

Rodrigo Boni Fazzi

Síntese e Caracterização Magnética de
Complexos Metálicos, com ênfase em
Espectroscopia Paramagnética Eletrônica

*Tese apresentada a Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em ciências
(Química)*

Orientadora: Prof^a. Dra. Ana Maria da Costa Ferreira

São Paulo
2019

Universidade de São Paulo
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Rodrigo Boni Fazzi

Síntese e Caracterização Magnética de
Complexos Metálicos, com ênfase em
Espectroscopia Paramagnética Eletrônica

Orientadora: Prof^a. Ana Maria da Costa Ferreira

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

04/11/2019

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 elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

F287s Fazzi, Rodrigo Boni
Síntese e Caracterização Magnética de Complexos Metálicos, com ênfase em Espectroscopia Paramagnética Eletrônica / Rodrigo Boni Fazzi. - São Paulo, 2019.
151 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Ferreira, Ana Maria da Costa

1. Magnetismo Molecular. 2. Espectroscopia EPR. 3. Complexos Metálicos. 4. Ligante Imínico. 5. Polímero de Coordenação . I. T. II. Ferreira, Ana Maria da Costa , orientador.

Dedicatória

À minha família e amigos,
em especial aos meus avós,
que me mostraram o apreço
pela vida e pela ciência.

Agradecimentos

Primeiramente aos meus pais pelo apoio e dedicação para com este cidadão, onde me ensinaram os princípios básicos de cidadania e vivência, além do significado da palavra amor.

Aos meus irmãos que sempre me apoiaram e me mostraram que a vida, independente do caminho traçado, das convicções e desejos, é sempre bela e cheia de alegrias e maravilhas.

Aos meus avós, que me mostraram o caminho da ciência e da história, coisas sem as quais não poderia ter tido êxito na minha caminhada como Químico.

Aos meu tios e tias, em especial a Tia Érica, por sempre estar presente nos momentos de alegrias e tristezas, além de sempre ter uma palavra amiga e conselhos para os mais diversos momentos.

Aos meus sobrinhos, filhos dos meus irmãos e a de coração, que dão cor ao mundo com seus sorrisos e brincadeiras mostrando como a vida é cíclica e divertida.

Aos meus amigos, que muitas vezes aguentaram uma pessoa ranzinza e desbocada, típico de um dom casmurro, como este ser que escreve. Sem eles o mundo deixaria de ter a leveza e a tranquilidade para se viver.

À minha orientadora Ana Maria da Costa Ferreira, que deu a oportunidade para um aluno desacreditado no curso e mostrou como a Química poderia ser atrativa e bela.

Aos meus colegas de laboratório, onde muitos se tornaram grandes amigos, que me proporcionaram grandes discussões científicas, além de muitas risadas e trabalhos.

Aos colaboradores que acreditaram e confiaram seus compostos e estudos a um simples doutorando para analisar e tratar dados.

Aos meus orientadores do meu estágio na The University of Manchester, que me proporcionaram uma experiência científica e de vida inimaginável para mim. Lugar onde pude conhecer e vivenciar uma nova cultura, outra forma de encarar a vida e de encarar a ciência.

À CNPq, a CAPES e a FAPESP por me darem a oportunidade de estudar numa das melhores universidades do país.

Por fim e não menos importante a Universidade de São Paulo por me proporcionar a oportunidade de estudar tanto na graduação, como na pós-graduação, me dando a base para seguir nesta carreira tão importante e relevante para a sociedade apesar de esta não dar o devido valor.

Resumo

Fazzi, R.B. - **Síntese e Caracterização Magnética de Complexos Metálicos, com ênfase em Espectroscopia Paramagnética Eletrônica**. 2019. 151 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Polímeros de coordenação têm despertado enorme interesse devido a sua importância em diversas áreas da Química: Catálise, Materiais, Sensores, Propriedades Magnéticas, Separação e Armazenamento de gases. Os objetivos principais deste trabalho foram obter compostos com potencial aplicação na área de Qbits ou de armazenadores de gases. Para tanto, 6 compostos de coordenação de diferentes metais (vanádio, manganês, cobalto, níquel, zinco e cobre) foram sintetizados com um ligante imínico, na forma de espécies mononucleares. Adicionalmente, 4 outras espécies poliméricas com cobre ou manganês foram obtidas, utilizando diferentes metodologias. Esses complexos foram caracterizados por várias técnicas (UV/Vis, IV, DRX, microscopia de varredura, análises termogravimétricas e medidas de área superficial). Particularmente, espectroscopia EPR e medidas de magnetização e susceptibilidade magnética foram utilizadas, possibilitando a determinação de suas estruturas. O ligante atuou como espécie tridentada na maioria dos complexos mononucleares, à exceção de zinco, onde atuou como bidentado. Nos complexos polinucleares o sítio imínico atuou como espécie bidentada e o carboxilato como monodentado, possibilitando a formação de uma estrutura tridimensional, com a utilização de ligantes secundários (linkers), pirazina ou 4,4'-bipiridina. A influência do linker foi verificada, mostrando a importância do tamanho de poro para obtenção de maior área superficial. Os resultados magnéticos indicaram o efeito da carga líquida do material para o aumento da susceptibilidade magnética e consequentemente da magnetização. Dentre os complexos mononucleares, o de cobre apresentou comportamento peculiar magnético, indicando mudanças estruturais a baixas temperaturas, levando a uma magnetização resiliente, sendo um composto promissor na área de Qbits.

Palavras-chaves: complexos metálicos; ligante imínico; polímeros de coordenação; espectroscopia EPR; magnetismo molecular.

Abstract

Fazzi, R.B. – **Synthesis and Magnetic Characterization of Metal Complexes, with emphasis in Electronic Paramagnetic Resonance Spectroscopy**. 2019. 151 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Coordination polymers have deserved extensive interest due to their importance in many areas of Chemistry: Catalysis, Materials, Sensors, Magnetic properties, Separation and Storage of gases. The main goals in this work were to obtain compounds potentially useful as Qbits or efficient gas storage materials. Therefore, 6 coordination compounds of different metal ions (vanadium, manganese, cobalt, nickel, zinc and copper) were synthesized with an imine ligand, as mononuclear species. Additionally, 4 other polymeric species with copper or manganese were isolated, using different methodologies. These complexes were characterized by varied techniques (UV/Vis, IR, DRX, scan electronic microscopy, thermogravimetric analyses and e surface area measurements). Particularly, EPR spectroscopy, and magnetization and magnetic susceptibility measurements were crucial for the determination of their structures. In most of the complexes, the ligand acts as tridentate, except for the zinc where the ligand acts as a bidentate species. In the polynuclear complexes, the imine binding site is bidentate, while the carboxylate is monodentate, leading to a tridimensional structure, by using secondary ligands (linkers), pyrazine or 4,4'-bipyridine. The influence of the linker was verified, indicating that the pore size is essential for higher surface area. Magnetic results pointed to an influence of the liquid charge in increasing the magnetic susceptibility and magnetization. Among the mononuclear complexes, the copper one showed a peculiar magnetic behavior, with a structural modification at low temperatures, being a promisor candidate to Qbits.

Keywords: metal complexes; imines; coordination polymers; EPR spectroscopy; molecular magnetism.

Sumário

1 Introdução

- 1.1 Magnetismo Molecular
- 1.2 Espectroscopia Paramagnética Eletrônica
- 1.3 Polímeros de coordenação
- 1.4 Metais e Ligantes imínicos

OBJETIVOS

2. Parte Experimental

Capítulo 3. Estudo espectroscópico e magnético de complexos mononucleares utilizando o ligante “hibim”

- 3.1 Sínteses dos complexos utilizando o ligante “hibim”
- 3.2 Caracterizações dos complexos mononucleares
 - 3.2.1 Complexo $\text{Na}[\text{VO}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (1)
 - 3.2.2 Complexo $[\text{Mn}(\text{hibim})_2]$ (2)
 - 3.2.3 Complexo $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl}$ (3)
 - 3.2.4 Complexo $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]\text{Cl}_2$ (4)
 - 3.2.5 Complexo $[\text{Zn}(\text{hibim})_2]\text{Cl}_2$ (5)
 - 3.2.6 Complexo $[\text{Cu}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (6)
- 3.3 Caracterização magnética dos materiais contendo o ligante “hibim”
 - 3.3.1 Composto $\text{Na}[\text{VO}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (1)
 - 3.3.2 Composto $[\text{Mn}(\text{hibim})_2]$ (2)
 - 3.3.3 Composto $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl}$ (3)
 - 3.3.4 Composto $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]\text{Cl}_2$ (4)
 - 3.3.5 Composto $[\text{Cu}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (6)

3.4 Conclusões

Capítulo 4. Propriedades magnéticas de estruturas metal-orgânicas polinucleares

- 4.1 Sínteses dos compostos polinucleares
 - 4.1.1 Sínteses do composto $[\text{Cu}(\text{hibim})(\text{pz})]$
 - 4.1.2 Síntese do composto $[\text{Cu}(\text{hibim})(4,4'\text{bipy})]$ (9)
 - 4.1.3 Síntese do composto $[\text{Mn}(\text{hibim})]$ (10)
- 4.2 Caracterização dos compostos polinucleares
 - 4.2.1 Caracterização do composto $[\text{Cu}(\text{hibim})(\text{pz})]$
 - 4.2.2 Caracterização do composto $[\text{Cu}(\text{hibim})(4,4'\text{bipy})]$ (9)
- 4.3 Conclusões

Capítulo 5. Estudos correlatos de caracterização de diferentes compostos através de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

- 5.1 EPR na caracterização de compostos de Níquel(II) com possíveis atividades biológicas
- 5.2. Aplicação da espectroscopia EPR na caracterização de compostos dinucleares de cobre(II) e zinco(II)
- 5.3. Aplicação da espectroscopia EPR na caracterização de compostos de cobre(II) com atividade antitumoral
- 5.4. Espectroscopia EPR aplicada à caracterização de compostos de vanádio(IV)
- 5.5. Espectroscopia EPR na caracterização de interações entre complexos de cobre(II) e melanina
- 5.6. Aplicação de espectroscopia EPR para caracterização de materiais contendo complexos metálicos inseridos ou suportados
- 5.7. Detecção e Identificação de um radical numa antocianina
- 5.8. Estudos realizados no National EPR Center and Service, e na School of Chemistry, da University of Manchester, em setembro 2018/ fevereiro 2019

Referências bibliográficas

- Anexo 1: Comparação dos dados de magnetismo para as amostras mononucleares contendo ligante “hibim”
- Anexo 2: Estruturas dos compostos apresentados nos capítulos 3 e 4.

Lista de Figuras

Figura 1: Perfil das curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para amostras que seguem a lei de Curie e Curie-Weiss e amostras diamagnéticas. (Figura extraída da referência 4).	20
Figura 2: Curva do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para as amostras diamagnéticas e exemplos de amostras que seguem a lei de Curie e Curie-Weiss (figura retirada da referência 4).	21
Figura 3: gráfico de magnetização em função do campo magnético para amostra contendo mais de uma estrutura cristalina ou centro paramagnético (retirado da referência 4).	22
Figura 4: Gráfico de magnetização em função do campo magnético para uma amostra com emparelhamento persistente de domínios magnéticos (imagem retirada da referência 4).	24
Figura 5: Diagrama de energia do efeito Zeeman para o elétron livre. A dupla seta indica a radiação de micro-ondas com energia suficiente para mudar o sentido do momento angular do elétron em uma frequência definida.	27
Figura 6: Diagrama de energia gerado pelo efeito Zeeman gerado em um elétron livre, quando há interação com um spin nuclear de valor $\frac{1}{2}$. O sinal inicial se divide em 2.	28
Figura 7: Estrutura do $[\text{Cu}_2(\text{Ac})_2]$ obtida através de raio-X de mono cristal para o acetato de cobre. Ela é um dímero como os pesquisadores propuseram por EPR.	30
Figura 8: Esquema de reação de condensação iminica para o ligante “hibim” em síntese em meio ácido.	39
Figura 9: Estruturas dos complexos metálicos utilizando o ligante “hibim”.	39
Figura 10: Estrutura do composto $\text{Na}[\text{VO}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (1).	40
Figura 11: Espectro de infravermelho para o complexo $\text{Na}[\text{VO}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (1) em: A) região de 4000 à 500cm^{-1} e B) região de “fingerprint”.	41
Figura 12: Espectro de transição eletrônica de UV/Vis para o composto $\text{Na}[\text{VO}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (1) em: A) transições de alta energia e b) banda d-d do composto.	42
Figura 13: Espectro de EPR para o composto $\text{Na}[\text{VO}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (1) em: A) Sólido a temperatura ambiente, B) Sólido a 77K, C) Dissolvido em DMSO à temperatura ambiente e D) Solução de DMSO a 77K.	43
Figura 14: Estrutura do composto $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2)$	44
Figura 15: Espectro de infravermelho para o complexo $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2)$ em: A) região de 4000 à 500cm^{-1} e B) região de “fingerprint”.	45
Figura 16: Espectro de transição eletrônica de UV/Vis para o composto $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2)$ em: A) transições de alta energia e b) banda d-d do composto.	45
Figura 17: Espectro de EPR para o composto $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2](2)$ em: A) Sólido a temperatura ambiente, B) Sólido 77K, C) Dissolvido em DMSO à temperatura ambiente e D) Solução de DMSO a 77K.	46
Figura 18: Estrutura do composto $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3).	47
Figura 19: Espectro de infravermelho para o complexo $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl}$ (3) em: A) região de 4000 à 500cm^{-1} e B) região de “fingerprint”.	48
Figura 20: Espectro de transição eletrônica de UV/Vis para o composto $[\text{Co}(\text{hibim})_2]^+$ (3) em: A) transições de alta energia e b) banda d-d do composto.	49

Figura 21: Espectro de EPR para o composto $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl}$ (3) em: A) Sólido a temperatura ambiente, B) Sólido a 77K, C) Dissolvido em DMSO à temperatura ambiente e D) Solução de DMSO a 77K.....	50
Figura 22: Estrutura do composto $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]$ (4).	51
Figura 23: Espectro de infravermelho para o complexo $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]$ (4) em: A) região de 4000 à 500 cm^{-1} e B) região de “fingerprint”.	51
Figura 24: Espectro eletrônico na região UV/Vis para o composto $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]^{2+}$ (4) em DMSO em baixa concentração, devido à pouca solubilidade do material.....	52
Figura 25: Espectro de EPR para o composto $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]$ (4) em: A) Sólido a temperatura ambiente, B) Sólido 77K, C) Dissolvido em DMSO, à temperatura ambiente e D) Solução de DMSO, a 77K.	53
Figura 26: Estrutura do composto $[\text{Zn}(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5).....	54
Figura 27: Espectro de infravermelho para o complexo $[\text{Zn}(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5) em: A) região de 4000 à 500 cm^{-1} e B) região de “fingerprint”.	54
Figura 28: Espectro eletrônico no UV/Vis para o composto $[\text{Zn}(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5) em DMSO. O sinal é extremamente fraco, quase no limite de detecção inferior do equipamento, devido a baixa solubilidade do material.....	55
Figura 29: Estrutura do composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6).....	56
Figura 30: Espectro de infravermelho para o complexo $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6) em: A) região de 4000 à 500 cm^{-1} e B) região de “fingerprint”.	56
Figura 31: Espectro de transição eletrônica de UV/Vis para o composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6), solubilizado em água.....	57
Figura 32: Espectro de EPR para o composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6) em: A) Sólido a temperatura ambiente, B) Sólido a 77K, C) Dissolvido em DMSO à temperatura ambiente e D) Solução de DMSO a 77K.	58
Figura 33: Dados de susceptibilidade magnética do composto $\text{Na}[\text{VO}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (1) (A) e da susceptibilidade multiplicada pela temperatura (B) versus temperatura sem correção diamagnética. Ambos os gráficos foram obtidos com um campo aplicado de 100Oe.....	59
Figura 34: Gráfico de χ^{-1} versus temperatura para o composto $\text{Na}[\text{VO}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (1), a reta indica a faixa de temperatura onde a amostra segue a lei de Curie-Weiss.	60
Figura 35: Magnetização em função do campo para o composto $\text{Na}[\text{VO}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (1).	60
Figura 36: Dados de Susceptibilidade magnética para a amostra $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) (A) e susceptibilidade magnética multiplicada pela temperatura (B), frente a temperatura em K, com a amostra sob influência de um campo de 100Oe em preto e 1000Oe em azul.....	61
Figura 37: A) Gráfico de χ^{-1} versus temperatura para o composto $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) e B) zoom na região que segue o comportamento de Curie –Weiss.....	62
Figura 38: Magnetização frente ao campo magnético para a amostra $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)	62
Figura 39: Dados de Susceptibilidade magnética para a amostra $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl}$ (3) (A) e susceptibilidade magnética multiplicada pela temperatura (B), frente a temperatura em K, com a amostra sob influência de um campo de 100Oe.	63
Figura 40: Gráfico de χ^{-1} versus temperatura para o composto $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl}$ (3).....	64
Figura 41: Magnetização em função do campo magnético para o composto $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl}$ (3).....	64
Figura 42: Dados de Susceptibilidade magnética para a amostra $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]$ (4) (A) e susceptibilidade magnética multiplicada pela temperatura (B), frente a temperatura em K, com a amostra sob influência de um campo de 100Oe.....	65
Figura 43: Gráfico de χ^{-1} versus temperatura para o composto $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]$ (4).....	66
Figura 44: Magnetização em função do campo magnético para o composto $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]$ (4).	66

Figura 45: A) Comparação da magnetização versus temperatura em um campo fixo em 100 Oe entre os equipamentos SQUID e o VSM (Vibrating-sample magnetometer), para o composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6) e B) derivada da susceptibilidade magnética versus temperatura para diferentes valores de campo.	67
Figura 46: gráfico de susceptibilidade magnética temperatura frente a temperatura, da amostra $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6) realizado com um campo fixo em 100 Oe.	68
Figura 47: Gráfico de χ^{-1} versus temperatura para o composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6).	68
Figura 48: Magnetização em função do campo, em tesla, para a amostra $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6) em A) até 8T e B) até 1T (10^4 Oe).	69
Figura 49: Gráfico magnetização em função do campo em Oe para o composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6), mostrando uma histerese em 2,1K.	70
Figura 50: A) comparação entre os equipamentos VSM e SQUID a 2,1K para o composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6) e B) medidas de calor específico em função da temperatura para o composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6) em 100 e 500Oe.	71
Figura 51. Perfis de isotermas características de materiais sólidos, divididas em seis tipos.	74
Figura 52: Estrutura proposta para o composto $[\text{Cu}(\text{hibim})(\text{pz})]$ com seus prolongamentos no decorrer do eixo x e z.	80
Figura 53: Difratoograma do composto $[\text{Cu}(\text{hibim})(\text{pz})]$ sintetizado via método do refluxo. As distâncias interplanares foram calculadas através da equação de Bragg.	80
Figura 54: Imagem de MEV para o composto $[\text{Cu}(\text{hibim})(\text{pz})]$ (7) sintetizado via método de refluxo. A) imagem d estrutura lamelar com aproximação de 5000 X; B) Zoom em uma partícula vista pelo lado, mostrando as zonas interlamelares; C) Vista superficial de uma estrutura, mostrando que as lamelas estão com diferença de fase e D) Vista superficial com uma fonte de radiação maior, indicando que a largura da lamela é fina o suficiente para podermos ver as lamelas mais inferiores.	81
Figura 55: Gráfico de TGA/DSC-MS para o composto $[\text{Cu}(\text{hibim})(\text{pz})]$ (7) sintetizado pelo método de refluxo. A) TGA/DTG do composto mostrando uma temperatura de decomposição da amostra de cerca de 300°C; B) TGA/DSC indicando que a perda de massa é exotérmica, ou seja, é referente a um processo de decomposição térmica do material e C) padrão de perda de massa na queda principal, onde pode-se observar a fragmentação de água, gás carbônico, NO_2 , Cl e um fragmento de 80 unidades de massa, que se refere à pirazina.	83
Figura 56: Análise de área superficial para o composto $[\text{Cu}(\text{hibim})(\text{pz})]$ (7) utilizando gás nitrogênio. A) isoterma de adsorção e dessorção do composto indicando uma isoterma do tipo IV, e B) tamanho de diâmetro de poro da amostra, indicando uma heterogeneidade no volume dos poros.	84
Figura 57: Espectro de EPR do composto polimérico $[\text{Cu}(\text{hibim})(\text{pz})]$ (7) sintetizado pelo método de refluxo, A) No estado sólido, a 298K e B) No estado sólido, a 77K.	84
Figura 58: Gráfico de TGA/DSC-MS para o composto $[\text{Cu}(\text{hibim})(\text{pz})]$ (8) sintetizado no reator solvotermal. A) TGA/DTG do composto mostrando uma temperatura de decomposição da amostra de cerca de 300°C; B) TGA/DSC indicando que a perda de massa é exotérmica, ou seja, é referente a um processo de decomposição térmica do material e C) padrão de perda de massa na queda principal, onde pode-se observar a fragmentação de água, gás carbônico, Cl e um fragmento de 80 unidades de massa (m/z), que se refere à pirazina.	86
Figura 59: Difratoograma de Raios-X de pó para o composto A) $[\text{Cu}(\text{hibim})(\text{pz})]$ (8) sintetizado via reator solvotermal e B) comparação entre os difratogramas das amostras sintetizadas via refluxo (preto) e solvotermal (azul).	87

Figura 60: Dados de BET para o composto [Cu(hibim)(pz)] (8) sintetizado por via solvotermal: A) isoterma de adsorção e dessorção e B) distribuição de diâmetro de poro.	88
Figura 61: Espectro de EPR do composto polimérico [Cu(hibim)(pz)] (8) sintetizado pelo método solvotermal: A) No estado sólido, a 298K e B) No estado sólido, a 77K.	89
Figura 62: Estrutura do composto polimérico [Cu(hibim)(4,4'-bipy)] (9) sintetizado via método de refluxo.	90
Figura 63: Difratoograma do composto [Cu(hibim)(4,4'-bipy)] (9) sintetizado via método do refluxo. As distâncias interplanares foram calculadas através da equação de Bragg.	91
Figura 64: Imagens de MEV para o composto [Cu(hibim)(4,4'-bipy)] (9); A) imagem obtida com aproximação de 27.000X e escala de 1 µm, mostrando estruturas discoides com comprimento aproximado de 600nm e mostrando um material aglomerado e B) imagem aproximada 100.000X com escala de 100nm.	91
Figura 65: Gráfico de TGA/DSC-MS para o composto [Cu(hibim)(4,4'-bipy)] (9) sintetizado pelo método de refluxo. A) TGA/DTG do composto mostrando uma temperatura de decomposição da amostra de cerca de 300 °C; B) TGA/DSC indicando que a perda de massa é exotérmica, ou seja, é referente a um processo de decomposição térmica do material e C) padrão de perda de massa na queda principal, onde pode-se observar a fragmentação de água, gás carbônico e NO ₂	92
Figura 66: Dados de BET para o composto [Cu(hibim)(4,4'-bipy)] (9) sintetizado por refluxo: A) isoterma de adsorção e dessorção e B) distribuição de diâmetro de poro.	93
Figura 67: Espectro de EPR do composto polimérico [Cu(hibim)(4,4'-bipy)] (9) sintetizado pelo método solvotermal em pó: A) No estado sólido à 298K e B) No estado sólido 77K.	94
Figura 68: Estrutura do composto polimérico [Mn(hibim)](10) sintetizado via método de refluxo.	95
Figura 69: Difratoograma do composto [Mn(hibim)] (10) sintetizado via método do refluxo. As distâncias interplanares foram calculadas através da equação de Bragg.	96
Figura 70: Imagem de MEV para o composto [Mn(hibim)] (10) sintetizado via método de refluxo. A) imagem d estrutura lamelar com aproximação de 250X mostrando uma morfologia de bastão hexagonal, formando estruturas aglomeradas do tipo flor; B) Zoom em um aglomerado com zoom de 500X; C) Vista da superfície de uma estrutura aproximada 5000X, mostrando que os bastões hexagonais apresentam ranhuras em sua superfície e D) Vista de um bastão isolado, mostrando que há composto que não aglomerou, preservando o monocristal da amostra e mostrando de forma mais nítida a estrutura hexagonal.	96
Figura 71: Gráfico de TGA/DSC-MS para o composto [Mn(hibim)] (10) sintetizado pelo método de refluxo. A) TGA/DTG do composto mostrando uma temperatura de decomposição da amostra de cerca de 300 °C; B) TGA/DSC indicando que a perda de massa é exotérmica, ou seja, é referente a um processo de decomposição térmica do material e C) padrão de perda de massa na queda principal, onde se pode observar a fragmentação de água, gás carbônico e NO ₂	98
Figura 72: Dados de BET para o composto [Mn(hibim)] (10) sintetizado por refluxo: A) isoterma de adsorção e dessorção e B) distribuição de diâmetro de poro.	99
Figura 73: Espectro de EPR do composto polimérico [Mn(hibim)](10) sintetizado por refluxo, em pó: A) No estado sólido à 298K e B) No estado sólido 77K.	100
Figura 74: Estruturas dos complexos: [Ni(bta)(fen)]NO ₃ (1); [Ni(btaCl)(fen)]NO ₃ (2), [Ni(btf)(fen)]NO ₃ (3), [Ni(btch)(dmtb)(NO ₃) ₂] (4) e [Ni(btch) ₂ (NO ₃) ₂]• 3H ₂ O (5).	103
Figura 75: Espectros de EPR para o composto [Ni(bta)(fen)]NO ₃ (1) em: A) sólido e em solução de DMSO, a 298K; B) sólido e em solução de DMSO, a 77K.	105

Figura 76: Espectros de EPR para o composto $[\text{Ni}(\text{btaCl})(\text{fen})]\text{NO}_3$ (2) em: A) sólido e em solução de DMSO, a 298K; B) sólido e em solução de DMSO, a 77K.	106
Figura 77: Espectros de EPR para o composto $[\text{Ni}(\text{btf})(\text{fen})]\text{NO}_3$ (3) em: em: A) sólido e em solução de DMSO, a 298K; B) sólido e solução de DMSO, a 77K.	106
Figura 78: Espectros de EPR para os compostos: A) $[\text{Ni}(\text{btch})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5) sólido e solução de DMSO, a 298K; B) $[\text{Ni}(\text{btch})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5) sólido e solução de DMSO, a 77K; C) $[\text{Ni}(\text{btch})(\text{dmtb})(\text{NO}_3)_2]$ (4) sólido e solução de DMSO, a 298K e D) $[\text{Ni}(\text{btch})(\text{dmtb})(\text{NO}_3)_2]$ (4) sólido e solução de DMSO, a 77K.	107
Figura 79: Estruturas propostas para os compostos $[\text{Cu}_2(\text{saldman})]$ (6), $[\text{CuZn}(\text{saldman})]$ (7) e $[\text{Zn}_2(\text{saldman})]$	109
Figura 80: Espectros de EPR para o composto $[\text{Cu}_2(\text{saldman})]$ (6) em: A) estado sólido a 298K (preto) e 77K (azul) e B) em solução de metanol a 298K (preto) e 77K (azul).	110
Figura 81: Espectro de EPR para o complexo $[\text{CuZn}(\text{saldman})]$ (7) em: A) estado sólido a 298K (preto) e 77K (azul) e B) em solução de metanol a 298K (preto) e 77K (azul).	111
Figura 82: Estruturas dos compostos $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{L}_2)(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (8) e $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{L}_2)(\text{ClO}_4)]$ (9).....	112
Figura 83: Espectros de EPR para o composto $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{L}_2)(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (8) (preto) e simulação (vermelho) em: A) sólido RT; B) sólido 77K; C) solução de DMSO RT e D) solução de DMSO 77K.....	114
Figura 84: Espectros de EPR para o composto $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{L}_2)(\text{ClO}_4)]$ (9) (preto) e simulação (vermelho) em: A) sólido RT; B) sólido, a 77K; C) solução de DMSO RT e D) solução de DMSO, a 77K.....	115
Figura 85: Estrutura proposta para o composto $[\text{VO}(\text{isapn})]\text{SO}_4$ (10).....	117
Figura 86: Espectro de EPR para o complexo $[\text{VO}(\text{isapn})]\text{SO}_4$ (14) (preto) e simulação (vermelho) em: A) sólido a 298K; B) sólido a 77K; C) solução em DMSO a 298K e D) solução em DMSO a 77K.	118
Figura 87: Estrutura dos complexos $[\text{Cu}(\text{apyhist})(\text{H}_2\text{O})]$ (11) e $[\text{Cu}_2(\text{apyhist})_2(\text{dpam})]$ (12).	121
Figura 88: Espectros de EPR para a titulação de complexos com melanina, em tampão PBS para: a) complexo mononuclear $[\text{Cu}(\text{apyhist})(\text{H}_2\text{O})]$ (11) 2,0 mM; b) complexo dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{apyhist})_2(\text{dpam})]$ (12) 0,90 mM e c) $[\text{Cu}(\text{aqua})]$ 2,0 mM.....	122
Figura 89: Processo de síntese da matriz MCM-41 e MCM-41-atzac e os possíveis sítios de coordenação do complexo com complexo $[\text{Cu}(\text{isapn})]$ para formar o composto MCM- $[\text{Cu}(\text{isapn})]$ (10) (círculo azul) e MCM-atzac- $[\text{Cu}(\text{isapn})]$ (11) (círculo rosa)(imagem retirada da referência 17).....	125
Figura 90: Espectros de EPR para as amostras: A) complexo $[\text{Cu}(\text{isapn})]$ (10) (preto) e $[\text{Cu}(\text{aqua})]$ (azul) na matriz MCM-40 à 77K e B) complexo $[\text{Cu}(\text{isapn})]$ (11) (preto) e $[\text{Cu}(\text{aqua})]$ (azul) na matriz MCM-40 funcionalizado com grupamento atzac à 77K.	126
Figura 91: Estrutura da matriz Poss, funcionalizada com: A) 3-amino- 1,2,4-triazol-5- ácido carboxílico(Poss-atzac)(12) e B) 3-amino- 1,2,4-triazol-5- tiol (Poss-att)(13).	128
Figura 92: Possíveis sítios de coordenação do complexo $[\text{Cu}(\text{isapn})]$ nas matrizes Poss-atzac (12) e Poss-att (13).	129
Figura 93: Espectro de EPR pulsado em 2d (HYSCORE) para os compostos: A) $[\text{Cu}(\text{isapn})]$ a 5K em solução de DMSO com sua simulação em rosa; B) complexo $[\text{Cu}(\text{isapn})]$ inserido na matriz Poss-atzac (12), à 5K no estado sólido com sua simulação em rosa e C) complexo $[\text{Cu}(\text{isapn})]$ inserido na matriz Poss-att (13), à 5K no estado sólido com sua simulação em rosa.	130
Figura 94: Estruturas propostas: A) Poss-atzac $[\text{Cu}(\text{isapn})]$ (12) e B) Poss-att $[\text{Cu}(\text{isapn})]$ (13), com os pontos de coordenação detectados através de espectroscopia EPR pulsado utilizando a técnica de HYSCORE).	133
Figura 95: Estrutura da betalaina (oxibeet) (13) indicando a localização do radical no nitrogênio superior e os átomos de H responsáveis pela estrutura hiperfina (Fig. 97 C).	134

Figura 96: Espectros de EPR obtidos em solução RT, utilizando “flatcell” para a amostra de (oxibeet) (13) em A) ausência de O ₂ em um tempo igual a 0; B) amostra logo após ser borbulhada com O ₂ sendo o novo t=0; C) amostra após 40 min da exposição de O ₂ (preto) com sua simulação (vermelho) e D) amostra após 130 min de exposta ao O ₂ , indicando uma degradação da molécula com o elétron mais localizado no átomo de N.	135
Figura 97: Espectros de EPR para o composto A) MFM-300(V ^{III}) (14) e B) MFM-300(V ^{IV}) (15), após ativação e pré-adição de gás iodo.	138
Figura 98: Espectros de EPR para o composto A) MFM-300(V ^{III}) (14) e B) MFM-300(V ^{IV}) (15), no decorrer de 3 ciclos de adsorção e dessorção.	138
Figura 99: Capacidade adsorptiva de gás iodo dos compostos A) MFM-300(V ^{III}) (14) e B) MFM-300(V ^{IV}) (15) durante 3 ciclos de adsorção e dessorção.	141

Lista de Tabelas

Tabela 1: Dados de EPR para o composto de [Ni(bta)(fen)]NO₃ (1)	104
Tabela 2: Dados de susceptibilidade magnética realizados em balança de Gouy para os compostos de níquel(II)	107
Tabela 3: Parâmetros de EPR obtidos para os complexos [Cu ₂ (saldman)](6) e [CuZn(saldman)](7), no estado sólido a 77 K e a 298K.	110
Tabela 4: Parâmetros de EPR obtidos para os complexos [Cu ₂ (saldman)](6) e [CuZn(saldman)](7), em solução de metanol a 77 K e 298K.....	110
Tabela 5: Parâmetros de EPR para os compostos [Cu(bpy)(L2)(ClO ₄)(H ₂ O)] (8) e [Cu(dmp)(L2)(ClO ₄)] (9).....	115
Tabela 6: Parâmetros de EPR para as espécies [Cu(apyhist)H ₂ O] ²⁺ (11) , [Cu ₂ (apyhist) ₂ dpam] ⁴⁺ (12) e [Cu(H ₂ O) ₄] ²⁺ livre e em presença de melanina.....	123
Tabela 7: Parametros de EPR para o complexo [Cu(isapn)] livre, fixado nas matrizes MCM-41 (10) e MCM-atzac (11) e das matrizes coordenadas com sal de cloreto de cobre.	127
Tabela 8: Parâmetros de EPR para a espécie MFM-300(V ^{III}) (14) nos três ciclos de adsorção de iodo.	140
Tabela 9: Parâmetros de EPR para a espécie MFM-300(V ^{IV}) (15) nos três ciclos de adsorção de iodo.	140

Abreviações

BET - método para medida de área superficial, de Brunauer, Emmett e Teller

DMPO - 5,5-Dimethyl-1-pyrroline *N*-oxide

DMSO - Dimetil Sulfóxido

DPP - 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo

DSC -Diferential Scanning Calorimetry

EPR - Eletronic Paramagnetic Ressonance

FTI - Fourier Transform InfraRed

Hibim - Ácido (E)-4-(((1H-imidazol-2-il)metileno)amino)-3-hidroxibenzóico

HYSCORE - Hyperfine Sub-level Correlation

ICP-OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

IV - Infravermelho

LMTC/MLTC - Ligand-Metal transfer charge / Metal-ligand transfer charge

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MOF - Metal-Organic Framework

MS - Mass Spectrometry

PDRX - Powder X-Ray Difraction

Pz - pirazina

Qbits - Qubits

SOC - Spin-Orbit coupling

SOD - Superóxido Dismutase

SQUID - Magnetometer from Quantum Design

TCC - Teoria do Campo Cristalino

TEMPO - 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil

TGA - Thermogravimetric Analisys

VSM - Vibrating-Sample Magnetometer

ZFS - Zero Field Splitting

4,4'-bipy- 4,4'-bipiridina

1 Introdução

1.1 Magnetismo Molecular

Magnetismo é a área do conhecimento que estuda as interações magnéticas, geradas pelo fluxo de carga. Ele pode ser gerado de forma macroscópica (interações entre magnetitas, bobinas e solenoides) ou de forma microscópica (migração de elétrons através de orbitais moleculares)^{1,2}

Nos tempos modernos com o advento da mecânica quântica, descobrimento do elétron e de mentes brilhantes o magnetismo pode ser transportado para a escala supramolecular, já que a matéria é composta por cargas elétricas negativas contendo momento angular. Utilizando o mesmo princípio para descrever o funcionamento de bobinas, se pensarmos na escala microscópica o elétron apresenta momento angular intrínseco, denominado S pela mecânica quântica além de um momento de órbita, gerado pela translação da carga sobre o núcleo do átomo denominado de L . Conseqüentemente todo átomo deve gerar algum comportamento magnético³, que pode ser distribuído em cinco grandes grupos denominados diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo.

