDIMENSIONAIS UTILIZANDO A ISONIAZIDA E O 4-
SULFOBENZOATO COMO LIGANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Química.

Orientadora: Prof^a. Renata Diniz

Belo Horizonte
2025

Ficha Catalográfica

C154s Calisto, Victória Francioli Magalhães.
2025 Síntese e elucidação estrutural de quatro novos polímeros de coordenação
D bidimensionais utilizando a isoniazida e o 4-sulfobenzoato como ligantes
[manuscrito] / Victória Francioli Magalhães Calisto. 2025.
116 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Renata Diniz.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais –
Departamento de Química.

Bibliografia: f. 100-110

Apêndices: f. 111-116.

1. Físico-química – Teses. 2. Polímeros – Teses. 3. Compostos de coordenação
– Teses. 4. Ligantes (Bioquímica) – Teses. 5. Raios X – Difração – Teses. 6.
Espectroscopia de infravermelho – Teses. 7. Evaporação – Teses. 8. Resfriamento –
Teses. 9. Análise Térmica – Teses. 10. Cristalização – Teses. I. Diniz, Renata,
Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX



"Síntese e Elucidação Estrutural de Quatro Novos Polímeros de Coordenação Bidimensionais Utilizando A Isoniazida e O 4-sulfobenzoato Como Ligantes"

Victória Francioli Magalhães Calisto

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Renata Diniz - Orientadora
UFMG

Prof. Leonardo Humberto Rezende dos Santos
UFMG

Dra. Juliana Assunção Pereira de Figueiredo
UFMG

Belo Horizonte, 30 de julho de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo Humberto Rezende dos Santos**, **Professor do Magistério Superior**, em 30/07/2025, às 15:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Diniz**, **Professora do Magistério Superior**, em 30/07/2025, às 15:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do



[Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.](#)



Documento assinado eletronicamente por **Juliana Assunção Pereira de Figueiredo, Usuária Externa**, em 31/07/2025, às 10:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

[https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4417613** e o código CRC **83FC7E58**.

Referência: Processo nº 23072.246160/2025-11

SEI nº 4417613

AGRADECIMENTOS

Meu principal agradecimento é para a minha orientadora, professora Renata Diniz, por todo conhecimento passado e toda ajuda disponibilizada ao longo dos anos, estando sempre presente e disposta a ajudar em todas as situações, além de ter me dado oportunidade para seguir na área. Também aproveito para agradecer a todos do Grupo de Cristalografia Química, em especial à Jennifer, que me acompanhou durante a minha iniciação científica e com quem eu aprendi muito.

Agradeço imensamente a todas as minhas peças-chaves. Não poderia imaginar conquistar um título sem ter o suporte dos meus amigos desde o primeiro momento. Dival, Laura, Leo, Mari e Reidner, amo muito vocês. Obrigada por todos os momentos. E à Isabelle, Érica, Lucas, Marcos e Guilherme, muito obrigada pela companhia, risadas e momentos de escape. Também agradeço muito aos meus pais, Almir e Cristiane, minha irmã, minha avó, minhas tias, Márcia e Dani, e minhas primas, Laura e Isabela, por todo apoio durante toda a minha vida. Não estaria aqui sem vocês.

Deixo meus agradecimentos ao Departamento de Química da UFMG, assim como ao Laboratório de Cristalografia (LabCri), ao Núcleo de Extensão e Prestação e Serviços (NEPS) e ao Centro de Ensino e Inovação (CEI) pelos espaços de aprendizagem e pesquisa cedidos. Além do agradecimento aos professores de todo o Instituto de Ciências Exatas (ICEx) pelos conhecimentos adquiridos. Agradeço, também, às instituições de fomento (CAPES, CNPQ, FAPEMIG) pelo apoio financeiro aos projetos de pesquisa. E por fim, agradeço à banca pelas contribuições e comentários feitos.

RESUMO

A presente dissertação descreve a síntese e a caracterização estrutural de quatro polímeros de coordenação inéditos obtidos a partir da combinação entre ligantes orgânicos divergentes, dotados dos grupos funcionais sulfonato, carboxilato, hidrazida e piridina, e três diferentes cátions metálicos. Assim, foram produzidos os polímeros $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PBS})_2(\text{INH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Er}_2\text{K}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PBS})_2(\text{INH})] \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PBS})_2(\text{H-INH})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ e $\{[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{PBS})_3(\text{INH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, onde PBS = 4-sulfobenzoato e INH = isoniazida, sendo caracterizados quimicamente por espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar de CHNS e análise termogravimétrica. Foram realizadas sínteses de monocristais por evaporação lenta e resfriamento lento, em que os produtos foram submetidos à difração de raios X por monocristais e por policristais. Com a elucidação estrutural, foi constatado de que todas as redes poliméricas são bidimensionais, as quais foram submetidas à análise topológica, que evidenciou a formação de duas novas topologias para os polímeros de Cu(II) e Er(III) e das topologias **gek1** e **fes** para os polímeros baseados em Nd(III), $\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PBS})_2(\text{H-INH})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ e $\{[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{PBS})_3(\text{INH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, respectivamente. Além disso, foi possível observar o comportamento dos ligantes frente a diferentes sítios metálicos, por meio da mudança no número, tipo e geometria de coordenação em cada condição.

Palavras-chave: polímeros de coordenação; difração de raios X por monocristal; 4-sulfobenzoato; isoniazida.

ABSTRACT

This dissertation reports the synthesis and structural characterization of four novel coordination polymers, obtained through the combination of divergent organic ligands with sulfonate, carboxylate, hydrazide, and pyridine functional groups, with three distinct metal cations. The synthesized compounds, $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PBS})_2(\text{INH})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Er}_2\text{K}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PBS})_2(\text{INH})]\cdot 5/2\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PBS})_2(\text{H-INH})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ and $\{[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{PBS})_3(\text{INH})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, where PBS = 4-sulfobenzoate and INH = isoniazid, were chemically characterized by infrared spectroscopy, CHNS elemental analysis, and thermogravimetric analysis. Single crystals suitable for X ray diffraction were obtained via slow evaporation and slow cooling techniques, and both single-crystal and powder X ray diffraction analyses were employed to elucidate the crystal structures. Structural analysis revealed that all coordination polymers exhibit two-dimensional network architectures. Topological investigations demonstrated the formation of two novel network topologies for the Cu(II) and Er(III) compounds, and the **gek1** and **fes** topologies for the Nd(III)-based frameworks, $\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PBS})_2(\text{H-INH})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ and $\{[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{PBS})_3(\text{INH})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, respectively. Furthermore, the study provided insights into the coordination behavior of the ligands toward distinct metal centers, highlighting variations in coordination number, mode, and geometry in each condition.

Key-words: coordination polymers; single-crystal X ray diffraction; 4-sulfobenzoate; isoniazid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema sobre a direção de coordenação de ligantes (a) divergentes e (b) convergentes. Os círculos azuis representam íons metálicos.	17
Figura 2 - Exemplificação dos modos de coordenação da (a) 4,4'-bipiridina e da (b) 2,2'-bipiridina. Os círculos azuis representam íons metálicos.	17
Figura 3 - Alguns dos possíveis modos de coordenação dos grupos (a) carboxilato e (b) sulfonato, além da (c) estrutura molecular do ácido 4-sulfobenzóico. M representa a posição do metal a ser utilizado como átomo central.	18
Figura 4 - (a) Estrutura molecular da piridina 4-carboidrazida e (b) alguns de seus possíveis modos de coordenação. M representa a posição do metal a ser utilizado como átomo central.	19
Figura 5 - (a) Estrutura cristalográfica e (b) exemplo de simplificação da rede tridimensional da IRMOF-10.	24
Figura 6 - Exemplificação do uso dos símbolos de ponto.	25
Figura 7 - Exemplos de estruturas esquemáticas de redes topológicas	25
Figura 8 - Exemplos de redes topológicas derivadas	26
Figura 9 - Exemplos de redes topológicas com nomenclatura baseada nos tipos de conexões existentes.	27
Figura 10 - Representação esquemática do método de cristalização por evaporação lenta (a) no início e (b) no final do experimento.	28
Figura 11 - Representação esquemática do método de cristalização por resfriamento lento (a) no início e (b) no final do experimento.	29
Figura 12 - Representação esquemática do método de cristalização por difusão (a) no início e (b) no final do experimento.	29
Figura 13 - Representação esquemática do método de cristalização por síntese solvotérmica.	30
Figura 14 - Rede cristalina e identificação dos ligantes do polímero $\text{Zn}(\text{IBU})_2(\text{INH})$.	31
Figura 15 - (a) Estrutura cristalina e (b) representação tridimensional do cocrystal de INH e PBS, além da (c) unidade assimétrica e da (d) rede cristalina do polímero 3D interpenetrada com a rede 1D, formadas por INH, PBS e Nd.	33
Figura 16 - Relação entre célula unitária e rede cristalina.	34
Figura 17 - Redes de Bravais.	36

Figura 18 - Geometria da lei de Bragg para a difração de raios X de um conjunto de planos atômicos, (<i>hkl</i>), com espaçamento interplanar d_{hkl} .	37
Figura 19 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o composto Cu-PBS-INH.	46
Figura 20 - Análise termogravimétrica para o composto Cu-PBS-INH.	49
Figura 21 - Unidade assimétrica do composto Cu-PBS-INH.	50
Figura 22 - Extensão da unidade assimétrica do composto Cu-PBS-INH de acordo com a esfera de coordenação.	51
Figura 23 - Geometria de coordenação dos átomos Cu1 e Cu2.	51
Figura 24 - Expansão das esferas coordenantes dos átomos Cu1 e Cu2.	52
Figura 25 - Conexão entre o átomo Cu1 e o grupo sulfonato.	52
Figura 26 - Extensão da rede polimérica Cu-PBS-INH.	54
Figura 27 - Redes de hidrogênio no composto Cu-PBS-INH.	54
Figura 28 - Difratoograma do composto Cu-PBS-INH.	55
Figura 29 - Simplificação da rede polimérica Cu-PBS-INH.	57
Figura 30 - Simplificação da rede polimérica Cu-PBS-INH, considerando apenas os vértices que fazem 3 ou mais conexões.	58
Figura 31 - Exemplos de estruturas com rede <i>hbc</i> , em que (a) polímero de cobre e (b) polímero de cobalto.	59
Figura 32 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o composto Er-K-PBS-INH.	60
Figura 33 - Análise termogravimétrica para o composto Er-K-PBS-INH.	62
Figura 34 - Unidade assimétrica do composto Er-K-PBS-INH.	64
Figura 35 - Extensão da unidade assimétrica do composto Er-K-PBS-INH de acordo com a esfera de coordenação.	64
Figura 36 - Esferas de coordenação dos cátions K^+ e Er^{3+} .	65
Figura 37 - Extensão da rede polimérica Er-K-PBS-INH ao longo do eixo <i>a</i> .	65
Figura 38 - Visão dos planos formados pela repetição dos átomos K1 e Er1.	66
Figura 39 - Extensão da rede polimérica Er-K-PBS-INH, ao longo do plano <i>ac</i> .	67
Figura 40 - Redes de hidrogênio no composto Er-K-PBS-INH.	68
Figura 41 - Difratoograma do composto Er-K-PBS-INH.	70
Figura 42 - Simplificação da rede polimérica Er-K-PBS-INH.	71
Figura 43 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o composto Nd-PBS-INH-1.	72

Figura 44 - Análise termogravimétrica para o composto Nd-PBS-INH-1	75
Figura 45 - Unidade assimétrica do composto Nd-PBS-INH-1.	76
Figura 46 - Extensão da unidade assimétrica do composto Nd-PBS-INH-1 de acordo com a esfera de coordenação.	76
Figura 47 - Esfera de coordenação do cátion Nd^{3+} .	77
Figura 48 - Extensão da rede polimérica Nd-PBS-INH-1.	77
Figura 49 - Folhas bidimensionais do polímero Nd-PBS-INH-1 conectadas por meio de ligações de hidrogênio.	78
Figura 50 - Extensão da rede polimérica Nd-PBS-INH-1, ao longo do plano <i>bc</i> .	79
Figura 51 - Difratoograma do composto Nd-PBS-INH-1.	81
Figura 52 - Simplificação da rede polimérica Nd-PBS-INH-1.	82
Figura 53 - Exemplos de estruturas com rede <i>gek1</i> , em que (a) polímero de chumbo e (b) polímero de zinco.	82
Figura 54 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o composto Nd-PBS-INH-2.	83
Figura 55 - Análise termogravimétrica para o composto Nd-PBS-INH-2.	86
Figura 56 - Unidade assimétrica do composto Nd-PBS-INH-2.	87
Figura 57 - Extensão da unidade assimétrica do composto Nd-PBS-INH-2 de acordo com a esfera de coordenação.	88
Figura 58 - Esferas de coordenação dos cátions Nd^{3+} .	88
Figura 59 - Extensão da rede polimérica Nd-PBS-INH-2.	89
Figura 60 - Visão dos planos formados pela repetição dos átomos Nd1 e Nd2.	90
Figura 61 - Ligações de hidrogênio presentes no composto Nd-PBS-INH-2.	90
Figura 62 - Difratoograma do composto Nd-PBS-INH-2.	93
Figura 63 - Simplificação da rede polimérica Nd-PBS-INH-2.	94
Figura 64 - Exemplos de estruturas com rede <i>fes</i> , em que (a) polímero de chumbo e (b) polímero de cobalto.	94
Figura 65 - Comparação entre os difratogramas obtidos para Nd-PBS-INH-1 e Nd-PBS-INH-2.	95
Figura 66 - Comparação entre as esferas de coordenação dos átomos centrais dos polímeros Nd-PBS-INH-1, Nd-PBS-INH-2 e Nd-PBS-INH.	96
Figura 67 - Comparações entre as redes simplificadas dos polímeros (a)Nd-PBS-INH-1, (b)Nd-PBS-INH-2 e (c)Nd-PBS-INH.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas Cristalinos	35
Tabela 2 - Atribuições dos comprimentos de onda do espectro de IV para o composto Cu-PBS-INH.	47
Tabela 3 - Análise elementar CHNS para o composto Cu-PBS-INH.	48
Tabela 4 - Comprimentos de ligação entre M-O e M-N para o composto Cu-PBS-INH.	53
Tabela 5 - Parâmetros cristalográficos do composto Cu-PBS-INH.	56
Tabela 6 - Atribuições dos comprimentos de onda do espectro de IV para o composto Er-K-PBS-INH.	61
Tabela 7 - Análise elementar CHNS para o composto Cu-PBS-INH.	62
Tabela 8 - Comprimentos de ligação entre M-O e M-N para o composto Er-K-PBS-INH.	66
Tabela 9 - Parâmetros cristalográficos do composto Er-K-PBS-INH.	69
Tabela 10 - Atribuições dos comprimentos de onda do espectro de IV para o composto Nd-PBS-INH-1.	73
Tabela 11 - Análise elementar CHNS para o composto Nd-PBS-INH-1.	74
Tabela 12 - Comprimentos de ligação entre M-O e M-N para o composto Nd-PBS-INH-1.	78
Tabela 13 - Parâmetros cristalográficos do composto Nd-PBS-INH-1.	80
Tabela 14 - Atribuições dos comprimentos de onda do espectro de IV para o composto Nd-PBS-INH-2.	84
Tabela 15 - Análise elementar CHNS para o composto Nd-PBS-INH-2.	85
Tabela 16 - Comprimentos de ligação entre M-O e M-N para o composto Nd-PBS-INH-2.	91
Tabela 17 - Parâmetros cristalográficos do composto Nd-PBS-INH-2.	92
Tabela 18 - Comparações de parâmetros de síntese e estruturais de três polímeros de coordenação de Nd(III).	97

LISTA DE ABREVIATURAS

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
CHNS	Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
DRXM	Difração de Raios X por Monocristal
H-PBS	Hidrogeno-4-sulfobenzoato de potássio
IBU	Ibuprofeno
INH	Isoniazida
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IV	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
MOFs	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
PBS	4-sulfobenzoato
PCs	Polímeros de Coordenação
RCSR	<i>Reticular Chemistry Structural Resource</i>
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVO GERAL	21
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
1.3	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	21
2	CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1	CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	22
2.1.1	Análise topológica de polímeros de coordenação	23
2.2	TÉCNICAS DE SÍNTESE DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COMO MONOCRISTAIS	27
2.2.1	Síntese por evaporação lenta	28
2.2.2	Síntese por resfriamento lento	28
2.2.3	Síntese por difusão	29
2.2.4	Síntese solvotérmica	29
2.3	ISONIAZIDA COMO LIGANTE DIVERGENTE	30
2.4	4-SULFOBENZOATO COMO LIGANTE DIVERGENTE	32
2.5	A DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR MONOCRISTAIS	33
2.6	O PROCESSO DE REFINAMENTO DE ESTRUTURAS MONOCRISTALINAS	37
3	PARTE EXPERIMENTAL	40
3.1	GERAL	40
3.2	SÍNTESE DOS MONOCRISTAIS	40
3.2.1	Síntese do composto Cu-PBS-INH	40
3.2.2	Síntese do composto Er-PBS-INH	41
3.2.3	Síntese do composto Nd-PBS-INH-1	42

3.2.4	Síntese do composto Nd-PBS-INH-2	42
3.3	CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS	43
3.3.1	Análises espectroscópicas na região do infravermelho	43
3.3.2	Análises termogravimétricas	43
3.3.3	Análises elementares	43
3.4	CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS	44
3.4.1	Difração de raios X por policristais	44
3.4.2	Difração de raios X por monocristal	44
3.5	SOFTWARES	44
4	COMPOSTO CU-PBS-INH	46
4.1	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	46
4.2	ANÁLISE ELEMENTAR CHNS	48
4.3	ANÁLISE TÉRMICA	49
4.4	ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL	50
4.5	ANÁLISE TOPOLÓGICA	56
5	COMPOSTO ER-K-PBS-INH.....	60
5.1	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	60
5.2	ANÁLISE ELEMENTAR CHNS	61
5.3	ANÁLISE TÉRMICA.....	62
5.4	ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL	63
5.5	ANÁLISE TOPOLÓGICA	70
6	COMPOSTO ND-PBS-INH-1	72
6.1	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	72
6.2	ANÁLISE ELEMENTAR CHNS	73
6.3	ANÁLISE TÉRMICA.....	74
6.4	ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL	75

6.5	ANÁLISE TOPOLÓGICA	81
7	COMPOSTO ND-PBS-INH-2	83
7.1	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	83
7.2	ANÁLISE ELEMENTAR CHNS	84
7.3	ANÁLISE TÉRMICA	85
7.4	ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL	86
7.5	ANÁLISE TOPOLÓGICA	93
8	ND-PBS-INH-1 VS ND-PBS-INH-2	95
9	CONCLUSÕES	99
	REFERÊNCIAS	100
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA A ISONIAZIDA E PARA O SAL DE POTÁSSIO DO ÁCIDO 4-SULFOBENZÓICO	111
	APÊNDICE B – DISTÂNCIAS E ÂNGULOS DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO DO COMPOSTO CU-PBS-INH	112
	APÊNDICE C – DISTÂNCIAS E ÂNGULOS DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO DO COMPOSTO ER-K-PBS-INH.	113
	APÊNDICE D – DISTÂNCIAS E ÂNGULOS DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO DO COMPOSTO ND-PBS-INH-1	114
	APÊNDICE E – DISTÂNCIAS E ÂNGULOS DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO DO COMPOSTO ND-PBS-INH-2	115
	ANEXO A – CÁLCULO DO ERRO RELATIVO PARA AS ANÁLISES CHNS	116

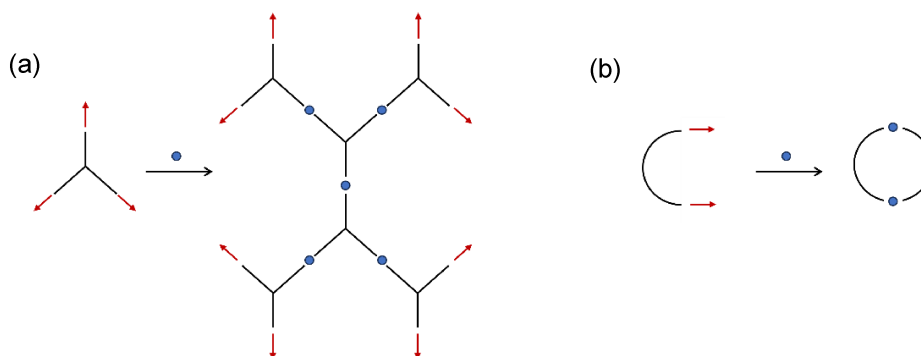
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO

O interesse na síntese de materiais estruturalmente estáveis sempre esteve presente em linhas de pesquisas acadêmicas, em decorrência das consequentes vantagens proporcionadas. Nesse ponto de vista, os polímeros de coordenação (PCs) se destacam como compostos promissores por apresentarem estabilidade, rigidez e variabilidade estrutural, garantindo ampla diversidade em relação à aplicabilidade desses materiais frente aos diferentes formatos de suas estruturas de rede.

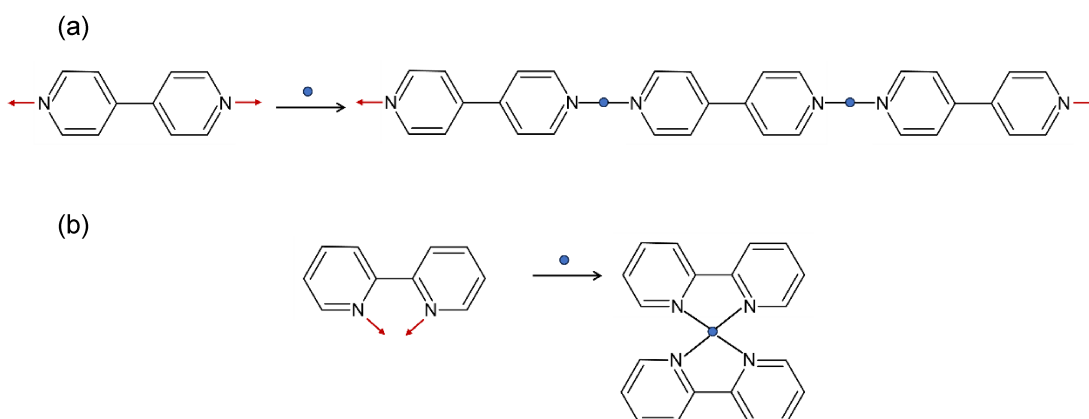
Em definição, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, abreviada do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) conceitua polímeros de coordenação como pertencentes à classe de compostos de coordenação, cuja entidade de coordenação – formada por um átomo central associado a átomos ou um conjunto de átomos denominados ligantes – é repetida e estendida em uma (1D), duas (2D) ou três (3D) dimensões (BATTEN *et al.*, 2013). Essa repetição é propagada por meio da coordenação dos ligantes aos átomos centrais. Por esse motivo, no mínimo um dos ligantes, envolvidos na síntese de materiais poliméricos, deve ser divergente, ou seja, é necessária a presença de dois ou mais sítios de coordenação em diferentes extremidades em seu esqueleto molecular, possibilitando, assim, a interconexão dos átomos centrais através dos ligantes (BATTEN; NEVILLE; TURNER, 2019). Caso todos os ligantes apresentem uma configuração convergente, todos os sítios de coordenação estão presentes do mesmo lado da estrutura molecular, o que origina complexos metálicos, como resultado da inviabilidade do crescimento de uma estrutura polimérica (BATTEN; NEVILLE; TURNER, 2019). As figuras 1 e 2 ilustram, por meio de esquemas, a distinção entre ligantes divergentes e convergentes. Um exemplo clássico que evidencia essa diferença estrutural é a bipyridina, cuja função de convergência ou divergência depende da posição dos átomos de nitrogênio nos anéis aromáticos. Na 2,2'-bipyridina, os átomos de nitrogênio ocupam posições *orto*, próximas entre si, favorecendo a formação de complexos monoméricos. Por outro lado, na 4,4'-bipyridina, os nitrogênios estão em posições *para*, situando-se em extremidades opostas da molécula, o que permite a coordenação com múltiplos centros metálicos e a formação de polímeros de coordenação.

Figura 1 - Esquema sobre a direção de coordenação de ligantes (a) divergentes e (b) convergentes. Os círculos azuis representam íons metálicos.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura 2 - Exemplificação dos modos de coordenação da (a) 4,4'-bipiridina e da (b) 2,2'-bipiridina. Os círculos azuis representam íons metálicos.

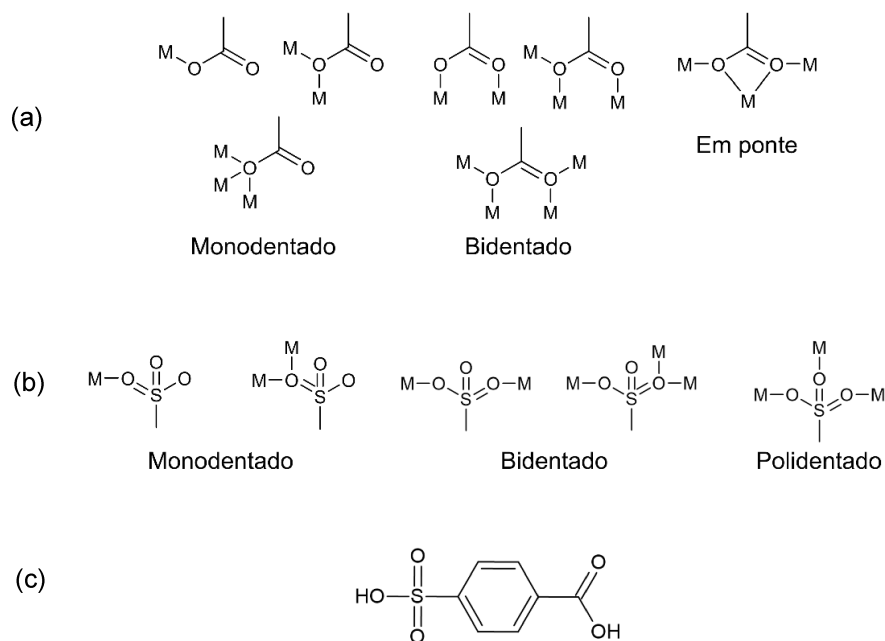


Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Em relação ao último tópico levantado, os grupos funcionais presentes nos ligantes estão relacionados com o modo de coordenação ao centro metálico. O uso de ligantes com grupos carboxilato é visto frequentemente em trabalhos na literatura (BUASAKUN *et al.*, 2021; LIU, 2019; ZHANG *et al.*, 2012), proporcionando materiais poliméricos com versatilidade estrutural e funcional, em consequência da adoção de diversos modos de coordenação, como visto na figura 3(a), além da contribuição para a ocorrência de interações intermoleculares adicionais, como ligações de hidrogênio (LADUCA, 2009; LIU *et al.*, 2024; VASILE SCAETEANU *et al.*, 2023; YUE; GAO, 2019). Nessa mesma visão, ligantes com grupos sulfonatos também exibem múltiplos modos de coordenação, assim como demonstra a figura 3(b), além de promoverem a

ocorrência de grandes redes de ligação de hidrogênio (MAITY *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2015). Há, ainda, a contribuição dos grupos sulfonatos na estabilidade estrutural de polímeros de coordenação por meio da promoção de novas interações intra e intermoleculares (CHEN *et al.*, 2014; WÖHLBRANDT *et al.*, 2020). Nessa perspectiva, a combinação de dois grupos funcionais pode resultar em propriedades funcionais aprimoradas. Um exemplo de ligante que abrange a união dos grupos carboxílico e sulfônico é o ácido 4-sulfobenzóico, cuja estrutura está representada na figura 3(c), o que permite diferentes modos de coordenação e a possibilidade do uso de diferentes metais.

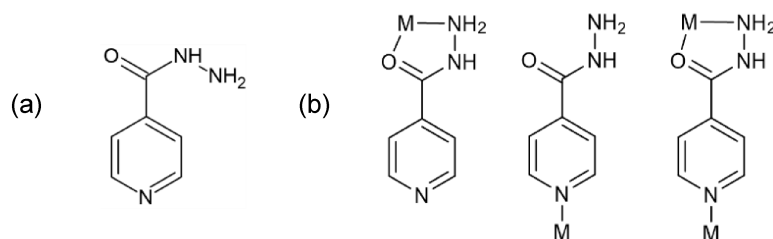
Figura 3 - Alguns dos possíveis modos de coordenação dos grupos (a) carboxilato e (b) sulfonato, além da (c) estrutura molecular do ácido 4-sulfobenzóico. M representa a posição do metal a ser utilizado como átomo central.



Fonte: Elaborado pela própria autora (2025).

Em contrapartida, ligantes nitrogenados facilitam a formação de diversificadas redes de altas dimensões, principalmente quando associados a outros ligantes funcionalizados, atuando como espaçadores (ANWAR *et al.*, 2023; LI *et al.*, 2021; TAN *et al.*, 2018). A piridina-4-carboidrazida, comercialmente conhecida como isoniazida (INH), é um exemplo de ligante nitrogenado que pode ser utilizado na síntese de polímeros de coordenação. A figura 4 apresenta a estrutura e os possíveis modos de coordenação da INH.

Figura 4 - (a) Estrutura molecular da piridina 4-carboidrazida e (b) alguns de seus possíveis modos de coordenação. M representa a posição do metal a ser utilizado como átomo central.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Outro fator importante em relação ao planejamento de sínteses de polímeros de coordenação é a escolha do centro metálico para a entidade de coordenação. Em estruturas de coordenação, podemos classificar o metal como um ácido de Lewis e os ligantes como bases de Lewis e, ainda, subclassificá-los como ácidos ou bases duros ou macios, de acordo com o princípio de Pearson (PEARSON, 1968a). As bases duras são aquelas que possuem alta eletronegatividade, baixa polarizabilidade e são difíceis de oxidar, enquanto as bases macias são o contrário, ou seja, possuem baixa eletronegatividade, alta polarizabilidade e são fáceis de oxidar. Já os ácidos duros são aquelas espécies receptoras de elétrons que possuem pequeno raio atômico e não contêm pares de elétrons não compartilhados em sua camada de valência, em oposição aos ácidos macios que são espécies com grande raio atômico e que contêm pares de elétrons não compartilhados em sua camada de valência. Além disso, ainda existem ácidos e bases com características intermediárias, podendo interagir com uma espécie dura ou macia dependendo do contexto químico e do número de oxidação, e são chamados de limítrofes. Assim, ácidos duros reagem mais rapidamente com bases duras, e ácidos macios com bases macias. Contudo, é importante frisar que os termos de dureza e maciez são relativos e dependem de múltiplos fatores, como o ambiente químico e possíveis substituintes presentes (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993). Os cátions de metais alcalinos, por exemplo, possuem raios atômicos grandes, mas são considerados ácidos duros (PEARSON, 1968a). Comparativamente, os cátions metálicos do final da primeira série de transição, como o Cu²⁺, o Co²⁺ e o Zn²⁺, podem ser classificados como ácidos limítrofes, enquanto os íons lantanídeos, como o Ln³⁺, o Gd³⁺ e o Ce³⁺, como ácidos duros, tendo a dureza diminuída ao longo da série. Em relação às bases, aquelas que contêm grupos carboxilato, podem ser consideradas bases duras e aquelas com

grupos sulfonato, piridina e hidrazina, bases limítrofes (PEARSON, 1968a; SHRIVER; ATKINS, 2003). Os grupos sulfonato, por sua vez, competem com as moléculas de água pela coordenação com cátions metálicos, visto que, entre os dois compostos, a água possui um caráter de dureza maior (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993).

Dessa forma, é lícito que existem numerosas possibilidades de síntese de polímeros de coordenação ao alterar os ligantes e o centro metálico em foco. Considerando esse aspecto, as propriedades físico-químicas e estruturais de PCs estão diretamente relacionadas com as propriedades de seus precursores (BATTEN; NEVILLE; TURNER, 2019; QIU; ZHU, 2009). Portanto, surgem variados meios de atuação para estes materiais poliméricos. Entre os exemplos mais conhecidos de aplicabilidade, estão o desenvolvimento de materiais adsorventes (LI *et al.*, 2025; NAZARI-ARSHAD; MOHAMMADIKISH, 2022; ZOLFAGHARI *et al.*, 2023), catalíticos (JIAO *et al.*, 2019; SHI *et al.*, 2025; ZHAO *et al.*, 2021), magnéticos (PASCUAL-ÁLVAREZ *et al.*, 2019; ZHOU *et al.*, 2021) e luminescentes – principalmente quando se vincula metais de terras raras e ligantes com alta conjugação π – (CHEN *et al.*, 2021; HASEGAWA; SHOJI; KITAGAWA, 2022; HE *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2020).

Conclui-se, assim, que em consequência aos diferentes formatos das estruturas de rede de polímeros de coordenação, é imprescindível o estudo e a caracterização estrutural desses materiais para a análise de suas propriedades físico-químicas e a sua consequente aplicação. Com isso em mente, a difração de raios X por monocristal (DRXM) é uma importante técnica aliada à elucidação de polímeros de coordenação, uma vez que são determinados o arranjo absoluto dos átomos e a periodicidade a longo alcance de estruturas cristalinas.

Sob essa perspectiva, o atual trabalho apresenta a síntese e a elucidação estrutural de quatro polímeros de coordenação inéditos. Para o centro metálico utilizou-se um íon metálico da primeira série de transição – Cu^{2+} – e íons lantanídeos – Nd^{3+} e Er^{3+} . Os ligantes utilizados foram a isoniazida (INH) e o hidrogeno-4-sulfobenzoato de potássio (H-PBS). Além disso, foram feitas caracterizações químicas e a análise topológica de cada um dos compostos.

1.1 Objetivo geral

Sintetizar e determinar a estrutura cristalina de formas inéditas de polímeros de coordenação, utilizando diferentes metais e a isoniazida e o hidrogeno-4-sulfobenzoato de potássio como ligantes.

1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar polímeros de coordenação utilizando cátions metálicos da primeira série de transição ou íons lantanídeos, em conjunto com ligantes divergentes;
- Cristalizar os compostos obtidos para realização de medidas de difração de raios X por monocristal;
- Medir, resolver e refinar a estrutura cristalina de todos os materiais poliméricos sintetizados;
- Caracterizar quimicamente os compostos obtidos, por meio da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), da análise termogravimétrica (TGA) e da análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS);
- Avaliar o empacotamento e as interações inter e intramoleculares presentes em cada estrutura;
- Analisar topologicamente os polímeros de coordenação resultantes.

1.3 Estrutura da dissertação

A partir desse momento, essa dissertação se dividirá em oito capítulos subsequentes, em que o capítulo II apresentará a revisão bibliográfica e o capítulo III, a metodologia utilizada em todo o trabalho. Os capítulos IV, V, VI e VII contêm os resultados referentes aos polímeros de cobre, érbio e dois polímeros de neodímio, respectivamente. Ao fim, o capítulo VIII abrange uma breve comparação entre os dois polímeros de Nd^{3+} sintetizados, e o capítulo final, IX, corresponde à conclusão e referências.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Classificação de Polímeros de Coordenação

Sabe-se que a grande diversidade de estruturas poliméricas cristalinas leva a uma pluralidade de terminologias utilizadas na definição desses compostos (BATTEN *et al.*, 2012). Segundo Batten (2012), Y. Shibata, em 1916, utilizou o termo “Polímero de Coordenação” pela primeira vez, indicando a descrição de dímeros e trímeros de vários complexos de nitrato de cobalto (II) com amina. No final da década de 1950, esse termo começou a ser amplamente utilizado dentro dos estudos da Química de Coordenação, onde os compostos poliméricos já apresentavam características como condutividade elétrica e magnetismo (BERG; ALAN, 1962; KANDA; KAWAGUCHI, 1961; KNOBLOCH; RAUSCHER, 1959; KUBO; KISHITA; KURODA, 1960). Inicialmente, a IUPAC orientava que polímeros de coordenação fosse um termo usado somente para estruturas unidimensionais (DONARUMA *et al.*, 1986). Contudo, a fim de diminuir as divergências conceituais entre os grupos de pesquisa, Batten e colaboradores (2013), reuniram uma série de recomendações para a classificação e para a nomenclatura desses compostos. Assim, atualmente, pode-se definir polímeros de coordenação, como compostos que possuem entidades de coordenação repetidas no espaço, criando estruturas que podem se estender em uma, duas ou três dimensões (BATTEN *et al.*, 2012, 2013). As entidades de coordenação, por sua vez, são definidas como sendo um íon ou uma molécula neutra, que é composta por um átomo central – geralmente um metal – conectado a um conjunto circundante de ligantes (BATTEN *et al.*, 2013).

