UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

ULISSES FIORIN ANGELO

**Imidas naftálicas e piromelíticas dissubstituídas
como ligantes para complexos de metais de
transição “d” com potencial aplicação em redes de
coordenação metal-orgânicas**

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte
das exigências para a obtenção do título
de Doutor em Química, Área: Química
Inorgânica.

Ribeirão Preto - SP
2017

ULISSES FIORIN ANGELO

**Imidas naftálicas e piromelíticas dissubstituídas
como ligantes para complexos de metais de
transição “d” com potencial aplicação em redes de
coordenação metal-orgânicas**

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de
Doutor em Química.

Área de Concentração:

Química Inorgânica.

Orientador:

Grégoire Jean-François Demets.

Versão original

Disponível na FFCLRP - USP

Ribeirão Preto - SP

2017

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Angelo, Ulisses Fiorin

Imidas naftálicas e piromelíticas dissubstituídas como ligantes para complexos de metais de transição “d” com potencial aplicação em redes de coordenação metal-orgânicas / Ulisses Fiorin Angelo; orientador Grégoire Jean-François Demets. Ribeirão Preto - SP, 2017.

83 f.:il.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, 2017.

1. 1,8-naftalimida. 2. imida naftálica. 3. MOF. 4. coordenação.

Nome: ANGELO, Ulisses Fiorin

Título: Imidas naftálicas e piromelíticas dissubstituídas como ligantes para complexos de metais de transição “d” com potencial aplicação em redes de coordenação metal-orgânicas

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: ____/____/____.

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a). : _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). : _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). : _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). : _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). : _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Dedico este trabalho aos meus pais que tanto apoiaram minha formação acadêmica, nunca negligenciando a formação ética e moral ao longo da minha vida.

À minha fiel companheira Michelle, que esteve ao meu lado desde a graduação sacrificando anos e confortos preciosos em prol desta realização.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Porf. Dr. Grégoire Jean-François Demets por me proporcionar a oportunidade de ingresso neste curso, por contribuir com ensinamentos técnicos de valor inestimável que aprendi sob sua tutoria ao longo da pós graduação e principalmente pelo apoio em momentos de completo desespero e depressão, sem o qual eu não teria concluído este trabalho.

Agradeço à minha companheira Michelle por ficar ao meu lado ao longo destes anos, pelo apoio incondicional aos meus estudos, por suportar os dias de solidão enquanto eu estava longe em função deste trabalho.

Ao meu filho Ulisses, minha maior motivação para iniciar este trabalho e que mesmo após ser sacrificado por tantos momentos nos quais eu estive ausente, ainda manifesta amor e compreensão inestimáveis.

Ao meu pai Aparecido, mãe Arlete, irmãos Renato, Vinícius, Marcelo e todos os demais familiares que sempre me apoiaram e sacrificaram tantos momentos de convivência pela minha formação.

Agradeço à CNPq pelo fomento deste trabalho de pesquisa, indispensável para sua realização.

Aos colegas de Laboratório pelos anos de convivência agradável e apoio fundamental para a realização das diversas etapas deste trabalho.

Aos diversos professores e colegas que contribuíram com reagentes, instrumentos, sugestões e procedimentos analíticos fundamentais.

Aos técnicos do departamento de Química, em especial Vinicius Palaretti pelas análises de RMN realizadas com dedicação e competência em momentos de grande necessidade.

À Doralice e Losane por tantos anos de companheirismo e amizade.

À Isaias J. A. Soares, por compôr a autoria do modelo de tese em $\text{\LaTeX}$, sanando uma série de dúvidas em relação ao mesmo.

À todos os demais colaboradores, que de alguma forma prestaram apoio à minha formação acadêmica ou à este trabalho.

Muito obrigado !

RESUMO

ANGELO, U. F. **Imidas naftálicas e piromelíticas dissubstituídas como ligantes para complexos de metais de transição “d” com potencial aplicação em redes de coordenação metal-orgânicas.** 2017. 83 f. Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto - SP, 2017.

As imidas naftálicas (INs) compõe uma classe de moléculas orgânicas aromáticas derivadas, geralmente, de um anidrido naftálico e uma amina primária. São de grande interesse na área de materiais devido a uma série de propriedades físicas e químicas, mas principalmente devido à suas propriedades fotofísicas. Derivados de INs são compostos fluorescentes com propriedades fotofísicas interessantes como fotoestabilidade, emissão de fluorescência variável (dependendo dos ligantes, pH, temperatura e solvente), solvatocromismo e halocomismo.

O estudo de compostos de coordenação formados por imidas naftálicas e metais de transição abre um leque interessante no que tange a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais.

Esta tese descreve a síntese de uma imida inédita e outra já publicada, bem como algumas de suas propriedades fotofísicas. A interação das imidas obtidas e alguns íons de metais de transição, bem como a caracterização parcial de alguns complexos obtidos também está descrita aqui.

Palavras-chave: 1. 1,8-naftalimida. 2. imida naftálica. 3. MOF. 4. coordenação.

ABSTRACT

ANGELO, U. F. **Synthesis of some multidentate ligands naphthalic and pyromellitic imides derivatives.** 2017. 83 f. Thesis (Ph.D. - Postgraduate Program in Chemistry) - Faculty of Philosophy, Sciences and Literature, University of São Paulo, Ribeirão Preto - SP, 2017.

Naphthalic imides (INs) comprise a class of aromatic organic molecules generally derived from a naphthalic anhydride and primary amine. They are of great interest in the field of materials chemistry due to a number of physical and chemical properties, but mainly to their photophysical properties. Derivatives of INs are fluorescent compounds with several interesting photophysical properties such as photostability, variable fluorescence emission (depending on ligands, pH, temperature and solvent), solvatochromism and halochromism.

The study of coordination compounds formed between naphthalic imides and transition metals opens up an interesting range of research and development of new materials.

This thesis describes the synthesis of an unpublished imide and another already published, as well as some of its photophysical properties. The interaction of this imides and some transition metal ions, as well as the partial characterization of some coordination compounds obtained is also described here.

Key-words: 1. 1,8-naphthalimide. 2. naphthalic imide. 3. framework. 4. coordination.

LISTA DE FIGURAS

- 1.1 Resumo genérico da síntese de imidas naftálicas e piromelíticas. . . . 1
- 1.2 Mecanismo proposto para o sensor de tióis no trabalho de SHI e ZHANG. 4
- 1.3 Figura retirada da literatura.¹ Proposta de mecanismo de sensibilização das sondas AcHS-1 e AcHS-2. 4
- 1.4 Figura retirada do trabalho publicado de So et al.² na qual está representado o diagrama de Jablonski para excitação dos elétrons do fluoróforo com um fóton (à esquerda) e dois fótons (à direita). A excitação monofotônica ocorre através da absorção de um único fóton. A excitação multifotônica ocorre através de absorção de dois ou mais fótons menos energéticos via estados intermediários de curta meia vida. Após cada processo de excitação, o fluoróforo relaxa, através de processos vibracionais, ao estado excitado de menor energia. Os processos subsequentes de relaxação por emissão de fluorescência são idênticos para ambos os modos. 5

1.5	Representação do funcionamento de um sensor baseado em TCFI. (a) Transferência de carga fotoinduzida (TCFI) do receptor sem analito para o fluoróforo excitado, impedindo a emissão de fluorescência, configurando o estado inativo do sensor. (b) Diagrama de energia dos orbitais moleculares mostrando a energia relativa dos orbitais de fronteira do fluoróforo e do receptor no estado inativo devido ao efeito TCFI. (c) A transferência de carga fotoinduzida é bloqueada devido à ligação entre o receptor e o analito, permitindo a emissão de fluorescência e configurando o estado ativo do sensor. (d) Diagrama de energia dos orbitais moleculares mostrando a energia relativa dos orbitais de fronteira do fluoróforo e do receptor no estado ativo devido ao bloqueio do efeito TCFI.	7
1.6	Estrutura química do dendrímero sintetizado por Staneva et al. . . .	8
1.7	Evolução do número de trabalhos publicados contendo o termo “metal organic framework” ao longo do tempo. Fonte: <i>Web of Science</i>	11
1.8	Exemplo de um polímero de coordenação unidimensional. ³ Co:rosa; N: azul; O: Vermelho; C: cinza; H: branco.	14
1.9	Exemplo de ligação cruzada formando uma rede de coordenação. ³ Ag: cinza claro; N: azul; C: cinza; H: verde.	15
1.10	Exemplo de laços formando uma rede de coordenação. ³ Mo: Rosa; Cu: marrom; N: azul; C: cinza; O: vermelho; H: verde.	15
1.11	Exemplo de conexões em espiral formando uma rede de coordenação. ³ Cr: cinza claro; Ba: amarelo; N: azul; C: cinza; O: vermelho; H: verde.	15
1.12	Exemplo de uma rede de coordenação que pode ser considerada tanto um polímero de coordenação bidimensional quanto uma MOF. ³ Cu: rosa; N: azul; C: cinza.	16
1.13	Arquétipo de MOF. À esquerda: MOF baseada em carboxilatos e zinco na qual as unidades de tetraóxidos de zinco são ligadas por seis pontes de 1,4-benzenodicarboxilatos. À direita: Dímeros de cobre (II) em formato de hélice ligados por pontes de 1,3,5-benzenotricarboxilatos. ³ Zn: cinza claro; Cu: turquesa; C: cinza; O: vermelho.	16

1.14	Fórmulas estruturais e siglas das INs propostas inicialmente; (a) NF1: 4-piridino-N-4-piridina-1,8-naftalimida; (b) NF2: 4-amino-N-4-piridina-1,8-naftalimida.	22
2.1	Fórmulas estruturais, siglas e nomes dos principais compostos citados ao longo desta tese; (a) ANF: Anidrido naftálico; (b) ABNF: Anidrido 4-bromo-1,8-naftálico; (c) ANNF: Anidrido 4-nitro-1,8-naftálico; (d) DABT: Dianidrido benzeno-1,2:4,5-tetracarboxílico (Dianidrido piromelítico); (e) AANF: Anidrido 4-amino-1,8-naftálico; (f) APNF: Anidrido 4-piridino-1,8-naftálico; (g) BNF: 4-bromo-N-4-piridina-1,8-naftalimida; (h) NNF: 4-nitro-N-4-piridina-1,8-naftalimida; (i) NF1: 4-piridino-N-4-piridina-1,8-naftalimida; (j) NF2: 4-amino-N-4-piridina-1,8-naftalimida; (k) DI1: Diimida N,N'-Bis-(4-piridil)piromelítica.	26
2.2	Rotas sintéticas para preparação do ligante NF1.	31
2.3	Síntese da imida intermediária BNF em imidazol.	32
2.4	Registro fotográfico da purificação do sólido obtido pela rota 1 da síntese do ligante NF1, em coluna cromatográfica, utilizando-se sílica como fase estacionária e etanol anidro como fase móvel. Utilizou-se um lâmpada ultravioleta para causar a fluorescência observada.	38
2.5	Rotas sintéticas para preparação do ligante NF2.	40
2.6	Registro fotográfico da "Tentativa 3" de imidação do ANNF, primeira etapa da rota 1 da síntese da NF2.	41
2.7	Registro fotográfico da realização da etapa 1a da síntese do ligante NF1 no (a) Logo após a adição de ANNF e (b) Após 5 horas de reação.	42
2.8	Equação química representativa da etapa de redução de NNF.	42
2.9	Registro fotográfico da extração de NF2 com clorofórmio, em sistema soxhlet exposto à luz ultravioleta.	44
2.10	Representação da síntese da di-imida DI1.	45
2.11	Registro fotográfico da suspensão etanólica de NF2 obtido através da extração soxhlet, irradiada por uma fonte de luz ultravioleta.	47

2.12	Diagrama de Jablonski simplificado.	54
3.1	Espectro de RMN- H^1 , 400 MHz, $CDCl_3$, do ABNF obtido. O recorte inserido é o espectro de RMN de prótons, fornecido pela Sigma Aldrich, para o mesmo composto.	66
3.2	Espectro na região do UV-visível, do ABNF e da imida 4-bromo-1,8-naftalimida, dissolvidos em metanol.	67
3.3	Espectro na região do infravermelho, em pastilha de KBr, do produto da síntese da BNF.	68
3.4	Espectro na região do infravermelho, em pastilha de KBr, do produto síntese da BNF recristalizado.	70
3.5	Registro fotográfico da realização da Rota 1a da síntese do ligante NF1.	71
3.6	Espectro de RMN de prótons do produto da etapa 1b da síntese do ligante NF1, dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado em aparelho de 300 MHz.	72
3.7	Espectro de RMN de prótons do produto da etapa 2a da síntese do ligante NF1, dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado em aparelho de 500 MHz.	73
3.8	Registro fotográfico das falhas obtidas durante a realização das primeiras etapas da rota 1 para as sínteses dos ligantes (a) NF1 e (b) NF2.	75
3.9	Espectro de RMN de prótons do produto da primeira etapa da rota 1 de síntese do ligante NF2, dissolvido em acetona deuterada e analisado em equipamento de 500 MHz.	76
3.10	Espectro de RMN de prótons do NF2, purificado por extração soxhlet, dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado em instrumento de 500 MHz.	77
3.11	Espectro de RMN de prótons do sólido obtido através da purificação em coluna de sílica do produto da síntese de NF2, dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado em instrumento de 500 MHz.	78

3.12	Espectro de RMN de prótons de DI1, obtido na síntese em DMF, dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado em instrumento de 500 MHz.	79
3.13	Espectro obtido pela análise do sólido obtido na síntese da DI1 em DMF, por espectrometria de massas com ionização por spray de elétrons e detector quadrupolar. O espectro superior corresponde à medida em modo positivo e o inferior à operação em modo negativo.	80
3.14	Espectro obtido pela análise do sólido obtido na síntese da DI1 em imidazol fundido, através da espectrometria de massas com ionização por elétron-spray com detector quadrupolar. O espectro superior corresponde à medida em modo positivo e o inferior à operação em modo negativo	81
3.15	Espectros na região do UV-visível obtidos para construção da curva de calibração para o ligante NF2 dissolvido em etanol (à esquerda). Curva de calibração construída à partir dos valores de absorbância obtidos em 437 nm em função da concentração de cada amostra (à direita).	82
3.16	Espectros na região do UV-visível obtidos para construção da curva de calibração para o ligante DI1 dissolvido em etanol (à esquerda). Curva de calibração construída à partir dos valores de absorbância obtidos em 248 nm em função da concentração de cada amostra (à direita).	82
3.17	Espectros na região do UV-visível obtidos para o estudo solvatocrômico do ligante NF2.	83
3.18	Energia correspondente ao λ_{max} da NF2 em cada solvente em função do parâmetro SPP. Os solventes hidroxilados não foram considerados para construção da reta e correlação (traçada).	84
3.19	Espectros na região do UV-visível obtidos para o estudo solvatocrômico do ligante DI1.	86
3.20	Energia correspondente ao λ_{max} das bandas relativas às transições analisadas para DI1, em função do parâmetro SPP. (a) Banda 1: $\pi \rightarrow \pi^*$ e (b) Banda 2: $n \rightarrow \pi^*$	87

3.21	Resultados da determinação espectrofotométrica dos valores de pKa para NF2. (a) Espectros na região do UV-visível obtidos para amostras de NF2 em soluções aquosas ácidos em diferentes valores de pH. (b) Gráfico de absorbância em função do valor de pH aferido para cada amostra. Os valores de pKa são mostrados nos pontos de inflexão.	89
3.22	Simulação fornecida pelo software <i>Marvin</i> para o cálculo teórico de todos os possíveis valores de pKa para a estrutura de NF2.	89
3.23	Espectros de absorbância na região do UV-visível (superiores) e emissão de fluorescência (inferiores) da fluoresceína (à esquerda) e da NF2 (à direita).	90
3.24	Intensidade de emissão em função da absorbância para cada uma das amostras analisadas. A linha em vermelho corresponde à regressão linear obtida.	91
3.25	Espectros obtidos pelo método de Job para as amostras contendo o ligante NF2 e os íons: (a) ferro (III) e (b) cobalto (II), ambos dissolvidos em etanol.	92
3.26	Espectros obtidos no ensaio de coordenação realizado para o ligante DI1 em etanol.	93
3.27	Espectros obtidos por meio do “Método de Job” realizado para o ligante DI1 e íons ferro (III) em etanol.	94
3.28	Análises realizadas à partir dos espectros obtidos para a determinação da relação estequiométrica do complexo entre DI1 e ferro (III).	94
3.29	Resultados obtidos para determinação da relação estequiométrica entre DI1 e o íon cobalto (II). (a) Espectros obtidos por meio do “Método de Job” realizado para o ligante DI1 e íons cobalto (II) em etanol; (b) Diferença entre os comprimentos de onda de máxima intensidade (λ_{max}) relativos às transições $n \rightarrow \pi^*$ para cada amostra e do ligante livre (247,8 nm) em função da fração molar do ligante. A linha em vermelho representa a curva polinomial estimada à partir dos valores registrados no gráfico.	95

- 3.30 Resultados obtidos para o primeiro experimento de determinação da relação estequiométrica entre DI1 e o íon rutênio (III). (a) Espectros obtidos por meio do “Método de Job” realizado para o ligante DI1 e íons rutênio (III) em etanol; (b) Diferença entre o comprimento de onda de máxima intensidade (λ_{max}) relativos às transições $n \rightarrow \pi^*$ para cada amostra e do ligante livre (255,2 nm) em função da fração molar do ligante. A linha em vermelho representa a curva sigmoideal estimada à partir dos valores registrados no gráfico. 97
- 3.31 Resultados obtidos para o segundo experimento de determinação da relação estequiométrica entre DI1 e o íon rutênio (III). (a) Espectros obtidos por meio do método alternativo para determinação da relação estequiométrica entre DI1 e rutênio (III); (b) Deslocamento relativo ao λ_{max} do ligante DI1 em função da razão molar do íon rutênio (III). As linhas em vermelho representam, respectivamente, as relações lineares de aumento e estabilização do valor de deslocamento relativo. 98
- 3.32 Curvas das três técnicas de análise térmica aplicadas simultaneamente ao ligante DI1. 101
- 3.33 Curvas das três técnicas de análise térmica aplicadas simultaneamente ao composto formado entre o ligante DI1 e o íon ferro (III). 102
- 3.34 Curvas das três técnicas de análise térmica aplicadas simultaneamente ao composto formado entre o ligante DI1 e o íon cobalto (II). 103
- 3.35 Curvas das três técnicas de análise térmica aplicadas simultaneamente ao composto formado entre o ligante DI1 e o íon rutênio (III). 105
- 3.36 Espectro de absorção na região do infravermelho para a molécula DI1, utilizando ATR. Os números de onda em vermelho representam as bandas do núcleo benzênico, em azul do anel piridínico e em verde as evidências de coordenação. A região destacada entre as linhas verdes tracejadas correspondem ao critério 4. 107

- 3.37 Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo de DI1 com ferro (III), utilizando ATR. Os números de onda em vermelho representam as bandas do núcleo benzênico, em azul do anel piridínico e em verde as evidências de coordenação. A região destacada entre as linhas verdes tracejadas correspondem ao critério 4. 109
- 3.38 Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo de DI1 com cobalto (II), utilizando ATR. Os números de onda em vermelho representam as bandas do núcleo benzênico, em azul do anel piridínico e em verde as evidências de coordenação. A região destacada entre as linhas verdes tracejadas correspondem ao critério 4.111
- 3.39 Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo de DI1 com rutênio (III), utilizando ATR. Os números de onda em vermelho representam as bandas do núcleo benzênico, em azul do anel piridínico e em verde as evidências de coordenação. A região destacada entre as linhas verdes tracejadas correspondem ao critério 4.113

LISTA DE TABELAS

2.1	Dados referentes às amostras preparadas para obtenção da curva de calibração para NF2.	48
2.2	Dados referentes às amostras preparadas para obtenção da curva de calibração para DI1.	49
2.3	Dados referentes às amostras preparadas para os ensaios de coordenação pelo “Método de Job”.	57
3.1	Principais atribuições realizadas para o espectro de infravermelho da BNF.	69
3.2	Resultado do teste qualitativo de solubilidade para o produto da síntese da BNF.	70
3.3	Parâmetros obtidos das curvas de calibração para NF2 e DI1.	83
3.4	Especificações de cada amostra preparada para o estudo de solvatocromismo da NF2.	84
3.5	Especificações de cada amostra preparada para o estudo de solvatocromismo da DI1.	86
3.6	Especificações de cada amostra preparada para a determinação do pKa da NF2.	88
3.7	Valores de absorbância em 483 nm para fluoresceína, em 436 nm para NF2 e das integrais dos espectros de emissão de fluorescência.	91
3.8	Valores de comprimento de onda de máxima intensidade (λ_{max}) relativos às transições $n \rightarrow \pi^*$ para cada amostra utilizada no “Método de Job” adaptado para o íon cobalto (II) e diferença relativa ao comprimento de onda característico do ligante DI1 livre dissolvido em etanol.	96

3.9	Valores de comprimento de onda de máxima intensidade (λ_{max}) relativos às transições $n \rightarrow \pi^*$ para cada amostra utilizada no “Método de Job” adaptado para o íon rutênio (III) e diferença relativa ao comprimento de onda característico do ligante DI1 livre dissolvido em etanol.	98
3.10	Dados relativos às amostras preparadas para a segunda determinação de relação estequiométrica entre DI1 e rutênio (III).	99
3.11	Massas dos sólidos obtidos pós secagem das respectivas sínteses realizadas.	100
3.12	Atribuições das bandas observadas por espectroscopia vibracional utilizando ATR para o ligante DI1.	108
3.13	Atribuições das bandas observadas por espectroscopia vibracional utilizando ATR para o complexo de DI1 com ferro (III).	110
3.14	Atribuições das bandas observadas por espectroscopia vibracional utilizando ATR para o complexo de DI1 com cobalto (II).	112
3.15	Atribuições das bandas observadas por espectroscopia vibracional utilizando ATR para o complexo de DI1 com rutênio (III).	114

LISTA DE ABREVIATURAS

AANF	Anidrido 4-amino-1,8-naftálico.
ABNF	Anidrido 4-bromo-1,8-naftálico.
ABT	Anidrido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (dianidrido piromelítico).
ADN	Ácido desoxirribonucleico.
ADP	Ácido dipicolínico.
ANF	Anidrido naftálico.
ANNF	Anidrido 4-nitro-1,8-naftálico.
APNF	Anidrido 4-piridino-1,8-naftálico.
ATR	Reflectância total atenuada (<i>Attenuated Total Reflectance</i>).
BNF	4-bromo-N-4-piridina-1,8-naftalimida.
DI1	Diimida N,N'-Bis-(4-piridil)piromelitica.
DMF	Dimetilformamida (<i>Dimethylformamide</i>).
DMSO	Dimetilsulfóxido (<i>Dimethyl sulfoxide</i>).
DTA	Análise termodiferencial (<i>Differential Thermal Analysis</i>).
DTG	Termogravimetria diferencial (<i>Differential Thermogravimetry Analysis</i>).
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (<i>Electron paramagnetic resonance</i>).

ESI-MS	Espectrometria de massas com ionização por spray de elétrons (<i>Electrospray Ionisation Mass Spectrometry</i>).
HOMO	Orbital molecular de mais alta energia ocupada por pelo menos um elétron (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>).
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (<i>High-performance liquid chromatography</i>).
TCI	Transferência de carga intramolecular.
IN	Imida Naftálica.
IP	Imida Piromelítica.
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada (<i>international Union of Pure and applied Chemistry</i>).
S _x	Estado eletrônico excitado singlete.
LMWG	Gel de baixa massa molar (<i>Low Molecular Weight Gels</i>).
LUMO	Orbital molecular de mais baixa energia não ocupada por elétrons (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>).
MIL	Instituto de materiais Lavoisier (<i>Materials of institute Lavoisier</i>).
MOF	Rede metal-orgânicas (<i>Metal-Organic Framework</i>).
NF1	4-piridino-N-4-piridina-1,8-naftalimida.
NF2	4-amino-N-4-piridina-1,8-naftalimida.
NMOF	Rede metal-orgânica nanométrica (<i>Nanometric Metal-Organic Framework</i>).
NNF	4-nitro-N-4-piridina-1,8-naftalimida.
OPD	Ortofenilenodiamina (<i>Ortophenilenodiamine</i>).
PAMAM	Poliamidoamina.

pH	Potencial Hidrogeniônico.
RMN	Ressonância Magnética Nuclear.
RMN-H ¹	Ressonância Magnética Nuclear de prótons.
SBU	Unidades de construção secundária (<i>Secondary Building Unit</i>).
SPP	Parâmetro único de escala para dipolaridade e polarizabilidade de solvente (<i>Single Parameter solvent dipolarity/Polarizability scale</i>).
TCFI	Transferência de Carga Fotoinduzida.
TF	Temperatura de fusão.
TG	Termogravimetria (<i>Thermogravimetry</i>).
THF	Tetraidrofurano (<i>Tetrahydrofuran</i>).
TMB	3,3',5,5'-tetrametilbenzidina.
UV	Ultravioleta.