Denomina-se **diamagnetismo** o fenômeno que ocorre quando há uma anulação total do campo magnético gerado a nível atômico. Para isso acontecer há a necessidade de haver dois elétrons em cada orbital preenchido. De acordo com a regra de exclusão de Pauli, dentro de um mesmo orbital não pode haver dois elétrons com o mesmo momento angular, ou seja, para que o orbital seja totalmente preenchido há a necessidade de que os dois elétrons apresentem momentos angulares de spin S contrários. Como as partículas têm a mesma massa a velocidade angular deverá ser a mesma (rotacionando na mesma órbita do mesmo átomo) e, conseqüentemente, o momento magnético gerado por ambas as partículas deverá se

anular. Quando temos uma análise de uma amostra contendo um material diamagnético nenhuma molécula apresentará um vetor magnético não nulo, ou seja, a amostra apresentará interação repulsiva com um campo magnético externo, levando a uma susceptibilidade magnética negativa e independente da temperatura.

O **paramagnetismo** é o fenômeno que ocorre quando a amostra apresenta um pequeno momento magnético resultante positivo, que pode ser gerado através do fluxo de elétrons em uma amostra metálica (nuvem eletrônica), denominado de paramagnetismo de Pauli, entre a interação do estado fundamental e excitado de orbitais moleculares em amostras isolantes, conhecidos como paramagnetismo de Van Vleck ou através do momento magnético gerado pelo movimento angular nuclear, eletrônico ou até pelo momento de orbital. Nos dois primeiros casos o paramagnetismo é independente da temperatura já no terceiro há uma forte dependência da temperatura, pois esta interfere significativamente na velocidade de rotação e translação do elétron.

O fenômeno do paramagnetismo dependente da temperatura foi descoberto por Pierre Curie, que descreveu o fenômeno através da equação (1), que posteriormente foi denominada a lei de Curie:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (1)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética por grama, C é a constante de Curie e T é a temperatura em K.

Posteriormente foi descoberto que a lei de Curie era um caso particular, levando Pierre Weiss a desenvolver a equação genérica do paramagnetismo (2):

$$\chi_m = \frac{C}{(T-\theta)} \quad (2)$$

Sendo assim, se fizermos um gráfico de susceptibilidade magnética em função da temperatura espera-se um perfil como indicado na Fig. 1.

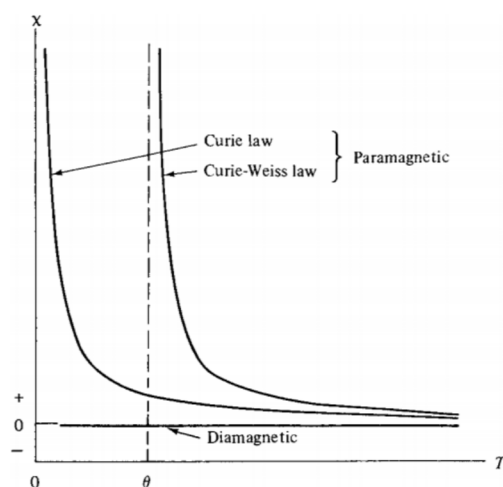


Figura 1: Perfil das curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para amostras que seguem a lei de Curie e Curie-Weiss e amostras diamagnéticas. (Figura extraída da referência 4).

Weiss associou o resultado a um comportamento ferromagnético quando o desvio da lei de Curie era gerado por um valor positivo de θ e a um comportamento antiferromagnético quando a amostra sofre um desvio negativo de θ .

Utilizando os conceitos de mecânica quântica para descrever o comportamento ferro e o antiferromagnético, sabemos que o momento magnético atômico é gerado pela interação do componente S, que reflete o momento angular do elétron (spin) e o componente L que representa o momento de orbital em que o elétron se encontra. O momento magnético resultante é, então, determinado pela equação (3).

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (3)$$

Caso queiramos analisar uma ou mais moléculas, em vez de um átomo podemos extrapolar a equação 3, como a somatória de cada vetor magnético (equação 4).

$$\vec{J} = (\vec{L}_1 + \vec{S}_1) + (\vec{L}_2 + \vec{S}_2) + (\vec{L}_n + \vec{S}_n) \quad (4)$$

Como se trata de uma soma vetorial o valor máximo obtido dessa equação é dado quando todos os elétrons se encontram na mesma direção e sentido. Esse comportamento é denominado **ferromagnetismo**. O valor mínimo obtido é quando a somatória dos vetores tende a se anular de forma total, denominado antiferromagnetismo.

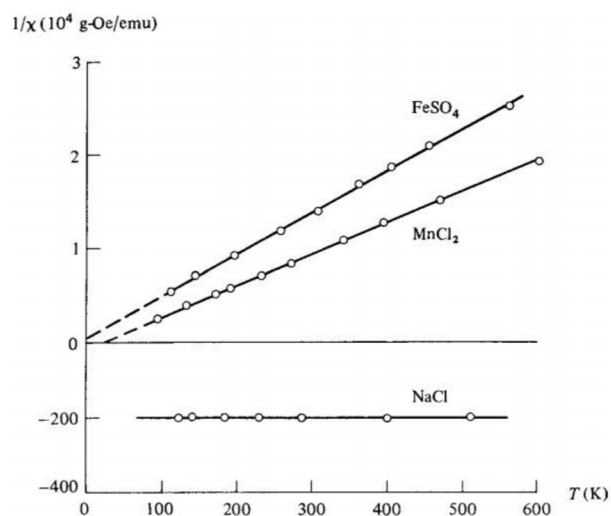


Figura 2: Curva do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para as amostras diamagnéticas e exemplos de amostras que seguem a lei de Curie e Curie-Weiss (figura retirada da referência 4).

De acordo com a teoria de Curie-Weiss se trabalharmos com o inverso da susceptibilidade o gráfico tende a se linearizar, quando isso ocorre o gráfico pode apresentar três tipos de comportamento. Cruzar os eixos no zero, que representaria uma curva do tipo Curie ou cruzar o eixo X com valores positivos ou negativos. Caso a reta cruze em valores positivos é um indício que a correção de Weiss é positiva, levando a um comportamento ferromagnético. Se cruzar em valores negativos significa que a amostra tem um comportamento antiferromagnético.

As amostras diamagnéticas, nesse tipo de gráfico apresentariam valores negativos onde o valor de intersecção do gráfico com o eixo das coordenadas dá o valor de μ_{ef} para a amostra.

Até agora foram tratados casos onde a estrutura cristalina e composições químicas dos materiais eram homogêneas, porém muitas vezes isso não ocorre na realidade.

Dentro de uma estrutura com composição química homogênea podemos observar mistura de fases cristalinas onde a orientação dos componentes se encontra de formas diferentes, denominados domínios magnéticos. Dependendo da interação entre os componentes cristalinos podemos observar um fenômeno denominado **ferrimagnetismo**, que é uma situação particular do ferromagnetismo onde a amostra, a partir da temperatura T_c , os domínios magnéticos não se emparelham de forma homogênea (totalmente anti- ou ferromagnética), devido a características específicas da matriz, com isso uma parte dos elétrons interagirão de forma ferromagnética, porém outra parte de forma antiferromagnética. Com isso a resultante do momento magnético terá um valor positivo, porém inferior ao esperado pelo desemparelhamento total dos elétrons.⁴

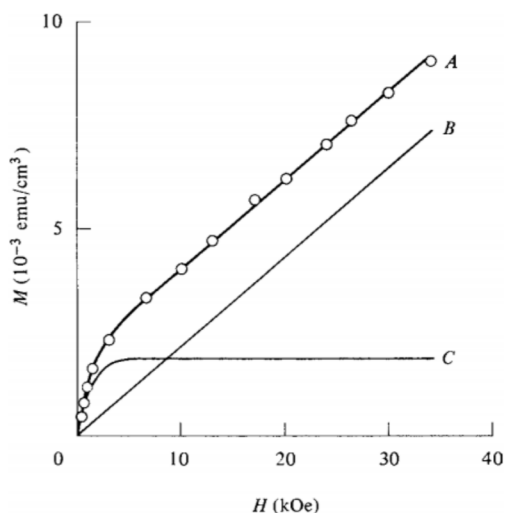


Figura 3: gráfico de magnetização em função do campo magnético para amostra contendo mais de uma estrutura cristalina ou centro paramagnético (retirado da referência 4)

Se construirmos um gráfico de magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras paramagnéticas contendo impurezas ferromagnéticas, podemos observar um comportamento parecido com o apresentado na Fig. 3.

O gráfico mostra, na curva A, a somatória entre as curvas B e C onde B é a representação de uma amostra paramagnética e C uma espécie ferromagnética onde a magnetização máxima seria o valor de desacoplamento entre todos os spins. Note que a magnetização cruza os eixos no valor de zero, ou seja, a amostra não apresenta magnetização sem a presença de um campo externo. Como dito anteriormente esse comportamento pode ser obtido através de uma mistura entre dois compostos (um ferro e outro paramagnético) ou através de uma mistura de fases cristalinas do mesmo material com as mesmas condições. Nesse caso chamamos o comportamento de metamagnetismo, em uma determinada temperatura o composto sólido pode apresentar mais de uma fase cristalina e se, por ventura uma dessas fases apresentarem características para e ferromagnética simultaneamente obteremos o mesmo comportamento observado na curva A.

Os domínios magnéticos podem se apresentar de forma aleatória ou orientados em um determinado sentido. Quando aplicamos um campo magnético externo esses domínios tendem a se orientar ao campo, porém com a retirada da fonte externa eles tendem a voltar para a aleatoriedade.

Caso os domínios magnéticos, após a retirada do campo externo, continuem com uma orientação preferencial o gráfico de magnetização deixa de passar pelo valor de zero, quando retiramos o campo externo apresentando uma curva como na Fig. 4.

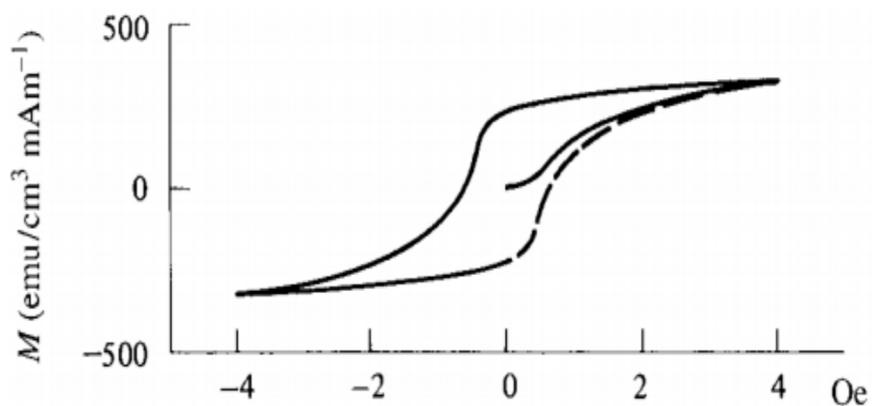


Figura 4: Gráfico de magnetização em função do campo magnético para uma amostra com emparelhamento persistente de domínios magnéticos (imagem retirada da referência 4).

Nesse gráfico podemos observar que, inicialmente a amostra não apresenta magnetização, porém quando aplicamos um campo externo o material passa a ter uma magnetização, até sua saturação. Conforme vamos reduzindo o campo externo a amostra não perde a magnetização até atingir um valor de campo, no sentido contrário, onde a amostra passa a inverter o comportamento até o total emparelhamento dos elétrons, no sentido oposto. Se aumentarmos o campo magnético até valores positivos a amostra tende a inverter, de novo os elétrons até o emparelhamento total, de novo. Esse comportamento é repetitivo caso seja repetido o experimento.

Magnetismo molecular é uma matéria multidisciplinar e fascinante, pois combina os desafios da química sintética, utilizando ideias da química teórica, para desenvolver sistemas que tenham determinadas propriedades magnéticas. Estas palavras foram parafraseadas do Prof. Olivier Kahn, escritas no prefácio do seu livro *“molecular magnetism”*,⁵ uma das principais referências no campo do magnetismo molecular.

Sendo assim o primeiro passo para desenvolver um material magnético é planejar a síntese, escolhendo os ligantes e metais mais apropriados para a obtenção de um composto com as propriedades desejadas.

Dadas as diferenças entre as interações entre os elétrons pode-se desenvolver materiais com propriedades antiferromagnéticas⁶⁻⁸, servindo como uma espécie de isolante magnético ou modulador de magnetismo, podemos projetar amostrar para terem comportamento ferromagnéticos.⁹⁻¹¹ O estudo do ferromagnetismo está associado ao desenvolvimento de ímãs com capacidades atrativas específicas, porém uma das principais áreas de estudo do magnetismo atual é o desenvolvimento de compostos contendo elétrons desemparelhados com a capacidade de modular o momento angular de forma bem específica, conhecidas como qbits (qubits).¹²⁻¹⁵ Os qbits são materiais capazes de mudar o momento angular na presença de um campo magnético externo e permanecerem nessa nova conformação por um longo período de tempo. Essa área está intrinsecamente ligada ao desenvolvimento de processadores computacionais e o êxito em sua obtenção em uma condição comercial poderia possibilitar a pesquisa e desenvolvimento de computadores quânticos.^{16,17}

Assim, muitos materiais têm sido desenvolvidos para apresentarem propriedades magnéticas peculiares, visando sua possível aplicação em dispositivos luminescentes.^{18,19} A importância desses estudos magnéticos tem crescido muito nas últimas décadas, permitindo a obtenção de materiais com uma ampla gama de características e comportamentos,^{20,21} de diamagnéticos a superparamagnéticos.²²

1.2 Espectroscopia Paramagnética Eletrônica

O EPR, *electron paramagnetic resonance* do inglês, é uma técnica espectroscópica de caracterização de compostos químicos, que consiste em analisar a interação de um elétron desemparelhado com um campo magnético externo.

Como toda análise espectroscópica a técnica consiste na interação entre dois estados de energias, o estado fundamental quando o elétron se encontra emparelhado com o campo externo e o estado excitado, quando o elétron muda seu estado de spin e passa a desemparelhar esta interação. Essa interação é expressa pela equação:

$$h\nu = g_e \beta_0 H \quad (1)$$

A equação (1) é derivada da equação de Planck (2) com a equação de descrição da mudança de momento angular do elétron (3):

$$\Delta E = h\nu \quad (2)$$

$$\Delta E = g_e \beta_0 H \quad (3)$$

onde h é constante de Planck, ν é a frequência de interação entre o estado fundamental e excitado aproximadamente, g_e é a constante giroscópica do elétron livre, β_0 a constante giromagnética de Bohr e H o campo magnético.

O elétron livre, por si só já apresenta um momento angular intrínseco denominado spin (S). Como essa partícula apresenta carga o momento angular produz um momento magnético, que interage com o momento magnético gerado pelo campo externo. Se aplicarmos uma radiação de micro-ondas com uma determinada frequência, podemos mudar o sentido do elétron de forma a desemparelhar este do campo externo aplicado. Essa interação é denominada efeito Zeeman e é regida pela equação (1).

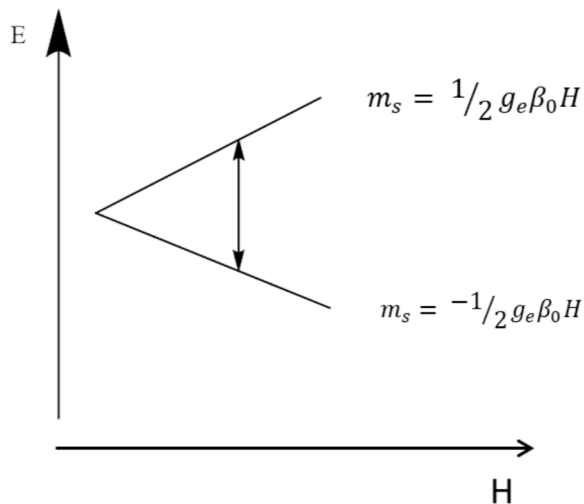


Figura 5: Diagrama de energia do efeito Zeeman para o elétron livre. A dupla seta indica a radiação de micro-ondas com energia suficiente para mudar o sentido do momento angular do elétron em uma frequência definida.

Analisando a equação (1) podemos ver que o valor de g é determinado por uma relação das variáveis ν e H , portanto pode ser determinada fixando uma das variáveis e varrendo a segunda. O valor de g para o elétron livre foi então determinado como 2,002319, sendo considerada a constante física mais precisa do mundo.²³

Como sabemos, partículas carregadas, que apresentam momento angular gera um campo magnético e estes campos podem interagir entre si.

Inicialmente descrevemos a situação onde o elétron se encontra isolado, porém essa característica não é real, já que essas partículas carregadas negativamente se encontram anexadas em átomos e moléculas. Como a física quântica descreve o elétron apresenta zonas preferenciais dentro da nuvem eletrônica, denominado orbitais. Os elétrons podem migrar de um orbital para outro desde que haja energia externa envolvida. Essa migração ocorre através de uma órbita definida, gerada pela interação desses orbitais e, como temos carga circulando, geramos um campo magnético diferente. Este campo interagirá com o spin do elétron livre, gerando um momento magnético médio entre o spin eletrônico e o momento de órbita. Este fenômeno é denominado acoplamento spin-órbita ou (SOC) do inglês.

Outra fonte de interferência no momento magnético do elétron livre é o núcleo. Essa partícula apresentar carga positiva líquida (relação prótons e nêutrons) e apresenta momento angular, conseqüentemente, pode apresentar momento magnético, que interagirá com o spin do elétron. Esta interação é denominada acoplamento hiperfino (vide Fig. 6). Como o spin nuclear de átomos e isótopos depende exclusivamente da proporção de prótons e nêutrons cada isótopo pode gerar uma interação própria, levando a um momento magnético específico. Como exemplo podemos citar alguns metais do primeiro período da série de metais de transição da tabela periódica com seus devidos spins nucleares. O ^{51}V apresenta spin nuclear $I=7/2$, ^{56}Fe $I=0$, ^{57}Fe $I=1/2$, ^{55}Mn $I=5/2$, ^{61}Ni $I=3/2$, ^{59}Co $I=7/2$ e ^{63}Cu $I=3/2$.²⁴

Dentro do campo de EPR denominamos os valores de acoplamento hiperfino com a letra A e as unidades podem ser utilizadas em unidades de campo, Gauss (G), miliTesla (mT) ou em valores de energia, número de onda (cm^{-1}), MegaHertz (MHz).

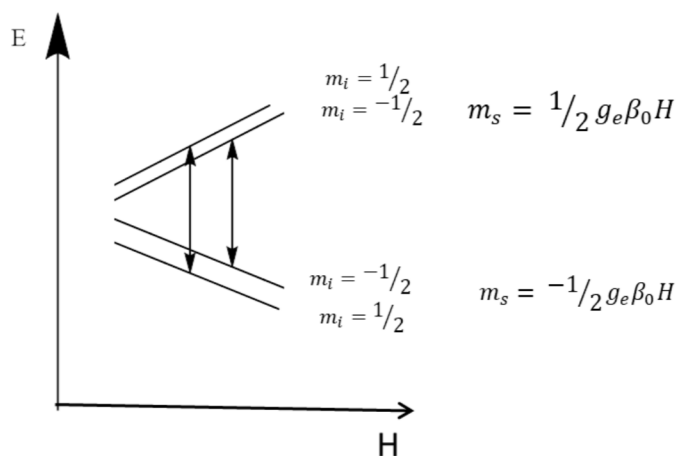


Figura 6: Diagrama de energia gerado pelo efeito Zeeman gerado em um elétron livre, quando há interação com um spin nuclear de valor $1/2$. O sinal inicial se divide em 2.

Uma terceira forma de interação magnética com o spin eletrônico é a presença de mais de um elétron desemparelhado. Como vimos elétrons podem apresentar momento magnético e estes interagir entre si. Esta interação é muito mais energética que o

acoplamento com o spin nuclear, tanto que no início do desenvolvimento da técnica este era chamado de acoplamento “fino”, hoje em dia ela é denominada “zero-field splitting” (ZFS).²⁵

Devido a essas interações a técnica de EPR passou a ser de grande relevância para a caracterização de espécies contendo elétrons desemparelhados, como compostos de coordenação e radicais livres, pois pode nos fornecer informações quanto a geometria do centro metálico²⁶, esfera de coordenação de um metal²⁷, local de maior estabilidade de um radical livre,^{28,29} é possível, de forma semi-empírica, determinar a proporção de composição do orbital molecular de uma ligação coordenada.³⁰

Uma das descobertas mais importantes atribuídas ao EPR foi a determinação da estrutura do acetato de cobre, na forma de “paddlewheels”, antes mesmo, que sua estrutura cristalina fosse obtida e determinada por difração de raio-X de mono cristal.³¹ Através do espectro de EPR do composto foi possível observar o acoplamento magnético entre dois elétrons desemparelhados, sofrendo o ZFS. Além disso, quando os pesquisadores diminuíram a temperatura, conseguiram observar a estrutura hiperfina característica da interação do elétron desemparelhado com o spin nuclear de dois átomos de cobre. Para que este espectro fosse possível o metal deveria estar a uma distância de ligação um do outro, ou coordenado através de um ligante-ponte pequeno. Logo o grupo propôs, que a estrutura do composto estava na forma de dímero.

Posteriormente a estrutura cristalina de monocristal do complexo foi resolvida e a estrutura do acetato de cobre foi confirmada como um dímero, como mostra a Fig.7.

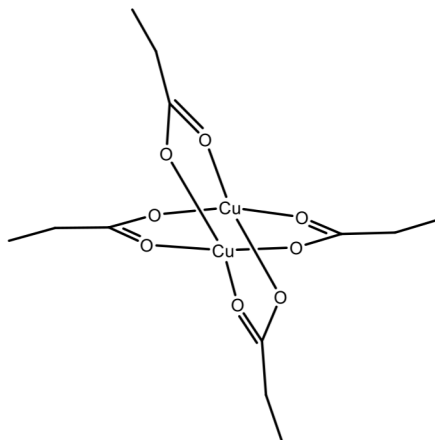


Figura 7: Estrutura do $[Cu_2(Ac)_2]$ obtida através de raio-X de mono cristal para o acetato de cobre. Ela é um dímero como os pesquisadores propuseram por EPR.

1.3 Polímeros de coordenação

Compostos do tipo metal-orgânicos, denominados polímeros de coordenação vêm crescendo exponencialmente nos últimos anos.³² Características desses compostos, tais como tamanho de poros, propriedades do ligante e do metal utilizado, garantem uma infinidade de aplicações para esse tipo de material. Uma classe particularmente importante desses compostos são os denominados MOFs (*metal-organic framework*), com estruturas em que os metais representam os nodos e apenas ligantes orgânicos fazer sua coordenação. Inúmeros artigos de revisão têm descrito diferentes aspectos dessa nova classe de compostos, a maioria deles focalizando aplicações importantes em diversas áreas, incluindo planejamento e síntese.^{33,34}

O metal é o responsável por garantir uma região capaz de se propagar tridimensionalmente, além de servir como sítio de sensores eletroquímicos devido a suas variedades no estado de oxidação.³⁵ Os ligantes orgânicos, por sua vez, atribuem certa polarização para o composto, bem como a presença de ramificações que serviriam de ancoragem para fármacos via adsorção ou ligações químicas reversíveis e depois liberadas por

difusão controlada.³⁶ A característica tridimensional obtida garante uma estrutura porosa e com possível atividade redox, o que pode garantir uma funcionalidade catalítica para essas estruturas.^{37,38} A facilidade de se modificar as estruturas orgânicas permite uma modulação do tamanho do poro, o que proporciona a utilização de tais compostos com peneiras moleculares (tipo zeólitas).^{38,39}

A lipofilicidade obtida pelas estruturas orgânicas tipo aromáticas e a possibilidade de aumentar e diminuir poros propiciam a utilização dos polímeros de coordenação como possíveis armazenadores de gases.⁴⁰ A busca por novas fontes de energias renováveis é uma das responsáveis pelo crescente interesse no estudo de MOFs, já que estes podem ser utilizados como armazenadores e carregadores de gás hidrogênio como fonte de combustível para motores à combustão, devido sua queima ser considerada limpa, já que apresenta apenas água como subproduto. A utilização deste gás como fonte de combustível não é viável com nossa tecnologia atual devido a sua alta inflamabilidade e dificuldade de armazenamento. Uma das formas de minimizar os riscos de explosões descontroladas pode ser o confinamento desse gás em matrizes sólidas ou líquidas mais inertes, como os MOFs ou polímeros de coordenação, que tenham uma capacidade de liberação controlada, porém os estudos ainda se encontram muito aquém do esperado para a comercialização.⁴¹

Estruturas tipo MOF vêm sendo estudadas não apenas como captadoras de gás hidrogênio, mas também como captadores de gases estufas, como metano e gás carbônico. Neste campo os MOFs apresentam rendimentos melhores devido a maior massa e volume desses gases, apresentando taxas de adsorção maiores que 60% em uma pressão de 20 bar.⁴²

Estudos mostram que a eficiência de captação de gases está relacionada com o tamanho do poro, assim como a lipofilicidade do composto além da carga líquida proveniente do estado de oxidação do metal.⁴³

Os gases adsorvidos interagem com o polímero através de quimissorção ou fisissorção, e como esses gases são geralmente apolares, estruturas aromáticas tendem a adsorvê-los melhor, devido a seu caráter mais lipofílico. Como o metal tende a dar carga para o material, podem-se utilizar estruturas orgânicas com cargas negativas (carboxilatos, fenolatos, catecolatos) ou utilizar o processo de dopagem, tornando a carga efetiva do composto neutra,⁴⁴ facilitando assim, a interação desses gases com a matriz.

1.4 Metais e Ligantes imínicos

Na química de coordenação dois fatores são fundamentais para se projetar uma síntese. O primeiro é o tipo de metal a ser utilizado. Metais têm reatividades diversas devido a seu caráter ácido-base e atividade redox. O primeiro atua diretamente na afinidade entre o metal e o átomo coordenante, conseqüentemente relevante na estabilidade do material. O estado de oxidação é determinante na estrutura do material, pois impacta diretamente, na maioria dos metais de transição, no estado fundamental dos orbitais d.

Um exemplo clássico é o cobre, que apresenta uma conformação d^9 quando no seu estado de oxidação 2+, levando usualmente a uma geometria D_{4h} .⁴⁵ Se reduzirmos o metal para Cu(I) o metal passa a ter configuração d^{10} . Essa mudança de oxidação, devido à influência do campo ligante faz com que os orbitais T_{2g} se tornem mais energéticos que os orbitais E_g . Essa mudança de estado fundamental torna a geometria do átomo tetraédrica (T_d) em vez de octaédrica (O_h).

O caráter ácido-base dos metais pode ser correlacionado com a teoria de Pearson de metais Hard/Soft (duro/mole). Metais mais ácidos tendem a apresentar uma relação carga/raio maior, deixando sua nuvem eletrônica mais dura. Já metais mais básicos tendem a apresentar uma polarizabilidade da camada eletrônica maior, devido a uma relação carga/raio

menor. Sendo assim metais mais duros (Fe^{3+} , V^{4+}) tendem a ser estabilizados por ligantes mais duros (O, N, NH_3), já metais mais moles (Au^{3+} , Cu^+) tendem a ser estabilizados por ligantes mais moles (S, Pyr, C=C).

Essa variedade de reatividade pode ser explorada em diversas áreas da ciência, desde a medicina até a ciência de materiais.⁴⁵ A natureza, por sua vez utiliza-se das propriedades dos metais para desenvolver enzimas capazes de exercer funções vitais à vida.^{46,47} Assim, o ferro aparece frequentemente nas hemoproteínas ligado a ligantes porfirínicos, desempenhando diferentes funções, como carregador de oxigênio, peroxidases e catalases. Por outro lado, o cobre aparece usualmente ligado a resíduos de histidina, que estabiliza seus dois estados de oxidação, como na Cu, Zn SOD e nas tirosinases.

Particularmente, ligantes imínicos são frequentemente utilizados na obtenção de complexos com os mais variados íons metálicos, muito estáveis, em diversos estados de oxidação.⁴⁸ Em nossos estudos procuramos aliar um ligante que levasse a espécies com diferentes estruturas, com diferentes metais. O ligante "*hibim*", utilizado no decorrer deste trabalho apresenta sítios de coordenação com características distintas, grupamentos duros (carboxilato) e sítios intermediários (imina, N do imidazol, grupo OH do fenol). Sendo assim, nosso ligante tem a capacidade de estabilizar tanto metais duros como metais moles. Essa característica é a responsável pela capacidade de polimerização do material. Devido às características diferentes desses sítios o ligante abre oportunidade para que façamos compostos contendo mais de uma espécie metálica, levando a complexos heterometálicos, agregando características estruturais e funções que podem vir a potencializar o material estudado, tanto na área de magnetismo molecular⁴⁹, quanto na área de captadores de gases.⁵⁰

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos principais: a) sintetizar e caracterizar espectroscópica e magneticamente complexos mono e polinucleares contendo metais da primeira série de transição da Tabela Periódica, com a finalidade de desenvolver estruturas com capacidades de magnetização e possibilidades de atuarem com Qbits, ou estruturas porosas com alta área superficial para atuar como captadores e armazenadores de gases; b) utilizar particularmente a técnica de espectroscopia EPR para caracterizar todas as espécies complexas estudadas, além de complementar ou elucidar melhor estudos bioinorgânicos, realizados em colaboração.

Metas específicas:

- Sínteses de diversos complexos utilizando o ligante imínico “*hibim*”, com os metais cobre, cobalto, manganês, níquel, zinco e vanádio;
- Caracterização espectroscópica e magnética dos complexos mononucleares;
- Síntese de estruturas polinucleares do tipo polímero de coordenação ou MOFs, utilizando o ligante “*hibim*” o cobre(II) ou o manganês(II) como cátion metálico;
- Caracterização física, através de diversas técnicas (MEV, curvas termogravimétricas, DRX, área superficial) dos materiais polinucleares e determinação da capacidade adsortiva frente ao gás N₂;
- Determinação da magnetização em função da temperatura para os complexos mononucleares no estado sólido;
- Utilização da técnica de EPR para diversas finalidades, desde estudos bioinorgânicos até determinação estrutural de materiais.

2. Parte Experimental

Os reagentes utilizados neste capítulo foram obtidos principalmente da Sigma-Aldrich/Merck e utilizados sem prévia purificação. Os solventes foram obtidos usualmente através da empresa Synth. Água deionizada foi obtida através de destilador de osmose reversa e utilizada em todas as soluções preparadas.

