

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

CAMILA MIZUKI ITO NISHIDA

**Síntese e caracterização estrutural por RMN de vidros híbridos baseados em
redes metalorgânicas**

São Carlos
2025

Camila Mizuki Ito Nishida

Síntese e caracterização estrutural por RMN de vidros híbridos baseados em redes metalorgânicas

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos de Oliveira Júnior

São Carlos
2025

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças ao apoio, incentivo e orientação de diversas pessoas e instituições, às quais deixo meu mais sincero agradecimento.

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos de Oliveira Júnior, por toda a orientação, paciência e riqueza de conhecimento compartilhado ao longo do período de desenvolvimento deste projeto.

Aos meus colegas do grupo de RMN, pelas todas as discussões científicas enriquecedoras e todo o auxílio e ajuda nas mais diversas etapas desta pesquisa, as quais foram inestimáveis neste período.

Aos técnicos de laboratório e funcionários do IFSC, pelo suporte e auxílio em diversos momentos.

À minha família, pelo amor, carinho, compreensão e incentivo, sempre acreditando no meu potencial, mesmo nos momentos de dificuldade.

Aos meus amigos que compartilharam comigo os desafios e as conquistas dessa jornada, trazendo leveza e muitas risadas nesse caminho.

Ao Instituto de Química de São Carlos e à Universidade de São Paulo por toda a infraestrutura e a todos os docentes com os quais tive a oportunidade de aprender muito e que me auxiliaram a chegar até aqui.

Por fim, agradeço também à FAPESP, por todas as oportunidades oferecidas durante os dois anos e meio de financiamento do projeto de iniciação científica, processo 2022/12427-8, permitindo a realização deste trabalho e a escrita desta monografia.

RESUMO

Estruturas metalorgânicas (MOFs, do inglês *Metal–Organic Frameworks*) são materiais cristalinos formados por ligantes orgânicos coordenados a centros metálicos inorgânicos, caracterizados por elevadas porosidades e grandes áreas superficiais internas. A diversidade estrutural desses materiais possibilita uma ampla gama de aplicações, incluindo catálise, armazenamento e separação de gases, além de sensoriamento. Recentemente, as estruturas metalorgânicas amorfas (aMOFs, do inglês *Amorphous Metal–Organic Frameworks*) têm despertado um interesse crescente, pois essas redes mantêm as unidades de construção e a conectividade básicas de suas contrapartes cristalinas, porém, sem apresentar ordem periódica de longo alcance. Essa combinação de características permite que os aMOFs apresentem propriedades típicas dos MOFs, como alta estabilidade térmica e química, áreas superficiais elevadas e poros ajustáveis, associadas às características inerentes de materiais amorfos, como a isotropia estrutural, a ausência de contornos de grão, uma elevada densidade de defeitos e a presença de sítios ativos expostos. Dentre as subcategorias dos MOFs, destacam-se os *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIFs), os quais possuem propriedades promissoras de sorção e separação, com unidades estruturais baseadas em tetraedros MN_4 (onde M é um cátion divalente e N um ligante orgânico do tipo imidazolato) e topologias semelhantes às das zeólitas inorgânicas. O presente trabalho tem como foco o estudo do domínio amorfo do ZIF-62, tendo o tratamento térmico como rota de amorfização. As fases amorfas resultantes apresentam propriedades químicas, físicas e mecânicas distintas em relação às fases cristalinas, além da capacidade de aprisionar moléculas hóspedes dentro das estruturas colapsadas. Devido à ausência de ordem a longo alcance, técnicas tradicionais de caracterização estrutural, como a difração de raios X, tornam-se insuficientes. Por isso, este estudo busca utilizar a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em estado sólido, uma técnica altamente sensível ao ambiente local dos núcleos, para fornecer uma caracterização estrutural detalhada de MOFs baseados em Cd e seus vidros híbridos.

Palavras-chave: *Metal-organic frameworks*, RMN em estado sólido, *Zeolitic Imidazole Frameworks*, vidros híbridos.

ABSTRACT

Metal–Organic Frameworks (MOFs) are crystalline materials composed of organic linkers coordinated to inorganic metal centers, characterized by high porosity and large internal surface areas. The structural diversity of these materials enables a wide range of applications, including catalysis, gas storage and separation, and sensing. Recently, amorphous metal–organic frameworks (aMOFs) have attracted increasing interest, as these networks retain the basic building units and connectivity of their crystalline counterparts, but without long-range periodic order. This combination of features allows aMOFs to exhibit typical MOF properties, such as high thermal and chemical stability, elevated surface areas, and tunable porosity, together with inherent characteristics of amorphous materials, such as structural isotropy, absence of grain boundaries, a high density of defects, and the presence of exposed active sites. Among the MOF subcategories, Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) stand out due to their promising sorption and separation properties, with structural units based on MN_4 tetrahedra (where M is a divalent metal cation and N is an imidazolate-type organic ligand) and topologies similar to those of inorganic zeolites. This work focuses on the study of the amorphous domain of ZIF-62, using thermal treatment as a route to induce amorphization. The resulting amorphous phases exhibit distinct chemical, physical, and mechanical properties compared to the crystalline phases, in addition to the ability to trap guest molecules within the collapsed structures. Due to the lack of long-range order, traditional structural characterization techniques, such as X-ray diffraction, become insufficient. Therefore, this study aims to employ solid-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy, a technique highly sensitive to the local environment of nuclei, to provide detailed structural characterization of Cd-based MOFs and their hybrid glasses.

Keywords: Metal-organic frameworks, solid-State NMR, Zeolitic imidazole frameworks, hybrid glasses.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	8
1.1 MOFs.....	8
1.2 RMN em estado sólido.....	8
2 OBJETIVOS.....	9
3 METODOLOGIA.....	9
3.1 Síntese a partir de solução.....	9
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	10
4.1 FTIR.....	10
4.2 Análise calorimétrica diferencial.....	12
4.3 Difração de raios-x.....	15
4.4 Caracterização estrutural por RMN em estado sólido.....	17
4.4.1 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CPMAS.....	17
4.4.2 RMN de ^{113}Cd	20
5 CONCLUSÕES.....	22
REFERÊNCIAS.....	23

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOFs

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos, como as redes metalorgânicas (MOFs), possuem propriedades interessantes, destacando-se a sua versatilidade estrutural e potencial para diversas aplicações tecnológicas, incluindo armazenamento de gases, separação de moléculas, catálise, fotônica e liberação controlada de fármacos^[1,2,3].

Tradicionalmente, a maioria dos estudos envolvendo MOFs concentra-se nas suas formas cristalinas, devido à facilidade de caracterização estrutural por técnicas como a difração de raios X^[4]. No entanto, um crescente número de pesquisas têm demonstrado que diversas propriedades funcionais importantes desses materiais não estão necessariamente associadas somente à sua cristalinidade^[5].