LISTA DE SÍMBOLOS

λ_{max}	Comprimento de onda de máxima intensidade relativa à uma determinada transição eletrônica.
Θ_A	Rendimento quântico do analito.
Θ_P	Rendimento quântico do padrão.
m_a	Coefficiente angular do analito.
m_P	Coefficiente angular do padrão.
ϵ	Absortividade molar.
®	Marca registrada.
S_0	Estado eletrônico fundamental singlete.
S_1	Estado eletrônico excitado singlete.
δ	Deslocamento químico.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xxi
Lista de Abreviaturas	xxiii
Lista de Símbolos	xxvii
1 Fundamentação teórica e objetivos	1
1.1 Introdução	1
1.1.1 Imidas naftálicas e piromelíticas	1
1.1.1.1 Aspectos gerais	1
1.1.1.2 Aplicações de imidas naftálicas e piromelíticas	3
1.1.1.3 Síntese	9
1.1.2 Redes de coordenação	9
1.1.2.1 Aspectos gerais	9
1.1.2.2 Definições e nomenclatura	12
1.1.2.3 Aplicações	16
1.1.2.4 Síntese	20
1.2 Objetivos e justificativas	22
2 Materiais e métodos	25
2.1 Considerações iniciais	25
2.2 Reagentes	27
2.3 Equipamentos	29
2.4 Síntese do ABNF.	30
2.5 Síntese da NF1.	30

2.5.1	Imidação do ABNF (Etapa 1a da figura 2.2)	31
2.5.1.1	Tentativa 1:	31
2.5.1.2	Teste qualitativo de solubilidade	32
2.5.1.3	Recristalização:	32
2.5.1.4	Tentativa 2:	32
2.5.1.5	Tentativa 3:	33
2.5.1.6	Tentativa 4:	33
2.5.1.7	Tentativa 5:	34
2.5.2	Síntese do terc-butóxido de sódio:	34
2.5.3	Arlação do BNF (Etapa 1b da figura 2.2)	34
2.5.3.1	Tentativa 1:	35
2.5.3.2	Tentativa 2:	35
2.5.3.3	Tentativa 3:	36
2.5.3.4	Tentativa 4:	36
2.5.4	Arlação do ABNF (Etapa 2a da figura 2.2)	37
2.5.5	Imidação do APNF (Etapa 2b da figura 2.2)	38
2.6	Síntese da NF2	39
2.6.1	Imidação do ANNF (Etapa 1a da figura 2.5)	39
2.6.1.1	Tentativa 1:	40
2.6.1.2	Tentativa 2:	40
2.6.1.3	Tentativa 3:	41
2.6.2	Redução do NNF	42
2.6.2.1	Recristalização	43
2.6.2.2	Extração Soxhlet	43
2.6.2.3	Cromatografia em coluna de sílica gel	44
2.7	Síntese da DI1	45
2.7.1	Síntese em DMF	45
2.7.2	Síntese em imidazol	46
2.8	Estudo fotofísico	46
2.8.1	Curvas de calibração	47
2.8.1.1	NF2	47
2.8.1.2	DI1	48

2.8.2	Solvatocromismo	49
2.8.2.1	NF2	50
2.8.2.2	DI1	51
2.8.2.2.1	Pré-tratamento da amostra	51
2.8.3	Determinação do pKa da NF2	52
2.8.4	Determinação do rendimento quântico da NF2	53
2.9	Compostos de coordenação	55
2.9.1	Ensaio de coordenação	56
2.9.1.1	NF2	56
2.9.1.2	DI1	57
2.9.2	Relação estequiométrica para complexos de DI1	57
2.9.2.1	DI1 com ferro (III)	58
2.9.2.1.1	Primeira análise	58
2.9.2.1.2	Segunda análise	59
2.9.2.2	DI1 com cobalto (II)	59
2.9.2.3	DI1 com rutênio (III)	59
2.9.2.3.1	Primeiro experimento:	59
2.9.2.3.2	Segundo experimento:	60
2.9.3	Síntese dos complexos de DI1	61
2.9.4	Caracterização dos complexos sintetizados	62
2.9.4.1	Análises térmicas	62
2.9.4.2	Espectroscopia vibracional	62
3	Resultados	65
3.1	Síntese do ABNF.	65
3.2	Síntese da NF1.	66
3.2.1	Imidação do ABNF (Etapa 1a da figura 2.2)	66
3.2.1.1	Tentativa 1:	66
3.2.1.2	Teste qualitativo de solubilidade	67
3.2.1.3	Recristalização	68
3.2.1.4	Tentativa 2:	68
3.2.1.5	Tentativa 3:	68

3.2.1.6	Tentativa 4:	69
3.2.1.7	Tentativa 5:	69
3.2.2	Síntese do terc-butóxido de sódio:	71
3.2.3	Arilação do BNF (Etapa 1b da figura 2.2)	71
3.2.3.1	Tentativa 1:	71
3.2.3.2	Tentativa 2:	71
3.2.3.3	Tentativa 3:	71
3.2.3.4	Tentativa 4:	71
3.2.4	Arilação do ABNF (Etapa 2a da figura 2.2)	73
3.3	Síntese da NF2	74
3.3.1	Imidação do ANNF (Etapa 1a da figura 2.5)	74
3.3.1.1	Tentativa 1:	74
3.3.1.2	Tentativa 2:	74
3.3.1.3	Tentativa 3:	75
3.3.2	Redução do NNF	76
3.3.2.1	Recristalização	76
3.3.2.2	Extração Soxhlet	77
3.3.2.3	Cromatografia em coluna de sílica gel	78
3.4	Síntese da DI1	79
3.4.1	Síntese em DMF	79
3.4.2	Síntese em imidazol	80
3.5	Estudo fotofísico	81
3.5.1	Curvas de calibração	81
3.5.1.1	NF2	81
3.5.1.2	DI1	82
3.5.2	Solvatocromismo	83
3.5.2.1	NF2	83
3.5.2.2	DI1	86
3.5.3	Determinação do pKa da NF2	88
3.5.4	Determinação do rendimento quântico da NF2	90
3.6	Compostos de coordenação	92
3.6.1	Ensaio de coordenação	92

3.6.1.1	NF2	92
3.6.1.2	DI1	92
3.6.2	Relação estequiométrica para complexos de DI1	93
3.6.2.1	DI1 com ferro (III)	93
3.6.2.2	DI1 com cobalto (II)	95
3.6.2.3	DI1 com rutênio (III)	97
3.6.3	Síntese dos complexos de DI1	100
3.6.4	Caracterização dos complexos sintetizados	101
3.6.4.1	Análises térmicas	101
3.6.4.2	Espectroscopia vibracional	106
4	Conclusões e perspectivas futuras	115
4.1	Conclusões	115
4.2	Perspectivas futuras	116
	Referências Bibliográficas	119

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E OBJETIVOS

Introdução

Imidas naftálicas e piromelíticas

Aspectos gerais

As imidas naftálicas (INs), assim como as piromelíticas (IPs), constituem duas classes de moléculas orgânicas aromáticas, ambas derivadas da reação de anidridos naftálicos e piromelítico respectivamente com uma amina primária (figura 1.1). Essas imidas são de grande interesse na área da química de materiais devido a uma série de propriedades físicas e químicas, mas principalmente em decorrência de suas propriedades fotofísicas.^{4,5} Derivados de INs cromóforos com diversas propriedades espectroscópicas interessantes como fotoestabilidade, emissão de fluorescência variável em função da natureza dos ligantes, pH (halocromismo), temperatura (termocromismo) e solvente (solvatocromismo).

Figura 1.1: *Resumo genérico da síntese de imidas naftálicas e piromelíticas.*

Compostos aromáticos possuindo, simultaneamente, grupos doadores e sacadores de elétrons em posições específicas do núcleo aromático podem gerar fluorescência à partir de dois estados eletrônicos. O primeiro trata-se do estado eletrônico excitado singlete (S_x), originado pela excitação eletrônica de um elétron. O segundo origina-se à partir do primeiro, por meio de transferência intramolecular de um elétron excitado no estado S_x de um átomo da molécula (grupo doador) para outro (grupo sacador), este processo é normalmente denominado como transferência de carga intramolecular (TCI).⁶

As carbonilas das INs constituem grupos sacadores enquanto substituintes nas posições 2;4;5 ou 7 podem atuar, dependendo da natureza do substituinte, como grupos doadores de elétrons para gerar o efeito TCI. Já as IPs também são compostos aceptores de elétrons e suscetíveis ao efeito TCI podendo, sob determinadas condições, serem aplicados na fabricação de sensores fotoquímicos.⁵

Através do processo TCI, os substituintes sacadores de elétrons elevam a diferença entre os níveis eletrônicos, causando alargamento das bandas de absorção e diminuição dos comprimentos de onda de emissão, prejudicando o efeito da fluorescência. Contudo, grupos doadores favorecem o aumento do momento de dipolo criado pela transferência de carga e diminuem a energia dos estados excitados deslocando as bandas de absorção e emissão para comprimentos de onda maiores, favorecendo as intensidades tanto de absorção quanto de emissão. Como já mencionado, a transição TCI é altamente dependente da polaridade do solvente. Solventes próticos polares tendem a estabilizar o momento de dipolo criado pelo processo TCI e causam a diminuição da intensidade de absorção e emissão através de mecanismos de relaxação não radiativo.⁷ Portanto, a natureza do substituinte e do solvente influencia as propriedades fotofísicas destes compostos.

Tanto as imidas naftálicas como as piromelíticas são espécies receptoras de elétrons, podendo formar radicais ânions com posterior “sequestro” de hidrogênio do solvente ou outra espécie química. Espécies químicas doadoras e receptoras de elétrons ligadas covalentemente são utilizadas para mimetizar processos naturais que envolvem o processo TCFI como a fotossíntese.⁸⁻¹⁰ O trabalho de de Cho *et al.* publicado em 2006 relata o estudo de uma série de três compostos formados por naftalimidas (espécie receptora de elétrons) ligadas covalentemente à fenotiazinas

(doadoras de elétrons) variando-se o tamanho e a natureza elementar das cadeias que unem as duas espécies. Fatores como a polaridade do solvente puderam ser considerados como moduladores do efeito TCFI.¹¹

Aplicações de imidas naftálicas e piromelíticas

A relação entre a influência da natureza do meio sobre o efeito indutivo dos substituintes das INs e suas propriedades fotofísicas favorecem a aplicação de imidas naftálicas na fabricação de diversos sensores¹² e dispositivos eletrônicos lógicos.¹³ Alguns exemplos de estudos desenvolvidos para aplicação de INs estão descritos à seguir.

O grupo de Shi *et al.* publicou em 2014 um trabalho¹⁴ que avalia o uso de INs em sensores fluorescentes de tióis intracelular. A identificação e quantificação de tióis intracelular é importante para avaliar a homeostase e crescimento celular. Os métodos analíticos tradicionais para esta finalidade incluem HPLC, espectrometria de massas, eletroquímica, eletroforese capilar e ensaios colorimétricos. O método avaliado no trabalho referido se baseia na reação de adição do tiol à uma cetona α,β -insaturada conhecida como “adição de Michael”.¹⁵ Utiliza-se uma 1,8-naftalimida com substituinte contendo uma cetona α,β -insaturada. A cetona bloqueia o efeito de transferência de carga causando uma forte inibição da fluorescência. Na presença de tióis como a cisteína, a cetona sofre uma adição, seguida da ciclização do substituinte culminando em eliminação e convertendo o substituinte em hidroxila (Figura 1.2). Por ser um grupo com efeito indutivo doador, a hidroxila favorece o processo TCI e causa um grande aumento da fluorescência, indicando a presença de tiol.

O H₂S endógeno é outra molécula que vem sendo reconhecida como um importante sinalizador de diversos processos metabólicos importantes como a proteção celular contra o estresse oxidativo.¹

O grupo de Liu *et al.* publicou no ano de 2014 um trabalho¹ no qual desenvolvem duas sondas moleculares para atuarem como sensores fluorescentes de H₂S. A 4-amino-1,8-naftalimida, por apresentar o processo de transferência de carga intramolecular (TCI), foi utilizada como fluoróforo para detectar sua presença. O

Figura 1.2: Mecanismo proposto para o sensor de tióis no trabalho de SHI e ZHANG.

sensor desenvolvido é da modalidade “Turn-on” (apresentando fluorescência apenas na presença da espécie alvo) e para tanto as sondas são compostas de INs contendo substituintes com efeito indutivo sacador, inativando o processo TCI, causador do fenômeno de fluorescência. Na presença de H_2S , os substituintes sofrem uma reação química e são convertidos na 4-amino-1,8-naftalimida (fluoróforo) como mostra a figura 1.3. Song *et al.* utilizaram a microscopia multifotônica como técnica de detecção da fluorescência e esta será resumida logo à seguir.

Figura 1.3: Figura retirada da literatura.¹ Proposta de mecanismo de sensibilização das sondas AcHS-1 e AcHS-2.

Diferentemente do processo tradicional de microscopia por fluorescência

que utiliza um fóton de alta energia (ultravioleta) para excitar os elétrons do fluoróforo, restringindo portanto sua aplicação em tecidos superficiais, a microscopia multifotônica² excita o fluoróforo através da emissão de dois ou mais fótons menos energéticos (infravermelho) na forma de lasers de alta intensidade e focalização com a finalidade de causar a mesma excitação que o fóton ultravioleta (Figura 1.4). Esta técnica permite estimular a fluorescência de fluoróforos em tecidos biológicos mais profundos devido à maior penetração das ondas infravermelhas em materiais orgânicos.

Figura 1.4: Figura retirada do trabalho publicado de So et al.² na qual está representado o diagrama de Jablonski para excitação dos elétrons do fluoróforo com um fóton (à esquerda) e dois fótons (à direita). A excitação monofotônica ocorre através da absorção de um único fóton. A excitação multifotônica ocorre através de absorção de dois ou mais fótons menos energéticos via estados intermediários de curta meia vida. Após cada processo de excitação, o fluoróforo relaxa, através de processos vibracionais, ao estado excitado de menor energia. Os processos subsequentes de relaxação por emissão de fluorescência são idênticos para ambos os modos.

Derivados de 4-amino-1,8-naftalimida também tem sido utilizados com sucesso para identificação de ácidos nucleicos através da microscopia multifotônica.¹⁶

O Zn^{2+} é essencial para manutenção da saúde humana e um dos mais abundantes (dentre os metais de transição) no corpo humano. O descontrole da homeostase deste íon está relacionada à doenças graves como Alzheimer, isquemia

cerebral e epilepsia.¹⁷ Portanto o desenvolvimento de sensores específicos para Zn^{2+} são de grande interesse para a comunidade científica.

Sensores fluorescentes baseados em 4-amino-1,8-naftalimidaz também são frequentemente estudados com a finalidade de detectar a presença de cátions, geralmente de metais de transição. Um exemplo recente é o trabalho desenvolvido por Liu *et al.* e publicado também no ano de 2014, no qual um sensor específico para o íon Zn^{2+} , baseado no efeito de transferência de carga foto induzida (TCFI), é apresentado.¹⁸

Sensores baseados em TCFI são compostos de um fluoróforo ligado covalentemente à um receptor (ionóforo) através de um espaçador que não contenha sistema conjugado de elétrons π (geralmente uma cadeia de 1 a 4 carbonos).¹⁷ A figura 1.5 mostra um esquema simplificado da estrutura de um sensor baseado em sistema TCFI. Na ausência do analito, a energia do orbital HOMO (*“highest occupied molecular orbital”*) do receptor é maior do que a energia do orbital HOMO do fluoróforo fotoexcitado, permitindo a transferência de carga fotoinduzida (TCFI) do receptor para o fluoróforo, impedindo o relaxamento por meio do processo de fluorescência do elétron fotoexcitado e portanto, configurando o estado inativo do sensor. A presença do analito ligado ao receptor diminui a energia do seu orbital HOMO, impedindo o TCFI e permitindo que o elétron fotoexcitado do fluoróforo relaxe por meio do processo de fluorescência, configurando o estado ativo do sensor.

O trabalho publicado por Liu *et al.* concluiu que o novo sensor fluorescente de íons Zn^{2+} foi obtido com sucesso. Os testes realizados mostraram alta sensibilidade e seletividade dentre uma série de dezoito outros íons contendo metais alcalinos, alcalino terrosos, de transição e lantanídeos. O sensor foi utilizado com sucesso na aquisição de imagens de células vivas contendo Zn^{2+} .

Staneva *et al.* publicaram em 2014, um trabalho¹⁹ relatando o uso de INs por meio de dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM), com a finalidade de usá-los como sensores para cátions e prótons (pH).

Dendrímeros são macromoléculas regularmente ramificadas a partir de uma estrutura central como mostra a figura 1.6. A principal vantagem do uso de dendrímeros é a combinação de propriedades de moléculas de alta e baixa massa

Figura 1.5: Representação do funcionamento de um sensor baseado em TCFI. (a) Transferência de carga fotoinduzida (TCFI) do receptor sem analito para o fluoróforo excitado, impedindo a emissão de fluorescência, configurando o estado inativo do sensor. (b) Diagrama de energia dos orbitais moleculares mostrando a energia relativa dos orbitais de fronteira do fluoróforo e do receptor no estado inativo devido ao efeito TCFI. (c) A transferência de carga fotoinduzida é bloqueada devido à ligação entre o receptor e o analito, permitindo a emissão de fluorescência e configurando o estado ativo do sensor. (d) Diagrama de energia dos orbitais moleculares mostrando a energia relativa dos orbitais de fronteira do fluoróforo e do receptor no estado ativo devido ao bloqueio do efeito TCFI.

molar. O uso de compostos fotoativos para produção de dendrímeros apresenta-se uma alternativa interessante para fabricação de novos materiais, uma vez que a associação das propriedades fotofísicas de moléculas discretas em apenas uma macromolécula ou pela associação destas, pode intensificar essas propriedades.

A presença de um íons metálicos coordenados aos dendrímeros, causam aumento da intensidade de fluorescência através de estabilização da planaridade do cromóforo, diminuindo a diferença de energia entre os estados excitado e fundamental. O aumento da intensidade de fluorescência com a concentração hidrogeniônica deve-se ao bloqueio do efeito TCFI (já discutido anteriormente) em INs protonadas. Staneva *et al.* observaram aumento considerável da intensidade de fluorescência do dendrímero (em comparação com a imida livre) na presença de diversos cátions (Ag^{2+} ; Co^{2+} ; Pb^{2+} ; Zn^{2+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+} e Fe^{3+}) e intensa fluorescência

Figura 1.6: Estrutura química do dendrímero sintetizado por Staneva et al.

azul em pH ácido (abaixo de 4,0) com diminuição do efeito de fluorescência ao mudar para meios alcalinos. A “dendrimerização” mostrou-se uma importante ferramenta para aumentar a sensibilidade da detecção de cátions em solução. Outro trabalho baseado em transferência de energia de estados excitados através de mecanismos diferentes do TCFI e relacionado ao uso de INs na síntese de dendrímeros para detecção do potencial hidrogeniônico pode ser consultado na referência de Georgiev et al.²⁰

Outra aplicação interessante de INs é a construção de dispositivos eletrônicos baseados na emissão de luz causada pela presença de espécies químicas. Cao et al. publicaram recentemente um trabalho relatando o estudo da viabilidade de géis de baixa massa molar ou “Low Molecular Weight Gels” (LMWGs)¹ com as INs¹³ para construção de dispositivos eletrônicos e sensores.

O princípio do uso de LMWGs com fins de sensibilização de propriedades físicas ou químicas, baseia-se nas mudanças das interações intermoleculares das espécies formadoras do gel (INs) de acordo com propriedades físicas como a temperatura ou químicas como a presença de determinados solventes.

Para LMWGs formados por INs, a principal força intermolecular consiste nas interações $\pi - \pi$ dos anéis aromáticos. À medida que a agregação das INs é

¹Para maiores informações sobre a definição e propriedades de LMWGs, consultar Terech et al.²¹

favorecida, as interações $\pi - \pi$ aumentam, diminuindo a diferença de energia entre os estados excitado e fundamental e portanto deslocando a energia da emissão de fluorescência para valores mais baixos (comprimentos de onda maiores).

Observou-se um considerável deslocamento batocrômico (cerca de 100 nm) na fluorescência emitida das INs presentes no gel devido tanto à diminuição natural da temperatura (de 120 a 59 °C), quanto ao aumento da porcentagem de água presente na mistura (0 a 67%).

Síntese

A síntese de imidas naftálicas ocorre, geralmente através da reação entre um anidrido naftálico e uma amina primária em solvente adequado para favorecer a solubilização de ambos os reagentes mas, preferencialmente, causando a precipitação do produto. O anidrido 1,8-naftálico e seus derivados substituídos (mais frequentemente na posição 4) é o principal composto de partida utilizado na síntese de imidas 1,8-naftálicas.²²

Tratam-se de procedimentos simples de síntese em refluxo com o solvente apropriado por algumas horas para que a imida precipite e seja separada do meio por simples lavagem com o solvente apropriado. Entretanto, a purificação do produto exige mais cautela, uma vez que, dependendo da molécula em questão, o precursor frequentemente está presente após a lavagem.

Um cuidado comum a todos os trabalhos encontrados consiste no uso de solventes anidros devido a processos de hidrólise que prejudicam a formação do grupo funcional imida.²³ O uso de solventes como piridina,²⁴ tetrahidrofurano (THF)²² são frequentes em sínteses que podem chegar à 48 horas, porém sínteses com tempos menores de reação foram relatadas através do uso de imidazol fundido.²⁵

Redes de coordenação

Aspectos gerais

A Comunidade científica testemunhou o surgimento de uma nova classe de sólidos porosos entre os anos de 1970 e 1989. Um dos estudos mais conhecidos²⁶ propôs a preparação de uma rede cristalina formada por centros metálicos tetraédricos ou octaédricos, unidos por ligantes orgânicos multidentados

apropriados de forma à se obter uma estrutura cristalina dotada de cavidades regulares interconectadas. Estes arranjos moleculares, teriam cavidades de tamanhos relativamente grandes utilizando-se moléculas orgânicas simples, oferecendo uma série de possibilidades e propriedades interessantes como peneiras moleculares, propriedades elétricas e mecânicas incomuns e principalmente, por ser composta de moléculas orgânicas, possibilitariam através de funcionalização, a produção de novos catalisadores heterogêneos.

Após os anos 90 ocorreu um aumento exponencial de publicações envolvendo este tipo de sólido (Figura 1.7), sendo a maioria estudos com enfoque na estrutura cristalina e porosidade. Tais propriedades, antes estudadas apenas em compostos mesoporosos inorgânicos, unidas à versatilidade das moléculas orgânicas, impulsionaram a criação de uma nova classe de sólidos porosos.

Os sólidos porosos híbridos, como eram chamados à princípio, podiam ser definidos como sendo o resultado de reações entre compostos inorgânicos e orgânicos formando estruturas tridimensionais cujo “esqueleto” seria composto de centros metálicos unidos por moléculas orgânicas. Esta nova classe de sólido se distingue da química supramolecular uma vez que os centros metálicos são unidos por ligações covalentes através dos ligantes orgânicos e não de interações intermoleculares.

Sólidos porosos inorgânicos e os híbridos não se distinguem conceitualmente pois ambos são formados por centros metálicos e unidades de construção secundária (SBU)²⁷ como ânions nos inorgânicos e ligantes orgânicos para os híbridos. Contudo, a diferença da natureza das interações que unem os cátions metálicos são de alta relevância pois o grande número de ligações covalentes proporcionam maior rigidez e versatilidade à estrutura.²⁸

O repentino crescimento de publicações gerou uma nova gama de termos e denominações para os sólidos híbridos, porém duas denominações merecem destaque. Alguns compostos constituídos de cátions metálicos associados a ligantes orgânicos formando poliedros isolados ou pequenos clusters^{29–32} foram batizados como “Polímeros de coordenação”. Logo, descobriu-se que a rede de coordenação poderia se estender por dimensões bem maiores formando cadeias lineares (unidimensionais), camadas formadas por arranjos bidimensionais e até mesmo redes tridimensionais. Para estes compostos cujas dimensões dos arranjos

híbridos orgânico-inorgânico ultrapassavam e muito os clusters e poliedros discretos, passou-se a usar o termo "Rede Metal-Orgânica" (Metal-Organic Frameworks ou MOF).³³

Figura 1.7: *Evolução do número de trabalhos publicados contendo o termo “metal organic framework” ao longo do tempo. Fonte: Web of Science*

“Metal-Organic Framework” ou simplesmente *MOF* é atualmente o termo genérico mais utilizado para os sólidos porosos híbridos, bem como para redes uni, bi e tridimensionais. A denominação específica de uma determinada MOF é feita utilizando-se uma estrutura de nomenclatura comum à comunidade científica de zeólitas. O nome é composto de três letras maiúsculas que fazem referência ao local geográfico da descoberta, seguidas de um número, como por exemplo MIL-53 (MIL = Materials of Institute Lavoisier).³⁴

Muitos são os diferenciais que favorecem o estudo e desenvolvimento tanto dos ligantes orgânicos quanto das MOF's em si. Enquanto a síntese de zeólitas exige moldes inorgânicos e/ou orgânicos (aminas, sais de amônio quaternário, etóxidos e outros³⁵) além dos componentes estruturais e do próprio solvente para serem produzidos, a síntese de MOF, geralmente ocorre usando o próprio solvente como molde. As unidades de ligação formadoras do esqueletos de MOFs (ligantes

orgânicos), por interagirem fracamente com o molde (solvente) facilita a posterior retirada do mesmo sem o risco de colapso da estrutura, enquanto a remoção do molde de zeólitas exige mais cuidado devido à natureza das interações iônicas com a estrutura formadora do esqueleto das zeólitas.

Outra característica interessante das MOFs é a possibilidade de existir no interior dos poros da mesma estrutura regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, possibilitando por meio da escolha da parte orgânica a modulação das propriedades de absorção.