Uma classe muito estudada de polímeros de coordenação são as redes metalorgânicas (MOFs, abreviado do inglês, *metal-organic frameworks*), também conhecidas como polímeros de coordenação tridimensionais com ligantes orgânicos e “vazios” em potencial (BATTEN *et al.*, 2013). Como MOFs são estruturas porosas, é notável a presença de grande área superficial, poros regulares em toda a sua extensão e geometria ajustável (KITAGAWA; MATSUDA, 2007), sendo, portanto, amplamente utilizadas como materiais adsorventes (BEGUM *et al.*, 2025; HAN *et al.*, 2024; LEE *et al.*, 2025; MIYAH *et al.*, 2024; SAĞLAM; TÜRK; ARSLANOĞLU, 2023).

Considerando esse aspecto, a classificação de polímeros de coordenação ou de redes metalorgânicas com base na topologia de suas redes cristalinas, é uma ferramenta de grande utilidade. Para isso, em vez de focar nos detalhes atômicos e químicos da estrutura, a análise topológica reduz o sistema com base em teorias gráficas, em que a flexibilidade dos ligantes, o tipo de metal e as condições de síntese influenciam fortemente a topologia resultante.

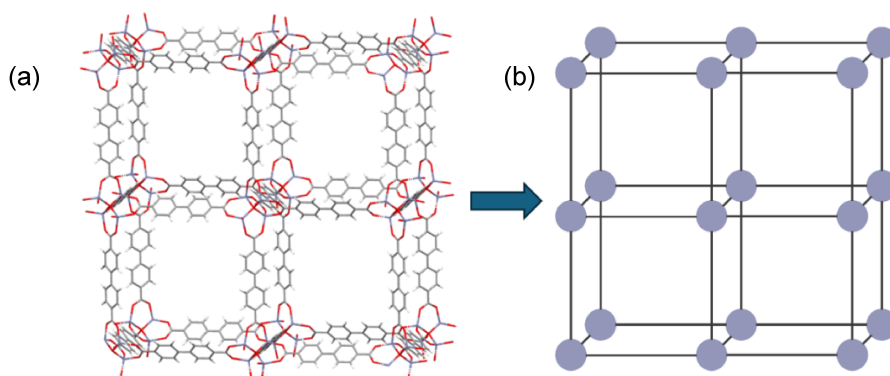
2.1.1 Análise topológica de polímeros de coordenação

A análise topológica de polímeros de coordenação é uma estratégia para simplificar a representação de estruturas cristalinas complexas (MA *et al.*, 2011; YUAN, 2019), cujo objetivo é a exposição de detalhes sobre a geometria e a conectividade da rede de compostos cristalinos. Para isso, é útil considerar a síntese de polímeros de coordenação como blocos construtores, em que se divide a estrutura polimérica em unidades menores, denominadas vértices e arestas. Vértices podem ser entendidos como um átomo ou um conjunto de átomos centrais e arestas como a ligação entre eles, ou até mesmo um ligante de uma estrutura polimérica (O'KEEFFE *et al.*, 2008). Um exemplo de simplificação de uma rede tridimensional está demonstrado na figura 5, em que os blocos construtores na simplificação foram os vértices, que indicam os grupos centrais Zn_4O , e as arestas, que indicam o íon bifênil-4,4'-dicarboxilato, responsável pelo papel de ligante divergente na IRMOF-10 (EDDAOUDI *et al.*, 2002). Na figura 5(a), os átomos de zinco, oxigênio e carbono estão representados pelas cores lilás, vermelho e cinza, respectivamente. Já em 5(b), as esferas lilás representam os vértices (Zn_4O) e as linhas cinzas representam as arestas (bifênil-4,4'-dicarboxilato).

As redes topológicas são identificadas como N-conectadas, em que um vértice está ligado a N vizinhos, ou como (N,M)-conectadas, em que um vértice está relacionado a N arestas diferentes e outro com M arestas, e assim por diante (O'KEEFFE *et al.*, 2000). Somado a isso, os símbolos de Schläfli – ou símbolos de ponto – são uma notação utilizada na descrição topológica para descrever a conectividade local e global das estruturas de estudo (TREACY; VOYLES; GIBSON, 2000). Assim, a base para os símbolos de Schläfli é a representação na forma de um

par ordenado $\{p,q\}$ ou $\{p^q\}$, onde p é o tamanho de um caminho percorrido por um vértice até voltar a posição original e q é a quantidade que esse mesmo caminho está presente ao redor desse vértice (ALEXANDROV *et al.*, 2022). A figura 6 representa um esquema ilustrativo para elucidação do conceito da simbologia de pontos. Nela, há apenas um tipo de vértice, onde o destacado é o vértice de referência. Assim, percebe-se que saindo deste ponto, existem 6 arestas (ou um caminho de tamanho 6) até retornar ao ponto inicial. Em contrapartida, existem três desse mesmo ciclo conectados ao vértice de referência, logo, o símbolo de ponto desse exemplo seria $\{6^3\}$. Observa-se que quando um caminho de tamanho p só é localizado uma vez ao redor do vértice de referência, o seu índice $q = 1$ não precisa ser explícito no símbolo pontual.

Figura 5 - (a) Estrutura cristalográfica e (b) exemplo de simplificação da rede tridimensional da IRMOF-10.



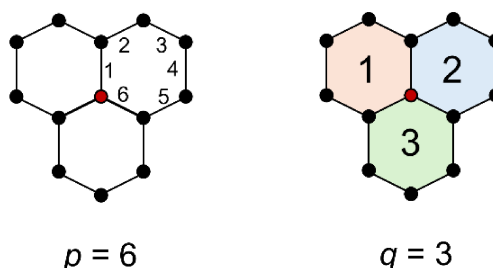
Fonte: Adaptado de Eddaoudi *et al.* (2002).

Em relação a nomenclatura das redes a partir de descrições topológicas, não há um consenso de qual metodologia se deve utilizar. Contudo, a IUPAC encoraja o uso dos símbolos e dos códigos do banco de dados *Reticular Chemistry Structural Resource* (RCSR) (BATTEN *et al.*, 2013; O'KEEFFE *et al.*, 2008).

Os símbolos RCSR foram modelados inicialmente para zeólitas e são descritos por três letras minúsculas escritas em negrito e derivadas dos nomes dados às zeólitas e aos minerais específicos, como por exemplo, a rede 4-conectada da sodalita, que é indicada por **sod**. Outros exemplos de redes 4-conectadas são as redes **dia** e **qtz**, que correspondem às redes simplificadas do diamante e do quartzo. As redes das zeólitas BCT e ABW não seguem o padrão de serem originadas pelos nomes, mas sim pela composição delas, sendo **crb** (de CrB_4) e **sra** (de SrAl_2),

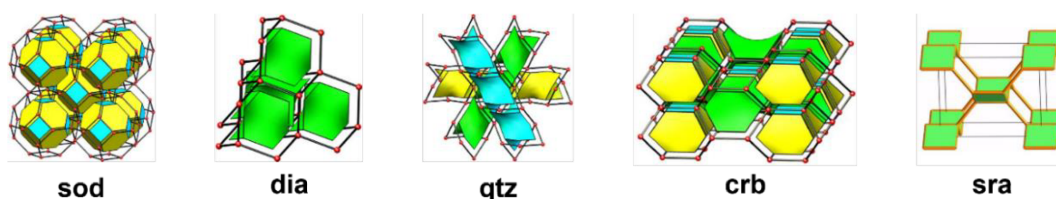
respectivamente (O'KEEFFE *et al.*, 2008). Esses exemplos podem ser visualizados na figura 7.

Figura 6 - Exemplificação do uso dos símbolos de ponto.



Fonte: Elaborada pela autora (2025).

Figura 7 - Exemplos de estruturas esquemáticas de redes topológicas

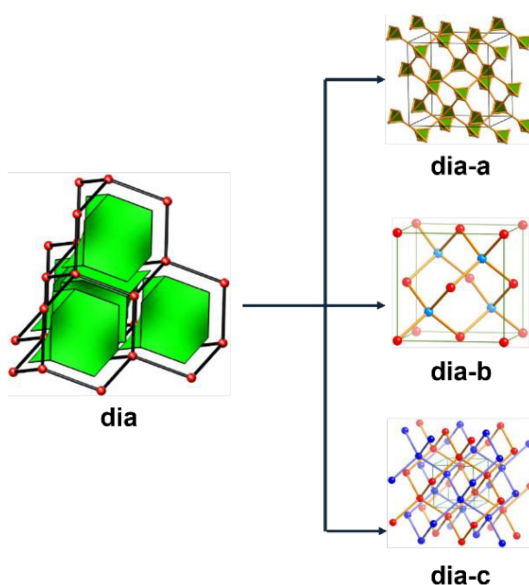


Fonte: Adaptado de RCSR: Search 3-Periodic (2025). Disponíveis em: <http://rcsr.net/>.

Além disso, redes que possuem a mesma topologia simplificada podem ser representadas pelo mesmo código ou por uma variação do código original, empregando-se o uso de sufixos sucedidos por hífen. O sufixo “a” indica uma expansão da rede, na qual os vértices originais são substituídos por conjuntos de vértices que reproduzem a figura de coordenação inicial. O sufixo “b” refere-se a uma versão binária de uma rede uninodal, ou seja, uma rede que originalmente possui apenas um tipo de vértice. Já o sufixo “c” é utilizado para representar redes catenadas, ou seja, redes interpenetradas. As redes duplas, caracterizadas por dois sub-reticulados tridimensionais entrelaçados que se estendem na mesma direção de forma independente, são designadas pelo sufixo “d”. O sufixo “e”, por sua vez, corresponde à chamada rede de borda, obtida pela inserção de vértices adicionais nos centros das arestas da rede original. No caso de redes com coordenação estendida, emprega-se o sufixo “x”. Além desses, os sufixos “f”, “g” e demais letras subsequentes indicam variações obtidas a partir da substituição de vértices por grupos de vértices, configurando redes derivadas mais complexas. Essas extensões podem, ainda, ser

combinadas entre si, permitindo a criação de símbolos compostos que fazem referência a redes estruturadas a partir de uma mesma rede-base (O'KEEFFE *et al.*, 2008). Alguns exemplos de redes derivadas de outras redes mais simples estão na figura 8.

Figura 8 - Exemplos de redes topológicas derivadas

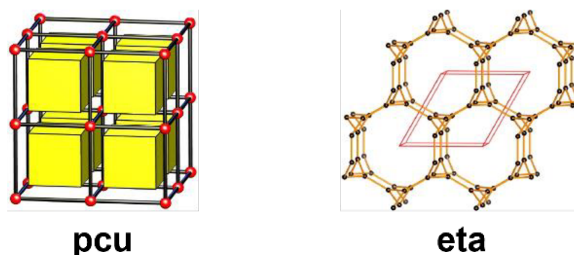


Fonte: Adaptado de RCSR: Search 3-Periodic (2025). Disponíveis em: <http://rcsr.net/>.

Quando a rede do estudo não está relacionada com uma rede base já conhecida, o nome da rede topológica é dado a partir dos tipos de conexões envolvidos (O'KEEFFE *et al.*, 2000). Alguns exemplos estão refletidos na figura 9, em que a rede **pcu** é uma rede primitiva cúbica e a rede **eta** é uma rede 8,3-conectada do tipo a. A análise topológica da IRMOF-10, por exemplo, revela que a rede simplificada dessa estrutura tridimensional é a rede **pcu**.

Dessa forma, como o papel da análise topológica é descrever a arquitetura e as interações interatômicas de uma rede cristalina, torna-se possível a realização de tentativas de correlação entre a rede topológica e propriedades físicas de compostos poliméricos (ALEXANDROV *et al.*, 2022). Nessa visão, compostos que possuem a mesma topologia, podem apresentar propriedades semelhantes e, consequentemente, serem utilizados para as mesmas possíveis aplicações.

Figura 9 - Exemplos de redes topológicas com nomenclatura baseada nos tipos de conexões existentes.



Fonte: Adaptado de RCSR: Search 3-Periodic (2025). Disponíveis em: <http://rcsr.net/>.

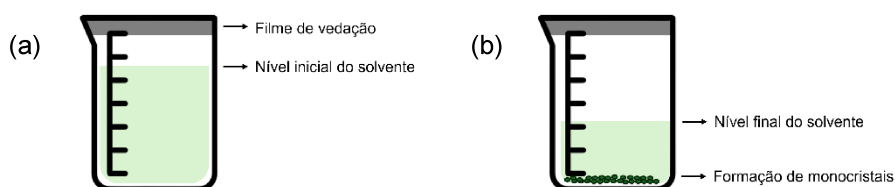
2.2 Técnicas de síntese de polímeros de coordenação como monocristais

A base para a síntese de polímeros de coordenação é a reação entre sais metálicos e ligante(s) orgânico(s) divergentes, de um modo geral, quando PCs exibem estruturas cristalinas, o apoio da difração de raios X por monocristal permite a análise da estrutura atômica de forma precisa, possibilitando um estudo correlativo entre as propriedades físico-químicas e a arquitetura do material. A formação de monocristais, em linhas gerais, se dá a partir da supersaturação do produto em uma solução, gerando uma zona de nucleação, por onde se dá o crescimento de sólidos cristalinos (COSTA; GIULIETTI, 2012). Logo, encontram-se diversas estratégias sintéticas para obtenção de estruturas monocristalinas. Dentre as estratégias convencionais, encontram-se as sínteses por evaporação lenta, por resfriamento lento, por difusão e a síntese solvotérmica (DZHARDIMALIEVA; UFLYAND, 2017). É importante salientar que pequenas variações do processo de síntese podem acarretar alterações estruturais da rede cristalina. Em geral, observa-se que as técnicas de difusão e resfriamento lento apresentam um rendimento menor e cristais de boa qualidade (SPINGLER *et al.*, 2012; SU, 2015), quando comparadas à técnica de evaporação lenta. A técnica solvotérmica, por sua vez, fornece cristais com alta qualidade, porém possui um baixo rendimento percentual (DZHARDIMALIEVA; UFLYAND, 2017).

2.2.1 Síntese por evaporação lenta

Nesse método, uma solução saturada do material de estudo é deixada em repouso, de modo que ocorre a evaporação gradual do solvente utilizado, levando, dessa maneira, à cristalização, assim como pode ser visto na figura 10. A grande vantagem desse método é a sua simplicidade, possibilitando a realização de diversas tentativas de síntese e variação entre os esforços de obtenção de monocristais concomitantemente. Entretanto, a principal desvantagem do uso desse método é o longo período de espera para a formação dos cristais, em comparação com outros métodos.

Figura 10 - Representação esquemática do método de cristalização por evaporação lenta (a) no início e (b) no final do experimento.

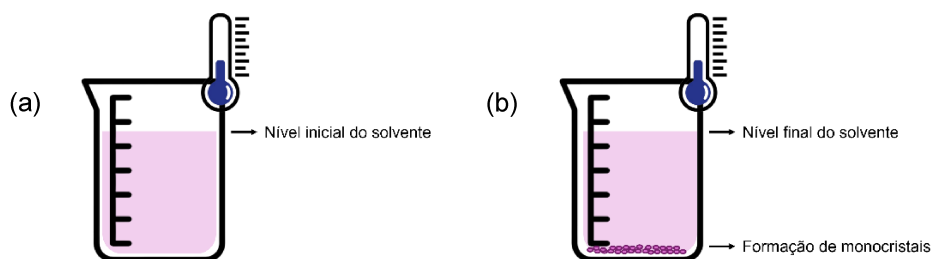


Fonte: Elaborada pela autora (2025).

2.2.2 Síntese por resfriamento lento

O princípio do método por resfriamento lento é o mesmo do método de evaporação lenta, onde os cristais crescem a partir de uma solução saturada. Nesse caso, com a diminuição da temperatura, a solubilidade do composto diminui, favorecendo a formação dos monocristais, como pode ser visto na figura 11. Para esse método, os precursores do produto a ser obtido devem ser solubilizados em um solvente adequado e o sistema final submetido a uma variação de temperatura. A principal desvantagem dessa metodologia de obtenção de cristais também é a mesma da metodologia por evaporação lenta, que consiste no alto tempo de espera para a obtenção do material monocristalino, além do fato de se ter menor rendimento global.

Figura 11 - Representação esquemática do método de cristalização por resfriamento lento (a) no início e (b) no final do experimento.

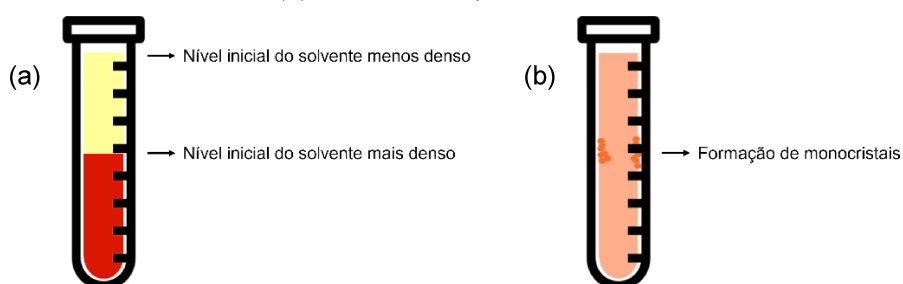


Fonte: Elaborada pela autora (2025).

2.2.3 Síntese por difusão

O método de síntese via difusão emprega o uso de longos tubos de ensaio e duas ou mais soluções, com valores de densidade e de concentração distintos. Para esse procedimento, adiciona-se a segunda solução sob a primeira, já posta no tubo, de forma lenta e cuidadosa para a formação de uma interface entre os líquidos, por onde ocorrerá a difusão lenta dos precursores e a cristalização do produto desejado, assim como representa a figura 12. A síntese por difusão é uma boa alternativa para sistemas que possuem reagentes que não são solúveis no mesmo solvente.

Figura 12 - Representação esquemática do método de cristalização por difusão (a) no início e (b) no final do experimento.



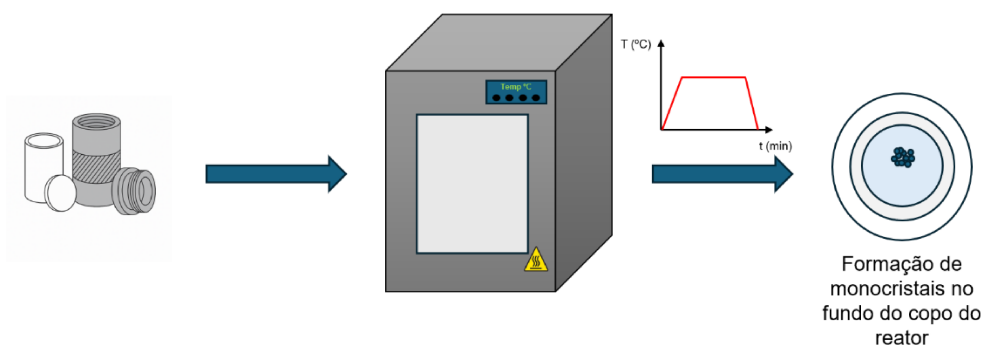
Fonte: Elaborada pela autora (2025).

2.2.4 Síntese solvotérmica

O método de cristalização solvotérmico requer o uso de um sistema fechado, utilizando reatores de digestão ácida com recipientes de *Teflon*®, para a variação de

pressão, e estufas com controle de temperatura, como visto na figura 13. Assim, pode-se ajustar alguns parâmetros como tempo de reação, temperatura e solventes, influenciando diretamente na qualidade dos cristais obtidos. Uma outra vantagem frente a essa opção de metodologia é a não obrigatoriedade de solubilização dos precursores para o início da síntese.

Figura 13 - Representação esquemática do método de cristalização por síntese solvotérmica.



Fonte: Elaborada pela autora (2025).

2.3 Isoniazida como ligante divergente

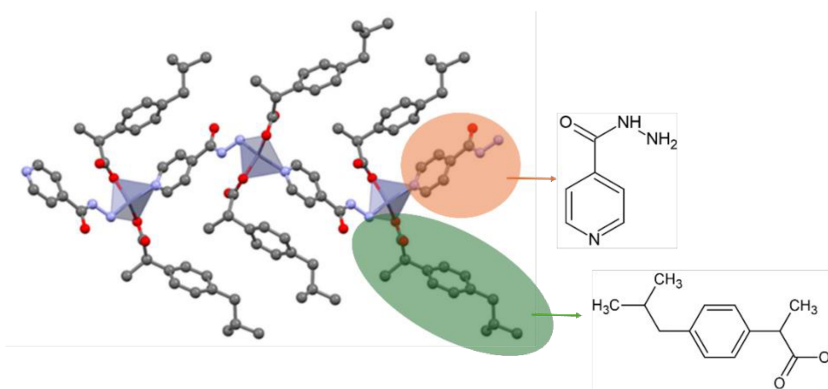
A isoniazida é um antibiótico utilizado, principalmente, na profilaxia e no tratamento da tuberculose (VILCHÈZE; JACOBS, 2019). Entretanto, nos últimos anos, é visível o crescimento da exploração desse insumo farmacêutico como um ligante divergente, proporcionando publicações científicas de novas estruturas cristalinas poliméricas. A maioria dos trabalhos que envolvem a INH em polímeros de coordenação emprega o uso de outro ligante carboxilato e o uso de metais de transição (BRITE VIEIRA *et al.*, 2024; DE ALMEIDA *et al.*, 2013; LENG *et al.*, 2022; NASKAR *et al.*, 2017, 2020, 2021). Logo, as possibilidades de aplicações desses compostos são diversas e relacionadas diretamente ao formato da rede e às propriedades físico-químicas confirmadas.

Na literatura está descrita a formação de polímeros de coordenação com o emprego da isoniazida como único ligante, sendo um polímero de coordenação de manganês unidimensional (RAZMARA; SHAHRAKI; JANCZAK, 2023) e um polímero de zinco bidimensional (FREITAS *et al.*, 2011). Em ambos os estudos, o polímero resultante teve atividades biológicas aprimoradas, em que o primeiro exibiu alto potencial antioxidante, sendo capaz de interagir com a enzima catalase hepática bovina e melhorando a sua atividade catalítica. Já o polímero de zinco e INH avaliou

a atividade biológica do composto frente à *Artemia salina*, mostrando que o produto coordenado é 8,5 vezes mais ativo do que o ligante livre.

Em outra abordagem com aplicação biológica, a isoniazida foi utilizada na obtenção de novas formas sólidas de fármacos multicomponentes, sendo coordenado ao zinco, com o uso simultâneo do ibuprofeno (IBU) como o outro ligante presente. Como resultado, o composto de coordenação formado exibiu maior solubilidade e estabilidade térmica, quando comparado ao ibuprofeno livre (LENG *et al.*, 2022). A estrutura cristalina desse composto pode ser visualizada na figura 14, onde é notável a coordenação da isoniazida tanto pelo anel piridínico, quanto pelo grupo hidrazida. Também é visto que o ibuprofeno não atua como um ligante divergente, visto que possui apenas um centro de coordenação, limitando a propagação da dimensionalidade do polímero.

Figura 14 - Rede cristalina e identificação dos ligantes do polímero $\text{Zn}(\text{IBU})_2(\text{INH})$.



Fonte: Adaptado de Leng (2022).

Também há a possibilidade de aplicação de polímeros de coordenação, contendo isoniazida, como materiais condutores (NASKAR *et al.*, 2017, 2020, 2021) e como catalisadores promissores (BRITE VIEIRA *et al.*, 2024). Um aspecto estrutural interessante é a formação de redes de PCs de INH bidimensionais interpenetradas, quando associados a ligantes di-carboxilatos, em que se observa o crescimento de uma rede polimérica 2D no interior de outra (DE ALMEIDA *et al.*, 2013; NASKAR *et al.*, 2017). Nesses casos, a isoniazida se coordena aos cátions de zinco e cobalto, a partir de seus dois grupos funcionais.

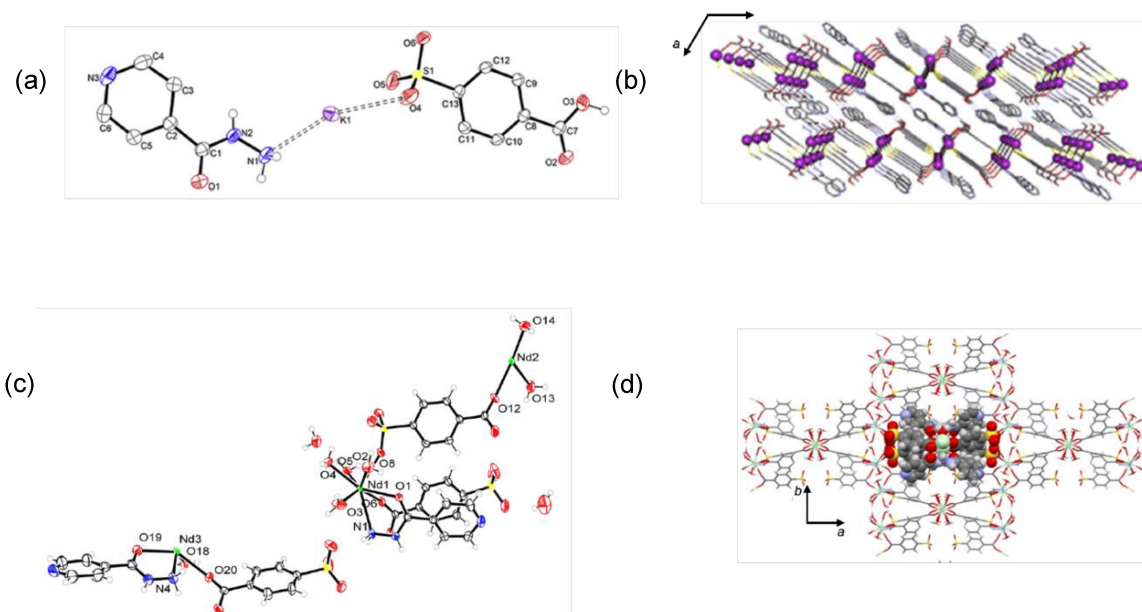
2.4 4-sulfobenzato como ligante divergente

A pesquisa de polímeros de coordenação utilizando o ácido 4-sulfobenzóico como ligante não é tão extensa quanto a outros ligantes comumente utilizados, sendo prevalecente a apresentação de complexos (CHENG *et al.*, 2021; ZHANG; ZHU, 2009a; ZHENG; ZHU, 2011), em que a unidade de coordenação não se repete no espaço, além da possibilidade de atuação do 4-sulfobenzato apenas como um contra-íon, não fazendo parte da esfera de coordenação (MA; LIU; WANG, 2007; WANG *et al.*, 2012; ZHANG; ZHU, 2005, 2006). Isso pode ser atribuído à dificuldade de coordenação do grupo sulfonato aos sítios metálicos. Esse fato é decorrente da competição dos átomos de oxigênio do grupo funcional contra os átomos de oxigênio de moléculas de água pela coordenação com o centro metálico. Entre os dois grupos, as moléculas de água possuem um caráter de dureza maior, formando espécies coordenadas mais estáveis com ácidos duros (FRANCO *et al.*, 2014; PEARSON, 1968b).

Apesar disso, existem estruturas de polímeros de coordenação utilizando o 4-sulfobenzato reportadas (FRANCO *et al.*, 2014; TSENG *et al.*, 2021; YIN; ZHU, 2019; ZHANG; ZHU, 2009). Há o destaque para a formação de estruturas com propriedades luminescentes quando associado a metais de terras raras (SONG; YAN; WENG, 2007) e propriedades condutivas (TAYADE *et al.*, 2019).

Existem duas estruturas cristalinas reportadas com a presença do ácido 4-sulfobenzóico e a isoniazida presentes simultaneamente, um cocrystal (CUNHA *et al.*, 2017) e um polímero de coordenação (CALISTO; DE ABREU; DINIZ, 2024). A rede do cocrystal se torna tridimensional devido a presença de ligações de hidrogênio e do íon K^+ . Já o polímero de coordenação de neodímio é um sal que exibe uma rede tridimensional como cátion – composta por dois átomos de neodímio cristalograficamente independentes – interpenetrada a uma rede unidimensional aniônica, estabilizadas por ligações de hidrogênio e por interações de van der Waals envolvendo as cadeias laterais orgânicas. Na estrutura polimérica, o ácido 4-sulfobenzóico atua como um pré-ligante. Ambas as estruturas podem ser visualizadas na figura 15, onde em (c) foram omitidos os nomes dos átomos de carbono para melhor visualização.

Figura 15 - (a) Estrutura cristalina e (b) representação tridimensional do cocrystal de INH e PBS, além da (c) unidade assimétrica e da (d) rede cristalina do polímero 3D interpenetrada com a rede 1D, formadas por INH, PBS e Nd.



Fonte: Adaptado de Cunha *et al* (2017) e de Calisto, de Abreu, Diniz (2024).

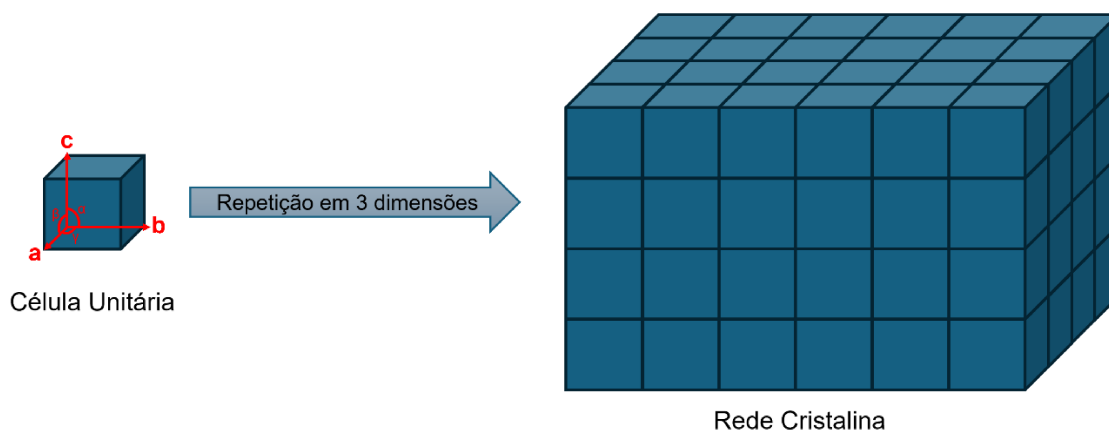
O número reduzido de estruturas englobando esses dois ligantes de forma concomitante descritas na literatura, sugere futuras possibilidades para contribuições inéditas no campo da engenharia de cristais e sínteses de polímeros de coordenação.

2.5 A difração de raios X por monocristais

A caracterização estrutural de compostos cristalinos pode ser feita de maneira precisa a partir do método de difração de raios X, por meio da determinação das posições atômicas do composto. Descritivamente, cristais são sólidos que possuem ordenamento a longo alcance. Logo, o arranjo atômico de estruturas cristalinas é o mesmo em toda extensão sólida, fazendo com que a simetria do composto seja essencial no tratamento matemático utilizado na Cristalografia (TILLEY, 2006). Além disso, conceituam-se estruturas cristalinas em dois subgrupos: monocristais e policristais. Monocristais apresentam apenas uma orientação em toda sua extensão, enquanto policristais são compostos por múltiplos cristais menores, em que no experimento de difração, apresentam-se a média das orientações presentes.

Dessa maneira, interpreta-se redes cristalinas como a repetição, por meio de simetria translacional, da célula unitária, a menor unidade de repetição de um cristal. A figura 16 abrange um esquema que relaciona o conceito de célula unitária e rede cristalina.

Figura 16 - Relação entre célula unitária e rede cristalina.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Assim, uma célula unitária é definida de acordo com três eixos de referência – a , b e c – e os ângulos formados entre esses eixos. Logo, é possível dividir as redes cristalinas em sistemas, determinados a partir das relações axiais e da simetria presentes na célula unitária, assim como demonstra a tabela 1. O ângulo α corresponde ao ângulo formado entre os eixos b e c , o ângulo β entre a e c e o ângulo γ entre a e b . Aqui, os sistemas cristalinos estão organizados em ordem decrescente de simetria.

Representando átomos ou grupos de átomos de um cristal como pontos de rede em uma célula unitária, gera-se um conjunto infinito de pontos, definido como rede de Bravais, dispostos de maneira periódica, em razão da organização a longo alcance presente em estruturas cristalinas. Assim, ao descrever todas as possíveis formas de se distribuir pontos de maneira regular na célula unitária, levando em consideração os parâmetros de rede, encontram-se as 14 redes de Bravais existentes. São elas: cúbica primitiva (cP), cúbica de face centrada (cF), cúbica de corpo centrado (cI), tetragonal primitiva (tP), tetragonal de corpo centrado (tI), ortorrômbica primitiva (oP), ortorrômbica de corpo centrado (oI), ortorrômbica de base centrada (oC), ortorrômbica de face centrada (oF), romboédrica (hR), hexagonal primitiva (hP), monoclinica primitiva (mP), monoclinica de base centrada (mC) e triclínica primitiva (tP). Cada uma dessas redes possui características

geométricas específicas quanto à posição dos pontos de rede dentro da célula unitária. As redes primitivas são as que possuem menor simetria e apresentam pontos apenas nos vértices da célula, enquanto as redes de face centrada possuem pontos nos vértices e nos centros de todas as faces. Nas redes de corpo centrado, há pontos nos vértices e no centro do volume da célula. Já as redes de base centrada contêm pontos nos vértices e nos centros das faces opostas pertencentes ao plano definido por dois dos três eixos cristalográficos. A rede romboédrica (*hR*), por sua vez, é particular ao sistema cristalino de mesmo nome, apresentando simetria e geometria próprias. A figura 17 apresenta uma representação esquemática das 14 redes de Bravais, evidenciando suas respectivas configurações espaciais.