Análise elementar: Os dados de análise elementar tanto para os ligantes como para os correspondentes complexos metálicos foram obtidos através da Central Analítica do IQ-USP (<http://ca.iq.usp.br/novo/>), em equipamento Perkin Elmer 2400 series II. O teor de metal foi analisado por ICP-OES (Espectrometria de emissão óptica com plasma). Possui sistema óptico selado e purgado com argônio, que permite a detecção e medição de comprimentos de ondas na faixa entre 130 a 770 nm, possibilitando a análise de elementos que apresentam emissão atômica em baixos comprimentos de onda.

Espectroscopia no Infravermelho: Os espectros na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , foram obtidos em equipamento de reflectância difusa Cary 630 FTIR Agilent Technologies.

Espectroscopia na região ultravioleta-visível: Os espectros eletrônicos na região UV/Vis (200 a 800 nm) foram registrados através de equipamento Shimadzu UV-1650PC, utilizando celinhas de quartzo com 1,000 cm de largura.

Espetroscopia Paramagnética Eletrônica: Os espectros de EPR foram obtidos em equipamento Bruker EMX, operando na banda-X (9,5GHz), utilizando cavidade standard. As amostras no estado sólido ou em soluções congeladas (a 77K) foram acondicionadas em tubos de quartzo de 2 mm (3 ou 4 mm) de diâmetro, colocados em recipiente Dewar de quartzo, da Bruker, para essas medidas. Os espectros de soluções em temperatura ambiente (a 298 K) foram obtidos em celas chatas (*flat cells*) de quartzo, adquiridas da Wilmad.

Dados magnéticos: 7 Tesla SQUID Magnetometer from Quantum Design (MSMS); 1.8 - 400K. AC & DC e VSM magnetometer with 9-Tesla superconducting coil for measuring in the 4.2 K - 300 K temperature range.

Difração de Raio-X de pó (PDRX): As medidas de difratometria de raio-X de pó foram realizadas em equipamento Rigaku miniflex, com fonte de cobre com valor de $\lambda_{\alpha}=1,54$. Detector de movimentação 2θ .

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): As medidas de microscopia eletrônica de varredura, com vários compostos preparados, foram realizadas na Central Analítica do IQ-USP, em equipamento FESEM JEOL JSM-7401F, com: Canhão de emissão de campo, Tensão de aceleração 30,0 kV a 0,1kV; resolução 1,0nm (15kV); 1,5nm (1kV); Magnificação máxima: $\times 1.000.000$.

Análise termogravimétrica (TGA): As medidas de TG-DSC-MS foram realizadas utilizando a termobalança STA 409 PC Luxx, para a análise simultânea de TG-DSC, sendo este equipamento acoplado ao acessório QMS 403C Aëolos para detecção dos gases liberados da amostra.

Ambos os equipamentos foram adquiridos da NETZSCH. Utilizando o equipamento TG-DSC-MS as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 K/min, no intervalo de temperatura de 25 a 1000°C. O espectrômetro de massa foi utilizado no modo varredura (*scan*) com tempo de 0,5 s por unidade de massa. Assim, os espectrogramas de massa obtidos entre m/z 12 a 100 foram registrados a cada 44 s. Um cadinho de alumina foi utilizado nas análises e o fluxo de gás passando pela amostra foi de 50 mL/min de ar sintético.

Análise de Área Superficial: A análise de área superficial foi determinada por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K, utilizando o analisador de área superficial ASAP 2020N da Micrometrics. As amostras foram aquecidas a 50°C por 24 h, sob pressão reduzida, antes das medidas de adsorção. A área superficial específica foi determinada pelo método BET (isotermas Brunauer, Emmett e Taller).

Simulações de EPR: As simulações dos espectros de EPR foram realizadas utilizando o programa “easyspin”, uma ferramenta desenvolvida para ser utilizada sob o software MatLAB. Este programa utiliza as funções de ondas específicas para as aproximações de estados estacionários da matéria ou em fluídos.⁵¹

Capítulo 3. Estudo espectroscópico e magnético de complexos mononucleares utilizando o ligante “hibim”

3.1 Sínteses dos complexos utilizando o ligante “hibim”

Em nossos estudos, planejamos um ligante que contivesse átomos de N e grupamentos carboxilatos como coordenantes dos diversos íons metálicos, em complexos na proporção metal:ligante 1:1 ou 1:2. Essa escolha possibilitou a obtenção de complexos estáveis, com propriedades bem diversas, levando a resultados bastante interessantes.

A síntese do ligante “hibim” foi realizada através de uma reação de condensação utilizando cerca de 306 mg (2mmol) de ácido 4-amino-3-hidroxi-benzóico dissolvidos em 20mL de mistura metanol/água 1:1 sob agitação e leve aquecimento. Quando o material estava dissolvido, foram adicionados cerca de 192 mg (2mmol) de 2-imidazolcarboxaldeído dissolvidos em 20 ml da mesma solução, seguido de um aumento da temperatura até atingir o refluxo. A síntese permaneceu em refluxo por cerca de 1:30 h. Depois desse período o aquecimento foi desligado e, quando o balão resfriou o pH foi corrigido para aproximadamente 7 e foi, então, adicionado o sal metálico (2mmol) dissolvido em 1mL de água. Todos os sais metálicos foram adicionados na forma de cloreto, com exceção do vanádio, que foi adicionado na forma de sulfato. Após a metalação, o balão foi deixado sob agitação por mais 10 min e por fim a solução foi deixada na geladeira até a formação do precipitado. O sólido formado foi filtrado em placa de vidro sinterizada e lavado com etanol gelado.

O esquema da reação imínica se encontra na figura a seguir:

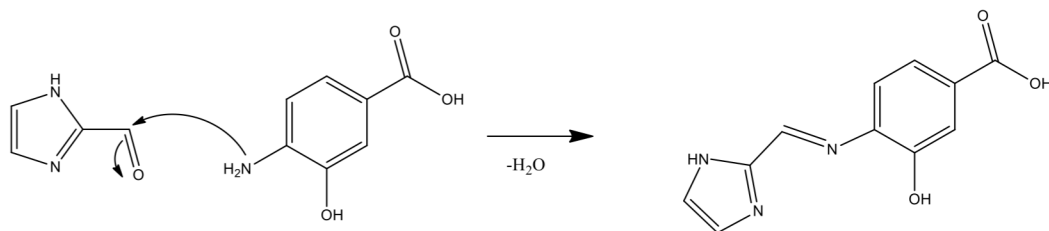


Figura 8: Esquema de reação de condensação imínica para o ligante “hibim” em síntese em meio ácido.

Abaixo (Fig. 9) mostramos os complexos utilizando o ligante *hibim* com os respectivos metais. As caracterizações dos materiais são descritas no decorrer do capítulo.

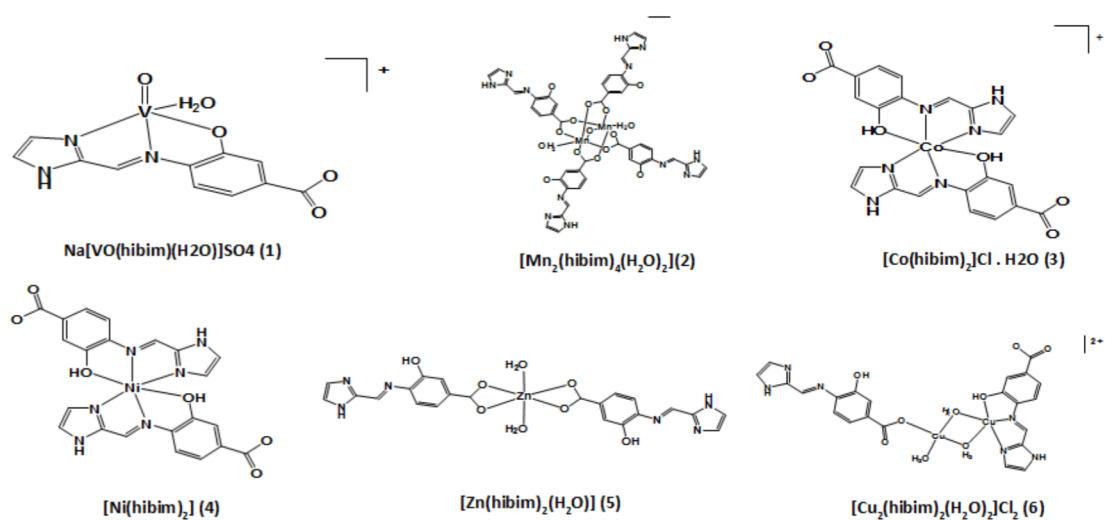


Figura 9: Estruturas dos complexos metálicos utilizando o ligante “hibim”.

3.2 Caracterizações dos complexos mononucleares

A caracterização dos complexos foi feita através de estudos espectroscópicos como EPR, UV/Vis, infravermelho, além de um estudo magnético utilizando o equipamento SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). As medidas de magnetismo foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Rafael Sá Freitas do Instituto de Física da USP.

3.2.1 Complexo Na[VO(hibim)(H₂O)]SO₄ (1)

A análise elementar do composto apresentou valores experimentais condizentes com uma estrutura [ML] com um sulfato e um sódio como contra íons, como apresentado na figura 10. Há, também, uma água de hidratação resquício da síntese. Valores experimentais de análise elementar em porcentagem (calculados): C:29,32 (29,22), H: 3,40 (2,67), N: 9,15 (9,29), V: 11,52 (11,26) %.

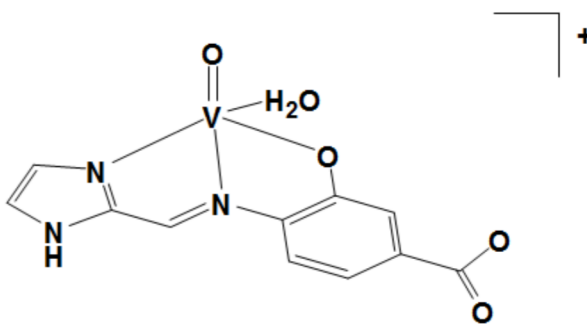


Figura 10: Estrutura do composto Na[VO(hibim)(H₂O)]SO₄ (1).

Através do espectro de infravermelho (Fig.11) do complexo de vanádio podemos determinar algumas características estruturais do composto. A presença de uma banda em 960 cm⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento (ν) da ligação V=O, indicando que a vanadila permaneceu íntegra, durante a reação. O fato do valor observado ser menor do que o esperado (980 cm⁻¹) é um indício que a ligação mais covalente do vanádio se encontra em posição cis no complexo, ou seja, nas ligações equatoriais, sendo assim podemos afirmar que o complexo apresenta uma geometria piramidal de base quadrada, característica de complexos de vanadila.

Analisando as frequências de ressonância para o grupo carboxilato Nakamoto *et al.*⁵² utiliza as frequências de estiramento das ligações C=O e C-O e através da diferença entre elas, determina se o grupo está coordenado ao metal ou não. Segundo os pesquisadores, se os

valores da diferença forem próximos de 250 o grupo carboxilato se apresenta coordenado em apenas um dos oxigênios. Se os valores forem abaixo de 100 o composto encontra-se coordenado pelos dois oxigênios no mesmo metal. Já se o valor obtido estiver na faixa intermediária, o metal pode ou não estar mono coordenado ao carboxilato, sendo que, quando coordenado ele se encontra na forma de ponte, ou seja, um metal ligado a cada oxigênio. Caso o ligante esteja coordenado de forma monodentada, deve-se confirmar a coordenação ao observar três picos entre 920 e 720 cm^{-1} , que são provenientes dos estiramentos assimétricos entre o metal e o oxigênio do carboxilato coordenado.

No complexo de vanádio obtivemos frequências de ressonância 1600 cm^{-1} para o $\nu(\text{C}=\text{O})$ e 1415 cm^{-1} para o $\nu(\text{C}-\text{O})$ e a diferença entre esses valores é de 185 cm^{-1} . Se observarmos o valor da frequência de estiramento da carbonila, podemos observar, segundo Nakamoto *et al.* que o valor obtido é típico de ácido carboxílico deprotonado e livre (não coordenado). O valor de delta obtido através da diferença dos estiramentos da dupla e simples ligação entre o C e o O é condizente com um complexo com os carboxilatos livres na forma iônica, ou seja, o metal está ancorado no ligante através do sítio imínico e imidazólico.

Outro pico observado em 1110 cm^{-1} , juntamente com um sinal em 613 cm^{-1} pode ser atribuído ao sulfato livre, ou seja, como contra íon da amostra.

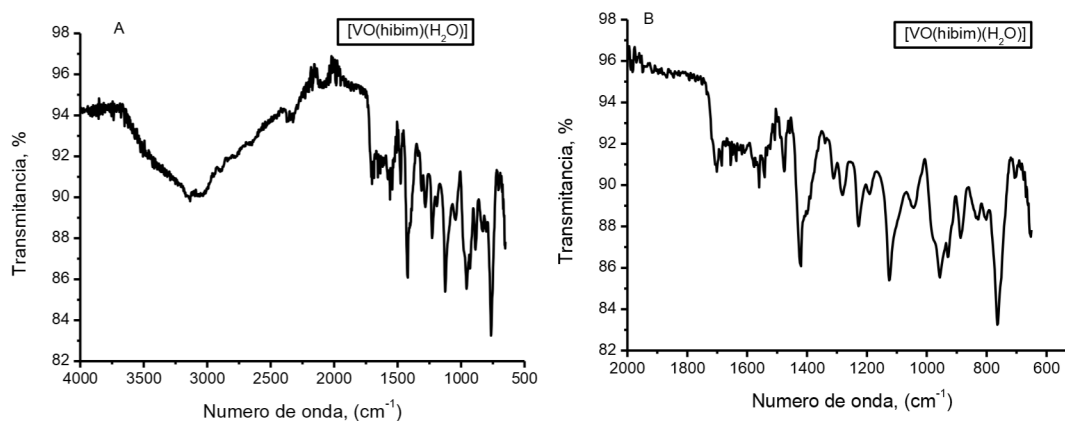


Figura 11: Espectro de infravermelho para o complexo $\text{Na}[\text{VO}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (1) em: A) região de 4000 à 500 cm^{-1} e B) região de “fingerprint”.

O espectro eletrônico de UV/Vis do composto $\text{Na}[\text{VO}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ dissolvido em DMSO (Fig.12), mostra três bandas em solução de concentração 5.10^{-4}M com picos em 284, 370 e 483nm. Em altas concentrações ($\sim 2\text{mM}$) observamos uma banda em 630nm. Analisando as condições de aquisição e comparando os espectros eletrônicos da amostra com os outros compostos deste capítulo, podemos inferir que as duas primeiras bandas são provenientes do ligante, por apresentarem altas energias (transições permitidas por Laporte e spin); já a banda em 483, por apresentar intensidade diferente das outras amostras, provavelmente é proveniente de uma transição de carga entre metal e ligante ou do ligante para o metal (MLTC ou LMTC). A banda em 630nm, por ser observada apenas em soluções mais concentradas, além de se encontrar na região do visível, provavelmente é uma banda de transição interna do metal (d-d), pois esta é proibida por Laporte e por spin outro fator que nos leva a essa interpretação é a ausência desta banda em outras amostras analisadas.

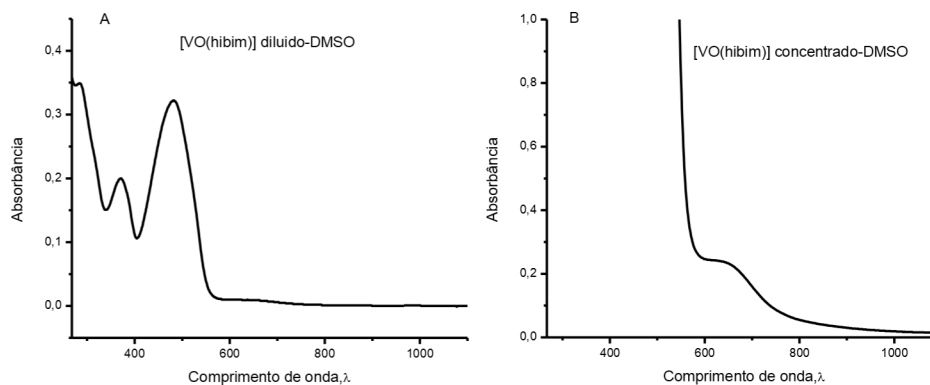


Figura 12: Espectro de transição eletrônica de UV/Vis para o composto $\text{Na}[\text{VO}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (**1**) em: A) transições de alta energia e b) banda d-d do composto.

Os espectros de EPR (Fig. 13) para o composto de vanádio no estado sólido apresentou um perfil isotrópico, característico de um composto octaédrico (O_h), com valor de $g = 1,982$ e um $A = 14,4$ G. O valor de A é referente ao acoplamento hiperfino entre o spin eletrônico e o spin nuclear proveniente do átomo de Vanádio ($i=7/2$). Sabendo que a análise elementar do

material apresentou uma estrutura penta coordenada, podemos inferir que o oxigênio do grupo vanadila está servindo de ponte entre dois centros metálicos, no estado sólido, levando a estrutura a um perfil octaédrico. Quando solubilizamos a amostra em DMSO podemos ver que a matriz cristalina se desmonta, apresentando um sinal axial achatado, típico de vanádio d^1 , contendo quatro ligações coordenadas no plano x,y e o oxigênio da vanadila na posição axial, tendo uma distância de ligação menor que a do plano de coordenação com o ligante “hibim” e a água.

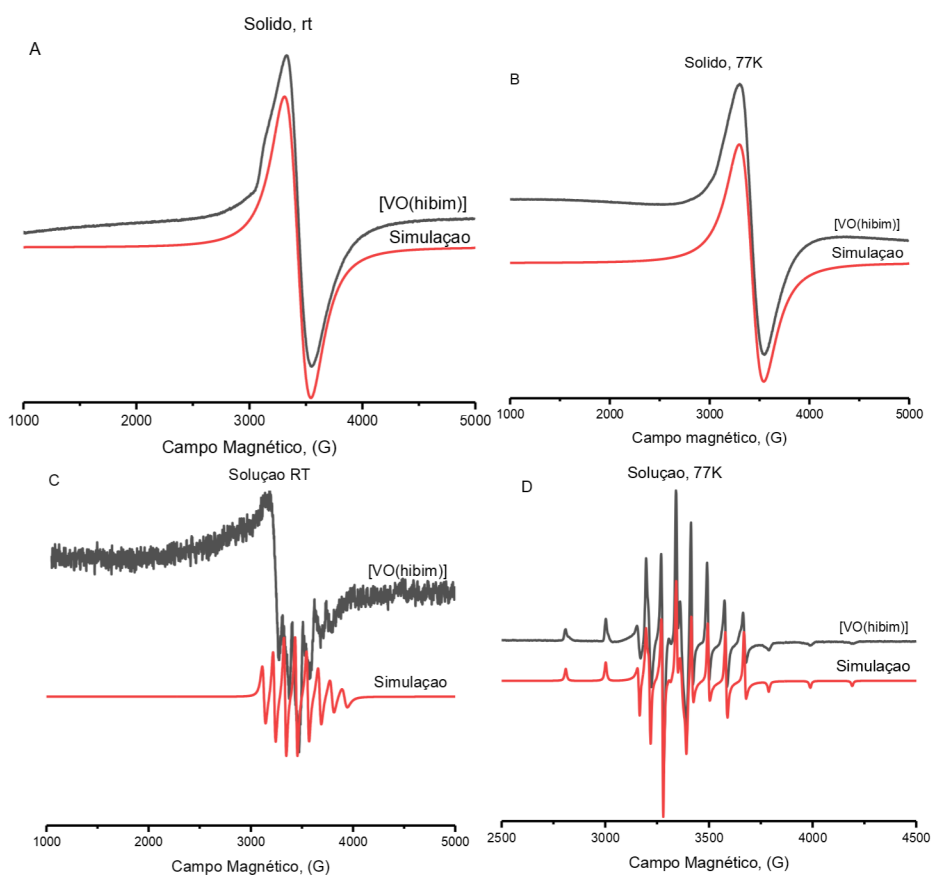


Figura 13: Espectro de EPR para o composto $\text{Na}[\text{VO}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (**1**) em: A) Sólido a temperatura ambiente, B) Sólido a 77K, C) Dissolvido em DMSO à temperatura ambiente e D) Solução de DMSO a 77K.

3.2.2 Complexo $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2] (2)$

O complexo contendo Manganês como cátion metálico apresentou uma análise elementar com valores em porcentagem experimentais (calculado): C:48,60 (48,33), H: 4,54 (4,23), N: 15,52 (14,09) Mn 10,18 (9,21) %. Esses valores são correspondentes a um complexo do tipo *paddlewheels*,⁵³ com dois álcoois e uma água retidos no interstício cristalino como mostrado na Figura 14.

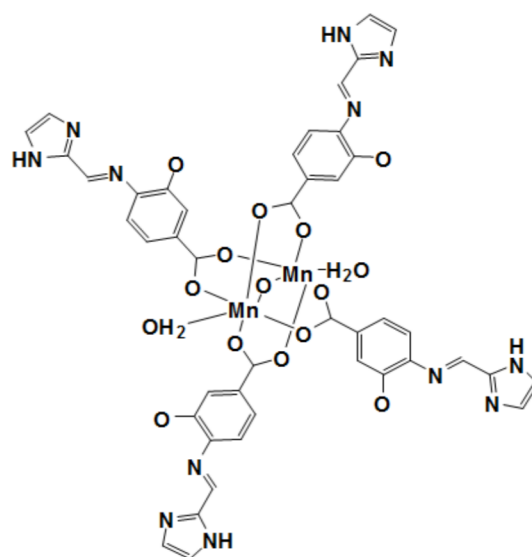


Figura 14: Estrutura do composto $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2] (2)$.

Utilizando a mesma abordagem de interpretação usada para o complexo de vanádio, a amostra contendo manganês como íon metálico (Fig. 15) apresentou valores de estiramento C=O e C-O 1600 e 1400 cm^{-1} , respectivamente. O valor da diferença de frequências observado é de 200 cm^{-1} . Observando o espectro na faixa entre 920 e 720 cm^{-1} foram observados os 3 picos esperados para uma coordenação do ligante mono dentada, sendo os valores de ressonância 922 , 835 e 780 cm^{-1} . Essas informações corroboram para uma espécie com os grupos carboxilatos deprotonados e coordenados ao metal.

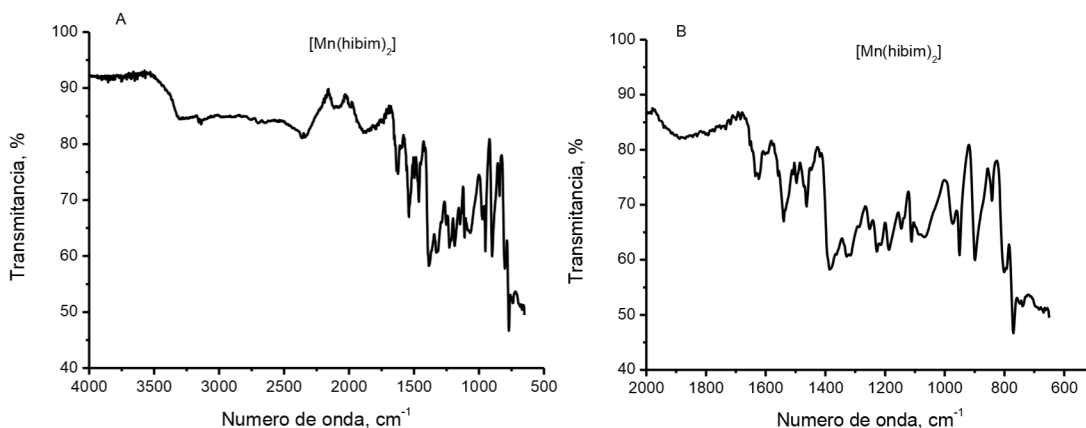


Figura 15: Espectro de infravermelho para o complexo $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) em: A) região de 4000 à 500 cm^{-1} e B) região de "fingerprint".

O espectro de transição eletrônica na região UV/Vis (Fig. 16) da amostra dissolvida em etanol mostra picos de transição em 205, 309, 363 e 370 nm, além de um ombro por volta de 233 nm na amostra em concentração de 10^{-5}M . Analisando o espectro da solução mais concentrada ($\sim 1\text{mM}$) não observamos nenhuma banda característica de transição d-d.

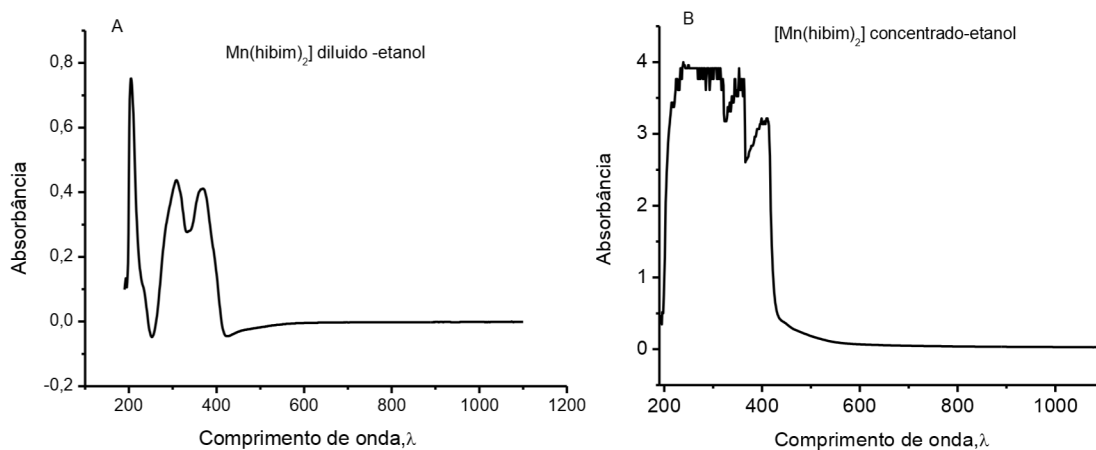


Figura 16: Espectro de transição eletrônica de Uv/Vis para o composto $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) em: A) transições de alta energia e b) banda d-d do composto.

Os espectros de EPR para o composto de manganês (Fig. 17) mostraram que à temperatura ambiente o metal se encontra no estado de oxidação 3+, já que não podemos observar nenhum sinal. O manganês 3+ apresenta energia de ressonância do efeito Zeeman acima da energia fornecida pela banda-X, equipamento utilizado para fazer as medidas.

Quando baixamos a temperatura para 77K, podemos observar a formação de um sinal com parâmetros $g = 2,188$ e $2,030$, além de um sinal referente a um radical com valor de $g = 2,006$. Esses dois sinais podem ser característicos de uma espécie de Mn^{2+} e Mn^{4+} ,⁵⁴ onde a ponte oxo serve como um caminho para transferência eletrônica entre os dois metais 3+. Como o sinal do espectro é muito baixo, podemos inferir que este fenômeno ocorre em uma escala muito pequena, sendo mais provável que a maior parte da amostra permaneça no estado de oxidação 3+.

Este comportamento condiz com os dados observados por IR e pela análise elementar.

Quando solubilizamos a amostra em DMSO podemos ver um sinal isotrópico a 77K, com valor de $g = 2,1853$. Essa mudança brusca no valor de g é um indício que, em solução, a estrutura de *paddlewheel* se desmonta formando uma espécie octaédrica, com o DMSO servindo também de ligante.

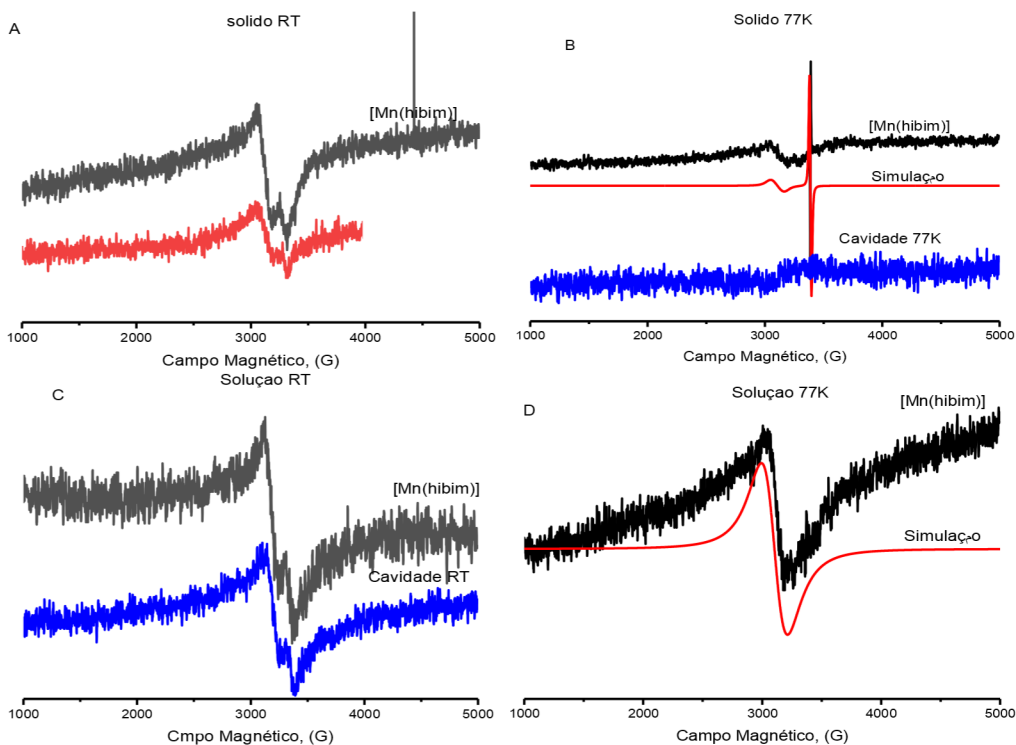


Figura 17: Espectro de EPR para o composto $[Mn_2(hibim)_4(H_2O)_2](2)$ em: A) Sólido a temperatura ambiente, B) Sólido 77K, C) Dissolvido em DMSO à temperatura ambiente e D) Solução de DMSO a 77K.

3.2.3 Complexo $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl}$ (3)

A síntese usando cobalto como metal, levou a um composto mononuclear com resultados de análise elementar, em porcentagem experimentais (calculado): C: 46,20 (46,13), H: 3,56 (3,17), N: 14,35 (14,67) Co 9,91 (10,29), valores correspondentes a um complexo do tipo $[\text{ML}_2]$, com um cloreto como contra íon e uma água de hidratação, como mostrado na Fig. 18.

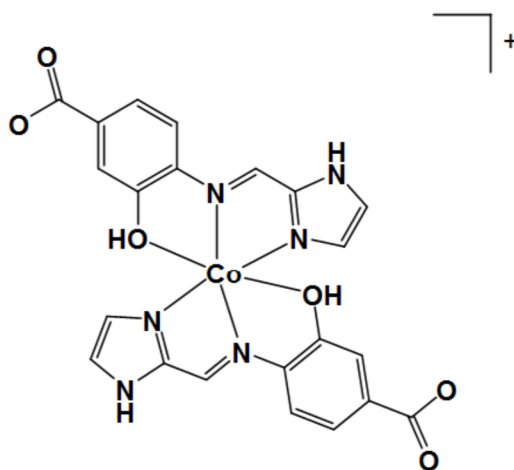


Figura 18: Estrutura do composto $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3).

A análise do espectro de infravermelho (Fig.19) para o complexo de cobalto apresentou frequências de ressonância para $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{O})$ de 1600 e 1450 cm^{-1} , respectivamente. O valor da diferença foi de 150 cm^{-1} , indicando que os carboxilatos se encontram deprotonados e não coordenados. Segundo Nakamoto *et al.*, complexos de cobalto(II) com di-iminas ou bases de Schiff coordenadas com dois átomos de oxigênio podem apresentar uma reação de oxirredução interna, onde o cobalto se oxida a $\text{Co}(\text{III})$, formando uma ligação entre os oxigênios, isto é, um radical superóxido (O_2^{\bullet}). Caso isso ocorra poderá ser observado um pico fraco característico em torno de 1100 cm^{-1} proveniente do $\nu(\text{O}-\text{O})$. De fato, o espectro do

composto apresenta um pico fraco com valor de 1110 cm^{-1} . Comparando os dados de infravermelho com os dados obtidos via EPR, apresentados no decorrer desta tese, podemos dizer que há a formação desta espécie radicalar no composto de Co.