A versatilidade destes compostos não se restringem à escolha e funcionalização de uma vasta gama de ligantes orgânicos. Diferentemente dos compostos zeolíticos, restritos ao uso de poucos cátions³⁶ contendo silício ou alumínio, podendo ou não ser dopados com alguns metais de transição, MOFs podem ser preparadas com praticamente todos os cátions (com valência de 2 a 4) da tabela periódica.

As moléculas orgânicas mais utilizadas para síntese de MOFs são compostos que possuam grupos funcionais doadores de elétrons contendo oxigênio (mono ou policarboxilatos, fosfatos e menos frequentemente sulfonatos) e nitrogênio (grupos piridínicos, cianídricos e imidazólicos).

De maneira geral, a baixa estabilidade térmica (350 a 400 °C) é a única característica negativa das MOFs em relação aos sólidos porosos inorgânicos pois restringe o leque de aplicações.

Definições e nomenclatura

A área de novos materiais é desenvolvida por diferentes sub-disciplinas como a cristalografia, a química orgânica, inorgânica, dentre outras. Quando o mesmo objeto de estudo é desenvolvido por sub-disciplinas distintas, diferentes definições e termos surgem causando, frequentemente, conflitos teórico-conceituais. Um destes conflitos, a distinção dos termos “Polímeros de coordenação” e “Redes de coordenação Metal-Orgânica” (MOFs) ainda representa uma questão à ser solucionada e necessitam ser discutidos neste trabalho.

Ao longo do desenvolvimento da química de sólidos porosos, vários pesquisadores contribuíram com definições de termos^{37,38} que aos poucos foram

apresentando a necessidade de serem distinguidos.

Compostos de coordenação são definidos, segunda a IUPAC,³⁹ como “...qualquer compostos que contenha uma entidade de coordenação...” e uma entidade de coordenação seria “...um íon ou molécula neutra composta de um átomo central, geralmente metálico, ao redor do qual há um arranjo de átomos ou grupo de átomos, cada qual denominados ligantes.”⁴⁰

O termo “**Polímero**” era utilizado para definir qualquer composto constituído de múltiplas unidades básicas de construção (Building Blocks). Este termo foi utilizado pela primeira vez por Berzelius em 1833.³⁶ Já o termo “**Polímero de coordenação**”, primeiramente empregado para definir alguns dímeros e trímeros de aminonitratos de cobalto (II) em 1916³⁹ e aceito pela IUPAC, continuou ainda em uso mesmo após o primeiro⁴¹ emprego do termo “**polímero**” para fazer referência a compostos orgânicos como a Baquelite, ou seja, compostos orgânicos com cadeias formadas pela repetição de unidades básicas (monômeros) unidas por ligação covalente.

Como os primeiros polímeros orgânicos a serem estudados (baquelite, polietileno, ADN e celulose) raramente apresentavam propriedades em comum, não constituíram uma nova classe de compostos e portanto, não houve necessidade de se diferenciar o termo “polímero” de “Polímeros de coordenação”. A palavra “polímeros” na língua inglesa possui o significado literal de “mais de um”, causando uma certa confusão ao definir cristais nos primeiros anos após o surgimento da cristalografia pois havia um certo consenso de que todos os cristais seriam polímeros (referindo-se ao conceito literal do termo para os ingleses). Porém polímeros orgânicos como o polietileno (cerca de 200.000 monômeros por polímero), por serem unidimensionais, apresentavam um número de repetições de unidades formadoras (monômeros) muito inferior (da ordem de 10^{15}) as de um cristal de polímero de coordenação bi e tridimensionail de tamanho comum (0,1 mm).³⁹ Este abismo dimensional revelou a necessidade de reavaliação das definições destes termos.

O aumento do número de publicações envolvendo os termos “polímeros de coordenação” e MOFs, somado ao interesse crescente do setor industrial por estes materiais levou a “União internacional de Química Pura e Aplicada” (IUPAC) a criar um grupo de pesquisa (força tarefa) com o objetivo de estabelecer diretrizes de

uso destes termos. O trabalho intitulado “Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines”,⁴² iniciado em 2009, cujo sumário foi publicado em 2012,³⁹ foi concluído e publicado em 2013.³ Neste trabalho temos as seguintes recomendações:

- **Macromolécula:** “Uma molécula de massa molecular relativamente elevada, cuja estrutura é compreendida essencialmente da repetição múltipla de unidades derivadas, efetiva ou conceitualmente, a partir de moléculas de massa molecular relativamente baixa.”;
- **Polímero:** “Uma substância composta de macromoléculas”;
- **Polímero de coordenação:** “Um composto de coordenação com repetição de entidades de coordenação que se prolongam em 1, 2, ou 3 dimensões.” Não havendo a necessidade de serem compostos cristalinos;

Figura 1.8: Exemplo de um polímero de coordenação unidimensional.³ Co:rosa; N: azul; O: Vermelho; C: cinza; H: branco.

- **Rede de coordenação:** “Um composto de coordenação que se estende, através de entidades de coordenação, repetindo em uma dimensão mas com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais, laços, ou ligações em espiral, ou um composto de coordenação que se estende por repetição de entidades de coordenação em 2 ou 3 dimensões.”;

Figura 1.9: Exemplo de ligação cruzada formando uma rede de coordenação.³
Ag: cinza claro; N: azul; C: cinza; H: verde.

Figura 1.10: Exemplo de laços formando uma rede de coordenação.³ Mo: Rosa;
Cu: marrom; N: azul; C: cinza; O: vermelho; H: verde.

Figura 1.11: Exemplo de conexões em espiral formando uma rede de coordenação.³ Cr: cinza claro; Ba: amarelo; N: azul; C: cinza; O: vermelho;
H: verde.

• Rede de coordenação Metal-orgânica (MOF):

“Uma Rede Metal-orgânica, abreviada para MOF, é uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo potenciais espaços vazios.” Nota-se aqui o termo “potencial” empregado para incluir MOFs não porosas ou com estrutura dinâmica cujos espaços vazios possam estar ocupados por moléculas hóspedes

ou de solvente, ou mesmo que dependam da pressão, temperatura ou outro estímulo externo.

Figura 1.12: Exemplo de uma rede de coordenação que pode ser considerada tanto um polímero de coordenação bidimensional quanto uma MOF.³ Cu: rosa; N: azul; C: cinza.

Figura 1.13: Arquétipo de MOF. À esquerda: MOF baseada em carboxilatos e zinco na qual as unidades de tetraóxidos de zinco são ligadas por seis pontes de 1,4-benzenodicarboxilatos. À direita: Dímeros de cobre (II) em formato de hélice ligados por pontes de 1,3,5-benzenotricarboxilatos.³ Zn: cinza claro; Cu: turquesa; C: cinza; O: vermelho.

Aplicações

Por apresentarem alta porosidade, superfície de contato e estabilidade térmica, os materiais porosos inorgânicos são largamente utilizados pela indústria,

principalmente química e petroquímica com aplicações voltadas para catálise e separação seletiva de misturas. Alguns autores estimaram que, ainda na década de 90, os sólidos poros inorgânicos estavam envolvidos de alguma forma com cerca de 20 a 30% do *Produto Interno Bruto* de países desenvolvidos.⁴³ Porém, até a descoberta de sólidos mesoporosos (diâmetros de 2 a 50 nm) o tamanho dos poros ainda eram insuficientes para aumentar a gama de aplicações. A descoberta das redes metal-orgânicas representaram um grande avanço por manter quase todas as propriedades dos sólidos inorgânicos (com exceção da estabilidade térmica) e serem muito mais versáteis, uma vez que as propriedades da rede podem ser moduladas por modificações na parte orgânica (funcionalização), no tamanho dos poros (escolha do ligante e espaçadores) e na dimensionalidade (1D, 2D e 3D) de forma a criar expectativas de aplicações infinitamente maiores do que os sólidos porosos inorgânicos.

Os sólidos porosos inorgânicos são transparentes à maioria dos comprimentos de onda visíveis e ultravioleta, de forma a inviabilizar a fotocatalise como uma das aplicações de destaque para estes compostos. As redes metal-orgânicas entretanto, além de grande superfície de contato e alta porosidade, o que possibilita sua ação como hospedeira de outras espécies químicas (principalmente gasosas), possuem ligantes orgânicos como principal diferencial. Estes ligantes podem absorver energia luminosa convertendo elétrons para estados energeticamente excitados, podendo sofrer um processo de transferência de carga para o centro metálico.⁴⁴ Os processos de transferência de carga foto induzidas são de grande importância para direcionar estes composto à fotocatalise. De fato já existem estudos que utilizam MOFs para produção de hidrogênio, redução de gás carbônico e outras aplicações que buscam processos eficientes aproveitando a luz solar como fonte de energia para reações químicas endoergônicas associadas à geração e energia limpa e soluções ambientais.⁴⁵

MOFs também são uma alternativa promissora para fixação de enzimas.⁴⁶ Os grupos funcionais orgânicos podem interagir com enzimas fixando-as. O uso de MOFs como suporte de fixação de enzimas apresenta uma série de vantagens como maior facilidade de separação do meio reacional, alta “densidade” de sítios ativos e maior facilidade de acesso aos substratos, gerada pela grande superfície de contato, facilidade de remoção das enzimas do suporte por meio de simples lavagem com

soluções tamponadas ou de substâncias “*trocadoras*” e fixação de enzimas diferentes criando um ambiente propício à catálise de múltiplas reações.

Quando ligantes aromáticos ou com sistemas π -conjugados são utilizados na produção de MOFs, estes sólidos apresentam propriedades de absorção de luz na região do ultravioleta e visível. Se metais do bloco f (geralmente fluorescentes) forem utilizados no lugar dos usuais íons metálicos de configuração d^{10} para constituir uma rede metal-orgânica, um efeito interessante pode acontecer. O sistema de alta absorção criado devido à associação dos ligantes orgânicos na rede favorece a transferência de energia de um centro metálico à outro, amplificando a emissão de luz.⁴⁷ Sensores luminescentes quantitativos podem ser desenvolvidos baseados na mudança de intensidade e de deslocamentos do comprimento da onda emitido de acordo com a natureza e concentração da espécie alvo.⁴⁸

Um dos primeiros trabalhos encontrados na literatura relacionado com o uso de MOFs em sensores luminescentes⁴⁹ é baseado na produção de redes metal-orgânicas em escala nanométrica (NMOF) utilizando íons de lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}). Após a síntese a NMOF é utilizada para atuar como sensor do ácido dipicolínico (ADP), principal componente presente no endósporo de algumas bactérias como *Bacillus anthracis* (Anthrax) utilizada em ataques terroristas. Este mesmo componente já era utilizado para detecção de Anthrax por meio de análises espectrofotométricas, Raman, espectrometria de massas, cromatografia líquida de alta eficiência, potenciometria e eletroforese capilar, porém o custo dessas análises para este fim, geralmente são elevados devido ao longo tempo de análise, instrumentos e procedimentos complexos. O uso das NMOF seriam uma alternativa de baixo custo pois, uma vez baseada em fluorimetria, tanto o tempo de análise quanto a complexidade do procedimento seriam menores.⁴⁸ As NMOF preparadas foram capazes de detectar ADP em concentrações de 50 nmol.L^{-1} .

Outra classe de MOFs, também descoberta pelo “Materials Institute Lavoisier” (MIL-53) apresenta atividade catalítica mimética de peroxidases, possibilitando o desenvolvimento de novos métodos de detecção colorimétrica. A MIL-53 é capaz de realizar a oxidação de 3,3',5,5'-tetrametilbenzidina (TMB), 1,2,3-trihidroxibenzeno e ortofenilenodiamina (OPD) na presença de H_2O_2 produzindo uma coloração azul intensa.⁵⁰ Ainda neste trabalho⁵⁰ descobriu-se

também que o ácido ascórbico (vitamina C) age como um inibidor da oxidação da OPD pela MIL-53. A OPD absorve em 450 nm e, entre as concentrações de 28,6 a 190,5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, foi observado uma dependência linear entre a concentração de ácido ascórbico e a intensidade de absorção à 450 nm, permitindo o desenvolvimento de um método de determinação colorimétrica da concentração da vitamina C. Biossensores para glicose,⁵⁰ células cancerígenas,⁵¹ dopamina⁵² e uma longa série de outros exemplos estão descritos no recente *review* de Miller *et al.*⁴⁸

A estocagem de gases, principalmente combustíveis ainda é um ramo muito estudado da engenharia de materiais funcionais devido à periculosidade do transporte de grandes quantidades destas substâncias. Apesar de uma série de procedimentos obrigatórios de segurança, acidentes durante o transporte, mesmo de pequenas quantidades de gases combustíveis ou tóxicos, são inevitáveis e quando ocorrem levam frequentemente a desfechos trágicos. A natureza do estado gasoso favorece a rápida dispersão da substância gasosa de forma que o eventual rompimento dos tanques de armazenamento culmina na rápida contaminação do ambiente e, no caso de gases combustíveis, alto risco de explosões. Materiais porosos capazes de adsorver gases tem sido estudados como uma solução para um armazenamento mais seguro de gases tóxicos e combustíveis.

A engenharia de materiais porosos para esta finalidade está focada no controle das dimensões dos poros e nas funcionalidades do material poroso para que estas duas propriedades possam colaborar para o armazenamento de gases específicos selecionando-os principalmente por tamanho molecular.

A alta porosidade e superfície de contato das redes metal-orgânicas, associadas à sua versatilidade (provida pelos ligantes orgânicos) de modulação do tamanho dos poros e características funcionais conferem às MOFs posição de destaque nos trabalhos relacionados à estocagem segura de gases, pois um eventual rompimento de recipiente contendo gás adsorvido em material poroso implicaria em uma liberação mais lenta de gás, permitindo que haja tempo para medidas de contenção eficazes e seguras.

Atualmente, encontram-se na literatura trabalhos relacionados ao armazenamento de metano,⁵³ hidrogênio,^{27,54} separação de acetileno e etileno,⁵⁵ sequestro e purificação de dióxido de carbono,⁵⁶

dentre outros.⁵⁷

Síntese

Existe uma grande diversidade de técnicas utilizadas para síntese de redes metal-orgânicas, a escolha depende de uma série de fatores como solubilidade, estabilidade térmica, natureza ácido-básica e redox de todos os compostos envolvidos na síntese (ligante orgânico, íon metálico, contra-íon^{58, 59} e eventualmente espaçador). Normalmente, a síntese de MOFs envolve um ligante orgânico bi ou poli valente (com grupos doadores de elétrons em posições distais) e um sal inorgânico, porém, outros compostos podem participar da síntese sem que façam parte da estrutura como tampões, ácidos, bases, aminas secundárias ou moléculas espaçadoras (moléculas frequentemente orgânicas capazes de coordenar com o metal e utilizadas com o objetivo de favorecer a formação da MOF nos casos em que o tamanho ou formato do ligante orgânico sejam inapropriados para a formação de uma estrutura regular ou com dimensões diferentes das obtidas apenas com o ligante como parte orgânica).

Muitos são os fatores relevantes para se obter uma rede metal-orgânica e, dependendo dos componentes utilizados e da estrutura que se deseja obter, a relevância relativa dos fatores pode mudar significativamente. Entretanto a seguir serão descritos alguns dos fatores mais importantes para a formação de uma MOF.

O solvente ou mistura de solventes (normalmente dialquil formamidas, álcoois e piridina) contribui por meio de suas propriedades dielétricas para a solubilização das espécies formadoras da rede e atua como "suporte" para a nucleação e crescimento da mesma. No caso da água (solvente mais utilizado para preparação de MOFs) outras propriedades como a autoionização atuam de maneira positiva.

A nucleação e dimensionalidade das redes de coordenação podem ser moduladas por meio das concentrações relativas (metal:ligante)⁶⁰ e pH do meio reacional(geralmente ácido).⁶¹

A temperatura constitui fator crucial no controle da síntese pois influencia diretamente nas propriedades dielétricas do solvente. No caso da água (solvente mais utilizado na síntese de MOFs) o aumento da temperatura diminui as interações intermoleculares do solvente e aumenta a autoionização das moléculas

de água modificando o pH. Para temperaturas até 100 °C não ocorrem mudanças significativas, porém acima deste valor (sínteses hidrotermais) a autoionização pode diminuir o pH à valores significativamente menores. Sínteses hidrotermais adaptadas para terem o pH monitorado por ressonância magnética nuclear registraram valores de 5,5 à 180 °C.⁶² Apesar da parte orgânica criar uma limitação de temperatura (geralmente abaixo dos 350 °C, sendo a maior parte delas realizadas até cerca de 250 °C) isso não significa que a faixa de trabalho seja improdutiva. Um estudo envolvendo a síntese de MOFs, realizou diversas reações utilizando succinatos e cobalto (II), mantendo a mesma mistura de partida e variando apenas a temperatura entre ambiente e 250 °C, obteve nada menos do que sete sólidos diferentes, nos quais observou uma diminuição gradual do número de moléculas de água coordenadas para temperaturas até 100 °C e, acima deste valor, identificou um aumento de conectividade entre os centros octaédricos de cobalto (II) por intermédio da coordenação do ligante orgânico.^{63–66} Apesar destes resultados e de temperaturas acima de 100 °C bem como condições de alta pressão serem frequentemente utilizadas, sínteses à temperatura⁶⁷ e pressão⁶⁸ ambiente não são incomuns.

Além dos métodos clássicos descritos, novas metodologias vem sendo aplicadas com sucesso como por exemplo o uso de misturas bifásicas de solventes como água e álcoois de cadeia longa, favorecendo a nucleação na interface da mistura gerando, na maioria das vezes, monocristais.⁶⁹ Sínteses eletroquímicas em condições bem mais amenas e menor tempo do que as solvotermiais também foram relatadas.⁷⁰ Técnicas baseadas nas já consagradas sínteses com microondas de sólidos porosos inorgânicos tem despertado muito interesse na área de produção de MOFs, principalmente devido ao contraste do tempo de reação, geralmente dias para sínteses tradicionais e de poucas horas em microondas, além de maior uniformidade dos cristais produzidos.⁷¹

Objetivos e justificativas

Levando em consideração todas as vantagens do uso de INs (desenvolvimento de sensores para cátions, ânions, biomoléculas, concentração hidrogeniônica, térmicos, solvatocrômicos, dispositivos optoeletrônicos, dentre outros), associadas à versatilidade e robustez das MOFs, este trabalho tem por objetivo:

1. Sintetizar duas INs inéditas(Figura 1.14);

Figura 1.14: *Fórmulas estruturais e siglas das INs propostas inicialmente; (a) NF1: 4-piridino-N-4-piridina-1,8-naftalimida; (b) NF2: 4-amino-N-4-piridina-1,8-naftalimida.*

2. Estudo das propriedades espectroscópicas, estruturais e fotoquímicas das imidas naftálicas e piromelíticas sintetizadas com sucesso;
3. Estudo da formação de complexos entre INs com os íons Co^{2+} ; Co^{3+} ; Cu^{2+} ; Ni^{2+} ; Fe^{2+} e Fe^{3+} ;
4. Avaliar a viabilidade do uso destes complexos como constituintes de MOFs;

Os íons foram escolhidos por possuírem diferentes geometrias de coordenação, fornecendo maior variabilidade de estruturas cristalinas e possibilitando ajustes na projeção das eventuais MOFs formadas. Alguns dos íons como ferro e cobalto foram selecionados por admitirem dois estados de oxidação, o que é útil em para a formação de condutores redox. Apresentam também grande afinidade por grupos amina e piridina, que são os pontos de coordenação presentes em ambas INs propostas.

As INs foram escolhidas levando-se em consideração uma série de fatores, dentre os quais figuram:

- Possuírem propriedades espectroscópicas e eletroquímicas bem definidas e moduláveis por substituintes incorporados nos núcleos aromáticos;
- Apresentarem a capacidade de formar materiais semicondutores tipo-n, possibilitando a confecção de dispositivos eletrônicos como transístores;⁷²
- Podem sofrer reações redox reversíveis em potenciais modestos (cerca de 1.10V para compostos semelhantes) formando um radical aniônico estável que fornece um sinal intenso de EPR;^{4,73,74}
- Podem ser utilizados em estudos de transferência de elétrons fotoinduzida, destacando-se por possuir propriedades eletrônicas similares aos processos naturais de fotossíntese.
- Ponto de fusão relativamente elevado;
- Grupos funcionais podem ser incorporados favorecendo seu uso na química de polímeros;
- São solúveis em solventes com baixa polaridade (tolueno, clorofórmio) e polares apróticos (acetonitrila, DMF, DMSO);
- O empilhamento de INs favorece, através dos elétrons deslocalizados, condutividade elétrica formando os chamados fios moleculares.
- Possibilidade de formar compostos de coordenação capazes de agir como compostos de inclusão ou unidades formadoras de MOF.

Todas as propriedades citadas acima conferem ao estudo das INs e seus respectivos complexos, grandes expectativas relacionadas à variedade de possíveis aplicações.

MATERIAIS E MÉTODOS

Considerações iniciais

A Figura 2.1 resume as estruturas, nomes e siglas dos principais compostos citados ao longo desta tese.

No início deste trabalho, realizou-se um levantamento bibliográfico dos trabalhos que envolviam imidas naftálicas^{4, 24, 25, 75-95} com o objetivo de encontrar rotas preparativas para os compostos propostos.

Apesar de vários trabalhos relatarem diversas sínteses de imidas naftálicas semelhantes às imidas NF1 (Figura2.1(i)) e NF2 (Figura2.1(i)), não encontramos na literatura nenhuma rota preparativa nem relatos de síntese para as imidas propostas. Portanto, optamos por adaptar sínteses semelhantes na tentativa de desenvolver uma síntese própria.

Figura 2.1: *Fórmulas estruturais, siglas e nomes dos principais compostos citados ao longo desta tese; (a) ANF: Anidrido naftálico; (b) ABNF: Anidrido 4-bromo-1,8-naftálico; (c) ANNF: Anidrido 4-nitro-1,8-naftálico; (d) DABT: Dianidrido benzeno-1,2:4,5-tetracarboxílico (Dianidrido piromelítico); (e) AANF: Anidrido 4-amino-1,8-naftálico; (f) APNF: Anidrido 4-piridino-1,8-naftálico; (g) BNF: 4-bromo-N-4-piridina-1,8-naftalimida; (h) NNF: 4-nitro-N-4-piridina-1,8-naftalimida; (i) NF1: 4-piridino-N-4-piridina-1,8-naftalimida; (j) NF2: 4-amino-N-4-piridina-1,8-naftalimida; (k) DI1: Diimida N,N'-Bis-(4-piridil)piromelítica.*

Reagentes

Todas as substâncias químicas utilizadas ao longo do trabalho estão listados à seguir:

- 4-aminopiridina, 98% - ALDRICH
- Acetona deuterada, 99,8% - ISOTEC
- Acetonitrila, 99,8% - VETEC
- Ácido cítrico, 99,5% - VETEC
- Ácido clorídrico, 37% - SYNTH
- Ácido sulfúrico, 98% - SYNTH
- Anidrido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (Dianidrido piromelítico), 99% - ACROS ORGANICS
- Anidrido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, 99% - ACROS ORGANICS
- Anidrido 1,8-naftálico, 95% - ALDRICH
- Anidrido 4-bromo-1,8-naftálico, 95% - ALDRICH
- Anidrido 4-nitro-1,8-naftálico, 95% - ALDRICH
- Bromo, 98% - ALDRICH
- Carbonato de sódio anidro, 99,5% - SYNTH
- Cloreto de estanho (II) di-hidratado, 98% - F.MAIA
- Cloreto de ferro (III) anidro, 98% - VETEC
- Cloreto de níquel (II) hexa-hidratado, 97% - ACROS
- Cloreto de rutênio (III) hidratado 99,98% - ALDRICH
- Cloreto de zinco anidro, 97% - CINÉTICA

- Clorofórmio deuterado, 99,8% - ISOTEC
- Clorofórmio, 99,8% - SYNTH
- Dimetilformamida (DMF), 99,8% - ALDRICH
- Dimetilssulfóxido (DMSO) 99,5% - F.MAIA
- Dimetilssulfóxido deuterado 99,9% - ALDRICH
- Etanol, 99% - SYNTH
- Fluoresceína, 99% - ACROS
- Formaldeído, 37% - SYNTH
- Hidrogenofosfato de sódio anidro, 99% - SYNTH
- Hidróxido de potássio, 87% - J.T, BAKER
- Metanol, 99% - SYNTH
- Nitrato de cobalto (II) hexa-hidratado - VETEC
- Nitrogênio comprimido - WHITE MARTINS
- Octano, 99% - SYNTH
- Óleo de silicone - SYNTH
- Ortofenantrolina mono-hidratado, 98% - NUCLEAR
- Óxido de cálcio anidro, 99,99% - ALDRICH
- Peneira molecular 8-12 mesh - ALDRICH
- Piridina, 99% - SYNTH
- Sílica gel 0,2-0,5 mm (135-70 mesh) - MACHEREY-NAGEL
- Sódio metálico, 99,9% - ALDRICH
- Sulfato de cobre penta-hidratado, 98% - SYNTH

- Terc-butanol anidro, 99% - SYNTH
- Tetra-hidrofurano, 99,9% - ALDRICH

Equipamentos

Todos os equipamentos utilizados ao longo do trabalho estão listados à seguir:

- Analisador térmico - TA INSTRUMENTS SDT SIMULTANEOUS DTA-TGA THERMAL ANALYST 2100
- Balança semianalítica - BEL MARK 500
- Balança analítica - CELTAC FA2104N
- Centrífuga - FANEM EXCELSA BABY 208-N
- Espectrofluorímetro - RF-5301PC
- Espectrofotômetro de infravermelho - SHIMADZU IR PRESTIGE-21
- Espectrofotômetro de Ultravioleta-visível - SHIMADZU UV-1800
- Espectrômetro de massas com ionização por spray de elétrons e detector quadrupolar - XEVO TQ-S
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear - BRUKER(R) DPX300 Ultra Shield (R) (1H: 300,13 MHz, 13C: 75,47 MHz)
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear - BRUKER(R) DRX400 Ultra Shield (R) (1H: 400,13 MHz, 13C: 100,61 MHz)
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear - BRUKER(R) DRX500 Ultra Shield (R) (1H: 500,13 MHz, 13C: 125,77 MHz)

Síntese do ABNF.