Nos últimos anos, houve um aumento significativo no interesse pela investigação de MOFs amorfos (a-MOFs) e pelos vidros híbridos derivados de MOFs^[6,7,8]. Esses materiais combinam as propriedades estruturais das redes metalorgânicas com características típicas de materiais amorfos, como, por exemplo, a ausência de contornos de grão, a presença de defeitos estruturais, isotropia mecânica e, em alguns casos, acessibilidade de porosidade residual^[9]. As rotas de obtenção desses vidros incluem tratamentos térmicos (*melt-quenching*), mecanossíntese por moagem de alta energia e pressões elevadas, dependendo da composição e da estabilidade térmica do material precursor^[10,11].

1.2 RMN em estado sólido

A caracterização estrutural de materiais amorfos representa um desafio significativo, pois a perda de ordem de longo alcance inviabiliza o uso de técnicas cristalográficas convencionais como a difração de raios-X de pó^[12]. Nesse contexto, a ressonância magnética nuclear no estado sólido se torna uma ferramenta indispensável, oferecendo a capacidade de investigar o ambiente local em torno de núcleos específicos mesmo na ausência de periodicidade estrutural^[13].

A técnica de RMN de estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS) é especialmente eficaz na análise de materiais amorfos e vítreos. A rotação rápida da amostra a $54,74^\circ$ em relação ao campo magnético externo reduz os efeitos das interações anisotrópicas, como a anisotropia do deslocamento químico e os acoplamentos dipolares, proporcionando melhor resolução espectral^[14].

O estudo de materiais cujo centro metálico corresponde ao cádmio (Cd^{2+}) no contexto de MOFs vítreos representa uma área ainda pouco explorada. O íon Cd^{2+} , pertencente à segunda série de metais de transição, apresenta maior massa atômica e ligação Cd–N relativamente mais fraca quando comparado ao zinco, o que impacta diretamente nas propriedades térmicas, vibracionais e estruturais do vidro resultante^[3,15]. Além disso, o ^{113}Cd , por ser um núcleo de spin 1/2 com larga faixa de deslocamento químico, oferece vantagens analíticas significativas para a investigação da coordenação metálica local em diferentes estados de ordem estrutural.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo do trabalho é sintetizar e caracterizar estruturalmente vidros híbridos baseados em redes metalorgânicas contendo cádmio, com ênfase na caracterização por espectroscopia de RMN em estado sólido (^{13}C e ^{113}Cd MAS NMR). Assim, buscou-se compreender as alterações na estrutura local que acompanham as transições de fase, desde o estado cristalino inicial até a formação de um material amorfo por tratamento térmico.

3 METODOLOGIA

Foram realizadas, via síntese a partir de solução, a produção dos materiais de estudo variando-se a fração molar entre os ligantes orgânicos, imidazol e benzimidazol, seguindo a seguinte estequiometria: $\text{Cd}(\text{Im})_{2-x}(\text{BIm})_x$, cujos valores nominais de x analisados foram: 0,016; 0,13; 0,20; 0,25 e 0,35.

3.1 Síntese a partir de solução

A metodologia utilizada consistiu na adaptação do procedimento experimental descrito por SPEIGHT et al.^[16, p.1816] e nas quantidades molares descritas por

FRENTZEL-BEYME^[17, p.12363] et al. Inicialmente, foi realizada a dissolução de todos os reagentes separadamente em metanol. Após a dissolução, misturou-se as soluções de benzimidazol e o imidazol, deixando em agitação por 10 minutos. Depois, acrescentou-se a solução dos orgânicos na de nitrato de cádmio, que atuará como fonte de metal, e deixou-se em agitação por uma hora. Após esse período, adicionou-se 6 unidades de pastilhas de hidróxido de sódio. O material obtido foi centrifugado e lavado três vezes com o mesmo solvente. A secagem foi feita a 90°C por 24 horas em forno convencional seguida por uma temperatura de 120°C por 3 horas em forno a vácuo.

Na tabela 1 são listadas as massas pesadas de cada reagente na síntese. Em específico para as composições de 0,2 e 0,35, foram feitos os cálculos seguindo a estequiometria para se obter a massa a ser pesada.

Tabela 1. Quantidade de reagentes utilizados pelo método sol-gel.

$\text{Cd}(\text{Im})_{2-x}(\text{BIm})_x$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Imidazol	Benzimidazol
x = 0,016	1,2354 g (4 mmol)	0,6817 g (13,09 mmol)	0,2627 g (0,104 mmol)
x = 0,13	1,2340 g (4 mmol)	0,8433 g (12,32 mmol)	0,1045 g (0,88 mmol)
x = 0,20	1,2325 g (4 mmol)	0,4930 g (7,2 mmol)	0,0945 g (0,8 mmol)
x = 0,25	1,2332 g (4 mmol)	0,7865 g (11,55 mmol)	0,1966 g (1,66 mmol)
x = 0,35	1,2300 g (4 mmol)	0,4474 g (6,6 mmol)	0,1652 g (1,4 mmol)

Fonte: Autoria própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FTIR

O infravermelho (FTIR) é uma técnica espectroscópica que foi utilizada na complementação da caracterização dos materiais, por permitir a identificação e a

confirmação de grupos funcionais específicos presentes na estrutura. Além disso, essa técnica foi fundamental para verificar a eficiência do processo de secagem posterior à síntese, visto que ausência da banda característica de estiramento do grupo O–H, geralmente observada em torno de 3500 cm^{-1} , indicou uma secagem adequada do material, como pode ser observado na figura 1.

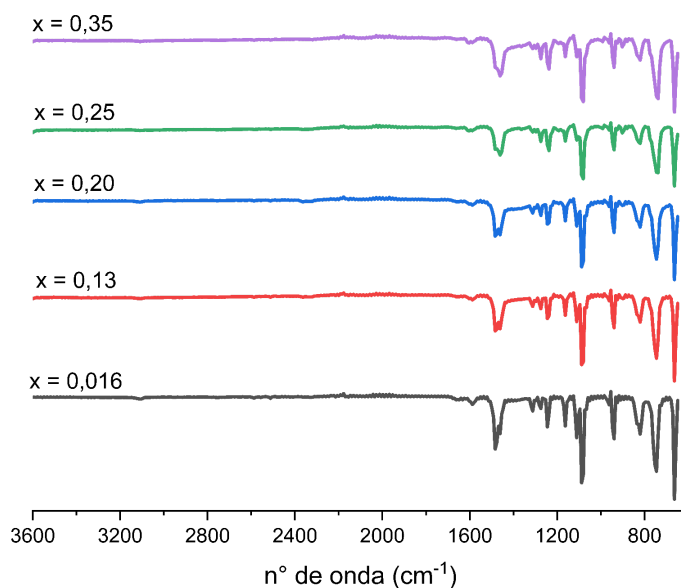


Figura 1. Comparação entre os espectros de infravermelho no intervalo de 3600 a 600 cm^{-1} das composições analisadas.

Pela figura 2, pode-se observar a região da banda I do imidazol em 1660 a 1610 cm^{-1} , que é uma vibração combinada de C=N e C=C típica da estrutura do imidazol, as bandas de estiramento C=C em 1590 , 1483 e 1461 cm^{-1} [18, p.160,183,188].