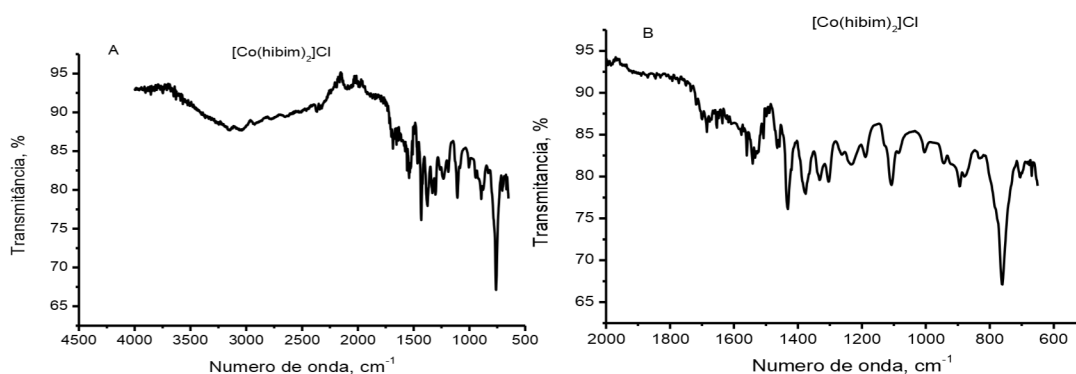
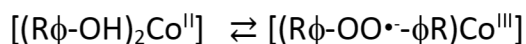


Figura 19: Espectro de infravermelho para o complexo $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl}$ (**3**) em: A) região de 4000 à 500cm^{-1} e B) região de “fingerprint”.

O espectro de UV/Vis (Fig. 20) da amostra dissolvida em DMSO, contendo cobalto, apresentou um perfil com cinco picos em comprimentos de ondas igual a 284 , 324 , 364 e 494nm , além de dois ombros em 344 e 533 nm . Quando concentramos a amostra para aproximadamente 1mM não foi observado a presença da banda d-d, provavelmente devido a baixa intensidade desta transição, necessitando uma concentração maior do composto. O espectro eletrônico do material apresentou os mesmos três picos observados na amostra de vanádio, com ligeiro deslocamento além de mais dois picos e dois ombros. Essas novas transições aparecem provavelmente devido à oxirredução intramolecular que ocorre no material, formando a ligação O-O entre os oxigênios dos fenóis e o metal indo ao estado de oxidação $3+$.



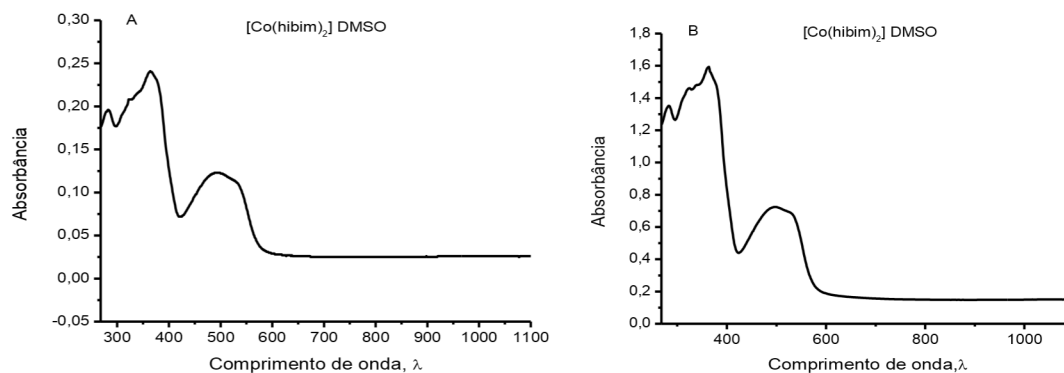


Figura 20: Espectro de transição eletrônica de UV/Vis para o composto $[\text{Co}(\text{hibim})_2]^+$ (3) em: A) transições de alta energia e b) banda d-d do composto.

Os espectros de EPR da amostra contendo cobalto (Fig. 21) apresentou um sinal isotrópico, característico de uma espécie octaédrica, com valor de $g = 2,188$, além de um segundo sinal de radical de $g = 2,006$. Os valores de g , obtidos através de simulação são coerentes com uma espécie d^7 campo forte, com apenas um elétron desemparelhado, e uma espécie radicalar, com densidade eletrônica majoritariamente em um átomo de oxigênio ou nitrogênio. Tendo em vista as análises de IR apresentadas anteriormente, podemos dizer que este sinal radicalar é proveniente da formação de uma ligação O-O entre os fenóis dos ligantes gerando um “radical superóxido”. Quando solubilizamos o material em DMSO podemos observar o mesmo comportamento na solução congelada, com os mesmos valores de g (o solvente não atua na esfera de coordenação do metal), o que nos dá um forte indício, que as interações intermoleculares da amostra são relativamente fortes, tanto que se reconstróem quando congelamos a amostra. Os estudos de EPR nos levam a crer que a amostra apresenta um comportamento $\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+}$ com o elétron transferido se mantendo estável no ligante orgânico, provavelmente no oxigênio da ligação superóxido.

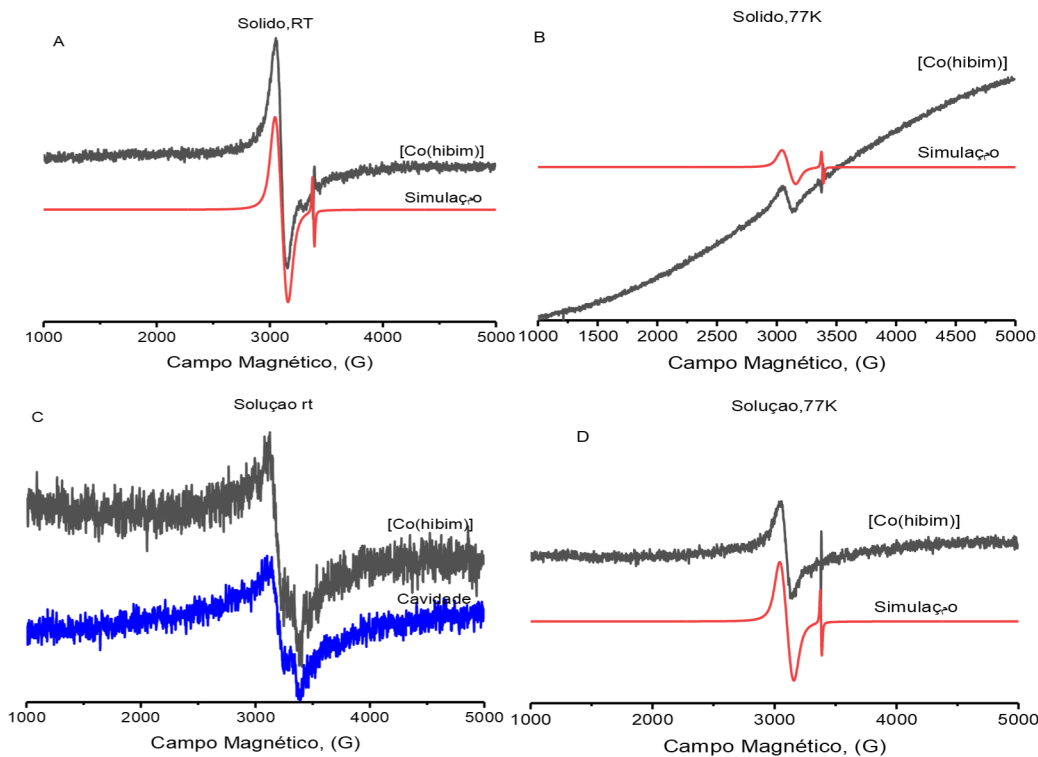


Figura 21: Espectro de EPR para o composto $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl}$ (**3**) em: A) Sólido a temperatura ambiente, B) Sólido a 77K, C) Dissolvido em DMSO à temperatura ambiente e D) Solução de DMSO a 77K.

3.2.4 Complexo $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]$ (**4**)

O complexo de níquel coordenado com o ligante hibim apresentou uma análise elementar com valores em porcentagem experimental (calculado): C: 45,97 (46,10), H: 3,97 (3,87), N: 13,91 (14,66), Ni: 9,12 (10,24) %, valores correspondentes a uma espécie química de fórmula $[\text{ML}_2]$, como podemos ver na Fig. 22, contendo dois cloretos como contra íons e uma molécula de álcool etílico.

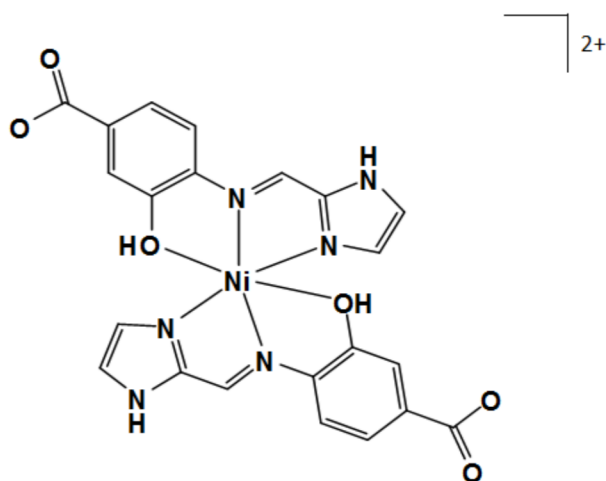


Figura 22: Estrutura do composto $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]$ (4).

O espectro de infravermelho do composto $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]$ (Fig. 23) apresentou valores de $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1600 e 1440 cm^{-1} , respectivamente. A diferença entre frequências observada foi de 160 cm^{-1} . Como visto para os outros complexos, esses valores são correspondentes a uma espécie onde os carboxilatos se encontram deprotonados e não coordenados.

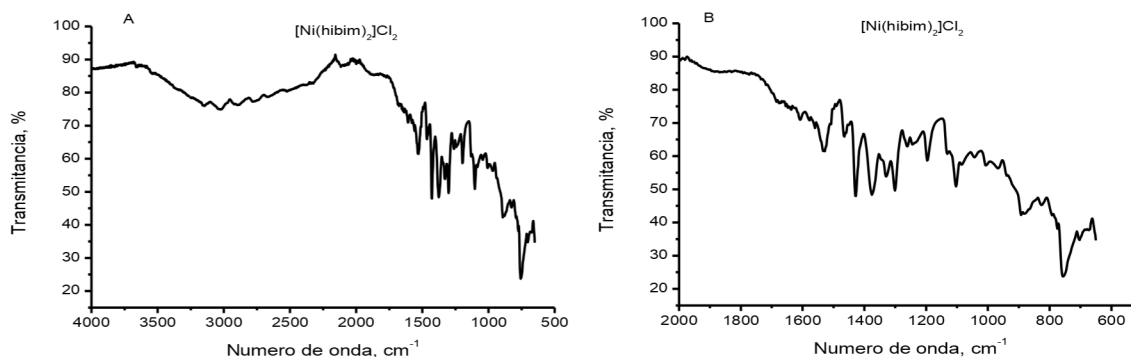


Figura 23: Espectro de infravermelho para o complexo $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]$ (4) em: A) região de 4000 à 500 cm^{-1} e B) região de “fingerprint”.

O espectro eletrônico de UV/Vis do composto contendo níquel dissolvido em DMSO (Fig. 24) mostrou três picos em 290, 349 e 480 nm, além de dois ombros em 316 e 362 nm. Comparando os espectros das duas espécies vemos que os picos em 290, 349 e 480 nm, bem como o ombro em 362 nm, apresentam um ligeiro deslocamento, porém o mesmo perfil em

ambas as amostras. Com isso podemos dizer que, como há esse deslocamento no níquel para uma zona mais energética (comprimento de onda menor) podemos dizer que o metal está, de certa forma, influenciando os orbitais internos do ligante.

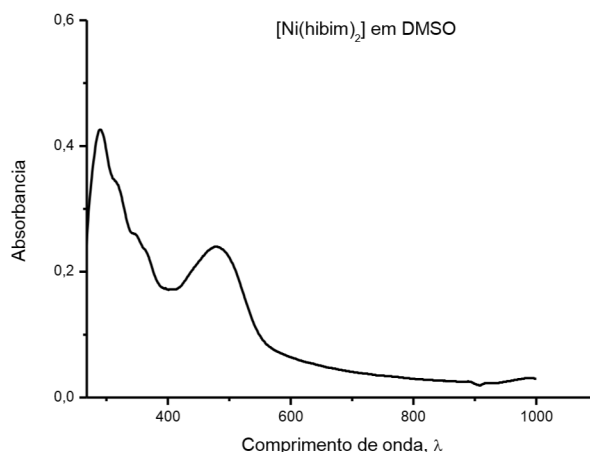


Figura 24: Espectro eletrônico na região UV/Vis para o composto $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]^{2+}$ (**4**) em DMSO em baixa concentração, devido à pouca solubilidade do material.

Os espectros de EPR do composto $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]$ (**4**) (Fig. 25) mostram no estado sólido um perfil isotrópico com valor de $g = 2,195$, espectro condizente com uma geometria octaédrica ao redor do metal contendo dois elétrons desemparelhados, com mais da metade da camada d preenchida. Quando solubilizamos a amostra em DMSO e medimos o espectro da solução congelada observamos que os parâmetros não mudam, ou seja, não há interferência do solvente nem mudança de geometria entre o estado sólido e a solução.

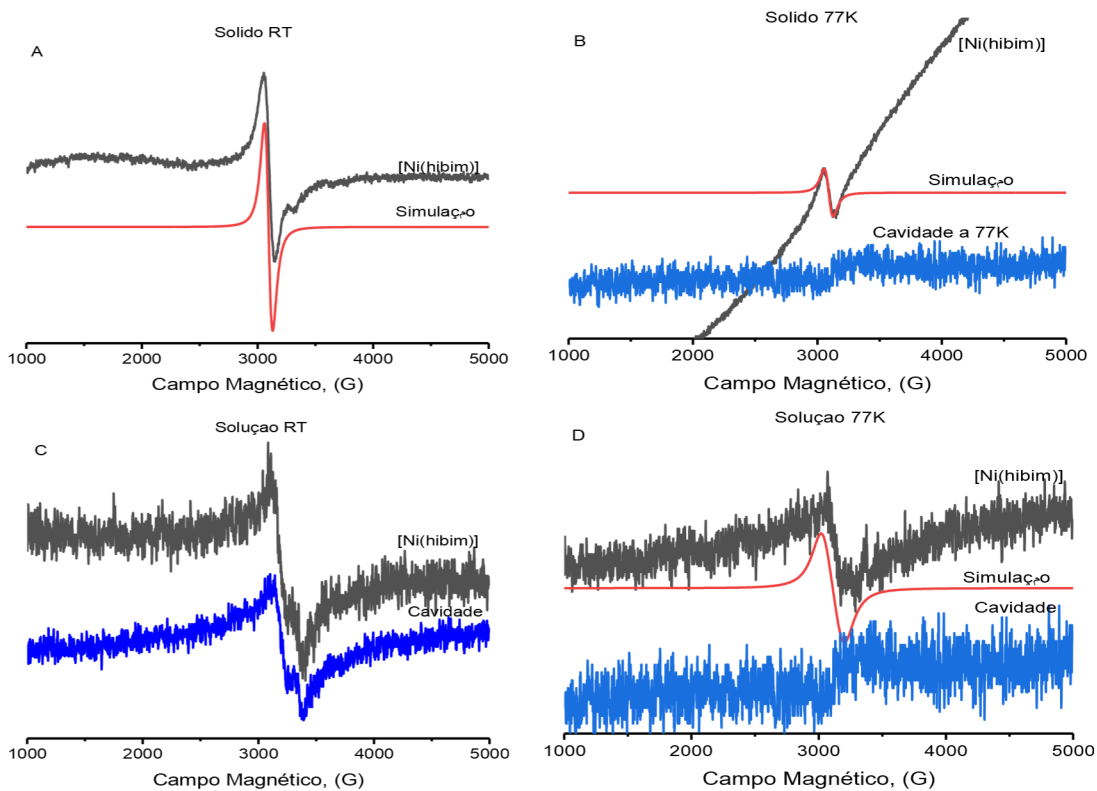


Figura 25: Espectro de EPR para o composto $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]$ (4) em: A) Sólido a temperatura ambiente, B) Sólido 77K, C) Dissolvido em DMSO, à temperatura ambiente e D) Solução de DMSO, a 77K.

3.2.5 Complexo $[\text{Zn}(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5).

O composto contendo zinco coordenado com o ligante “hibim” apresentou uma análise elementar com valores em porcentagem experimentais (calculado): C: 42,30 (42,77), H: 3,11 (4,57), N: 13,50 (13,60) Zn 10,44 (10,58) %, valores correspondentes a uma espécie química de fórmula $[\text{ML}_2]$, como podemos ver na Fig. 26, com três águas de hidratação.

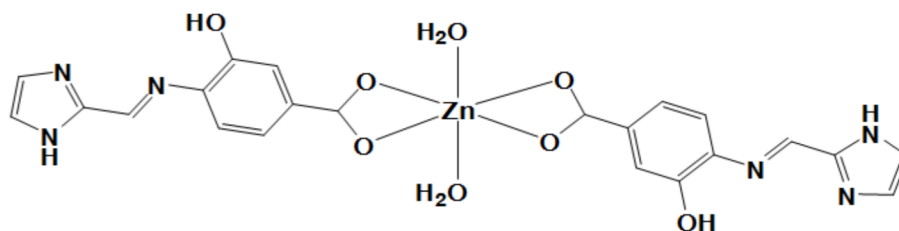


Figura 26: Estrutura do composto $[\text{Zn}(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5).

O infravermelho do complexo contendo Zn como metal (Fig. 27) apresentou valores de $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1600 e 1430 cm^{-1} respectivamente. A diferença observada foi de 70 cm^{-1} . Esses dados corroboram com a espécie química contendo os carboxilatos deprotonados e coordenados ao zinco.

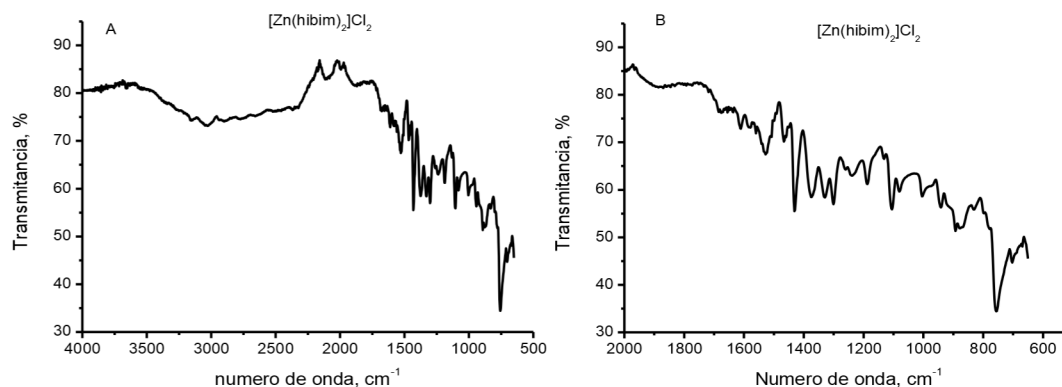


Figura 27: Espectro de infravermelho para o complexo $[\text{Zn}(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5) em: A) região de 4000 à 500 cm^{-1} e B) região de “fingerprint”.

O espectro de transição eletrônica de UV-Vis da amostra de zinco dissolvida em DMSO (Fig. 28) apresentou um sinal pouco intenso, quase no limite inferior de detecção, devido a sua baixíssima solubilidade. O perfil mostra apenas dois picos em 365 e 478nm. O restante do espectro não apresenta resolução suficiente para afirmarmos a presença de transição.

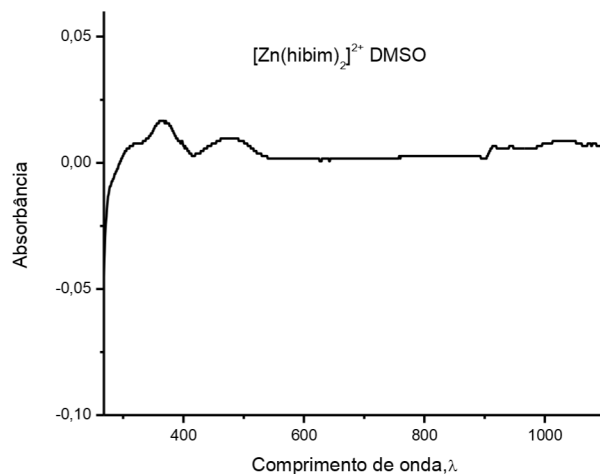


Figura 28: Espectro eletrônico no UV/Vis para o composto $[\text{Zn}(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5) em DMSO. O sinal é extremamente fraco, quase no limite de detecção inferior do equipamento, devido à baixa solubilidade do material.

Como o zinco apresenta camada d totalmente preenchida não foi possível obter espectro de EPR, já que este detecta transições provenientes da interação de um paramagneto com um campo externo.

Este composto foi sintetizado para servir de branco ou controle, caso necessário, para os dados de magnetismo, já que as amostras de zinco são diamagnéticas.

3.2.6 Complexo $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6)

A amostra de cobre coordenado com o ligante *hibim* apresentou análise elementar com valores em porcentagem experimentais (calculado): C: 36,67 (36,17), H: 3,26 (3,31), N: 11,11 (11,50) Cu 17,80 (17,40) %, valores correspondentes a uma espécie química de fórmula mínima [ML], como podemos ver na Fig. 29, coordenado a uma molécula de água, contendo dois cloretos como contra íon.

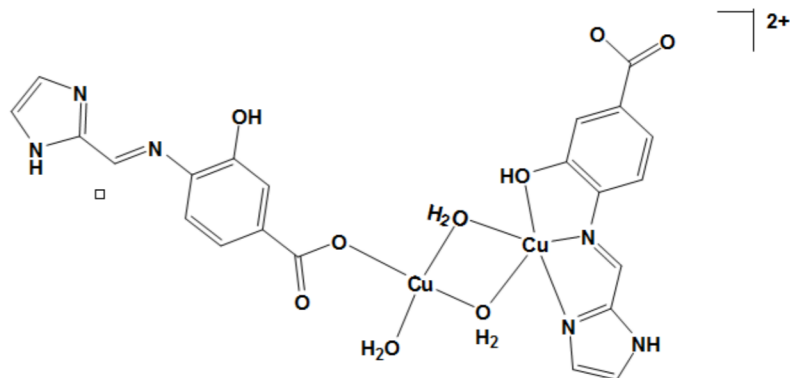


Figura 29: Estrutura do composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6).

O infravermelho da espécie de Cu(II) (Fig.30) apresentam picos característicos a duas espécies distintas de carboxilato na amostra. A primeira apresenta valores de $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1600 e 1321 cm^{-1} com uma diferença de 279 cm^{-1} . A presença dos três picos em 920 , 790 e 740 cm^{-1} indicam que este grupo se encontra coordenado de forma monodentada ao metal. A segunda espécie de carboxilato observado apresenta um pico largo em 1690 cm^{-1} o que é um indício de que o grupo se encontra protonado, porém através de ligações de hidrogênio intermoleculares.

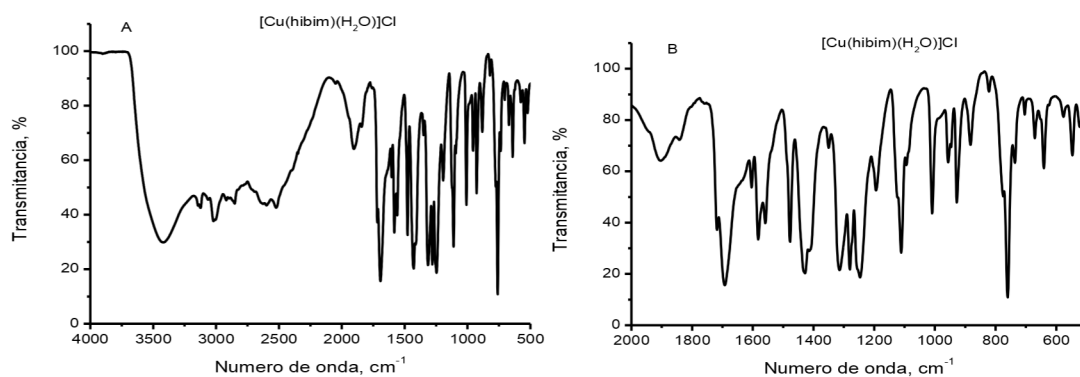


Figura 30: Espectro de infravermelho para o complexo $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6) em: A) região de 4000 à 500 cm^{-1} e B) região de "fingerprint".

O espectro eletrônico de UV/Vis do composto de cobre dissolvido em água (Fig. 31) mostra quatro picos característicos com valores de 205 , 264 , 346 e 449 nm . Comparando o

espectro do cobre com o de vanádio podemos observar que os picos observados no cobre se deslocam para um comprimento mais energético. Como os solventes empregados são diferentes é comum haver um deslocamento de banda e, como a água é um solvente prótico, que possibilita uma solvatação de uma molécula com carga, é esperado o deslocamento das bandas do ligante para comprimentos de onda menores.

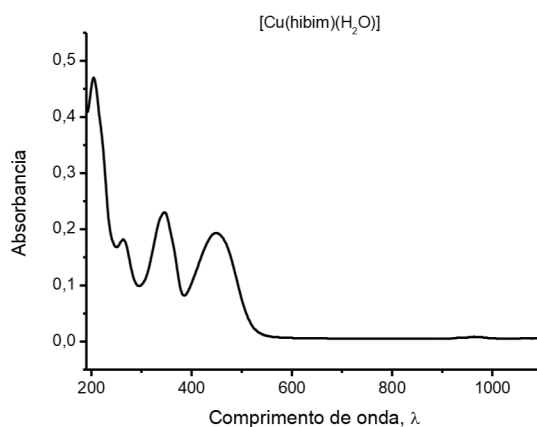


Figura 31: Espectro de transição eletrônica de UV/Vis para o composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (**6**), solubilizado em água.

Os dados de EPR obtidos para a amostra de cobre (Fig. 32) mostram uma espécie axial alongada no estado sólido com valores de $g_{\perp} = 2,0700$ e $g_{\parallel} = 2,2320$. Este sinal é característico de cobre $2+$ com distorção Jahn-Teller. Quando colocamos a amostra em solução aquosa e congelamos podemos ver que o perfil do espectro muda para uma espécie mais tetraédrica distorcida, com valores de $g = 2,0700$ e $2,1840$. A mudança de valores de g evidencia que, provavelmente uma outra molécula de água está se coordenando na quinta posição do complexo, modificando assim sua esfera de coordenação. Na solução em RT podemos ver que há a presença de um sinal, porém este sinal se encontra exatamente no sinal da cavidade impossibilitando a determinação de quaisquer parâmetros via simulação.

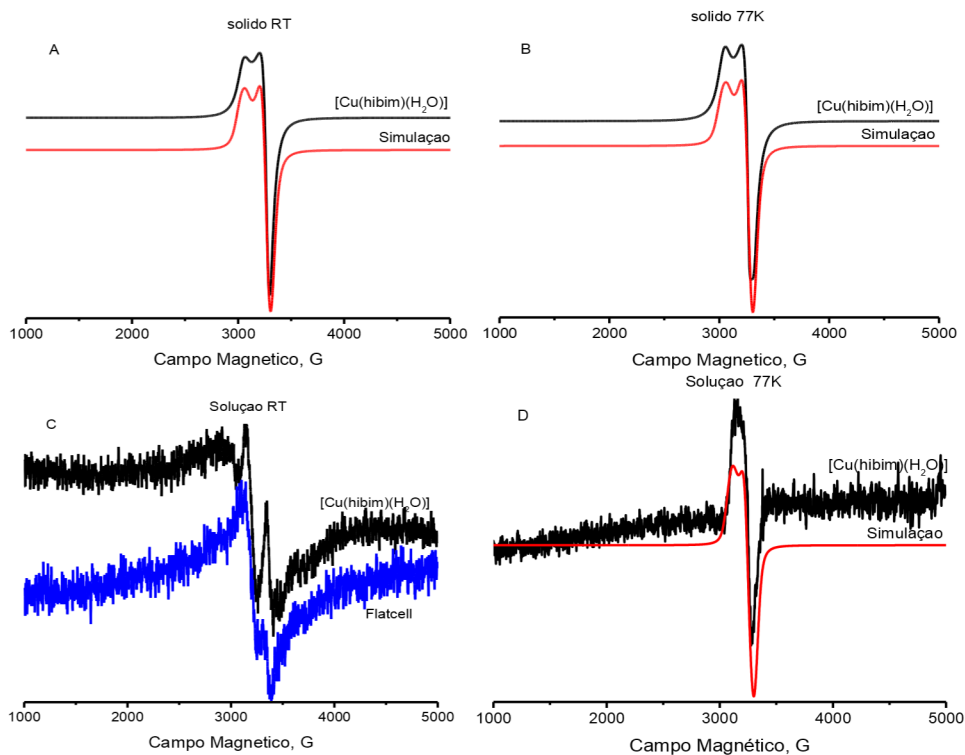


Figura 32: Espectro de EPR para o composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (**6**) em: A) Sólido a temperatura ambiente, B) Sólido a 77K, C) Dissolvido em DMSO à temperatura ambiente e D) Solução de DMSO a 77K.

3.3 Caracterização magnética dos materiais contendo o ligante “hibim”

Os dados de magnetismo foram obtidos pelo Prof. Dr. Rafael Sá de Freitas do Instituto de Física da USP, através de colaboração com nosso grupo de pesquisa. Esses dados complementaram os dados anteriormente obtidos por EPR e permitiram melhor compreensão das propriedades dos complexos metálicos preparados.

3.3.1 Composto $\text{Na}[\text{VO}(\text{hibim})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (**1**)

Os dados magnéticos do complexo contendo vanádio apresentam um comportamento paramagnético até uma temperatura por volta de 2,2K, onde a curva apresenta uma mudança de inclinação com valor de susceptibilidade menor, indicando um início de comportamento

antiferromagnético. A curva de χT X T (Fig.33) não nos dá nenhuma informação adicional, apenas que a amostra tem um comportamento paramagnético.

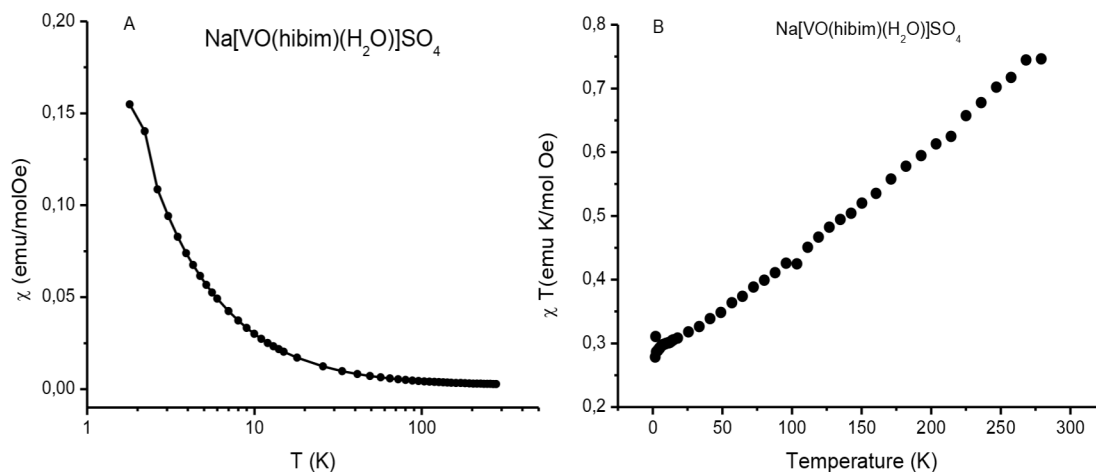


Figura 33: Dados de susceptibilidade magnética do composto Na[VO(hibim)(H₂O)]SO₄ (1) (A) e da susceptibilidade multiplicada pela temperatura (B) versus temperatura, sem correção diamagnética. Ambos os gráficos foram obtidos com um campo aplicado de 100Oe.

O gráfico de χ^{-1} versus temperatura (Fig.34) da amostra Na[VO(hibim)(H₂O)]SO₄ (1) indica um comportamento condizente com a lei de Curie-Weiss apenas em baixas temperaturas (<50°C), com valores condizentes com uma amostra contendo V⁴⁺ ($\mu_{\text{eff}} = 1,57$) e um desvio de $\theta_w = -0,25\text{K}$.

De acordo com a lei de Curie-Weiss o valor de θ negativo é a indicação de que a amostra sofre um acoplamento antiferromagnético.

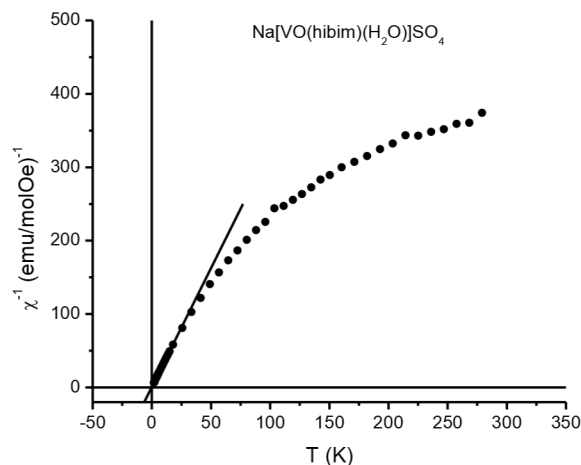


Figura 34: Gráfico de χ^{-1} versus temperatura para o composto **Na[VO(hibim)(H₂O)]SO₄ (1)**, a reta indica a faixa de temperatura onde a amostra segue a lei de Curie-Weiss.