O anidrido 4-bromo-1,8-naftálico ou ABNF (Figura 2.1(b)), é um precursor da imida NF1 (Figura 2.1(i)). A síntese realizada está descrita logo à seguir.

Dissolveu-se 2,50 g de ANF em uma solução aquosa de KOH 4 mol.L^{-1} , à quente. Após o resfriamento da solução por imersão em banho de gelo, realizou-se a adição de, aproximadamente, 6 g de bromo ao longo de 150 minutos, sob agitação magnética. A solução foi aquecida até 60 °C. Após 24 horas de reação, 2 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados, lentamente, à solução. A temperatura foi aumentada até a ebulição por alguns minutos para eliminar o excesso de bromo. Separou-se o sólido formado por filtração, lavou-se repetidas vezes com água deionizada e o sólido resultante foi submetido à secagem em dessecador à pressão reduzida.

Síntese da NF1.

A síntese deste composto deve passar por duas modificações estruturais partindo-se do precursor escolhido (ABNF). Uma das etapas é a reação de imidação, na qual o anidrido reage com a 4-aminopiridina para formar a imida. A outra etapa consiste na substituição do átomo de bromo na posição 4 por uma piridina.

Para buscar a melhor rota sintética, duas rotas (“Rota 1” e “Rota 2”) foram testadas independentemente como mostra a figura 2.2:

Como exposto na figura 2.2, a rota 1 consiste na imidação seguida de substituição e a rota 2 substituição seguida de imidação.

A síntese do composto proposto NF1 apresenta uma particularidade. Independentemente da rota utilizada, partindo-se tanto do anidrido como de uma IN, invariavelmente se faz necessário a reação de arilação (substituição do bromo por um grupo aromático como a piridina) do naftaleno na posição 4. Este tipo de reação normalmente exige reagentes e condições experimentais de alta complexidade para sua realização.^{96,97} Contudo, decidiu-se tentar realizar esta reação devido à um trabalho⁸⁸ encontrado na literatura que apresenta uma alternativa menos complexa, utilizando reagentes e condições experimentais disponíveis em nosso laboratório.

Desafortunadamente, o trabalho encontrado realiza a arilação de espécies

Figura 2.2: Rotas sintéticas para preparação do ligante NF1.

aromáticas mas sem muita semelhança com o sistema proposto aqui. Portanto, para chegar a se obter um sólido que pudesse ser purificado e analisado, esta etapa teve de ser realizada diversas vezes, ajustando-se as condições de síntese.

Mesmo a etapa de imidação, aparentemente simples e bem descrita na referência utilizada, apresentou diversos problemas e teve de ser repetida várias vezes.

Todas as tentativas de síntese estão descritas à seguir:

Imidação do ABNF (Etapa 1a da figura2.2)

Tentativa 1:

Para sintetizar a BNF, representada na Figura 2.1(i), utilizou-se o ABNF para preparar o composto BNF, através da reação com 4-aminopiridina em imidazol fundido,²⁵ como representado na Figura 2.3.

O imidazol possui um ponto de fusão de aproximadamente 90 °C, portanto quando o sistema é aquecido até aproximadamente 125 °C, este funde-se e dissolve os reagentes, permitindo a ocorrência da reação em poucos minutos. Posteriormente o imidazol é retirado e o produto purificado por recristalização.

Figura 2.3: Síntese da imida intermediária BNF em imidazol.

Teste qualitativo de solubilidade

Como o espectro de infravermelho apresentou uma série de bandas que não foram atribuídas à imida, realizou-se um teste qualitativo de solubilidade com a finalidade de purificar a amostra por recristalização. Os testes foram realizados utilizando-se uma pequena porção (ponta de espátula) de BNF e aproximadamente 5 mL de solvente. O sólido era misturado ao solvente em um tubo de ensaio. Cada tubo de ensaio foi submetido à repetidas sessões de aquecimento e agitação sônica ao longo de uma hora. Após este procedimento, registrou-se os resultados observados.

Recristalização:

Os testes de recristalização foram realizados com pequenas quantidades do sólido, com todos os solventes nos quais o sólido se dissolveu razoavelmente (DMSO, DMF, etanol e metanol). Os solventes etanol e metanol apresentaram melhores resultados nos testes de recristalização, portanto o restante do sólido foi recristalizado em metanol. Os solventes etanol e metanol apresentaram melhores resultados nos testes de recristalização, portanto o restante do sólido foi recristalizado em metanol.

Tentativa 2:

Foram dissolvidos 140 mg de ABNF (0,5 mmol) em cerca de 2 mL de THF, sob agitação magnética em balão de fundo redondo acoplado à um sistema de refluxo.

No artigo²² referenciado para esta síntese, a amina primária utilizada era líquida ($TF = -21^{\circ}C$). A amina proposta neste trabalho é a 4-aminopiridina

($TF = 157^{\circ}C$), sólida à temperatura ambiente, portanto houve a necessidade de dissolver a 4-aminopiridina em THF previamente para que pudesse ser adicionada gota à gota como no procedimento descrito. Utilizou-se cerca de 5 mL para dissolver a 4-aminopiridina.

Gota à gota e durante um período de 20 minutos, a solução de 4-aminopiridina foi adicionada ao meio reacional contendo solução de ABNF, sob agitação magnética. Após o término da mistura, o balão foi imerso em banho de óleo aquecido à $100^{\circ}C$, possibilitando o início do refluxo após poucos minutos e mantido por cerca de 6 horas. Como ao longo deste período não houve formação de sólido algum, o sistema foi deixado em refluxo por mais 40 horas.

Tentativa 3:

Ao longo a execução da “Tentativa 1” não se observou formação de sólido durante as 6 primeiras horas. Porém, devido a secagem do solvente, não foi possível determinar se a formação de sólido ocorreu devido à formação de algum produto insolúvel. Portanto, com o objetivo de verificar a ocorrência da reação em períodos de tempo maiores, o procedimento descrito na “Tentativa 1” foi repetido, mas tomando-se o cuidado de corrigir o problema da evaporação do THF com o auxílio de uma fita de teflon (veda rosca) para vedar o encaixe esmerilhado da conexão balão-condensador. Desta forma, o sistema foi submetido à refluxo durante um período de 48 horas.

Tentativa 4:

Com o objetivo de acelerar a ocorrência desta reação, o procedimento adotado na “Tentativa 1” foi alterado. Utilizou-se excesso de 4-aminopiridina (aproximadamente 1 mmol). O sistema foi submetido à refluxo e, após 4 horas de reação, formou-se uma quantidade expressiva de sólido. Mesmo assim, o sistema foi mantido em refluxo por mais algumas horas em observação mas sem ocorrer aumento significativo de sólido após 4 horas.

A referência adotada purifica o produto através de recristalização em etanol, mas devido à perdas significativas de sólido durante uma tentativa de recristalizar o produto obtido, optou-se por apenas lavá-lo com THF e água.

A lavagem foi realizada primeiramente com 3 alíquotas de THF e, com o intuito de garantir a retirada da 4-aminopiridina em excesso, tentou-se lavar com uma pequena alíquota de água.

Tentativa 5:

Dissolveu-se o ABNF (0,144 g) em cerca de 10 mL de THF, a 4-aminopiridina (0,102g) foi dissolvida em cerca de 5 mL de THF. Os reagentes foram misturados em balão de fundo redondo e o sistema submetido à refluxo por 48 horas sob agitação magnética.

Síntese do terc-butóxido de sódio:

O terc-butóxido de sódio é um reagente necessário para o procedimento descrito à seguir. Porém é muito sensível à umidade, devendo ser produzido pouco antes do uso. Sua produção pode ser realizada por meio da desidratação intramolecular do terc-butanol anidro com sódio metálico.

Para garantir a ausência de água, secou-se o terc-butanol com óxido de cálcio anidro em refluxo, sob agitação magnética por 16 horas em recipiente hermeticamente fechado. Em seguida o terc-butanol anidro foi separado do sistema por destilação, sendo recolhido em balão de fundo redondo contendo peneiras moleculares e protegido da umidade atmosférica por um sistema montado com uma mangueira de silicone recheada com cloreto de cobalto anidro.

Prosseguiu-se com a síntese em balão de fundo redondo de 100 mL, contendo 40 mL de terc-butanol anidro. Adicionou-se aos poucos, finas fatias, de aproximadamente 0,25 cm³ de sódio metálico. O sistema foi mantido em agitação magnética por 4 dias, tempo necessário para completo consumo do sódio e formação do terc-butóxido de sódio na forma de sólido branco. Em seguida a fração líquida do sistema foi removida em evaporador rotativo à pressão reduzida e o sólido resultante armazenado por 48 horas em dessecador com pressão interna reduzida.

Arilação do BNF (Etapa 1b da figura2.2)

A reação de arilação exige um reagente especial, o terc-butóxido de sódio. Contudo, este reagente é muito reativo na presença de umidade, decompondo-se

facilmente, de forma que os reagentes encontrados não estavam em condições de garantir a pureza do terc-butóxido. Portanto, optou-se pela sua síntese e uso imediato para evitar a contaminação e garantir sua ação nesta etapa tão delicada.

Assim como na imidação, foram várias as tentativas de realizar uma síntese semelhante à referência para a substituição do bromo na posição 4 do BNF por uma piridina. Essas tentativas estão descritas à seguir.

Para todas as tentativas, foram mantidas as mesmas quantidades de reagentes, aproximadamente, 1 mmol (0,276g) de BNF com 0,2 mmol de fenantrolina (0,044g); 10 mL de piridina e 2 mmol (0,183g) de terc-butóxido de sódio

Tentativa 1:

Em um tubo resistente a altas pressões, misturou-se todos os reagentes tomando-se o cuidado de deixar uma mangueira fina de silicone injetando nitrogênio seco no interior do tubo para evitar a entrada de umidade e outros gases. Após a adição de todos os reagentes e uma barra magnética, a mangueira foi retirada e o tubo imediatamente tampado com uma tampa roscável de teflon, equipada com anel de vedação. O tubo vedado foi parcialmente mergulhado em banho de óleo à 120 °C e submetido à agitação magnética por 5 horas. De acordo com a referência O produto deve ser separado da pi/

Tentativa 2:

O fracasso da primeira tentativa levantou suspeitas de contaminação do sistema pelo ar ou umidade atmosférica. Para evitar contaminação, ou ao menos diminuí-las, construímos uma “glove box” improvisada com uma caixa de plástico transparente, na qual foram acopladas duas luvas de borracha, entrada e saída de gases, entrada de rede elétrica e sistema de vedação eficiente.

Para realizar a segunda tentativa, todos os reagentes e uma balança digital foram introduzidos na "glove box". A atmosfera interna foi purgada por meio de diversas sessões de esvaziamento dos gases com o auxílio de uma bomba de vácuo e injeção de nitrogênio seco. Este procedimento de injeção e exaustão foi realizado por diversas vezes ao longo de 30 minutos.

A balança foi então nivelada e tarada. Os reagentes foram pesados e

adicionados ao tubo, este foi tampado. Somente após a mistura de todos os reagentes e o fechamento hermético do tubo a caixa foi aberta e o tubo levado ao banho de óleo e mantido sob agitação magnética por 5 horas.

O recipiente foi aberto e água deionizada foi adicionada ao sistema com a finalidade de eliminar o terc-butóxido e cessar a ocorrência da reação. Seguindo as orientações da referência, adicionou-se cerca de 20 mL de octano, separando-se a fração aquosa da orgânica com o auxílio de um funil de decantação. A evaporação da fase orgânica deveria fornecer o sólido esperado.

Tentativa 3:

Devido à diferenças estruturais entre o composto sintetizado na referência e o proposto neste trabalho, decidiu-se alterar o tratamento do sólido formado nesta síntese.

Para esta nova tentativa, realizou-se o mesmo procedimento de mistura dos reagentes da “Tentativa 2”. O sistema foi mantido em banho de óleo a 120 °C por cerca de 3 horas.

Após o resfriamento de sistema até a temperatura ambiente. Adicionou-se água deionizada ao sistema com a finalidade de promover maior volume de precipitado, porém a pequena quantidade de sólido presente antes da adição de água dissolveu-se ao longo da mistura. A solução foi resfriada à cerca de 0 °C para tentar uma recristalização.

Tentativa 4:

Todos os procedimentos adotados na “Tentativa 2” foram repetidos, obtendo-se resultados semelhantes. Porém, desta vez o sistema foi mantido em aquecimento por mais 17 horas e a temperatura foi aumentada para 150 °C. Observou-se após este período a formação de um sólido marrom escuro em meio a uma solução esverdeada. O aquecimento foi desligado. Após atingir a temperatura ambiente, a adição de água deionizada eliminou o terc-butóxido finalizando a reação. Imediatamente após a adição de água, a solução verde tornou-se marrom e o sólido dissolveu.

Para tentar recuperar o sólido, evaporou-se os líquidos sob pressão reduzida,

dando origem a um sólido marrom avermelhado, que foi seco em dessecador sob pressão reduzida por 48 horas.

Para purificar o sólido obtido, foram testadas várias combinações de solventes para se encontrar o melhor eluente, utilizando-se placas cromatográficas, previamente preparadas com sílica no próprio laboratório. O sólido apresentou solubilidade razoável em acetona, metanol e etanol, porém, mesmo após os teste de várias combinações, o eluente mais apropriado para separar o sólido em duas frações fluorescentes foi o etanol anidro.

Preparou-se uma coluna cromatográfica com sílica e etanol. O sólido obtido nesta tentativa foi misturado com uma porção de sílica com um pouco de etanol e esta mistura foi seca em chapa de aquecimento. A mistura de sílica com o produto foi inserida no topo da coluna e a mistura foi separada durante a eluição. Observa-se que uma fase fica fortemente aderida à sílica enquanto outra apresentando uma forte fluorescência, elui mais facilmente, assim como ocorreu nos ensaios com as placas de camada delgada. Esta purificação foi fotografada e está representada na figura 2.4.

O produto eluído da coluna foi seco em evaporador rotativo à pressão reduzida e o sólido formado foi seco em dessecador por 24 horas à pressão reduzida e analisado por RMN- H^1 .

Arilação do ABNF (Etapa 2a da figura 2.2)

A arilação do ABNF consiste em reagir este anidrido com a piridina, na presença de terc-butóxido de sódio e fenantrolina. A reação se dá em tubo selado de alta pressão com atmosfera de nitrogênio.

A atmosfera interna foi purgada por meio de diversas sessões de esvaziamento dos gases com o auxílio de uma bomba de vácuo e injeção de nitrogênio seco. Este procedimento de injeção e exaustão foi realizado por diversas vezes ao longo de 30 minutos.

A balança foi então nivelada e tarada. Adicionou-se ao tubo 0,276 g de ANNF (1 mmol); 0,044 g de fenantrolina (0,2 mmol); 10 mL de piridina (120 mmol); 0,183 g de terc-butóxido de sódio (2 mmol) e uma barra magnética. O tubo foi tampado e levado ao banho de óleo à 155 °C, sob agitação magnética, por 6 horas ao longo das quais um sólido marrom precipita.

(a) Não exposto à luz UV.

(b) Exposto à luz UV.

Figura 2.4: Registro fotográfico da purificação do sólido obtido pela rota 1 da síntese do ligante NF1, em coluna cromatográfica, utilizando-se sílica como fase estacionária e etanol anidro como fase móvel. Utilizou-se um lâmpada ultravioleta para causar a fluorescência observada.

Após a adição de água para eliminar o terc-butoxido, o sólido foi filtrado; lavado com 3 porções de THF e seco em dessecador à vácuo. Depois de seco, a quantidade de sólido era pequena mas foi possível realizar uma análise de RMN- H^1 .

Imidação do APNF (Etapa 2b da figura 2.2)

A imidação do APNF seria realizada por meio da reação entre o anidrido APNF obtido na etapa anterior e a 4-aminopiridina, utilizando THF em refluxo, porém esta etapa não chegou a ser realizada por problemas na etapa precursora.

Síntese da NF2

Uma das estruturas propostas neste trabalho é a imida naftálica 4-amino-N-4-piridina-1,8-naftalimida (NF2). Devido ao ineditismo do composto, a estratégia utilizada para sua síntese foi a de basear sua rota sintética em trabalhos com compostos estruturalmente semelhantes. A molécula precursora (ANNF) deste composto, assim como na síntese de NF1, também deve passar por duas modificações estruturais. Uma etapa de imidação, na qual o anidrido reage com uma amina primária formando a imida naftálica e outra na qual o grupo nitro é reduzido à amino.

Basicamente, assim como na síntese de NF1, foram consideradas duas possibilidades de rotas, ambas empregando o anidrido 4-nitro-1,8-naftálico (ANNF; figura 2.1(c)) como composto de partida (Figura 2.5).

A rota 1, trata-se da imidação, na qual o anidrido reage com uma amina primária formando a imida naftálica NNF e outra na qual o grupo nitro é reduzido à amino formando finalmente a NF2.

A rota 2 foi proposta com o objetivo de encontrar a rota mais eficiente, alternou-se a ordem na qual essas duas etapas foram experimentadas. Buscou-se também alterar os solventes utilizados já que as sínteses de referência trabalham com compostos diferentes.

A primeira a ser testada foi a rota 1. Esta consiste em duas etapas. A primeira (1a - figura 2.5) é a imidação²² do ANNF por meio da reação do anidrido com a 4-aminopiridina em refluxo de THF. Na segunda etapa (1b - figura 2.5), o grupo nitro é reduzido²² à amino.

Imidação do ANNF (Etapa 1a da figura 2.5)

A imidação do ANNF é realizada por meio da reação entre o anidrido e a 4-aminopiridina, utilizando THF em refluxo. Após algumas horas de síntese forma-se um sólido que é lavado e seco à pressão reduzida para ser analisado.

Foram dissolvidos 152 mg de ABNF (0,6 mmol) em cerca de 5 mL de THF, sob agitação em balão de fundo redondo, acoplado a um sistema de refluxo. Adicionou-se, gota à gota ao longo de 20 minutos, cerca de 8 mL de solução contendo 152 mg de 4-aminopiridina em THF, sob agitação magnética. Após o término da mistura o balão foi imerso em banho de óleo aquecido à aproximadamente 100 °C, possibilitando o início do refluxo após poucos minutos e mantido por cerca de 6 horas.

No intuito de evitar a contaminação por umidade atmosférica que pode ocorrer durante a lenta adição de 4-aminopiridina, na qual o balão é exposto devido a abertura da tampa, pesou-se 44 mg de ANNF e 35 mg de 4-aminopiridina, misturou-se ambos no estado sólido dentro do balão já acoplado ao sistema de refluxo e, rapidamente, foram adicionados cerca de 10 mL de THF, seguindo-se do fechamento imediato do balão.

Tentativa 3:

Optou-se por fazer a prévia dissolução de 120 mg de ANNF e de 45 mg de 4-aminopiridina separadamente.

Dentro do balão de duas bocas foi depositada a solução de 4-aminopiridina. Uma das bocas ficou acoplada ao condensador de refluxo enquanto na outra foi acoplado um funil de decantação contendo solução de ANNF como mostra a figura 2.6.

Figura 2.6: Registro fotográfico da "Tentativa 3" de imidação do ANNF, primeira etapa da rota 1 da síntese da NF2.

A solução de ANNF foi adicionada lentamente e sob agitação magnética, ao longo de 20 minutos. Após a mistura, o funil foi retirado e o balão fechado com uma tampa de teflon e mantido em refluxo por 5 horas.

O sistema evoluiu de uma solução homogênea para uma suspensão com bastante sólido como mostra a figura 2.7

O sólido formado foi recolhido em um tubo de ensaio onde foi separado do sobrenadante com o auxílio de uma centrífuga. Após a retirada do sobrenadante, adicionou-se ao sólido uma pequena alíquota de THF e submeteu-se o sistema ao

(a) Início

(b) Após 5 horas

Figura 2.7: Registro fotográfico da realização da etapa 1a da síntese do ligante NF1 no (a) Logo após a adição de ANNF e (b) Após 5 horas de reação.

banho de ultrassom durante 12 minutos. O banho de ultrassom foi seguido de nova centrifugação e retirada do sobrenadante. Este procedimento de lavagem foi repetido 3 vezes.

Redução do NNF

Esta etapa (1b - figura 2.5) consiste em reduzir o grupo nitro do NNF, formado na "Imidação do ANNF", por meio da reação com cloreto estânico (SnCl_2) na presença de ácido clorídrico e etanol. A reação está representada na figura 2.8.

magnética, ao balão. O sistema foi submetido a refluxo por 24 horas. Após o término da reação, neutralizou-se o meio reacional com solução aquosa de Na_2CO_3 10%, precipitando um sólido amarelo ouro. O sólido foi lavado diversas vezes com água destilada porém antes de ser analisado precisava ser purificado.

Assim como ocorreu com a primeira etapa (Imidação do ANNF), análises de ressonância magnética nuclear de prótons e espectroscopia na região do infravermelho indicavam a presença de NF2 no produto das sínteses realizadas, mas também apontavam a presença de impurezas, dentre elas o composto de partida ANNF.

Recristalização

Realizou-se uma série de testes de recristalização do produto da síntese de NF2. Os solventes testados foram:

- Etanol;
- Metanol;
- Acetonitrila;
- THF;
- Clorofórmio.

Uma pequena porção de sólido foi depositada em um tubo de ensaio. Lentamente e sob agitação, o solvente foi adicionado de forma a manter a solução saturada. Sob agitação magnética o tubo de ensaio foi imerso em óleo de silicone aquecido à temperatura de ebulição do solvente. Após cerca de 2 horas, o sistema foi filtrado à quente e submetido a resfriamento natural até a temperatura ambiente. Posteriormente, o tubo foi parcialmente imerso em banho de gelo por cerca de 2 a 12 horas dependendo da quantidade de sólido formado.

Extração Soxhlet

A lavagem do sólido obtido na síntese de NF2, apresentou problemas durante a filtração. O sólido entupiu todos os elementos filtrantes disponíveis no laboratório (papel; placa sinterizada e milipore).

Optou-se por realizar uma extração em sistema soxhlet, utilizando-se clorofórmio e posteriormente etanol como solvente. O tempo de cada extração variou de 4 a 10 dias. A suspensão obtida foi evaporada e o sólido seco à pressão reduzida.

O sólido obtido na síntese de NF2 descrita anteriormente foi submetido à extração em sistema soxhlet. Dois solventes foram testados para este tipo de extração, clorofórmio e etanol.

O sólido foi depositado em papel de filtro moldado em forma de tudo de ensaio, este inserido cuidadosamente no tubo de extração para garantir que o nível do solvente não ultrapasse as bordas do papel, impedindo a passagem do sólido por transbordamento. Realizou-se o registro fotográfico do sistema em funcionamento (figura 2.9).

Figura 2.9: Registro fotográfico da extração de NF2 com clorofórmio, em sistema soxhlet exposto á luz ultravioleta.

Cromatografia em coluna de sílica gel

A eluição do produto da síntese de NF2 foi testada em placas de camada delgada de sílica, produzidas e ativadas no próprio laboratório.

Após verificar o etanol anidro como o melhor fase móvel dentre as misturas testadas, realizou-se um teste preliminar empacotando-se uma pequena coluna cromatográfica em seringa de 20 mL. A fase estacionária utilizada foi sílica gel comum.

Após verificar indícios de boa separação na coluna teste, o produto obtido na síntese de NF2 foi submetido à separação cromatográfica em coluna de sílica, utilizando etanol anidro como fase móvel. A eluição do produto foi verificada com o auxílio de luz ultravioleta, aproveitando-se o fato de o produto apresentar forte fluorescência. Após a eluição o solvente foi evaporado, o sólido seco à vácuo e submetido à análise de RMN- ^1H .

Síntese da DI1

Síntese em DMF

Como alternativa ao composto NF1, optou-se por sintetizar a di-imida DI1 (figura 2.1(k)), já descrita na literatura⁵ e representada na figura 2.10.

Figura 2.10: Representação da síntese da di-imida DI1.

A referência bibliográfica para esta síntese relata a reação do anidrido ABT e a 4-aminopiridina, dissolvidos em dimetilformamida (DMF) na proporção 1:2, em refluxo por 1 hora. O sólido formado foi filtrado, lavado com DMF e seco à pressão reduzida.

Pesou-se 103 mg de ABT (0,47 mmol) e 100 mg de 4-aminopiridina (1,06 mmol), ambos foram dissolvidos, separadamente, em 5 mL de DMF. O ABT foi adicionado ao balão de fundo redondo. Sob agitação magnética e temperatura ambiente, adicionou-se gota à gota, solução de 4-aminopiridina em

DMF. Observou-se a formação de um sólido branco, imediatamente após o início do gotejamento de 4-aminopiridina.

Após 1 hora de refluxo, o aquecimento foi desligado e aguardou-se o resfriamento natural do sistema. Todo o conteúdo do balão foi transferido para um tubo de ensaio e centrifugado. O sobrenadante foi removido com pipeta de Pasteur. O sólido foi lavado com três alíquotas de 2 mL de DMF e seco sob vácuo, fornecendo 84 mg de sólido (48% de rendimento).