Tabela 1 - Sistemas Cristalinos

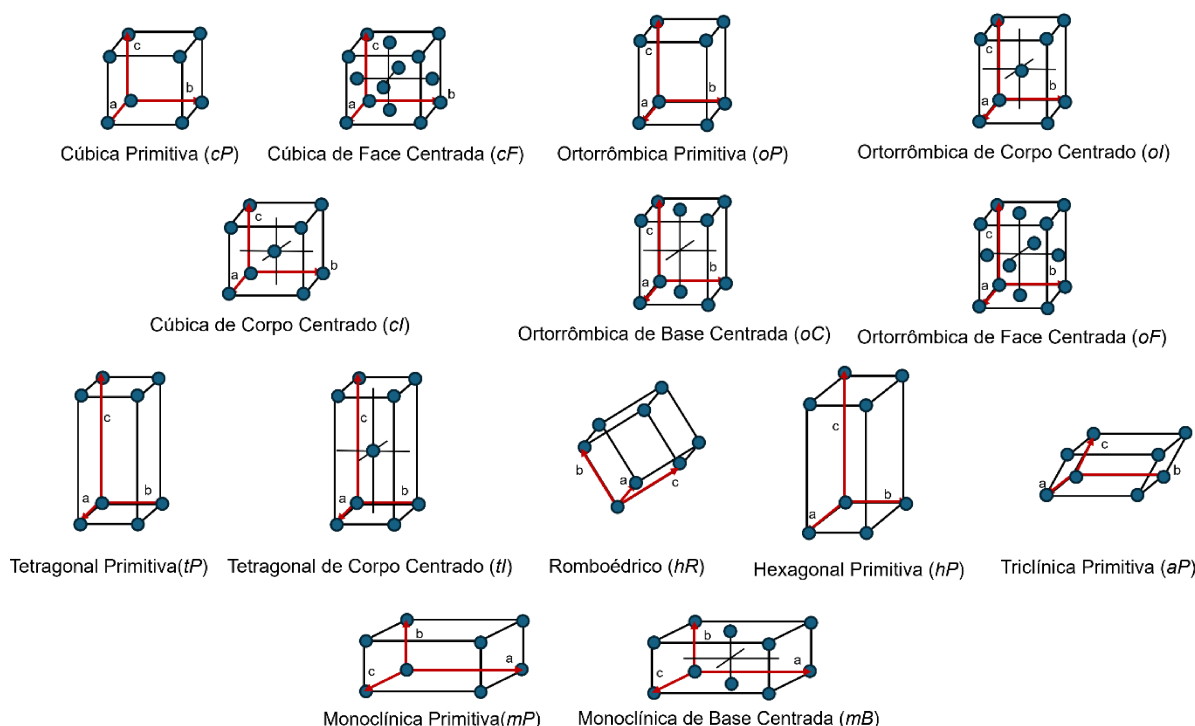
Sistema Cristalino	Relações Axiais
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal ou romboédrico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$ ou $a' = b' \neq c', \alpha' = \beta' = 90^\circ, \gamma' = 120^\circ$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, \gamma = 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$

Fonte: Adaptado de Tilley (2006).

Dessa maneira, pode-se associar as redes de Bravais com grupos pontuais, que, por sua vez, são caracterizados como o conjunto de operações de simetria aplicadas a um ponto fixo no espaço. Ao todo, existem 32 grupos pontuais e eles são identificados por símbolos que representam a união das operações de simetria aplicadas naquele ponto, como 1, 2, 3, 4, $\bar{1}$, m, 222, 422, por exemplo.

Nessa perspectiva, a combinação das 14 redes de Bravais, com os 32 grupos pontuais e a simetria translacional, geram-se os 230 grupos espaciais, os quais são responsáveis por conter todas as informações de simetria do sólido cristalino.

Figura 17 - Redes de Bravais.



Fonte: Adaptado de Tilley (2006).

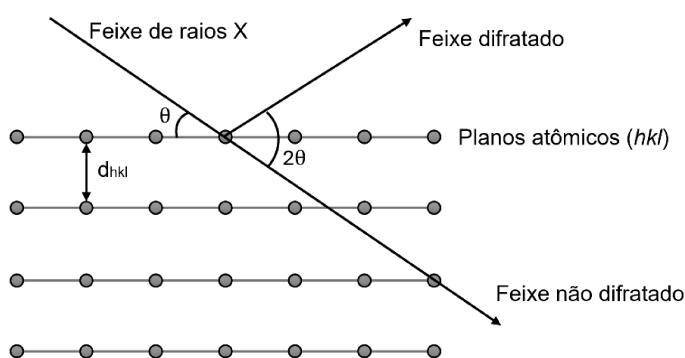
Esse alto ordenamento periódico presente em cristais permite que a interação de raios X com a densidade eletrônica do material produza um fenômeno de difração. Utiliza-se a radiação na região de raios X devido ao fato de seu comprimento de onda ser da mesma ordem de grandeza das ligações químicas e das dimensões atômicas (EISBERG; RESNICK, 1979). Portanto, a radiação é difratada pelo monocristal, gerando feixes definidos, os quais vão sofrer interferência construtiva ou destrutiva. As interferências construtivas fornecem os pontos mais intensos no padrão de difração e ocorrem quando a diferença do caminho entre planos atômicos sucessivos – definidos pelos índices de Miller (*hkl*) – corresponde a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente. Essa condição está descrita pela Lei de Bragg, apresentada na equação 1 e ilustrada na figura 18. É importante salientar que os índices de Miller são uma representação vetorial da orientação dos planos atômicos na rede cristalina, em que, nessa notação, cada número indica a interseção dos planos atômicos com os eixos cristalográficos da rede. Especificamente, o índice *h* corresponde à interseção com o eixo *a*, o índice *k* refere-se ao eixo *b*, e o índice *l*, ao eixo *c*.

(1)

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Em que, n é a ordem de difração, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} a distância interplanar e θ o ângulo de difração. Como o comprimento de onda é conhecido, durante a realização do experimento de difração, relaciona-se a posição de espalhamento (2θ) e a intensidade de cada feixe difratado e encontra-se a posição de cada átomo do arranjo cristalino.

Figura 18 - Geometria da lei de Bragg para a difração de raios X de um conjunto de planos atômicos, (hkl) , com espaçamento interplanar d_{hkl} .



Fonte: Adaptado de Tilley (2006).

2.6 O processo de refinamento de estruturas monocristalinas

O processo de refinamento de estruturas cristalinas é feito por meio de uma interpretação da densidade eletrônica, uma vez que o poder de dispersão dos raios X aumenta conforme há o aumento do número de elétrons do átomo (TILLEY, 2006). Essa capacidade de dispersar um feixe de raios X é conhecida como fator de espalhamento atômico, f_a , e é medida através da equação 2.

$$f_a = \int_{r=0}^{r=\infty} 4\pi r^2 \rho_a(r) \frac{\sin(2\pi r \mathbf{h})}{(2\pi r \mathbf{h})} dr \quad (2)$$

Em que r é a distância entre dois elétrons pontuais, ρ_a é a densidade eletrônica radial e $\mathbf{h}$ é o vetor de espalhamento, dado pela razão entre a diferença dos valores dos vetores que representam a direção do feixe incidente e do feixe espalhado, e entre o valor do comprimento de onda incidente.

Assim, para encontrar o espalhamento de todos os átomos da célula unitária, é calculado o fator de estrutura (F_{hkl}), que consiste em uma transformada de Fourier da densidade de espalhamento da célula unitária (SCHWARTZ; COHEN, 1987). Logo, F_{hkl} , é dado pela equação 3.

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \cdot \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (3)$$

Em que, hkl são os índices de Miller do plano de difração, N é o número de átomos da célula unitária, onde cada um possui um fator de espalhamento atômico, f_n , apropriado para o plano (hkl) considerado e x_n , y_n e z_n são as coordenadas cristalográficas do átomo n em questão.

Além disso, sabe-se que a intensidade do feixe espalhado no plano hkl , I_{hkl} , é dada pelo quadrado do módulo do fator de estrutura, assim como indica a equação 4.

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \quad (4)$$

Contudo, sabe-se que não é possível determinar as informações das fases de forma direta, uma vez que a intensidade obtida durante o experimento de difração é relacionada com a combinação construtiva de duas fases. Assim, torna-se necessário a utilização de modelos matemáticos para a recuperação das fases perdidas. Dentre essas abordagens, encontram-se o método de Patterson (PATTERSON, 1934) e os métodos diretos (HAUPTMAN; KARLE, 1950) para a resolução da estrutura. O método de Patterson engloba a transformada de Fourier das intensidades observadas (F_{hkl}^2), com uma outra função (Função de Patterson) que não utiliza as fases. Já os métodos diretos utilizam o fato de que a função de distribuição eletrônica é positiva para extrapolar os dados de espalhamento, em um intervalo finito.

Além disso, após a resolução da estrutura, é possível seguir com o seu refinamento, que pode ser feito com o apoio do método dos mínimos quadrados, cuja função é ajustar um modelo teórico da estrutura cristalina aos dados experimentais obtidos (MÜLLER *et al.*, 2006). Assim, as intensidades calculadas são comparadas com as intensidades observadas e o melhor modelo é aquele que minimiza o M da equação 5.

$$M = \sum w. (F_o^2 - F_c^2)^2 \quad (5)$$

Em que, F é o fator de estrutura e os índices o e c indicam *observado* e *calculado*, respectivamente. Além disso, w é o fator de ponderação individual e é derivado do padrão de incerteza dessa medida.

Além disso, a qualidade do modelo de refinamento pode ser analisada por meio de fatores residuais, ou simplesmente os chamados fatores R . Os fatores mais comuns utilizados na avaliação do refinamento são o wR , o R e o S . O wR é uma média ponderada dos quadrados dos fatores de estrutura (equação 6), enquanto o próprio R é simplesmente uma média não ponderada dos fatores de estrutura (equação 7) e, por fim, o fator S (equação 8), também chamado de *goodness of fit*, *GooF* ou *GoF*, mostra o quão o modelo calculado se aproxima do modelo observado, sendo desejável um valor próximo de 1, uma vez que indica um ajuste estatisticamente razoável (MÜLLER *et al.*, 2006).

$$wR = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^2} \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$R = \left[\frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \right] \quad (7)$$

$$S = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(N_R - N_P)} \right]^{1/2} \quad (8)$$

Em que, N_R é o número de reflexões independentes e N_P é o número de parâmetros refinados.

CAPÍTULO III – METODOLOGIA

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Geral

Os reagentes químicos e solventes de grau analítico (PA) empregados foram adquiridos comercialmente e utilizados sem etapas adicionais de purificação. As pesagens foram realizadas em balança analítica modelo ATX224 da marca Shimadzu. A agitação e o aquecimento das soluções ocorreram em agitador magnético com placa aquecedora modelo CE-1540/QI da CienlaB. Para os processos de solubilização, foi utilizado banho ultrassônico com o equipamento Thornton G42. E, por fim, para a síntese em ambiente com temperatura controlada, utilizou-se a geladeira Electrolux Cycle Defrost (RE31).

3.2 Síntese dos monocristais

Para a síntese dos monocristais obtidos, utilizou-se a evaporação lenta e o resfriamento lento como métodos de cristalização, formando quatro novos polímeros de coordenação, sendo um de Cu(II), um de Er(III) e dois de Nd(III).

3.2.1 Síntese do composto Cu-PBS-INH

Inicialmente, preparou-se duas soluções, uma contendo o cátion metálico e outra contendo os ligantes. Para a solução dos ligantes, adicionou-se 1,0 mmol (240,3 mg) do sal de potássio do ácido 4-sulfobenzóico (Sigma-Aldrich, 95%) em um béquer e o solubilizou em 15 mL de água. A essa mesma solução, adicionou-se 1,0 mmol (106,0 mg) de carbonato de sódio (Aldrich, 99,5%) para a neutralização do ácido, verificando o pH final por meio do uso de papel indicador. Após a solução atingir um valor de pH próximo de 7, incluiu-se 1,0 mmol (137,1 mg) de isoniazida (Fluka Analytical, $\geq 99\%$). Já a solução do cátion metálico, foi feita ao adicionar 1,0 mmol (241,0 mg) de nitrato de cobre tri-hidratado (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) a 5,0 mL de acetonitrila (Honeyweel, 100%) e 10,0 mL de água em um segundo béquer.

Com a primeira etapa feita, verteu-se a solução de Cu(II) à solução de ligantes, de forma lenta, observando o aparecimento de precipitado verde. Para contornar a precipitação, levou-se o sistema ao banho ultrassônico por 10 minutos. Após isso, o meio reacional foi submetido à aquecimento (em torno de 80°C) e agitação por 15 minutos. Por fim, como ainda era possível visualizar partículas na solução, efetuou-se uma filtração simples. A solução final foi vedada com papel filme e deixada em repouso. Após 6 dias foram observados cristais verdes no fundo e nas paredes do béquer da solução original, os quais foram submetidos à difração de raios X por monocristal. O rendimento observado foi de 55,03%.

3.2.2 Síntese do composto Er-PBS-INH

A solução dos ligantes foi feita da mesma maneira utilizada na síntese do composto anterior, alterando apenas a quantidade dos reagentes, em que foram empregadas 1,5 mmol (360,4 mg) do sal de potássio do ácido 4-sulfobenzóico, 1,5 mmol (159,0 mg) de carbonato de sódio e 1,5 mmol (205,7 mg) de isoniazida. Para a solução do cátion metálico, usou-se 1,0 mmol (381,7 mg) de cloreto de érbio hexahidratado (Sigma-Aldrich, 99,9%) solubilizadas em 5 mL de acetonitrila e 10 mL de água.

Ao adicionar a segunda solução à primeira, observou-se o turvamento do sistema, recorrendo, então, ao banho ultrassônico por 12 minutos, ao aquecimento (em torno de 150°C) e agitação por 15 minutos e à adição de 5,0 mL de dimetilsulfóxido (Sigma-Aldrich, $\geq 99.9\%$). Por fim, como ainda era possível visualizar partículas na solução, efetuou-se uma filtração simples. A solução final foi vedada com papel filme e deixada em repouso na geladeira, mantida com o termostato na posição “média”, que é indicada para quando a temperatura ambiente está entre 20 e 35°C. Após 76 dias foram observados cristais transparentes no fundo do béquer da solução original, os quais foram submetidos à difração de raios X por monocristal. O rendimento observado foi de 12,35%.

3.2.3 Síntese do composto Nd-PBS-INH-1

A solução contendo os ligantes foi feita da mesma maneira que as sínteses anteriores, alterando apenas a quantidade de cada reagente utilizado. Adicionou-se 1,5 mmol (360,4 mg) do sal de potássio do ácido 4-sulfobenzóico, enquanto para o carbonato de sódio e para a isoniazida foram utilizadas 0,75 mmol (79,5 mg) e 1,0 mmol (137,1 mg), respectivamente. A solução do cátion metálico, foi preparada com 1,0 mmol (438,3 mg) de nitrato de neodímio hexa-hidratado (Sigma-Aldrich, 99,9%), 5,0 mL de acetonitrila e 10,0 mL de água.

Após isso, lentamente, verteu-se a solução de Nd(III) à solução de ligantes, não sendo observada nenhuma precipitação ou turvamento. Assim, a solução final foi vedada com papel filme e deixada em repouso. Após 18 dias foram observados cristais transparentes no fundo do béquer da solução original, os quais foram submetidos à difração de raios X por monocristal. O rendimento observado foi de 56,11%.

3.2.4 Síntese do composto Nd-PBS-INH-2

A síntese desse composto envolveu o uso de uma quantidade maior de reagentes e solventes. A solução contendo os ligantes foi preparada na mesma sequência que as anteriores, mas aplicando-se 7,5 mmol (1,8020 g) do sal de potássio do ácido 4-sulfobenzóico, 3,75 mmol (397,5 mg) de carbonato de sódio e 5,0 mmol (685,5 mg) de isoniazida, além do emprego de 125,0 mL de água destilada. A solução do cátion metálico, por sua vez, foi preparada com 5,0 mmol (2,1915 g) de nitrato de neodímio hexa-hidratado (Sigma-Aldrich, 99,9%), 50,0 mL de acetonitrila e 75,0 mL de água.

Após isso, lentamente, verteu-se a solução de Nd(III) à solução de ligantes, não sendo observada nenhuma precipitação ou turvamento. Assim, a solução final foi vedada com papel filme e deixada em repouso. Após 6 dias foram observados cristais transparentes no fundo do béquer da solução original, os quais foram submetidos à difração de raios X por monocristal. O rendimento observado foi de 30,74%.

3.3 Caracterizações Químicas

As caracterizações químicas dos quatro polímeros foram feitas no Núcleo de Extensão e Prestação de Serviços (NEPS) do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.3.1 Análises espectroscópicas na região do infravermelho

As análises vibracionais foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu IRSpirit, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , por meio da técnica de reflectância total atenuada (ATR), utilizando um número médio de 128 varreduras. O equipamento utilizado pertence ao Centro de Ensino e Inovação (CEI) do Departamento de Química da UFMG.

3.3.2 Análises termogravimétricas

Os dados termogravimétricos foram obtidos em uma termobalança Shimadzu DTG-60H com razão de aquecimento de 10° min^{-1} , até atingir a temperatura de 600°C, em atmosfera inerte com fluxo de 100 mL min^{-1} . Além da curva TGA, também são obtidas as curvas DrTGA (curva termogravimétrica derivada) e DTA (análise térmica diferencial).

3.3.3 Análises elementares

As análises elementares foram realizadas para a determinação do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre nas amostras. Para isso, utilizou-se o analisador Perkin-Elmer CHNS/O 2400 Series II e uma microbalança AD-6 Perkin-Elmer Autobalance com sensibilidade de 0,1 μg para a pesagem amostral.

3.4 Caracterizações Estruturais

Para as caracterizações estruturais, foram feitas medidas de difração de raios X por monocristal e por policristais. O equipamento de policristais está localizado no Departamento de Química da UFMG e faz parte do Núcleo de Extensão e Prestação de Serviços (NEPS), enquanto o equipamento de monocristal está localizado no Departamento de Física da UFMG.

3.4.1 Difração de raios X por policristais

Para a obtenção dos difratogramas, foi utilizado um difratômetro Anton Paar XRDymanic-500, em uma geometria Bragg-Brentano, com tubo de raios X de cobre, porta amostra de vidro, na faixa de 4 a 40° (2 θ), com passo de 0,02° (2 θ).

3.4.2 Difração de raios X por monocristal

As análises de difração de raios X por monocristal foram realizadas em dois equipamentos diferentes. Os polímeros Cu-PBS-INH e Nd-PBS-INH-1 foram medidos no difratômetro de 4 círculos Rigaku Oxford GEMINI, utilizando detector CCD e tubo de molibdênio ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) à temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$). Já os polímeros Er-PBS-INH e Nd-PBS-INH-2 foram medidos no difratômetro de 4 círculos Rigaku Oxford Sinergy, utilizando detector HyPix e tubo de molibdênio à temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$).

3.5 Softwares

Os dados obtidos nos experimentos de difração de raios X por monocristal foram tratados previamente no programa *CrysAlis* (MATSUMOTO *et al.*, 2021; RIGAKU OD, 2021), trabalhando na coleta das reflexões medidas pela difração de raios X por monocristais, na determinação do grupo espacial, na integração e na redução dos dados, além de eventuais correções por absorção e da geração de arquivos

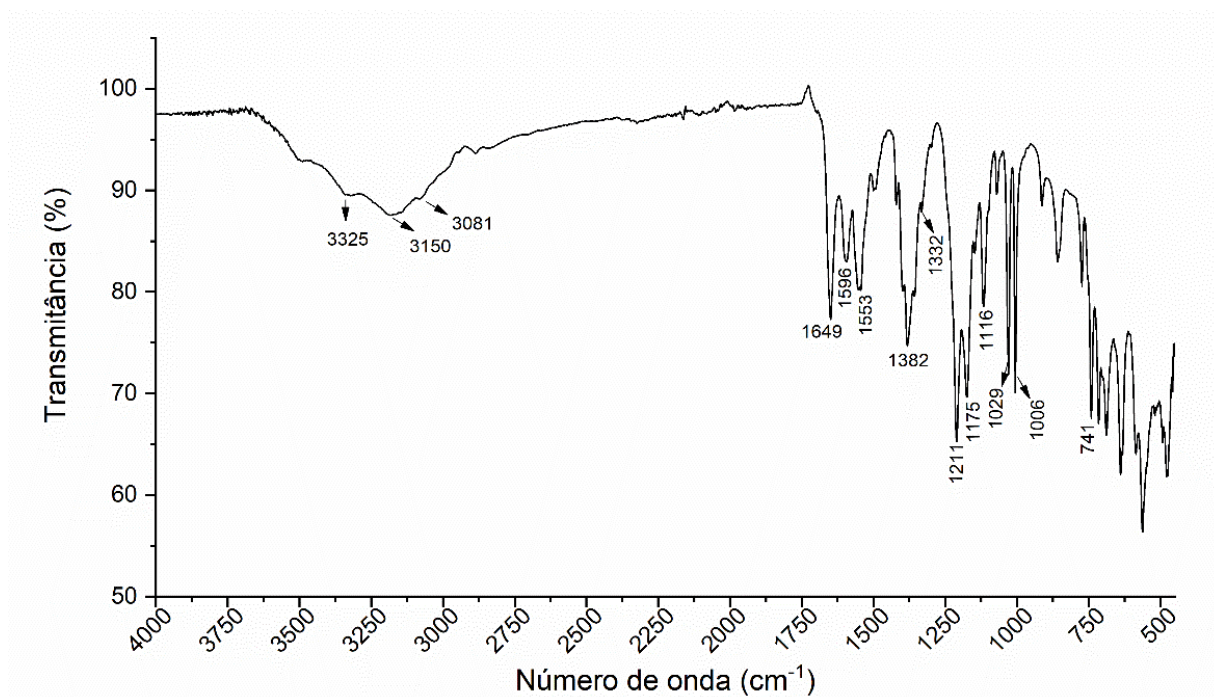
necessários para o refinamento estrutural. Para o refinamento das estruturas, empregou-se o *Olex2* (DOLOMANOV *et al.*, 2009), em conjunto com o pacote de programas cristalográficos *SHELX* (SHELDRICK, 2015). A análise topológica da estrutura cristalina foi feita usando o programa *ToposPro* (BLATOV; SHEVCHENKO; PROSERPIO, 2014). Os *softwares Mercury* (MACRAE *et al.*, 2020), *ORTEP-3 for Windows* (FARRUGIA, 2012) e *Vesta* (MOMMA; IZUMI, 2008) foram utilizados para a construção de imagens e para a visualização e análise da estrutura cristalina em três dimensões.

4 COMPOSTO CU-PBS-INH

4.1 Espectroscopia vibracional

A análise da vibração molecular por meio da espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica útil para a verificação qualitativa da presença de grupos funcionais presentes em uma amostra. Assim, o espectro de infravermelho referente ao polímero de cobre está evidenciado na figura 19.

Figura 19 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o composto Cu-PBS-INH.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

As atribuições espectroscópicas foram realizadas com base em dados da literatura, encontrados em tabelas de atribuições para compostos orgânicos (PAIVA; LAMPAN; KRIZ, 2001; PRETSCH; BÜHLMANN; BADERTSCHER, 2009). É evidente uma banda larga na região de 3500 a 3000 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação O-H e da formação de ligações de hidrogênio, sendo referentes à possível presença de água e ao grupo carboxílico do ligante PBS. Ainda nessa mesma região, encontram-se pequenas bandas que são sobrepostas à banda larga

descrita anteriormente. Essas, por sua vez, são indícios da presença do grupo hidrazida, do ligante INH, relativo ao estiramento da ligação N-H, mas não possuem muito valor identitário, visto que se sobrepõem às bandas características de ligações de hidrogênio. Além disso, a deformação angular do grupo NH_2 pode ser vista no comprimento de onda 741 cm^{-1} . A banda presente em 1649 cm^{-1} representa a ligação C=O , presente tanto no ligante PBS, quanto no ligante INH. A banda em 1596 cm^{-1} e a de fraca intensidade em 1332 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento do grupo COO^- , revelando a desprotonação do grupo carboxílico do ácido 4-sulfobenzóico. O anel piridínico pode ser identificado de maneira semelhante a identificação de anéis de benzeno, assim, as bandas em 1553 e 1382 cm^{-1} indicam o estiramento das ligações C=N e C=C do anel aromático. A faixa de número de onda entre aproximadamente 1210 e 1010 cm^{-1} são atribuídos os modos vibracionais do grupo sulfonato do ligante PBS, compreendendo tanto os estiramentos simétricos, quanto os assimétricos das ligações S=O e S-O .

A tabela 2 sintetiza as atribuições referentes ao espectro de absorção na região do infravermelho para o composto Cu-PBS-INH.

Tabela 2 - Atribuições dos comprimentos de onda do espectro de IV para o composto Cu-PBS-INH.

Atribuições	Número de onda / cm^{-1}		
	PBS livre	INH livre	Cu-PBS-INH
ν O-H	$\approx 3300-2700$	$\approx 3400-2800$	$\approx 3500-3000$
ν N-H	-	3303; 3104 3049	3325; 3150; 3081
δ NH_2	-	741	741
ν C=O	1721	1662	1649
ν COO^-	-	-	1596; 1332
ν C=C ; C=N	-	1550; 1331	1553; 1382
ν S=O ; S-O	1244; 1161; 1110; 1028; 1004	-	1211; 1175; 1116; 1029; 1006

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Os espectros dos ligantes livres estão disponíveis no apêndice A. Ao comparar as atribuições do polímero com os ligantes livres, percebe-se um deslocamento no comprimento de onda referente ao estiramento da carbonila, sugerindo que a coordenação com o metal ocorre a partir desse grupo funcional.

4.2 Análise Elementar CHNS

A análise elementar é uma técnica analítica destinada à obtenção dos teores percentuais dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, por meio da combustão da amostra. Os resultados relacionados ao composto Cu-PBS-INH estão disponíveis na tabela 3 e, a partir deles, foi proposta uma fórmula molecular mínima para esse polímero, sendo ela $C_{13}H_{19}CuN_3O_{10}S$, indicando a presença de 1 mol de cobre para cada 1 mol de 4-sulfobenzoato e 1 mol de isoniazida, além da presença de 4 moléculas de água.

Tabela 3 - Análise elementar CHNS para o composto Cu-PBS-INH.

	%C	%H	%N	%S
Experimental – Duplicata 1	35,37	4,10	8,40	0,64
Experimental – Duplicata 2	31,35	4,23	8,31	0,79
Média experimental	33,36	4,16	8,35	0,71
Calculado	33,02	4,05	8,89	6,78
Erro relativo	1,03%	2,72%	6,07%	89,5%

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

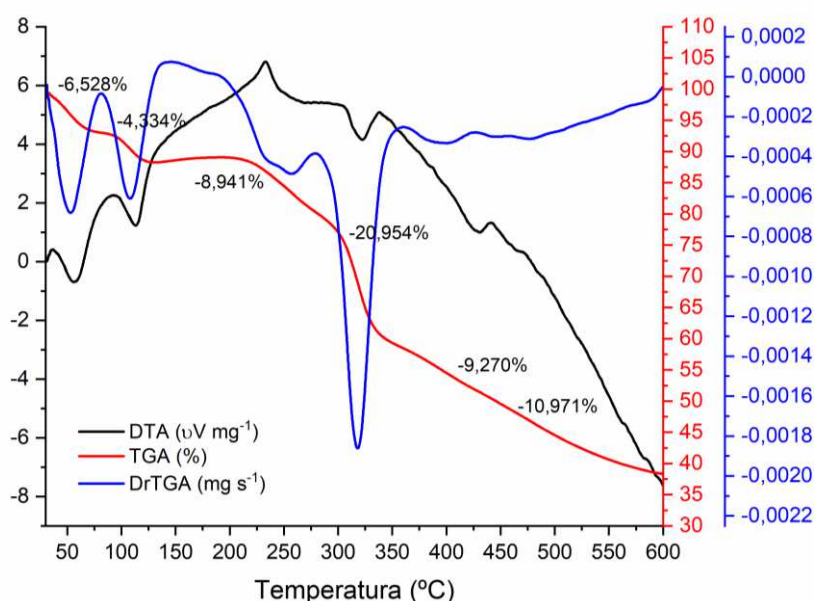
A equação que descreve a forma como foi cálculos os erros relativos entre os valores calculados e as médias experimentais se encontra no anexo A.

É observado um erro relativo para os teores de enxofre significativamente maior do que os encontrados para os átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio e pode ser explicado através da hipótese de captura incompleta de gases de dióxido de enxofre. Em uma análise CHNS, a amostra é submetida a um processo de combustão em uma atmosfera oxidante, seguindo pela passagem em uma coluna equipada com cobre metálico, responsável pela redução de quaisquer óxidos de enxofre (SO_x) para SO_2 , espécie lida no detector (“2400 Series 11 CHNS/O Analyzer User’s Guide.”, 1998). Assim, qualquer ineficiência nessa etapa de redução ou a retenção de SO_2 na coluna de um analisador elementar leva a uma quantificação inadequada.

4.3 Análise Térmica

Para a avaliação da estabilidade térmica e da decomposição de um composto, pode-se fazer o uso da análise termogravimétrica, a qual verifica a variação de massa em um determinado intervalo de temperatura. A figura 20 apresenta o perfil de decomposição térmica para o composto Cu-INH-PBS.

Figura 20 - Análise termogravimétrica para o composto Cu-PBS-INH.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

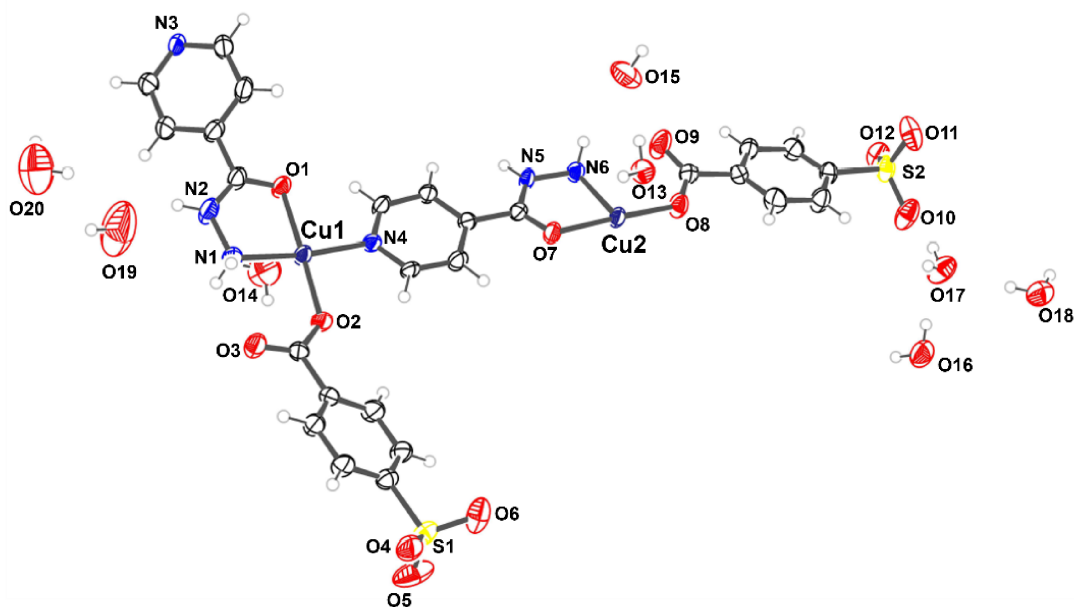
Para a atribuição das perdas de massa, considerou-se a fórmula molecular proposta a partir da interpretação da análise elementar, que possui $472,91 \text{ g mol}^{-1}$ como massa molar. Assim, os dois primeiros eventos, com perda total de $10,862\%$ ($51,37 \text{ g mol}^{-1}$) podem indicar a perda de três moléculas de água ($54,06 \text{ g mol}^{-1}$). A ocorrência de dois eventos distintos para a perda de água indica fortemente a ocorrência de moléculas de água de cristalização (que saem em uma temperatura menor, na faixa de 50 a 80°C) e de moléculas de água coordenadas ao centro metálico (perdidas no evento entre 100 e 130°C). No intervalo de aproximadamente 180 a 260°C , há uma perda de $8,941\%$ ($40,15 \text{ g mol}^{-1}$), que pode ser um indício do início da liberação parcial de um dos ligantes. A degradação completa dos ligantes orgânicos PBS e INH presentes no composto ocorre no intervalo de 300 a 325°C . Ao término da análise, em 600°C , o resíduo da amostra é de $39,002\%$ ($184,44 \text{ g mol}^{-1}$) da massa inicial, indicando uma

mistura de óxido de cobre (CuO , $79,54 \text{ g mol}^{-1}$), carbonato de cobre (CuCO_3 , $123,55 \text{ g mol}^{-1}$) e/ou resíduos carbonáceos.

4.4 Elucidação estrutural

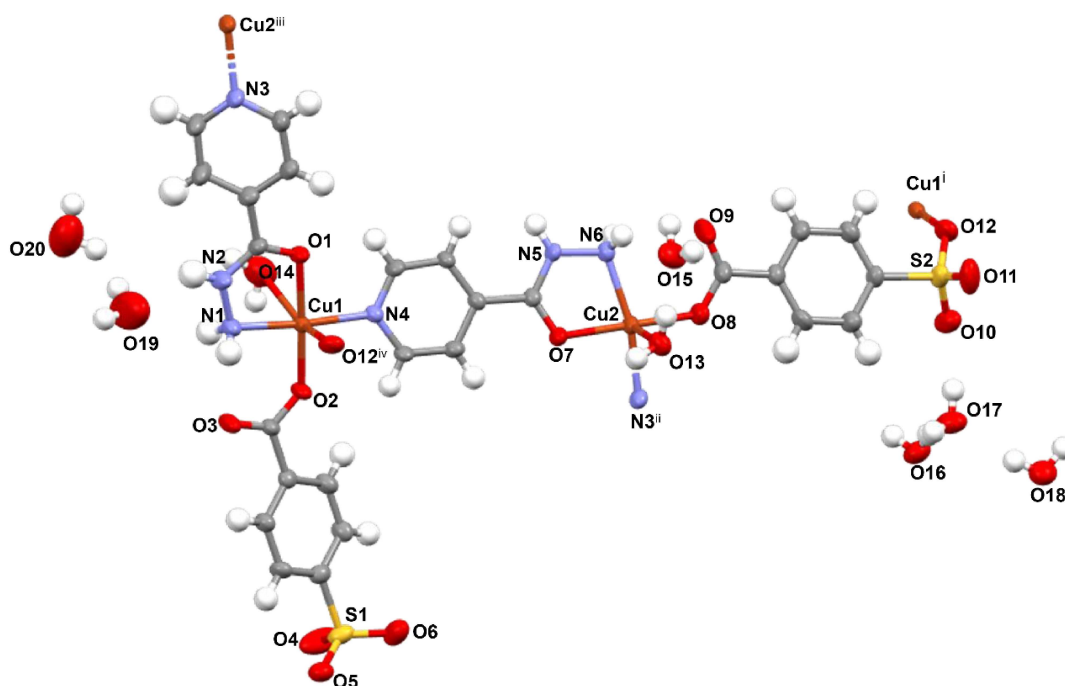
As constatações feitas a partir das caracterizações químicas são confirmadas por meio das análises completas da difração de raios X por monocristal. O composto Cu-PBS-INH cristalizou no grupo espacial $\text{Pna}2_1$, pertencente ao sistema ortorrômbico e é caracterizado como uma rede polimérica bidimensional. A unidade assimétrica do polímero está representada na figura 21 e revela a existência de dois átomos de cobre cristalograficamente independentes. Os nomes dos átomos de carbono e de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização. A figura 22 indica a unidade assimétrica desse composto, evidenciando a coordenação do átomo Cu1 com o grupo sulfonato.

Figura 21 - Unidade assimétrica do composto Cu-PBS-INH.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura 22 - Extensão da unidade assimétrica do composto Cu-PBS-INH de acordo com a esfera de coordenação.

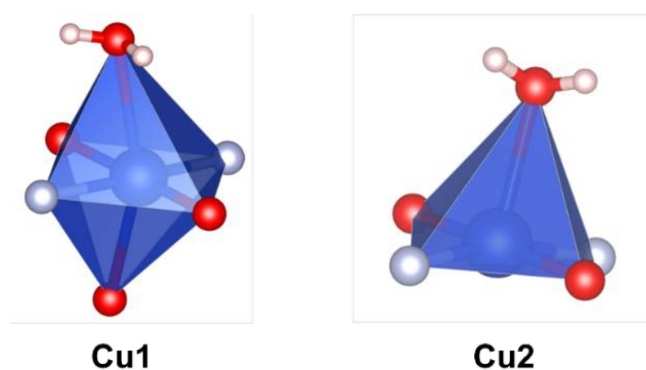


Códigos de simetria: (i) $-\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, z$; (ii) $x, 1 + y, z$; (iii) $x, -1 + y, z$; (iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, z$.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A partir da associação da unidade assimétrica com as esferas de coordenação completas, indicadas na figura 23, é possível verificar que o átomo Cu1 é coordenado, em uma geometria octaédrica distorcida, a duas moléculas de isoniazida, por ambos os grupos funcionais, uma molécula de água e a duas moléculas do 4-sulfobenzoato, via grupo carboxilato e sulfonato, de maneira monodentada. Já o átomo Cu2, não apresenta a coordenação com o sulfonato do ligante PBS, o que faz com que a geometria observada seja do tipo pirâmide de base quadrada distorcida.