Os dados de magnetização em função do campo com a temperatura fixa em 2K (Fig. 35) mostram uma reversibilidade com o aumento e diminuição do campo magnético, ou seja, a amostra não apresenta histerese mesmo em valores de campo muito fracos (por volta de 100Oe). O valor da magnetização obtido para a amostra encontra-se por volta de $0,6\mu_B$. O valor esperado para o íon de V^{4+} seria de $1,7\mu_B$, já que este apresenta apenas um elétron desemparelhado (configuração d^1). Os dados de magnetização corroboram com o obtido através do inverso da susceptibilidade e indicando que a magnetização máxima ocorre apenas em campos próximos de 6 Tesla.

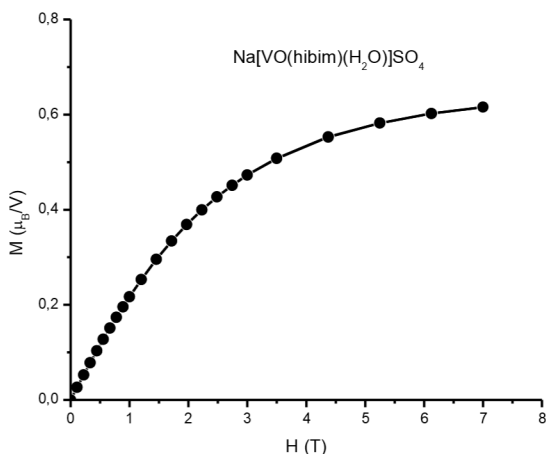


Figura 35: Magnetização em função do campo para o composto **Na[VO(hibim)(H₂O)]SO₄ (1)**.

3.3.2 Composto $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (2)$

A amostra $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (2)$ sob influência de um campo de 1000e apresentou um comportamento magnético característico de amostra com um valor de susceptibilidade extremamente baixo (Fig. 36). Quando a amostra atinge uma temperatura de 10K a susceptibilidade passa a aumentar, porém com um valor de susceptibilidade ainda muito baixo (0,01emu/mol.Oe). Quando realizamos o experimento com um valor de campo magnético aplicado maior (10000e) vemos que a amostra não muda de forma consistente sua taxa de subida, apresentando valores ainda muito baixos. Esse comportamento pode ocorrer devido ao emparelhamento quase que total dos dois centros metálicos de Mn^{3+} .

Os dados de $\chi T \times T$ mostram o comportamento de uma espécie paramagnética, sem ser possível discernir melhor o comportamento do material.

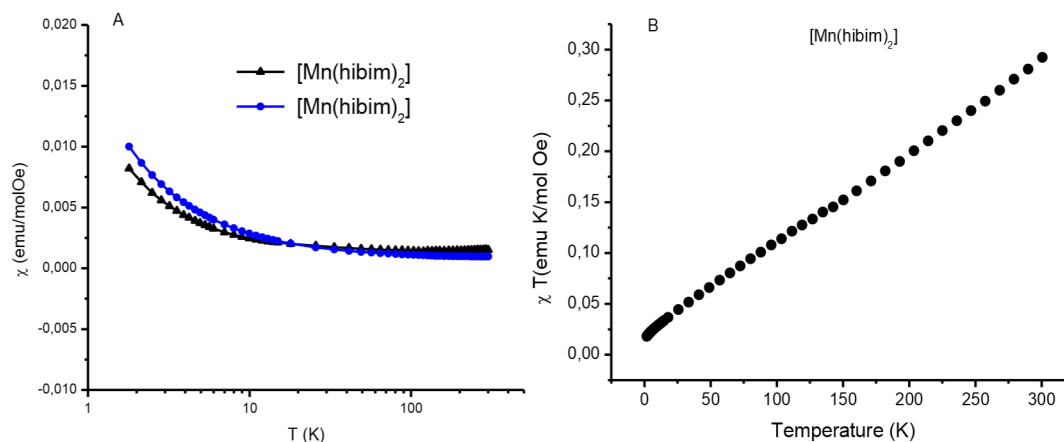


Figura 36: Dados de Susceptibilidade magnética para a amostra $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (2)$ (A) e susceptibilidade magnética multiplicada pela temperatura (B), frente a temperatura em K, com a amostra sob influência de um campo de 1000e em preto e 10000e em azul.

Quando passamos a analisar o gráfico de χ^{-1} por T (Fig. 37), vemos que a curva segue o padrão de Curie-Weiss apenas abaixo da temperatura de 5K. Os valores obtidos pela

aproximação da equação indicam um desvio diamagnético de $\theta_w = -0,55\text{K}$. Com um valor obtido par o $\mu_{\text{eff}} = 2,38$.

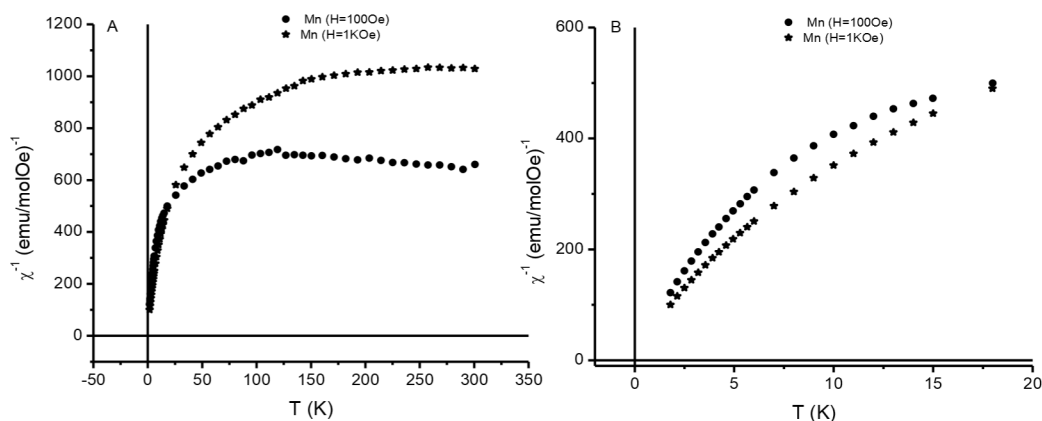


Figura 37: A) Gráfico de χ^{-1} versus temperatura para o composto $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) e B) zoom na região que segue o comportamento de Curie –Weiss.

Passando a analisar o gráfico da magnetização em função do campo magnético (Fig.38), os dados mostram que o composto apresenta um valor de saturação magnética por volta de $0,04\mu_B$ por átomo de metal. Este valor é condizente com amostras apresentam um forte acoplamento antiferromagnético entre os átomos de metal.

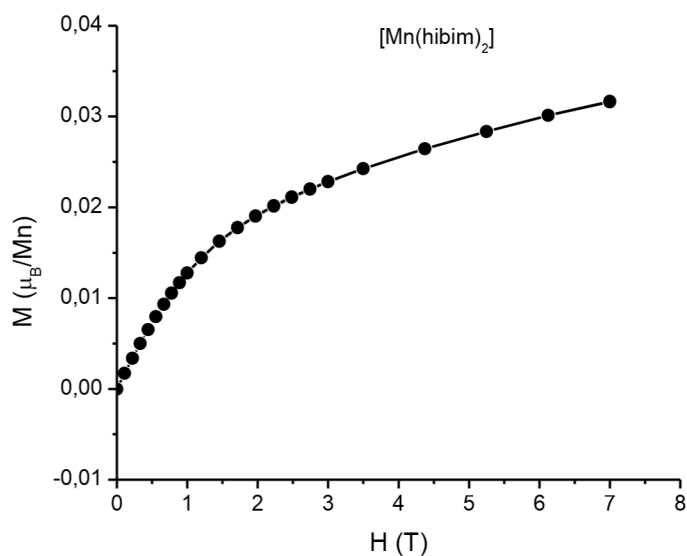


Figura 38: Magnetização frente ao campo magnético para a amostra $[\text{Mn}_2(\text{hibim})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) .

3.3.3 Composto $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl}$ (3)

A amostra contendo cobalto como metal apresentou dados de susceptibilidade magnética (Fig. 39) condizentes com uma espécie paramagnética até uma temperatura de $\sim 100\text{K}$, quando começa a sofrer um acoplamento antiferromagnético, como podemos ver na Fig. 30 B.

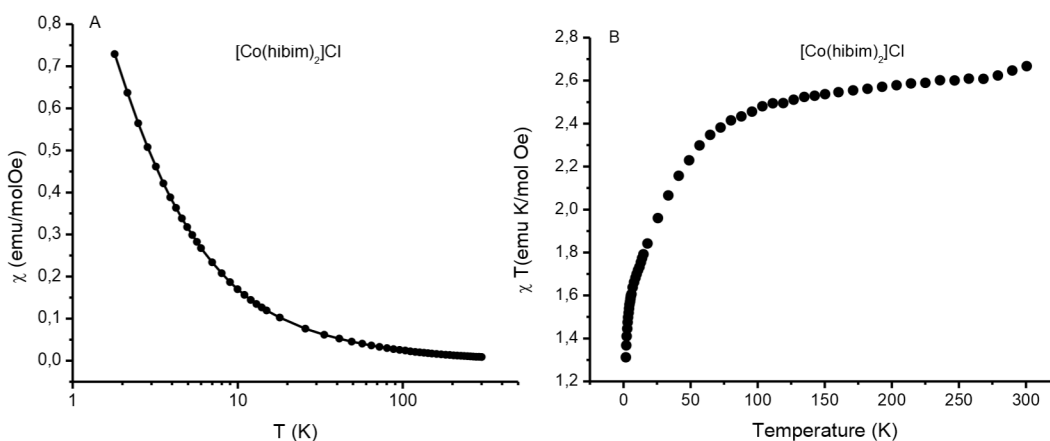


Figura 39: Dados de Susceptibilidade magnética para a amostra $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl}$ (A) e susceptibilidade magnética multiplicada pela temperatura (B), frente a temperatura em K, com a amostra sob influência de um campo de 100Oe.

O gráfico de χ^{-1} por T (Fig. 40) nos dá valores de $\mu_{\text{eff}} = 4,66$, valor condizente com amostras de Co^{2+} spin alto, contendo 3 elétrons desemparelhados, ou seja, em uma geometria octaédrica. O desvio de Weiss para a lei de Curie apresenta valor de $\theta_w = -10\text{K}$.

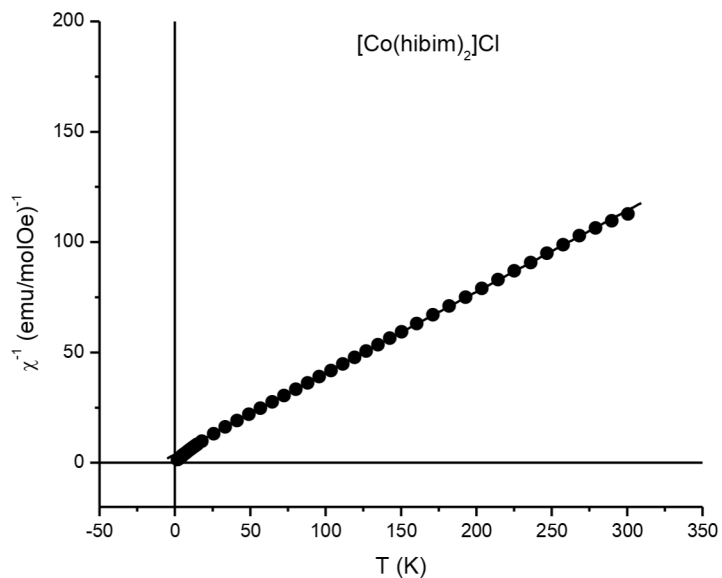


Figura 40: Gráfico de χ^{-1} versus temperatura para o composto $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl}$ (3).

A Magnetização em função do campo magnético (Fig. 41) mostra uma saturação com um valor próximo de $2,4 \mu_B$ por átomo de Co. Este valor corresponde a uma espécie contendo três elétrons desemparelhados, porém com um acoplamento antiferromagnético.

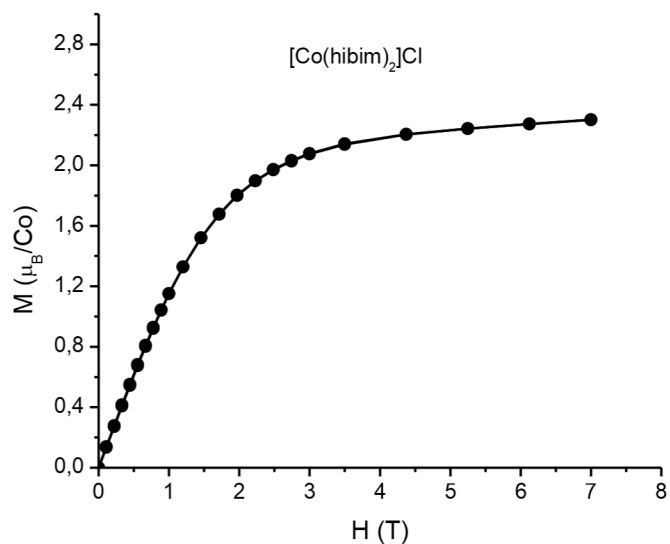


Figura 41: Magnetização em função do campo magnético para o composto $[\text{Co}(\text{hibim})_2]\text{Cl}$ (3).

3.3.4 Composto $[\text{Ni}(\text{hibim})_2](4)$

Os dados de susceptibilidade magnética da amostra $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]\text{Cl}_2$ (4) (Fig. 42) mostram um valor de susceptibilidade máximo de 0,3 emu/mol.Oe. Sua curva de $\chi T \times T$ é característico de uma espécie paramagnética que passa a sofrer interações antiferromagnéticas a partir de $T = 25\text{K}$.

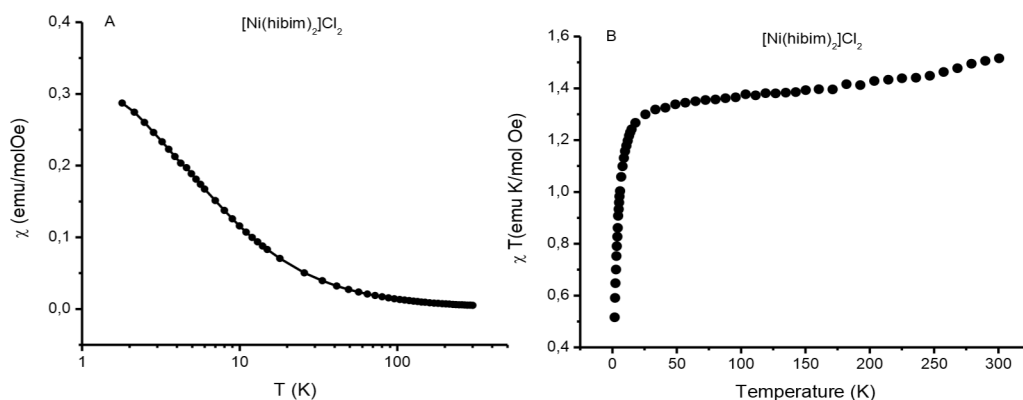


Figura 42: Dados de Susceptibilidade magnética para a amostra $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]$ (4) (A) e susceptibilidade magnética multiplicada pela temperatura (B), frente a temperatura em K, com a amostra sob influência de um campo de 100Oe.

Quando expressamos o inverso da susceptibilidade em função da temperatura (Fig. 43), observamos, que a amostra segue a relação de Curie-Weiss com um valor de $\mu_{\text{eff}} = 2,83$ e um desvio de Weiss de $\theta_w = -5,43\text{K}$. Valores condizentes com uma espécie de Ni^{2+} com geometria octaédrica e configuração d^8 .

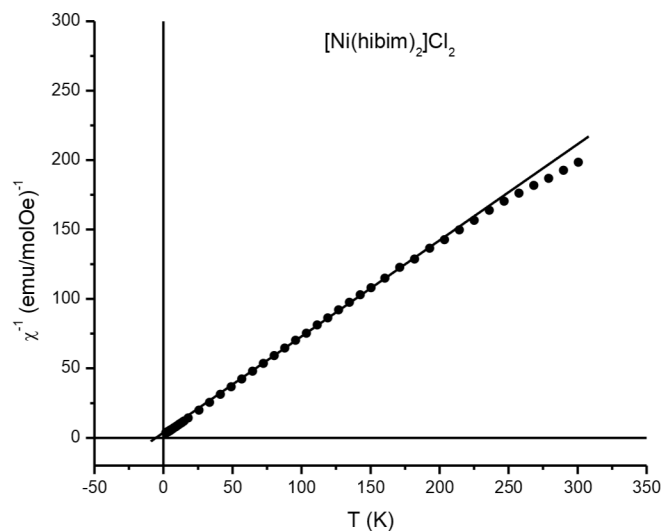


Figura 43: Gráfico de χ^{-1} versus temperatura para o composto $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]$ (4).

Por fim, construindo um gráfico de magnetização em função do campo (fig. 44) podemos ver que a amostra não atinge seu ponto de saturação magnética até 7 Tesla. O valor, porém, deve ser próximo de $2,4\mu_B$. Valor condizente com uma espécie contendo dois elétrons desemparelhados, porém com um pequeno acoplamento antiferromagnético.

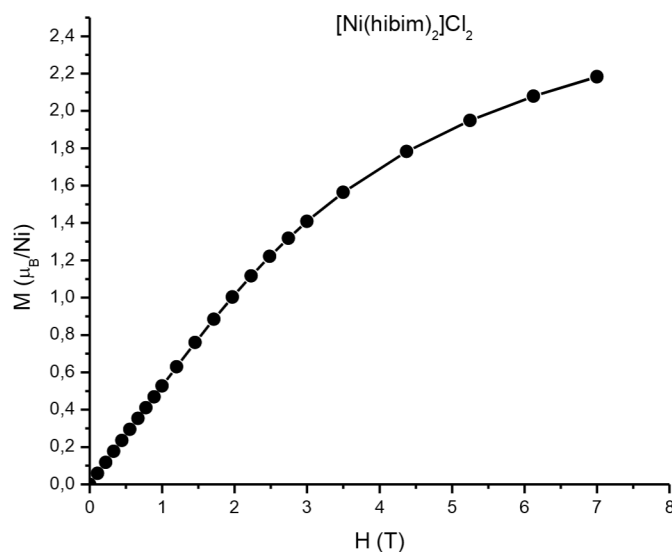


Figura 44: Magnetização em função do campo magnético para o composto $[\text{Ni}(\text{hibim})_2]$ (4).

3.3.5 Composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6)

Os dados de Magnetismo para o composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6) mostram um perfil característico de paramagneto até uma temperatura aproximada de 2,5K, quando a amostra passa a se comportar de forma anômala (Fig.45A). Quando analisamos essa mudança de comportamento em função do campo magnético aplicado (Fig. 45B) podemos observar que ele se aplica apenas quando o campo está abaixo de 100 Oe.

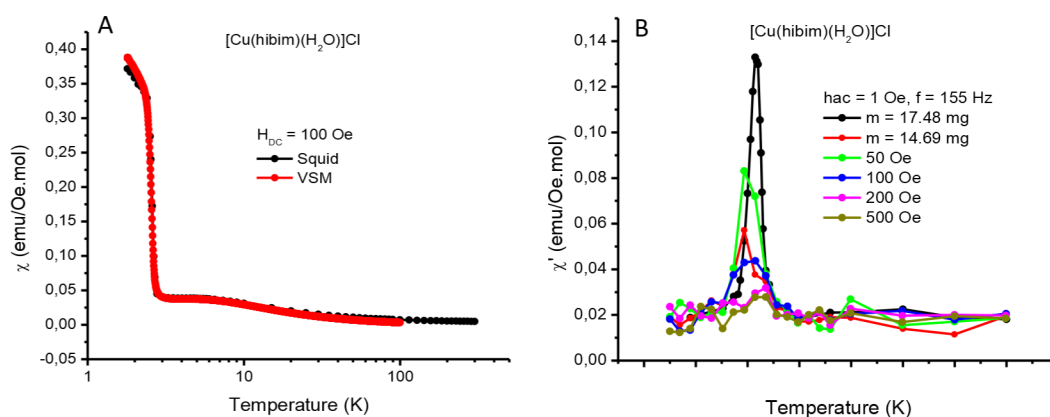


Figura 45: A) Comparação da magnetização versus temperatura em um campo fixo em 100 Oe entre os equipamentos SQUID e o VSM (Vibrating-sample magnetometer), para o composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6) e B) derivada da susceptibilidade magnética versus temperatura para diferentes valores de campo.

O gráfico de $\chi T \times T$ (Fig. 46) nos dá um panorama mais preciso do comportamento magnético da amostra. Inicialmente a amostra começa a se tornar antiferromagnética, diminuindo o valor da susceptibilidade a partir de 17K. Quando a amostra chega em 2,5K podemos observar uma mudança drástica no comportamento magnético, quando a amostra passa a se comportar como “ferromagnética”. Ao atingir o valor de 2,3K a amostra começa a se comportar como antiferromagnética novamente.

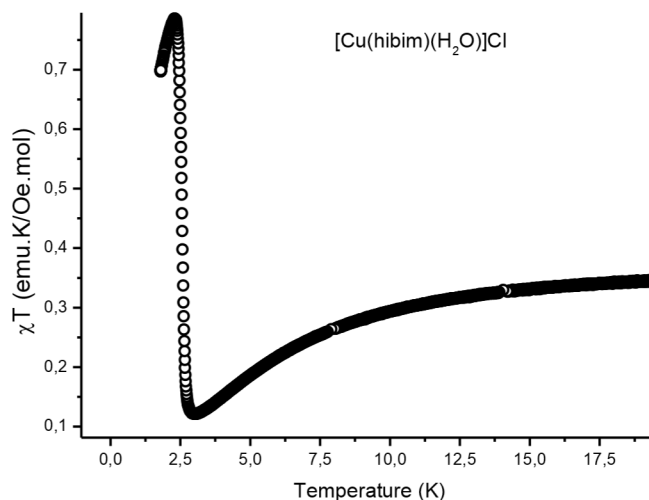


Figura 46: gráfico de susceptibilidade magnética temperatura frente a temperatura, da amostra $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (**6**) realizado com um campo fixo em 100 Oe.

A curva do inverso da susceptibilidade em função da temperatura (Fig.47) mostra um comportamento que segue a lei de Curie-Weiss apenas em baixas temperaturas, porém quando a amostra atinge um valor de 3K o comportamento deixa de respeitar a aproximação.

Na faixa de temperatura em que a amostra segue o comportamento de Curie-Weiss podemos observar que a amostra apresenta comportamento antiferromagnético com um valor de desvio de $\theta_w = -11,5\text{K}$ e um valor de $\mu_{\text{eff}} = 1,71$, condizente com uma espécie de Cu^{2+} com geometria O_h ou T_d . Este comportamento é condizente com uma espécie binuclear de cobre.⁵⁵

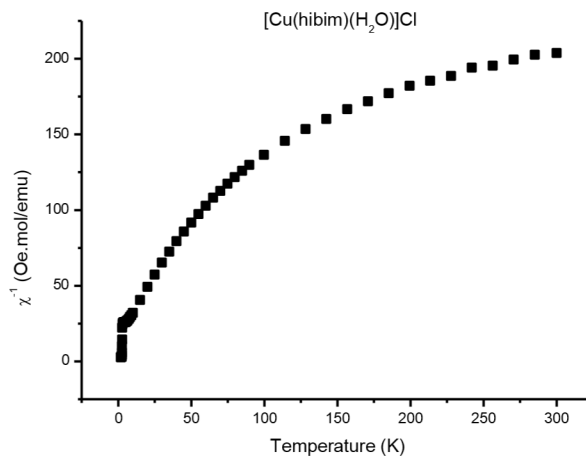


Figura 47: Gráfico de χ^{-1} versus temperatura para o composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (**6**).

Quando construímos um gráfico de magnetização em função do campo (Fig. 48) podemos observar que o comportamento magnético persistente se aplica até 0,2 Tesla, porém com valor máximo de magnetização proveniente do arranjo eletrônico em 0,1 Tesla. Fora desta faixa o material se comporta como um paramagneto de cobre convencional.

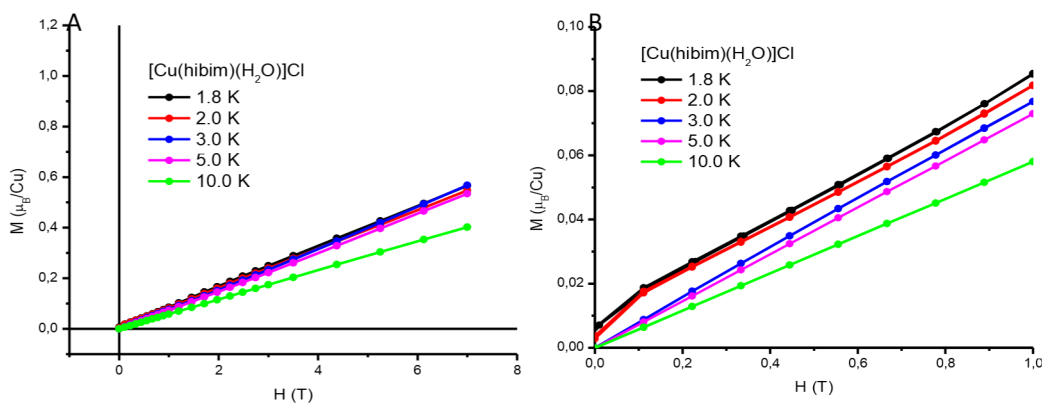


Figura 48: Magnetização em função do campo, em tesla, para a amostra $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6) em A) até 8T e B) até 1T (10^4Oe).

Passando a analisar o gráfico de magnetização em função do campo (Fig.49) podemos ver que o material sofre uma histerese, característica de material ferromagnético. Um fator intrigante é o fato da magnetização continuar aumentando, mesmo depois da histerese, o que indica que a amostra não atinge sua magnetização máxima até 10000Oe . O comportamento ferromagnético ocorre apenas na temperatura medida de 2,1K. Quando a amostra atinge 2,6K esse comportamento deixa de existir. Juntando as informações obtidas através da Fig. 25 e da magnetização em função do campo podemos supor que o comportamento de histerese deve ocorrer apenas entre as temperaturas de 2,5 e 2,1K, com seu máximo em 2,3K, valor máximo observado no gráfico de χT .

Como o cobre apresenta apenas um elétron desemparelhado por molécula espera-se que a magnetização máxima obtida seja de $1,7\mu\text{B}$. Como podemos observar a amostra apresenta uma magnetização próxima de $0,01\mu\text{B}$, ou seja, mesmo apresentando um comportamento ferrimagnético, ou seja, na estrutura cristalina do material os elétrons se

encontram parcialmente desemparelhados, levando a uma densidade magnética diferente de 0 em um determinado sentido.

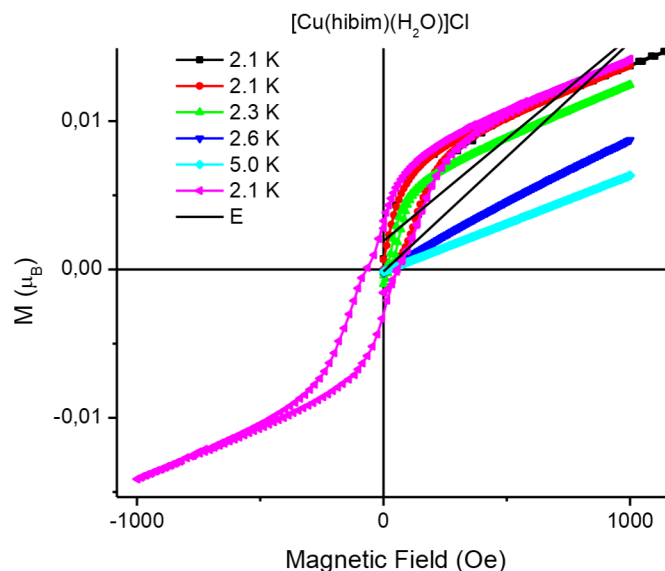


Figura 49: Gráfico magnetização em função do campo em Oe para o composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6), mostrando uma histerese em 2,1K.

Comparando os dados de magnetismo obtidos pelo magnetômetro SQUID e VSM (Fig. 50A), podemos ver que há um desvio entre as duas técnicas, provenientes da precisão dos equipamentos (SQUID é mais sensível), porém o comportamento da amostra se mantém idêntico em ambos. Com isso podemos afirmar que o ferromagnetismo proveniente da amostra é fraco ou médio, já que um forte ferromagnetismo ocasionaria um desvio maior, devido aos princípios de cada técnica, comprovando que a amostra sofre ferrimagnetismo.

Continuando a caracterização do composto de cobre foi realizado o experimento de calor específico em função da temperatura da amostra de Cu (Fig. 50B), para determinar se a origem do comportamento magnético era proveniente de uma mudança de fase cristalina do material, gerando uma conformação que favoreceria os alinhamentos parciais dos spins eletrônicos do material.

Como podemos observar pelo gráfico há uma mudança de fase entre 4 e 6K e uma segunda, mais sutil entre 2,1 e 2,7K. Como o comportamento anômalo ocorre por volta de 2,5K podemos dizer sim, que o magnetismo é decorrente de uma mudança de fase do material.

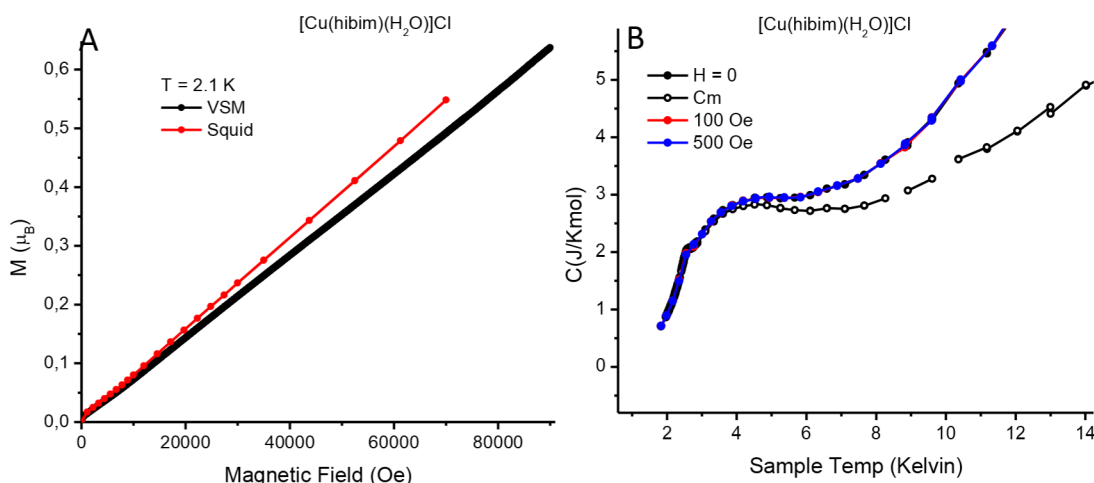


Figura 50: A) comparação entre os equipamentos VSM e SQUID a 2,1K para o composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6) e B) medidas de calor específico em função da temperatura para o composto $[\text{Cu}_2(\text{hibim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (6) em 100 e 500Oe.

O comportamento de histerese observado na magnetização pode ocorrer devido a aproximação dos dois centros de cobre onde um elétron passa a interagir mais fortemente com o elétron do segundo átomo de metal. Quando isto ocorre os vetores magnéticos passam a servir com “âncoras” onde o “flip” do elétron passa a ser mais energético (interações de repulsão), com isso há a presença da histerese. Esse comportamento não ocorre em temperaturas mais elevadas pois provavelmente a ligação ponte seja muito fraca deixando os centros metálicos mais afastados. Com a redução da temperatura as vibrações das ligações ficam mais inibidas, gerando a aproximação e, conseqüentemente, a interação magnética.

3.4 Conclusões

Através da caracterização dos complexos mononucleares contendo ligante “*hibim*” podemos observar que o metal influencia de forma significativa o comportamento magnético do material. O cobre, na série estudada, parece ser o melhor metal para aplicações cujo emparelhamento ferromagnético seja importante, apresentando uma histerese em baixos valores de campo externo (200Oe), devido a um magnetismo persistente do material.

Escolhemos para esses estudos um ligante (*hibim*) em que os grupos coordenantes disponíveis envolviam dois átomos de N num grupamento imínico e um átomo de O num grupamento fenólico, além dos grupamentos carboxilatos. Esse ligante mostrou-se versátil e promissor no campo do magnetismo, quando associado aos diferentes metais de transição estudados.

O ligante coordenado ao manganês formou uma espécie do tipo *paddlewheel* ou gaiola, onde os átomos de manganês se encontram fortemente acoplados de forma antiferromagnética através dos grupos carboxilatos.

Capítulo 4. Propriedades magnéticas de estruturas metal-orgânicas polinucleares

4.1 Sínteses dos compostos polinucleares

As sínteses de polímeros de coordenação são comumente realizadas através de três técnicas, visando obter estruturas estáveis e multifuncionais.⁵⁶ Uma delas é o método de bancada, onde o íon metálico e o ligante orgânico são colocados em um balão e deixados sob agitação por um determinado tempo, à temperatura ambiente ou sob aquecimento. Este método é pouco seletivo, podendo formar misturas ou compostos com diferentes fases cristalinas. Neste trabalho este método será denominado via refluxo, devido à formação do ligante que, por se tratar de uma reação de condensação para formação de uma ligação imínica, ocorre sob refluxo. O segundo procedimento e o mais amplamente utilizado é o método via reator solvotermal, onde o material é sintetizado sem a presença de agitação, porém sob pressão e temperaturas elevadas. Este procedimento favorece a formação do produto termodinâmico mais estável, já que o material permanece por, geralmente, 3 dias no “bulk” do reator. O terceiro método é a síntese em reator microondas.^{57,58}

A vantagem deste método é a agilidade de formação do produto, já que a síntese é realizada em questão de algumas horas ou mesmo alguns minutos.