Seguindo no sentido de menores n° de onda, na faixa de 1300 a 1200 cm^{-1} (região em amarelo), estão presentes as dobras no plano dos C-H aromáticos (*in-plane bending*), comuns em anéis heteroaromáticos de cinco membros e entre 1200 e 1000 cm^{-1} , são observados os modos de deformação do anel com contribuições significativas do estiramento C-N, os quais aparecem acoplados aos modos de anel [18, p. 240].

Já a partir da região de 1000 cm^{-1} , nota-se a transição para as dobras fora do plano (*out-of-plane bending*) dos C-H aromáticos, que se estendem até em torno de

valores de número de onda em 650 cm^{-1} , sendo características de ambos os ligantes orgânicos, imidazol e benzimidazol (região verde)^[18, p. 109].

Por fim, embora também fosse esperado ver bandas intensas em torno de 1560 a 1520 dos estiramentos C=N e N=C-N dos ligantes orgânicos, essas não foram identificadas e, além disso, a confirmação da presença da ligação metal-ligante Cd–N, a qual é evidenciada por uma banda localizada entre 300 a 200 cm^{-1} , não foi possível devido ao limite de detecção do equipamento^[18, p. 183 e 188; 19, p.15629].

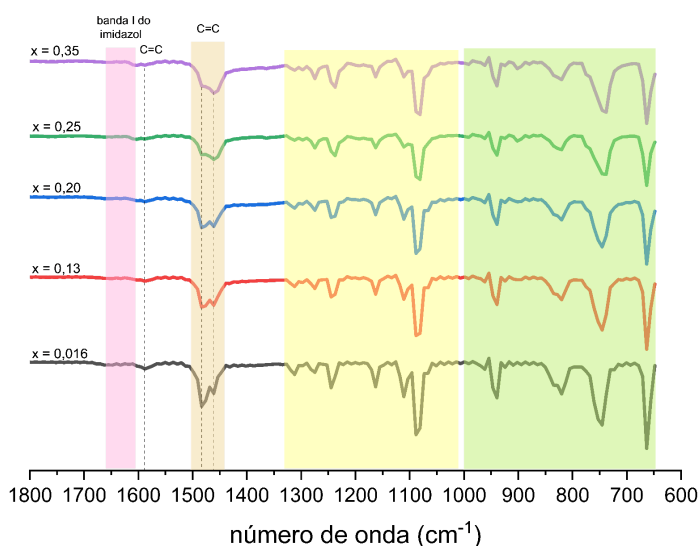


Figura 2. Comparação entre os espectros de infravermelho em um menor intervalo, de 1800 a 600 cm^{-1} . A banda I do imidazol indicada em rosa é a vibração combinada de C=N e C=C típica dessa estrutura.

4.2 Análise calorimétrica diferencial

A figura 3 mostra o resultado da análise colorimetria diferencial das amostras estudadas e a tabela 2 indica as temperaturas características de cada uma delas. Foram realizadas duas varreduras de aquecimento para cada amostra, sendo ambas conduzidas a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, havendo variação apenas nas taxas de resfriamento entre elas.

A composição cujo valor de x é igual a 0,016 apresentou o pico endotérmico de fusão mais estreito, em 510°C e, no segundo ciclo de aquecimento, apresentou uma temperatura de transição vítrea em 240°C . Para essa composição, o

difratograma da Figura 5 (ver seção 4.3) foi obtido após tratamento térmico na temperatura de 505°C por 10 minutos. Esta temperatura é levemente mais baixa do que a temperatura de fusão observada no DSC, o que explica a cristalinidade parcial observada.

Para x igual a 0,13, o pico endotérmico estava na região de 505-560°C e, no segundo ciclo de aquecimento, apresentou uma temperatura de transição vítrea em 242°C. Para essa composição, foi realizado um tratamento térmico na temperatura de 450°C, após o primeiro evento endotérmico observado, que mostrou-se abaixo da temperatura de fusão do material, por isso não foram observadas diferenças significativas nos resultados de DRX e RMN realizados. Novas medidas estão sendo conduzidas com o tratamento em temperaturas mais altas para se atingir a fusão do material.

Em $x = 0,20$, no primeiro ciclo de aquecimento do calorímetro de varredura diferencial (DSC), a amostra sofreu uma dessolvatação, resposta endotérmica em uma temperatura de 250°C a 300°C e, em seguida, observou-se um pico endotérmico que caracteriza o evento de fusão no intervalo de 505 a 570°C. Ao se acompanhar o resfriamento, observou-se a presença de um pico exotérmico em 261°C, indicando uma possível recristalização parcial do material durante o resfriamento.

Após a fusão e o subsequente resfriamento, no segundo ciclo de aquecimento, observou-se apenas um pico estreito característico da formação de cádmio metálico em torno de 321°C devido a cristalização que ocorreu durante o resfriamento. As composições restantes foram analisadas de forma semelhante.