O produto obtido foi submetido à análise por RMN- ^1H e espectrometria de massas ESI-MS.

Síntese em imidazol

Optou-se por realizar uma segunda tentativa de síntese utilizando imidazol fundido como solvente, sendo o imidazol posteriormente removido por lavagem com solução ácida. Esta técnica, já descrita na literatura,²⁵ tem sido utilizada com sucesso para preparação de imidas semelhantes.

Pesou-se 20 mg de ABT (0,09 mmol), 21,5 mg de 4-aminopiridina (0,23 mmol) e 1,13 g de imidazol. Os três sólidos foram misturados em um balão de fundo redondo e mantidos a 130 °C, com agitação magnética durante 40 minutos. O sistema foi lentamente resfriado por cerca de 6 horas. O sólido resultante foi lavado diversas vezes com água destilada e com 5 alíquotas de 2 mL de ácido clorídrico 0,04 mol.L⁻¹. O sólido resultante foi seco em dessecador sob pressão reduzida e submetido à espectrometria de massas (ESI-MS).

Estudo fotofísico

Como foi discutido na introdução desta tese, a escolha do ligante NF2 baseia-se no fato de que as INs exibem propriedades fotofísicas muito interessantes. Ao longo da discussão dos trabalhos envolvendo este tipo de composto, nota-se um grande número de publicações relatando a aplicação das INs como sensores de íons, pH, biomoléculas, temperatura, solventes, dentre outros. Todas as aplicações relatadas apresentam em comum a mudança de absorção de luz ou da emissão de fluorescência destes compostos.

Isto posto, após a confirmação da obtenção de NF2 com bom grau de pureza, seguimos para a caracterização fotofísica do ligante com o intuito de avaliar as propriedades físico-químicas relacionadas à absorção e emissão de luz como o solvatocromismo, rendimento quântico e a maneira como outros fatores (pH e a presença de metais de transição) influenciam estas propriedades.

O ligante NF2 exibe forte fluorescência como pode ser observado na figura 2.11.

Figura 2.11: Registro fotográfico da suspensão etanólica de NF2 obtido através da extração soxhlet, irradiada por uma fonte de luz ultravioleta.

Curvas de calibração

NF2

Preparou-se uma solução estoque de NF2 em etanol de concentração $1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Por meio de cuidadosas diluições, preparou-se 10 soluções de 10 mL com concentrações variando de $5,70 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ a $5,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. As amostras preparadas foram submetidas à espectroscopia de absorção na região do UV-visível. Em etanol, NF2 apresenta o comprimento de onda de máxima absorção igual à 437 nm. Os valores de absorbância à 437 nm de cada amostra foi registrado (tabela 2.1) e um gráfico de absorbância em 437 nm em função da concentração de NF2 foi feito para determinar o valor da absortividade molar (ϵ). Os detalhes deste

procedimento estão expostos na tabela 2.1.

Tabela 2.1: *Dados referentes às amostras preparadas para obtenção da curva de calibração para NF2.*

Amostra	Volume (μL)	Molaridade ($\times 10^{-5}$)	Absorbância em 437 nm
1	410	5,66	0,19402
2	369	5,09	0,17396
3	328	4,53	0,15243
4	286	3,95	0,13468
5	246	3,39	0,11644
6	205	2,83	0,09214
7	164	2,26	0,07653
8	123	1,70	0,05456
9	82	1,13	0,03316
10	41	0,57	0,01411

DI1

Preparou-se uma solução estoque de DI1 em etanol de concentração $9,72 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Por meio de cuidadosas diluições, preparou-se 10 soluções de 10 mL com concentrações variando de $1,92 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ a $5,51 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. As amostras preparadas foram submetidas à espectroscopia de absorção na região do UV-visível. Em etanol, DI1 apresenta o comprimento de onda de máxima absorção igual à 248 nm. Os valores de absorbância à 248 nm de cada amostra foi registrado e um gráfico de absorbância em 248 nm em função da concentração de DI1 foi feito para determinar o valor da absortividade molar (ϵ). Os detalhes deste procedimento estão expostos na tabela 2.2.

Tabela 2.2: *Dados referentes às amostras preparadas para obtenção da curva de calibração para DI1.*

Amostra	Volume (mL)	Molaridade ($\times 10^{-5}$)	Absorbância em 248 nm
1	4,10	4,02	0,8166
2	3,70	3,61	0,7505
3	3,30	3,25	0,6834
4	3,00	2,93	0,6368
5	2,70	2,63	0,5770
6	2,40	2,37	0,5209
7	2,20	2,13	0,4846
8	2,00	1,92	0,4288

Solvatocromismo

Moléculas cromóforas apresentam propriedades eletrônicas que dependem da natureza de suas vizinhanças. Em se tratando de soluções, a natureza do solvente pode influenciar fortemente as propriedades eletrônicas do soluto cromóforo através da estabilização ou desestabilização dos estados fundamentais e excitados.

Quando uma molécula absorve luz devido a uma transição eletrônica, seu momento dipolar pode aumentar ou diminuir dependendo de diversos fatores relacionados à sua natureza.

Solventes polares tendem a estabilizar estados excitados polares, diminuindo a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado (deslocamento batocrômico), gerando portanto um efeito solvatocrômico denominado **positivo**⁹⁸ ou seja, quanto maior a polaridade do solvente, menor será a energia da onda absorvida para que ocorra a mesma transição eletrônica do cromóforo.

Quando o aumento da polaridade do solvente causa um aumento da energia absorvida para gerar a mesma transição eletrônica (deslocamento hipsocrômico), significa que a polaridade do estado excitado é menor em relação ao estado fundamental, neste caso classifica-se a influência do solvente como solvatocromismo

negativo.

Portanto, a notação utilizada para classificar o efeito solvatocrômico refere-se à maior ou menor estabilização do estado eletrônico excitado em relação ao aumento da polaridade do solvente.

A avaliação das propriedades solvatocrômicas são importantes devido às diversas aplicações derivadas deste efeito, já discutidas na introdução deste trabalho.

Porém a avaliação da influência do solvente sobre o cromóforo não é uma tarefa simples, já que exige a quantificação empírica por meio de uma sonda de referência. Como existem interações intermoleculares de naturezas diversas, o uso de uma determinada sonda de referência pode não prever as tendências de interações entre substâncias cuja natureza da interação intermolecular é distinta. Portanto, existem diversos parâmetros que foram desenvolvidos para correlacionar os efeitos solvatocrômicos⁹⁹ derivados de interações específicas (TCI, ácido-base, envolvendo orbitais específicos, dentre outras) e não específicas (todas as interações que dependem da natureza dielétrica do solvente).

Neste trabalho utilizou-se o parâmetro não específico SPP (“single parameter solvent dipolarity/polarizability scale”)⁹⁸ para correlacionar o efeito solvatocrômico dos ligantes NF2 e DI1 com os solventes escolhidos.

Os procedimentos realizados para avaliar o solvatocromismo das imidas NF2 e DI1 estão descritos à seguir.

NF2

Com o intuito de preparar soluções de NF2 em diferentes solventes com volume de 5,0 mL e concentração $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, preparou-se 100 mL de uma solução estoque $2,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em etanol. A partir desta, $553 \mu\text{L}$ de solução estoque foram transferidos para frascos de vidro, posteriormente submetidos a aquecimento cuidadoso para evaporação lenta do solvente.

Após 24 horas de armazenamento sob pressão reduzida para garantir a secagem do sólido, adicionou-se em cada frasco, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, 5,00 mL de solvente. Os solventes utilizados foram:

- Água;

- Formaldeído;
- Metanol;
- Etanol;
- Acetonitrila;
- Dimetilsulfóxido;
- Clorofórmio;
- Tetrahidrofurano;
- Isoctano;
- Ciclohexano.

Todos os frascos, hermeticamente fechados, foram submetidos a três sessões de 30 minutos em sonificador. Em seguida, cada solução foi analisada por espectroscopia na região do UV-visível.

Os valores de λ_{max} de cada espectro foi registrado e transformado nos respectivos valores de energia correspondente, em elétron-volt (eV). Construiu-se um gráfico de energia máxima absorvida (energia correspondente ao λ_{max} registrado em cada solvente em função do parâmetro SPP.¹⁰⁰

DI1

2.8.2.2.1 Pré-tratamento da amostra Este procedimento foi realizado após os espectros de infravermelho dos complexos de DI1 terem indicado a presença de impureza, portanto antes da preparação das soluções optou-se por tentar purificar uma pequena parte da amostra por cromatografia em coluna de sílica antes da realização do experimento.

Cerca de 10 mg do sólido contendo DI1 foi adicionado em um tubo de ensaio e cerca de 5 mL de etanol foi adicionado. A mistura foi deixada em sonificador por 20 minutos permanecendo heterogênea mesmo após este período. A mistura foi centrifugada e a solução separada do sólido com uma pipeta de Pasteur.

Empacotou-se uma coluna cromatográfica de sílica gel em uma pipeta graduada de 5 mL utilizando etanol. Após a passagem de aproximadamente 20 mL de etanol pela coluna, coletou-se um pequeno volume para medição do “branco” para acompanhamento por espectroscopia no UV-visível. A solução contendo DI1 foi adicionada à coluna e a cada 5 mL uma amostra era retirada para avaliar a presença de DI1. A primeira espécie cromófora a eluir foi DI1, identificado por seu λ_{max} em 248 nm.

Da solução eluída contendo DI1 (cerca de 40 mL), transferiu-se 8 alíquotas de exatamente 3,00 mL com uma pipeta graduada para 8 frascos, posteriormente submetidos à aquecimento para evaporação do etanol. Após a secagem completa dos frascos, transferiu-se 3,00 mL de um dos solventes para cada frasco e os mesmos deixados em sonificador por cerca de 45 minutos.

As amostras foram submetidas à análise de espectroscopia na região do UV-visível. Cada espectro teve seus valores de λ_{max} registrados. A DI1 apresenta duas bandas principais utilizadas como referência neste estudo, uma em 248 nm (etanol) correspondendo às transições $n \rightarrow \pi^*$ e outra em 207 nm (etanol) relativa às transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Ambas foram analisadas independentemente em função do parâmetro SPP.

Determinação do pKa da NF2

A NF2 possui dois nitrogênios podendo atuar como bases de Lewis, um no anel piridínico e outro no grupo amino (posição 4 da NF2). Ao ser protonada, a molécula NF2 mais hidrofóbica que hidrofílica, adquire carga e portanto, torna-se mais solúvel em meio aquoso.

De acordo com a lei de Lambert-Beer, a intensidade de luz absorvida é diretamente proporcional à concentração do cromóforo, portanto, o controle do pH é uma forma de modular a solubilidade de NF2. Mesmo em meios ácidos, a molécula NF2 ainda é pouco solúvel em água, de forma que para valores de pH acima de 1 a solução satura-se em concentrações da ordem de $10^{-5} mol.L^{-1}$. Podemos encontrar ambos os valores de pKa realizando-se a análise de espectroscopia na região do UV-visível para diversas soluções com a mesma massa de NF2, porém com diferentes valores de pH. Um gráfico de intensidade de absorção em função do pH fornece uma

curva com dois pontos de inflexão correspondentes aos valores de pKa de NF2.

Para tal procedimento, preparou-se uma solução estoque de NF2 dissolvida em etanol na concentração de $2,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Após transferir 2,7 mL para frascos de 15 mL, o etanol foi evaporado em estufa ao longo de 24 horas. Este procedimento foi adotado para garantir maior precisão na quantidade de sólido transferida para cada frasco.

Preparou-se 100 mL de solução aquosa estoque de Na_2HPO_4 à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ e 200 mL de solução aquosa estoque de ácido cítrico à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

As amostras foram preparadas através da mistura, em proporções adequadas, das soluções estoque nos frascos contendo a mesma quantidade de NF2 sólido e de forma a conter volume final de 15,00 mL. Após a mistura das soluções, todos os frascos foram submetidos à banho em sonificador por cerca de 1 hora. Logo em seguida, aferiu-se o pH de cada amostra com o auxílio de um pHmetro previamente calibrado.

Os valores de pKa são obtidos por meio da confecção de um gráfico de absorbância em 437 nm em função do pH de cada amostra.

Determinação do rendimento quântico da NF2

Quando um fluoróforo absorve um fóton de luz, os elétrons são promovidos de um estado fundamental singlete (S_0) para outro energeticamente excitado (S_1), cuja natureza depende das características do fluoróforo e do meio no qual se encontra. Contudo, como pode ser observado na figura 2.12¹ após a promoção ao estado excitado (S_1) ou outro estado singlete mais energético (S_2), os elétrons podem ocupar diversos níveis vibracionais de energia e, após relaxarem para níveis vibracionais menores, retornam ao estado fundamental através da perda de energia.

Os principais processos de relaxação energética para um fluoróforo são a fluorescência (perda de energia pela emissão de fótons), relaxação vibracional (processo de dissipação de energia na forma de calor para as vizinhanças) e cruzamento intersistema no qual o elétron sofre uma inversão de spin dando origem ao estado tripleto (menos energético e menos frequente) que também pode sofrer relaxação com emissão de luz (fosforescência) ou através de processos vibracionais

¹Figura retirada do livro “*Química Orgânica: Curso básico Universitário*”¹⁰¹

Figura 2.12: Diagrama de Jablonski simplificado.

(calor).

O rendimento quântico é a razão entre o número de fótons absorvidos e emitidos através do fenômeno da fluorescência. Portanto, o rendimento quântico fornece informações com relação à probabilidade do processo de relaxação por fluorescência ser desativado por mecanismos não radiativos de relaxação.

O método comparativo de Williams¹⁰² é o mais frequentemente utilizado para determinação do rendimento quântico através de espectroscopia. Neste método, substâncias fluorescentes com valores bem conhecidos de rendimento quântico são utilizadas para servirem como padrão de comparação para estimar o valor de rendimento quântico do analito. Pode-se assumir que soluções de solutos diferentes que apresentam a mesma intensidade de absorção no mesmo comprimento de onda de excitação absorvem aproximadamente o mesmo número de fótons. Isto posto, a simples razão entre as intensidades de fluorescência do padrão e analito (registradas em condições idênticas de configuração do fluorímetro) fornece o valor das razões entre os rendimentos quânticos de ambas as espécies. Para tal, a solução contendo a molécula de referência deve apresentar os comprimentos de onda de máxima absorção e emissão o mais próximo possível da solução contendo a substância em análise.

Para a realização do procedimento, dissolveu-se, separadamente em metanol anidro, uma pequena quantidade desconhecida de fluoresceína e NF2, obtendo-se duas soluções homogêneas.

Ajustou-se o valor das absorbâncias de cada uma das soluções por meio de

diluição com o mesmo solvente até o valor de aproximadamente 0,2.

Por meio de diluições, foram produzidas 10 soluções de cada soluto com absorbâncias entre 0 e 0,2.

Para cada solução, registrou-se os espectros na faixa do UV-visível e de emissão de fluorescência.

As medidas de fluorescência para ambas as amostras foram realizadas mudando apenas o comprimento de onda de excitação para cada fluoróforo, porém a abertura das fendas de excitação e emissão, bem como as demais configurações do equipamento foram mantidas constantes para todas as amostras.

Os valores de absorbâncias em 483 nm para a fluoresceína e 436 nm para NF2, assim como as integrais para determinação da intensidade de fluorescência de cada amostra foram registrados e estão expostos na tabela 3.7 da subseção 3.5.4.

Com os dados da tabela 3.7, elaborou-se um gráfico de intensidade de emissão de fluorescência (área sob a curva do espectro de emissão calculado pela integral) em função do valor de absorbância (figura 3.24). Determinou-se o coeficiente angular da reta obtida tanto para o padrão fluoresceína quanto para NF2.

Quando se utiliza o mesmo solvente, o rendimento quântico pode ser calculado utilizando-se a equação 2.1:

$$\Theta_A = \Theta_P \left(\frac{m_A}{m_P} \right) \quad (2.1)$$

onde:

- Θ_A : rendimento quântico da amostra (NF2)
- Θ_P : rendimento quântico do padrão (fluoresceína)
- m_A : coeficiente angular da amostra
- m_P : coeficiente angular do padrão

Compostos de coordenação

Após a síntese dos ligantes NF2 e DI1, ambas descritas nos capítulos anteriores, iniciou-se a fase das tentativas de síntese dos seus respectivos compostos

de coordenação com os íons metálicos Co^{2+} ; Zn^{2+} ; Ni^{2+} ; Fe^{3+} e Ru^{3+} . Inicialmente, foram realizados ensaios de coordenação, nos quais soluções equimolares do íon metálico e ligante foram preparadas separadamente e misturadas em volumes iguais. A solução do ligante foi submetida à espectroscopia de absorção na região do UV-visível antes e depois da mistura para evidenciar a formação do composto de coordenação.

À seguir estão descritos os procedimentos, bem como os resultados obtidos com os ensaios de coordenação entre os ligantes NF2 e DI1 com os respectivos íons metálicos

Ensaio de coordenação

NF2

Para estudar a formação dos compostos de coordenação entre o ligante NF2 e os íons propostos, foram realizadas algumas tentativas (ensaios) de coordenação através da simples mistura de soluções de ligante e metal para produzir uma solução final de ambas as espécies em proporção 1:1.

As amostras contendo a mistura de ligante e o respectivo metal foram armazenadas hermeticamente fechadas por 48 horas após a primeira aferição de espectroscopia de absorção na região do UV-visível, sendo esta aferição repetida ao final do período de dois dias, porém não foram observadas mudanças nos espectros obtidos.

Para verificar se a formação do complexo estava sendo prejudicada pela relação estequiométrica escolhida, realizou-se um segundo ensaio conhecido como “Método de Job”,¹⁰³ um procedimento normalmente realizado para determinação de estequiometria de coordenação.

O “Método de Job” mantém constante a soma das concentrações do ligante e do íon metálico, enquanto a proporção $[\text{metal}]/[\text{ligante}]$ é metodicamente variada. Os valores de absorbância medidos são observados em função da fração molar do ligante; os valores máximos mostrados nas curvas indicam as estequiometrias dos complexos.

Foram realizados dois ensaios, um para o íon Fe^{3+} e outro para o íon Co^{2+} . A tabela 2.3 mostra os detalhes de preparação das amostras a serem medidas para

cada conjunto metal/ligante.

Tabela 2.3: *Dados referentes às amostras preparadas para os ensaios de coordenação pelo “Método de Job”.*

Amostra	Volume de ligante (mL)	Volume de metal (mL)	Razão molar ([Ligante]:[Metal])	Fração molar do ligante
1	5,00	0	-	1,000
2	4,50	0,50	9:1	0,900
3	4,00	1,00	4:1	0,800
4	3,75	1,25	3:1	0,750
5	3,34	1,66	2:1	0,667
6	3,00	2,00	1,5:1	0,600
7	2,50	2,50	1:1	0,500
8	2,00	3,00	1:1,5	0,400
9	1,66	3,34	1:2	0,333
10	1,25	3,75	1:3	0,250
11	1,00	4,00	1:4	0,200
12	0,50	4,50	1:9	0,100

DI1

Assim como para o ligante NF2, soluções de mesma concentração e volume, tanto para o ligante quanto íon metálico, foram misturadas e submetidas à espectroscopia de absorção na região do UV-visível. As aferições foram realizadas imediatamente após a preparação das amostras e após um período de 48 horas.

Relação estequiométrica para complexos de DI1

Com base nos deslocamentos observados na figura 3.26, realizou-se o “Método de Job” para os íons que apresentaram maior deslocamento, Co^{2+} e Fe^{3+} . O íon Ru^{3+} foi incluído nos estudos recentemente, portanto, apesar de não estar representado

na figura 3.26, por causar um deslocamento batocrômico considerável (6 nm) no comprimento de onda característico do ligante DI1, também foi tratado com o “Método de Job”.

O “Método de Job” é bastante eficiente para determinar as estequiometrias de compostos de coordenação quando as bandas de absorção do ligante e do complexo não estão sobrepostas, ou seja, quando existe um deslocamento tal que a intensidade de absorção da espécie coordenada não é afetada pela absorbância do ligante.

Porém, os deslocamentos observados para estes íons não foi suficiente para separar as bandas completamente, de forma que a sobreposição de bandas inviabilizou a análise das intensidades de absorção como recomenda o “Método de Job”. Portanto para cada íon realizou-se uma análise diferente por se ajustar mais adequadamente a cada caso. À seguir estão descritas as análises realizadas para cada composto de coordenação.

DI1 com ferro (III)

Para encontrar a relação estequiométrica mais apropriada ao composto de coordenação formado, foram realizadas duas análises dos dados obtidos.

2.9.2.1.1 Primeira análise A primeira consiste em registrar os valores de intensidade de absorção em 248 nm em função da fração molar do ligante. Este gráfico está exposto na figura 3.28(a).

Naturalmente, a intensidade de absorção em 248 nm tende a aumentar com o incremento da fração molar do ligante, mas a taxa de incremento é afetada pela formação do composto de coordenação. O aumento da fração molar do ligante favorece a formação do complexo com intensidade máxima em 266 nm. Após atingir a estequiometria ideal a taxa de incremento da intensidade em 248 nm (anteriormente afetada apenas pela banda do complexo) é alterada devido à contribuição do ligante livre para a composição da banda de absorção observada. Observa-se a formação de uma curva sigmoidal, na qual o ponto de inflexão representa a fração molar correspondente à mudança de taxa de incremento da intensidade de absorção em 248 nm, representando portanto a estequiometria ideal do complexo.

2.9.2.1.2 Segunda análise A segunda análise consiste na construção de um gráfico de intensidade de absorção em 266 nm (correspondente ao composto de coordenação) em função da fração molar do ligante. O gráfico obtido através destes registros está representado na figura 3.28(b).

Neste caso, como o aumento da fração molar do ligante favorece a formação do composto de coordenação, a intensidade em 266 nm aumenta. Como o comprimento de onda característico do complexo se encontra deslocado o suficiente para que a banda de absorção do ligante livre registre valores de intensidade de absorção em 266 nm menores do que as intensidades apresentadas pela espécie coordenada nas amostras anteriores, o valor de fração molar que apresenta a máxima intensidade representa a relação estequiométrica ideal do complexo.

DI1 com cobalto (II)

O “Método de Job” também foi aplicado para se determinar a relação estequiométrica entre o ligante DI1 e o íon Co^{2+} . As amostras foram preparadas como descreve a tabela 2.3 e os espectros obtidos estão representados na figura 3.29(a).

Para verificar a melhor razão estequiométrica entre ligante e íon metálico optou-se por calcular, para cada amostra, a diferença entre o comprimento de onda de máxima absorção do respectivo espectro e o comprimento de onda característico do ligante livre (248 nm). Os resultados estão expostos na tabela 3.8.

Os valores da diferença entre o comprimento de onda de máxima intensidade (λ_{max}) relativos às transições $n \rightarrow \pi^*$ para cada amostra e do ligante livre (247,8 nm) foram analisados em função da fração molar do ligante como mostra a figura 3.29(b).

O pico da curva polinomial estimada com auxílio do software *OriginPro 8*® fornece a relação estequiométrica mais favorável para o composto de coordenação formado entre o ligante DI1 e Co^{2+} .

DI1 com rutênio (III)

2.9.2.3.1 Primeiro experimento: O “Método de Job” foi aplicado para determinar a relação estequiométrica entre o ligante DI1 e o íon Ru^{3+} . Os espectros

obtidos com a aplicação deste método estão expostos na figura 3.30(a).

Optou-se, assim como para a determinação da relação estequiométrica do íon Co^{2+} , por realizar uma análise modificada dos resultados obtidos. Para tanto, calculou-se para cada amostra a diferença entre o comprimento de onda característico ($\lambda_{\text{max}} - 255,2$) do respectivo espectro e o comprimento de onda característico do ligante livre (255 nm). Os resultados estão expostos na tabela 3.9.

Os dados da tabela 3.9 foram utilizados para construção do gráfico de deslocamento relativo ($\lambda_{\text{max}} - 255,2$) em função da fração molar do ligante, ilustrado na figura 3.30(b).

O ponto de inflexão da curva sigmoidal estimada com auxílio do software *OriginPro 8*[®] fornece a relação estequiométrica mais favorável para o composto de coordenação formado entre o ligante DI1 e Ru^{3+} .

2.9.2.3.2 Segundo experimento: Para confirmar a relação estequiométrica obtida, um segundo experimento envolvendo o ligante DI1 e o íon Ru^{3+} foi realizado.

Desta vez, 2 mL de uma solução etanólica $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de DI1 foi adicionada à uma cela de 2 cm de passo óptico do espectrofotômetro (UV-visível). Após a obtenção do espectro do ligante livre em etanol, adicionou-se 0,025 mL de solução etanólica $6,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de rutênio (III) à mesma solução, obtendo-se outro espectro.

Foram realizadas 11 adições de 0,025 mL, seguidas de registro espectrofotométrico.

Em seguida, mais 4 adições de 0,050 mL da mesma solução de cloreto de rutênio (III), cada uma seguida do registro espectrofotométrico. As características de cada solução medida neste experimento, bem como os respectivos valores de λ_{max} e deslocamento relativo estão expostos na tabela 3.10.

Os espectros obtidos com esta metodologia estão expostos na figura 3.31(a).

Com os dados da tabela 3.10, obteve-se o gráfico de deslocamento relativo ao λ_{max} do ligante livre em função da razão molar do metal, exposto na figura 3.31(b).