A opção da síntese via método refluxo foi devido à necessidade de formação do ligante pré-síntese do polímero de coordenação, sendo assim a síntese do complexo ocorre de forma direta, *in situ*, sem isolar o ligante previamente.

Como forma de comparação, um dos compostos foi sintetizado via método solvotermal, já que este é o método mais comumente aplicado na literatura.

Para avaliar a formação e dimensão de poros é utilizada a técnica de medição de área superficial, onde as isotermas são classificadas em 6 tipos (Fig.51).⁵⁹ As isotermas do tipo 1 são características de compostos microporosos; as isotermas do tipo 2 e 4 são características de amostras não porosas ou de poros relativamente grandes (macroporoso), respectivamente; as isotermas do tipo 3 e 5 apresentam estruturas onde a molécula adsorvida apresenta maior interação com a matriz porosa e a isoterma 6 representa uma matriz não porosa, porém com superfície quase uniforme.

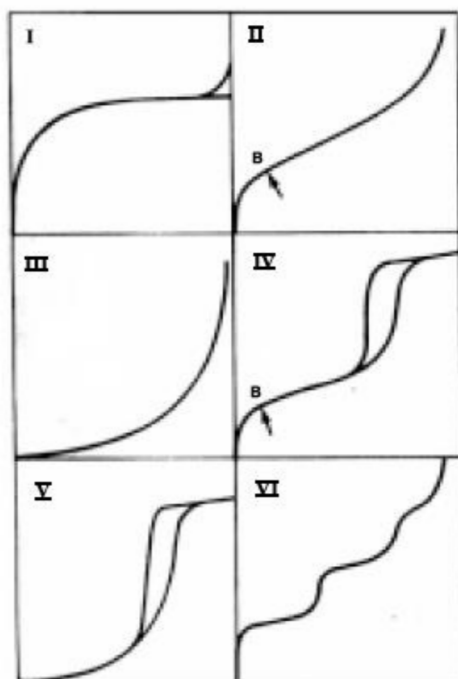


Figura 51. Perfis de isotermas características de materiais sólidos, divididas em seis tipos.

2.3.1 Sínteses do composto [Cu(hibim)(pz)]

O Composto [Cu(hibim)(pz)] foi sintetizado por duas técnicas diferentes. A primeira foi por via convencional, similar à síntese dos complexos mononucleares do capítulo anterior,

porém com uma concentração maior de metal, para servir como “ponte” entre os monômeros. O segundo método foi por via reator solvotermal, que consiste em realizar a síntese sob pressão, para favorecer a formação das espécies poliméricas. Ambas as sínteses serão descritas a seguir.

2.3.1.1 Síntese via método de refluxo (composto 7)

Na síntese via refluxo foi adicionado ao balão reacional 612 mg (~4mmol) do ácido 4-amino-3-hidroxibenzóico juntamente a 20ml de solução água/metanol (1:1). O balão foi posto sob ligeiro aquecimento e agitação até a solubilização do sólido. À solução formada foram então adicionados 384 mg (~4mmol) de 2-imidazolcarboxaldeído dissolvidos em 21ml de uma mistura metanol/água (2:1). Após a adição do segundo precursor, o pH aparente foi corrigido para aproximadamente 5 com adição de NaOH 0,1M. A síntese foi posta sob refluxo e agitação por uma hora. Após esse período a solução apresentava uma coloração marrom escura. O aquecimento foi desligado e a amostra permaneceu sob agitação até a temperatura ambiente, onde o pH aparente foi corrigido para 7 com adição da mesma solução de NaOH.

Em seguida, 1024 mg (~6mmol) de cloreto de cobre dihidratado, dissolvidos em 1ml de água foram adicionados gota a gota à solução contendo o ligante, tendo sido observado a solução adquirir um tom marrom esverdeado, com o início da formação de precipitado. Logo após a completa adição do metal, 320 mg (~4mmol) de pirazina dissolvidos e 10mL de solução metanol/água (1:1) foram adicionados lentamente e observou-se a formação de um sólido marrom avermelhado. Após o término das adições esperou-se 10 minutos sob agitação e então o composto foi filtrado em filtro de placa sinterizada e lavado com etanol gelado. Foram obtidos 1,623 g de composto, cujo rendimento foi de aproximadamente 90%.

2.3.1.2 Síntese via método solvotermal (composto 8)

O ligante “*hibim*” foi sintetizado analogamente à síntese via refluxo, a partir de 616 mg (~4mmol) de ácido 4-amino-3-hidroxibenzóico dissolvidos em solução de metanol/água (1:1) sob ligeiro aquecimento e agitação. O precursor 2-imidazolcarboxaldeído dissolvido em mistura de metanol/água (2:1) foi em seguida adicionado e o pH aparente corrigido com NaOH (0,1M) até ~5. A solução foi mantida sob refluxo por uma hora. Após esse período, o líquido marrom foi despejado em um copo de teflon juntamente a 260mL de solução metanol/água (1:1), 1069 mg (6mmol) de cloreto de cobre dihidratado e 326 mg (~4mmol) de pirazina sólida. O copo foi então acoplado ao reator solvotermal e posto sob agitação de 150 rpm, a 160°C e uma pressão de 10,3 bar (150psi), por dois dias. Não foi controlada a rampa de aquecimento nem de resfriamento, no início e término da síntese. O pH da síntese não foi corrigido para aproximadamente 7 após a formação do ligante como ocorreu na síntese via refluxo.

Após o período de síntese, observou-se a formação de um sólido marrom avermelhado, que foi filtrado em filtro de placa sinterizada e lavado com etanol gelado. O rendimento foi de aproximadamente 80%.

2.3.2 Síntese do composto [Cu(*hibim*)(4,4'-bipy)] (9)

O composto [Cu(*hibim*)(4,4'-bipy)](9) foi sintetizado a partir de 616 mg (4mmol) de ácido 4-amino-3-hidroxibenzóico em um balão, ao qual foram adicionados 20ml de uma mistura de água/metanol (1:1) e mantido sob ligeiro aquecimento e agitação até a completa dissolução do precursor. Foi então adicionada uma solução de 363 mg (4mmol) de 2-imidazolcarboxaldeído dissolvidos em outros 20ml de mistura metanol/água (2:1). O pH aparente foi corrigido para aproximadamente 5 com NaOH (0,1M) e a solução foi posta sob

refluxo por uma hora. Após o período de formação do ligante “*hibim*” o aquecimento foi interrompido e o pH aparente foi corrigido para aproximadamente 7, com a mesma solução de NaOH (0,1M). A seguir, 1058 mg (6mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 2 mL de água foram adicionados, gota a gota, à solução do ligante e, logo após a adição do metal, juntou-se lentamente 629 mg (4mmol) de 4,4'-bipiridina dissolvidos em 20mL de metanol/água (1:1) para a formação do polímero de coordenação. A mistura, que apresentava uma coloração castanha escura, tornou-se marrom terra após o término das adições de reagentes devido à formação do sólido. A síntese permaneceu sob agitação durante 20 minutos e então foi filtrada em filtro de placa sinterizada e o precipitado foi lavado com etanol gelado. O rendimento foi de aproximadamente 70%.

2.3.3 Síntese do composto [Mn(*hibim*)] (10)

O composto [Mn(*hibim*)] (10) foi sintetizado via método de refluxo onde se adicionou 618 mg (4mmol) de ácido 4-amino-3-hidroxibenzoico a um balão juntamente a 20mL de mistura de metanol/água (1:1). A amostra foi posta sob ligeiro aquecimento e agitação até a solubilização do ligante, quando foram adicionados 385 mg (4mmol) de 2-imidazolcarboxaldeído dissolvidos em 20ml de metanol/água (2:1). Após a solubilização total dos ligantes o pH aparente foi corrigido para 5 com NaOH (0,1M) e a solução foi posta sob refluxo por uma hora, quando adquiriu uma coloração castanha escura. Após a formação do ligante, o aquecimento foi interrompido, o pH aparente foi modificado para 7 com a mesma solução de base e iniciou-se a adição de 594 mg (3mmol) de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 2ml de água, gota a gota. A coloração da solução permaneceu igual durante todo o processo mantendo uma cor marrom escuro. O composto foi então posto na geladeira por sete dias até

a formação de cristais marrons, onde foi filtrado em filtro de placa sinterizada e lavados com etanol gelado. O rendimento foi de aproximadamente 60%. A adição do linker não se fez necessária, pois o manganês é comumente observado em compostos hexacoordenados, em vez de tetra ou penta coordenado como o cobre, logo sua esfera de coordenação estaria totalmente preenchida com os átomos doadores presentes no ligante, como podemos observar na Figura 68.

Foram assim obtidos 4 complexos com o mesmo ligante hibim, que se esperava fossem poliméricos: dois de cobre com pirazina (pz), ou com 4,4'-bipy (bipy) como linkers, [Cu(hibim)pz] (7 e 8) e [Cu(hibim)(bipy)] (9), e um de manganês, [Mn(hibim)] (10).

2.4 Caracterização dos compostos polinucleares

Os compostos sintetizados por serem materiais insolúveis em solventes orgânicos foram caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), difração de raio-X de pó (PDRX), análise de área superficial pelo método de BET e por espectroscopia EPR no estado sólido.

As medidas de MEV e PDRX vão nos fornecer informações sobre a morfologia e cristalinidade do material. O EPR vai informar sobre geometria e estrutura do centro metálico e sua esfera de coordenação; a TGA mostrará a estabilidade térmica do material, possíveis presenças de material adsorvido e transições de fase, caso haja. Já o BET nos mostrará a porosidade do material e sua capacidade adsortiva de gás.

2.4.1 Caracterização do composto [Cu(hibim)(pz)]

A caracterização do composto [Cu(hibim)(pz)], por ter sido sintetizado por dois métodos diferentes, será dividida, neste trabalho, em dois tópicos, um para cada síntese. No final será feito uma comparação entre os compostos obtidos, mostrando que o processo de síntese pode influenciar a estrutura do material preparado.

2.4.1.1 Composto[Cu(hibim)(pz)](7) via síntese por refluxo

A primeira técnica de caracterização realizada foi o PDRX, para determinarmos padrões de cristalinidade do composto, bem como a presença de algum resquício de ligante ou impureza que pudesse ter sido incorporada.

O difratograma apresentado na Fig. 53 mostra uma estrutura com orientação preferencial já que apresenta um plano de difração muito mais intenso que os outros (presença de dois picos muito mais intenso que os outros). Outra informação que obtivemos foi utilizando a equação de Bragg (equação 1) onde determinamos as distâncias interplanares dos planos de difração. Com isso podemos ver que o composto apresenta uma célula unitária com dois eixos de mesma distância e o terceiro mais afastado.

$$\lambda_m = \frac{C}{T} \quad (1)$$

Sabendo que a esfera de coordenação do cobre apresenta o eixo z, geralmente, mais alongado que os eixos x,y, propusemos a estrutura apresentada na figura 52.

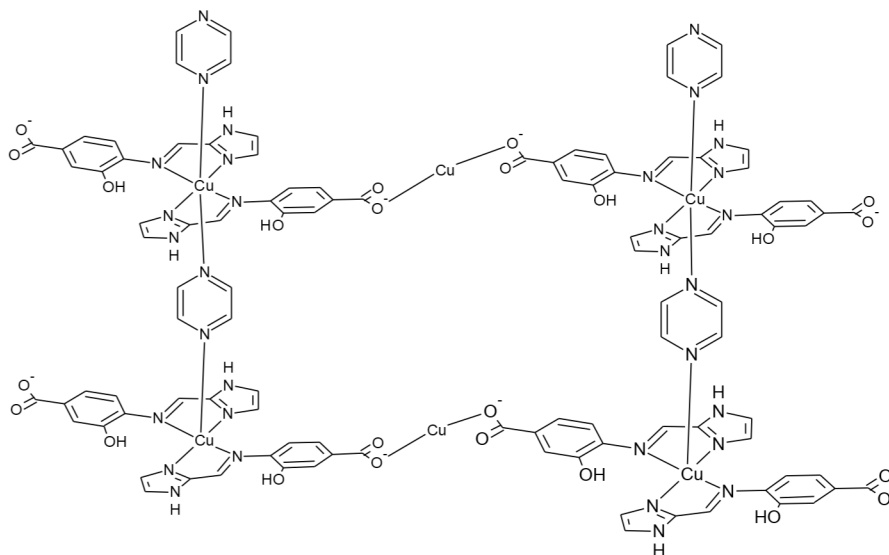


Figura 52: Estrutura proposta para o composto **[Cu(hibim)(pz)]** com seus prolongamentos no decorrer do eixo x e z.

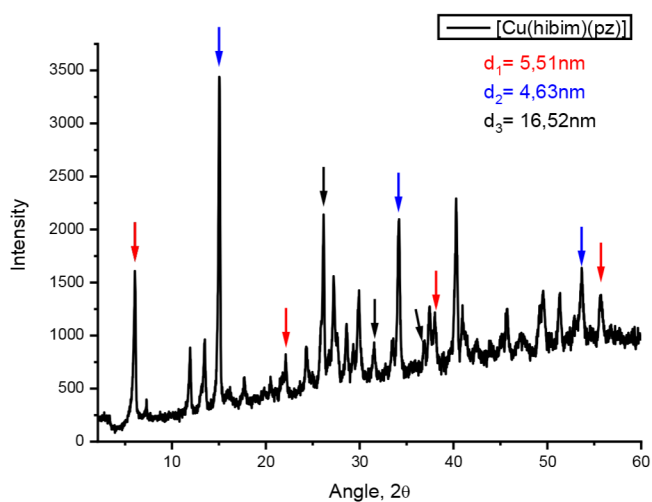


Figura 53: Difractograma do composto **[Cu(hibim)(pz)]** sintetizado via método do refluxo. As distâncias interplanares foram calculadas através da equação de Bragg.

Seguindo com a caracterização do material, foram obtidas imagens de MEV, que mostram uma estrutura lamelar com dois tipos de formato. Um retangular e outro pontiagudo (Fig.54). Com isso podemos ver que a síntese pelo método de refluxo dificulta a formação de um composto homogêneo morfologicamente. Quando intensificamos a intensidade do feixe de elétrons para 5kW de potência podemos identificar as lamelas mais internas da estrutura.

Isso é um indício que a grossura de cada camada é relativamente fina, possibilitando a passagem do feixe para as camadas inferiores (Fig. 55-D).

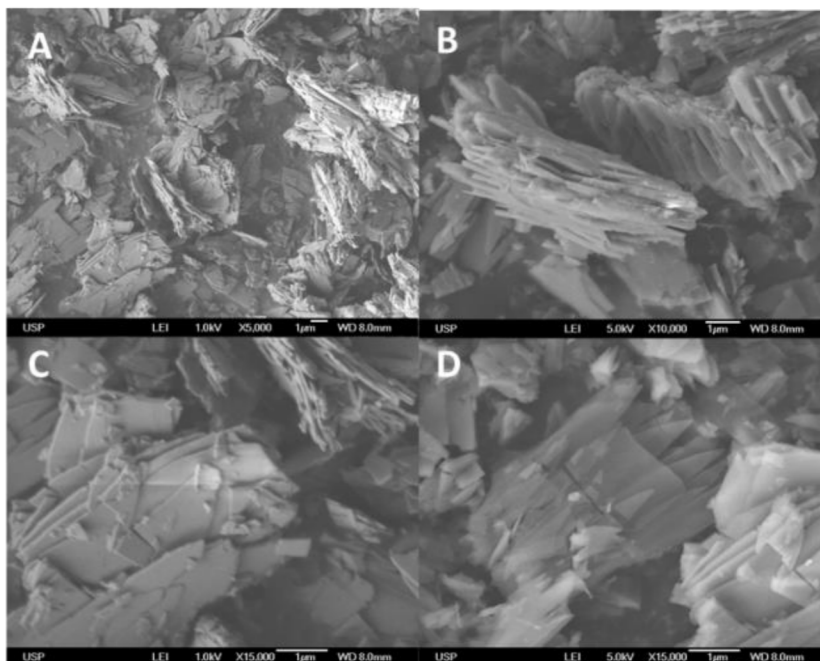


Figura 54: Imagem de MEV para o composto **[Cu(hibim)(pz)] (7)** sintetizado via método de refluxo. A) imagem d estrutura lamelar com aproximação de 5000 X; B) Zoom em uma partícula vista pelo lado, mostrando as zonas interlamelares; C) Vista superficial de uma estrutura, mostrando que as lamelas estão com diferença de fase e D) Vista superficial com uma fonte de radiação maior, indicando que a largura da lamela é fina o suficiente para podermos ver as lamelas mais inferiores.

Após a caracterização morfológica do material fomos verificar a estabilidade termodinâmica através da técnica TGA-MS (Fig. 55). A curva de decomposição do material apresenta três fases de perda de massa. Duas delas por volta de 300°C e a terceira a partir de 500 até 600°C.

A partir dessa curva podemos inferir que não há água aprisionada nos poros da amostra, já que não vemos um pico endotérmico em 100°C na curva de DSC, nem a presença de álcool, que seria verificado a 60 ou 70°C do DSC.

Com o aumento da temperatura, podemos inferir que a amostra tem uma estabilidade térmica até 300°C, temperatura em que começa a haver perda de massa na TGA. Como o equipamento é acoplado com espectrômetro de massas, os fragmentos obtidos foram

identificados como referentes à liberação de moléculas de água, CO₂ e NO₂. Como o experimento foi feito em meio oxidante essas moléculas são esperadas, em quebras de ligantes orgânicos. Nessa faixa de temperatura foram observados outros dois picos com 35 e 80 unidades de massa/carga (m/z). Esses fragmentos podem ter sido obtidos através da liberação de um íon de cloro (Cl⁻) e de uma molécula de pirazina. As duas últimas espécies foram observadas apenas na primeira queda de massa e não em ambas como os outros três. Como o cloreto e a pirazina são ligantes mono-dentados, estão mais fracamente ligados ao metal, o que os deixam mais instáveis termicamente. Já o ligante *hibim*, por ser uma molécula grande, orgânica e contendo duplas alternadas, apresenta uma estabilidade térmica ligeiramente maior.

Já a perda de massa que ocorre em 500°C não apresentou nenhum sinal de DSC o que é realmente intrigante, pois caso a molécula esteja se decompondo deveria apresentar um pico exotérmico, ou se estivesse mudando de fase sólida deveria apresentar um pico endotérmico.

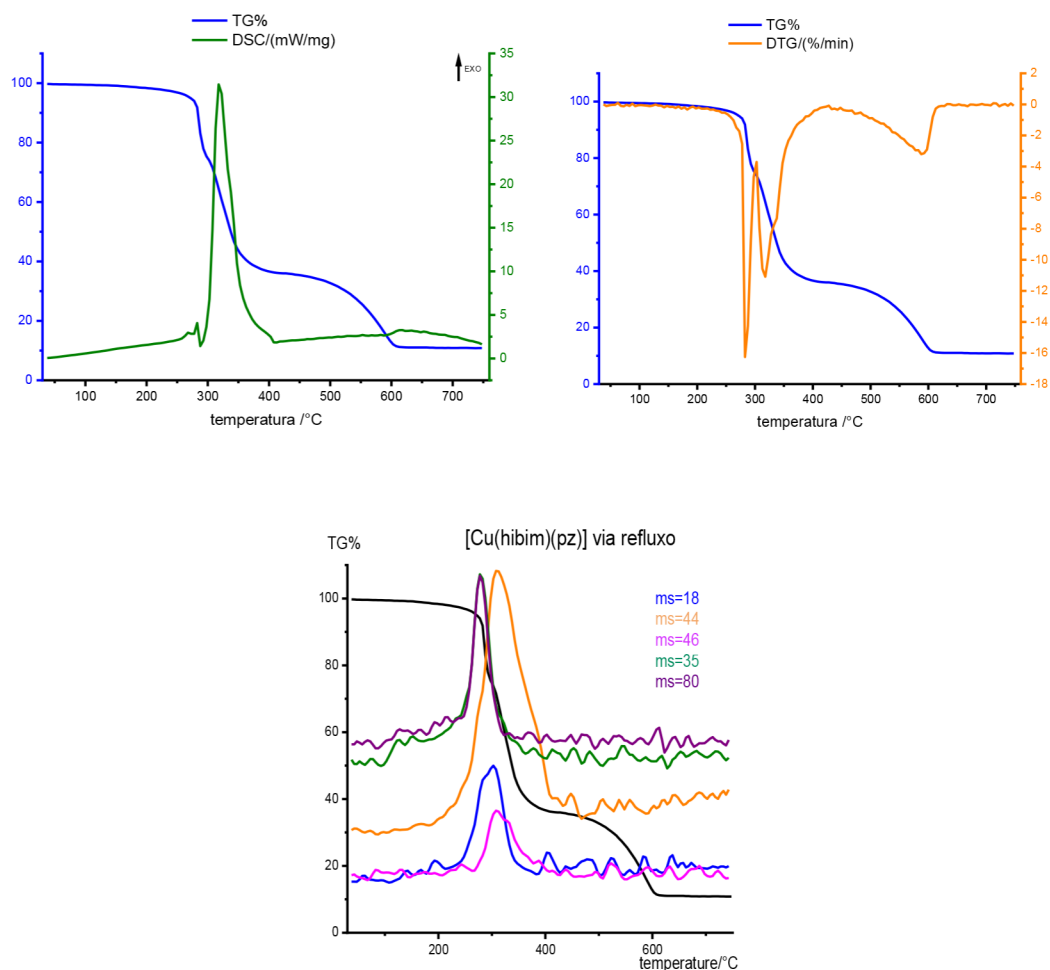


Figura 55: Gráfico de TGA/DSC-MS para o composto [Cu(hibim)(pz)] (7) sintetizado pelo método de refluxo. A) TGA/DTG do composto mostrando uma temperatura de decomposição da amostra de cerca de 300°C; B) TGA/DSC indicando que a perda de massa é exotérmica, ou seja, é referente a um processo de decomposição térmica do material e C) padrão de perda de massa na queda principal, onde pode-se observar a fragmentação de água, gás carbônico, NO₂, Cl e um fragmento de 80 unidades de massa, que se refere à pirazina.

Os dados de área superficial pelo método BET nos mostram um valor de 16,14 m²/g, um valor bem baixo se comparado com MOFs descritos usualmente, estruturas porosas compostas de sítios metálicos coordenados a ligantes orgânicos. A isoterma de adsorção mostra um perfil do tipo IV, característico de material com meso ou macroporosos. Já a distribuição de diâmetro de poro mostra que o composto apresenta dois tipos de poros; um mais definido, com diâmetro de 40 angstroms, considerado mesoporo, e outro com distribuição de 50 a 1000 angstroms, classificado como macroporo. Esse faixa mostra uma

heterogeneidade elevada, podendo ser atribuída não ao valor de poro interno do material, mas sim aos poros gerados pelo aglomeramento das estruturas, gerando os macroporos da molécula (Fig. 56).

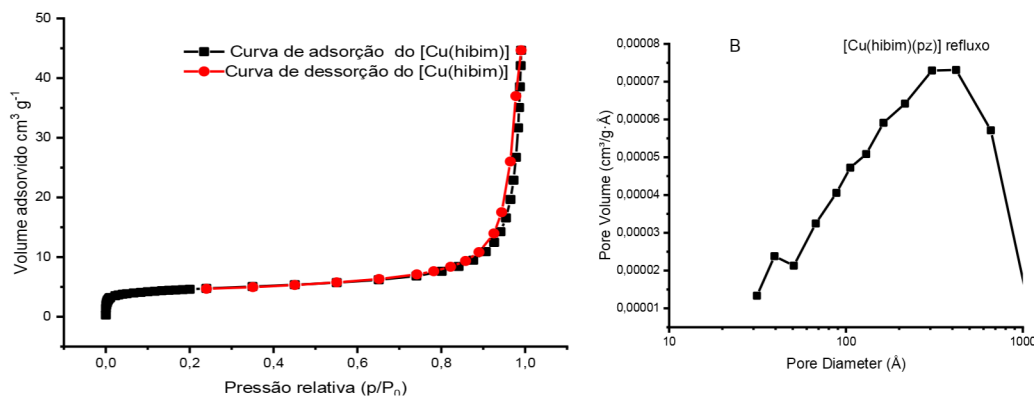


Figura 56: Análise de área superficial para o composto **[Cu(hibim)(pz)] (7)** utilizando gás nitrogênio. A) isoterma de adsorção e dessorção do composto indicando uma isoterma do tipo IV, e B) tamanho de diâmetro de poro da amostra, indicando uma heterogeneidade no volume dos poros.

Por fim, os espectros de EPR (Fig. 57) são característicos de uma espécie de cobre com geometria axial alongada. Esse dado corrobora com a estrutura proposta para o material na Fig. 53 (pág. 70), onde as moléculas de pirazina se encontram mais afastadas do centro do metal que os ligantes “hibim”. Com a variação de temperatura não foi observada nenhuma variação estrutural, sendo os parâmetros mantidos constantes.

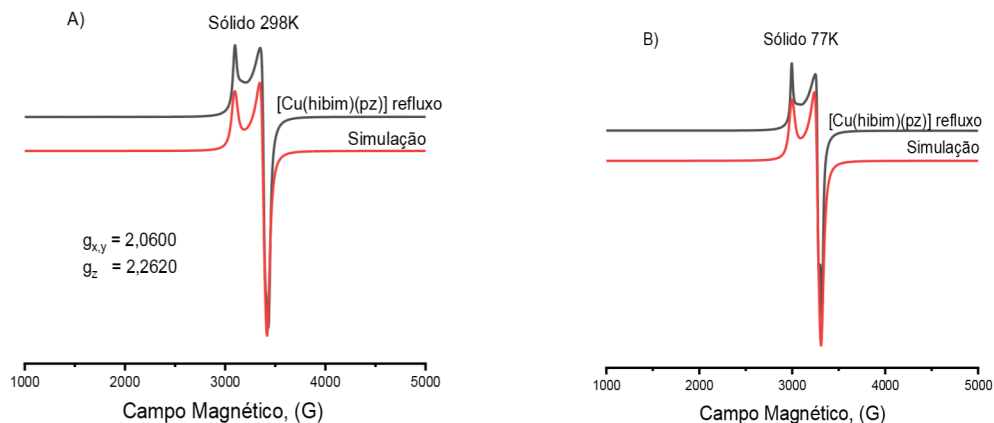


Figura 57: Espectro de EPR do composto polimérico **[Cu(hibim)(pz)] (7)** sintetizado pelo método de refluxo, A) No estado sólido, a 298K e B) No estado sólido, a 77K.

2.4.1.2 Caracterização do composto sintetizado via reator solvotermal

Com a síntese do composto em reator solvotermal se esperava que a amostra não sofresse nenhuma modificação na sua esfera de coordenação, nem em sua morfologia, porém acreditava-se que a amostra devesse se apresentar mais homogênea, com o produto termodinamicamente mais estável como resultado principal.

O gráfico de TGA do composto (vide Fig. 58) mostra que o padrão de fragmentação da amostra é diferente do visto no produto da síntese anterior. Inicialmente temos um início de perda de massa já em temperaturas abaixo de 200°C. De acordo com o DSC da amostra, vemos que o tipo de transformação apresenta características endotérmicas. Esse comportamento é característico de mudança de estado físico e, como as temperaturas são baixas, podemos atribuir essa perda de massa à saída de moléculas de solvente presas nos poros do material ou à fragmentação de precursores dos ligantes, que não reagiram. A quantidade de massa perdida ficou em torno de 20% da massa total do material. Os fragmentos observados apresentam peso molecular de 80, 52 e 53 (m/z). Esses valores são referentes à pirazina e à fragmentação do ácido 4 amino-3-hidroxibenzóico respectivamente. Esses materiais orgânicos podem ter ficado dentro dos poros da molécula e, conseqüentemente, não terem sido retirados durante o processo de lavagem.

Quando a temperatura atinge o valor de 230°C, temos o início da decomposição térmica do material em si. Podemos afirmar isso, pois a perda de massa é acentuada (cerca de 50% do material), logo podemos deduzir que a estabilidade térmica do material é de 230°C. A decomposição ocorre em apenas uma faixa de temperatura, indicando que o material, depois de removidas as impurezas presentes nos poros, é mais homogêneo se comparado com a síntese do mesmo composto via reação em refluxo, já que esta apresenta dois picos de decomposição térmica próximos. Os fragmentos observados nesse processo apresentam

massa no valor de 18, 44, 52,53 e 80 m/z, provenientes da liberação da pirazina, presente na posição axial do metal, e da fragmentação do ligante em si. Quando a temperatura chega a 500°C, há uma segunda perda de massa observada com o material sintetizado via refluxo, porém essa decomposição não apresenta nenhum fator exo ou endotérmico. Já quando a amostra atinge 800°C podemos ver que há uma variação no DSC indicando um processo endotérmico, sem apresentar uma perda de massa, o que é característico de uma transição de fase da estrutura cristalina do óxido de cobre.

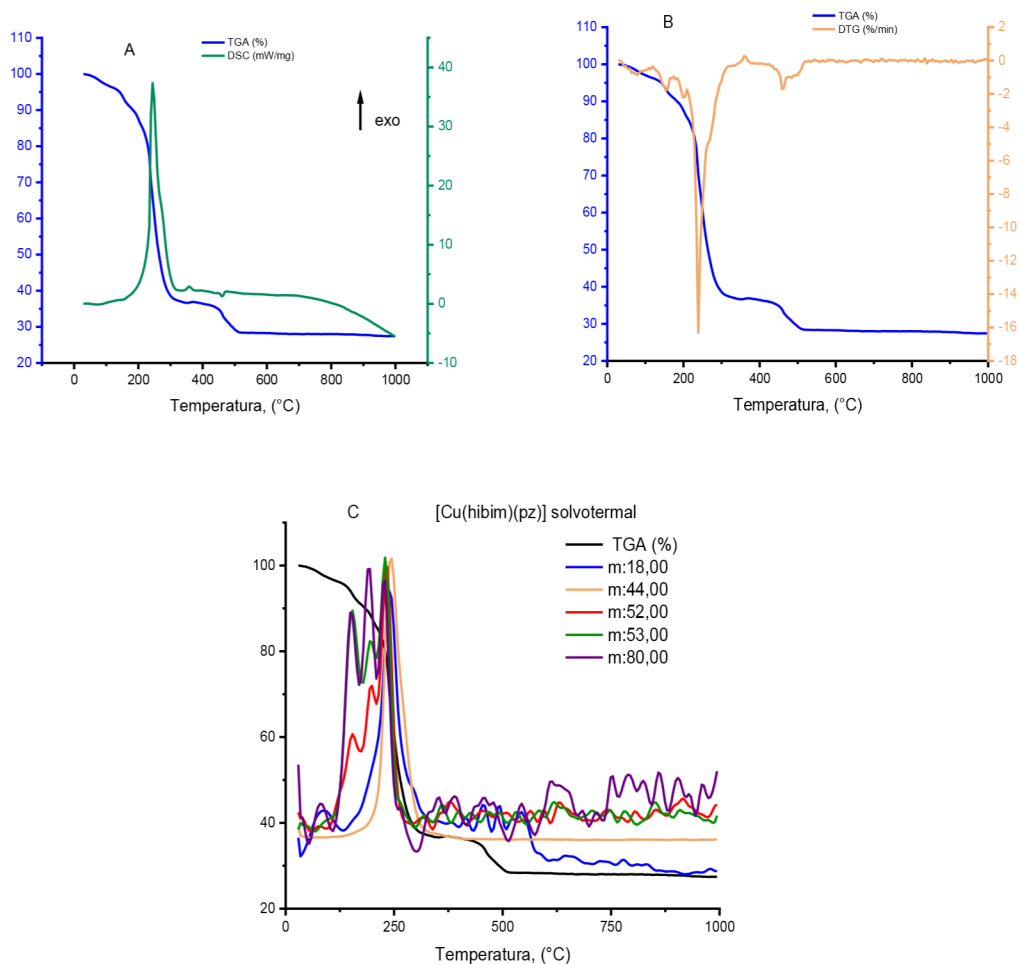


Figura 58: Gráfico de TGA/DSC-MS para o composto **[Cu(hibim)(pz)] (8)** sintetizado no reator solvotermal. A) TGA/DTG do composto mostrando uma temperatura de decomposição da amostra de cerca de 300°C; B) TGA/DSC indicando que a perda de massa é exotérmica, ou seja, é referente a um processo de decomposição térmica do material e C) padrão de perda de massa na queda principal, onde pode-se observar a fragmentação de água, gás carbônico, Cl e um fragmento de 80 unidades de massa (m/z), que se refere à pirazina.