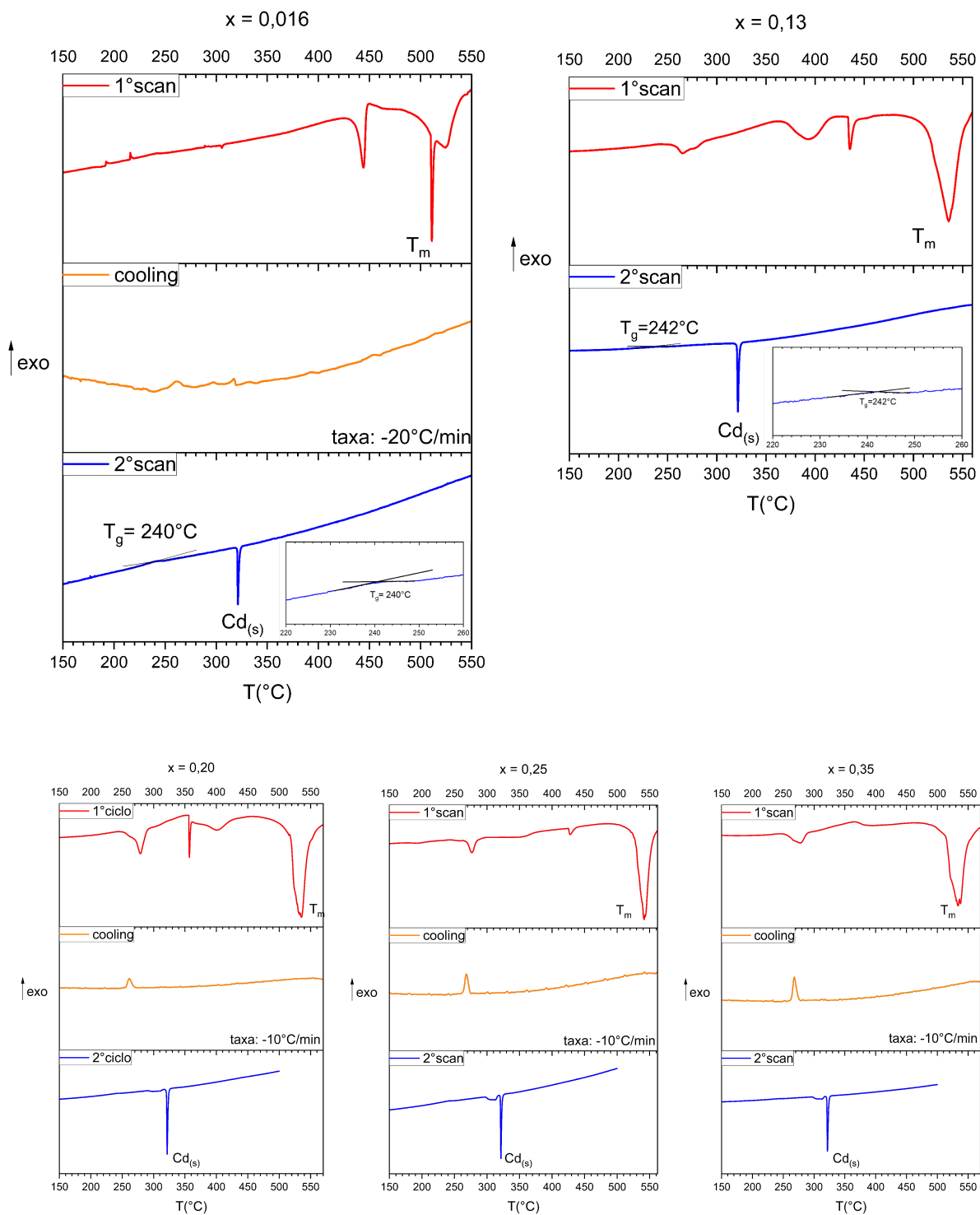


Figura 3. Varreduras de DSC registradas a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ das amostras.

Tabela 2. Temperaturas características para cada uma das composições.

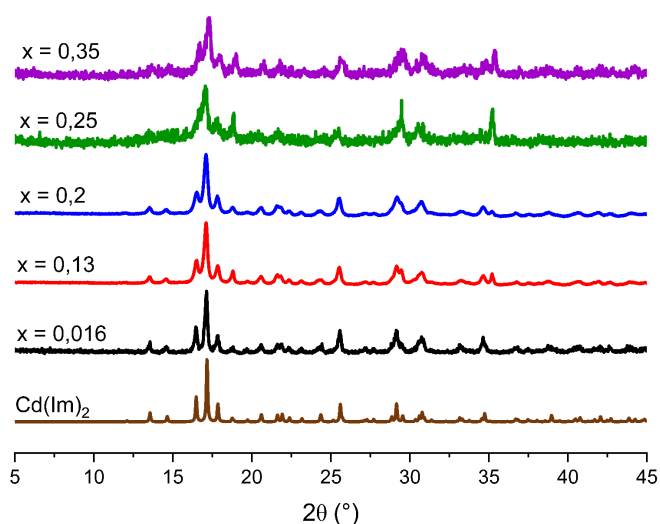
$\text{Cd}(\text{Im})_{2-x}(\text{BIm})_x$	Tratamento térmico (°C)	T _m (°C)	Recristalização (°C)	T _g (°C)
x = 0,016	505	510	-	240
x = 0,13	450	505-560	-	242
x = 0,20	570	505-570	261	-
x = 0,25	560	510-560	268	-
x = 0,35	550	500-560	268	-

Fonte: Autoria própria.

4.3 Difração de raios-x

A difração de raios-x é uma técnica não destrutiva que pode ser utilizada no estudo da estrutura cristalina de materiais, pois permite identificar as fases e caracterizar a estrutura atômica.

Na figura 4 pode-se observar qualitativamente que todas as sínteses realizadas formaram o mesmo material e as composições de x igual a 0,25 e 0,35 apresentaram um certo alargamento da linha de base das bandas, que é um indicativo da desordem estrutural parcial desses materiais.

**Figura 4.** Comparação entre os difratogramas do cristal para cada uma das composições analisadas.

Os arranjos aperiódicos, os quais não apresentam nenhuma ordem periódica de átomos a longo alcance, resultam em padrões de difração de raios-X caracterizados pela presença de “ombros” (alargamentos dos picos) causadas pelo espalhamento difuso.^[2] Esse alargamento dos picos em um padrão de difração de raios-X podem decorrer de contribuições de diferentes naturezas. Existem alargamentos introduzidos pelo próprio instrumento e pelas condições de medida. Além disso, podem haver alargamentos causados por condições intrínsecas do material analisado, conhecido como alargamento de linha pura. Esse segundo tipo de alargamento, introduzido por características particulares da amostra, deve-se principalmente a dois fatores: o tamanho de cristalito e microdeformação de rede.^[20]

Na figura 5 é apresentado os difratogramas dos materiais após o tratamento térmico até as temperaturas correspondentes a eventos endotérmicos observados por meio de calorimetria exploratória diferencial (ver seção 4.2). Tal tratamento foi feito em atmosfera inerte de N_2 e em cadinho de Pt/Au.

A composição de 0,016 apresentou um alargamento, mas ainda restaram resquícios dos picos nas mesmas posições do material cristalino. Para a amostra $x = 0,13$, ao fazer o tratamento até a temperatura de 450°C para se estudar os eventos endotérmicos observados no DSC, observou-se que não houve variação no aspecto do difratograma, indicando que o evento endotérmico observado em torno de 450°C não corresponde de fato à temperatura de fusão da amostra. Novos experimentos de DSC revelaram que a temperatura de fusão estava em temperaturas mais elevadas em torno de 520 a 560°C .

Enquanto isso, para as amostras com os valores de x igual a $0,20$, $0,25$ e $0,35$, os difratogramas apresentaram um alargamento da linha de base com a perda total dos picos vistos na figura 5 e com o surgimento de novos picos bem definidos na região de 32 a 39° , os quais correspondem ao produto de decomposição parcial do material, com a formação de óxido de cádmio.^[19, p. 15626-15627] Estes resultados indicam que após a fusão/resfriamento do material dois processos simultâneos ocorrem, a vitrificação (confirmada por resultados de DSC e RMN a seguir) e a decomposição parcial do material.

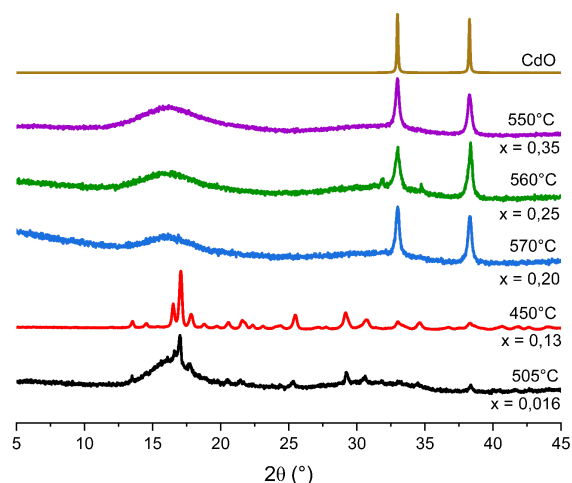


Figura 5. Comparação entre os difratogramas dos materiais após tratamento térmico para cada uma das composições analisadas.