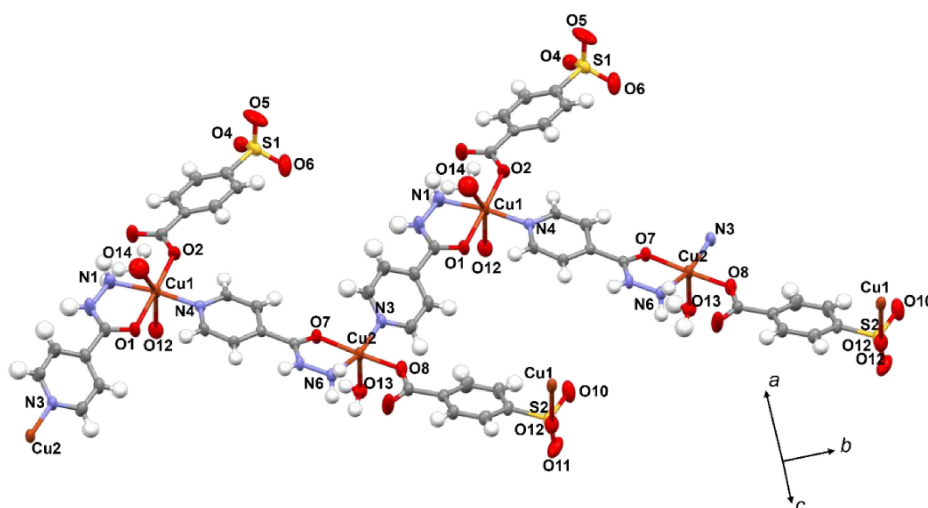
Figura 23 - Geometria de coordenação dos átomos Cu1 e Cu2.



Fonte: Elaborado pela autora, (2025).

Ao expandir a rede polimérica como na figura 24, percebe-se o papel espaçador da isoniazida, uma vez que ela atua como um ligante em ponte, conectando os dois átomos distintos de cobre por meio da coordenação do grupo hidrazida e da coordenação do anel piridínico ao metal.

Figura 24 - Expansão das esferas coordenantes dos átomos Cu1 e Cu2.

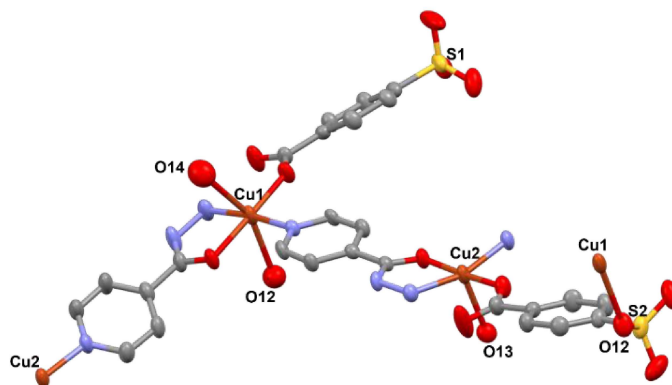


As moléculas de água de cristalização foram omitidas para melhor visualização.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Além disso, ao observar a ligação que ocorre entre o átomo Cu1, com o átomo de oxigênio O12 do grupo sulfonato, indicada na figura 25, é lícito que a promoção do aumento da dimensionalidade da estrutura polimérica, formando folhas bidimensionais, é feita por meio dessa coordenação.

Figura 25 - Conexão entre o átomo Cu1 e o grupo sulfonato.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Os comprimentos de ligações compreendidos pela esfera de coordenação estão evidenciados na tabela 4. A partir desses dados é possível presumir que a interação mais forte se dá entre os átomos de cobre e os grupos carboxilato, cujos comprimentos de ligação são menores. Esse fato é condizente com o Princípio de Pearson, que categoriza o grupo COO^- como uma base dura, formando ligações estáveis com ácidos duros. O cátion Cu^{2+} é classificado como um ácido limítrofe, tendo seu comportamento variando conforme o ambiente químico e, conseqüentemente, conforme os ligantes utilizados.

A partir de uma visão da rede polimérica estendida em duas dimensões, assim como mostrada na figura 26, é possível verificar o formato da rede formada pelos ligantes e pelo centro metálico. Além disso, ao verificar a extensão da rede Cu-PBS-INH ao longo do eixo *b*, se torna lícita a importância do grupo sulfonato na bidimensionalidade da rede e na indução de ligações de hidrogênio com moléculas de água, proporcionando longas redes de ligação de hidrogênio na estrutura, assim como foi observado por Maity e colaboradores (2017). Na figura 27, é possível verificar a ocorrência das ligações de hidrogênio, ilustradas por linhas tracejadas. Também é notável que os átomos de oxigênio dos grupos sulfonato interagem com os grupos nitrogenados do ligante isoniazida. Os dados referentes aos comprimentos e ângulos de ligações de hidrogênio estão disponibilizados no apêndice B.

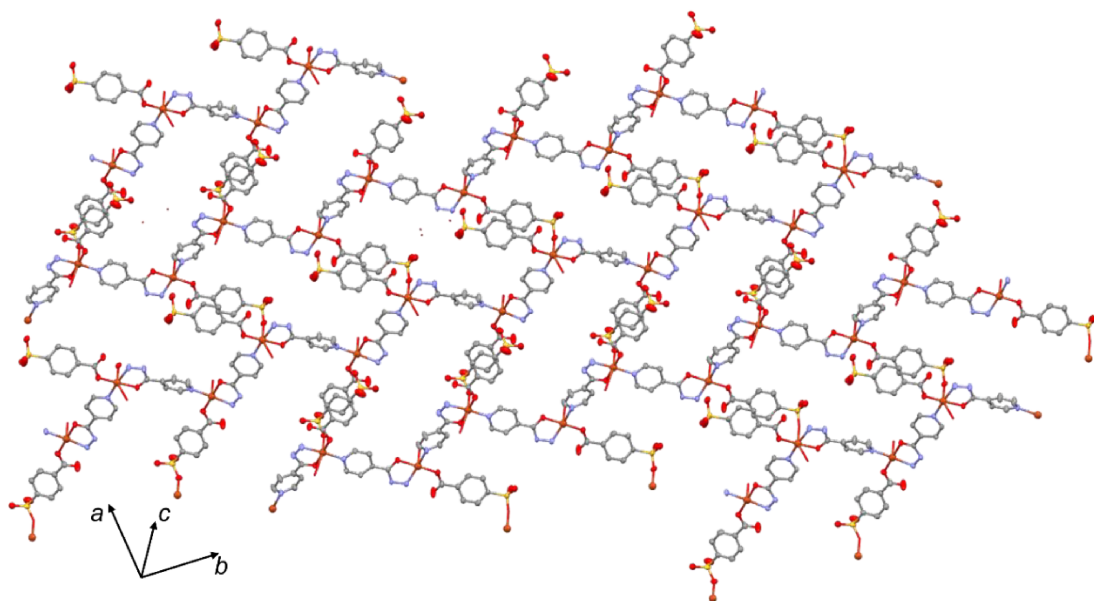
Tabela 4 - Comprimentos de ligação entre M-O e M-N para o composto Cu-PBS-INH.

Ligação	Comprimento de ligação / Å
Cu1-O1	2,011 (4)
Cu1-O2	1,936 (4)
Cu1-O12 ^{iv}	2,484 (4)
Cu1-O14	2,516 (4)
Cu1-N1	1,994 (5)
Cu1-N4	2,012 (4)
Cu2-O7	1,979 (4)
Cu2-O8	1,920 (4)
Cu2-O13	2,350 (5)
Cu2-N6	2,023 (5)
Cu2-N3 ⁱⁱ	2,016 (5)

Códigos de simetria: (i) $-\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, z$; (ii) $x, 1 + y, z$; (iii) $x, -1 + y, z$; (iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, z$.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

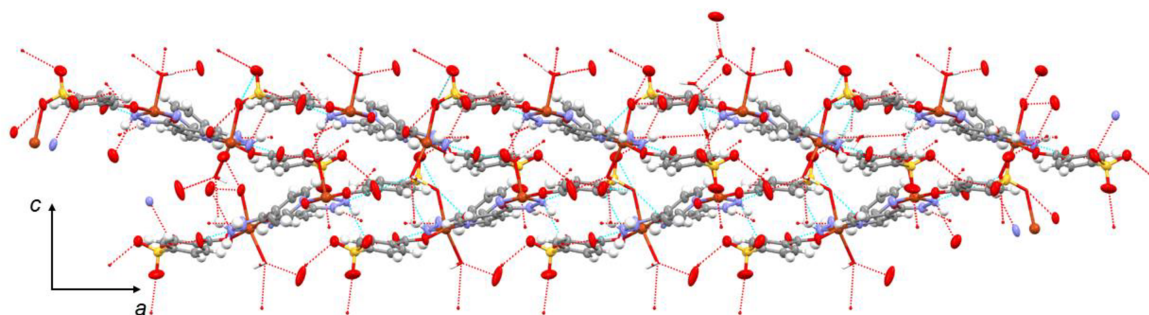
Figura 26 - Extensão da rede polimérica Cu-PBS-INH.



As moléculas de água e os átomos de cobre foram representados nos modos *stick* e *ball and stick*, respectivamente, e os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura 27 - Redes de hidrogênio no composto Cu-PBS-INH.



As moléculas de água e os átomos de cobre foram representados nos modos *stick* e *ball and stick*, respectivamente, para melhor visualização.

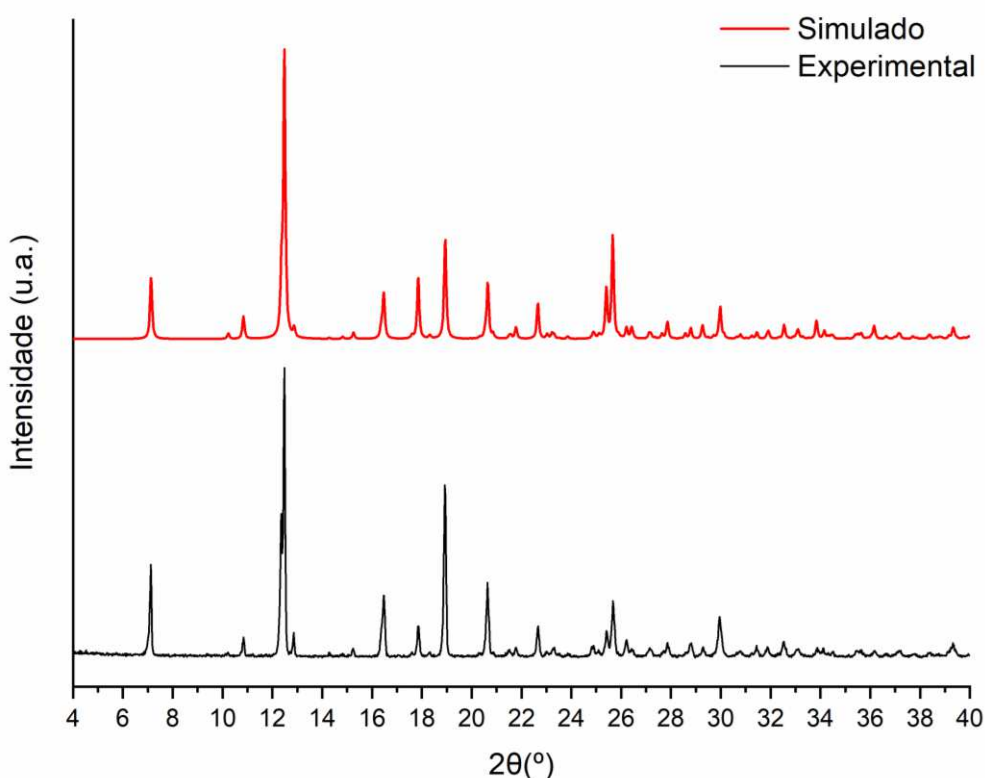
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Os parâmetros cristalográficos estão evidenciados na tabela 5 e indicam um bom tratamento de dados, apontando uma boa correlação entre o modelo calculado e o modelo observado. Por meio da fórmula molecular, é possível notar que existem 3,5 moléculas de água para cada conjunto formado por um átomo de cobre, uma molécula de isoniazida e uma molécula de 4-sulfobenzoato, considerando 6,5 átomos de oxigênio ao todo. Quando dobramos a fórmula molecular, a proporção equivale a seis moléculas de água de cristalização, dois átomos de cobre, duas moléculas de

isoniazida e duas moléculas de 4-sulfobenzoato. Dessa forma, pode-se representar, de maneira simplificada, o polímero Cu-PBS-INH, por meio da notação $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PBS})_2(\text{INH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Para a obtenção de informações sobre a pureza e a uniformidade da amostra obtida, assim como da avaliação das reproduções de síntese, realizou-se uma medida de difração de raios X por policristais, cujo difratograma está ilustrado na figura 28. Os dados simulados são obtidos a partir do programa *Mercury*, com o arquivo de informações cristalográficas (CIF, do inglês *Crystallographic Information File*) adquirido com o fim do refinamento da estrutura cristalina. Assim, a confirmação da identidade estrutural da amostra se dá por meio da comparação entre o difratograma experimental e o simulado, evidenciando a correspondência entre as posições 2θ dos picos. A ausência de sinais adicionais ou desvios significativos indica que o material analisado está cristalograficamente puro, sem a presença de fases secundárias ou impurezas.

Figura 28 - Difratograma do composto Cu-PBS-INH.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Tabela 5 - Parâmetros cristalográficos do composto Cu-PBS-INH.

Parâmetro	Dados
Dados sobre o cristal	
Fórmula Molecular Mínima	C ₁₃ H ₁₉ CuN ₃ O ₁₀ S
Massa Molar (g mol ⁻¹)	472,91
Sistema Cristalino; Grupo Espacial	Ortorrômbico, Pna2 ₁
Temperatura (K)	293 (2)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	24,7760 (8); 14,3055 (5); 10,8376 (5)
α , β , γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3841,2 (3)
<i>Z</i>	8
Tipo de Radiação	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	1,303
Tamanho do Cristal (mm)	0,32 x 0,18 x 0,09
Dados de coleta	
Correção de Absorção	Modo <i>Gaussian</i> (CrysAlis ^{PRO} ; Rigaku OD, 2022)
Nº de reflexões medidas, independentes e observadas [<i>I</i> > 2(<i>I</i>) σ]	46214, 9597, 7312
<i>R</i> _{int}	0,0489
Dados de refinamento	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,0488; 0,1215; 1,045
Número de reflexões	9597
Número de parâmetros	515

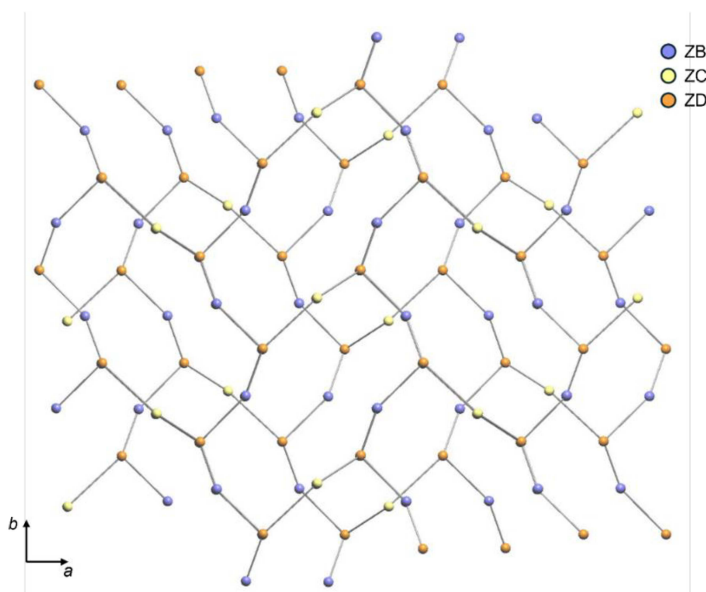
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.5 Análise Topológica

Com a estrutura cristalina elucidada, é viável a apresentação da análise topológica do polímero em questão por meio do programa *ToposPro*. Para essa simplificação, os

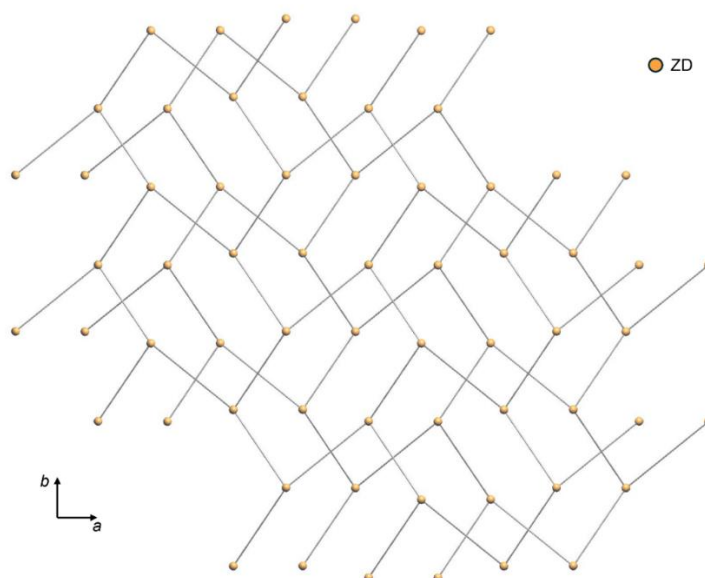
ligantes e os centros metálicos foram considerados como diferentes pontos. Utilizando a simplificação padrão, o composto foi representado utilizando quatro vértices: ZA = H₂O, ZB = C₆H₇N₃O (INH), ZC = C₇H₄O₅S (PBS) e ZD = Cu. Contudo, ao verificar a rede composta por apenas os vértices que realizam 2 ou mais conexões, constata-se que o vértice ZA não contribui para a propagação da rede polimérica e os vértices ZB, ZC e ZD representam a rede bidimensional. Essa rede formada está indicada na figura 29 e é classificada como uma rede de nova topologia, sendo binodal, 2,3-conectada, com estequiometria de três vértices bi-conectados e dois vértices tri-conectados. O símbolo de ponto da rede é $\{6^3\}_2\{6\}_3$. Quando se considera a rede formada pelos vértices com três ou mais conexões, encontra-se a topologia **hcb**, que apresenta apenas o vértice ZD, sendo tri-conectada, unimodal e possuindo o símbolo de ponto $\{6^3\}$. A rede formada apenas pelo vértice ZD pode ser visualizada na figura 30 e é evidente a semelhança com a rede simplificada anteriormente.

Figura 29 - Simplificação da rede polimérica Cu-PBS-INH.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

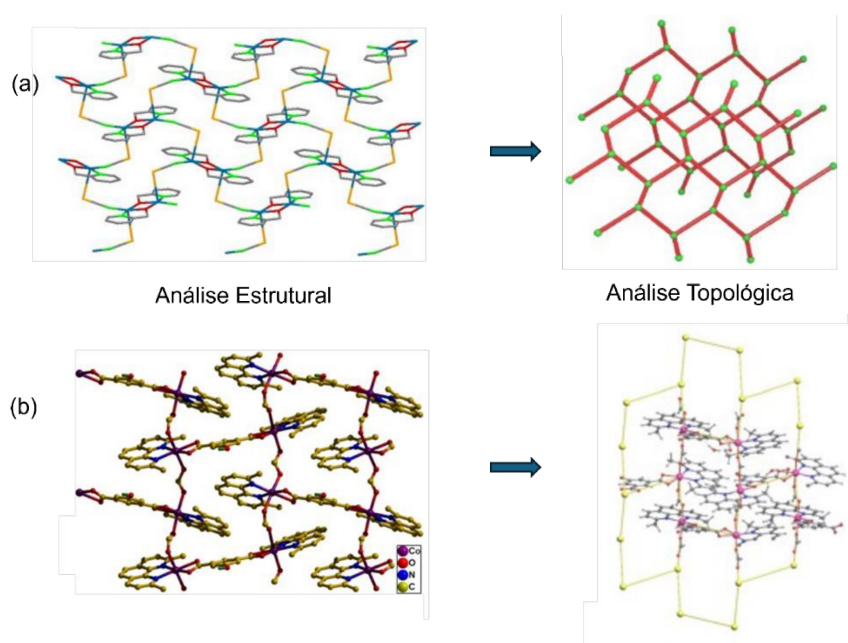
Figura 30 - Simplificação da rede polimérica Cu-PBS-INH, considerando apenas os vértices que fazem 3 ou mais conexões.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Em uma consulta à trabalhos publicados na literatura, fica claro que existem diversos exemplos de polímeros de coordenação reportados com a topologia **hcb** (AFKHAMI *et al.*, 2017; BORA *et al.*, 2017; DEMADIS *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2013; KHAN *et al.*, 2019; LV *et al.*, 2016; ŁYSZCZEK *et al.*, 2018; MAHMOUDI *et al.*, 2017; MUSLIM *et al.*, 2021; SONG *et al.*, 2014). Entre eles, encontra-se um polímero de cobre com o 2-piridinometanol e o íon tiocianato como ligantes. Esse polímero apresenta uma geometria piramidal quadrada ao redor do átomo central e grupo espacial $P2_1/c$, além de demonstrar excelentes propriedades adsorptivas para os corantes azul de metileno, alaranjado de metila e rodamina-B (KHAN *et al.*, 2019). Um outro exemplo, é um polímero de cobalto, que utiliza o ácido 5-hidroxi-isoftálico e a neocuproína como ligantes, possuindo geometria octaédrica distorcida, além de cristalizar no mesmo grupo espacial $P2_1/c$. Esse composto também foi avaliado pelo seu desempenho como adsorvente de corantes, apresentando alta eficiência no processo com o azul de metileno e com o alaranjado de metila (MUSLIM *et al.*, 2021). A figura 31 apresenta a análise estrutural e a análise topológica dos exemplos apresentados.

Figura 31 - Exemplos de estruturas com rede **hbc**, em que (a) polímero de cobre e (b) polímero de cobalto.



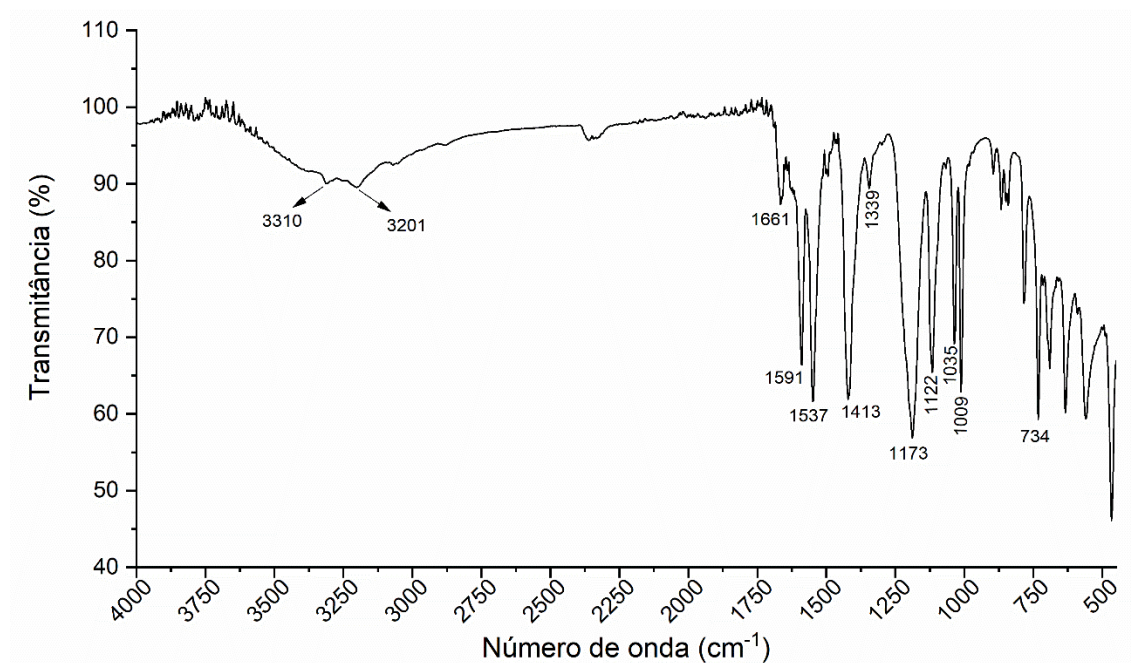
Fonte: Adaptado de (a) Khan *et al.* (2019) e Muslin *et al.* (2021).

5 COMPOSTO ER-K-PBS-INH

5.1 Espectroscopia vibracional

Para a análise vibracional do polímero de érbio, observa-se o espectro de absorção na região do infravermelho na figura 32.

Figura 32 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o composto Er-K-PBS-INH.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

As atribuições espectroscópicas foram realizadas da mesma maneira que as feitas para o polímero de cobre. Assim, nota-se uma banda larga na região de 3500 a 3000 cm^{-1} , indicando o estiramento da ligação O-H e a formação de ligações de hidrogênio, sendo referentes à possível presença de água e ao grupo carboxílico do ligante PBS. Nessa mesma região, encontram-se pequenas bandas que são sobrepostas à banda larga descrita anteriormente. Essas, por sua vez, são indícios da presença do grupo hidrazida, do ligante INH, por meio do estiramento da ligação N-H. Além disso, a deformação angular do grupo NH_2 pode ser vista no comprimento de onda 734 cm^{-1} . A banda presente em 1661 cm^{-1} representa a ligação C=O, presente tanto no ligante PBS, quanto no ligante INH. A banda em 1591 cm^{-1} e a de fraca intensidade em 1339

cm^{-1} podem ser relacionadas ao estiramento do grupo COO^- , revelando a desprotonação do grupo carboxílico do ácido 4-sulfobenzóico. O anel piridínico pode ser identificado por meio das bandas em 1537 e 1413 cm^{-1} , que representam o estiramento das ligações $\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático. A faixa de número de onda entre aproximadamente 1190 e 1010 cm^{-1} revelam os modos vibracionais do grupo sulfonato do ligante PBS, compreendendo tanto os estiramentos simétricos, quanto os assimétricos das ligações $\text{S}=\text{O}$ e $\text{S}-\text{O}$.

A tabela 6 sintetiza as atribuições referentes ao espectro de absorção na região do infravermelho para o composto Er-K-PBS-INH.

Tabela 6 - Atribuições dos comprimentos de onda do espectro de IV para o composto Er-K-PBS-INH.

Atribuições	Número de onda / cm^{-1}		
	PBS livre	INH livre	Er-K-PBS-INH
ν O-H	$\approx 3300-2700$	$\approx 3400-2800$	$\approx 3500-3000$
ν N-H	-	3303; 3104 3049	3310; 3201
δ NH_2	-	741	734
ν C=O	1721	1662	1661
ν COO^-	-	-	1591; 1339
ν C=C; C=N	-	1550; 1331	1537; 1413
ν S=O; S-O	1244; 1161; 1110; 1028; 1004	-	1173; 1122; 1035; 1009

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

O deslocamento observado nas bandas de estiramento $\text{C}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$ e $\text{S}-\text{O}$, além da ausência de algumas bandas de estiramento $\text{N}-\text{H}$ e $\text{S}=\text{O}/\text{S}-\text{O}$, indicam a possível coordenação dos ligantes frente aos cátions metálicos utilizados.

5.2 Análise Elementar CHNS

Para o composto Er-K-PBS-INH, os teores percentuais dos elementos C, H, N e S estão dispostos na tabela 7. Assim, foi proposta uma fórmula molecular mínima para esse polímero, sendo ela $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{Er}_2\text{K}_2\text{N}_6\text{O}_{33}\text{S}_4$.

Assim como a análise da amostra anterior, essa apresenta um grande erro relativo para o teor encontrado para o átomo de enxofre. Como não existem grandes variações para os outros elementos, sugere-se que há algum problema na detecção dos óxidos de enxofre durante a análise.

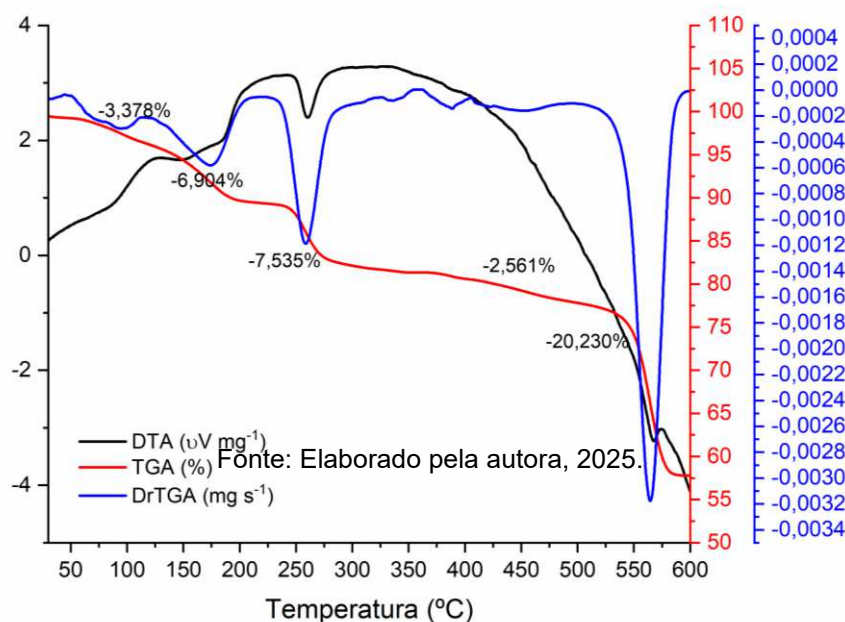
Tabela 7 - Análise elementar CHNS para o composto Cu-PBS-INH.

	%C	%H	%N	%S
Experimental – Duplicata 1	27,90	3,06	5,40	0,57
Experimental – Duplicata 2	28,02	2,87	5,20	0,59
Média experimental	27,96	2,96	5,30	0,58
Calculado	28,50	3,11	4,99	7,61
Erro relativo	1,89%	4,82%	6,21%	92,38%

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

5.3 Análise Térmica

Avaliando a estabilidade térmica e a decomposição do composto Er-K-PBS-INH via análise termogravimétrica, adquire-se o gráfico de decomposição térmica da figura 33.

Figura 33 - Análise termogravimétrica para o composto Er-K-PBS-INH.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Para a atribuição das perdas de massa, considerou-se a fórmula molecular $C_{40}H_{52}Er_2K_2N_6O_{33}S_4$, que possui massa molar igual a $1685,83 \text{ g mol}^{-1}$. Logo, o primeiro evento, com perda mássica de 3,378% ($56,95 \text{ g mol}^{-1}$) podem indicar a perda inicial de três moléculas de água ($54,06 \text{ g mol}^{-1}$) até uma temperatura de aproximadamente 110°C . O próximo evento, por sua vez, conta com uma perda de 6,904% ($116,40 \text{ g mol}^{-1}$) da massa inicial, em uma faixa de temperatura próxima de 130 a 200°C . A essa

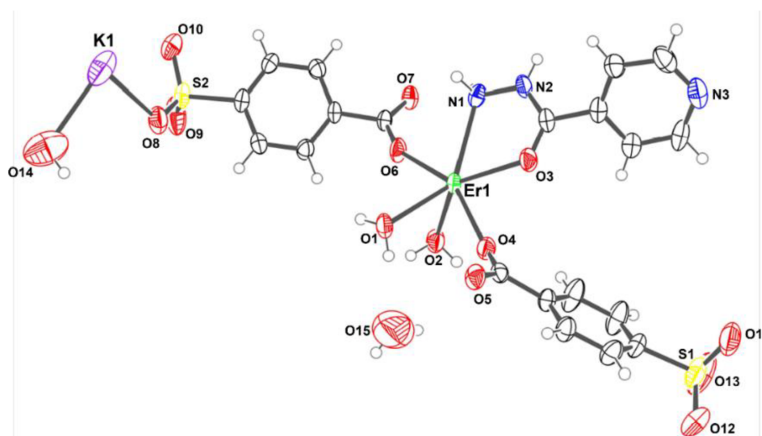
etapa, pode-se atribuir a perda de 7 moléculas de água ($126,56 \text{ g mol}^{-1}$), que provavelmente estão coordenadas ao centro metálico ou fazem parte de uma rede de fortes ligações de hidrogênio. Entre 220 e 280°C ocorre uma perda de 7,535% ($127,03 \text{ g mol}^{-1}$) que é próximo do valor de uma molécula de isoniazida ($137,14 \text{ g mol}^{-1}$), sendo atribuída, assim, a esse ligante. Por fim, entre 520 e 590°C há a degradação completa do polímero, ocorrendo a fragmentação dos ligantes orgânicos resistentes. Ao término da análise, o resíduo final corresponde a 59,392% ($1001,31 \text{ g mol}^{-1}$) e representa a combinação de óxidos ($382,52 \text{ g mol}^{-1}$) e carbonatos ($514,55 \text{ g mol}^{-1}$) de érbio, óxidos ($94,20 \text{ g mol}^{-1}$) e carbonatos ($138,21 \text{ g mol}^{-1}$) de potássio e/ou resíduos carbonáceos.

5.4 Elucidação estrutural

As constatações feitas a partir das caracterizações químicas são confirmadas por meio das análises completas da difração de raios X por monocristal. O polímero Er-K-PBS-INH cristaliza no grupo espacial $P\bar{1}$, pertencente ao sistema triclinico e é identificado com uma rede bidimensional. A unidade assimétrica do polímero está representada na figura 34 e revela a existência de dois cátions metálicos, sendo eles K^+ e Er^{3+} . O íon potássio é derivado do precursor do ligante 4-sulfobenzoato (sal de potássio do ácido 4-sulbobenzóico).

A extensão da unidade assimétrica, com as redes de coordenação completas pode ser visualizada na figura 35. Logo, ao estender as esferas de coordenação dos centros metálicos, nota-se que o cátion Er^{3+} possui número de coordenação 8, enquanto o do cátion K^+ é 6. Assim, as geometrias apresentadas são dodecaédrica triangular e octaédrica, respectivamente, assim como se visualiza na figura 36. O érbio se coordena a quatro moléculas do 4-sulfobenzoato, por meio dos grupos carboxilato, a uma molécula de isoniazida, através do grupo hidrazida, e a duas moléculas de água. Em contrapartida, o potássio se coordena apenas ao grupo sulfonato de quatro moléculas do PBS, de maneira monodentada, e a duas moléculas de água.