À medida em que a razão molar do metal aumenta, o deslocamento relativo é incrementado devido à crescente molaridade do composto de coordenação até atingir sua relação estequiométrica ideal, quando então os íons excedentes não

mais influenciam o valor de λ_{max} da banda do complexo. A figura 3.31(b) mostra este comportamento com o aumento do deslocamento relativo em função da razão molar do metal seguido de um patamar. De acordo com a Lei de Lambert-Beer, o aumento da intensidade de absorção de um cromóforo é diretamente proporcional à sua concentração, mantendo-se constantes o caminho óptico e a absortividade molar da espécie. O aumento da intensidade de absorção do complexo causa uma variação aproximadamente linear do deslocamento relativo do comprimento de onda da banda de interesse. O ponto de intersecção entre a regressão linear do incremento de deslocamento relativo e do patamar fornecem a razão molar ideal da concentração de íon metálico e de ligante. Os quatro primeiros pontos do gráfico foram desconsiderados por apresentarem um forte desvio da tendência linear esperada.

Síntese dos complexos de DI1

Os compostos de coordenação formados entre o ligante DI1 e os íons metálicos Co^{2+} , Fe^{3+} e Ru^{3+} , foram sintetizados seguindo-se o procedimento descrito à seguir.

Pesou-se em recipientes separados as respectivas massas de sais e DI1 correspondentes à relação estequiométrica encontrada para se obter 100 mg de composto de coordenação em condições ideais (100% de rendimento).

A massa de ligante foi transferida para um balão de 2 bocas e fundo redondo de 50 mL. Adicionou-se, sob agitação magnética, cerca de 20 mL de etanol, aquecendo até a ebulição e completa solubilização do sólido.

Separadamente, o sal do respectivo metal foi dissolvido em cerca de 10 mL de etanol. Após a solubilização completa do ligante, adicionou-se lentamente a solução etanólica salina ao balão em refluxo ao longo de 10 minutos. Ao final da mistura, o sistema foi mantido em refluxo por 24 horas.

Observou-se em todas as três sínteses a formação de um sólido.

Submeteu-se o sistema à evaporação total do solvente sob pressão reduzida. O sólido obtido foi lavado 3 vezes com água destilada gelada em tubo de ensaio com auxílio de centrífuga para separar o sólido da água de lavagem.

O sólido obtido pós-lavagem foi seco em estufa por 24 horas e armazenado em dessecador sob pressão reduzida por mais 24 horas antes de ter sua massa aferida.

Caracterização dos complexos sintetizados

Os compostos obtidos nas sínteses descritas (subseção 2.9.3) foram submetidos à análise térmica e espectroscopia vibracional com descrito à seguir.

Análises térmicas

O ligante DI1, bem como os respectivos complexos sintetizados foram analisados por termogravimetria (TG), termogravimetria diferencial (DTG) e termodiferencial (DTA) simultâneas.

Utilizou-se atmosfera de ar sintético. A rampa de temperatura foi configurada de ambiente (23°C) até 800°C com incremento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Os parâmetros de análise foram idênticos para todos os compostos.

Espectroscopia vibracional

A espectroscopia vibracional é uma técnica bastante eficiente para evidenciar a formação de compostos de coordenação. Isto se deve à grande quantidade de material bibliográfico referenciando esta técnica para os mais variados compostos, pois trata-se de uma técnica relativamente simples, barata e muito sensível à variações estruturais das moléculas em análise.

Complexos envolvendo grupos piridínicos possuem algumas peculiaridades já descritas na literatura¹⁰⁴ que permitem a identificação das espécies livres e coordenadas através da espectroscopia por Infravermelho. Os critérios utilizados para elucidar a formação dos compostos de coordenação sintetizados neste trabalho estão descritas à seguir e podem ser observadas nos espectros com as atribuições na cor verde (os números de onda podem sofrer pequenas alterações entre os diferentes complexos):

1. Deslocamento da banda forte em 1570 cm^{-1} , carcterístico do anel piridínico livre para 1604 cm^{-1} quando coordenado ;
2. Diminuição da intensidade da banda em 605 cm^{-1} e consequente aumento de intensidade para 626 cm^{-1} quando coordenado;

3. Compostos contendo o anel piridínico não apresentam bandas significativas entre 1235 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} porém, quando coordenado, bandas fracas surgem nesta região do espectro;
4. O grupo piridínico possui um conjunto de 5 bandas bem definidas na região compreendida entre 900 cm^{-1} e 1217 cm^{-1} (aproximadamente destacada nos espectros com linhas verdes tracejadas). Este conjunto de bandas tendem a se deslocarem para frequências ligeiramente maiores nos compostos coordenados;
5. A banda observada em 1360 cm^{-1} tende a diminuir de intensidade quando o composto está coordenado;
6. A banda observada em 1587 cm^{-1} tende a ficar mais intensa nos compostos de coordenação;

RESULTADOS

Síntese do ABNF.

Após a secagem completa, o sólido formado foi dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado através de ressonância magnética nuclear de prótons, realizada em um instrumento de 400 *MHz*. O espectro obtido está representado na figura 3.1.

Os deslocamentos químicos respectivos a cada hidrogênio, bem como as constantes de acoplamento, estão descritos à seguir: $\delta = 7,96$ (t, $J=8,4$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{naftálico})$), $\delta = 8,15$ (d, $J=7,6$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{naftálico})$), $\delta = 8,48$ (d, $J=8,0$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{naftálico})$), $\delta = 8,71$ (d, $J=4,8$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{naftálico})$), $\delta = 8,73$ (d, $J=3,6$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{naftálico})$).

Como se pode observar na figura 3.1, há um recorte contendo um fragmento do espectro de RMN divulgado pela fornecedora de produtos Sigma Aldrich¹. O espectro relativo ao produto comercializado corresponde com o obtido, tanto no que se refere aos valores dos deslocamentos químicos esperados para cada hidrogênio como nos desdobramentos de sinal esperados para cada pico.

¹Disponível em : <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR006743.PDF>

Figura 3.1: Espectro de RMN- H^1 , 400 MHz, $CDCl_3$, do ABNF obtido. O recorte inserido é o espectro de RMN de prótons, fornecido pela Sigma Aldrich, para o mesmo composto.

Síntese da NF1.

Imidação do ABNF (Etapa 1a da figura2.2)

Tentativa 1:

* UV-visível

As naftalimidas apresentam três bandas características, na região de 300 a 400 nm, correspondentes à progressões vibrônicas $n - \pi^*$, provocadas por acoplamentos das transições eletrônicas com os modos vibracionais,^{105 106}.

Figura 3.2: Espectro na região do UV-visível, do ABNF e da imida 4-bromo-1,8-naftalimida, dissolvidos em metanol.

Infravermelho O sólido obtido na recristalização foi analisado por espectroscopia vibracional mas o espectro obtido (Figura 3.4) foi praticamente igual ao anterior à recristalização (Figura 3.3). O produto da síntese em imidazol foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho com a finalidade de identificar a formação da imida.

Na figura 3.3 observou-se a presença de bandas características de imidas, como em 1192 cm^{-1} , número de onda correspondente ao estiramento da ligação C-N da imida; 1584 cm^{-1} , número de onda correspondente ao estiramento da ligação C-H da piridina substituída na posição 4.

A maioria das bandas foram atribuídas à grupos funcionais coerentes com a composição esperada da amostra. As atribuições mais relevantes constam na tabela 3.1.

A Figura 3.4 apresenta o espectro gerado pela análise da BNF recristalizada em metanol.

Teste qualitativo de solubilidade

A Tabela 3.2 abaixo apresenta os resultados qualitativos deste teste.

Figura 3.3: Espectro na região do infravermelho, em pastilha de KBr, do produto da síntese da BNF.

Recristalização

A massa obtida na recristalização foi de 0,0717 g, rendimento de 70%.

Tentativa 2:

Devido à imprecisão do encaixe entre a boca esmerilhada do balão com o condensador, lentamente houve evaporação do THF e o sistema secou durante a noite, sobrando um sólido escuro e de características não uniformes, sendo portanto descartado.

Tentativa 3:

Não houve evaporação de solvente desta vez, e notou-se que a solução tornou-se turva, porém após a evaporação da maior parte do solvente, não foi possível obter quantidades aproveitáveis de sólido.

Tabela 3.1: Principais atribuições realizadas para o espectro de infravermelho da BNF.

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})
Estiramento C-H ^{arom}	3100
	1378
	1363
	1346
	847
	786
	751
Estiramento C-H ^{piridina-4-subst.}	1584
	1490
	1408
	815
Estiramento Ar-Br	1039
Estiramento assimétrico C=O	1711
Estiramento simétrico C=O	1666
Estiramento imida CNC	1192
Estiramento simétrico C=O	1666

Tentativa 4:

Em contato com a água, o sólido escureceu e dissolveu rapidamente passando pelo filtro e restando novamente uma quantidade inaproveitável para análises.

Tentativa 5:

O aspecto visual inicial era de uma solução castanho escura, sem partículas em suspensão, como mostra a figura 3.5.

O solvente foi evaporado e ao tentar lavar o sólido com uma pequena alíquota de THF, o sólido novamente foi dissolvido e passou pelo filtro, indicando que não se

Figura 3.4: Espectro na região do infravermelho, em pastilha de KBr, do produto síntese da BNF recristalizado.

Tabela 3.2: Resultado do teste qualitativo de solubilidade para o produto da síntese da BNF.

Solvente	Resultado
DMSO	Solúvel
Acetonitrila	Insolúvel
DMF	Solúvel
Formaldeído	Pouco solúvel
Etanol	Solúvel
Metanol	Solúvel

tratava do produto esperado.

Figura 3.5: Registro fotográfico da realização da Rota 1a da síntese do ligante NF1.

Síntese do terc-butóxido de sódio:

O procedimento descrito forneceu um sólido branco deliquescente, com aspecto semelhante ao do algodão. Não foram realizadas análises para este reagente.

Arilação do BNF (Etapa 1b da figura2.2)

Tentativa 1:

Na primeira tentativa, não houve formação de sólido algum, nem mesmo após 24 horas de reação.

Tentativa 2:

Observou-se a formação de um sólido após 5 horas de reação. este sólido dissolveu-se após a adição de octano, mas praticamente nenhum sólido foi recuperado após a evaporação total do solvente.

Tentativa 3:

Não foi possível recuperar nenhum sólido por meio de recristalização.

Tentativa 4:

Após o processo de secagem, a amostra foi dissolvida em clorofórmio deuterado e analisada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de

prótons. O espectro está representado na figura 3.6.

Figura 3.6: Espectro de RMN de prótons do produto da etapa 1b da síntese do ligante NF1, dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado em aparelho de 300 MHz.

Nota-se a presença de bastante ruído no espectro, o que dificulta sua interpretação, fato provavelmente derivado da difícil solubilização do produto nos solventes usuais. Contudo, comparando o tratamento do espectro com os valores de deslocamentos previstos para as estruturas dadas, pode-se fazer algumas atribuições interessantes que comprovam a formação do produto desejado (NF1), embora ainda na presença de material precursor (BNF).

O produto NF1 desta síntese, ao ser submetido a análise de ressonância magnética nuclear, em um instrumento operando a 300 MHz, apresentou os seguintes deslocamentos químicos para seus hidrogênios: $\delta = 7,426; 7,431$ (d, 2H), $\delta = 7,441; 7,446$ (d, 2H), $\delta = 7,711; 7,715$ (t, 1H), $\delta = 8,277$ (d, 1H), $\delta = 8,680$ (d, 2H). O precursor foi identificado em $\delta = 8,501$ (d, 1H), como pode ser observado na figura 3.6.

Arilação do ABNF (Etapa 2a da figura 2.2)

RMN- H^1

Dissolveu-se o composto em clorofórmio deuterado e analisou-se por ressonância magnética nuclear de prótons em instrumento de 500 MHz. O espectro está representado pela figura 3.7.

Figura 3.7: Espectro de RMN de prótons do produto da etapa 2a da síntese do ligante NF1, dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado em aparelho de 500 MHz.

O sólido final desta síntese, ao ser submetido à análise de ressonância magnética nuclear, em um instrumento operando a 500 MHz, apresentou os seguintes deslocamentos químicos para seus hidrogênios: $\delta = 7,911; 7,927; 7,943$ (t, 1H), $\delta = 8,109; 8,125$ (d, 1H), $\delta = 8,439; 8,455$ (d, 1H), $\delta = 8,688$ (m, 2H).

A partir da análise do espectro apresentado, observamos os mesmos deslocamentos químicos referentes ao composto de partida (ABNF), concluindo que esta etapa não ocorreu como esperado, pois o substrato não sofreu alterações estruturais.

Síntese da NF2

Imidação do ANNF (Etapa 1a da figura2.5)

Tentativa 1:

Após este período, houve apenas a formação de pequena quantidade de um sólido escuro, que ficou fortemente aderido ao vidro do balão. Portanto, o sistema foi deixado por mais 40 horas.

Vale ressaltar que esta tentativa de síntese foi realizada simultaneamente com a "Tentativa 1" de "Imidação do ABNF", e assim como naquela, imperfeições na conexão entre o balão e o condensador, permitiu a evaporação do THF e entrada de água condensada na parede externa do condensador de refluxo. Como ambas as sínteses ficaram sem observação de um dia para o outro, não se sabe exatamente qual foi a causa da falha mas, nos dois recipientes observou-se quantidades de líquido em seu interior bem maior do que a inicial. Também observou-se grande quantidade de água no banho de óleo, fornecendo indícios de que o líquido no interior dos balões tratava-se de água condensada. Porém, ambos os banhos de óleo, completamente transparentes ao início das reações, foram encontrados muito sujos, mas como as paredes internas dos balões, assim como as juntas esmerilhadas estavam limpas, descartou-se a hipótese de transbordo da solução interna. A figura 3.8 apresenta o registro fotográfico da situação na qual os balões se encontravam. Portanto, ambas as sínteses foram descartadas.

Tentativa 2:

Formaram-se cerca de 3 ou 4 grandes aglomerados (grumos) de sólido escuro e muito viscoso, ficando aderidos à parede do balão. Após 4 horas parte do sólido havia se soltado mas, mesmo após 48 horas, nenhuma mudança foi observada, restando grande parte do sólido escuro aderido ao balão.

Concluimos que algo errado havia acontecido devido ao aglomerado escuro ser formado imediatamente, além de não corresponder com as características visuais de imidas naftálicas, geralmente sólidos de cores quentes (vermelho, laranja ou amarelo mostarda). Optamos por cancelar o procedimento para modificar o método de mistura dos reagentes, evitando assim a formação do grumos. O sólido formado

Figura 3.8: Registro fotográfico das falhas obtidas durante a realização das primeiras etapas da rota 1 para as sínteses dos ligantes (a) NF1 e (b) NF2.

foi descartado sem análise.

Tentativa 3:

RMN- H^1 O sólido resultante foi seco por 48 horas em dessecador com pressão interna reduzida. Uma pequena fração do sólido seco foi dissolvido em acetona deuterada e submetido à análise de ressonância magnética nuclear de prótons em um instrumento de 500 MHz. O espectro obtido está exposto na figura 3.9.

Como se pode observar na figura 3.9, devido à semelhança dos deslocamentos químicos dos hidrogênios dos reagentes e de produto, não foi possível atribuir todos os sinais presentes no espectro pois, de acordo com os valores da integração dos sinais, alguns hidrogênios apresentam valores de deslocamento muito próximos, alargando o sinal, mascarando a multiplicidade e portanto, impedindo sua distinção. Entretanto algumas atribuições puderam ser realizadas e demonstram que uma fração considerável dos compostos de partida ainda estão presentes após as 5 horas de refluxo. Este resultado demonstra a necessidade de prolongar o tempo de síntese para que rendimento da reação aumente. Após algumas repetições, percebemos que 48 horas de refluxo era o suficiente para que praticamente todo o substrato fosse convertido em produto. Porém, devido ao sucesso da segunda etapa (descrito à

Figura 3.9: Espectro de RMN de prótons do produto da primeira etapa da rota 1 de síntese do ligante NF2, dissolvido em acetona deuterada e analisado em equipamento de 500 MHz.

seguir), na qual obtivemos rendimentos razoáveis, o produto intermediário (NNF) não foi mais analisado antes de ser utilizado na etapa subsequente.

Redução do NNF

O sólido amarelo obtido foi submetido à testes de purificação para que se pudesse escolher o mais apropriado, já que devido ao ineditismo do composto, não haviam referências de métodos para purificar este composto específico. Foram testados métodos aplicados à compostos semelhantes como o seu precursor NNF.

Recristalização

Apesar da maioria das referências utilizarem a recristalização como técnica de purificação, nenhum dos solventes testados forneceu bons resultados. Houve recuperação de sólido apenas em metanol e etanol, porém com rendimentos muito baixos (em torno de 35%) e períodos de solubilização e recristalização muito longos (da ordem de dias).

Extração Soxhlet

O tempo de extração se estendeu ao longo de dias devido ao funcionamento ocorrer apenas durante o dia. Após a jornada de trabalho, desligava-se o aquecimento durante a noite para evitar acidentes.

O composto NF2, produto da redução de NNF, foi purificado por extração em sistema soxhlet (descrito anteriormente).

Utilizando clorofórmio, notou-se maior uniformidade no extrato, porém, devido a baixa solubilidade de NF2 neste solvente, após 4 dias, apenas uma pequena porção do sólido havia sido extraído. Ao se utilizar etanol, todo o NF2 foi extraído após 10 dias de extração.

RMN- H^1 O sólido obtido na extração foi dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear em instrumento de 500 MHz. O espectro do produto da purificação da NF2 está representado na figura 3.10.

Figura 3.10: Espectro de RMN de prótons do NF2, purificado por extração soxhlet, dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado em instrumento de 500 MHz.

Todos os hidrogênios tiveram seus deslocamentos químicos atribuídos. A integração dos picos, bem como a multiplicidade dos mesmos coincidem com a

quantidade e a posição relativa dos hidrogênios referenciados na figura 3.10. Como todos os picos foram identificados e bem resolvidos, o processo de extração soxhlet apresenta uma boa alternativa de purificação, apesar de consumir um período de tempo elevado.

Cromatografia em coluna de sílica gel

RMN- H^1 O sólido purificado foi dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear em instrumento de 500 MHz. O espectro obtido está representado na figura 3.11.

Figura 3.11: Espectro de RMN de prótons do sólido obtido através da purificação em coluna de sílica do produto da síntese de NF2, dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado em instrumento de 500 MHz.

O espectro representado na figura 3.11 mostra os mesmos picos daquele obtido para o produto de extração porém apresentando menor intensidade de ruído. A pequena diferença entre os espectros evidencia a boa eficiência de purificação do processo de extração soxhlet. Apesar de consumir mais tempo para ser realizado, optou-se por utilizar a extração como processo de purificação do restante de sólido obtido pela síntese de NF2 devido ao menor consumo de solvente e evitar a retenção de produto na sílica.

Síntese da DI1

Síntese em DMF

RMN- H^1

Uma parte deste sólido (15 mg) foi dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons, em instrumento de 500 MHz. O espectro obtido está representado na figura 3.12.

Figura 3.12: Espectro de RMN de prótons de DI1, obtido na síntese em DMF, dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado em instrumento de 500 MHz.

O espectro esperado para o composto DI1 deveria conter três deslocamentos químicos principais, sendo dois referentes aos hidrogênios da piridina (intensidade relativa de 4 prótons para cada deslocamento químico) e um proveniente dos hidrogênios do núcleo aromático central (intensidade relativa de 2 prótons). O espectro obtido revela a presença de impurezas. Porém, o espectro de infravermelho exposto na figura 3.36 comprova a formação do ligante DI1

ESI-MS

O sólido resultante desta síntese foi submetido à análise de espectrometria de massas em um equipamento de ionização por spray de elétrons, fornecendo o espectro exposto na figura 3.13

Figura 3.13: Espectro obtido pela análise do sólido obtido na síntese da DI1 em DMF, por espectrometria de massas com ionização por spray de elétrons e detector quadrupolar. O espectro superior corresponde à medida em modo positivo e o inferior à operação em modo negativo.

O espectro de massas superior, representado na figura 3.13 apresenta um pico de maior intensidade com relação massa/carga de 371, provavelmente relativo à DI1. O espectro de massas inferior, relativo ao modo de operação negativo, apresenta um pico de alta abundância relativa em 343, provavelmente relativo ao cátion gerado pela fragmentação de CO. Os resultados obtidos permitem afirmar que a síntese realizada em DMF resultou no composto esperado.

Síntese em imidazol

ESI-MS

O sólido obtido após as etapas de lavagem e secagem desta síntese resultou em 43 mg, massa superior a esperada (considerando rendimento de 100%), evidenciando a presença de impurezas (provavelmente imidazol) na amostra. Entretanto o sólido resultante foi submetido à espectrometria de massas de ionização por elétron spray (ESI-MS) para verificar a presença de DI1. O resultado da análise está exposto na figura 3.14.

Figura 3.14: Espectro obtido pela análise do sólido obtido na síntese da DI1 em imidazol fundido, através da espectrometria de massas com ionização por elétron-spray com detector quadrupolar. O espectro superior corresponde à medida em modo positivo e o inferior à operação em modo negativo

Os espectros representados na figura 3.14 demonstram uma quantidade relativamente grande de fragmentos iônicos, tanto em modo de operação positivo quanto negativo. Os mesmos picos que identificaram o composto DI1 na figura 3.13 estão presentes, porém com abundâncias relativas menores. Essas observações confirmam a presença de uma quantidade relativamente grande de impurezas.

Portanto, optou-se em produzir DI1 apenas pela síntese em DMF por apresentar um produto com maior grau de pureza, bem como menor tempo e complexidade de procedimento.

Estudo fotofísico

Curvas de calibração

NF2

A figura 3.15 apresenta os espectros obtidos por espectroscopia na região do UV-visível das amostras preparadas e a curva de calibração construída para NF2.

Com base nos resultados obtidos através da regressão linear para a curva de calibração exposta na figura 3.15, encontramos o valor de $3537,55 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ para absortividade molar da NF2.

Figura 3.15: Espectros na região do UV-visível obtidos para construção da curva de calibração para o ligante NF2 dissolvido em etanol (à esquerda). Curva de calibração construída a partir dos valores de absorbância obtidos em 437 nm em função da concentração de cada amostra (à direita).

DI1

A figura 3.16 apresenta os espectros obtidos por espectroscopia na região do UV-visível das amostras preparadas e a curva de calibração construída para DI1.

Figura 3.16: Espectros na região do UV-visível obtidos para construção da curva de calibração para o ligante DI1 dissolvido em etanol (à esquerda). Curva de calibração construída a partir dos valores de absorbância obtidos em 248 nm em função da concentração de cada amostra (à direita).

Com base nos resultados obtidos através da regressão linear para a curva de calibração exposta na figura 3.16, encontramos o valor de $18246 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ para absorvidade molar da DI1.

A tabela 3.3 resume os dados obtidos com a construção das curvas de calibração para os compostos NF2 e DI1.

Tabela 3.3: *Parâmetros obtidos das curvas de calibração para NF2 e DI1.*

	λ_{max}	ϵ
	(nm)	($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
NF2	437	3537
DI1	248	18246

Solvatocromismo

NF2

Os espectros obtidos estão expostos na figura 3.17.

Figura 3.17: *Espectros na região do UV-visível obtidos para o estudo solvatocrômico do ligante NF2.*

A tabela 3.4 resume os valores envolvidos no estudo solvatocrômico da NF2.

Tabela 3.4: Especificações de cada amostra preparada para o estudo de solvatocromismo da NF2.

Solvente	λ_{max} (nm)	Energia (eV)	SPP
Água	433	23094	-
Etanol	438	22831	0,67
Metanol	434	23041	0,68
Acetonitrila	418	23923	0,76
DMSO	437	22883	1
Clorofórmio	409	24449	0,52
THF	421	23752	0,63

O gráfico de energia correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ da NF2 em cada solvente utilizado em função do parâmetro SPP está exposto na figura 3.18.

Figura 3.18: Energia correspondente ao λ_{max} da NF2 em cada solvente em função do parâmetro SPP. Os solventes hidroxilados não foram considerados para construção da reta e correlação (traçada).

A correlação em declínio observada na figura 3.18 indica o aumento da estabilização do estado excitado com o incremento da polaridade do solvente (efeito solvatocrômico **positivo**), portanto o momento dipolar da molécula NF2 é intensificado ao sofrer a transição eletrônica em questão.

Nota-se que os solventes hidroxilados (etanol e metanol) não foram considerados para determinação da reta de correlação com o parâmetro SPP. Este resultado é comum, uma vez que a interação intermolecular destes solventes com o cromóforo é de natureza muito distinta dos outros solventes, podendo ocasionar interações também distintas com o estado excitado de NF2 e portanto devem não devem ser considerados como integrantes da mesma correlação linear.

DI1

Os espectros obtidos estão expostos na figura 3.19.

Figura 3.19: Espectros na região do UV-visível obtidos para o estudo solvatocrômico do ligante DI1.

A tabela 3.5 resume os valores envolvidos no estudo solvatocrômico da DI1.

Tabela 3.5: Especificações de cada amostra preparada para o estudo de solvatocromismo da DI1.

Solvente	λ_{max}	λ_{max}	Energia	Energia	SPP
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	
	(nm)	(nm)	(eV)	(eV)	
Água	191	256	64,9215	48,4375	-
Etanol	207	248	59,9034	50	0,67
Metanol	216	252	57,4074	49,2063	0,68
Acetonitrila	262	196	63,2653	47,3282	0,76
DMSO	221	261	56,1086	47,5096	1
Clorofórmio	273	239	51,8828	45,4212	0,52
THF	211	272	58,7678	45,5882	0,63

Os gráficos de energia correspondentes às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ do ligante DI1 em cada solvente utilizado, ambos em função do parâmetro SPP estão expostos nas figuras 3.20(a) e 3.20(b).

