

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

XIV Semana Integrada do Instituto de
Física de São Carlos

Livro de Resumos da Pós-Graduação

São Carlos
2024

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Informação do IFSC

Semana Integrada do Instituto de Física de São Carlos
(13: 21-25 ago.: 2023: São Carlos, SP.)

Livro de resumos da XIII Semana Integrada do Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo / Organizado por Adonai Hilário da Silva [et al.]. São Carlos: IFSC, 2023.
358p.

Texto em português.

1.Física. I. Silva, Adonai Hilário da, org. II. Título.

ISSN: 2965-7679

68

Caracterização por RMN e RPE em estado sólido de ambientes de coordenação de centros metálicos em estruturas amorfas zeolíticas de imidazol

MURBACK, Renato¹; OLIVEIRA JUNIOR, Marcos¹

renato.pe.murback@usp.br

¹Instituto de Física de São Carlos - USP

Desde a última década, tem-se observado um crescente interesse pelo desenvolvimento de materiais vítreos derivados de redes metal-orgânicas (MOFs), por combinarem propriedades dos MOFs (excelente estabilidade térmica e química, altas porosidades, diversidade topológica e poros ajustáveis) com propriedades da fase vítrea. O conhecimento fundamental sobre a natureza das transições da fase cristalina para fase vítrea nesses materiais é essencial para o desenvolvimento deste campo de pesquisa. A caracterização completa desta transição ainda apresenta muitas questões em aberto, com grande potencial de exploração. Até o momento, muitos trabalhos têm se dedicado a investigar o comportamento dos ligantes orgânicos durante esta transição. (1) Porém, estudos recentes demonstram uma certa desordem no ambiente de coordenação do centro metálico de um tipo especial de MOF, as estruturas zeolíticas de imidazol (ZIFs), (2) em contraste com resultados anteriormente consolidados na literatura, onde a ordem de curto alcance foi observada nos vidros de ZIF. (3) Este trabalho tem por objetivo utilizar de técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido para investigar diferenças estruturais no ambiente dos centros metálicos em ZIFs vítreos e cristalinos sintetizados com diferentes metais. Até o momento, investigamos uma estrutura análoga química dos ZIFs convencionais $[Zn(Im)_2]$, também baseada em ligantes orgânicos de imidazol, porém com o centro metálico de Cádmio $[Cd(Im)_2]$. Observamos pela primeira vez uma fase líquida estável deste material, além de um possível evento de transição vítrea, observado por experimentos de DSC (Differential Scanning Calorimetry). Resultados de DRX (difração de raio-X) e RMN de CPMAS $^1H^{13}C$ e $^1H^{113}Cd$ indicam parcial amorfização após rápido resfriamento do líquido fundido. Porém a permanência de picos de Bragg indicam que o material apresenta uma habilidade de formação vítrea inferior aos ZIFs convencionais. Com objetivo de aumentar a entropia das estruturas cristalinas e, desta forma, aumentar a habilidade de formação vítrea do material, sintetizamos uma série $Cd(1-x)Znx$, com $0 \leq x \leq 1$. Resultados de DSC indicam uma grande diversidade de eventos térmicos no primeiro ciclo de aquecimento, porém, no segundo ciclo (após o resfriamento do líquido fundido), observamos um comportamento uniforme entre todos os elementos da série. Este permanece um comportamento não compreendido até o momento. Análises complementares estão em andamento para a identificação destes eventos, já que esta é a primeira vez que se é reportado o comportamento termodinâmico deste material e da série $Cd(1-x)Znx$.

Palavras-chave: Vidro; Metal-orgânico; Amorfo.

Agência de fomento: Fapesp (2023/07712-8)

Referências:

- 1 LEUA, C. *et al.* Evidence of organic polymeric behavior in the glass transition of metal organic frameworks. **Small**, v. 20, n. 15, Apr. 2024. DOI: 10.1002/smll.202307034.
- 2 RASMUS S. K. *et al.* Ultrahigh-field ^{67}Zn NMR reveals short-range disorder in zeolitic imidazolate framework glasses. **Science**. v. 367, n. 6485, p. 1473-1476. Mar. 2020. DOI: 10.1126/science.aaz0251.
- 3 QIAO, A. *et. al.* A metal-organic framework with ultrahigh glass-forming ability, **Science Advances**, v. 4, n. 3, Mar. 2018. DOI: 10.1126/sciadv.aao6827.