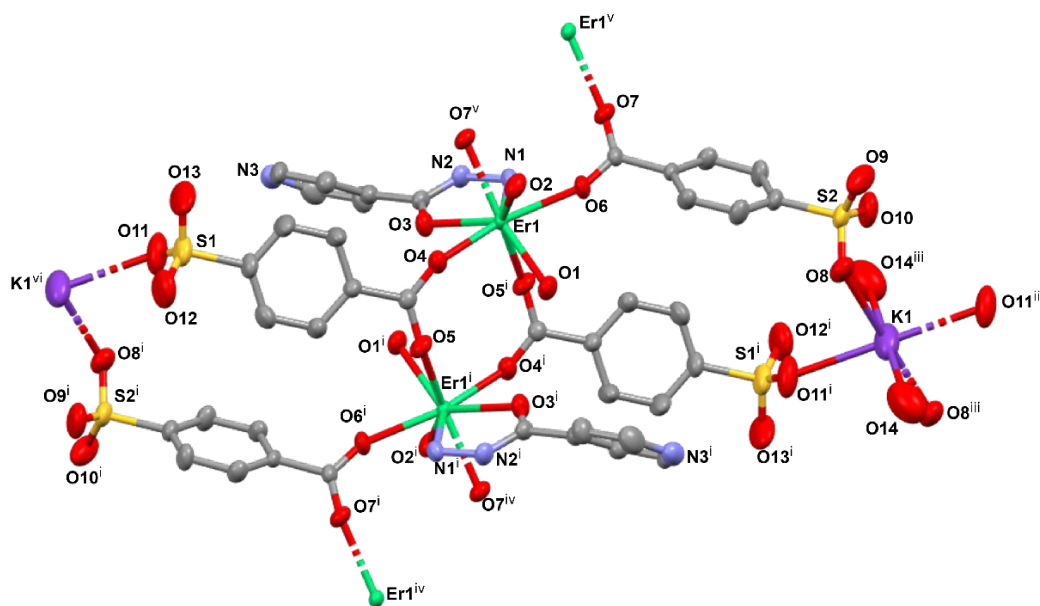
Figura 34 - Unidade assimétrica do composto Er-K-PBS-INH.



Os nomes dos átomos de carbono e de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura 35 - Extensão da unidade assimétrica do composto Er-K-PBS-INH de acordo com a esfera de coordenação.

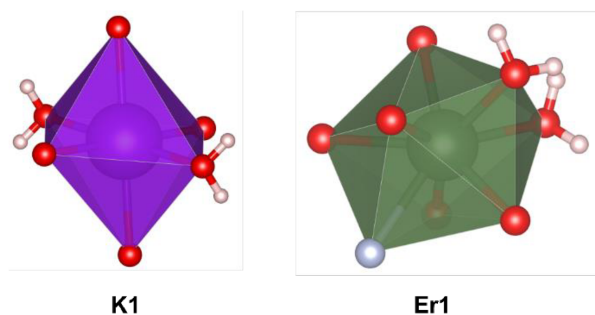


A molécula de água de cristalização e os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Códigos de simetria: (i) $-x, 1-y, 1-z$; (ii) $1+x, -1+y, -1+z$; (iii) $1-x, -y, -z$; (iv) $-1+x, y, z$; (v) $1-x, 1-y, 1-z$; (vi) $-1+x, 1+y, 1+z$.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

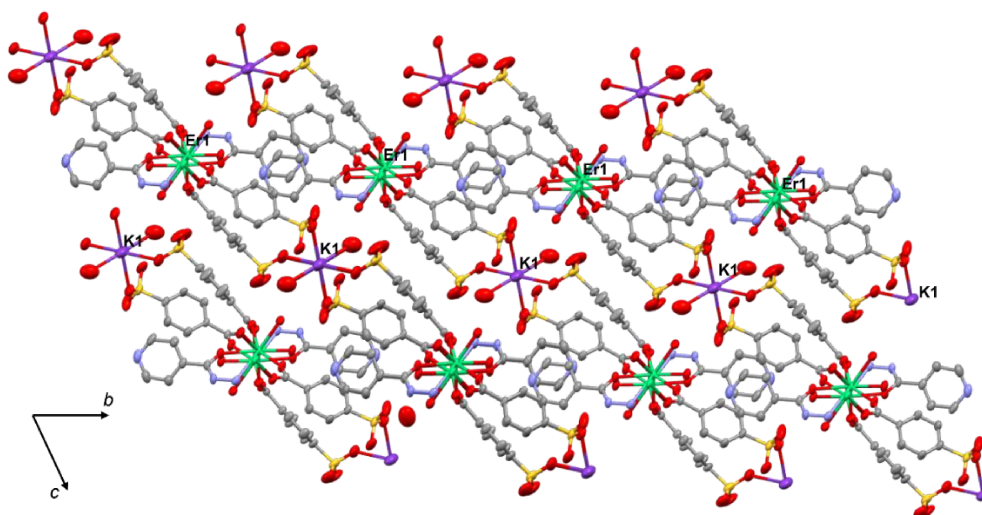
Figura 36 - Esferas de coordenação dos cátions K^+ e Er^{3+} .



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Ao expandir a rede polimérica como na figura 37, é possível perceber que, nesse caso, a isoniazida não atua como um ligante espaçador, sendo esse papel vedado ao próprio íon K^+ , por meio de sua coordenação com o grupo sulfonato, o que cria uma repetição dessa entidade de coordenação em fileiras laterais às fileiras formadas pela repetição da entidade de coordenação formada pelo Er^{3+} . A INH, por sua vez, não apresenta coordenação do anel piridínico em nenhum ambiente.

Figura 37 - Extensão da rede polimérica Er-K-PBS-INH ao longo do eixo a .



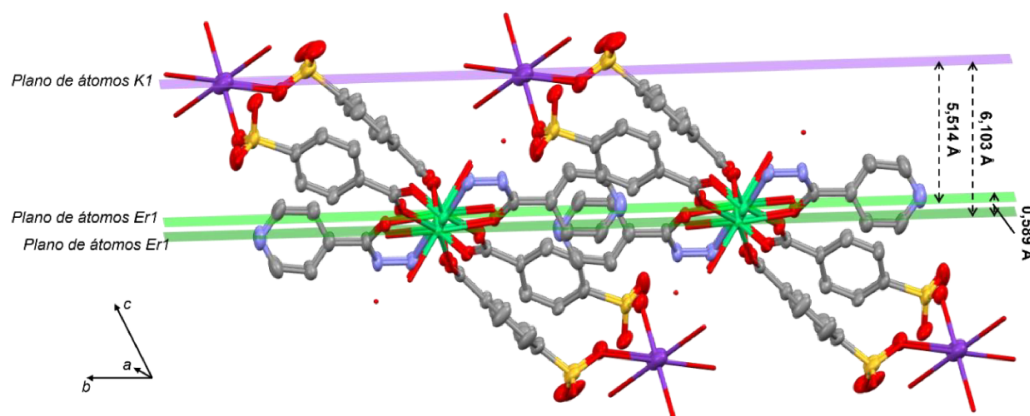
Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

É possível visualizar os planos formados pelos átomos de érbio e o plano formado pelo átomo de potássio por meio da figura 38. Como as fileiras das entidades de coordenação do érbio não são sobreponíveis, existem dois planos diferentes, onde a

distância entre eles é de 0,589 Å. Além disso, a distância entre o plano de K1 e o primeiro plano de Er1 é de 5,514 Å, e entre o segundo plano de Er1 é de 6,103 Å.

Figura 38 - Visão dos planos formados pela repetição dos átomos K1 e Er1.



As moléculas de água foram representadas nos modos *stick* e os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Os comprimentos das ligações formadas entre os átomos participantes da esfera de coordenação estão indicados na tabela 8. A partir desses dados, vê-se que todas as ligações dos átomos de oxigênio e de nitrogênio com os cátions metálicos possuem valores semelhantes. Essas informações também refletem o fato de que os cátions K^+ e Er^{3+} são considerados ácidos duros de acordo com o princípio de Pearson (PEARSON, 1968a) e estabelecem ligações com caráter predominantemente iônico com bases duras, como os íons carboxilato (BÜNZLI, 2014; ÉCIJA *et al.*, 2018; PEARSON, 1968b). Além disso, o átomo K1 encontra-se em posição especial (0.500, 0.000, 0.000), tendo parte de sua esfera de coordenação gerada por simetria.

Tabela 8 - Comprimentos de ligação entre M-O e M-N para o composto Er-K-PBS-INH.

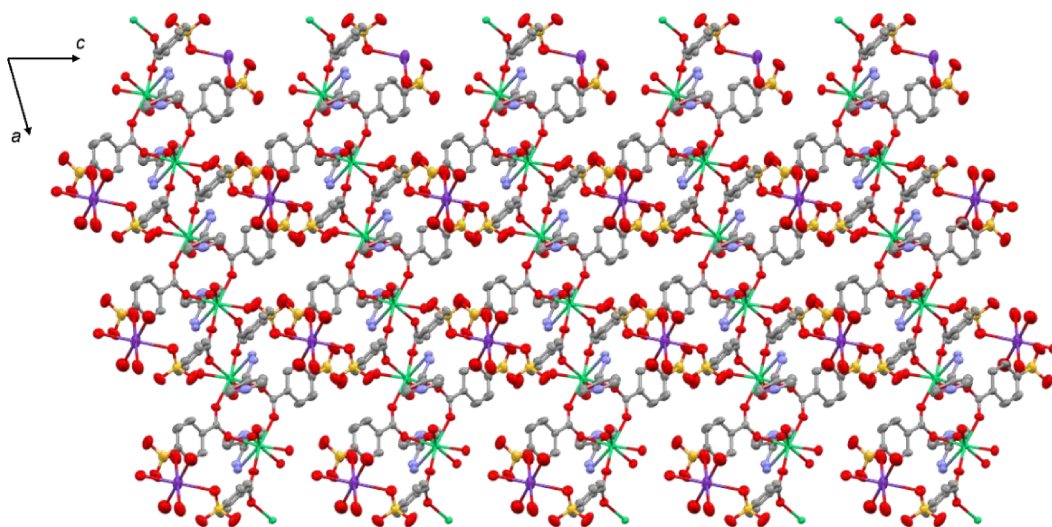
Ligação	Comprimento de ligação / Å
Er1-O1	2,427(3)
Er1-O2	2,381 (3)
Er1-O3	2,392 (3)
Er1-O4	2,257 (3)
Er1-O5 ⁱ	2,269 (3)
Er1-O6	2,255 (3)
Er-O7 ^v	2,299 (3)
Er-N1	2,588 (4)
K1-O8	2,693 (3)
K1-O11	2,775 (4)
K1-O14	2,739 (6)

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A partir de uma visão da rede polimérica estendida em duas dimensões, assim como mostrada na figura 39, é possível verificar o formato da rede formada pelos ligantes e pelo centro metálico.

As ligações de hidrogênio presentes na estrutura estão representadas pelas linhas tracejadas da figura 40. É possível notar que elas acontecem sobretudo por meio das moléculas de hidrogênio, dos grupos sulfonatos, ligações N-H e do anel piridínico. Nessa questão, é importante informar que durante o refinamento cristalino, foi feito o uso da ferramenta *Mask* do programa *Olex2*. Nesse processo, uma parte da densidade eletrônica residual é tratada apenas informando a quais átomos ela pertence, não sendo possível a modelagem correta deles. Para a estrutura do estudo atual, foram atribuídas 1,5 moléculas de água por unidade assimétrica a um volume de $42 \text{ \AA}^3$ com 16 elétrons dentro do mapa de densidade eletrônica. Dessa forma, além das ligações de hidrogênio exibidas, ainda existem as ligações de hidrogênio que as moléculas de água não evidenciadas participam. Os dados referentes aos comprimentos e ângulos de ligações de hidrogênio estão disponibilizados no apêndice C.

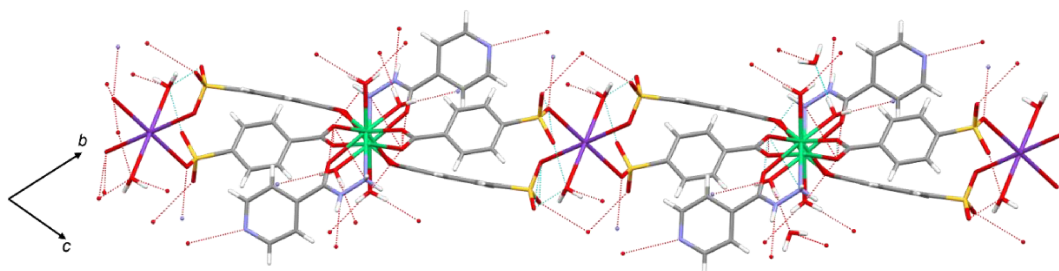
Figura 39 - Extensão da rede polimérica Er-K-PBS-INH, ao longo do plano *ac*.



As moléculas de água de cristalização e os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura 40 - Redes de hidrogênio no composto Er-K-PBS-INH.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

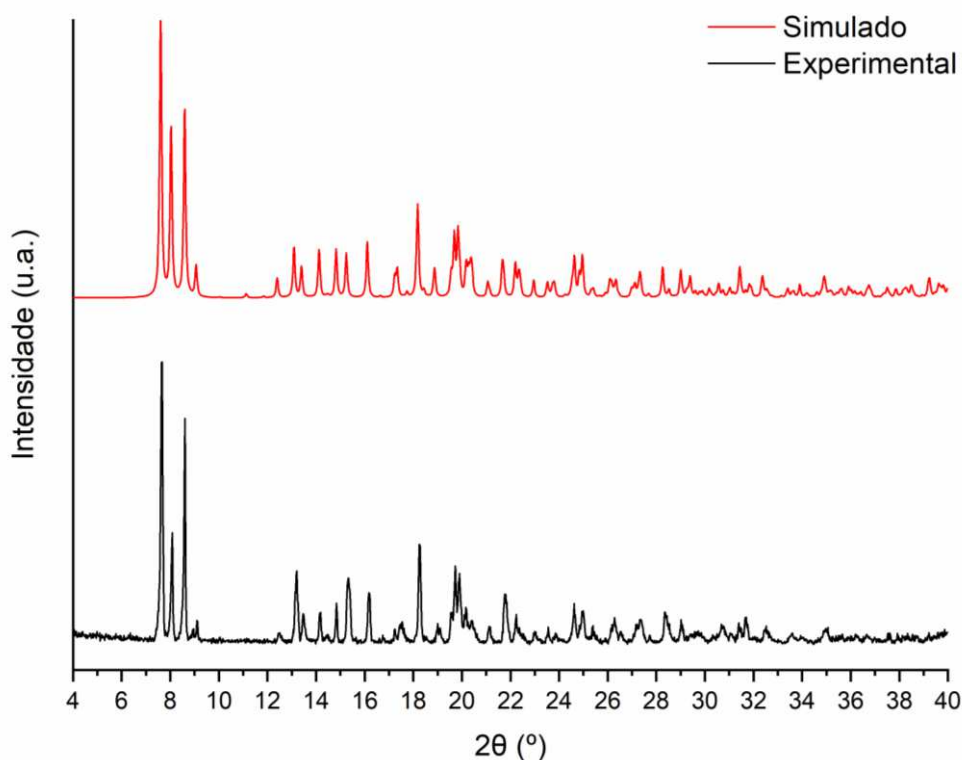
Os parâmetros cristalográficos estão evidenciados na tabela 9 e indicam um bom tratamento de dados, apontando uma boa correlação entre o modelo calculado e o modelo observado. Nota-se que a fórmula molecular apresenta é metade da fórmula proposta por meio da análise elementar, contudo, como a proporção entre os elementos é a mesma, os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre calculados são equivalentes. O mesmo acontece com a análise termogravimétrica, onde foi considerada a massa molar da fórmula duplicada, assim, encontram-se as atribuições em dobro do que se observa com a unidade assimétrica do composto na análise estrutural. A fórmula molecular já se apresenta contando as 1,5 moléculas de água que não estão sendo visualizadas. Dessa maneira, a notação que simplifica a estrutura Er-K-PBS-INH é $\{[\text{ErK}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PBS})_2(\text{INH})].5/2\text{H}_2\text{O}\}_n$, cuja quantidade de moléculas de água corresponde ao encontrado na TGA, em maneira proporcional.

Para a obtenção de informações sobre a pureza e a uniformidade da amostra obtida, realizou-se uma medida de difração de raios X por policristais, cujo difratograma está ilustrado na figura 41. A ausência de sinais adicionais ou desvios significativos na posição dos picos em 2θ indica que o material produzido está cristalograficamente puro, sem a presença de fases secundárias ou impurezas.

Tabela 9 - Parâmetros cristalográficos do composto Er-K-PBS-INH.

Parâmetro	Dados
Dados sobre o cristal	
Fórmula Molecular Mínima	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{ErKN}_3\text{O}_{16,5}\text{S}_2$
Massa Molar (g mol^{-1})	842,92
Sistema Cristalino; Grupo Espacial	Triclínico, $P\bar{1}$
Temperatura (K)	301,57 (10)
$a; b; c$ (Å)	10,19680 (19); 12,0183 (2); 13,2241 (3)
$\alpha; \beta; \gamma$ (°)	66,3515 (19); 73,1879 (17); 85,6719 (16)
V (Å ³)	1419,53 (5)
Z	1
Tipo de Radiação	Mo $K\alpha$
μ (mm^{-1})	3,259
Tamanho do Cristal (mm)	0,2 x 0,08 x 0,06
Dados de coleta	
Correção de Absorção	Modo <i>Gaussian</i> (CrysAlis ^{PRO} ; Rigaku OD, 2022)
Nº de reflexões medidas, independentes e observadas [$I > 2(I)\sigma$]	31981, 7492, 6196
R_{int}	0,0735
Dados de refinamento	
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)]; wR (F^2); S$	0,0410; 0,0853; 1,021
Número de reflexões	7492
Número de parâmetros	382

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

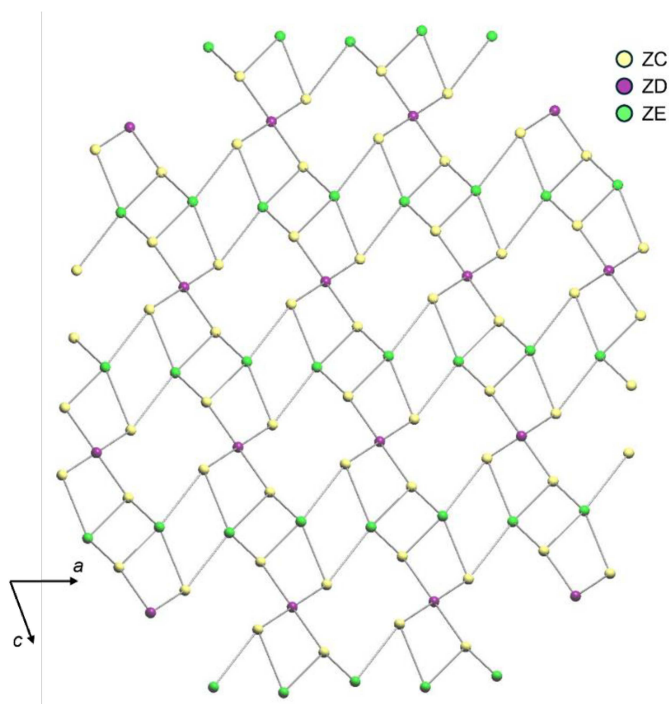
Figura 41 - Difratoograma do composto Er-K-PBS-INH.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

5.5 Análise Topológica

Com a estrutura cristalina elucidada, é viável a apresentação da análise topológica do polímero em questão por meio do programa *ToposPro*. Para essa simplificação, os ligantes e os centros metálicos foram considerados como diferentes pontos. Utilizando a simplificação padrão, o composto foi representado utilizando cinco vértices: ZA = H₂O, ZB = C₆H₇N₃O (INH), ZC = C₇H₄O₅S (PBS), ZD = K e ZE = Er. Contudo, ao verificar a rede composta por apenas os nós que realizam 3 ou mais conexões, constata-se que os vértices ZA e ZB não contribuem para a propagação da rede polimérica e os vértices ZC, ZD e ZE representam a rede bidimensional. Essa rede simplificada está indicada na figura 42 e é classificada como uma rede de nova topologia, sendo trinodal, 3,4²-conectada, com estequiometria de quatro vértices tri-conectados e dois vértices tetra-conectados. O símbolo de ponto da rede é {4².6}₄{4².8².10²}{4³.6².8}₂.

Figura 42 - Simplificação da rede polimérica Er-K-PBS-INH.



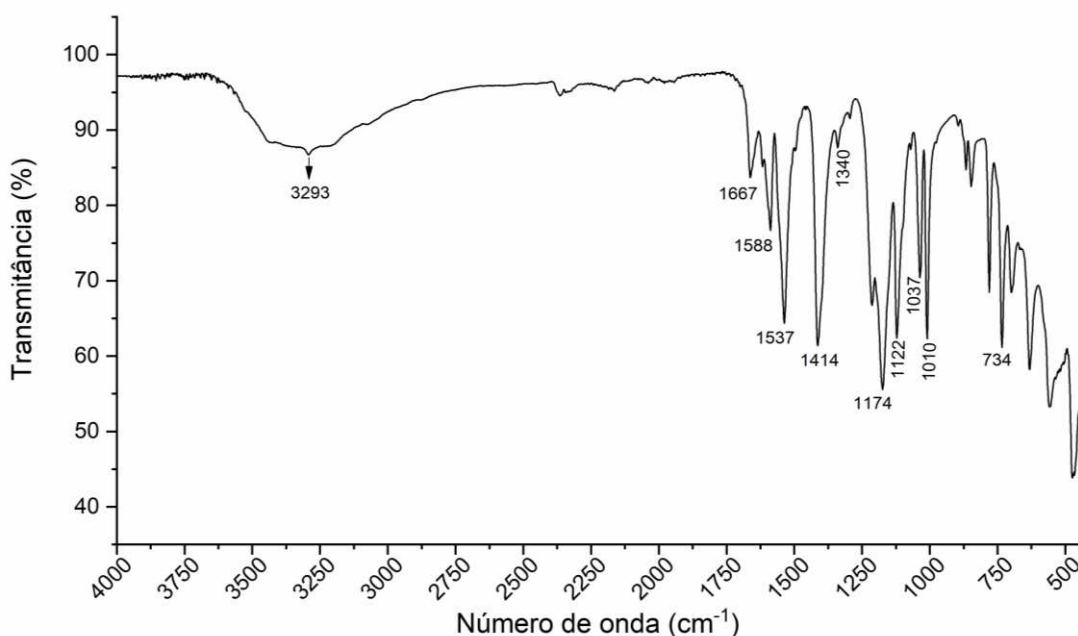
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

6 COMPOSTO ND-PBS-INH-1

6.1 Espectroscopia vibracional

Para a análise espectroscópica vibracional na região do infravermelho para o primeiro polímero de neodímio sintetizado, têm-se o espectro da figura 43.

Figura 43 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o composto Nd-PBS-INH-1.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

As atribuições espectroscópicas foram realizadas da mesma maneira que as feitas para os compostos anteriores. Assim, nota-se uma banda larga na região de 3500 a 3000 cm^{-1} , indicando o estiramento da ligação O-H e a formação de ligações de hidrogênio, sendo referentes à possível presença de água e ao grupo carboxílico do ligante PBS. Ainda nessa mesma região, encontra-se uma pequena banda, que, por sua vez, é um indício da presença do grupo hidrazida, do ligante INH, por meio do estiramento da ligação N-H. Além disso, a deformação angular do grupo NH_2 pode ser vista no comprimento de onda 734 cm^{-1} . A banda presente em 1667 cm^{-1} representa a ligação C=O, presente tanto no ligante PBS, quanto no ligante INH. A banda em 1588 cm^{-1} e a de fraca intensidade em 1340 cm^{-1} podem ser relacionadas ao

estiramento do grupo COO^- , revelando a desprotonação do grupo carboxílico do ácido 4-sulfobenzóico. O anel piridínico pode ser identificado por meio das bandas em 1537 e 1414 cm^{-1} , que representam o estiramento das ligações $\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático. A faixa de número de onda entre aproximadamente 1220 e 990 cm^{-1} revelam os modos vibracionais do grupo sulfonato do ligante PBS, compreendendo tanto os estiramentos simétricos, quanto os assimétricos das ligações $\text{S}=\text{O}$ e $\text{S}-\text{O}$.

A tabela 10 sintetiza as atribuições referentes ao espectro de absorção na região do infravermelho para o composto Nd-PBS-INH-1.

Tabela 10 - Atribuições dos comprimentos de onda do espectro de IV para o composto Nd-PBS-INH-1.

Atribuições	Número de onda / cm^{-1}		
	PBS livre	INH livre	Nd-PBS-INH-1
$\nu\text{ O-H}$	$\approx 3300\text{-}2700$	$\approx 3400\text{-}2800$	$\approx 3500\text{-}3000$
$\nu\text{ N-H}$	-	3303; 3104 3049	3293
$\delta\text{ NH}_2$	-	741	734
$\nu\text{ C=O}$	1721	1662	1667
$\nu\text{ COO}^-$	-	-	1588; 1340
$\nu\text{ C=C; C=N}$	-	1550; 1331	1537; 1414
$\nu\text{ S=O; S-O}$	1244; 1161; 1110; 1028; 1004	-	1174; 1122; 1037; 1010

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

O deslocamento observado nas bandas de estiramento $\text{C}=\text{O}$ (quando comparado com o estiramento do PBS livre), $\text{S}=\text{O}$ e $\text{S}-\text{O}$, além da ausência de algumas bandas de estiramento N-H e $\text{S}=\text{O}/\text{S}-\text{O}$, indicam a possível coordenação dos ligantes frente aos cátions metálicos utilizados.

6.2 Análise Elementar CHNS

Os valores percentuais dos elementos C, H, N e S da amostra referente ao composto Nd-PBS-INH-1 estão descritos na tabela 11. Tomando como base esses resultados, foi proposta uma fórmula molecular mínima para esse polímero, sendo ela $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{NdO}_{14}\text{S}_2$. Para essa fórmula, deduz-se que existe a proporção de um átomo de neodímio para cada duas moléculas de 4-sulfobenzoato, uma molécula de isoniazida e 3 moléculas de água. Essa proposta leva em conta que o ácido 4-sulfobenzóico foi totalmente desprotonado durante a síntese, assim como levantado pelo infravermelho, e apresenta carga -2, enquanto o cátion metálico apresenta carga +3, compatível com a carga usual de íons lantanídeos. Além disso, levanta-se a

hipótese de que a isoniazida está protonada, acrescentando uma carga positiva +1, uma vez que isso é necessário para o balanço de carga final.

Tabela 11 - Análise elementar CHNS para o composto Nd-PBS-INH-1.

	%C	%H	%N	%S
Experimental – Duplicata 1	27,75	3,07	3,82	6,85
Experimental – Duplicata 2	27,89	3,00	3,79	7,51
Média experimental	27,82	3,03	3,80	7,18
Calculado	32,60	3,01	5,70	8,70
Erro Relativo	17,1%	0,66%	33,3%	17,5%

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Apesar dos resultados experimentais serem próximos dos resultados teóricos, o erro relativo para os teores dos átomos de carbono, nitrogênio e enxofre indicam a possível presença de uma mistura, como resíduos dos ligantes PBS e INH, ou de impurezas na amostra.

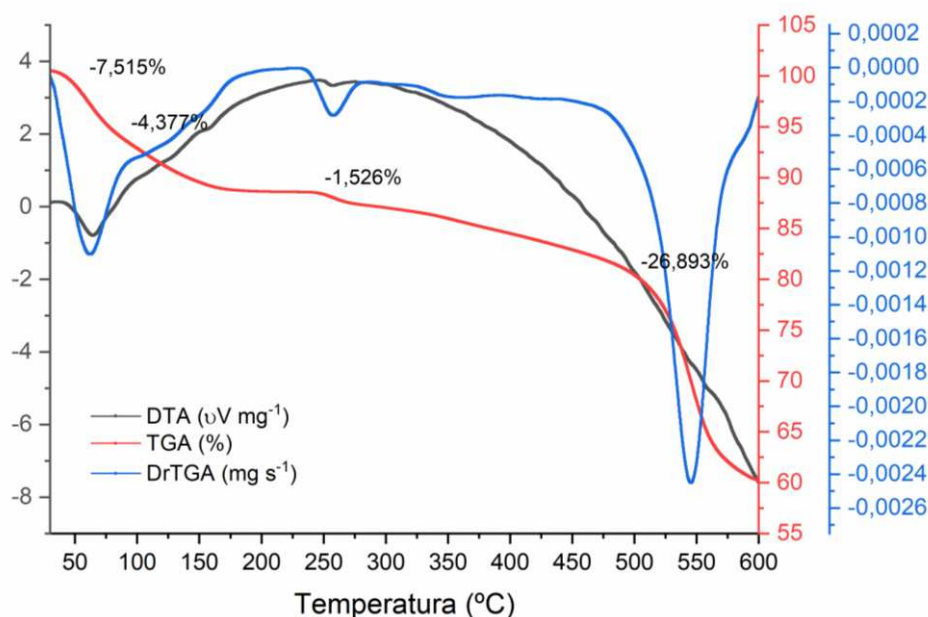
6.3 Análise Térmica

Para a análise da decomposição térmica do composto Nd-PBS-INH-1, realizou-se a análise termogravimétrica da amostra e obteve-se o gráfico da figura 44.

Para a atribuição das perdas de massa, considerou-se a fórmula molecular $C_{20}H_{22}N_3NdO_{14}S_2$, obtida com a análise elementar. que possui massa molar igual a $736,77 \text{ g mol}^{-1}$. Logo, o primeiro evento, que ocorre até aproximadamente 75°C , com perda mássica de 7,515% ($55,37 \text{ g mol}^{-1}$) indica a perda das três moléculas de água ($54,06 \text{ g mol}^{-1}$) indicadas. O próximo evento, por sua vez, conta com uma perda de 4,377% ($32,25 \text{ g mol}^{-1}$) da massa inicial e termina em aproximadamente 180°C . O valor dessa perda é próximo ao valor da massa molar de duas moléculas de água ($36,04 \text{ g mol}^{-1}$). Como já foram determinadas a saída das moléculas de água indicadas na fórmula molecular, a perda adicional de água pode indicar que o composto sintetizado é higroscópico, absorvendo, assim, água do ambiente em que ele está presente. Essa suposição também explica o primeiro evento ser em uma temperatura mais baixa (até 75°C) e o segundo evento começar logo após e terminar próximo a 180°C , uma vez que as moléculas de água da estrutura cristalina podem se apresentar de forma coordenada ou fazerem parte de uma grande rede de ligações de hidrogênio.

Entre 230 e 270°C ocorre uma pequena perda de 1,526% ($11,24 \text{ g mol}^{-1}$) e pode ser atribuída a degradação parcial da INH, liberando fragmentos do grupo hidrazida. Por fim, entre 480 e 580°C há a degradação completa do polímero, ocorrendo a fragmentação dos ligantes orgânicos resistentes. Ao término da análise, o resíduo final corresponde a 59,689% ($439,77 \text{ g mol}^{-1}$) e representa a combinação de óxidos de neodímio ($336,48 \text{ g mol}^{-1}$) e/ou resíduos carbonáceos.

Figura 44 - Análise termogravimétrica para o composto Nd-PBS-INH-1

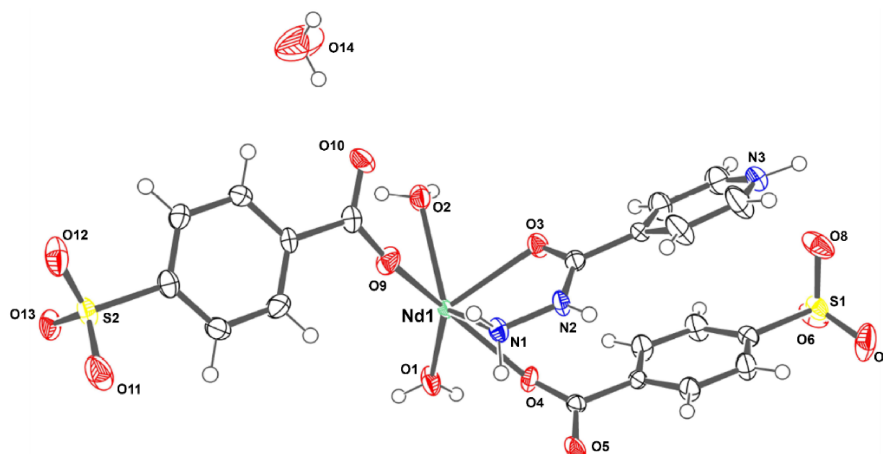


Fonte: Elaborado pela autora (2025).

6.4 Elucidação estrutural

As constatações feitas a partir das caracterizações químicas são confirmadas por meio das análises completas da difração de raios X por monocristal. O polímero Nd-PBS-INH-1 cristaliza no grupo espacial $P2_1/n$, pertencente ao sistema monoclinico e é identificado com uma rede bidimensional. A unidade assimétrica do polímero está representada na figura 45.

Figura 45 - Unidade assimétrica do composto Nd-PBS-INH-1.

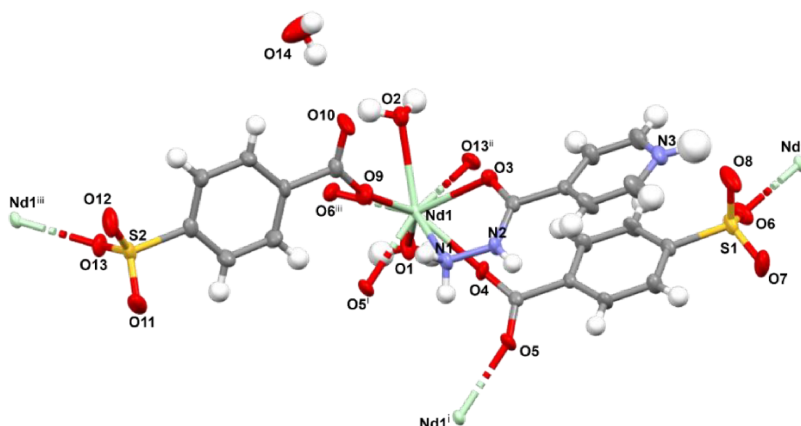


Os nomes dos átomos de carbono e de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Elaborado pela autora, 2025.

A unidade assimétrica com a rede de coordenação completa pode ser visualizada na figura 46, comprovando que a coordenação do 4-sulfobenzoato ocorre via os dois grupos funcionais presentes. A isoniazida, por sua vez, se coordena apenas pela hidrazida. Dessa maneira, ao estender a esfera de coordenação do centro metálico, nota-se que o cátion Nd^{3+} possui número de coordenação 9. A geometria apresentada ao redor do átomo central pode ser vista na figura 47 e é classificada como antiprismática quadrada monoencapuzada. O neodímio se coordena a cinco moléculas de 4-sulfobenzoato, uma molécula de isoniazida, pela hidrazida, e a duas moléculas de água.

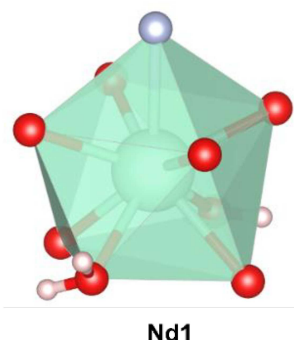
Figura 46 - Extensão da unidade assimétrica do composto Nd-PBS-INH-1 de acordo com a esfera de coordenação.



Códigos de simetria: (i) $1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; (iii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura 47 - Esfera de coordenação do cátion Nd^{3+} .

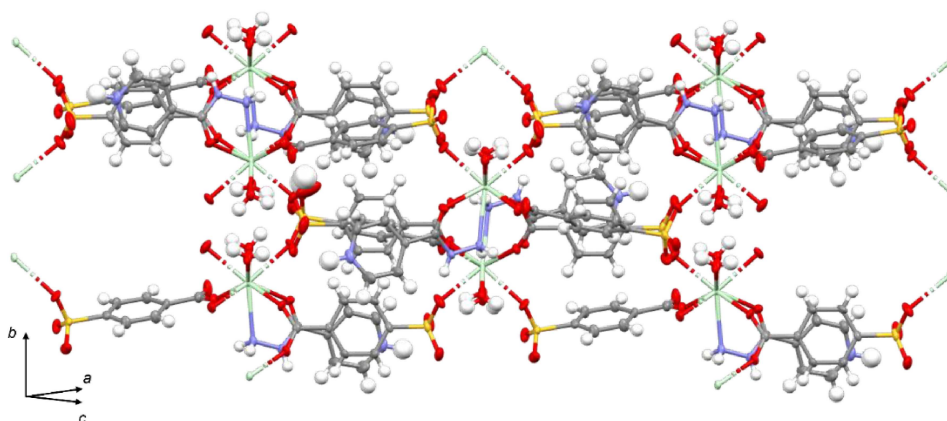


Fonte: Elaborado pela autora (2025).