4.4 Caracterização estrutural por RMN em estado sólido

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear em estado sólido é uma técnica capaz de fornecer informações estruturais locais de curto alcance^[20, p.4298]. Para a caracterização dos materiais foram feitos experimentos de RMN de ^{13}C e ^{113}Cd , os quais foram realizados em um espectrômetro Varian de 300 MHz, sendo utilizada uma sonda de 7 mm, com rotação em torno do ângulo mágico (MAS) em frequência de 5 kHz. Os experimentos de ^{13}C foram realizados utilizando técnica de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CPMAS e os de ^{113}Cd foram feitos utilizando sequência *onepulse*^[21,22].

4.4.1 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CPMAS

Na figura 6 são apresentados espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CPMAS com uma rotação de 5 kHz. A técnica de CPMAS é utilizada para obter um aumento de sensibilidade em sólidos, onde os núcleos de baixa sensibilidade e pouco abundantes (^{13}C , neste caso) podem ser observados diretamente através da transferência de polarização a partir de outros núcleos de elevada sensibilidade, como o ^1H .^[23,24,25]

Os espectros referente às sínteses a partir de solução, ilustrados na figura 6, apresentam em 150 ppm o sinal característico do carbono IV do benzimidazol para as composições $x = 0,25$ e $0,35$ e um sinal do carbono I do imidazol e dos carbonos V do benzimidazol em torno de 140-147 ppm. Já o pico mais intenso em torno de

123-128 ppm corresponde aos carbonos II e III do imidazol, o pico em 122 ppm equivale ao carbono VI do benzimidazol e em 115 ppm temos o pico dos carbonos VII do anel benzênico do benzimidazol que estão mais distantes dos átomos de nitrogênio.^[27,28,29,30,31]

Nota-se que para os menores valores de x, a partir de 0,20, há a perda dos sinais dos carbonos IV e VI do benzimidazol e para $x = 0,016$ observa-se que restaram apenas os picos característicos dos carbonos do ligante orgânico imidazol, indicando a perda de coordenação do metal com o benzimidazol.

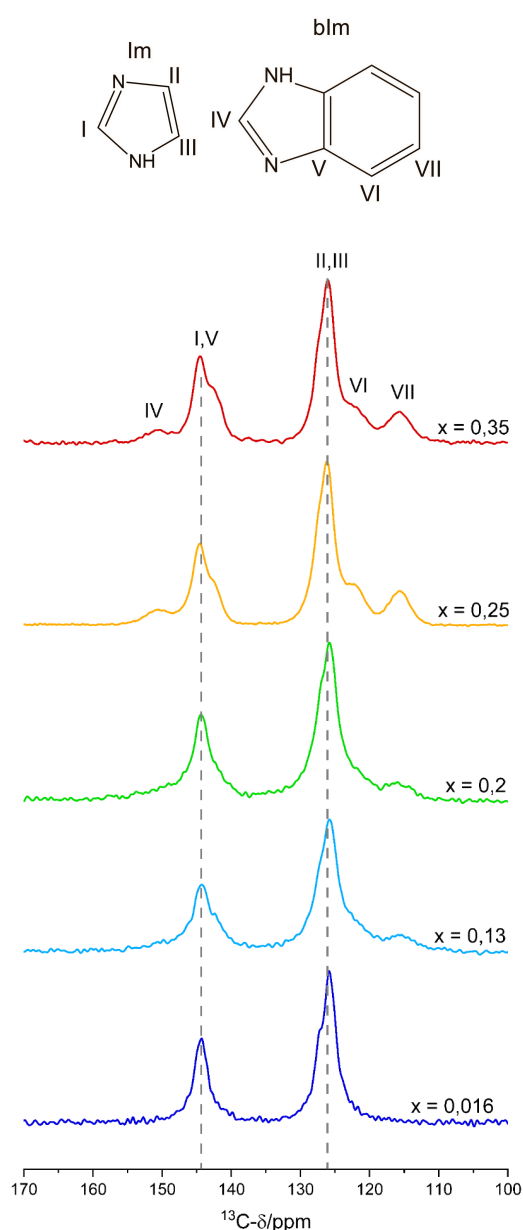


Figura 6. Espectros de ^{13}C dos experimentos de polarização cruzada dos materiais obtidos por síntese a partir de solução.

A figura 7 mostra a comparação entre os espectros de ^{13}C do material antes e após o tratamento térmico em atmosfera inerte. Esse resultado indicou que não há alteração significativa na ordem de curto alcance dos ligantes orgânicos após o tratamento térmico, sugerindo que a decomposição observada nos experimentos de DRX e DSC é apenas parcial. Assim, parte da estrutura é preservada no estado amorfo, mantendo-se a integridade química do material.