Figura 3.20: Energia correspondente ao λ_{max} das bandas relativas às transições analisadas para DI1, em função do parâmetro SPP. (a) Banda 1: $\pi \rightarrow \pi^*$ e (b) Banda 2: $n \rightarrow \pi^*$.

As correlações ascendentes observadas tanto na figura 3.20(a) quanto na figura 3.20(b) indica a menor estabilização do estado excitado ao longo do incremento da polaridade do solvente (efeito solvatocrômico **negativo**), portanto o momento dipolar da molécula DI1 diminui ao sofrer ambas as transições eletrônicas observadas.

Os solventes hidroxilados (etanol e metanol) estão correlacionados com o parâmetro SPP apenas para transição $\pi \rightarrow \pi^*$ mas, assim como no tratamento da NF2, não foram considerados para determinação da reta de correlação da energia de transição $n \rightarrow \pi^*$ com o parâmetro SPP.

Determinação do pKa da NF2

As especificações de cada solução estão detalhadas na tabela 3.6.

Tabela 3.6: Especificações de cada amostra preparada para a determinação do pKa da NF2.

Amostra	Volume de Na ₂ HPO ₄ (mL)	Volume de ácido cítrico (mL)	pH aferido
1	0,30	14,70	2,04
2	1,64	13,36	2,27
3	3,08	11,92	2,49
4	4,28	10,73	2,66
5	5,33	9,68	2,85
6	6,21	8,79	2,92
7	7,01	7,99	3,07
8	7,73	7,27	3,21
9	8,36	6,64	3,35
10	9,07	5,93	3,56
11	9,92	5,08	3,82
12	10,91	4,09	4,37
13	12,35	2,65	5,60

Os espectros de absorção obtidos, bem como o tratamento dos dados para obtenção dos valores de pKa estão expostos na figura 3.21.

Os valores de pKa encontrados foram de 2,75 para o nitrogênio do anel piridínico e 3,49 para o grupo amino.

Os resultados obtidos estão de acordo com a simulação simples realizada no software *Marvin*². A simulação realizada está representada na figura 3.22.

²Software gratuito disponível em <https://www.chemaxon.com/products/marvin/>

Figura 3.21: Resultados da determinação espectrofotométrica dos valores de pK_a para NF2. (a) Espectros na região do UV-visível obtidos para amostras de NF2 em soluções aquosas ácidas em diferentes valores de pH. (b) Gráfico de absorvância em função do valor de pH aferido para cada amostra. Os valores de pK_a são mostrados nos pontos de inflexão.

Figura 3.22: Simulação fornecida pelo software Marvin para o cálculo teórico de todos os possíveis valores de pK_a para a estrutura de NF2.

A simulação realizada fornece curvas de distribuição de abundância relativa para todas as diferentes espécies químicas que podem ser formadas através da protonação de NF2. Observa-se valores muito próximos aos encontrados experimentalmente.

Determinação do rendimento quântico da NF2

Os espectros de absorção e emissão obtidos para todas as amostras preparadas para a determinação do rendimento quântico para a NF2 estão expostos na figura 3.23.

Figura 3.23: Espectros de absorbância na região do UV-visível (superiores) e emissão de fluorescência (inferiores) da fluoresceína (à esquerda) e da NF2 (à direita).

Os valores de absorbância obtidos com os espectros de absorção e intensidade de emissão calculada por meio da integração dos espectros de fluorescência para ambos os compostos estão registrados na tabela 3.7.

A figura 3.24 expõe as regressões lineares encontradas para cada fluoróforo obtida a partir dos dados registrados na tabela 3.7.

Adotando-se o valor de 0,91 para o rendimento quântico da fluoresceína¹⁰⁷ em metanol, o valor calculado para o rendimento quântico da NF2 foi de 0,27.

Tabela 3.7: Valores de absorbância em 483 nm para fluoresceína, em 436 nm para NF2 e das integrais dos espectros de emissão de fluorescência.

Fluoresceína		NF2	
Absorbância	Integral	Absorbância	Integral
(483 nm)		(436 nm)	
0,1971	36149	0,1887	10776
0,1659	36142	0,1302	8080
0,1492	33889	0,1051	6803
0,1262	30575	0,089	5881
0,1051	26120	0,075	5053
0,088	23938	0,0605	4145
0,0681	19079	0,0463	3290
0,0577	18067	0,0356	2631
0,0447	15108	0,0261	2001

Figura 3.24: Intensidade de emissão em função da absorbância para cada uma das amostras analisadas. A linha em vermelho corresponde à regressão linear obtida.

Compostos de coordenação

Ensaio de coordenação

NF2

Os espectros obtidos para a realização deste método com o ligante NF2 e os íons Fe^{3+} e Co^{2+} estão expostos nas figuras 3.25(a) e 3.25(b) respectivamente.

Figura 3.25: Espectros obtidos pelo método de Job para as amostras contendo o ligante NF2 e os íons: (a) ferro (III) e (b) cobalto (II), ambos dissolvidos em etanol.

A análise dos espectros ilustrados nas figuras 3.25(a) e 3.25(b) evidenciam que não houve coordenação entre o ligante e os íons testados. Os íons Ni^{2+} e Zn^{2+} também foram testados mas, assim como os anteriores, também não apresentaram nenhum deslocamento das bandas de absorção, mesmo após 48 horas de armazenamento sob temperatura ambiente ou refluxo de 2 horas.

Como alternativa, testamos sob as mesmas condições, o íon Ru^{3+} , porém não houve qualquer indício de coordenação assim como os íons anteriores.

DI1

Para o ligante DI1, observou-se significativo deslocamento batocrômico do comprimento de onda correspondente às transições $n \rightarrow \pi^*$ características do ligante, originalmente igual à 248 nm.

Os espectros obtidos podem ser observados na figura 3.26.

Figura 3.26: Espectros obtidos no ensaio de coordenação realizado para o ligante DI1 em etanol.

Como pode ser constatado na figura 3.26, ocorreram deslocamentos batocrômicos do comprimento do onda máximo do ligante na presença dos íons Co^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{3+} .

Relação estequiométrica para complexos de DI1

DI1 com ferro (III)

A banda de absorção correspondente às transições $n \rightarrow \pi^*$ do ligante DI1 em soluções etanólicas, tem seu pico de intensidade máxima de absorção em 248 nm. Na presença do íon Fe^{3+} em concentrações variáveis, observou-se um deslocamento batocrômico máximo de 18 nm. Os espectros obtidos por meio do “Método de Job” para este íon está exposto na figura 3.27.

O comprimento de onda de máxima intensidade mais alto observado no espectro representado na figura 3.27 corresponde a 266 nm (deslocamento de 18 nm em relação ao ligante livre). Observa-se na mesma figura que existe uma tendência de deslocamento batocrômico até 266 nm, seguida de um deslocamento hipsocrômico à medida que a fração molar do ligante aumenta.

Figura 3.27: Espectros obtidos por meio do “Método de Job” realizado para o ligante DI1 e íons ferro (III) em etanol.

Primeira análise A relação estequiométrica indicada por meio deste tratamento foi de 4 ligantes para cada íon metálico.

Segunda análise Como pode ser observado na figura 3.28(b) o valor encontrado para fração molar ideal do ligante na composição do complexo é a mesma encontrada na primeira análise (aproximadamente 0,8), indicando uma relação estequiométrica de 4 ligantes para cada íon metálico.

Figura 3.28: Análises realizadas à partir dos espectros obtidos para a determinação da relação estequiométrica do complexo entre DI1 e ferro (III).

DI1 com cobalto (II)

Os espectros obtidos com a realização do “Método de Job” para este complexo estão expostos na figura 3.29(a).

Figura 3.29: Resultados obtidos para determinação da relação estequiométrica entre DI1 e o íon cobalto (II). (a) Espectros obtidos por meio do “Método de Job” realizado para o ligante DI1 e íons cobalto (II) em etanol; (b) Diferença entre os comprimentos de onda de máxima intensidade (λ_{max}) relativos às transições $n \rightarrow \pi^*$ para cada amostra e do ligante livre (247,8 nm) em função da fração molar do ligante. A linha em vermelho representa a curva polinomial estimada à partir dos valores registrados no gráfico.

O deslocamento batocrômico do comprimento de onda característico do ligante DI1, causado pela presença de íons Co²⁺ é menor (7 nm). Devido a este deslocamento menos expressivo, a banda de absorção das espécies do ligante livre e coordenadas estão praticamente sobrepostas, inviabilizando as análises realizadas para o íon Fe³⁺.

A figura 3.29(a) mostra que, com o aumento da fração molar do ligante, a banda de absorção correspondente às transições $n \rightarrow \pi^*$ sofre um deslocamento batocrômico até cerca de 255 nm, seguido de deslocamento hipsocrômico, semelhante ao observado para o íon Fe³⁺, porém com sobreposição total das bandas.

A figura 3.29(b) expõe a relação dos comprimentos de ondas de máxima intensidade (λ_{max}) relativos às transições $n \rightarrow \pi^*$ para cada amostra e do ligante livre (247,8 nm) em função da fração molar do ligante.

O valor de fração molar encontrado foi de 0,49 correspondente à razão de 1

Tabela 3.8: Valores de comprimento de onda de máxima intensidade (λ_{max}) relativos às transições $n \rightarrow \pi^*$ para cada amostra utilizada no “Método de Job” adaptado para o íon cobalto (II) e diferença relativa ao comprimento de onda característico do ligante DI1 livre dissolvido em etanol.

Amostra	λ_{max} (nm)	$\lambda_{max} - 247,8$ (nm)
1	247,8	0
2	250,8	3,0
3	253,3	5,5
4	252,6	4,8
5	254,0	6,2
6	252,6	4,8
7	254,4	6,6
8	254,6	6,8
9	253,6	5,8
10	254,0	6,2
11	252,8	5,0
12	250,4	2,6

ligante para cada íon metálico.

DI1 com rutênio (III)

Primeiro experimento: A realização do “Método de Job” aplicado ao composto de coordenação de DI1 com rutênio (III) forneceu os espectros expostos na figura 3.30(a).

Figura 3.30: Resultados obtidos para o primeiro experimento de determinação da relação estequiométrica entre DI1 e o íon rutênio (III). (a) Espectros obtidos por meio do “Método de Job” realizado para o ligante DI1 e íons rutênio (III) em etanol; (b) Diferença entre o comprimento de onda de máxima intensidade (λ_{max}) relativos às transições $n \rightarrow \pi^*$ para cada amostra e do ligante livre (255,2 nm) em função da fração molar do ligante. A linha em vermelho representa a curva sigmoideal estimada à partir dos valores registrados no gráfico.

A figura 3.30(a), revela um deslocamento batocrômico considerável de cerca de 9 nm, porém com bandas mais largas e sobrepostas, semelhante aos resultados obtidos para o íon Co²⁺.

Os dados da tabela 3.9 foram utilizados para construção do gráfico de deslocamento relativo ($\lambda_{max} - 255,2$) em função da fração molar do ligante, ilustrado na figura 3.30(b).

O valor de fração molar encontrado foi de 0,40 correspondente à razão de 2 ligantes para 3 íons metálicos.

Segundo experimento: A tabela 3.10 resume os parâmetros de cada amostra envolvida no segundo experimento para verificação da relação estequiométrica do composto de coordenação formado entre DI1 e rutênio (III).

Tabela 3.9: Valores de comprimento de onda de máxima intensidade (λ_{max}) relativos às transições $n \rightarrow \pi^*$ para cada amostra utilizada no “Método de Job” adaptado para o íon rutênio (III) e diferença relativa ao comprimento de onda característico do ligante DI1 livre dissolvido em etanol.

Amostra	λ_{max} (nm)	$\lambda_{max} - 255,2$ (nm)
1	255,2	0
2	256,4	1,2
3	256,2	1,0
4	256,9	1,7
5	257,5	2,3
6	257,3	2,1
7	257,5	2,3
8	260,1	4,9
9	262,4	7,2
10	263,0	7,8
11	263,5	8,3
12	264,0	8,8

Figura 3.31: Resultados obtidos para o segundo experimento de determinação da relação estequiométrica entre DI1 e o íon rutênio (III). (a) Espectros obtidos por meio do método alternativo para determinação da relação estequiométrica entre DI1 e rutênio (III); (b) Deslocamento relativo ao λ_{max} do ligante DI1 em função da razão molar do íon rutênio (III). As linhas em vermelho representam, respectivamente, as relações lineares de aumento e estabilização do valor de deslocamento relativo.

Tabela 3.10: *Dados relativos às amostras preparadas para a segunda determinação de relação estequiométrica entre DI1 e rutênio (III).*

Amostra	Fração molar do ligante	Razão molar do metal	λ_{max} (nm)	$\lambda_{max} - 255,2$ (nm)
1	1,00	0	255,2	0
2	0,87	0,15	255,2	0
3	0,77	0,30	256,1	0,9
4	0,69	0,45	256,2	1,0
5	0,63	0,60	256,0	0,8
6	0,57	0,75	256,7	1,5
7	0,53	0,89	257,4	2,2
8	0,49	1,04	258,4	3,2
9	0,46	1,19	259,2	4,0
10	0,43	1,34	259,7	4,5
11	0,40	1,49	260,1	4,9
12	0,38	1,64	260,5	5,3
13	0,34	1,94	260,7	5,5
14	0,31	2,24	260,7	5,5
15	0,28	2,53	260,7	5,5
16	0,26	2,83	260,7	5,5

Os espectros obtidos com esta configuração de amostras estão expostos na figura 3.31(a).

Com os dados da tabela 3.10, obteve-se o gráfico de deslocamento relativo ao λ_{max} do ligante livre em função da razão molar do metal, exposto na figura 3.31(b).

O valor encontrado para relação entre as concentrações molares de Ru^{3+} e DI1 foi de 1,60, correspondendo à relação de 2 ligantes DI1 para 3 íons Ru^{3+} , mesma relação encontrada pela análise do primeiro método (figura 3.30(b)) empregado para este composto.

Síntese dos complexos de DI1

Os sais utilizados e massas obtidas para cada complexo estão registradas na tabela 3.11.

Tabela 3.11: *Massas dos sólidos obtidos pós secagem das respectivas sínteses realizadas.*

Composto	Sal utilizado	Massa obtida
	(mg)	
DI1/ Fe^{3+}	FeCl_3	59
DI1/ Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	56
DI1/ Ru^{3+}	FeCl_3	45

Caracterização dos complexos sintetizados

Análises térmicas

DI1 As curvas resultantes das três técnicas utilizadas para análise térmica do ligante DI1 estão representadas na figura 3.32. As escalas das ordenadas foram ajustadas propositalmente para permitir a visualização das três técnicas empregadas.

Figura 3.32: Curvas das três técnicas de análise térmica aplicadas simultaneamente ao ligante DI1.

De acordo com a figura 3.32, foram observados dois processos ao longo da rampa de aquecimento:

- **De 200°C a 300°C:** processo endotérmico com diminuição de 10% da massa inicial correspondendo à desidratação da amostra;
- **De 350°C a 450°C:** processo exotérmico com perda total da massa de amostra restante, indicando combustão.

DI1 com ferro (III) As curvas resultantes das três técnicas utilizadas para análise térmica do composto formado entre o ligante DI1 e o íon Fe^{3+} estão representadas na figura 3.33. As escalas das ordenadas foram ajustadas propositalmente para permitir a visualização das três técnicas empregadas.

Figura 3.33: Curvas das três técnicas de análise térmica aplicadas simultaneamente ao composto formado entre o ligante DI1 e o íon ferro (III).

De acordo com a figura 3.33, foram observados três processos ao longo da rampa de aquecimento:

- **De 23°C à 286°C:** processo endotérmico com diminuição de 8% da massa inicial correspondendo à desidratação da amostra;
- **De 300°C à 377°C:** processo exotérmico restando cerca de 30% da massa inicial de amostra, indicando combustão com formação de resíduos contendo ferro iônico como carbonatos, nitratos, carbetos e óxidos.
- **De 377°C à 446°C:** Decomposição dos compostos inorgânicos resultantes da combustão em óxidos de ferro correspondentes à 6,5% da massa inicial de

amostra.

Adotando-se a relação estequiométrica encontrada, a fórmula molecular do complexo anidro formado entre o ligante DI1 e o íon ferro (III) é $[\text{Fe}(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4)_4]\text{Cl}_3$ e sua massa molar igual à $1643,48 \text{ g.mol}^{-1}$. Se o resíduo final corresponde a óxido de ferro (III), então 2,7% é o teor de ferro na amostra anidra de acordo com os dados desta análise. Como o teor de ferro no complexo anidro puro seria de 3,4% pode-se afirmar que apesar de possíveis contaminações com o ligante livre, o resultado de teor de ferro obtido está bem próximo do esperado, dando fortes indícios da formação do composto de coordenação proposto.

DI1 com cobalto (II) As curvas resultantes das três técnicas utilizadas para análise térmica do composto formado entre o ligante DI1 e o íon Co^{2+} estão representadas na figura 3.34. As escalas das ordenadas foram ajustadas propositalmente para permitir a visualização das três técnicas empregadas.

Figura 3.34: Curvas das três técnicas de análise térmica aplicadas simultaneamente ao composto formado entre o ligante DI1 e o íon cobalto (II).

De acordo com a figura 3.34, foram observados três processos ao longo da rampa de aquecimento:

- **De 23°C à 277°C:** processo endotérmico com diminuição de 8% da massa inicial correspondendo à desidratação da amostra;
- **De 280°C à 441°C:** processos de oxidação orgânica e inorgânica favorecidos pelos íons nitrato, restando 17% da massa inicial de amostra;
- **De 441°C à 466°C:** Combustão dos compostos orgânicos e decomposição dos inorgânicos à óxido de cobalto (III).

Adotando-se a relação estequiométrica encontrada, a fórmula molecular do complexo anidro formado entre o ligante DI1 e o íon cobalto (II) seria $[\text{CoC}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4](\text{NO}_3)_2$ e sua massa molar $553,27 \text{ g.mol}^{-1}$. Contudo, a massa residual do processo de decomposição térmica corresponde à 3,3% da massa anidra e é composta provavelmente por Co_2O_3 , ou seja, o teor residual de cobalto corresponde à 2,3%.

Como a fração mássica do íon cobalto (II) corresponde à cerca de 11% na fórmula inicialmente proposta e todo o metal presente na amostra deve permanecer até o fim da análise, provavelmente a relação estequiométrica proposta não corresponde à realidade ou a amostra apresenta alto grau de impurezas.

Admitindo-se que o íon cobalto pode formar compostos hexacoordenados e supondo a relação estequiométrica de 1 metal para 6 ligantes, pode-se propor a fórmula $[\text{Co}(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4)_6](\text{NO}_3)_2$ cuja massa molar seria de 2405 g.mol^{-1} . Desta forma, a porcentagem em massa do cobalto seria de 2,5%, muito próxima da obtida nas análises térmicas realizadas, principalmente se considerarmos a presença de impurezas na amostra inicial.

DI1 com rutênio (III) As curvas resultantes das três técnicas utilizadas para análise térmica do composto formado entre o ligante DI1 e o íon Ru^{3+} estão representadas na figura 3.35. As escalas das ordenadas foram ajustadas propositalmente para permitir a visualização das técnicas empregadas.

Figura 3.35: Curvas das três técnicas de análise térmica aplicadas simultaneamente ao composto formado entre o ligante DI1 e o íon rutênio (III).

De acordo com a figura 3.35, foram observados três processos ao longo da rampa de aquecimento:

- **De 23°C à 116°C:** processo endotérmico com diminuição de 6,4% da massa inicial correspondendo à eliminação de água de hidratação da amostra;
- **De 116°C à 268°C:** processo endotérmico com diminuição de 10,1% da massa inicial correspondendo à eliminação de água coordenada ao íon metálico;
- **De 268°C à 408°C:** Processo exotérmico correspondente à combustão da fração orgânica, consumindo cerca de 75,2% da massa da amostra e gerando um resíduo correspondente à 9,3% da massa inicial.

Adotando-se a relação estequiométrica proposta em métodos anteriores, a fórmula molecular do complexo formado entre o ligante DI1 e o íon rutênio (III) seria $[\text{Ru}_3(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4)_2]\text{Cl}_9$ e sua massa molar 1362 g.mol^{-1} . Nesta proposta, o teor de

rutênio seria de 22%. Admitindo-se que o material residual neste experimento corresponde à RuO_2 ou Ru_2O_3 com teor de rutênio de 76% e 81% respectivamente, o teor de rutênio na amostra não poderia passar de 7,5%. Descartando portanto a relação estequiométrica anteriormente proposta ou acusando a presença de quantidades consideráveis de impurezas.

Admitindo-se a relação estequiométrica de 1 íon metálico para 3 ligantes, pode-se propor a fórmula $[\text{Ru}(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ cuja massa molar seria de 1372 g.mol^{-1} . Desta forma, a porcentagem em massa do rutênio seria de 7,4%, muito próxima da obtida nas análises térmicas realizadas.

Espectroscopia vibracional

Todos os critérios descritos (subsubseção 2.9.4.2) foram observados em maior ou menor grau nos espectros obtidos, porém nota-se que as amostras ainda apresentavam uma grande quantidade de ligante livre como pode ser verificado pela presença da banda em 1570 cm^{-1} em todas as amostras de complexo, contudo verifica-se menor intensidade relativa para esta banda do que no espectro referente ao ligante livre (vide critério 1).

Também nota-se a baixa pureza das amostras através de algumas bandas características dos complexos (entre 1235 e 1250 cm^{-1}) muito pouco intensas.

Entretanto, o aparecimento sistemático de pequenas bandas como 1604 cm^{-1} (vide critério 1) e 1260 cm^{-1} (vide critério 3) previstas para compostos de coordenação envolvendo o anel piridínico comprovam a formação dos complexos.

Os espectros de absorção na região do infravermelho, utilizando reflectância total atenuada (ATR) como método de imobilização, bem como as respectivas atribuições das principais bandas estão expostos à seguir.

Figura 3.36: Espectro de absorção na região do infravermelho para a molécula DI1, utilizando ATR. Os números de onda em vermelho representam as bandas do núcleo benzênico, em azul do anel piridínico e em verde as evidências de coordenação. A região destacada entre as linhas verdes tracejadas correspondem ao critério 4.

Tabela 3.12: Atribuições das bandas observadas por espectroscopia vibracional utilizando ATR para o ligante DI1.

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})
Estiramento C—H	3040
de anéis heteroaromáticos	
Estiramento C=C ^{arom}	1503
Estiramento C—C ^{arom}	1587
	1395
Estiramento C=O	1724
Dobramento angular C—H	718
fora do plano do anel piridínico	
Dobramento angular C—H	803
fora do plano do anel piridínico	818
substituído na posição 4	613
Dobramento angular C—H	858
fora do plano do anel benzênico	680
	626
Dobramento angular C—H	1223
no plano do anel benzênico	1193
	1119
	1077

Figura 3.37: Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo de DI1 com ferro (III), utilizando ATR. Os números de onda em vermelho representam as bandas do núcleo benzênico, em azul do anel piridínico e em verde as evidências de coordenação. A região destacada entre as linhas verdes tracejadas correspondem ao critério 4.

Tabela 3.13: Atribuições das bandas observadas por espectroscopia vibracional utilizando ATR para o complexo de DII com ferro (III).

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})
Estiramento C—H de anéis heteroaromáticos	3038
Estiramento C=C ^{arom}	1505
Estiramento C—C ^{arom}	1587
	1396
Estiramento C=O	1728
Dobramento angular C—H fora do plano do anel piridínico	718
Dobramento angular C—H fora do plano do anel piridínico	804
substituído na posição 4	618
Dobramento angular C—H fora do plano do anel benzênico	858
	678
Dobramento angular C—H no plano do anel benzênico	1223
	1194
	1120
	1078

Tabela 3.14: Atribuições das bandas observadas por espectroscopia vibracional utilizando ATR para o complexo de DII com cobalto (II).

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})
Estiramento C—H de anéis heteroaromáticos	3038
Estiramento C=C ^{arom}	1503
Estiramento C—C ^{arom}	1587
	1395
Estiramento C=O	1724
Dobramento angular C—H fora do plano do anel piridínico	718
Dobramento angular C—H fora do plano do anel piridínico	804
substituído na posição 4	616
Dobramento angular C—H fora do plano do anel benzênico	858
	680
Dobramento angular C—H no plano do anel benzênico	1223
	1193
	1119
	1077

Figura 3.39: Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo de DI1 com rutênio (III), utilizando ATR. Os números de onda em vermelho representam as bandas do núcleo benzênico, em azul do anel piridínico e em verde as evidências de coordenação. A região destacada entre as linhas verdes tracejadas correspondem ao critério 4.

Tabela 3.15: Atribuições das bandas observadas por espectroscopia vibracional utilizando ATR para o complexo de DI1 com rutênio (III).