O papel espaçador do 4-sulfobenzoato se torna mais evidente ao expandir a rede polimérica da forma demonstrada na figura 48. Também se percebe que a isoniazida, nesse caso, não contribui para o aumento da dimensionalidade da rede cristalina, uma vez que o anel piridínico não exibe coordenação com o átomo central.

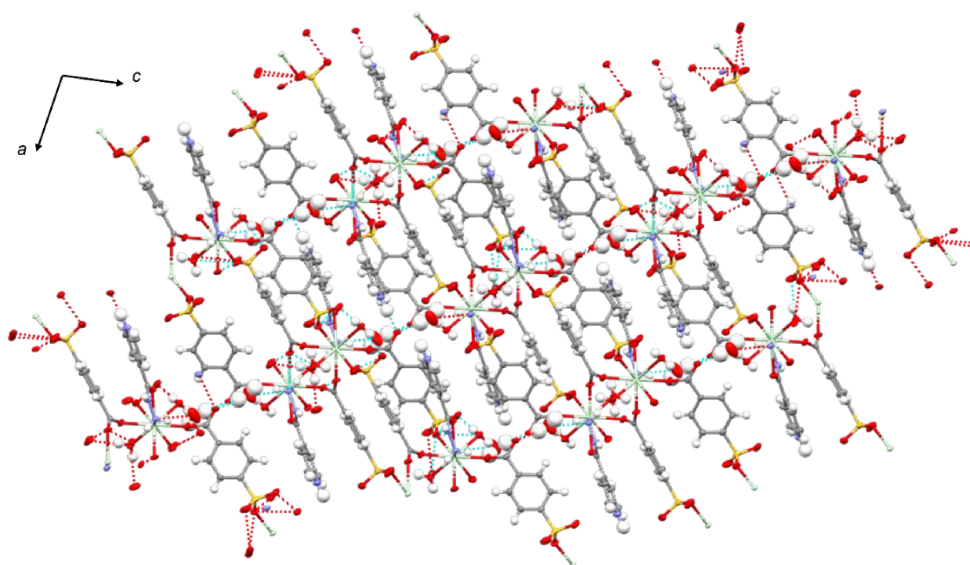
As folhas bidimensionais formadas pelo polímero, assim como as ligações de hidrogênio presentes na rede são representadas na figura 49. As ligações de hidrogênio são ilustradas por meio das linhas tracejadas observadas. É possível notar que elas acontecem sobretudo por meio dos grupos sulfonato e das moléculas de água. Ainda, assim é possível visualizar que existem interações entre as camadas bidimensionais formadas pelo polímero de estudo. Essas grandes redes de ligação de hidrogênio podem representar um ambiente favorável para a estabilização da rede cristalina. Os dados referentes aos comprimentos e ângulos de ligações de hidrogênio estão disponibilizados no apêndice D.

Figura 48 - Extensão da rede polimérica Nd-PBS-INH-1.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura 49 - Folhas bidimensionais do polímero Nd-PBS-INH-1 conectadas por meio de ligações de hidrogênio.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Os comprimentos das ligações formadas entre os átomos participantes da esfera de coordenação estão indicados na tabela 12. As ligações entre o neodímio e os átomos de oxigênio dos ligantes apresentam valores semelhantes, tanto com os átomos de moléculas de água, tanto com os átomos de moléculas do 4-sulfobenzóico, não havendo diferença significativa entre os grupos sulfonato e carboxilato. A maior diferença dos comprimentos de ligação, em relação aos demais, está no comprimento que envolve a ligação Nd1-N1, onde o átomo de nitrogênio pertence ao grupo hidrazida da INH. Essa diferença decorre da estrutura rígida do ligante, visto que ele se coordena de maneira bidentada.

Tabela 12 - Comprimentos de ligação entre M-O e M-N para o composto Nd-PBS-INH-1.

Ligação	Comprimento de ligação / Å
Nd1-O1	2,475 (2)
Nd1-O2	2,580 (2)
Nd1-O3	2,525 (2)
Nd1-O4	2,406 (2)
Nd1-O5 ⁱ	2,408 (2)
Nd1-O6 ⁱⁱⁱ	2,513 (2)
Nd1-O9	2,403 (3)
Nd1-O13 ⁱⁱ	2,576 (2)
Nd1-N1	2,707 (3)

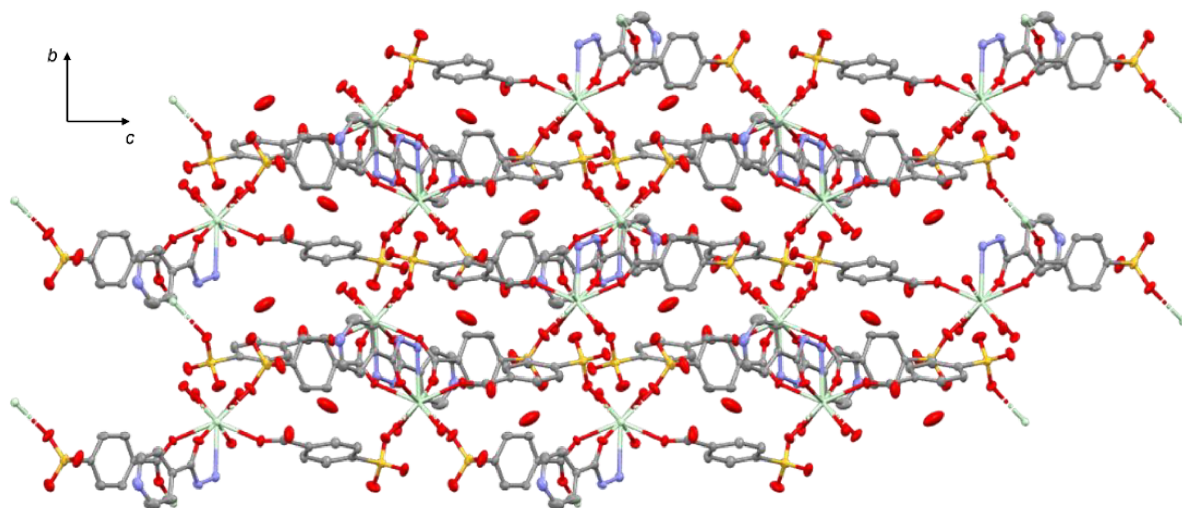
Códigos de simetria: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) $-\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $-\frac{1}{2} + z$; (iii) $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} + z$

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A partir da visão ao longo do eixo bc , é possível visualizar o formato da rede formada pelos ligantes e pelo centro metálico. Nessa perspectiva, evidenciada pela figura 50, é possível notar os espaços que se formam nessa rede cristalina, os quais são preenchidos apenas por moléculas de água.

Os parâmetros cristalográficos estão evidenciados na tabela 13 e indicam um bom tratamento de dados, apontando uma boa correlação entre o modelo calculado e o modelo observado. A fórmula molecular é condizente com o encontrado na análise elementar e a quantidade de moléculas de água é equivalente ao primeiro valor encontrado na análise térmica. Dessa maneira, a notação que simplifica a estrutura Nd-PBS-INH-1 é $\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PBS})_2(\text{H-INH})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Figura 50 - Extensão da rede polimérica Nd-PBS-INH-1, ao longo do plano bc .



Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

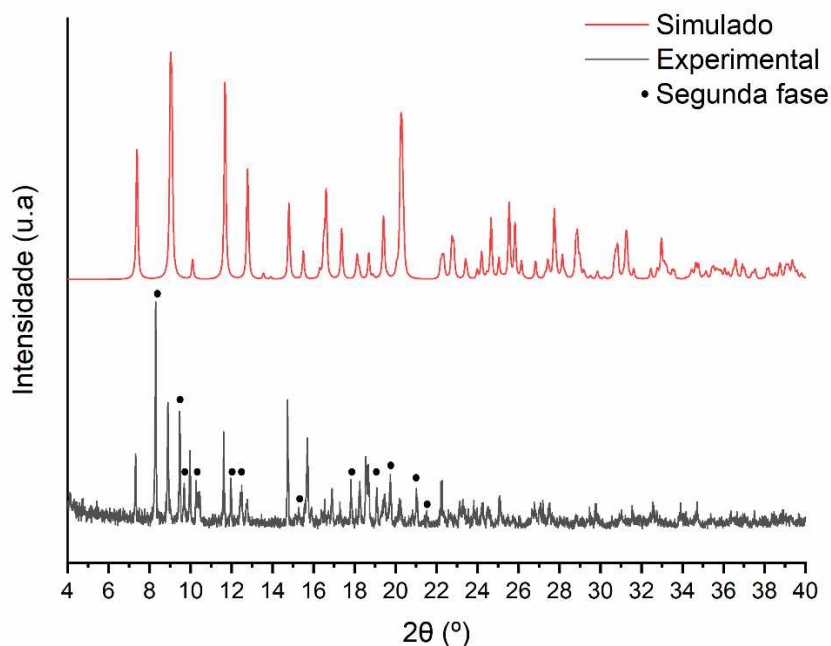
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Para a obtenção de informações sobre a pureza e a uniformidade da amostra obtida, realizou-se uma medida de difração de raios X por policristais, cujo difratograma está ilustrado na figura 51. Para essa amostra, além dos picos correspondentes ao polímero Nd-PBS-INH-1, é visível a presença de picos extras, além da diminuição de intensidade de alguns picos do composto, principalmente em graus 2θ acima de $22,8^\circ$. Esse comportamento indica a presença de mistura ou impurezas na amostra analisada, assim como foi visto na análise elementar de CHNS.

Tabela 13 - Parâmetros cristalográficos do composto Nd-PBS-INH-1.

Parâmetro	Dados
Dados sobre o cristal	
Fórmula Molecular Mínima	C ₂₀ H ₂₂ N ₃ NdO ₁₄ S ₂
Massa Molar (g mol ⁻¹)	736,77
Sistema Cristalino; Grupo Espacial	Monoclínico, P2 ₁ /n
Temperatura (K)	293 (2)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	13,0500 (4); 9,7747 (3); 20,1061 (7)
α ; β ; γ (°)	90; 102,921 (3); 90
<i>V</i> (Å ³)	2499,79 (14)
<i>Z</i>	4
Tipo de Radiação	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,324
Tamanho do Cristal (mm)	0,32 x 0,21 x 0,07
Dados de coleta	
Correção de Absorção	Modo <i>Gaussian</i> (CrysAlis ^{PRO} ; Rigaku OD, 2022)
Nº de reflexões medidas, independentes e observadas [<i>I</i> > 2(<i>I</i>) σ]	54411, 6657, 4844
<i>R</i> _{int}	0,0867
Dados de refinamento	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,0413; 0,0706; 1,064
Número de reflexões	6657
Número de parâmetros	368

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura 51 - Difratoograma do composto Nd-PBS-INH-1.

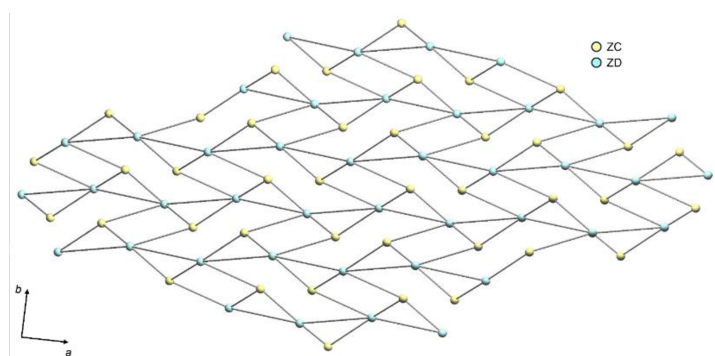
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

6.5 Análise Topológica

Com a estrutura cristalina elucidada, é viável a apresentação da análise topológica do polímero em questão por meio do programa *ToposPro*. Para essa simplificação, os ligantes e os centros metálicos foram considerados como diferentes pontos. Utilizando a simplificação padrão, o composto foi representado utilizando quatro vértices: ZA = H₂O, ZB = C₆H₇N₃O (INH), ZC = C₇H₄O₅S (PBS) e ZD = Nd. Contudo, ao verificar a rede composta por apenas os nós que realizam 3 ou mais conexões, constata-se que os vértices ZA e ZB não contribuem para a propagação da rede polimérica e os vértices ZC e ZD representam a rede bidimensional. Essa rede simplificada está indicada na figura 52 e é classificada como uma rede de topologia **gek1**, sendo binodal, 3,5-conectada, com estequiometria de um vértice tri-conectado e um vértices penta-conectado. O símbolo de ponto da rede é {3.4.5}{3².4.5.6².7⁴}. Na literatura, existem alguns exemplos de polímeros de coordenação reportados com a mesma topologia de rede (GU *et al.*, 2017; KOWALIK *et al.*, 2018; MAHMOUDI *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2014). Entre eles, têm-se um polímero bidimensional de chumbo com ligante tiofeno-3-carboxilato, geometria dodecaédrica distorcida e grupo espacial P2₁/c, que se destaca pelo aumento da intensidade de luminescência quando comparado ao ligante

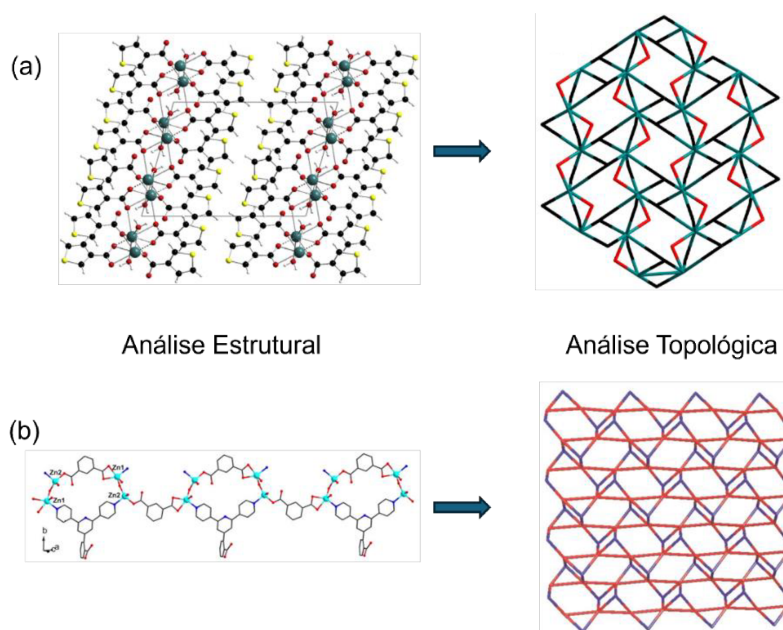
livre (KOWALIK *et al.*, 2018). Um outro exemplo, é um polímero de zinco, que utiliza o 4'-(2-carboxifenil)-4,2':6',4"-terpiridina e o ácido benzeno-1,3-dicarboxílico como ligantes, possuindo geometria bipiramidal trigonal ligeiramente distorcida, além de cristalizar no grupo espacial C2/c. Esse composto foi caracterizado como um potencial material luminescente (XU *et al.*, 2014). A figura 53 apresenta a análise estrutural e a análise topológica dos exemplos apresentados.

Figura 52 - Simplificação da rede polimérica Nd-PBS-INH-1.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura 53 - Exemplos de estruturas com rede **gek1**, em que (a) polímero de chumbo e (b) polímero de zinco.



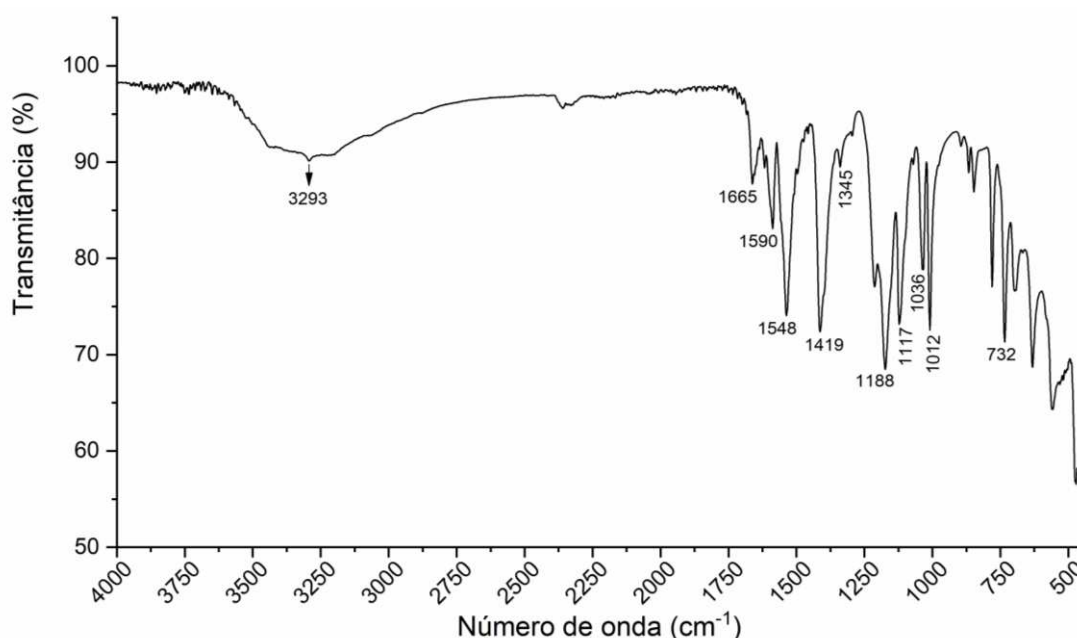
Fonte: Adaptado de (a) Kowalik *et al.* (2018) e Xu *et al.* (2014).

7 COMPOSTO ND-PBS-INH-2

7.1 Espectroscopia vibracional

Para a análise espectroscópica vibracional na região do infravermelho para o segundo polímero de neodímio sintetizado, têm-se o espectro da figura 54.

Figura 54 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o composto Nd-PBS-INH-2.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

As atribuições espectroscópicas foram realizadas da mesma maneira que as feitas para os compostos anteriores. Assim, nota-se uma banda larga na região de 3500 a 3000 cm^{-1} , indicando o estiramento da ligação O-H e a formação de ligações de hidrogênio, sendo referentes à possível presença de água e ao grupo carboxílico do ligante PBS. Ainda nessa mesma região, encontra-se uma pequena banda, que, por sua vez, é um indício da presença do grupo hidrazida, do ligante INH, por meio do estiramento da ligação N-H. Além disso, a deformação angular do grupo NH_2 pode ser vista no comprimento de onda 732 cm^{-1} . A banda presente em 1665 cm^{-1} representa a ligação C=O, presente tanto no ligante PBS, quanto no ligante INH.

A banda em 1590 cm^{-1} e a de fraca intensidade em 1345 cm^{-1} podem ser relacionadas ao estiramento do grupo COO^- , revelando a desprotonação do grupo carboxílico do ácido 4-sulfobenzóico. O anel piridínico pode ser identificado por meio das bandas em 1548 e 1419 cm^{-1} , que representam o estiramento das ligações $\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático. A faixa de número de onda entre aproximadamente 1225 e 990 cm^{-1} revelam os modos vibracionais do grupo sulfonato do ligante PBS, compreendendo tanto os estiramentos simétricos, quanto os assimétricos das ligações $\text{S}=\text{O}$ e $\text{S}-\text{O}$.

A tabela 14 sintetiza as atribuições referentes ao espectro de absorção na região do infravermelho para o composto Nd-PBS-INH-2.

Tabela 14 - Atribuições dos comprimentos de onda do espectro de IV para o composto Nd-PBS-INH-2.

Atribuições	Número de onda / cm^{-1}		
	PBS livre	INH livre	Nd-PBS-INH-1
$\nu\text{ O-H}$	$\approx 3300\text{-}2700$	$\approx 3400\text{-}2800$	$\approx 3500\text{-}3000$
$\nu\text{ N-H}$	-	3303; 3104 3049	3293
$\delta\text{ NH}_2$	-	741	732
$\nu\text{ C=O}$	1721	1662	1665
$\nu\text{ COO}^-$	-	-	1590; 1345
$\nu\text{ C=C; C=N}$	-	1550; 1331	1548; 1419
$\nu\text{ S=O; S-O}$	1244; 1161; 1110;	-	1188; 1117; 1036;
	1028; 1004		1012

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

O deslocamento observado nas bandas de estiramento $\text{C}=\text{O}$ (quando comparado com o estiramento do PBS livre), $\text{S}=\text{O}$ e $\text{S}-\text{O}$, além da ausência de algumas bandas de estiramento N-H e $\text{S}=\text{O}/\text{S}-\text{O}$, indicam a possível coordenação dos ligantes frente aos cátions metálicos utilizados.

7.2 Análise Elementar CHNS

Os valores percentuais dos elementos C, H, N e S da amostra referente ao composto Nd-PBS-INH-2 estão descritos na tabela 15. Tomando como base esses resultados, foi proposta uma fórmula molecular mínima para esse polímero, sendo ela $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Nd}_2\text{O}_{26}\text{S}_3$. Para essa fórmula, deduz-se que existe a proporção de dois átomos de neodímio para cada três moléculas de 4-sulfobenzoato, uma molécula de

isoniazida e dez moléculas de água. Essa proposta leva em consideração que o ácido 4-sulfobenzóico foi totalmente desprotonado durante a síntese, assim como levantado pelo infravermelho, e apresenta carga -2, enquanto o cátion metálico apresenta carga +3, compatível com a carga usual de íons lantanídeos.

Tabela 15 - Análise elementar CHNS para o composto Nd-PBS-INH-2.

	%C	%H	%N	%S
Experimental – Duplicata 1	26,77	3,08	3,48	6,87
Experimental – Duplicata 2	26,86	3,03	3,48	7,31
Média experimental	26,81	3,05	3,48	7,09
Cálculo teórico	26,88	3,26	3,48	7,97
Erro Relativo	0,26%	6,4%	0%	11,0%

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

O erro relativo observado nos valores está enquadrado dentro do esperado para análises elementares. A boa correlação entre os dados teóricos e os dados experimentais evidenciam que a fórmula molecular sugerida está correta e indica a provável pureza da amostra.

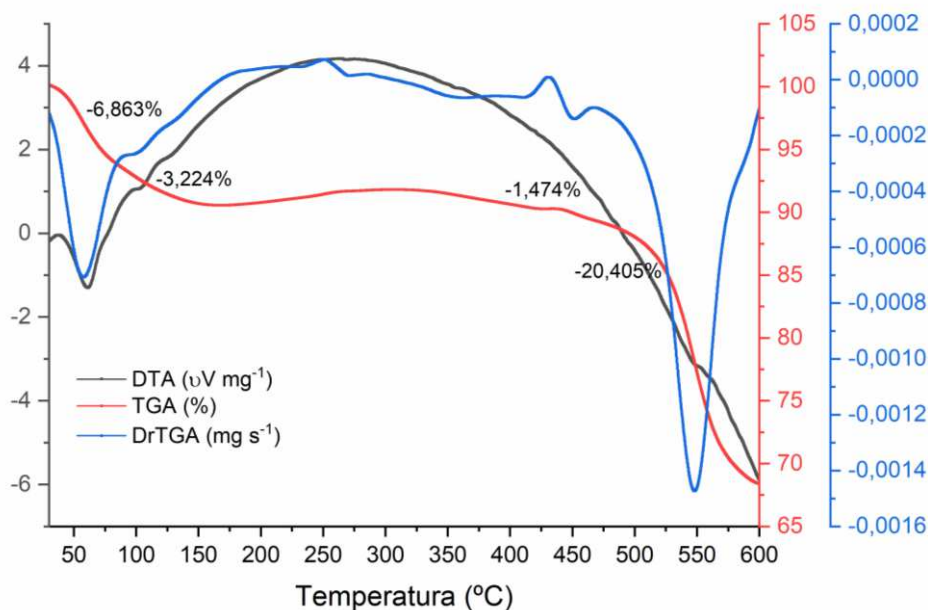
7.3 Análise Térmica

Para a análise da decomposição térmica do composto Nd-PBS-INH-2, realizou-se a análise termogravimétrica da amostra e se obteve o gráfico da figura 55.

Para a atribuição das perdas de massa, considerou-se a fórmula molecular $C_{27}H_{39}N_3Nd_2O_{26}S_3$, obtida com a análise elementar, que possui massa molar igual a $1206,27 \text{ g mol}^{-1}$. Logo, os dois primeiros eventos, que ocorrem até aproximadamente 120°C , com perda mássica total de $10,087\%$ ($121,68 \text{ g mol}^{-1}$) indicam a perda de sete moléculas de água ($126,14 \text{ g mol}^{-1}$), não sendo identificadas as outras três moléculas previstas. A ocorrência de dois eventos distintos de perda de água indica que existem moléculas coordenadas e moléculas de água de cristalização. Após esse evento, há uma ampla faixa entre 150 e 420°C onde não se observam eventos de perda mássica, evidenciando a estabilidade térmica do composto sintetizado nesse intervalo. O próximo evento, por sua vez, conta com uma perda de $1,474\%$ ($17,78 \text{ g mol}^{-1}$) da massa inicial e termina em aproximadamente 465°C . O valor dessa perda indica a degradação parcial da INH, liberando fragmentos do grupo hidrazida. Por fim, entre

480 e 590°C há a degradação completa do polímero, ocorrendo a fragmentação dos ligantes orgânicos resistentes. Ao término da análise, o resíduo final corresponde a 68,034% ($820,67 \text{ g mol}^{-1}$) e representa a combinação de óxidos ($336,48 \text{ g mol}^{-1}$) e carbonatos ($468,48 \text{ g mol}^{-1}$) de neodímio, e/ou resíduos carbonáceos.

Figura 55 - Análise termogravimétrica para o composto Nd-PBS-INH-2.

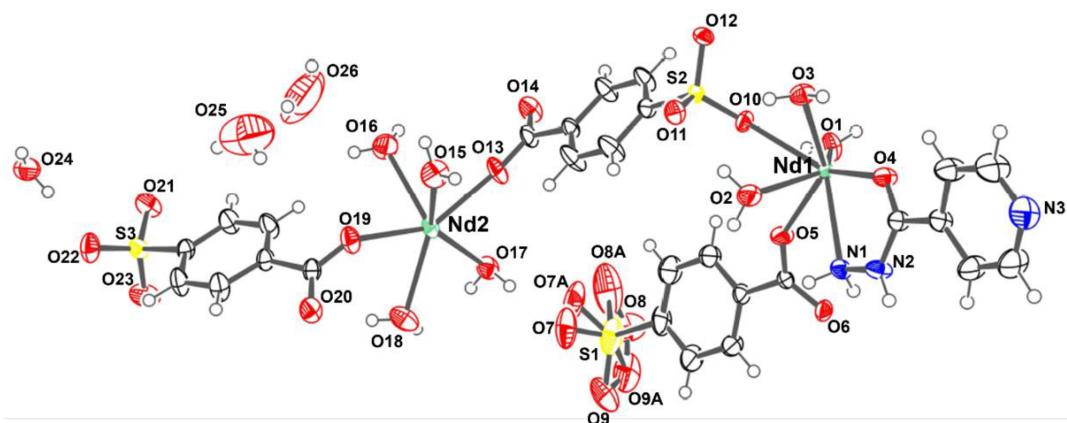


Fonte: Elaborado pela autora (2025).

7.4 Elucidação estrutural

As constatações feitas a partir das caracterizações químicas são confirmadas por meio das análises completas da difração de raios X por monocristal. O polímero Nd-PBS-INH-2 cristaliza no grupo espacial $P\bar{1}$, pertencente ao sistema triclinico e é identificado com uma rede bidimensional. A unidade assimétrica do polímero está representada na figura 56 e revela a existência de dois átomos de neodímio cristalograficamente independentes.

Figura 56 - Unidade assimétrica do composto Nd-PBS-INH-2.

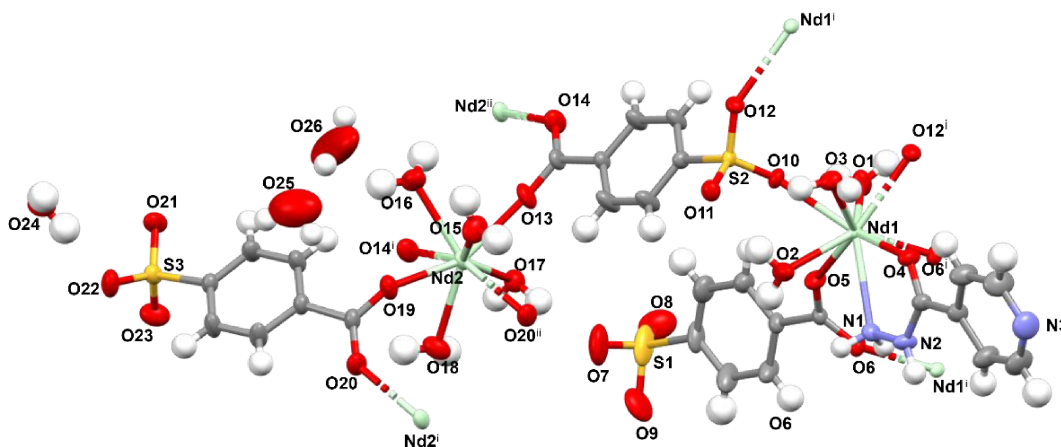


Os nomes dos átomos de carbono e de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A unidade assimétrica com as redes de coordenação completas pode ser visualizada na figura 57, evidenciando que a coordenação do 4-sulfobenzoato ocorre por meio dos dois grupos funcionais presentes. Uma molécula do 4-sulfobenzoato se coordena de maneira semelhante a uma coordenação vista na rede do polímero Nd-PBS-INH-1, onde o ligante assume papel de ponte e se liga a três cátions metálicos de forma simultânea. Além desse tipo de coordenação, as outras duas moléculas de 4-sulfobenzoato se coordenam via grupo carboxilato a dois cátions de neodímio. A isoniazida, por sua vez, se coordena apenas pela hidrazida. Dessa maneira, ao estender a esfera de coordenação do centro metálico, nota-se que Nd1 possui número de coordenação 9, enquanto para o Nd2, o número de coordenação é igual a 8, condizente com o fato de que a isoniazida não se coordena a esse átomo. As geometrias apresentadas ao redor dos átomos centrais podem ser vistas na figura 58 e são classificadas como antiprismática quadrada monoencapuzada e como dodecaédrica trigonal para os átomos Nd1 e Nd2, respectivamente. A geometria observada em Nd1 é a mesma vista no polímero Nd-PBS-INH-1. Nd1 se coordena a quatro moléculas de 4-sulfobenzoato, uma molécula de isoniazida e três moléculas de água. Já o Nd2 se coordena a quatro moléculas de 4-sulfobenzoato e quatro moléculas de água.

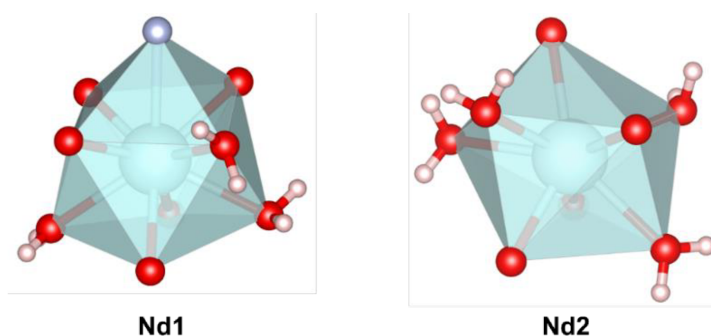
Figura 57 - Extensão da unidade assimétrica do composto Nd-PBS-INH-2 de acordo com a esfera de coordenação.



Códigos de simetria: (i) 1 - x, 1 - y, 1 - z; (ii) 2 - x, 1 - y, 1 - z.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura 58 - Esferas de coordenação dos cátions Nd^{3+} .



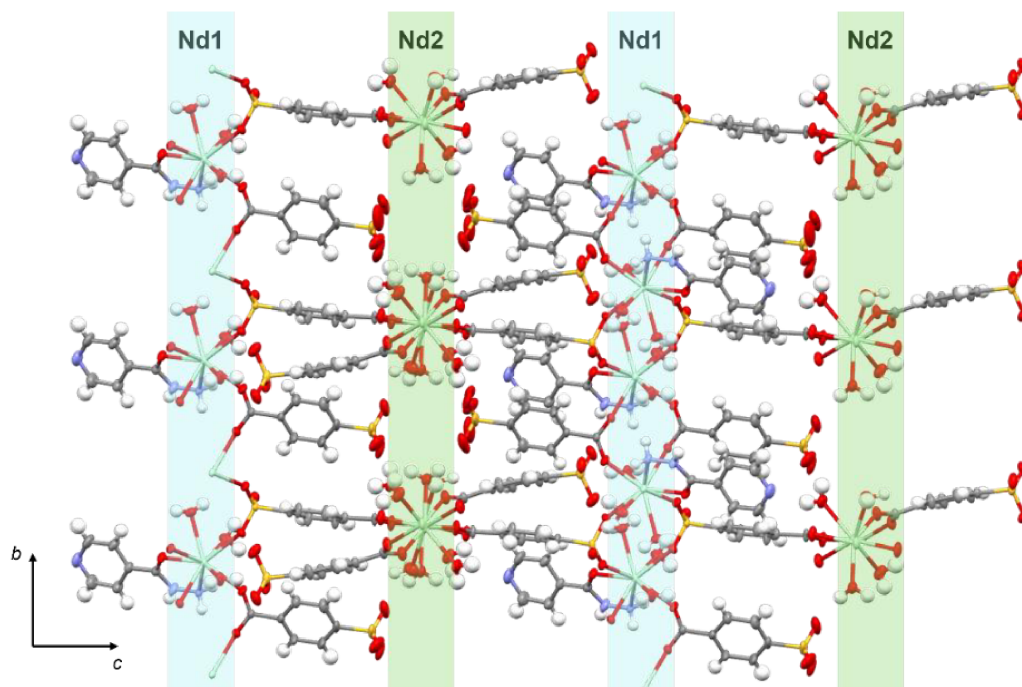
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

É lícito que o grupo sulfonato composto pelos átomos S1, O7, O8 e O9 sofre o fenômeno de desordem posicional. Esse fenômeno ocorre devido um defeito na rede cristalina, onde um átomo ocupa mais de uma posição ao longo do sólido cristalino (AURIEMMA; DE ROSA; CORRADINI, 2005; MÜLLER *et al.*, 2006). Assim, o elemento desordenado está distribuído em posições diferentes, o que faz com que ele adquira fatores de ocupação fracionados na representação do refinamento, indicando qual é a proporção que o átomo em questão aparece em cada posição (MÜLLER *et al.*, 2006). No caso do polímero Nd-PBS-INH-2 desse estudo, a desordem acontece em consequência à liberdade rotacional do grupo sulfonato do PBS. Assim, os átomos O7, O8 e O9 são representados com uma segunda parte: O7A, O8A e O9A,

respectivamente. A ocupação dos sítios das primeiras partes desses átomos (O7, O8, O9) é igual a 0,64, enquanto das segundas partes (O7A, O8A, O9A) é igual a 0,36. Nota-se que ao somar a ocupação dos pares de átomos, o valor encontrado é igual a 1,00.

O papel espaçador do 4-sulfobenzoato se torna mais evidente ao expandir a rede polimérica da forma demonstrada na figura 59. Também se percebe que a isoniazida, nesse caso, não contribui para o aumento da dimensionalidade da rede cristalina, uma vez que o anel piridínico não exibe coordenação com os átomos centrais.

Figura 59 - Extensão da rede polimérica Nd-PBS-INH-2.