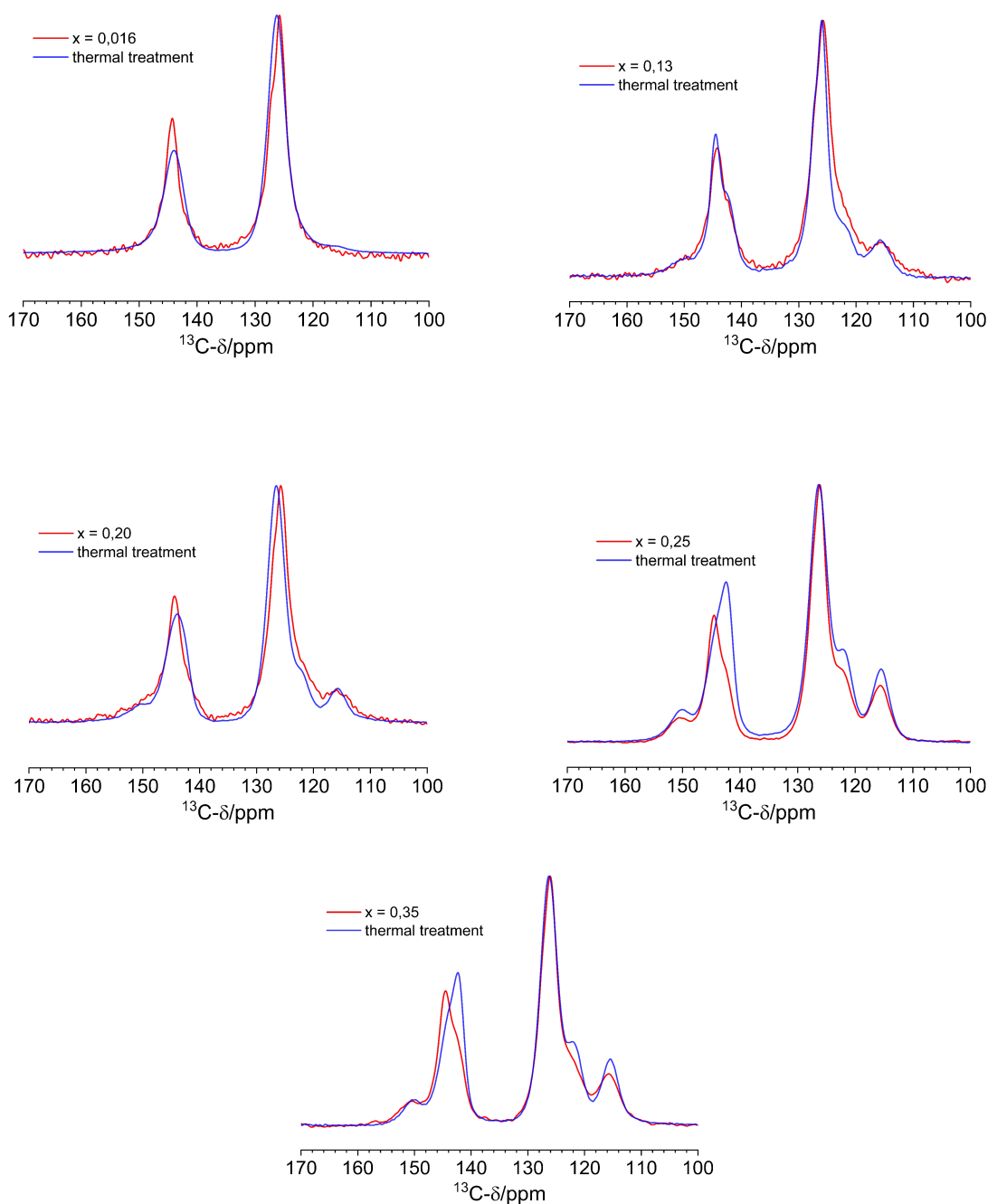


Figura 7. Comparação entre os espectros de ^{13}C do cristal e do tratamento térmico para cada uma das composições analisadas.

4.4.2 RMN de ^{113}Cd

O cádmio possui dois isótopos ativos para RMN com spin 1/2, o ^{111}Cd e o ^{113}Cd , os quais apresentam propriedades nucleares muito semelhantes. Entretanto, o ^{113}Cd é o isótopo mais utilizado devido à sua sensibilidade ligeiramente maior em RMN. Ademais, o seu deslocamento químico (δ - ^{113}Cd) abrange uma largura espectral relativamente grande de quase 1000 ppm que, juntamente com a alta sensibilidade ao ambiente de coordenação, permite atribuições estruturais essenciais para identificar o número de coordenação e o tipo de ligante ligado ao centro metálico^[32, p.158; 33,p.47; 34,p.48; 35,p.502].

A figura 8 mostra espectros de ^{113}Cd em uma rotação de 5 kHz. Em preto são os espectros das amostras antes do tratamento térmico e em vermelho são mostradas as simulações de deslocamento químico anisotrópico. A partir das simulações, pôde-se realizar a análise do desvio químico isotrópico e anisotrópico do núcleo de ^{113}Cd , do parâmetro de assimetria e da largura a meia altura, conforme os valores dados na tabela 3.

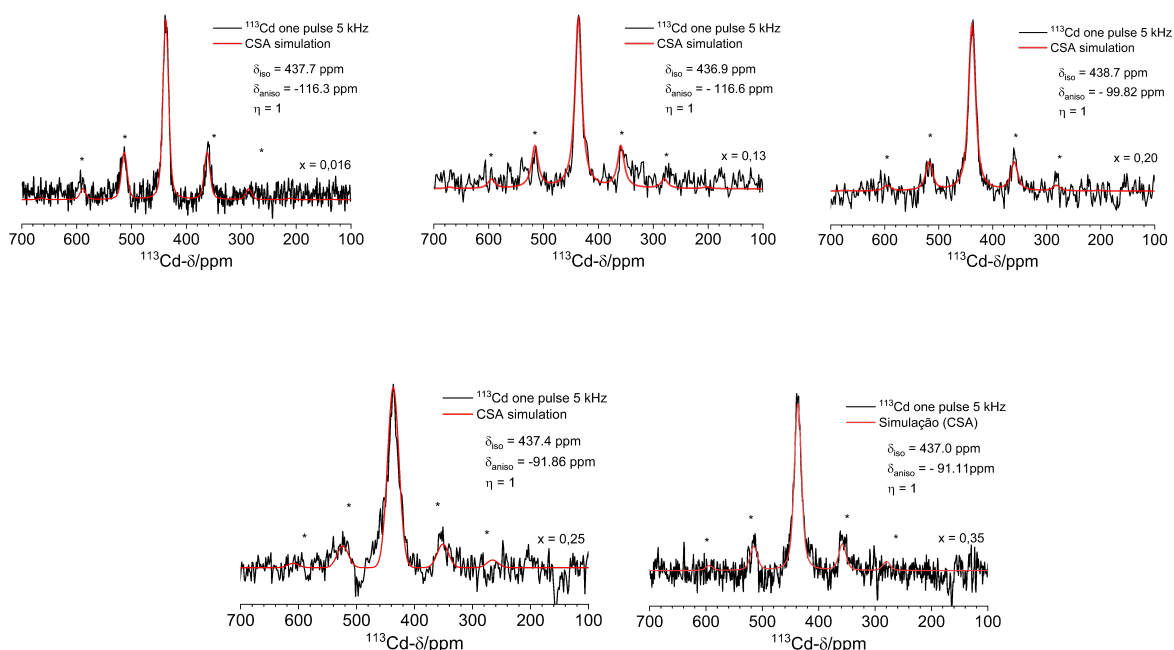


Figura 8. Em vermelho são mostradas as simulações de deslocamento químico anisotrópico realizadas no software ssNake e em preto os espectros experimentais de ^{113}Cd .

Os valores de deslocamento químico isotrópico de ^{113}Cd obtidos experimentalmente estão na faixa de 436 a 438 ppm, indicando um sítio de Cd tetracoordenado com ligantes do tipo imidazolato, com valores próximos do valor reportado na literatura para o $\text{Cd}(\text{Im})_2$ cristalino. Segundo Xue et al.^[19, p.15630] o espectro de RMN de ^{113}Cd do $\text{Cd}(\text{Im})_2$ cristalino deve apresentar uma ressonância nítida e simétrica a 433 ppm, consistente com a presença de um único sítio de Cd^{2+} cristalograficamente independente.

Tabela 3. Valores característicos para cada uma das composições obtidos pela simulação.

$\text{Cd}(\text{Im})_{2-x}(\text{BIm})_x$	δ_{iso} (± 1 ppm)	δ_{aniso} (± 10 ppm)	η	FWHM
x = 0,016	437	-120	1	12
x = 0,13	436	-120	1	14
x = 0,20	438	-100	1	15
x = 0,25	437	-90	1	23
x = 0,35	437	-90	1	15

Fonte: Autoria própria.

A figura 9 mostra a comparação entre os espectros de ^{113}Cd do material antes e após o tratamento térmico em atmosfera inerte. Observa-se que há uma assimetria e um alargamento dos picos depois que os materiais foram submetidos aos tratamentos térmicos, indicando a amorfização da estrutura e significativa heterogeneidade estrutural de curto alcance, a qual surge de variações nos ângulos de ligação e ambientes locais.^[19, p.15630]

Para $x = 0,13$, como havia sido observado anteriormente pelos resultados de DRX, não houve alargamento do pico devido à menor temperatura de tratamento térmico, abaixo da temperatura de fusão.