O difratograma do composto confirma que a estrutura cristalina do material mudou, quando fizemos a síntese por via solvotermal, como podemos ver na Figura 59. Com isso podemos dizer que o tipo de síntese influencia o tipo de estrutura desse composto. Essa mudança, provavelmente, é a responsável pelas mudanças vistas nos gráficos de TGA, tornando a estrutura menos estável termicamente, porém mais homogênea. Podemos inferir, também, que a espécie formada pelo método solvotermal é a mais termodinamicamente favorecida, enquanto que aquela obtida na via de refluxo, provavelmente é a cineticamente favorecida.

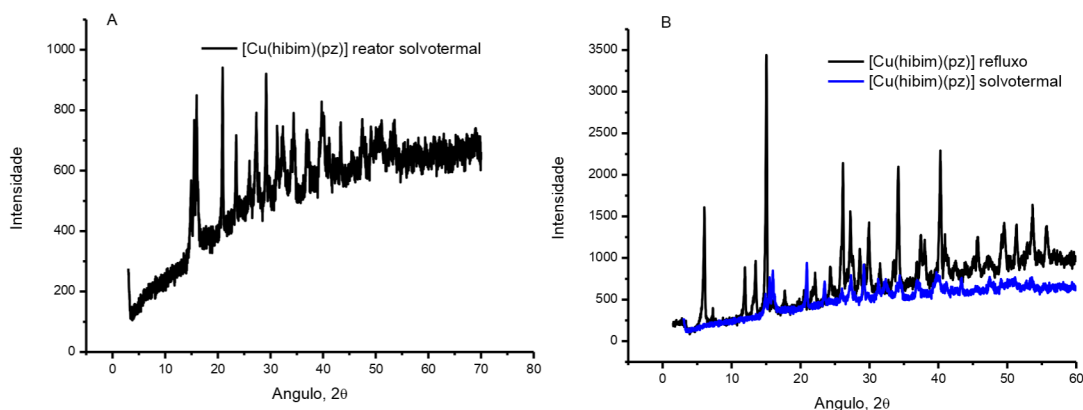


Figura 59: Difratoograma de Raios-X de pó para o composto A) [Cu(hibim)(pz)] (8) sintetizado via reator solvotermal e B) comparação entre os difratogramas das amostras sintetizadas via refluxo (preto) e solvotermal (azul).

As medidas de área superficial do composto, pela metodologia BET (Fig. 60), foram realizadas sem nenhum tratamento térmico prévio para a retirada dos resquícios de precursores dos poros. Simplesmente a amostra foi posta sob vácuo por 24 horas para a retirada de possíveis gases adsorvidos. O resultado nos mostra uma área superficial de 24,9619 m²/g. Valor maior do que aquele observado no material anterior, portanto podemos afirmar que esse valor foi subestimado já que há a possibilidade de haver precursores orgânicos obstruindo os poros do material.

Podemos observar que a isoterma de adsorção apresenta um início de histerese, o que indica que o material apresenta uma afinidade química para adsorver o gás nitrogênio. O perfil da isoterma é do tipo IV, com estrutura meso ou macroporosa.

O gráfico de diâmetro de poro *versus* volume de poro nos mostra a presença de mesoporos (diâmetro de poro entre 2 e 50nm) e uma heterogeneidade de poros acima de 100nm. Esses valores mais heterogêneos provavelmente são provenientes de aglomerados, que podem formar esses macroporos.

A partir desses dados, podemos já observar que a síntese via reator solvotermal apresentou uma homogeneidade maior e um perfil de mesoporo. Logo, é um método de síntese mais favorável para a formação desse material.

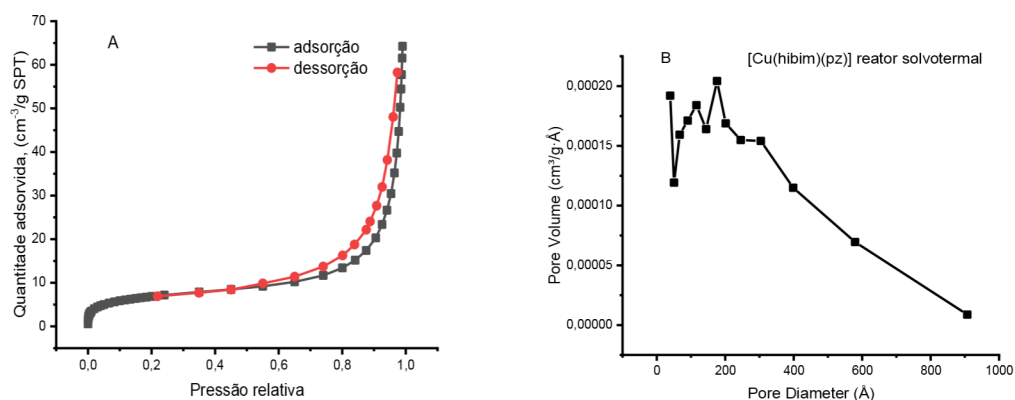


Figura 60: Dados de BET para o composto [Cu(hibim)(pz)] (8) sintetizado por via solvotermal: A) isoterma de adsorção e dessorção e B) distribuição de diâmetro de poro.

Os espectros de EPR referentes a esta amostra, em 77K e 298K (Figura 61), mostram um sinal isotrópico com sinal alargado, característico de material paramagnético com interação entre os centros metálicos através de ligantes-ponte. Podemos ver que o centro metálico apresenta uma geometria diferente do composto sintetizado pelo método de refluxo, indicando uma geometria mais tetraédrica. Podemos também observar indícios de um

acoplamento entre dois centros metálicos levando a um sinal de ZFS, porém o sinal é pouquíssimo intenso, dificultando uma reprodução correta via simulação.

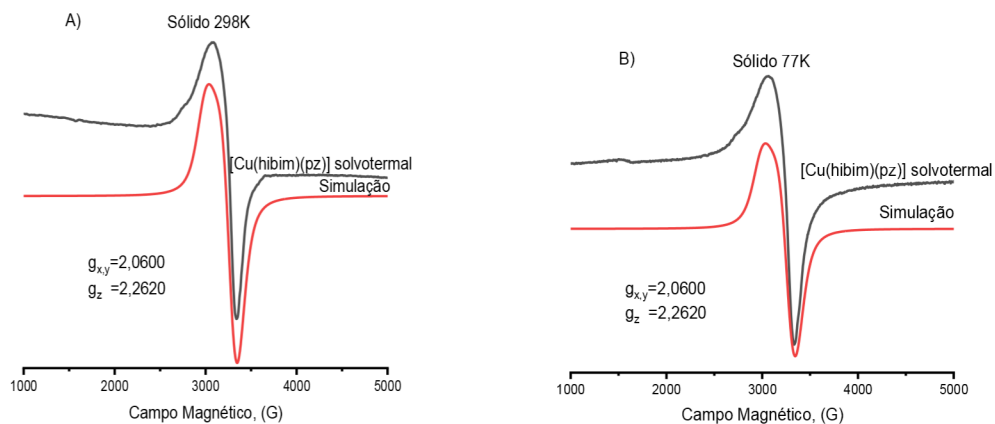


Figura 61: Espectro de EPR do composto polimérico **[Cu(hibim)(pz)] (8)** sintetizado pelo método solvotermal: A) No estado sólido, a 298K e B) No estado sólido, a 77K.

2.4.2 Caracterização do composto **[Cu(hibim)(4,4'-bipy)] (9)**

O composto **[Cu(hibim)(4,4'-bipy)] (9)** foi projetado para apresentar a mesma estrutura obtida no complexo **[Cu(hibim)(pz)]**, porém o linker utilizado deixaria uma estrutura de lamela mais afastada, em relação à outra, possibilitando assim, um maior tamanho de poro, como podemos observar na Fig. 62.

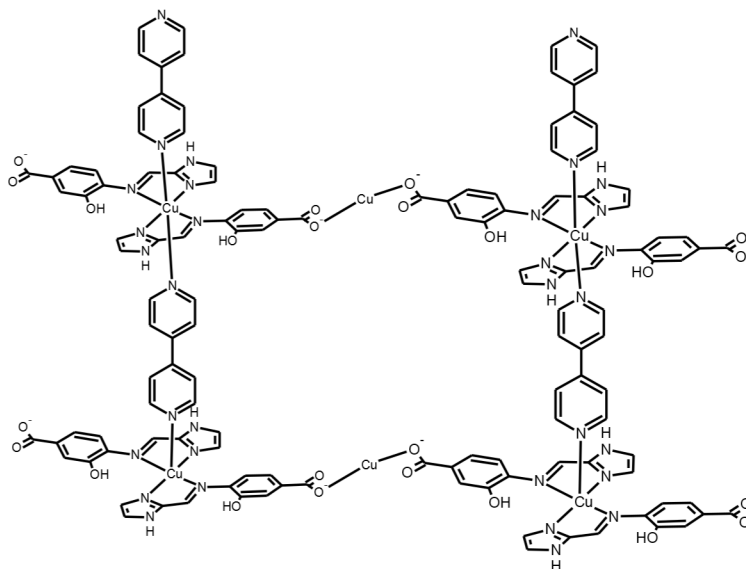


Figura 62: Estrutura do composto polimérico **[Cu(hibim)(4,4'-bipy)] (9)** sintetizado via método de refluxo.

O difratograma de raio-X de pó (Fig. 63) do composto mostra uma fluorescência mais acentuada do que a observada no composto contendo pirazina como linker, além de mostrar um padrão cristalino diferente, indicando uma estrutura pouco similar ao outro composto.

Devido à elevada fluorescência, não foi possível determinar a distância interplanar das três dimensões, apenas de duas, que apresentam valores relativamente próximos.

Com essa informação já podemos determinar que a estrutura obtida no complexo **[Cu(hibim)(4,4'-bipy)]** é diferente da observada no composto análogo **[Cu(hibim)(pz)]**.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Fig. 64) obtidas para o composto, confirmam que este não se encontra na forma de lamelas, mas sim na forma de discoides similares a hemácias.

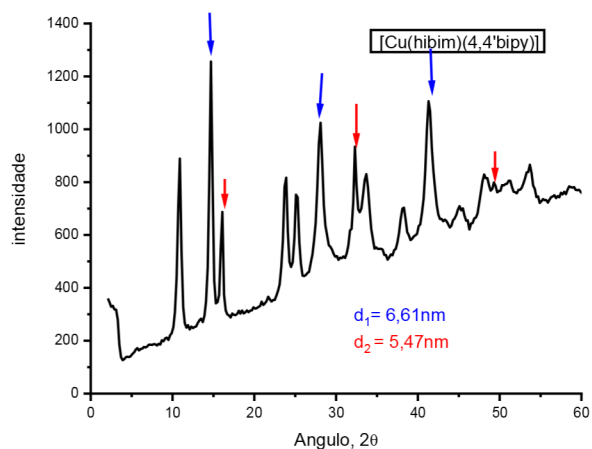


Figura 63: Difratoograma do composto $[\text{Cu}(\text{hibim})(4,4'\text{-bipy})]$ (9) sintetizado via método do refluxo. As distâncias interplanares foram calculadas através da equação de Bragg.

Podemos observar nas imagens de microscopia (Fig. 64) que o composto apresenta tamanhos de partículas variados, entre 570 até 680 nm. O que mostra que a síntese via refluxo não garante uma homogeneidade quanto ao tamanho das partículas. Outro fator relevante é que as partículas tendem a se agregar, em estruturas de camadas parecidas com “stacking”.

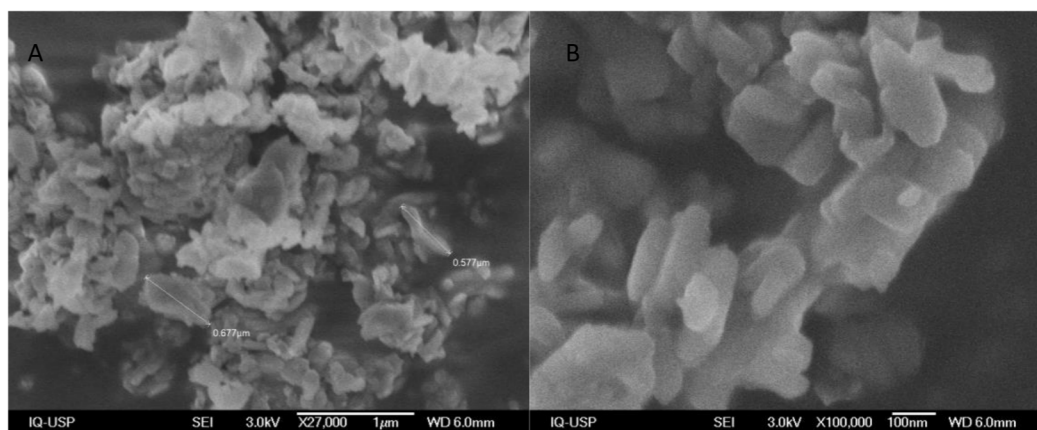


Figura 64: Imagens de MEV para o composto $[\text{Cu}(\text{hibim})(4,4'\text{-bipy})]$ (9); A) imagem obtida com aproximação de 27.000X e escala de 1 μm , mostrando estruturas discoides com comprimento aproximado de 600nm e mostrando um material aglomerado e B) imagem aproximada 100.000X com escala de 100nm.

As medidas de análise térmica (Fig. 65) mostram uma estabilidade do composto até 250°C, quando começa a se decompor. Os fragmentos observados pelo espectro de massas

indicam apenas fragmentos provenientes da liberação de moléculas de H₂O, CO₂ e NO₂, obtidas em atmosfera oxidante. Com isso podemos inferir que não há a presença de cloreto como contra íon ou como coordenante do cobre, caso contrário, detectaríamos um padrão de massa característico de tal elemento.

A presença de dois picos de quebra mostra que a molécula pode conter resquícios de precursores em seus poros. Outra informação pertinente é a presença do mesmo sinal de decomposição por volta dos 500°C. Entretanto, não foi detectado fragmento nem transição de fase.

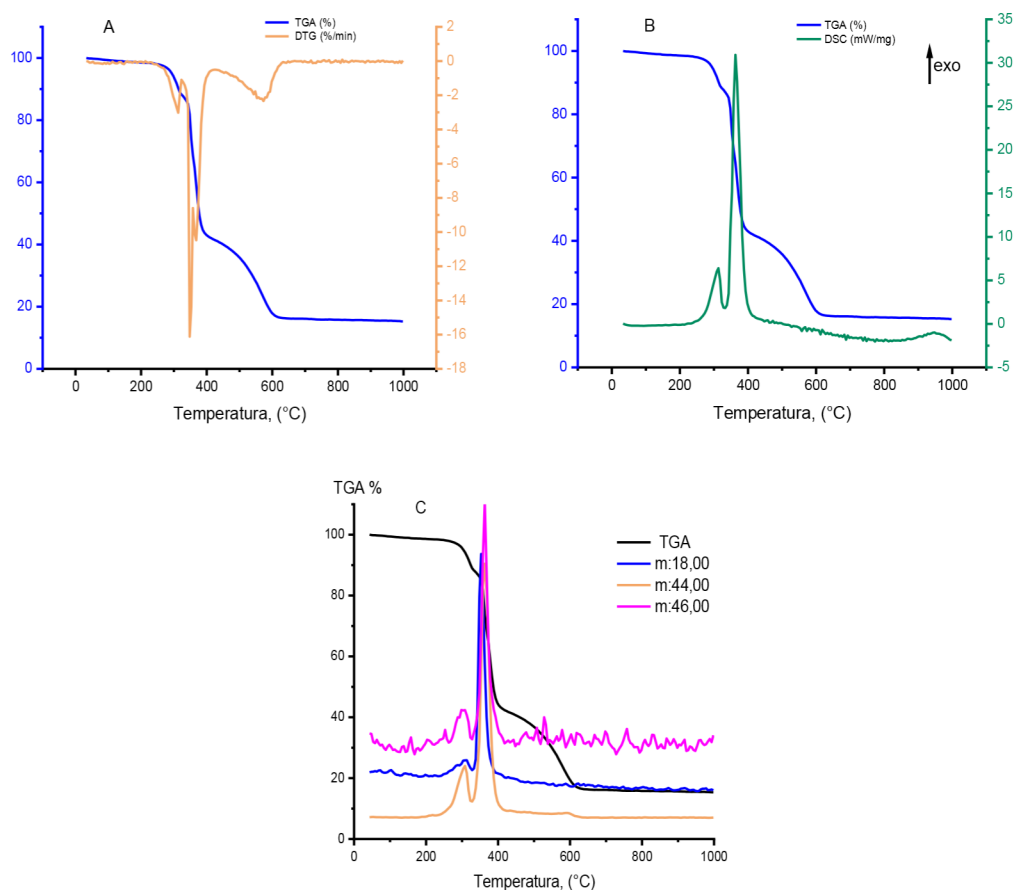


Figura 65: Gráfico de TGA/DSC-MS para o composto **[Cu(hibim)(4,4'-bipy)] (9)** sintetizado pelo método de refluxo. A) TGA/DTG do composto mostrando uma temperatura de decomposição da amostra de cerca de 300 °C; B) TGA/DSC indicando que a perda de massa é exotérmica, ou seja, é referente a um processo de decomposição térmica do material e C) padrão de perda de massa na queda principal, onde pode-se observar a fragmentação de água, gás carbônico e NO₂.

Complementando a caracterização, a análise da área superficial via BET do composto [Cu(hibim)(4,4'-bipy)] (Fig. 66) indica um valor de área igual a 32,92 m²/g, valor superior ao encontrado para os compostos [Cu(hibim)(pz)] sintetizados pelos dois métodos. Logo, podemos dizer que a presença de um linker maior aumentou a área superficial do composto, mesmo este apresentando estrutura não lamelar e sim discoide.

Foi também observada a presença da mesma histerese observada no composto anterior, sintetizado via método solvotermal, o que mostra que esta estrutura, mesmo sintetizada via refluxo apresenta uma afinidade maior do composto com o gás N₂, retendo-o em seus pontos de adsorção por um determinado tempo, mesmo com a diminuição da pressão relativa.

Assim como no composto anterior, sintetizado via método solvotermal, podemos identificar dois tipos de poros, um considerado mesoporo e outro macroporo. Esses dois padrões podem ser atribuídos como o primeiro, correspondente aos poros internos do composto, e o segundo, como os poros obtidos através da aglomeração do material. A isoterma de adsorção observada, assim como as dos outros compostos, é característica do tipo IV, que indica presença de estruturas do tipo meso e macroporosa.

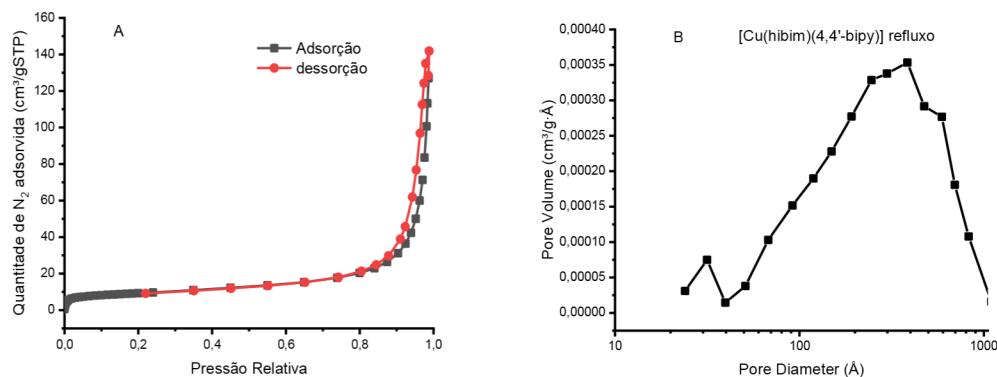


Figura 66: Dados de BET para o composto [Cu(hibim)(4,4'-bipy)] (9) sintetizado por refluxo: A) isoterma de adsorção e dessorção e B) distribuição de diâmetro de poro.

Por fim, os espectros de EPR (Fig. 67) mostram um sinal característico de duas espécies metálicas (dois centros de cobre), ambos com simetrias isotrópicas. Esses sinais são característicos de centro de cobre tetraédrico (Td). Essa geometria, por consequência, difere do padrão lamelar do **[Cu(hibim)(pz)] (7)**, que teria uma simetria axial alongada, característico de cobre com simetria D_{4h} . Sendo assim os dados de EPR corroboram com a mudança de morfologia e cristalinidade observada para este composto pelas técnicas de MEV e PDRX, respectivamente.

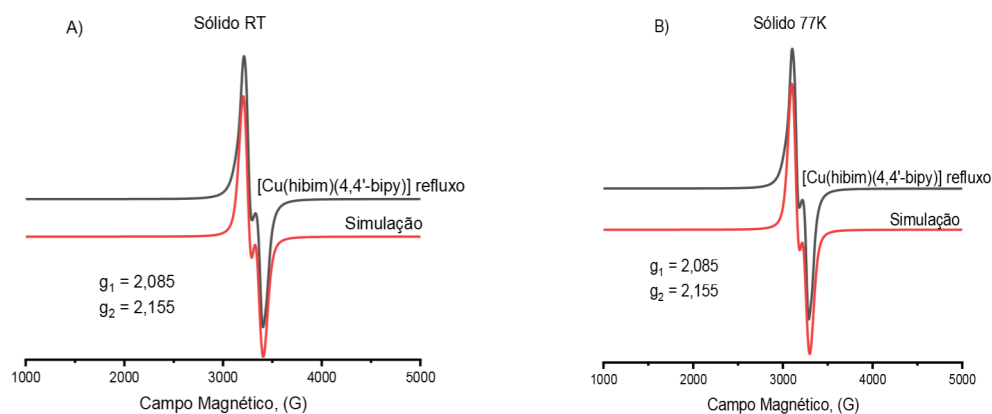


Figura 67: Espectro de EPR do composto polimérico **[Cu(hibim)(4,4'-bipy)] (9)** sintetizado pelo método solvotermal em pó: A) No estado sólido à 298K e B) No estado sólido 77K.

2.4.3 Caracterização do composto **[Mn(hibim)] (10)**

Por fim, foi sintetizado o composto análogo com sal de manganês, em vez de cobre. A estrutura proposta, como pode ser observada na Fig. 68 não apresenta sítio de coordenação para os linkers pirazina ou 4,4'-bipy. Foram realizadas sínteses com e sem a adição do linker pirazina, obtendo-se sempre o mesmo composto. Os dados de TGA e PDRX obtidos para

ambos os materiais foram idênticos o que indica que a pirazina, de fato, não é parte constituinte do material final.

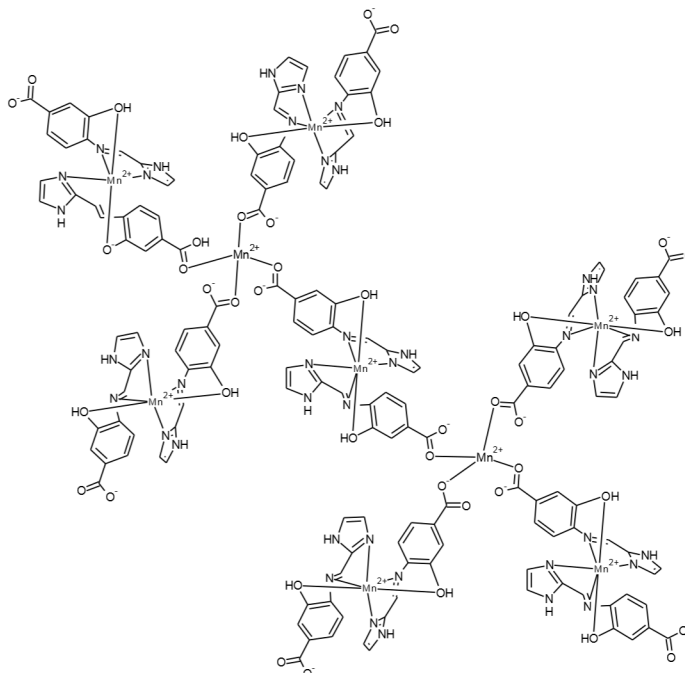


Figura 68: Estrutura do composto polimérico $[Mn(hibim)](10)$ sintetizado via método de refluxo.

O difratograma de raios-X de pó do composto $[Mn(hibim)](10)$ (Fig. 69) mostra que o material constituinte de manganês não apresenta fluorescência com a fonte de cobre, porém só foi possível determinar, via equação de Bragg, a distância interplanar de apenas dois planos de difração, com valores próximos de 15 nm cada. Esse valor é maior que o observado nas estruturas contendo cobre, que apresentaram valores médios de 5nm. Isto indica que a estrutura de composto de manganês é mais aberta que as de cobre. Devido à presença de picos muito mais intensos, que os outros podemos supor que o material apresente certa geometria preferencial.

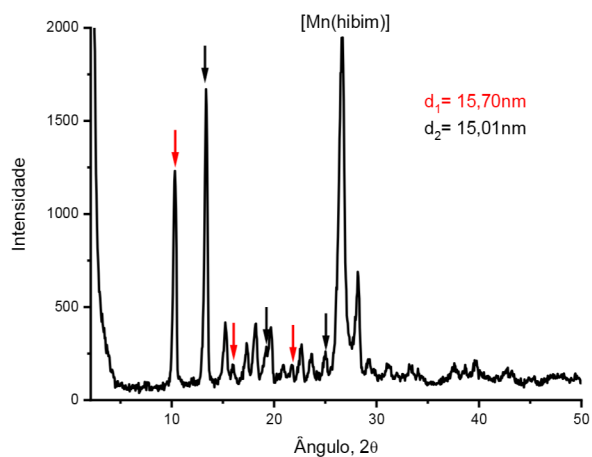


Figura 69: Difratoograma do composto **[Mn(hibim)] (10)** sintetizado via método do refluxo. As distâncias interplanares foram calculadas através da equação de Bragg.

Os dados de microscopia eletrônica de varredura (Fig. 70) mostram uma morfologia de cristal do tipo bastões hexagonais, que se agregam em estruturas do tipo flor. As imagens mostram também que os bastões apresentam ranhuras em sua superfície.

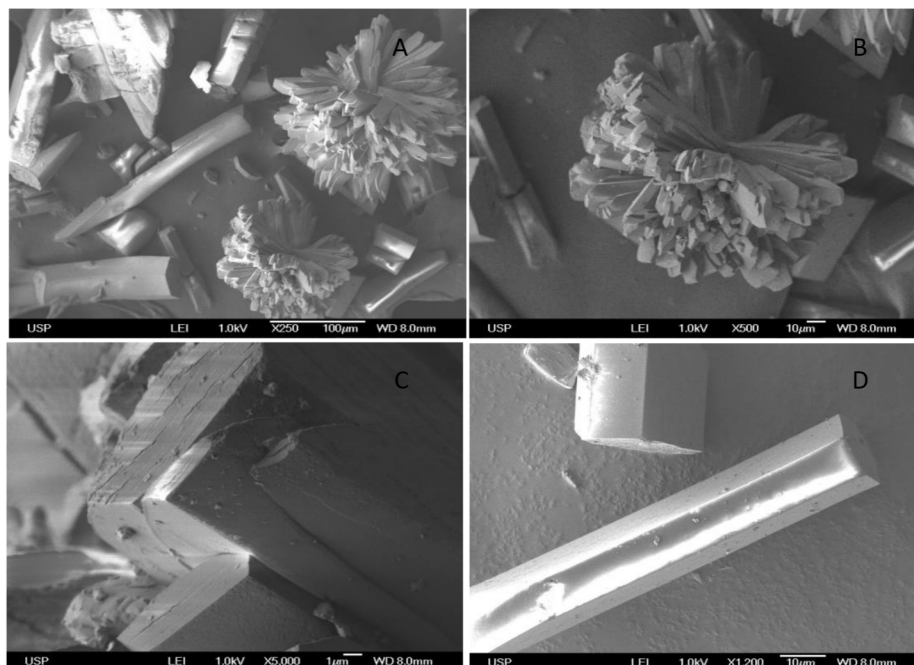


Figura 70: Imagem de MEV para o composto **[Mn(hibim)] (10)** sintetizado via método de refluxo. A) imagem d estrutura lamelar com aproximação de 250X mostrando uma morfologia de bastão hexagonal, formando estruturas aglomeradas do tipo flor; B) Zoom em um aglomerado com zoom de 500X; C) Vista da superfície de uma estrutura aproximada 5000X, mostrando que os bastões hexagonais apresentam ranhuras em sua superfície e D) Vista de um bastão isolado, mostrando que há composto que não aglomerou, preservando o monocristal da amostra e mostrando de forma mais nítida a estrutura hexagonal.

Dando prosseguimento à caracterização do composto, dados de TGA (Fig. 71) mostram apenas três picos de perda de massa. O primeiro com característica endotérmica à 100°C, que pode ser atribuída à liberação de água presa nos interstícios ou poros do material. O segundo pico é o pico característico da decomposição térmica do material, que ocorre por volta de 200°C. Como podemos observar apenas um único pico de decomposição podemos dizer que o material obtido é homogêneo e não apresenta resquícios de precursores em seus poros. O último pico é observado por volta de 400°C e com um sinal característico de decomposição térmica no DSC, indicando que, neste caso, o material continua a se degradar nesta temperatura, com a presença de um estado intermediário do material entre 200 e 400°C. Em todas as perdas de massas foram observados apenas fragmentos de material provenientes de H, N e C (H₂O, CO₂ e NO₂), indicando que o cloreto não se apresenta como contra íon ou como coordenando do manganês.

Outros dois fenômenos observados, para os quais não temos explicação, foram: a massa do material chega a quase zero e a observação de um comportamento exotérmico durante todo o procedimento. O provável resíduo de óxido de manganês ou manganês metálico provavelmente foi arrastado pelo fluxo de ar, mantido durante o experimento.

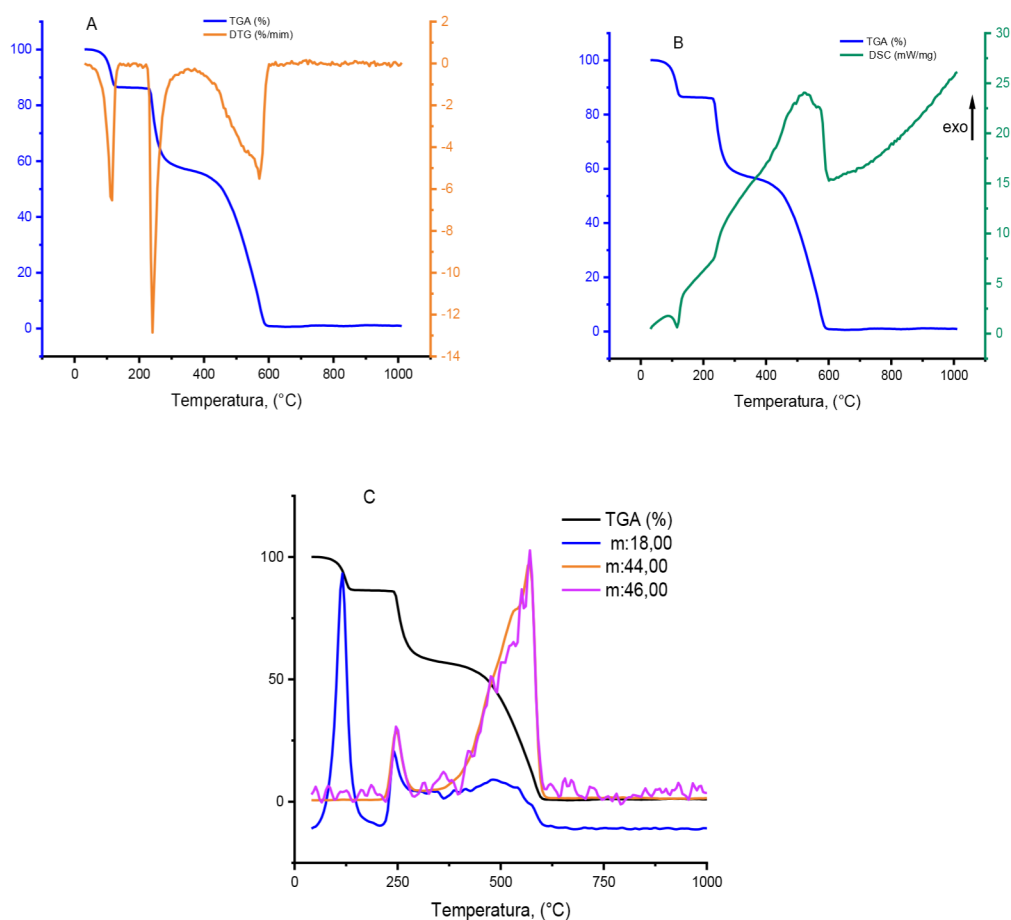


Figura 71: Gráfico de TGA/DSC-MS para o composto **[Mn(hibim)] (10)** sintetizado pelo método de refluxo. A) TGA/DTG do composto mostrando uma temperatura de decomposição da amostra de cerca de 300 °C; B) TGA/DSC indicando que a perda de massa é exotérmica, ou seja, é referente a um processo de decomposição térmica do material e C) padrão de perda de massa na queda principal, onde se pode observar a fragmentação de água, gás carbônico e NO₂.