As moléculas de água de cristalização foram omitidas para melhor visualização. Destacou-se as fileiras formadas pelos átomos Nd1 e Nd2.

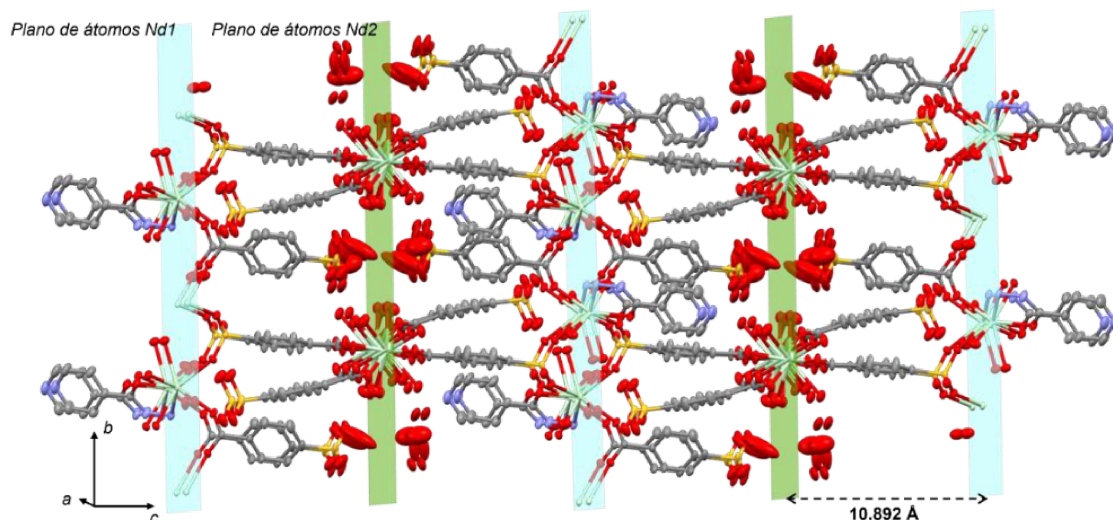
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Os planos construídos para a sequência de átomos Nd1 e Nd2, assim como a distância entre eles, estão ilustrados na figura 60.

As folhas bidimensionais formadas pelo polímero, assim como as ligações de hidrogênio presentes na rede são representadas na figura 61. As ligações de hidrogênio são ilustradas por meio das linhas tracejadas observadas. É possível notar que elas acontecem sobretudo por meio dos grupos sulfonato, do ligante nitrogenado

e das moléculas de água. Os dados referentes aos comprimentos e ângulos de ligações de hidrogênio estão disponibilizados no apêndice E.

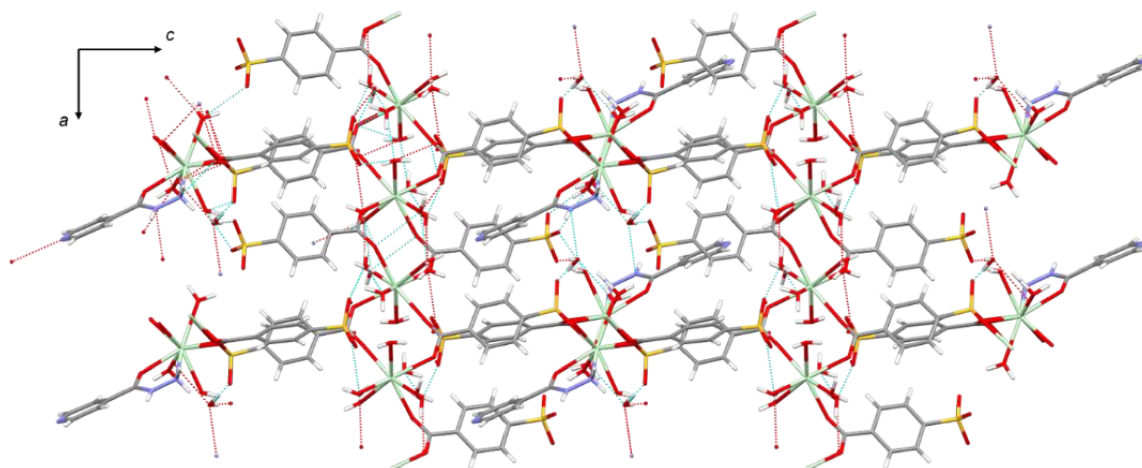
Figura 60 - Visão dos planos formados pela repetição dos átomos Nd1 e Nd2.



Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Elaborado pela autora, 2025.

Figura 61 - Ligações de hidrogênio presentes no composto Nd-PBS-INH-2.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Os comprimentos das ligações formadas entre os átomos participantes das esferas de coordenação estão indicados na tabela 16. As ligações entre o neodímio e os átomos de oxigênio dos ligantes apresentam valores semelhantes, tanto com os átomos de moléculas de água, tanto com os átomos de moléculas do 4-sulfobenzóico,

não havendo diferença significativa entre os grupos sulfonato e carboxilato. A maior diferença dos comprimentos de ligação, em relação aos demais, está no comprimento que envolve a ligação Nd1-N1, onde o átomo de nitrogênio pertence ao grupo hidrazida da INH. Essa diferença decorre da estrutura rígida do ligante, visto que ele se coordena de maneira bidentada.

Os parâmetros cristalográficos estão evidenciados na tabela 17 e indicam um bom tratamento de dados, apontando uma boa correlação entre o modelo calculado e o modelo observado. A fórmula molecular é condizente com o encontrado na análise elementar. Dessa maneira, a notação que simplifica a estrutura Nd-PBS-INH-2 é $\{[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{PBS})_3(\text{INH})].3\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Tabela 16 - Comprimentos de ligação entre M-O e M-N para o composto Nd-PBS-INH-2.

Ligação	Comprimento de ligação / Å
Nd1-O1	2,579 (2)
Nd1-O2	2,521 (2)
Nd1-O3	2,536 (2)
Nd1-O4	2,470 (2)
Nd1-O5	2,363 (2)
Nd1-O6 ⁱ	2,391 (2)
Nd1-O10	2,522 (2)
Nd1-O12 ⁱ	2,521 (2)
Nd1-N1	2,685 (2)
Nd2-O13	2,370 (2)
Nd2-O14 ⁱ	2,407 (2)
Nd2-O15	2,543 (2)
Nd2-O16	2,466 (2)
Nd2-O17	2,529 (2)
Nd2-O18	2,526 (2)
Nd2-O19	2,391 (2)
Nd2-O20 ⁱⁱ	2,397 (2)

Códigos de simetria: (i) 1 - x, 1 - y, 1 - z; (ii) 2 - x, 1 - y, 1 - z.

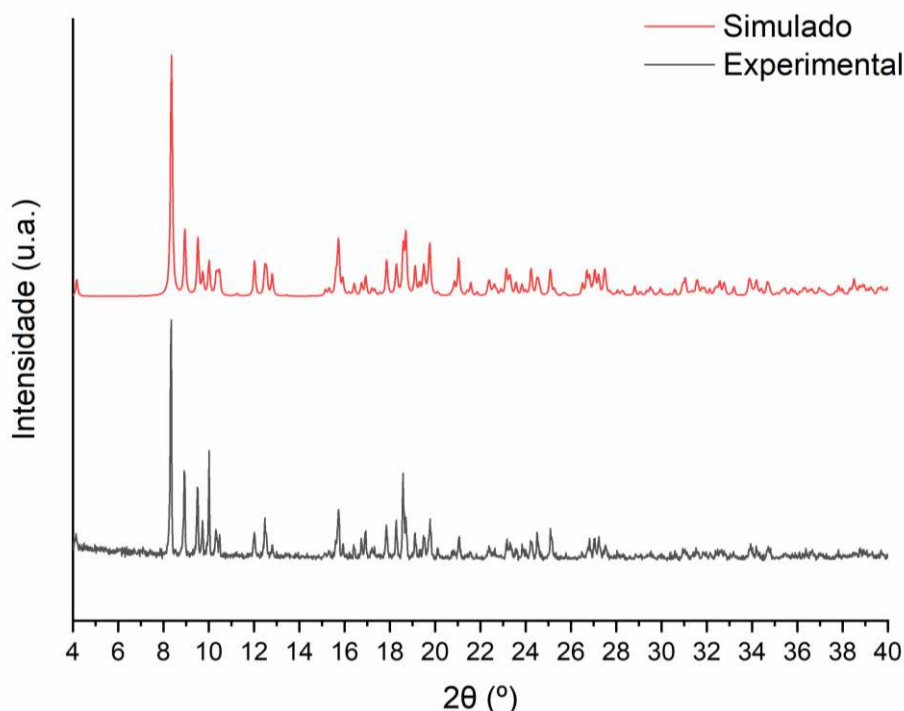
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Para a obtenção de informações sobre a pureza e a uniformidade da amostra obtida, realizou-se uma medida de difração de raios X por policristais, cujo difratograma está ilustrado na figura 62. Para essa amostra, não há a ocorrência de picos adicionais, desvios significativos nas posições 2θ ou a supressão de picos do polímero Nd-PBS-INH-2, indicando que o material está cristalograficamente puro, sem a presença de fases secundárias ou impurezas, assim como foi visto na análise elementar de CHNS.

Tabela 17 - Parâmetros cristalográficos do composto Nd-PBS-INH-2.

Parâmetro	Dados
Dados sobre o cristal	
Fórmula Molecular Mínima	$C_{27}H_{39}N_3Nd_2O_{26}S_3$
Massa Molar ($g\ mol^{-1}$)	1206,27
Sistema Cristalino; Grupo Espacial	Triclínico, $P\bar{1}$
Temperatura (K)	300,15
$a; b; c$ (Å)	9,97845 (9); 10,62732 (12); 21,14688 (19)
$\alpha; \beta; \gamma$ ($^\circ$)	91,8184(8); 90,4714(7); 111,6817(9)
V (Å ³)	2082,32 (4)
Z	2
Tipo de Radiação	Mo $K\alpha$
μ (mm^{-1})	2,712
Tamanho do Cristal (mm)	0,74 x 0,38 x 0,12
Dados de coleta	
Correção de Absorção	Modo <i>Gaussian</i> (<i>CrysAlis^{PRO}</i> ; Rigaku OD, 2022)
Nº de reflexões medidas, independentes e observadas [$I > 2(I)\sigma$]	68106, 14909, 13515
R_{int}	0,0357
Dados de refinamento	
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]; wR (F^2); S	0,0283; 0,0667; 1,073
Número de reflexões	14909
Número de parâmetros	598

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura 62 - Difratoograma do composto Nd-PBS-INH-2.

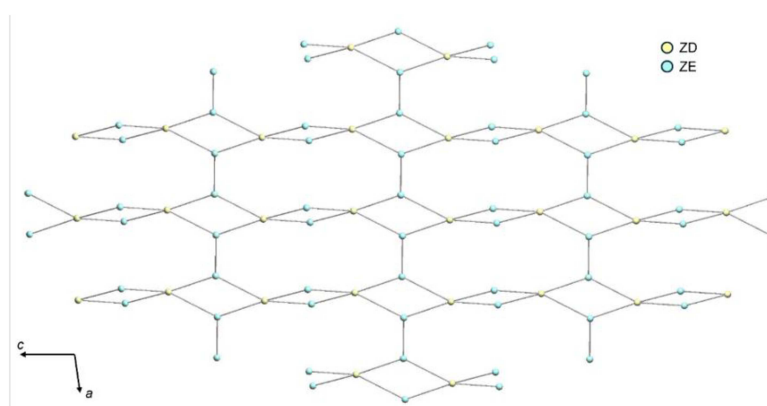
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

7.5 Análise Topológica

Com a estrutura cristalina elucidada, é viável a apresentação da análise topológica do polímero em questão por meio do programa *ToposPro*. Para essa simplificação, os ligantes e os centros metálicos foram considerados como diferentes pontos. Utilizando a simplificação padrão, o composto foi representado utilizando cinco vértices: ZA = H₂O, ZB = C₆H₇N₃O (INH), ZC = C₇H₄O₅S (PBS), ZD = C₇H₄O₇S e ZE=Nd. Contudo, ao verificar a rede composta por apenas os nós que realizam 3 ou mais conexões, constata-se que os vértices ZA, ZB e ZC não contribuem para a propagação da rede polimérica e os vértices ZD e ZE representam a rede bidimensional. Essa rede simplificada está indicada na figura 63 e é classificada como uma rede de topologia **fes** sendo uniodal, 3-conectada. O símbolo de ponto da rede é {4.8²}. Na literatura, existem alguns exemplos de polímeros de coordenação reportados com a mesma topologia de rede (FAN *et al.*, 2020; GU *et al.*, 2019; GUPTA *et al.*, 2015; JAROS *et al.*, 2019; KOWALIK *et al.*, 2019; KUSUMOTO *et al.*, 2023; QU *et al.*, 2015; SIDAR *et al.*, 2025; SOTNIK *et al.*, 2015; THUÉRY; HARROWFIELD, 2020; WU *et al.*, 2022; YANG *et al.*, 2016). Entre eles, têm-se um polímero bidimensional de chumbo com o

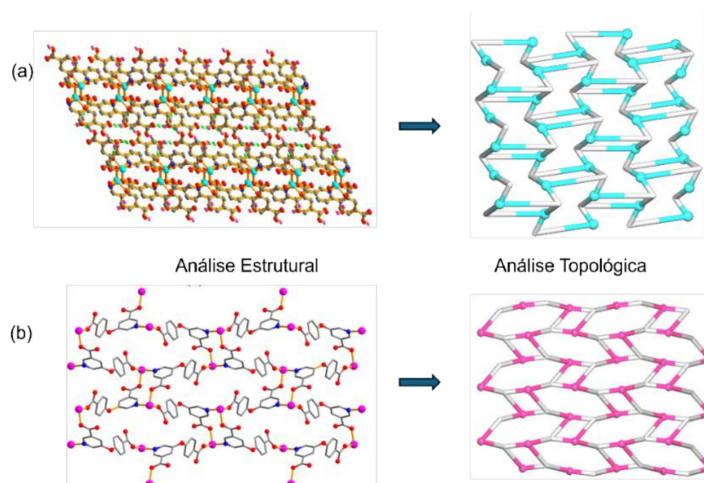
ligante ácido 4-(5-carboxipiridil-2)isofáltico, geometria piramidal quadrada distorcida e grupo espacial $P2_1/c$ (YANG *et al.*, 2016). Um outro exemplo, é um polímero de cobalto, que utiliza o ácido 5-(3,4-dicarboxilfenil)picolínico como ligante, possuindo geometria octaédrica distorcida, além de cristalizar no grupo espacial $P2_1/n$. Esse polímero de Co^{2+} foi submetido a testes catalíticos e mostraram ser ativos na oxidação de álcoois com $t\text{BuOOH}$ (GU *et al.*, 2019). A figura 64 apresenta a análise estrutural e a análise topológica dos exemplos apresentados.

Figura 63 - Simplificação da rede polimérica Nd-PBS-INH-2.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura 64 - Exemplos de estruturas com rede fes, em que (a) polímero de chumbo e (b) polímero de cobalto.



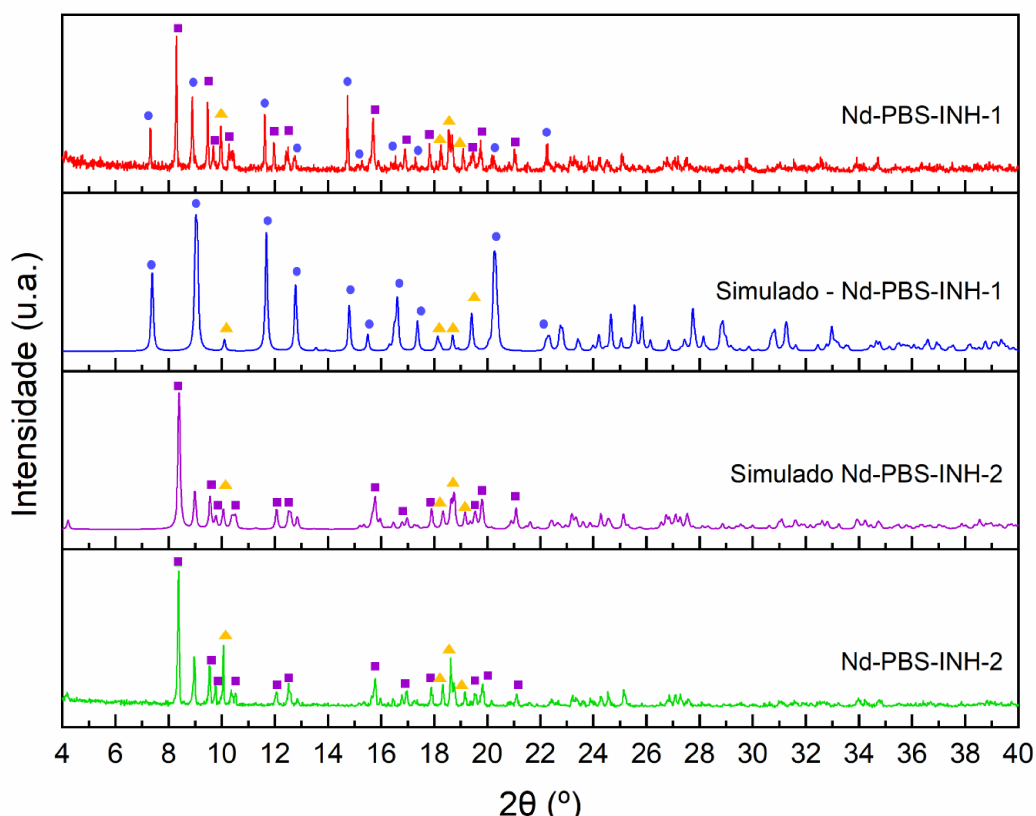
Fonte: Adaptado de Yang (2016) e Gu (2019).

CAPÍTULO VIII – RESULTADOS E DISCUSSÃO – COMPARAÇÃO ENTRE OS POLÍMEROS DE Nd(III)

8 ND-PBS-INH-1 VS ND-PBS-INH-2

Em uma análise comparativa entre os polímeros Nd-PBS-INH-1 e Nd-PBS-INH-2, plotou-se em conjunto os difratogramas obtidos para ambos os polímeros, assim como mostrada na figura 65. A partir de $22,2^\circ$ (2θ) não foram atribuídas fases para os picos presentes, uma vez que alguns dos picos apresentados para Nd-PBS-INH-1 não podem ser diferenciados de ruído do experimento.

Figura 65 - Comparação entre os difratogramas obtidos para Nd-PBS-INH-1 e Nd-PBS-INH-2.



Os picos correspondentes a fase do Nd-PBS-INH-1 estão representadas pelo círculo azul, os correspondentes a fase Nd-PBS-INH-2, o quadrado roxo. Além disso, os picos que podem ser vistos nos difratogramas de ambas as fases estão representados pelo triângulo amarelo.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Percebe-se que a mistura de fases determinada anteriormente para o primeiro polímero de neodímio sintetizado consiste em uma mistura das duas estruturas de

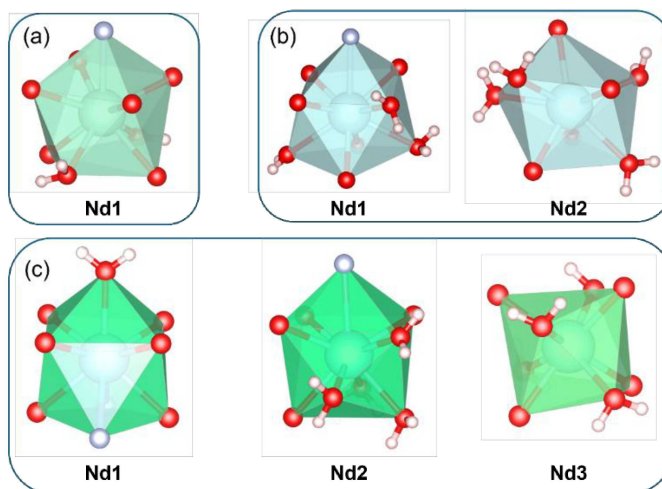
Nd^{3+} determinadas nesse trabalho. Dessa forma, conclui-se que as sutis variações no método sintético afetam a formação da rede cristalina.

Outro fator a ser visto, é a cinética de formação dos monocristais, uma vez que dentre as duas fases apresentadas, um composto pode ser cineticamente favorecido, enquanto o outro termodinamicamente favorecido.

Além dessas duas redes poliméricas apresentadas, em um trabalho anterior, foi obtido um polímero de coordenação iônico de Nd(III) (Nd-PBS-INH) com redes interpenetradas, utilizando os mesmos ligantes e solventes (CALISTO; DE ABREU; DINIZ, 2024). Nesse caso, existe uma rede unidimensional aniônica presente nos poros de uma rede tridimensional catiônica. A rede 1D é formada por um átomo distinto de Nd^{3+} , enquanto a rede 3D apresenta dois átomos Nd^{3+} cristalograficamente diferentes. A tabela 18 aborda uma série de comparações qualitativas dos três polímeros. A grande diferença observada entre os volumes das células unitárias dos polímeros Nd-PBS-INH-1 e Nd-PBS-INH-2 em relação à célula unitária do polímero Nd-PBS-INH demonstra o efeito da tridimensionalidade e da interpenetração de redes em polímeros de coordenação.

Além disso, as figuras 66 e 67 comparam as esferas de coordenação presentes nas três redes em destaque nesse capítulo e as redes simplificadas por análise topológica desses compostos, respectivamente.

Figura 66 - Comparação entre as esferas de coordenação dos átomos centrais dos polímeros Nd-PBS-INH-1 , Nd-PBS-INH-2 e Nd-PBS-INH .



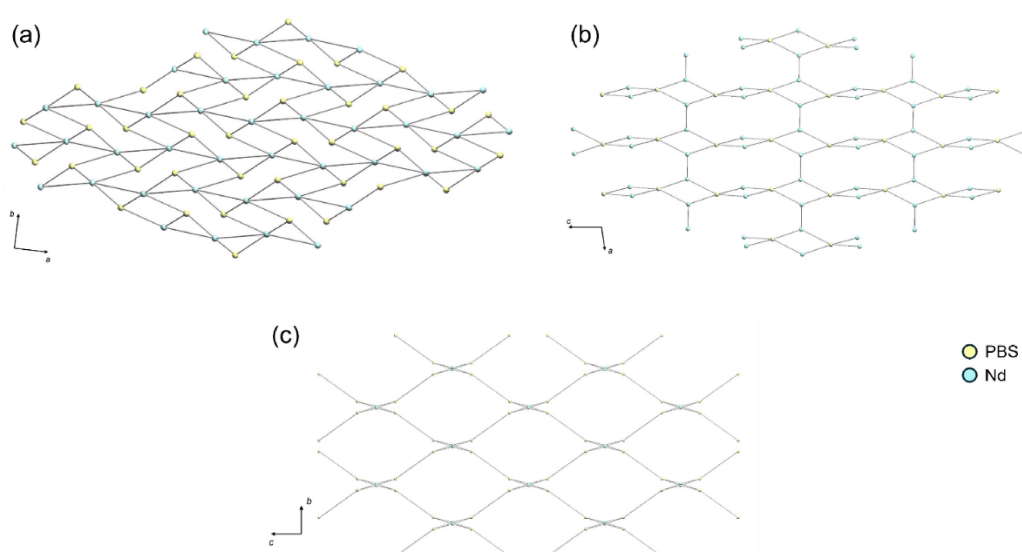
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Tabela 18 - Comparações de parâmetros de síntese e estruturais de três polímeros de coordenação de Nd(III).

	Nd-PBS-INH-1	Nd-PBS-INH-2	Nd-PBS-INH
Proporção utilizada na síntese (Nd:PBS:INH)	(2:3:2)	(2:3:2)	(1:1:1)
Método de síntese	Evaporação lenta	Evaporação lenta	Evaporação lenta
Tempo para formação de cristais	18 dias	6 dias	47 dias
Fórmula Molecular	$C_{20}H_{21}N_3NdO_{14}S_2$	$C_{27}H_{39}N_3Nd_2O_{26}S_3$	$C_{33}H_{42.5}N_6Nd_2O_{25.5}S_3$
Massa molar (g mol ⁻¹)	735,76	1206,27	2638,77
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$C2/c$
$a; b; c$ (Å)	13,0500 (4); 9,7747 (3); 20,1061 (7)	9,97845 (9); 10,62732 (12); 21,14688 (19)	44.4766 (3), 21.3079 (1), 10.3339 (1)
$\alpha; \beta; \gamma$ (°)	90; 102,921 (3); 90	91,8184 (8); 90,4714 (7); 111,6817 (9)	90, 109.625 (1), 90
V (Å ³)	2499,79 (14)	2082,32 (4)	9224.57 (13)
Z	4	2	4

Fonte: Elaborado pela autora, 2025.

Figura 67 - Comparações entre as redes simplificadas dos polímeros (a)Nd-PBS-INH-1, (b)Nd-PBS-INH-2 e (c)Nd-PBS-INH.



Fonte: Elaborado pela autora, 2025.

Nota-se que os átomos centrais que possuem número de coordenação igual a 9 (Nd1 de Nd-PBS-INH-1; Nd1 de Nd-PBS-INH-2; Nd1 e Nd2 de Nd-PBS-INH), apresentam a mesma geometria de coordenação (antiprismática quadrada monoencapuzada). Além disso, vê-se que todas as redes simplificadas da série de polímeros Nd-PBS-INH apresentam os mesmos vértices essenciais para a propagação da rede polimérica, sendo eles o cátion metálico e o ligante 4-sulfobenzoato.

CAPÍTULO IX – CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS

9 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram sintetizados quatro novos polímeros de coordenação bidimensionais, Cu-PBS-INH, Er-PBS-INH, Nd-PBS-INH-1 e Nd-PBS-INH-2, em uma combinação dos ligantes isoniazida e 4-sulfobenzoato com um cátion metálico de transição (Cu^{2+}) e íons lantanídeos (Er^{3+} e Nd^{3+}). Foram utilizadas duas técnicas de cristalização para a obtenção de monocristais, onde a síntese por resfriamento lento indicou um rendimento percentual inferior à síntese por evaporação lenta, a qual foi apontado um melhor aproveitamento. Todos os compostos inéditos foram caracterizados quimicamente por meio de IV, CHNS e TG, apresentando resultados satisfatórios e condizentes com as caracterizações estruturais obtidas pelos dados de difração de raios X por monocristal. Apesar da amostra do composto Nd-PBS-INH-1 ter apresentado mistura nas análises por CHNS e DRXP, uma comparação com o composto Nd-PBS-INH-2 demonstrou que a segunda fase presente é a do segundo polímero obtido, o qual é possível se obter com um grau de pureza relevante. Ao fim da análise de cada rede cristalina, obteve-se as redes cristalinas simplificadas, por meio da análise topológica, facilitando a visualização do formato de rede. Além disso, evidenciou-se a versatilidade da montagem de redes poliméricas com compostos de coordenação, comparando as duas estruturas de Nd-PBS-INH-1 e Nd-PBS-INH-2 com um polímero da literatura que utiliza os mesmos ligantes e centro metálico, mas que apresentam pequenas divergências em suas sínteses. Além disso, mostrou que mesmo sendo compostos quimicamente semelhantes, as redes poliméricas formadas são distintas. Essa diferença está no método de síntese e no tempo de cristalização dos compostos.

Como perspectivas futuras, existe a possibilidade da exploração das possíveis aplicações dos compostos sintetizados, como a realização de testes de adsorção, testes de luminescência e testes catalíticos, uma vez que os ligantes utilizados nessa pesquisa ainda são poucos explorados em usos concomitantes.

REFERÊNCIAS

2400 Series 11 CHNS/O Analyzer User's Guide. **Perkin Elmer**, 1998.

AFKHAMI, F. A.; KHANDAR, A. A.; MAHMOUDI, G.; AMINI, M.; MOLINS, E.; GARCZAREK, P.; LIPKOWSKI, J.; WHITE, J. M.; KIRILLOV, A. M. New cadmium(II) and zinc(II) coordination polymers derived from a pyridine-hydrazone block: Self-assembly generation, structural and topological features, and theoretical analysis. **Inorganica Chimica Acta**, v. 458, p. 68–76, 2017.

ALEXANDROV, E. V.; SHEVCHENKO, A. P.; NEKRASOVA, N. A.; BLATOV, V. A. Topological methods for analysis and design of coordination polymers. **Russian Chemical Reviews**, v. 91, n. 4, 2022.

ANWAR, M. I.; ASAD, M.; MA, L.; ZHANG, W.; ABBAS, A.; KHAN, M. Y.; ZEESHAN, M.; KHATOON, A.; GAO, R.; MANZOOR, S.; NAEEM ASHIQ, M.; HUSSAIN, S.; SHAHID, M.; YANG, G. Nitrogenous MOFs and their composites as high-performance electrode material for supercapacitors: Recent advances and perspectives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 478, 2023.

AURIEMMA, F.; DE ROSA, C.; CORRADINI, P. Solid mesophases in semicrystalline polymers: Structural analysis by diffraction techniques. **Advances in Polymer Science**, v. 181, p. 1–74, 2005.

BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X. M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, v. 14, n. 9, p. 3001–3004, 2012.

BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X. M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.

BATTEN, S. R.; NEVILLE, S. M.; TURNER, D. R. **Coordination polymers: design, analysis and application**. 1. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2019.

BEGUM, M.; WANG, F.; SABOOR, A.; KHAN, A.; LV, G.; OUSSAMA, L.; SHEN, J.; BAI, J. A critical review on the modification and application of MOF-808 frameworks. **Separation and Purification Technology**, v. 368, 2025.

BERG, E. W.; ALAN, A. Studies on Coordination Polymers. Part I: Coordination Polymers of 8,8'-dihydroxy-5,5'-biquinolyl. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 454–459, 1962.

BLATOV, V. A.; SHEVCHENKO, A. P.; PROSERPIO, D. M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package topospro. **Crystal Growth and Design**, v. 14, n. 7, p. 3576–3586, 2014.

BORA, S. J.; PAUL, R.; NANDI, M.; BHATTACHARYYA, P. K. Two-fold interpenetrating btc based cobaltous coordination polymer: A promising catalyst for solvent free oxidation of 1-hexene. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 256, p. 38–44, 2017.

BRITE VIEIRA, G.; GONÇALVES DE SOUZA, A.; BRAGA FERREIRA, G.; NETTO BATALHA, P.; BARRA DE ALMEIDA, F. Synthesis and catalytic performance of One-Dimensional coordination polymers for Knoevenagel condensation under green conditions. **Inorganica Chimica Acta**, v. 568, 2024.

BUASAKUN, J.; SRILAOONG, P.; CHAINOK, K.; RAKSAKON, C.; RATTANAKRAM, R.; DUANGTHONGYOU, T. Dual luminescent coordination polymers based on flexible aliphatic carboxylate ligands supplemented by rigid bipyridyl ligands for 2,4-dinitrophenol (DNP) and iron(III) ion detection. **Polyhedron**, v. 204, 2021.

BÜNZLI, J. C. G. Review: Lanthanide coordination chemistry: From old concepts to coordination polymers. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 67, p. 3706–3733, 2014.

CALISTO, V. F. M.; DE ABREU, H. A.; DINIZ, R. Experimental and theoretical structural investigation of an ionic Nd coordination polymer. **Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry**, v. 80, n. 10, 2024.

CHEN, F. F.; WANG, S. H.; TANG, X. Y.; LI, J. Q.; CHI, Y. X.; JIN, J. Syntheses, structures and luminescent properties of a series of Ln(III) coordination polymers. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 74, n. 4–6, p. 616–629, 2021.

CHEN, Q.; WANG, X. F.; HU, H. M.; WANG, J.; AN, R.; DONG, F. X.; YANG, M. L.; XUE, G. L. Effect of pH on the construction of lead coordination polymers by the diverse coordination modes of sulfonate functionalized imidazophenanthroline derivative ligand. **Polyhedron**, v. 81, p. 517–524, 2014.

CHENG, Y. Z.; LV, L. L.; ZHANG, L. L.; TANG, Y.; ZHANG, L. P. Syntheses, structures, DNA-binding, cytotoxicity and apoptosis of manganese(II) and ferrous(II) complexes containing 4-sulfobenzoate anion with N,N-heterocyclic amines. **Journal of Molecular Structure**, v. 1228, 2021.

COSTA, C. B. B.; GIULIETTI, M. **Coleção UAB – UFSCar Introdução à cristalização princípios e aplicações**, 2012. Disponível em: <www.editora.ufscar.br>.

CUNHA, M. S.; RIBEIRO, C. E. P.; CORRÊA, C. C.; DINIZ, R. The Hirshfeld surface of three new isonicotinyldiazine co-crystals: Comparison of hydrogen bonds and crystal structures. **Journal of Molecular Structure**, v. 1150, p. 586–594, 2017.

DE ALMEIDA, F. B.; E SILVA, F. H.; YOSHIDA, M. I.; DE ABREU, H. A.; DINIZ, R. An interpenetrated 2D coordination polymer: A candidate for gas adsorption of small molecules. **Inorganica Chimica Acta**, v. 402, p. 60–68, 2013.

DEMADIS, K. D.; ARMAKOLA, E.; PAPATHANASIOU, K. E.; MEZEI, G.; KIRILLOV, A. M. Structural systematics and topological analysis of coordination polymers with

divalent metals and a glycine-derived tripodal phosphonocarboxylate. **Crystal Growth and Design**, v. 14, n. 10, p. 5234–5243, 2014.

DOLOMANOV, O. V.; BOURHIS, L. J.; GILDEA, R. J.; HOWARD, J. A. K.; PUSCHMANN, H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, n. 2, p. 339–341, 2009.

DONARUMA, L. G.; BLOCK, B. P.; LOENING, K. L.; PLATÉ, N.; TSURUTA, T.; BUSCHBECK, K. C.; POHELL, W. H.; REEDUK, J. Nomenclature for Regular Single-Strand and Quasi Single-Strand Inorganic and Coordination Polymers. **Polymer Science**, v. 28, n. 5, p. 1240–1260, 1986.

DZHARDIMALIEVA, G. I.; UFLYAND, I. E. Design and synthesis of coordination polymers with chelated units and their application in nanomaterials science. **RSC Advances**, v. 7, n. 67, 2017.

ÉCIJA, D.; URGEL, J. I.; SEITSONEN, A. P.; AUWÄRTER, W.; BARTH, J. V. Lanthanide-Directed Assembly of Interfacial Coordination Architectures-From Complex Networks to Functional Nanosystems. **Accounts of Chemical Research**, v. 51, n. 2, p. 365–375, 2018.

EDDAOUDI, M.; KIM, J.; ROSI, N.; VODAK, D.; WACHTER, J.; O'KEEFFEE, M.; YAGHI, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. **Science**, v. 295, p. 469–472, 2002.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. 1. ed.: Campus, 1979.

FAN, C.; WANG, L.; XU, C.; WU, R.; LI, N.; ZHANG, D.; ZHANG, X.; BI, S.; FAN, Y. Synthesis, structure diversity, and dye adsorption and luminescent sensing properties of Zinc (II) coordination polymers based on 1,3,5-tris(1-imidazolyl)benzene and 1,3-bis(1-imidazolyl)toluene. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 288, 2020.

FARRUGIA, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: An update. **Journal of Applied Crystallography**, v. 45, n. 4, p. 849–854, 2012.

FRANCO, C. H. J.; AGLIO, R. C.; CORRÊA, C. C.; DINIZ, R. Preparation and topological properties of two structures with p-sulfobenzoic ligands and Zn²⁺ and Mn²⁺ ions. **RSC Advances**, v. 40, n. 78, p. 41461–41468, 2014.