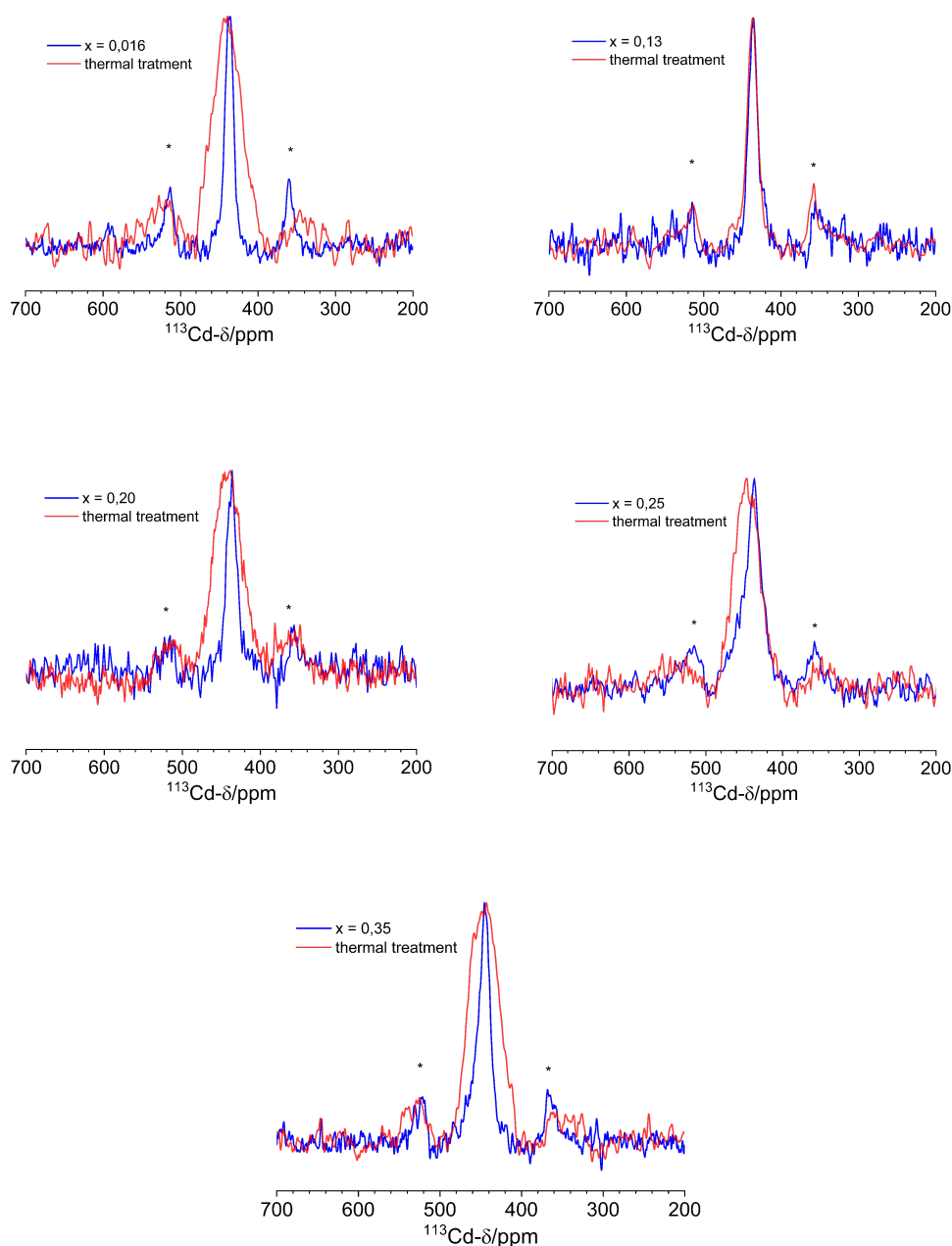


Figura 9. Comparação entre os espectros de ^{113}Cd antes e depois do tratamento térmico .

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas as redes metalorgânicas do sistema $\text{Cd}(\text{Im})_{2-x}(\text{BIm})_x$ e também foi analisada a possibilidade de formação de vidros a partir dos compostos sintetizados. Os resultados de DRX permitiram avaliar a variação da ordem estrutural de longo alcance após tratamentos térmicos, os experimentos de DSC permitiram analisar o comportamento térmico dos materiais e, por fim, informações estruturais acerca do ambiente de coordenação de ligantes

orgânicos e do centro metálico foram obtidas pela técnica de espectroscopia de RMN em estado sólido.

Mais especificamente, observou-se pela DSC que somente as menores composições, $x = 0,016$ e $0,13$ apresentaram transição vítrea e o restante das composições apresentaram recristalização durante o resfriamento, o que ficou evidenciado também pela DRX. Já os resultados de RMN de ^{13}C evidenciaram que não houve variação significativa da ordem de curto alcance dos ligantes orgânicos após o tratamento. Além disso, os resultados de RMN de ^{113}Cd mostraram um deslocamento químico isotrópico em torno de valores que variaram de 436 a 438 ppm, indicando um sítio de Cd tetracoordenado com ligantes do tipo imidazolato, além do alargamento e da assimetria dos picos após o tratamento térmico, os quais evidenciaram a heterogeneidade estrutural típica de materiais amorfos.

Em suma, este trabalho demonstrou a viabilidade da obtenção de vidros híbridos a partir de MOFs contendo cádmio, evidenciando como a composição dos ligantes influencia diretamente nas propriedades térmicas e estruturais desses materiais. Ademais, a técnica de RMN em estado sólido foi essencial para a elucidação da ordem local nos sistemas amorfos, permitindo uma compreensão aprofundada da coordenação metálica e da organização molecular. Tais resultados reforçam o potencial dos aMOFs como plataformas versáteis para o desenvolvimento de materiais funcionais e, nesse contexto, estudos futuros poderão aprofundar a correlação entre a estequiometria dos ligantes e as propriedades finais dos vidros, como a porosidade residual, ampliando suas possibilidades de aplicação em diversas áreas.

REFERÊNCIAS

- [1] FÉREY, G. Hybrid porous solids: past, present, future. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 191–214, 2008.
- [2] BENNETT, T. D.; CHEETHAM, A. K. Amorphous metal-organic frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, p. 1555–1562, 2014.