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})
Estiramento C—H	3038
de anéis heteroaromáticos	
Estiramento C=C ^{arom}	1505
Estiramento C—C ^{arom}	1587
	1398
Estiramento C=O	1725
Dobramento angular C—H	719
fora do plano do anel piridínico	
Dobramento angular C—H	804
fora do plano do anel piridínico	616
substituído na posição 4	
Dobramento angular C—H	858
fora do plano do anel benzênico	840
Dobramento angular C—H	1224
no plano do anel benzênico	1198
	1121
	1078
	1023

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Conclusões

No tocante às sínteses descritas, o composto NF1 foi inicialmente proposto devido à suas características estruturais peculiares como a ligação direta não condensada do anel piridínico na posição 4 da naftalimida, o que favoreceria, além de certa rigidez da estrutura, efeitos de conjugação dos elétrons π , diminuindo a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, favorecendo a emissão de fluorescência e possibilitando outros processos eletrônicos como uma possível condução de corrente elétrica numa futura rede de coordenação. Dificuldades encontradas na etapa de arilação já eram esperadas mas o ineditismo da estrutura e suas possíveis aplicações futuras como formadora de MOFs, associadas à referência bibliográfica indicando a possibilidade da realização desta etapa utilizando reagentes e condições relativamente acessíveis, nos levou a tentar sintetizar este composto, porém, após diversas tentativas, mesmo alterando as condições de síntese, bem como a rota utilizada para tal, infelizmente não obtivemos sucesso.

A naftalimida inédita NF2 foi sintetizada com sucesso utilizando o THF como solvente. Sua purificação através do sistema soxhlet foi satisfatória e considerada mais viável para purificação de quantidades maiores de produto quando comparada com a purificação em coluna.

O composto DI1, proposto como alternativa ao ligante NF1, também foi obtido com sucesso, como comprovado através da análise dos espectros de infravermelho discutidos durante a tentativa de caracterização dos compostos de coordenação. Vale ressaltar que, mesmo não se tratando de um composto inédito,

os métodos de purificação descritos na literatura foram reproduzidos sem sucesso. A presença de impurezas neste composto pode ter influenciado negativamente em uma série de resultados inconvenientes como a variação do valor de seu comprimento de onda característico (UV-visível) e determinação das relações estequiométricas dos respectivos compostos de coordenação.

O estudo fotoquímico de NF2, forneceu informações relevantes. Foram determinados os valores de absortividade molar e rendimento quântico. Também foi possível a determinação dos dois valores principais de pKa com boa aproximação às simulações computacionais. Os resultados obtidos neste estudo foram aproveitados para a confecção de um artigo a ser publicado.

Constatou-se a formação de compostos de coordenação entre a di-imida DI1 e os íons Fe^{3+} ; Co^{2+} e Ru^{3+} sob condições normais de síntese. A presença de impurezas impossibilitou a caracterização eficiente deste compostos.

Apesar das mesmas tentativas de coordenação realizadas para o ligante DI1 terem sido aplicadas à NF2, não se observou a formação de compostos de coordenação em condições normais de síntese para este ligante.

Perspectivas futuras

Os resultados obtidos até o momento são promissores. À seguir serão expostas algumas perspectivas visando a produção de artigos científicos para divulgar a viabilidade dos compostos DI1 e NF2 como ligantes e componentes de MOF.

A produção de compostos de coordenação (complexos e MOFs) contendo a NF2 como ligante orgânico gera expectativas de aplicações que vão além da geração de materiais porosos com as tradicionais aplicações de estocagem, peneiras moleculares ou catálise. Espera-se que, além de outras propriedades eletrônicas interessantes comumente geradas pela conjugação dos elétrons π , as propriedades fotofísicas deste ligante, associada à versatilidade dos composto de coordenação que podem surgir à partir da NF2, possam abrir um novo leque de aplicações. O ligante DI1 possui um sítio de coordenação muito semelhante à NF2, portanto a obtenção de compostos de coordenação com NF2 através de outras técnicas como síntese hidrotermal ou com auxílio de micro-ondas é bastante provável.

Pretende-se desenvolver uma técnica mais eficiente de purificação para DI1, possibilitando assim a caracterização mais eficiente dos respectivos compostos de coordenação obtidos.

Ambos os ligantes são bons candidatos à preparação de MOF, porém a síntese de MOF envolve diversas variáveis de condições sintéticas, gerando perspectivas para outro trabalho de pós-graduação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

- [1] LIU, X.-L. et al. Ratiometric two-photon fluorescent probes for mitochondrial hydrogen sulfide in living cells. *The Journal of organic chemistry*, ACS Publications, v. 79, n. 20, p. 9481–9489, 2014.
- [2] SO, P. T. et al. Two-photon excitation fluorescence microscopy. *Annual review of biomedical engineering*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 2, n. 1, p. 399–429, 2000.
- [3] BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (iupac recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.
- [4] BHOSALE, S. V.; JANI, C. H.; LANGFORD, S. J. Chemistry of naphthalene diimides. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 37, n. 2, p. 331–342, 2008.
- [5] TRIVEDI, D. R. et al. Crystal engineering approach to design colorimetric indicator array to discriminate positional isomers of aromatic organic molecules. *Chemistry–An Asian Journal*, Wiley Online Library, v. 4, n. 2, p. 254–261, 2009.
- [6] YOSHIHARA, T.; DRUZHININ, S. I.; ZACHARIASSE, K. A. Fast intramolecular charge transfer with a planar rigidized electron donor-acceptor molecule. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 126, n. 27, p. 8535–8539, 2004.
- [7] SAHA, S.; SAMANTA, A. Influence of the structure of the amino group and polarity of the medium on the photophysical behavior of 4-amino-1,

*De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

- 8-naphthalimide derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 106, n. 18, p. 4763–4771, 2002.
- [8] WASIELEWSKI, M. R. Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 92, n. 3, p. 435–461, 1992.
- [9] GUST, D.; MOORE, T. A.; MOORE, A. L. Molecular mimicry of photosynthetic energy and electron transfer. *Accounts of Chemical Research*, ACS Publications, v. 26, n. 4, p. 198–205, 1993.
- [10] LE, T. P.; ROGERS, J. E.; KELLY, L. A. Photoinduced electron transfer in covalently linked 1, 8-naphthalimide/viologen systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 104, n. 29, p. 6778–6785, 2000.
- [11] CHO, D. W. et al. Photoinduced electron transfer processes in 1, 8-naphthalimide-linker-phenothiazine dyads. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 23, p. 11062–11068, 2006.
- [12] DUKE, R. M. et al. Colorimetric and fluorescent anion sensors: an overview of recent developments in the use of 1, 8-naphthalimide-based chemosensors. *Chemical society reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 10, p. 3936–3953, 2010.
- [13] CAO, X. et al. Large red-shifted fluorescent emission via intermolecular π – π stacking in 4-ethynyl-1, 8-naphthalimide-based supramolecular assemblies. *Langmuir*, ACS Publications, v. 30, n. 39, p. 11753–11760, 2014.
- [14] SHI, J. et al. A colorimetric and fluorescent probe for thiols based on 1, 8-naphthalimide and its application for bioimaging. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 100, p. 255–260, 2014.
- [15] ZHANG, H. et al. A selective fluorescent probe for thiols based on α , β -unsaturated acyl sulfonamide. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 48, n. 86, p. 10672–10674, 2012.

- [16] BANERJEE, S. et al. Supramolecular approach to enantioselective dna recognition using enantiomerically resolved cationic 4-amino-1, 8-naphthalimide-based trogeri $\frac{1}{2}$ s bases. *The Journal of organic chemistry*, ACS Publications, v. 79, n. 19, p. 9272–9283, 2014.
- [17] SILVA, A. P. de; MOODY, T. S.; WRIGHT, G. D. Fluorescent pet (photoinduced electron transfer) sensors as potent analytical tools. *Analyst*, Royal Society of Chemistry, v. 134, n. 12, p. 2385–2393, 2009.
- [18] LIU, D.-Y. et al. 4-amino-1, 8-naphthalimide-based fluorescent sensor with high selectivity and sensitivity for zn ²⁺ imaging in living cells. *Inorganic Chemistry Communications*, Elsevier, v. 43, p. 173–178, 2014.
- [19] STANEVA, D. et al. Studying ph dependence of the photophysical properties of a blue emitting fluorescent pamam dendrimer and evaluation of its sensor potential. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 105, p. 114–120, 2014.
- [20] GEORGIEV, N. I. et al. A ph sensitive and selective ratiometric pamam wavelength-shifting bichromophoric system based on pet, fret and ict. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 102, p. 35–45, 2014.
- [21] TERECH, P.; WEISS, R. G. Low molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 97, n. 8, p. 3133–3160, 1997.
- [22] SHAKI, H. et al. Synthesis and photophysical properties of some novel fluorescent dyes based on naphthalimide derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Elsevier, v. 216, n. 1, p. 44–50, 2010.
- [23] BARROS, T. et al. Mechanism of 1, 4, 5, 8-naphthalene tetracarboxylic acid dianhydride hydrolysis and formation in aqueous solution. *Organic & biomolecular chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 1, p. 71–82, 2006.
- [24] CAO, H. et al. Matrix screening of substituted n-aryl-1, 8-naphthalimides reveals new dual fluorescent dyes and unusually bright pyridine derivatives. *The Journal of organic chemistry*, ACS Publications, v. 70, n. 13, p. 4929–4934, 2005.

- [25] MARCON, R. O.; BROCHSZTAIN, S. Characterization of self-assembled thin films of zirconium phosphonate/aromatic diimides. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 492, n. 1, p. 30–34, 2005.
- [26] HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *Journal of the American Chemical Society*, v. 111, n. 15, p. 5962–5964, 1989.
- [27] ROSI, N. L. et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 300, n. 5622, p. 1127–1129, 2003.
- [28] FÉREY, G. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 37, n. 1, p. 191–214, 2008.
- [29] WEISS, A. et al. Transition metal squarates i. chain structures $m(c_4o_4) \cdot 4h_2o$. *Zeitschrift für Naturforschung B*, v. 41, n. 1, p. 18–24, 1986.
- [30] TOMIC, E. Thermal stability of coordination polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 9, n. 11, p. 3745–3752, 1965.
- [31] KOKOT, E.; MARTIN, R. L. Magnetic properties of anhydrous copper(ii) nitrate. *Chem. Commun. (London)*, The Royal Society of Chemistry, p. 187a–187a, 1965.
- [32] BIONDI, C. et al. On the structure and water content of copper (ii) tricyanomethanide. *Chemical Communications (London)*, Royal Society of Chemistry, n. 10, p. 191–192, 1965.
- [33] LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 402, n. 6759, p. 276–279, 1999.
- [34] YOT, P. G. et al. Impact of the metal centre and functionalization on the mechanical behaviour of mil-53 metal-organic frameworks. *European Journal of Inorganic Chemistry*, Wiley Online Library, v. 2016, n. 27, p. 4424–4429, 2016.

- [35] MA, Y. et al. A review of zeolite-like porous materials. *Microporous and mesoporous materials*, Elsevier, v. 37, n. 1, p. 243–252, 2000.
- [36] SCHÜTH, F.; SING, K. S. W.; WEITKAMP, J. *Handbook of porous solids*. [S.l.]: Wiley-Vch, 2002.
- [37] BATTEN, S. R.; NEVILLE, S. M.; TURNER, D. R. *Coordination polymers: design, analysis and application*. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2009.
- [38] ROWSELL, J. L.; YAGHI, O. M. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, v. 73, n. 1, p. 3–14, 2004.
- [39] BATTEN, S. R. et al. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 9, p. 3001–3004, 2012.
- [40] DAMHUS, T.; HARTSHORN, R.; HUTTON, A. Nomenclature of inorganic chemistry: Iupac recommendations 2005. *CHEMISTRY International*, 2005.
- [41] IHDE, A. J. *The development of modern chemistry*. [S.l.]: Courier Corporation, 1970.
- [42] ÖHRSTRÖM, L. Coordination polymers and metal organic frameworks: Terminology and nomenclature guidelines. *Chemistry International*, v. 32, n. 1, 2010.
- [43] DAVIS, M. E.; MAXWELL, I. E. Solid catalysts and porous solids. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 1, n. 1, p. 55 – 56, 1996.
- [44] MIGUEL, M. de et al. Evidence of photoinduced charge separation in the metal–organic framework mil-125 (ti)-nh₂. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 13, n. 16, p. 3651–3654, 2012.
- [45] DHAKSHINAMOORTHY, A.; ASIRI, A. M.; GARCÍA, H. Metal–organic framework (mof) compounds: Photocatalysts for redox reactions and solar fuel production. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 55, n. 18, p. 5414–5445, 2016.

- [46] MEHTA, J. et al. Recent advances in enzyme immobilization techniques: Metal-organic frameworks as novel substrates. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 322, p. 30–40, 2016.
- [47] KRENO, L. E. et al. Metal–organic framework materials as chemical sensors. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 112, n. 2, p. 1105–1125, 2011.
- [48] MILLER, S. E. et al. Metal-organic frameworks as biosensors for luminescence-based detection and imaging. *Interface Focus*, Royal Society, v. 6, n. 4, p. 20160027, 2016.
- [49] RIETER, W. J.; TAYLOR, K. M.; LIN, W. Surface modification and functionalization of nanoscale metal-organic frameworks for controlled release and luminescence sensing. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 129, n. 32, p. 9852–9853, 2007.
- [50] AI, L. et al. Mil-53 (fe): A metal–organic framework with intrinsic peroxidase-like catalytic activity for colorimetric biosensing. *Chemistry–A European Journal*, Wiley Online Library, v. 19, n. 45, p. 15105–15108, 2013.
- [51] CUI, F.; DENG, Q.; SUN, L. Prussian blue modified metal-organic framework mil-101(fe) with intrinsic peroxidase-like catalytic activity as a colorimetric biosensing platform. *RSC Adv.*, v. 5, p. 98215–98221, 2015.
- [52] ZHU, Q. et al. A sensitive biosensor for dopamine determination based on the unique catalytic chemiluminescence of metal–organic framework hkust-1. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 210, p. 500–507, 2015.
- [53] LI, B. et al. Porous metal–organic frameworks with lewis basic nitrogen sites for high-capacity methane storage. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 8, p. 2504–2511, 2015.
- [54] ROWSELL, J. L.; YAGHI, O. M. Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 44, n. 30, p. 4670–4679, 2005.

- [55] DAS, M. C. et al. Interplay of metalloligand and organic ligand to tune micropores within isostructural mixed-metal organic frameworks (m' mofs) for their highly selective separation of chiral and achiral small molecules. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 134, n. 20, p. 8703–8710, 2012.
- [56] XIANG, S. et al. Microporous metal-organic framework with potential for carbon dioxide capture at ambient conditions. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 3, p. 954, 2012.
- [57] CUI, Y. et al. Metal-organic frameworks as platforms for functional materials. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 49, n. 3, p. 483–493, 2016.
- [58] BAUER, S.; BEIN, T.; STOCK, N. High-throughput investigation and characterization of cobalt carboxy phosphonates. *Inorganic chemistry*, ACS Publications, v. 44, n. 16, p. 5882–5889, 2005.
- [59] BIEMMI, E.; BEIN, T.; STOCK, N. Synthesis and characterization of a new metal organic framework structure with a 2d porous system: $(h_2 \text{ net } 2)_2 [zn_3(bdc)_4] \cdot 3def$. *Solid state sciences*, Elsevier, v. 8, n. 3, p. 363–370, 2006.
- [60] MOUCHAHAM, G. et al. Self-assembly of $zr(c_2o_4)_4$ -metallotectons and bisimidazolium cations: Influence of the dication on h-bonded framework dimensionality and material potential porosity. *Crystal Growth & Design*, ACS Publications, v. 11, n. 12, p. 5424–5433, 2011.
- [61] ZHANG, W.-H. et al. Interaction of 1, 3-adamantanedi-acetic acid (h_2ada) and ditopic pyridyl subunits with cobalt nitrate under hydrothermal conditions: ph influence, crystal structures, and their properties. *Crystal Growth & Design*, ACS Publications, v. 10, n. 1, p. 76–84, 2009.
- [62] GERARDIN, C. et al. In situ ph probing of hydrothermal solutions by nmr. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 11, n. 5, p. 1285–1292, 1999.
- [63] LIVAGE, C. et al. Hybrid open frameworks (mil-n). part 5 synthesis and crystal structure of mil-9: a new three-dimensional ferrimagnetic cobalt (ii) carboxylate

- with a two-dimensional array of edge-sharing co octahedra with 12-membered rings. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 12, p. 2743–2747, 1998.
- [64] LIVAGE, C.; EGGER, C.; FÉREY, G. Hybrid open networks (mil 16): Synthesis, crystal structure, and ferrimagnetism of $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$, a new layered cobalt (ii) carboxylate with 14-membered ring channels. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 11, n. 6, p. 1546–1550, 1999.
- [65] LIVAGE, C.; EGGER, C.; FÉREY, G. Hydrothermal versus nonhydrothermal synthesis for the preparation of organic-inorganic solids: The example of cobalt (ii) succinate. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 13, n. 2, p. 410–414, 2001.
- [66] FORSTER, P. M.; STOCK, N.; CHEETHAM, A. K. A high-throughput investigation of the role of pH, temperature, concentration, and time on the synthesis of hybrid inorganic-organic materials. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 44, n. 46, p. 7608–7611, 2005.
- [67] CHERIANÁKATHALIKKATTIL, A.; JUNEÁCHO, S. et al. A sustainable protocol for the facile synthesis of zinc-glutamate mof: an efficient catalyst for room temperature CO_2 fixation reactions under wet conditions. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 52, n. 2, p. 280–283, 2016.
- [68] JEREMIAS, F.; HENNINGER, S. K.; JANIÁK, C. Ambient pressure synthesis of mil-100 (fe) mof from homogeneous solution using a redox pathway. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 45, n. 20, p. 8637–8644, 2016.
- [69] FORSTER, P.; THOMAS, P.; CHEETHAM, A. Biphasic solvothermal synthesis: A new approach for hybrid inorganic-organic materials. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 14, n. 1, p. 17–20, 2002.
- [70] MUELLER, U. et al. Metal-organic frameworks-prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 7, p. 626–636, 2006.

- [71] TOMPSETT, G. A.; CONNER, W. C.; YNGVESSON, K. S. Microwave synthesis of nanoporous materials. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, 2006.
- [72] GUDEIKA, D. et al. New derivatives of triphenylamine and naphthalimide as ambipolar organic semiconductors: Experimental and theoretical approach. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 106, p. 58–70, 2014.
- [73] NIEMZ, A.; ROTELLO, V. M. From enzyme to molecular device. exploring the interdependence of redox and molecular recognition. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 32, n. 1, p. 44–52, 1999.
- [74] LU, W. et al. Amplified spontaneous emission from a new 4-triarylamine substituted 1, 8-naphthalimide semiconductor oligomer. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 409, n. 1, p. 105–109, 2005.
- [75] AHN, C.; CAMPBELL, R. F.; FELDMAN, K. S. Zinc acetate as a catalyst for di-and triimide formation from 1, 8-naphthalic anhydride and aromatic polyamines. *BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY*, Korean Chemical Society, v. 18, p. 441–441, 1997.
- [76] JOHN, H. et al. The uv-visible absorption and fluorescence of some substituted 1,8-naphthalimides and naphthalic anhydrides. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, Royal Society of Chemistry, n. 5, p. 837–842, 1990.
- [77] MARTÍNEZ-BARRASA, V. et al. Synthesis of biaryls via intermolecular radical addition of heteroaryl and aryl bromides onto arenes. *Organic letters*, ACS Publications, v. 2, n. 24, p. 3933–3935, 2000.
- [78] BERGMANN, E. D.; SZMUSZKOVICZ, J. A new synthesis of acenaphthene. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 75, n. 11, p. 2760–2761, 1953.
- [79] BOJINOV, V.; KONSTANTINOVA, T. Synthesis of polymerizable 1, 8-naphthalimide dyes containing hindered amine fragment. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 54, n. 3, p. 239–245, 2002.

- [80] BOJINOV, V.; GRABCHEV, I. Synthesis of new polymerizable 1, 8-naphthalimide dyes containing a 2-hydroxyphenylbenzotriazole fragment. *Dyes and pigments*, Elsevier, v. 59, n. 3, p. 277–283, 2003.
- [81] GAN, J. et al. Synthesis and luminescence properties of novel ferrocene–naphthalimides dyads. *Journal of organometallic chemistry*, Elsevier, v. 645, n. 1, p. 168–175, 2002.
- [82] HUANG, X. et al. Slipping synthesis of cucurbit [7] uril-based [2] rotaxane in organic environment. *Tetrahedron Letters*, Elsevier, v. 53, n. 47, p. 6414–6417, 2012.
- [83] JONES, L. A. et al. Acenaphthene i. the preparation of derivatives of 4, 5-diamino naphthalic anhydride. *Canadian Journal of Chemistry*, NRC Research Press, v. 48, n. 20, p. 3132–3135, 1970.
- [84] WAGNER, R. et al. Synthesis, spectroscopic, and analyte-responsive behavior of a polymerizable naphthalimide-based carboxylate probe and molecularly imprinted polymers prepared thereof. *The Journal of organic chemistry*, ACS Publications, v. 78, n. 4, p. 1377–1389, 2013.
- [85] OUCHI, A.; YABE, A. A remarkable wavelength dependence on the laser-induced two-photon c c bond formation. *Tetrahedron letters*, Elsevier, v. 33, n. 37, p. 5359–5362, 1992.
- [86] PANCHENKO, P. A. et al. Synthesis and spectral properties of 4-amino-and 4-acetylamino-n-arylnaphthalimides containing electron-donating groups in the n-aryl substituent. *Russian Chemical Bulletin*, Springer, v. 58, n. 6, p. 1233–1240, 2009.
- [87] RULE, H. G.; THOMPSON, S. B. 369. bromo-and nitro-derivatives of naphthalic acid. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, Royal Society of Chemistry, p. 1764–1767, 1937.
- [88] SHIRAKAWA, E. et al. tert-butoxide-mediated arylation of benzene with aryl halides in the presence of a catalytic 1, 10-phenanthroline derivative. *Journal of*

- the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 132, n. 44, p. 15537–15539, 2010.
- [89] GRABTCHEV, I. et al. Photochemistry of some 1, 8-naphthalic anhydride derivatives. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 35, n. 4, p. 361–366, 1997.
- [90] BRANA, M. et al. Synthesis and mode (s) of action of a new series of imide derivatives of 3-nitro-1, 8 naphthalic acid. *Cancer chemotherapy and pharmacology*, Springer, v. 4, n. 1, p. 61–66, 1980.
- [91] BAG, S. S. et al. Highly solvatochromic fluorescent naphthalimides: Design, synthesis, photophysical properties and fluorescence switch-on sensing of ct-dna. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, Elsevier, v. 23, n. 1, p. 96–101, 2013.
- [92] YANAGISAWA, S. et al. Potassium t-butoxide alone can promote the biaryl coupling of electron-deficient nitrogen heterocycles and haloarenes. *Organic letters*, ACS Publications, v. 10, n. 20, p. 4673–4676, 2008.
- [93] YUAN, D. et al. The synthesis and fluorescence of novel n-substituted-1, 8-naphthylimides. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, Wiley Online Library, v. 45, n. 2, p. 397–404, 2008.
- [94] ZHENGNENG, J. et al. Synthesis and fluorescence property of some novel 1, 8-naphthalimide derivatives containing a thiophene ring at the c-4 position. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 96, n. 1, p. 204–210, 2013.
- [95] ZHANG, L. et al. Highly selective off-on fluorescent probe for imaging thioredoxin reductase in living cells. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 136, n. 1, p. 226–233, 2013.
- [96] BOWMAN, W. R.; STOREY, J. M. Synthesis using aromatic homolytic substitution-recent advances. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 36, n. 11, p. 1803–1822, 2007.
- [97] CURRAN, D. P.; KELLER, A. I. Radical additions of aryl iodides to arenes are facilitated by oxidative rearomatization with dioxygen. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 128, n. 42, p. 13706–13707, 2006.

- [98] DEMETS, G. J.-F. et al. Solvent influence on the photophysical properties of 4-methoxy-n-methyl-1, 8-naphthalimide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 63, n. 1, p. 220–226, 2006.
- [99] CATALÁN, J. Toward a generalized treatment of the solvent effect based on four empirical scales: dipolarity (sdp, a new scale), polarizability (sp), acidity (sa), and basicity (sb) of the medium. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 113, n. 17, p. 5951–5960, 2009.
- [100] CATALÁN, J. et al. Progress towards a generalized solvent polarity scale: The solvatochromism of 2-(dimethylamino)-7-nitrofluorene and its homomorph 2-fluoro-7-nitrofluorene. *Liebigs Annalen*, Wiley Online Library, v. 1995, n. 2, p. 241–252, 1995.
- [101] CONSTANTINO, M. G. *Química orgânica: curso básico universitário*. [S.l.]: Livros Técnicos e Científicos, 2008.
- [102] WILLIAMS, A. T. R.; WINFIELD, S. A.; MILLER, J. N. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *Analyst*, Royal Society of Chemistry, v. 108, n. 1290, p. 1067–1071, 1983.
- [103] HILL, Z. D.; MACCARTHY, P. Novel approach to job's method: An undergraduate experiment. *J. Chem. Educ*, ACS Publications, v. 63, n. 2, p. 162, 1986.
- [104] GILL, N. et al. The infra-red spectra of pyridine complexes and pyridinium salts. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Elsevier, v. 18, p. 79–87, 1961.
- [105] BARROS, T. C. et al. Photophysical characterization of a 1, 4, 5, 8-naphthalenediimide derivative. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Elsevier, v. 111, n. 1, p. 97–104, 1997.
- [106] RODRIGUES, M. A. et al. Photophysical and photochemical properties of porphyrin and naphthalene diimide modified silica-gel particles. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 304, n. 1, p. 116–125, 2002.

- [107] MAGDE, D.; WONG, R.; SEYBOLD, P. G. Fluorescence quantum yields and their relation to lifetimes of rhodamine 6g and fluorescein in nine solvents: improved absolute standards for quantum yields. *Photochemistry and photobiology*, Wiley Online Library, v. 75, n. 4, p. 327–334, 2002.