FREITAS, M. C. R.; ANTÔNIO, J. M. S.; ZIOLLI, R. L.; YOSHIDA, M. I.; REY, N. A.; DINIZ, R. Synthesis and structural characterization of a zinc(II) complex of the mycobactericidal drug isoniazid - Toxicity against *Artemia salina*. **Polyhedron**, v. 30, n. 11, p. 1922–1926, 2011.

GU, J.; WEN, M.; CAI, Y.; SHI, Z.; NESTEROV, D. S.; KIRILLOVA, M. V.; KIRILLOV, A. M. Cobalt(II) Coordination Polymers Assembled from Unexplored Pyridine-Carboxylic Acids: Structural Diversity and Catalytic Oxidation of Alcohols. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 9, p. 5875–5885, 2019.

GU, J. Z.; LIANG, X. X.; CUI, Y. H.; WU, J.; KIRILLOV, A. M. Exploring 4-(3-carboxyphenyl)picolinic acid as a semirigid building block for the hydrothermal self-

assembly of diverse metal-organic and supramolecular networks. **CrystEngComm**, v. 19, n. 1, p. 117–128, 2017.

GUPTA, M.; AHMAD, M.; SINGH, R.; MISHRA, R.; SAHU, J.; GUPTA, A. K. Zn(II)/Cd(II) based coordination polymers synthesized from a semi-flexible dicarboxylate ligand and their emission studies. **Polyhedron**, v. 101, p. 86–92, 2015.

HAN, J.; XU, D.; HUANG, Y.; HUA, Y.; DING, X.; LIN, Z.; ZHOU, J.; LIN, H.; CHEN, G.; XU, X.; LIU, G.; XU, D.; LIU, G.; WANG, J.; LIU, J. Developing fine-tuned MOF membranes for highly efficient separation and adsorption of chemical pollutant in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 467, 2024.

HASEGAWA, Y.; SHOJI, S.; KITAGAWA, Y. Luminescent Eu(III)-based Coordination Polymers for Photonic. **Materials Chemistry Letters**, v. 51, n. 2, 2022.

HAUPTMAN, H.; KARLE, J. The Structure of Atoms from Diffraction Studies. **PHYSICAL REVIEW VOLUME**, v. 77, n. 4, 1950.

HE, Y. C.; LI, X. H.; RUAN, Y. M.; XU, Q.; LI, S. X.; MAO, H. X.; ZHAO, F. H.; LI, M. T. Syntheses, structures and luminescent properties of five new Ag(I)-based coordination polymers. **Inorganica Chimica Acta**, v. 557, 2023.

HUANG, B. F.; SUN, T.; SHARIFZADEH, Z.; LV, M. Y.; XIAO, H. P.; LI, X. H.; MORSALI, A. Multinuclear coordination polymers constructed from V-shaped multicarboxylate and bis(imidazol-1-ylmethyl)-benzene ligand: Syntheses, crystal structures, and luminescent properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 405, p. 83–90, 2013.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. 4. ed.: Harper Collins College Publishers, 1993.

JAROS, S. W.; HAUKKA, M.; FLOREK, M.; DA SILVA, M. F. C. G.; POMBEIRO, A. J. L.; KIRILLOV, A. M.; SMOLEŃSKI, P. New Microbe Killers: Self-Assembled Silver(I) coordination polymers driven by a cage-like aminophosphine. **Materials**, v. 12, n. 20, 2019.

JIAO, L.; SUN, S.; MENG, X.; JI, P. Sn-based porous coordination polymer synthesized with two ligands for tandem catalysis producing 5-hydroxymethylfurfural. **Catalysts**, v. 9, n. 9, 2019.

KANDA, S.; KAWAGUCHI, S. Electrical conductivity of some coordination polymers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 34, n. 3, p. 1070–1071, 1961.

KHAN, M. S.; KHALID, M.; AHMAD, M. S.; SHAHID, M.; AHMAD, M. Three-in-one is really better: Exploring the sensing and adsorption properties in a newly designed metal-organic system incorporating a copper(II) ion. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 34, p. 12918–12932, 2019.

KITAGAWA, S.; MATSUDA, R. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, p. 2490–2509, 2007.

KNOBLOCH, F. W.; RAUSCHER, W. H. Coordination polymers of copper(II) prepared at liquid-liquid interfaces. **Journal of Polymer Science**, v. 38, n. 133, p. 261–262, 1959.

KOWALIK, M.; MASTERNAK, J.; KAZIMIERCZUK, K.; KHAVRYUCHENKO, O. V.; KUPCEWICZ, B.; BARSZCZ, B. An unusual four-nuclear Pb(II)-pyrrole-2-carboxylato polymer: The effect of the lone pair and non-covalent interactions on the supramolecular assembly and fluorescence properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 273, p. 207–218, 2019.

KOWALIK, M.; MASTERNAK, J.; KAZIMIERCZUK, K.; KUPCEWICZ, B.; KHAVRYUCHENKO, O. V.; BARSZCZ, B. A comparison of structural and luminescence properties of lead(II) coordination polymers with isomeric thiophenecarboxylate ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 471, p. 446–458, 2018.

KUBO, M.; KISHITA, M.; KURODA, Y. Polymer molecules involving coordination links in the crystals of cupric oxalate and related compounds. **Journal of Polymer Science**, v. 48, n. 150, p. 467–471, 1960.

KUSUMOTO, S.; ATOINI, Y.; MASUDA, S.; KOIDE, Y.; KIM, J. Y.; HAYAMI, S.; KIM, Y.; HARROWFIELD, J.; THUÉRY, P. Flexible Aliphatic Diammonioacetates as Zwitterionic Ligands in UO_2^{2+} Complexes: Diverse Topologies and Interpenetrated Structures. **Inorganic Chemistry**, v. 62, n. 9, p. 3929–3946, 2023.

LADUCA, R. L. Aliphatic and aromatic carboxylate divalent metal coordination polymers incorporating the kinked and hydrogen-bonding capable tethering ligand 4,4'-dipyridylamine. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 1759–1792, 2009.

LEE, G.; AHMED, I.; HOSSAIN, M. A.; LEE, H. J.; JHUNG, S. H. Preparation and functionalization of metal-organic frameworks, MOF-808s, and their application in adsorption. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 452, 2025.

LENG, F.; SHEMCHUK, O.; ROBEYNS, K.; LEYSSENS, T. Complexation: An Interesting Pathway for Combining Two APIs at the Solid State. **Pharmaceutics**, v. 14, n. 9, 2022.

LI, J.; REN, H.; LI, J.; ZHAI, Y.; WANG, L. Two Transition Metal Coordination Polymers: Potential Adsorbents for Contaminant Removal and Photoluminescent Properties. **Journal of Fluorescence**, 2025.

LI, Y. P.; LI, G. L.; XIN, L. Y.; LI, X. L.; LIU, G. Z. Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Two Manganese(II)/Cobalt(II) Coordination Polymers Constructed by Nitrogenous Carboxylic Acid. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 91, n. 7, p. 1397–1402, 2021.

LIU, J. Three 1D coordination polymers based on bipyridinium carboxylate ligands: Photochromism. **Dyes and Pigments**, v. 160, p. 476–482, 2019.

LIU, Z.; FANG, J. J.; WANG, Z. Y.; XIE, Y. P.; LU, X. Structural diversity of copper(I) alkynyl cluster-based coordination polymers utilizing bifunctional pyridine carboxylic acid ligands. **Nanoscale**, 2024.

LV, B.; WANG, X.; HU, H. M.; ZHAO, Y. F.; YANG, M. L.; XUE, G. Synthesis, structure and luminescent sensor of zinc coordination polymers based on a new functionalized bipyridyl carboxylate ligand. **Inorganica Chimica Acta**, v. 453, p. 771–778, 2016.

ŁYSZCZEK, R.; GŁUCHOWSKA, H.; MAZUR, L.; TARASIUK, B.; KINZHYBALO, V.; KIRILLOV, A. M. Structural diversity of alkali metal coordination polymers driven by flexible biphenyl-4,4'-dioxydiacetic acid. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 265, p. 92–99, 2018.

MA, L. F.; LI, C. P.; WANG, L. Y.; DU, M. Coll and ZnII coordination frameworks with benzene-1,2,3-tricarboxylate tecton and flexible dipyridyl co-ligand: A new type of entangled architecture and a unique 4-connected topological network. **Crystal Growth and Design**, v. 11, n. 8, p. 3309–3312, 2011.

MA, L. F.; LIU, J. Q.; WANG, L. Y. Two new polymers constructed from bisdentate function of the 4,4'-bipyridine and 4-sulfobenzoate. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, v. 37, n. 7, p. 501–506, 2007.

MACRAE, C. F.; SOVAGO, I.; COTTRELL, S. J.; GALEK, P. T. A.; MCCABE, P.; PIDCOCK, E.; PLATINGS, M.; SHIELDS, G. P.; STEVENS, J. S.; TOWLER, M.; WOOD, P. A. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 53, p. 226–235, 2020.

MAHMOUDI, G.; BAUZÁ, A.; FRONTERA, A.; GARCZAREK, P.; STILINOVIĆ, V.; KIRILLOV, A. M.; KENNEDY, A.; RUIZ-PÉREZ, C. Metal-organic and supramolecular lead(II) networks assembled from isomeric nicotinoylhydrazones: The effects of ligand geometry and counter-ion on topology and supramolecular assembly. **CrystEngComm**, v. 18, n. 28, p. 5375–5385, 2016.

MAHMOUDI, G.; CHOWDHURY, H.; LOFLAND, S. E.; GHOSH, B. K.; KIRILLOV, A. M. Two manganese(II) coordination polymers driven by (iso)nicotinoyl-hydrazone blocks and pseudohalide ancillary ligands: syntheses, structural features, and magnetic properties. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 70, n. 12, p. 1973–1983, 2017.

MAITY, D. K.; OTAKE, K.; GHOSH, S.; KITAGAWA, H.; GHOSHAL, D. Sulfonic Group Functionalized Mixed Ligand Coordination Polymers: Synthesis, Characterization, Water Sorption, and Proton Conduction Studies. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 3, p. 1581–1590, 2017.

MIYAH, Y.; EL MESSAOUDI, N.; BENJELLOUN, M.; GEORGIN, J.; FRANCO, D. S. P.; ACIKBAS, Y.; KUSUMA, H. S.; SILLANPÄÄ, M. MOF-derived magnetic nanocomposites as potential formulations for the efficient removal of organic pollutants from water via adsorption and advanced oxidation processes: A review. **Materials Today Sustainability**, v. 28, 2024.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 3, p. 653–658, 2008.

MÜLLER, P.; HERBST-IRMER, R.; SPEK, A. L.; SCHNEIDER, T. R.; SAWAYA, M. R. **Crystal Structure Refinement: A crystallographer's guide to SHELXL**. 1. ed.: Oxford University Press, 2006.

MUSLIM, M.; ALI, A.; NEOGI, I.; DEGE, N.; SHAHID, M.; AHMAD, M. Facile synthesis, topological study, and adsorption properties of a novel Co (II)-based coordination polymer for adsorptive removal of methylene blue and methyl orange dyes. **Polyhedron**, v. 210, 2021.

NASKAR, K.; DEY, A.; DUTTA, B.; AHMED, F.; SEN, C.; MIR, M. H.; ROY, P. P.; SINHA, C. Intercatenated Coordination Polymers (ICPs) of Carboxylato Bridged Zn(II)-Isoniazid and Their Electrical Conductivity. **Crystal Growth and Design**, v. 17, n. 6, p. 3267–3276, 2017.

NASKAR, K.; DEY, A.; MAITY, S.; RAY, P. P.; GHOSH, P.; SINHA, C. Biporous Cd(II) Coordination Polymer via in Situ Disulfide Bond Formation: Self-Healing and Application to Photosensitive Optoelectronic Device. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 8, p. 5518–5528, 2020.

NASKAR, K.; DEY, A.; MAITY, S.; RAY, P. P.; SINHA, C. Charge Transportation in Zn(II)/Cd(II)-Based 2D MOFs of 5-Nitro-isophthalate with Isonicotinic Hydrazide. **Crystal Growth and Design**, v. 21, n. 9, p. 4847–4856, 2021.

NAZARI-ARSHAD, S.; MOHAMMADIKISH, M. Copper-based coordination polymer as a fast and efficient dye adsorbent from aqueous solutions. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 75, n. 15–16, p. 2214–2227, 2022.

O'KEEFFE, M.; EDDAOUDI, M.; LI, H.; REINEKE, T.; YAGHI, O. M. Frameworks for extended solids: geometrical design principles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 152, p. 3–20, 2000.

O'KEEFFE, M.; PESKOV, M. A.; RAMSDEN, S. J.; YAGHI, O. M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 12, p. 1782–1789, 2008.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. 3. ed.: Thomson Brooks/Cole, 2001.

PASCUAL-ÁLVAREZ, A.; CANO, J.; LLORET, F.; FERRANDO-SORIA, J.; ARMENTANO, D.; PARDO, E. Magnetic order in a CuII–DyIII oxamato-based two-dimensional coordination polymer. **Comptes Rendus Chimie**, v. 22, n. 6–7, p. 466–475, 2019.

PATTERSON, A. L. A fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. **Physical Review**, v. 46, n. 5, p. 372–376, 1934.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases, HSAB. Part I: Fundamental principles. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 9, p. 581–587, 1968a.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part II. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 10, p. 643–648, 1968b.

PRETSCH, E.; BÜHLMANN, P.; BADERTSCHER, M. **Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data**. Springer Berlin Heidelberg, 2009.

QIU, S.; ZHU, G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 2891–2911, 2009.

QU, B. T.; LAI, J. C.; LIU, S.; LIU, F.; GAO, Y. D.; YOU, X. Z. Cu- and Ag-based metal-organic frameworks with 4-pyranone-2,6-dicarboxylic acid: Syntheses, crystal structures, and dielectric properties. **Crystal Growth and Design**, v. 15, n. 4, p. 1707–1713, 2015.

RAZMARA, Z.; SHAHRAKI, S.; JANCZAK, J. Single crystal structure feature of a new 1D-coordination polymer of Mn (II); antioxidant activity and protective effects on BLC (both in enzyme activity and in structure). **Polyhedron**, v. 240, 2023.

SAĞLAM, S.; TÜRK, F. N.; ARSLANOĞLU, H. Use and applications of metal-organic frameworks (MOF) in dye adsorption: Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 5, 2023.

SCHWARTZ, L. H.; COHEN, J. B. **Diffraction from materials**. 2. ed.: Materials Research and Engineering, 1987.

SHELDRICK, G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, v. 71, n. 1, p. 3–8, 2015.

SHI, K.; SHENG, K.; HOU, J.; TIAN, M.; ZHANG, Y.; VAN DER BRUGGEN, B.; ZHU, J. Photothermal Coordination Polymer with Temperature-Induced Molecular Deformation for Efficient Interfacial Evaporation and Catalysis. **Advanced Functional Materials**, 2025.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3. Ed.: Bookman, 2003.

SIDAR, A. R.; AHMAD, M.; HAQ, N.; SIDDIQUI, K. A. Topological Co(II)-malonate polymorph: Degradation properties of Naproxen and colorimetric recognition of acetone, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, and Fe^{3+} . **Journal of Molecular Structure**, v. 1322, 2025.

SONG, X. Q.; LEI, Y. K.; WANG, X. R.; ZHAO, M. M.; PENG, Y. Q.; CHENG, G. Q. Lanthanide coordination polymers: Synthesis, diverse structure and luminescence properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 218, p. 202–212, 2014.

SONG, Y. S.; YAN, B.; WENG, L. H. Four distinctive 1-D lanthanide carboxylate coordination polymers: Synthesis, crystal structures and spectral properties. **Polyhedron**, v. 26, n. 15, p. 4591–4601, 2007.

SOTNIK, S. A.; POLUNIN, R. A.; KISKIN, M. A.; KIRILLOV, A. M.; DOROFEEVA, V. N.; GAVRILENKO, K. S.; EREMENKO, I. L.; NOVOTORTSEV, V. M.; KOLOTILOV, S. V. Heterometallic coordination polymers assembled from trigonal trinuclear Fe_2Ni -pivalate blocks and polypyridine spacers: Topological diversity, sorption, and catalytic properties. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 5169–5181, 2015.

SPINGLER, B.; SCHNIDRIG, S.; TODOROVA, T.; WILD, F. Some thoughts about the single crystal growth of small molecules. **CrystEngComm**, v. 14, n. 3, p. 751–757, 2012.

SU, C. H. A method of promoting single crystal yield during melt growth of semiconductors by directional solidification. **Journal of Crystal Growth**, v. 410, p. 35–38, 2015.

TAN, J.; PAN, M.; LI, S.; YANG, X. Two new Cd(II) coordination polymer based on Biphenyl-3, 3' 5, 5'-tetracarboxylic acid. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 87, p. 36–39, 2018.

TAYADE, S. B.; LLLATHVALAPPIL, R.; LAPALIKAR, V.; MARKAD, D.; KURUNGOT, S.; PUJARI, B.; KUMBHAR, A. S. A copper(ii)-coordination polymer based on a sulfonic-carboxylic ligand exhibits high water-facilitated proton conductivity. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 29, p. 11034–11044, 2019.

THUÉRY, P.; HARROWFIELD, J. Uranyl Ion-Containing Polymeric Assemblies with cis/ trans Isomers of 1,2-, 1,3-, and 1,4-Cyclohexanedicarboxylates, including a Helical Chain and a 6-Fold-Interpenetrated Framework. **Crystal Growth and Design**, v. 20, n. 1, p. 262–273, 2020.

TILLEY, R. **Crystals and crystal structures**. 1. ed.: John Wiley & Sons Ltd, 2006.

TREACY, M. M. J.; VOYLES, P. M.; GIBSON, J. M. Schläfli cluster topological analysis of medium range order in paracrystalline amorphous semiconductor models. **Journal of Non-Crystalline Solid**, v. 266, n. 269, p. 150–155, 2000.

TSENG, T. W.; LUO, T. T.; KAN, S. J.; NGUYEN, D. D. A. Auxiliary ligand-modulated trisimidazole-based coordination polymers: Syntheses, structures and photoluminescence properties. **CrystEngComm**, v. 23, n. 19, p. 3434–3443, 2021.

VASILE SCAETEANU, G.; MAXIM, C.; BADEA, M.; OLAR, R. Zinc(II) Carboxylate Coordination Polymers with Versatile Applications. **Molecules**, v. 28, n. 3, 2023.

VILCHÈZE, C.; JACOBS, W. R. The Isoniazid Paradigm of Killing, Resistance, and Persistence in Mycobacterium tuberculosis. **Journal of Molecular Biology**, v. 431, n. 18, 2019.

WANG, H.; HUO, L. H.; DENG, Z. P.; ZHAO, H.; GAO, S. Syntheses, crystal structures and luminescent properties of Zn(ii)/Cd(ii) supramolecular complexes incorporating 4-sulfino benzoate and its in situ oxidized ligand. **CrystEngComm**, v. 14, n. 10, p. 3501–3508, 2012.

WANG, Q. Y.; ZHANG, X. L.; MENG, Q. H.; XUE, D.; HE, Y.; ZHANG, Z. T. Metal-organic coordination polymers based on Cs(I), Rb(I) and isoflavone-3'-sulfonate ligands. **Polyhedron**, v. 85, p. 953–961, 2015.

WANG, Y. N.; WANG, S. D.; YANG, L. L.; ZHAO, Y. F.; YANG, Q. F. A luminescent cadmium coordination polymer for highly sensitive detection of Ascorbic Acid. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 289, 2020.

WÖHLBRANDT, S.; IGESKA, A.; SVENSSON GRAPE, E.; ØIEN-ØDEGAARD, S.; KEN INGE, A.; STOCK, N. Permanent porosity and role of sulfonate groups in coordination networks constructed from a new polyfunctional phosphonato-sulfonate linker molecule. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 8, p. 2724–2733, 2020.

WU, L.; YAO, S.; XU, H.; ZHENG, T.; LIU, S.; CHEN, J.; LI, N.; WEN, H. Highly selective and turn-on fluorescence probe with red shift emission for naked-eye detecting Al^{3+} and Ga^{3+} based on metal-organic framework. **Chinese Chemical Letters**, v. 33, n. 1, p. 541–546, 2022.

XU, B.; XIE, J.; HU, H. M.; YANG, X. Le; DONG, F. X.; YANG, M. L.; XUE, G. L. Synthesis, crystal structure, and luminescence of Zn/Cd coordination polymers with a new functionalized terpyridyl carboxylate ligand. **Crystal Growth and Design**, v. 14, n. 4, p. 1629–1641, 2014.

YANG, L.; LI, Y.; YOU, A.; JIANG, J.; ZOU, X. Z.; CHEN, J. W.; GU, J. Z.; KIRILLOV, A. M. Zinc(II) and lead(II) metal-organic networks driven by a multifunctional pyridine-carboxylate building block: Hydrothermal synthesis, structural and topological features, and luminescence properties. **Journal of Molecular Structure**, v. 1120, p. 327–332, 2016.

YIN, X. J.; ZHU, L. G. Structural variation from trinuclears to 1D chains: Syntheses, structures and properties. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 33, n. 4, 2019.

YUAN, N. Coordination Polymers and Clusters Based on the Versatile Mercaptonicotinate Ligands. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2019, n. 43, p. 4607–4620, 2019.

YUE, Q.; GAO, E. Q. Azide and carboxylate as simultaneous coupler for magnetic coordination polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 382, p. 1–31, 2019.

ZHANG, H. J.; FAN, R. Q.; ZHOU, G. P.; WANG, P.; YANG, Y. L. Syntheses, structures, and luminescent properties of three novel two-dimensional lanthanide coordination polymers with mixed aromatic carboxylate ligands. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 16, p. 100–103, 2012.

ZHANG, J.; ZHU, L. G. Syntheses, structures, and supra-molecular assemblies of zinc 4-sulfobenzoate complexes with chelating and/or bridging ligands. **Journal of Molecular Structure**, v. 931, n. 1–3, p. 87–93, 2009.

ZHANG, L. P.; ZHU, L. G. Catena-Poly[[[tetraaquacopper(II)]- μ -4,4' bipyridine- $\kappa^2\text{N}:\text{N}'$] 4-sulfonatobenzoate]. **Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online**, v. 61, n. 7, 2005.

ZHANG, L. P.; ZHU, L. G. Monodentate function of the 4,4'-bipyridine that systematically occurs in the 4-sulfobenzoate manganese(II) complexes: Syntheses, crystal structures, and properties. **CrystEngComm**, v. 8, n. 11, p. 815–826, 2006.

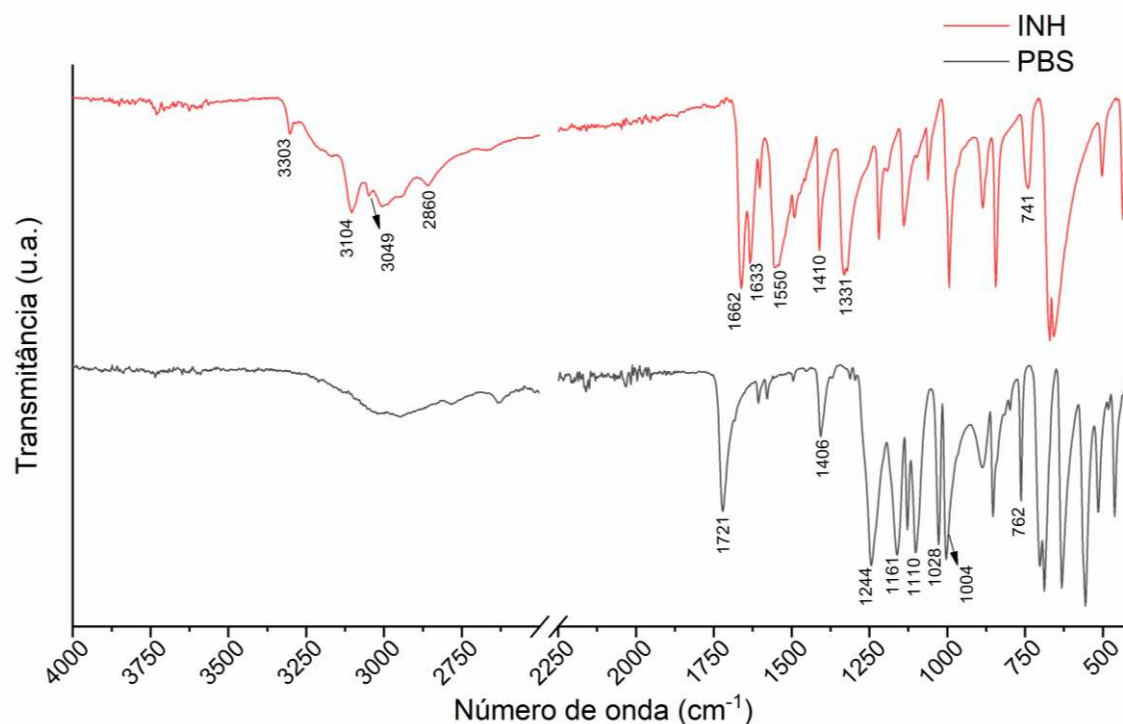
ZHAO, J.; BAO, X.; MENG, T.; WANG, S.; LU, S.; LIU, G.; WANG, J.; SUN, J.; YANG, X. Fe(II)-driven self-assembly of enzyme-like coordination polymer nanoparticles for cascade catalysis and wound disinfection applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 420, 2021.

ZHENG, X. F.; ZHU, L. G. An Unsymmetrical Trinickel Metal Complex with 4-Sulfobenzoate Axial Ligand: $[\text{Ni}_3(\text{dpa})_4(4\text{-sb})(\text{H}_2\text{O})]\times 3\text{H}_2\text{O}$. **Crystals**, v. 1, n. 3, p. 120–127, 2011.

ZHOU, T.; ZHANG, C.; ZHANG, Z.; ZHANG, Y.; XIAO, Y. Synthesis, Crystal Structures, Magnetic Properties and Hirshfeld Surface Analysis of Cu/Mn Coordination Polymers. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 647, n. 23–24, p. 2219–2225, 2021.

ZOLFAGHARI, S.; SHARAFDINI, R.; GHAEDI, M.; JAVADIAN, H.; SHOKROLLAHI, A.; SHAHVANDI, S. K.; RODRIGUES, V. H. N.; RAZMJOU, D. Synthesis of a coordination polymer based on $\text{Zn}(\text{DMF})(\text{Tp})$ as a novel adsorbent for the simultaneous removal of quinoline yellow and azure B. **Journal of Molecular Structure**, v. 1294, 2023.

**APÊNDICE A – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO
INFRAVERMELHO PARA A ISONIAZIDA E PARA O SAL DE POTÁSSIO DO
ÁCIDO 4-SULFOBENZÓICO.**



Esse espectro foi feito com os dados obtidos no laboratório de espectroscopia vibracional (LEV) do núcleo de extensão e prestação de serviços (NEPS) do Departamento de Química da UFMG, por meio do equipamento Perkim Elmer FTIR RX-1, com o módulo ATR.

**APÊNDICE B – DISTÂNCIAS E ÂNGULOS DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO
DO COMPOSTO CU-PBS-INH.**

<i>D-H...A</i>	<i>D-H / Å</i>	<i>H...A / Å</i>	<i>D...A / Å</i>	<i>D-H...A (°)</i>
N1-H1B...O3	0,89	2,28	2,640 (6)	104
N1-H1B...O10 ^{iv}	0,89	2,21	2,955 (9)	141
N2-H2...O19	0,86	2,06	2,784 (9)	142
N5-H5...O16 ⁱⁱⁱ	0,86	2,03	2,860 (6)	160
N6-H6A...O18 ⁱⁱⁱ	0,89	2,13	2,966 (8)	155
N6-H6B...O6 ⁱ	0,89	2,06	2,902 (8)	157
O13-H13A...O3 ^v	0,85	1,86	2,710 (6)	173
O13-H13B...O15	0,85	1,85	2,698 (8)	175
O15-H15A...O18 ⁱⁱⁱ	0,85	1,99	2,780 (8)	155
O15-H15B...O5 ^{vi}	0,85	1,95	2,728 (9)	151
O16-H16A...O17	0,85	1,97	2,767 (6)	156
O17-H17A...O10	0,85	1,88	2709 (7)	164
O17-H17B...O4 ^{vii}	0,85	1,97	2,820 (7)	173
O18-H18A...O17	0,85	1,96	2,795 (7)	168
O19-H19A...O20	0,85	2,45	2,746 (8)	102
O19-H19B...O20	0,85	2,45	2,746 (8)	101
O20-H20A...O19	0,85	2,03	2,746 (8)	141
O20-H20B...O11 ^{viii}	0,85	2,25	2,810 (10)	123

Códigos de simetria: (i) $-\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, z$; (ii) $x, 1 + y, z$; (iii) $x, -1 + y, z$; (iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, z$; (v) $1 - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$; (vi) $-\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, 1 + z$; (vii) $1 - x, 2 - y, \frac{1}{2} + z$; (viii) $\frac{1}{2} - x, -\frac{3}{2} + y, -\frac{1}{2} + z$.

**APÊNDICE C – DISTÂNCIAS E ÂNGULOS DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO
DO COMPOSTO ER-K-PBS-INH.**

<i>D-H...A</i>	<i>D-H / Å</i>	<i>H...A / Å</i>	<i>D...A / Å</i>	<i>D-H...A (°)</i>
O1-H1A...O15	0,85	2,07	2,906 (9)	168
O1-H1B...N3 ⁱ	0,85	2,17	2,811 (6)	132
N1-H1C...O7	0,89	2,51	3,177 (5)	132
N1-H1C...O2 ^{iv}	0,89	2,38	3,200 (5)	153
N1-H1D...O14 ^{vii}	0,89	2,60	3,315 (7)	138
N2-H2...O8 ^{viii}	0,86	2,00	2,852 (5)	169
O2-H2A...O13 ^{ix}	0,86	1,93	2,714 (6)	152
O2-H2B...O1	0,86	2,51	2,883 (5)	107
O2-H2B...O9 ^x	0,86	1,96	2,728 (6)	147
O14-H14A...O12 ⁱⁱ	0,88	2,02	2,784 (8)	145
O14-H14B...O15 ^{vii}	0,88	2,07	2,826 (11)	143

Códigos de simetria: (i) $-x, 1 - y, 1 - z$; (ii) $1 + x, -1 + y, -1 + z$; (iii) $1 - x, -y, -z$; (iv) $-1 + x, y, z$; (v) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (vi) $-1 + x, 1 + y, 1 + z$; (vii) $-x, -y, 1 - z$; (viii) $x, 1 + y, z$; (ix) $x, y, -1 + z$; (x) $-1 + x, 1 + y, z$.

**APÊNDICE D – DISTÂNCIAS E ÂNGULOS DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO
DO COMPOSTO ND-PBS-INH-1.**

<i>D-H...A</i>	<i>D-H / Å</i>	<i>H...A / Å</i>	<i>D...A / Å</i>	<i>D-H...A (°)</i>
O1-H1A...O11 ^{iv}	0,85	1,99	2,787 (4)	155
O1-H1B...O7 ⁱⁱ	0,85	1,99	2,832 (4)	172
N1-H1C...O9	0,89	2,46	2,816 (4)	104
N1-H1C...O14 ^v	0,89	2,14	2,982 (6)	158
N1-H1D...O1 ⁱ	0,89	2,59	3,370 (4)	148
N1-H1D...O4 ⁱ	0,89	2,43	3,170 (4)	140
N2-H2...O11 ^{iv}	0,86	2,18	2,984 (4)	155
O2-H2A...O8 ⁱⁱⁱ	0,85	1,97	2,784 (4)	161
O2-H2B...O12 ⁱⁱ	0,85	1,89	2,727 (4)	169
O2-H2B...O13 ⁱⁱ	0,85	2,51	2,898 (4)	109
N3-H3...O10 ⁱ	0,97	1,62	2,582 (4)	173
O14-H14A...O7 ⁱ	0,85	2,19	3,019 (6)	164
O14-H14A...O8 ⁱ	0,85	2,54	3,193 (5)	134
O14-H14B...O10	0,85	2,02	2,842 (6)	162

Códigos de simetria: (i) 1 - x, 1 - y, 1 - z; (ii) $-\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $-\frac{1}{2} + z$; (iii) $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} + z$; (iv) $\frac{3}{2} - x$, $-\frac{1}{2} + y$, $\frac{3}{2} - z$; (v) $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} + y$, $\frac{3}{2} - z$

**APÊNDICE E – DISTÂNCIAS E ÂNGULOS DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO
DO COMPOSTO ND-PBS-INH-2.**

<i>D-H...A</i>	<i>D-H / Å</i>	<i>H...A / Å</i>	<i>D...A / Å</i>	<i>D-H...A (°)</i>
O1-H1A...O24 ⁱⁱⁱ	0,85	1,94	2,777 (3)	169
O1-H1B...O21 ⁱ	0,85	2,04	2,832 (3)	155
N1-H1C...O2	0,89	2,58	2,914 (3)	103
N1-H1C...O22 ⁱⁱ	0,89	2,36	3,132 (3)	145
N1-H1D...O6	0,89	2,34	3,025 (3)	133
N1-H1D...O1 ^{iv}	0,89	2,47	3,254 (3)	148
N2-H2...O24 ^v	0,86	2,25	2,865 (3)	129
O2-H2A...O23 ⁱⁱ	0,86	2,19	2,809 (3)	129
O2-H2B...O11	0,86	2,00	2,833 (3)	163
O3-H3A...O4	0,85	2,47	2,857 (2)	108
O3-H3A...O23 ^{vi}	0,85	2,08	2,758 (3)	136
O3-H3B...O2	0,85	2,42	2,777 (3)	106
O3-H3B...O11	0,85	2,56	3,239 (3)	137
O15-H15A...N3 ^{vii}	0,85	2,00	2,809 (3)	159
O15-H15B...O25 ⁱⁱ	0,85	2,07	2,919 (6)	175
O16-H16A...O26	0,87	2,27	2,653 (7)	107
O16-H16B...O13 ^j	0,87	2,58	3,126 (3)	122
O16-H16B...O17 ⁱ	0,87	1,94	2,777 (3)	160
O17-H17A...O7	0,85	1,92	2,754 (7)	165
O17-H17A...O7A	0,85	1,77	2,502 (10)	143
O17-H17B...O9 ^{viii}	0,85	1,99	2,763 (4)	151
O17-H17B...O9A ^{viii}	0,85	1,91	2,753 (7)	171
O18-H18A...O17	0,85	2,58	2,939 (3)	106
O18-H18A...O8 ^{viii}	0,85	2,03	2,811 (5)	153
O18-H18A...O9A ^{viii}	0,85	1,95	2,763 (10)	160
O24-H24A...O22	0,85	1,89	2,732 (3)	174
O24-H24B...O11 ^{ix}	0,85	2,08	2,846 (3)	149
O25-H25A...O9 ⁱⁱ	0,85	2,52	2,792 (8)	100
O25-H25B...O9 ⁱⁱ	0,85	2,49	2,792 (8)	102
O26-H26A...O8 ⁱ	0,85	2,38	2,853 (9)	115
O26-H26B...O25	0,85	1,84	2,678 (10)	169

Códigos de simetria: (i) 1 - x, 1 - y, 1 - z; (ii) 2 - x, 1 - y, 1 - z; (iii) -1 + x, -1 + y, -1 + z; (iv) 1 - x, -y, -z; (v) x, -1 + y, -1 + z; (vi) x, y, -1 + z; (vii) 2 - x, 1 - y, -z; (viii) 1 - x, -y, 1 - z; (ix) 2 - x, 2 - y, 1 - z.

ANEXO A – CÁLCULO DO ERRO RELATIVO PARA AS ANÁLISES CHNS

$$\text{Erro relativo (\%)} = \frac{|x_i - \bar{x}|}{x_i} \cdot 100$$

x_i = Valor do teor calculado

$\bar{x}$ = Média dos valores experimentais