- [3] SONG, J. et al. Modulating liquid–liquid transitions and glass formation in zeolitic imidazolate frameworks by decoration with electron-withdrawing cyano groups. **Journal of the American Chemical Society**, v. 145, p. 9273–9284, 2023.
- [4] FONSECA, J. et al. Metal-organic frameworks (MOFs) beyond crystallinity: amorphous MOFs, MOF liquids and MOF glasses. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, p. 10562–10611, 2021.
- [5] BENNETT, T. D.; HORIKE, S. Liquid, glass and amorphous solid states of coordination polymers and metal–organic frameworks. **Nature Reviews Materials**, v. 3, p. 431–440, 2018.
- [6] XUE, W.-L. et al. Mechanochemical synthesis enables melting, glass formation and glass–ceramic conversion in a cadmium-based zeolitic imidazolate framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 147, n. 18, p. 15625–15635, 2025.
- [7] MADSEN, R. S. K. et al. Ultrahigh-field ^{67}Zn NMR reveals short-range disorder in zeolitic imidazolate framework glasses. **Science**, v. 367, p. 1473–1476, 2020.
- [8] WEI, Yong-Sheng; ASHLING, Christopher W.; WATCHARATPONG, Teerat; FAN, Zeyu; HORIKE, Satoshi; et al. Hierarchical Metal–Organic Network-Forming Glasses toward Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 34, n. 43, p. e202307226, 2023. DOI: 10.1002/adfm.202307226.
- [9] BENNETT, T. D. et al. Hybrid glasses from strong and fragile metal-organic framework liquids. **Nature Communications**, v. 6, p. 8079, 2015.
- [10] QIAO, A. et al. A metal-organic framework with ultrahigh glass-forming ability. **Science Advances**, v. 4, eao6827, 2018.
- [11] HOU, J. et al. Liquid-phase sintering of lead halide perovskites and metal-organic framework glasses. **Science**, v. 374, p. 621–625, 2021.
- [12] BROUWER, D. H. Applications of silicon-29 NMR spectroscopy. In: REEDIJK, J.; POEPPPELMEIER, K. R. (Eds.). **Comprehensive Inorganic Chemistry III**. Oxford: Elsevier, 2023.

- [13] SIVAKUMAR, S.; BARRIE, P. J. Principles of solid-state NMR. In: **Solid-State NMR Studies of Biopolymers**. Springer, 2012.
- [14] EDELMANN, M. J. Magic-angle spinning NMR spectroscopy for structural characterization of proteins and materials. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, p. 6271–6282, 2017.
- [15] LEÓN-ALCAIDE, L. et al. Meltable, glass-forming, iron zeolitic imidazolate frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 145, p. 11258–11264, 2023.
- [16] SPEIGHT, Isaiah R. et al. Disappearing Polymorphs in Metal–Organic Framework Chemistry: Unexpected Stabilization of a Layered Polymorph over an Interpenetrated Three-Dimensional Structure in Mercury Imidazolate. **Chemistry – A European Journal**, v. 26, n. 4, p. 998–1006, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/chem.201905280>. Acesso em: 2 jan. 2025.
- [17] FRENTZEL-BEYME, L.; KLOß, M.; KOŁODZEISKI, P.; PALLACH, R.; HENKE, S. Meltable mixed-linker zeolitic imidazolate frameworks and their microporous glasses: from melting point engineering to selective hydrocarbon sorption. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 31, p. 12362–12371, 2019. DOI: 10.1021/jacs.9b05558.
- [18] SOCARTES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts**. 3rd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2001. ISBN 0-471-85298-8.
- [19] XUE, Wen-Long et al. Mechanochemical synthesis enables melting, glass formation and glass–ceramic conversion in a cadmium-based zeolitic imidazolate framework. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, DC, v. 147, n. 18, p. 15625–15635, 7 maio 2025. DOI: 10.1021/jacs.5c02767.
- [20] ROVANI, P. R. Correlação entre processos de amorfização induzida por pressão e decomposição cineticamente limitada em estruturas poliedrais abertas. 2015.

- [21] BRUNNER, E.; RAUCHE, M. Solid-state NMR spectroscopy: an advancing tool to analyse the structure and properties of metal-organic frameworks. **Chemical Science**, v. 11, p. 7169–7180, 2020. DOI: 10.1039/D0SC00735H.
- [22] SLICHTER, Charles P. **Principles of Magnetic Resonance**. 3. ed. ampliada e atualizada, 3. reimpr. corrigida. Berlin: **Springer**, 1996. (**Springer Series in Solid-State Sciences**, 1). ISBN 978-3-642-08069-2. ISBN 978-3-662-09441-9 (eBook). DOI: 10.1007/978-3-662-09441-9.
- [23] MAN, P. P. Excitation conditions for quantitative determination of quadrupolar spins with one pulse or spin-echo sequences in solid-state NMR. **Applied Magnetic Resonance**, v. 4, p. 65–87, 1993.
- [24] BLEICH, H. E.; REDFIELD, A. G. Modified Hartmann-Hahn double NMR in solids for high resolution at low gyromagnetic ratio: calcium fluoride and quadrupole interaction in magnesium fluoride. **Journal of Chemical Physics**, v. 67, n. 11, p. 5040–5047, 1977.
- [25] HARTMANN, S. R.; HAHN, E. L. Nuclear double resonance in the rotating frame. **Physical Review**, v. 128, p. 2042–2053, 1962.
- [26] MANSFIELD, P.; GRANNELL, P. K. Improved resolution of small resonance shifts of dilute nuclear spin systems in solids by pulsed double resonance. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 4, n. 10, p. 197–200, 1971.
- [27] SCHRÖDER, C. A. et al. CrystEngComm. **CrystEngComm**, v. 15, p. 4036–4040, 2013.
- [28] SCHULZ, H.; THIEMANN, K. Structure parameters and polarity of the wurtzite type compounds SiC—2H and ZnO. **Solid State Communications**, v. 32, n. 9, p. 90754–3, 1979.
- [29] NIETO, C. I. et al. An experimental and theoretical NMR study of NH-benzimidazoles in solution and in the solid state: proton transfer and tautomerism. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 10, p. 1620–1629, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.168>.

[30] GARCÍA-BÁEZ, E. V. et al. ^{13}C -NMR Chemical Shifts in 1,3-Benzazoles as a Tautomeric Ratio Criterion. **Molecules**, v. 27, n. 19, p. 6268, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules27196268>.

[31] BOUCHMELLA, Karim; DUTREMEZ, Sylvain G.; ALONSO, Bruno; MAURI, Francesco; GERVAIS, Christel. ^1H , ^{13}C , and ^{15}N Solid-State NMR Studies of Imidazole- and Morpholine-Based Model Compounds Possessing Halogen and Hydrogen Bonding Capabilities. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 11, p. 3941–3950, 2008. DOI: 10.1021/cg700975v. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cg700975v>.

[32] CHEUNG, T. T. P.; WORTHINGTON, L. E.; MURPHY, P. D.; GERSTEIN, B. C. Solid-state NMR studies of cadmium: ^{113}Cd – ^1H cross polarization and magic-angle spinning. **Journal of Magnetic Resonance (1969)**, v. 39, n. 2, p. 257–267, 1980. DOI: 10.1016/0022-2364(80)90213-9.

[33] SUMMERS, M. F. ^{113}Cd NMR spectroscopy of coordination compounds and proteins. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 86, p. 43–134, 1988. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)85012-4](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)85012-4).

[34] CASELLA, G.; FERRANTE, F.; SAIELLI, G. DFT calculation of NMR $\delta(^{113}\text{Cd})$ in cadmium complexes. **Polyhedron**, v. 117, p. 48–56, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.05.038>.

[35] VAŠÁK, M. Application of ^{113}Cd NMR to metallothioneins. **Biodegradation**, v. 9, p. 501–512, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1008346231847>. Acesso em: 5 jan. 2025.