Os dados de área superficial pelo método BET para o composto [Mn(hibim)] (10) mostram um valor de 4,58 m²/g. Sabendo que o material apresenta água em seus poros, podemos supor que há a presença de outros solventes (etanol, por exemplo) que se mantêm presos em seus poros, sendo liberados apenas quando a matriz começa a se decompor. Sendo assim, esta área pode estar subestimada se comparada com o valor real. Para verificar esse comportamento, o material deveria ser submerso em solvente volátil tipo acetona ou éter, entre outros. Porém, quando colocamos o material em éter este começa a se degradar,

mostrando que o composto é, provavelmente, instável quando se retira as moléculas menores de dentro de seus poros. Esse fenômeno seria responsável pela temperatura de decomposição do material ser inferior aos observados com os compostos de cobre. Essa característica pode ser a responsável pela constante subida na curva de DSC.

As isotermas de adsorção do composto (Fig.72) mostram um perfil do tipo IV, característico de material meso ou macroporoso. Podemos observar também que este material apresenta a maior histerese dentre todos os compostos estudados, mostrando que os pontos de adsorção apresentam uma grande afinidade pelo gás nitrogênio. O gráfico de volume por diâmetro de poro mostra que a estrutura apresenta poros tanto meso como macro, sendo estes últimos, provavelmente, provenientes da aglomeração das espécies.

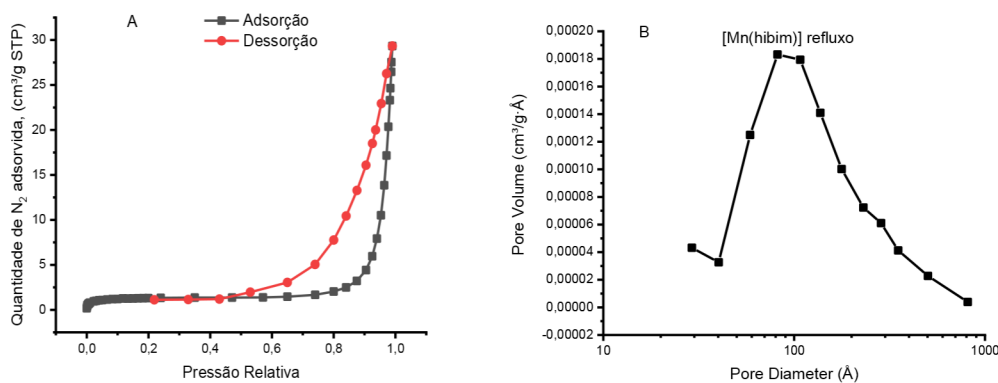


Figura 72: Dados de BET para o composto [Mn(hibim)] (10) sintetizado por refluxo: A) isoterma de adsorção e dessorção e B) distribuição de diâmetro de poro.

Por fim, os dados de EPR no estado sólido (Fig. 73) em temperatura ambiente, mostram uma espécie isotrópica característica de centro octaédrico sem a presença de estruturas hiperfinas, como seria esperado para o manganês (6 linhas). A 77K, mesmo este sinal de baixa intensidade não foi observado. Estes resultados podem ser interpretados como uma indicação

de que o manganês foi oxidado a Mn(III), que não seria detectável em Banda-X (9,5GHz). O sinal a 298K pode ser devido a alguma impureza de Mn(II) ainda presente no material.

Quando baixamos a temperatura o sinal some completamente, um forte indício de que o material além de sofrer oxidação durante a síntese, deve apresentar um ZFS com o estado fundamental sendo diamagnético. Para elucidar essa hipótese seria necessário, também, a realização do experimento em um equipamento com energia maior, tipo a banda Q (34 GHz).

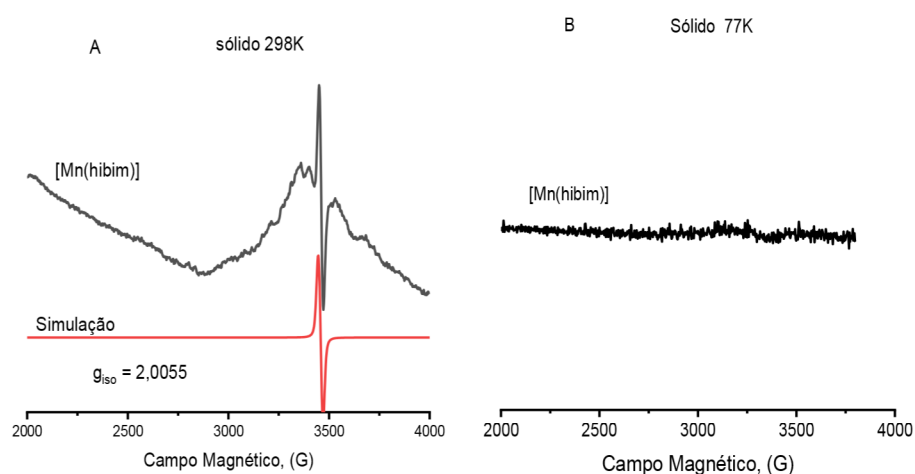


Figura 73: Espectro de EPR do composto polimérico **[Mn(hibim)](10)** sintetizado por refluxo, em pó: A) No estado sólido à 298K e B) No estado sólido 77K.

O composto polimérico de manganês, apesar de ser mais instável que os compostos de cobre, apresentou uma afinidade de adsorção de gás nitrogênio maior, já que apresenta uma histerese muito mais acentuada em sua isoterma.

2.5 Conclusões

Os estudos de materiais polinucleares, preparados com o ligante hibim, nos mostram que o tipo de método de síntese influencia de forma significativa a formação de estruturas porosas, além de garantir uma maior homogeneidade no material formado. Ao comparar os

compostos 7 e 8 podemos observar que a área superficial aumentou de 16 para 24 quando substituimos a síntese via refluxo pelo método solvothermal além do composto 8 apresentar um perfil de TG mais limpo (menos picos de decomposição) que o composto 7, indicando que a amostra se encontra mais homogênea. Sendo assim, podemos dizer que através do método solvothermal conseguiu-se um material mais homogêneo e com maior área superficial.

Comparados a outros materiais tipo MOF descritos na literatura, as áreas superficiais medidas com nossos complexos são muito baixas.⁶⁰ Quando se trocou o linker, essa área teve um aumento significativo, mostrando que a distância entre os nodos (ou seja, o tamanho dos poros) é um fator determinante para a modulação do tamanho do poro.

Os complexos que apresentam cobre como metal apresentam uma maior estabilidade térmica, podendo ter seus poros mais facilmente modificados e dimensionados frente ao composto de manganês, além de ser mais estável em solventes voláteis. Porém o composto de manganês apresentou uma interação com o gás nitrogênio muito mais intensa que os complexos de cobre, indicando que a sinergia metal-ligante é muito mais efetiva para este composto. Dentre esses materiais, este é o mais promissor para ser utilizado como captador de gases apolares.

Capítulo 5. Estudos correlatos de caracterização de diferentes compostos através de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

5.1 Estudos correlatos de aplicação da espectroscopia EPR na determinação estrutural de complexos metálicos ou de espécies radicalares e sua correlação com a atividade biológica

Neste capítulo serão analisados resultados de aplicação da espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR) para determinar estruturas e correlacioná-las às atividades biológicas de complexos metálicos ou espécies radicalares. Esses resultados referem-se a colaborações entre o grupo da prof^a. Ana Maria da Costa Ferreira com outros pesquisadores, em grupos de pesquisa de diversas instituições.

No IQ-USP dispomos de dois instrumentos de onda contínua, operando na banda X, em que realizei a maioria de meus estudos. Adicionalmente, em estágio na University of Manchester, de setembro/2018 a fevereiro/2019, tive acesso e treinamento em técnicas e instrumentos mais avançados (instrumentos de banda Q, L ou W, EPR pulsado, Hyscore), supervisionado pela Dra. Floriana Tuna, conhecida especialista em propriedades magnéticas. Assim, pude colaborar para a elucidação da estrutura de vários complexos e a identificação de radicais, em interações com diversos pesquisadores.

5.2.1 EPR na caracterização de compostos de Níquel(II) com possíveis atividades biológicas

O Prof. Wendell Guerra, da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), sintetizou complexos de níquel utilizando ligantes orgânicos com possíveis atividades biológicas e solicitou nossa colaboração para relacionar as características estruturais desses compostos

com a atividade antiparasitária detectada. As estruturas propostas se encontram na Fig. 74 abaixo.

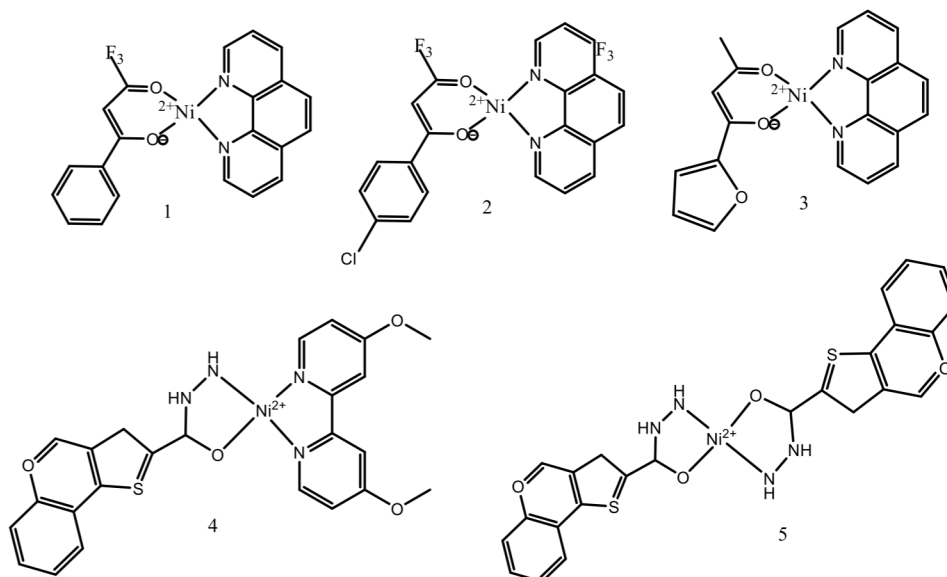


Figura 74: Estruturas dos complexos: $[\text{Ni}(\text{bta})(\text{fen})]\text{NO}_3$ (1); $[\text{Ni}(\text{btaCl})(\text{fen})]\text{NO}_3$ (2), $[\text{Ni}(\text{btf})(\text{fen})]\text{NO}_3$ (3), $[\text{Ni}(\text{btch})(\text{dmtb})(\text{NO}_3)_2]$ (4) e $[\text{Ni}(\text{btch})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5).

Medidas foram feitas em amostras no estado sólido e em solução, a 298K (temperatura ambiente) e a 77K. Os espectros de EPR (vide Fig 75) nos mostram que o complexo $[\text{Ni}(\text{bta})(\text{fen})]\text{NO}_3$ (1) é silencioso à temperatura ambiente, tanto no estado sólido quanto em solução de DMSO. Porém, quando congelamos as amostras a 77K (N_2 líquido) podemos detectar um sinal isotrópico em ambos os casos. Complexos de níquel podem apresentar as geometrias quadradas planar ou tetraédrica. No primeiro caso, teríamos o estado fundamental semelhante à simetria D_{4h} , já que o íon Ni^{2+} tem configuração d^8 . Fazendo a distribuição eletrônica, teríamos um composto diamagnético. No segundo caso, o metal apresentaria uma simetria T_d , e com isso a distribuição deixaria a molécula com dois elétrons desemparelhados, tornando-a ativa no EPR. Porém, devido ao acoplamento spin-órbita (SOC) de segunda ordem estes dois elétrons podem sofrer um desdobramento *zero-field splitting*

(ZFS). No caso do níquel, este acoplamento SOC é altamente energético, e conseqüentemente o efeito Zeeman, neste caso, terá uma energia muito alta, ultrapassando o limite detectado pelo instrumento operando na banda-X. Portanto, quando analisamos amostras de compostos de Ni e estas apresentam sinais silenciosos, o EPR acaba não sendo conclusivo, sendo necessário realizar medidas de susceptibilidade magnética para determinar melhor a geometria do metal. Sendo assim, foram feitas medidas adicionais de susceptibilidade magnética, através do método de Gouy, para elucidar a estrutura destes compostos.

A análise magnética para o composto contendo o ligante “bta”, a 298K e no estado sólido, apresentou atividade na balança de Gouy, onde foi verificado através de cálculo que a amostra apresenta um momento magnético efetivo $\mu_{ef} = 3.0629$, o que nos indica que a amostra apresenta 2 elétrons desemparelhados. Com isso, podemos dizer que a amostra é tetraédrica e, conseqüentemente, apresenta um desdobramento ZFS, o que a torna silenciosa no EPR na banda-X, onde foi medida. Podemos dizer também que, com a diminuição da temperatura, a amostra perde esse ZFS, provavelmente deixando seu grupo de ponto mais próximo do T_d e, portanto, tornando-a ativa no EPR. Os valores dos parâmetros determinados se encontram na Tabela 1. O níquel apresenta spin nuclear com valor de $I=0$, portanto os acoplamentos hiperfinos são provenientes da interação do metal com os nitrogênios do ligante.

Tabela 1: Dados de EPR para o composto de [Ni(bta)(fen)]NO₃ (1).

Compostos	g_{iso}	g_{\perp}	$g_{//}$	$A_{//}$ (G)
[Ni(bta)(fen)]NO ₃ sólido, a 298K	-	-	-	-
[Ni(bta)(fen)]NO ₃ sólido, a 77K	2.177	2.129	2.272	103
[Ni(bta)(fen)]NO ₃ em solução DMSO, a 298K	-	-	-	-
[Ni(bta)(fen)]NO ₃ em solução DMSO, a 77K	2.133	2.066	2.268	172

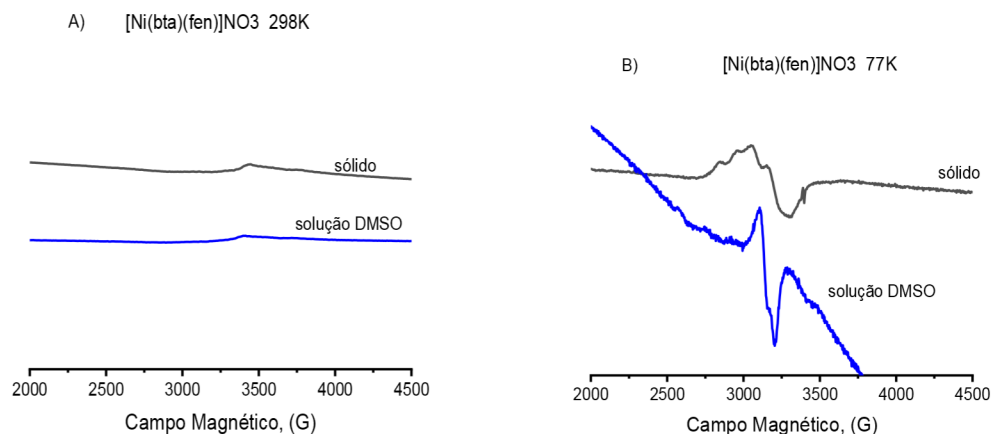


Figura 75: Espectros de EPR para o composto **[Ni(bta)(fen)]NO₃ (1)** em: A) sólido e em solução de DMSO, a 298K; B) sólido e em solução de DMSO, a 77K.

A amostra **[Ni(btaCl)(fen)]NO₃ (2)** difere da **[Ni(bta)(fen)]NO₃ (1)** apenas por um cloreto no anel benzênico em posição para (Fig. 74), porém essa pequena modificação faz com que o EPR seja silencioso no estado sólido e em solução, tanto a 298K quanto a 77K (Figura 76). Complementando esse resultado com a informação obtida através da balança de Gouy, que mostrou um $\mu_{ef} = 3.3089$ (Tabela 2 p.107), com dois elétrons desemparelhados, podemos inferir que o composto apresenta uma geometria tetraédrica, com um ZFS devido ao SOC de segunda ordem. E esta condição não varia mesmo com a mudança de temperatura, indicando que a energia de acoplamento spin-órbita é mais forte, se comparada com a amostra **[Ni(bta)(fen)]NO₃ (1)**.

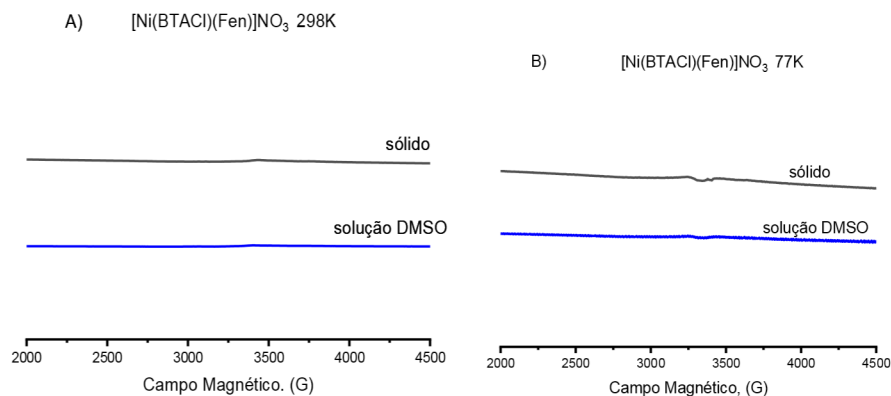


Figura 76: Espectros de EPR para o composto $[\text{Ni}(\text{btaCl})(\text{fen})]\text{NO}_3$ (2) em: A) sólido e em solução de DMSO, a 298K; B) sólido e em solução de DMSO, a 77K.

O composto $[\text{Ni}(\text{btf})(\text{fen})]\text{NO}_3$ (3), assim como o $[\text{Ni}(\text{btaCl})(\text{fen})]\text{NO}_3$ (2) apresenta todos os sinais de EPR silenciosos (Fig. 77), porém a balança de Gouy nos mostra uma susceptibilidade magnética, com $\mu_{\text{ef}} = 3.3089$, com a indicação de dois elétrons desemparelhados. Portanto, podemos dizer que os sinais silenciosos no EPR também se devem ao SOC de segunda ordem, gerando um ZFS não observável na banda-X. Sendo assim, podemos dizer que o substituinte benzênico presente no acetilacetato gera uma condição peculiar na estrutura, fazendo com que os níveis de energia gerados pelo efeito Zeeman não sejam tão energéticos e, sendo assim, não-detectáveis na banda utilizada.

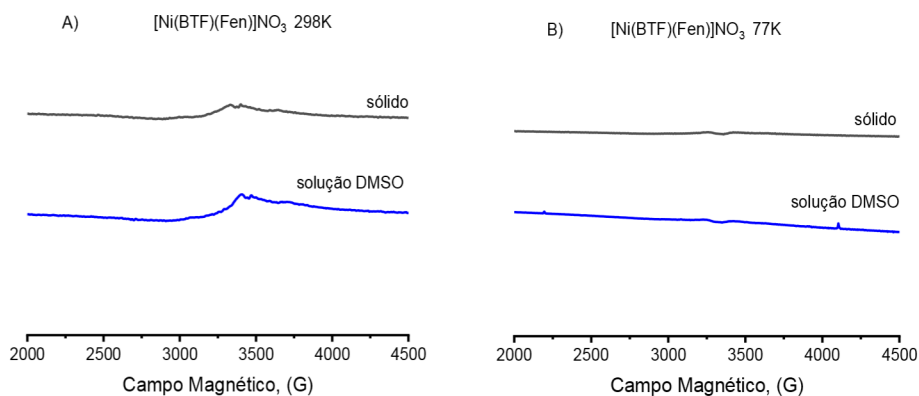


Figura 77: Espectros de EPR para o composto $[\text{Ni}(\text{btf})(\text{fen})]\text{NO}_3$ (3) em: em: A) sólido e em solução de DMSO, a 298K; B) sólido e solução de DMSO, a 77K.

Observando a Fig.78, podemos observar que os compostos $[\text{Ni}(\text{btch})(\text{dmtb})(\text{NO}_3)_2]$ (**4**) e $[\text{Ni}(\text{btch})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**) mostraram sinais silenciosos em todos os espectros de EPR, tanto a 298K como em 77K.

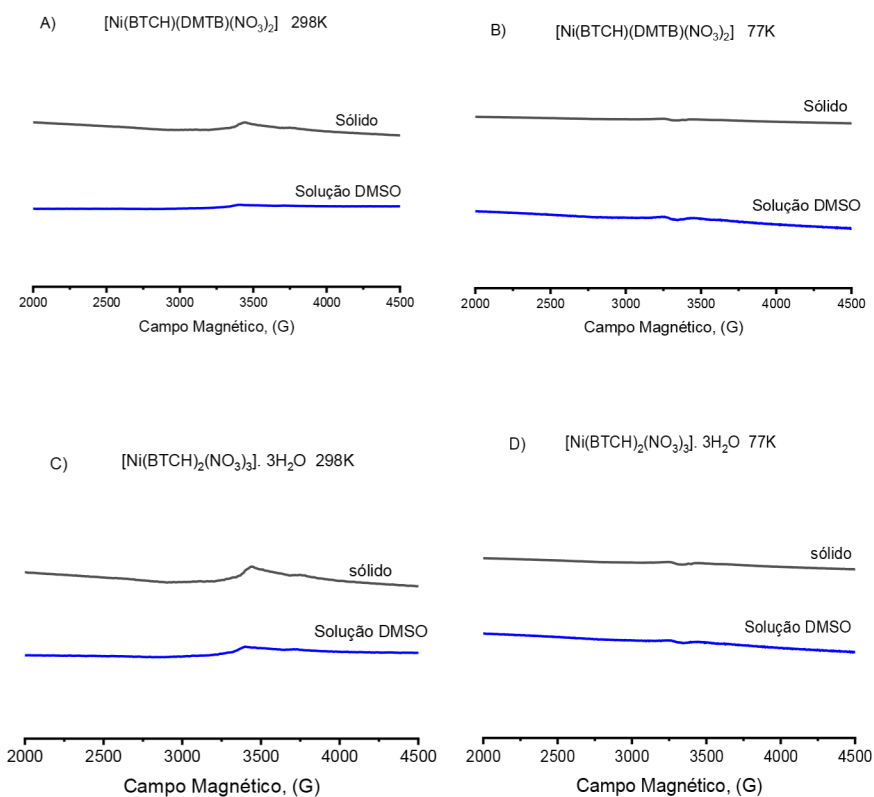


Figura 78: Espectros de EPR para os compostos: A) $[\text{Ni}(\text{btch})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**) sólido e solução de DMSO, a 298K; B) $[\text{Ni}(\text{btch})(\text{dmtb})(\text{NO}_3)_2]$ (**4**) sólido e solução de DMSO, a 77K; C) $[\text{Ni}(\text{btch})(\text{dmtb})(\text{NO}_3)_2]$ (**4**) sólido e solução de DMSO, a 298K e D) $[\text{Ni}(\text{btch})(\text{dmtb})(\text{NO}_3)_2]$ (**4**) sólido e solução de DMSO, a 77K.

Analisando os dados obtidos na balança de Gouy (Tabela 2) observamos que a susceptibilidade magnética nos diz que não existem elétrons desemparelhados indicando, portanto, que os complexos apresentam geometria quadrado planar, com um diagrama de orbital equivalente ao D_{4h} .

Os valores para a constante de magnetização molar, susceptibilidade magnética e números de elétrons livres para os complexos de níquel se encontram na Tabela 2.

Tabela 2: Dados de susceptibilidades magnéticas realizadas em balança de Gouy para os compostos de níquel(II).

	[Ni(bta)(fen)]NO ₃	[Ni(btaCl)(Fen)]NO ₃	[Ni(btch)(dmtb)(NO ₃) ₂]	[Ni(btch) ₂ (NO ₃) ₂]	[Ni(bta)(fen)]NO ₃
m*	0.0036622	0.0042936	-4.1632 10 ⁻⁵	0,00080262	0.0035746
μ _{ef}	3.0629	3.3089	0.49563	1.66139	3.0165
°e ⁻	2	2	0	0	2

*Valores em (CGS.g./G.mol)

Os resultados desses estudos deram origem a um manuscrito, em preparação onde o título e os autores são:

Synthesis, DNA binding, anti-Trypanosoma cruzi and cytotoxic activities of heteroleptic Ni(II) complexes with 1,10-phenanthroline and three β-diketones

Luana M. Sousa, Rodrigo B. Fazzi, Wesley A. Souza, Carla D. Lopes, Zumira A. Carneiro, Mariete B. Moreira, Marcos Pivatto, Adelino V. G. Netto, Sérgio de Albuquerque, Ana M. Da Costa Ferreira, and Wendell Guerra*.

5.2.2. Aplicação da espectroscopia EPR na caracterização de compostos dinucleares de cobre(II) e zinco(II)

Seguindo a mesma linha de caracterização, através de espectroscopia EPR, de compostos com atividades biológicas, colaboramos com o grupo da Profa. Camilla Abbehausen da Universidade de Campinas (UNICAMP). Eles sintetizaram três complexos dinucleares, com possíveis ações catalíticas frente a β-lactamas além de atividade antioxidante. São compostos miméticos de enzimas. O primeiro complexo contém 2 núcleos de cobre, o segundo um de cobre e outro de zinco e o terceiro contém dois centros de zinco,

como podemos observar na Fig. 79. Este último, devido ao caráter diamagnético do metal não pôde ser caracterizado por EPR.

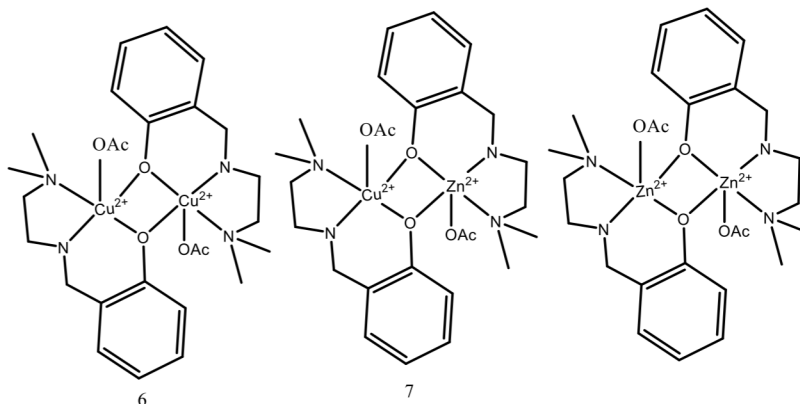


Figura 79: Estruturas propostas para os compostos $[\text{Cu}_2(\text{saldman})]$ (6), $[\text{CuZn}(\text{saldman})]$ (7) e $[\text{Zn}_2(\text{saldman})]$.

Para as amostras no estado sólido, o material foi macerado e colocado em tubo de polietileno, material silencioso ao EPR. Já as amostras em solução foram preparadas em eppendorff na concentração máxima permitida pela solubilidade em metanol e depois transferidas para tubos de quartzo.

Analisando a amostra $[\text{Cu}_2(\text{saldman})]$ (6) (Fig.80), verificamos tratar-se de uma espécie com $S=1$, pois cada metal apresenta apenas um elétron desemparelhado. Observando o espectro do composto no estado sólido verificamos que o sinal é característico de substâncias que sofrem ZFS. Em se tratando do cobre, isso só ocorre se ambos os metais interagirem magneticamente. Portanto, podemos afirmar que os íons de cobre se acham ligados em forma de ponte por alguma molécula pequena. Esses dados corroboram (ou são consistentes) com a estrutura cristalina obtida através de difração de raio-X de monocristal.

Quando dissolvemos o composto em metanol, pudemos observar que a interação magnética entre os centros de cobre é quebrada, gerando um sinal característico de cobre tanto em solução a RT, quanto sob N_2 líquido. Outra evidência, é a presença de apenas uma

espécie de cobre, o que indica que a quebra da ligação oxo ocorre de forma homolítica, gerando apenas uma espécie em solução.

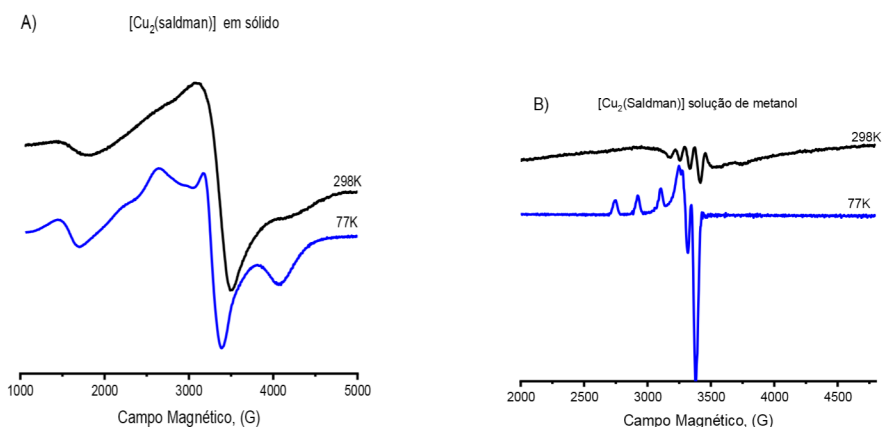


Figura 80: Espectros de EPR para o composto **[Cu₂(saldman)] (6)** em: A) estado sólido a 298K (preto) e 77K (azul) e B) em solução de metanol a 298K (preto) e 77K (azul).

A amostra **[CuZn(saldman)] (7)** (Fig.81) apresentou um sinal isotrópico no estado sólido, porém pudemos observar que há uma ligeira axialidade na molécula, pois o sinal positivo é menor e mais alargado que o sinal negativo. Esse perfil é característico de moléculas axiais alongadas, embora as distâncias de ligação tendam a ser próximas. Resultados de DRX de mono cristal mostram que o cobre é penta-coordenado, porém as ligações com os átomos coordenados são relativamente próximas, o que corrobora com o que observamos no EPR.

Tabela 3: Parâmetros de EPR obtidos para os complexos **[Cu₂(saldman)](6)** e **[CuZn(saldman)](7)**, no estado sólido a 77 K e a 298K.

	g_z (77K)	g_x (77K)	g_y (77K)	g_{ms2} (77K)	g_z (298K)	g_x (298K)	g_y (298K)	g_{ms2} (298K)
[Cu ₂ (saldman)] sólido	2.623	2.124	1.689	4.298	2.610	2.135	1.668	4.285
[CuZn(saldman)] sólido	$g_{iso}=2.082$			-	$g_{iso}=2.076$			-

Tabela 4: Parâmetros de EPR obtidos para os complexos **[Cu₂(saldman)](6)** e **[CuZn(saldman)](7)**, em solução de metanol a 77 K e 298K.

	g_{\perp} (77K)	$g_{//}$ (77K)	$A_{//}$, G(77K)	g_{iso} (298K)	A , G (298K)
--	-------------------	----------------	-------------------	------------------	----------------

[Cu ₂ (saldman)] solution	2.051	2.247	179.6	2.103	80
[CuZn(saldman)] solution	2.053	2.251	175.0	2.127	72

Quando dissolvemos a amostra em metanol, podemos observar que o espectro EPR muda de perfil, mostrando sinais característicos de íons de cobre em geometria axial. Os valores dos parâmetros g observados (Tabelas 3 e 4) são idênticos aos obtidos para a amostra em solução do **[Cu₂(saldman)] (6)**. Essa observação é uma evidência clara de que a amostra contendo Zn sofre uma lise homogênea e observamos, de fato, a espécie **[Cu(saldman)]**. A molécula contendo Zn é silenciosa no EPR, já que o metal apresenta configuração eletrônica d^{10} .

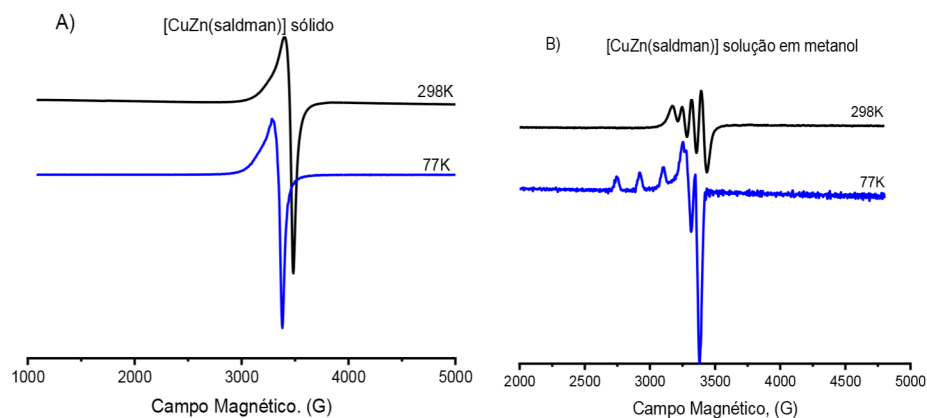


Figura 81: Espectro de EPR para o complexo **[CuZn(saldman)](7)** em: A) estado sólido a 298K (preto) e 77K (azul) e B) em solução de metanol a 298K (preto) e 77K (azul).

Neste caso o EPR foi crucial para observarmos a lise da molécula em solução e precisarmos qual espécie química está apresentando a atividade focalizada. Resultados desses estudos foram publicados em *J. Mol. Struct.* (2017).⁶¹

5.2.3. Aplicação da espectroscopia EPR na caracterização de compostos de cobre(II) com atividade antitumoral

O grupo da Profa. Elene Cristina Pereira Maia, da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), encaminhou duas amostras, **[Cu(bpy)(L2)(ClO₄)(H₂O)] (8)** e **[Cu(dmp)(L2)(ClO₄)] (9)** mostrados na Figura 82, ambos compostos com atividades antitumoral.

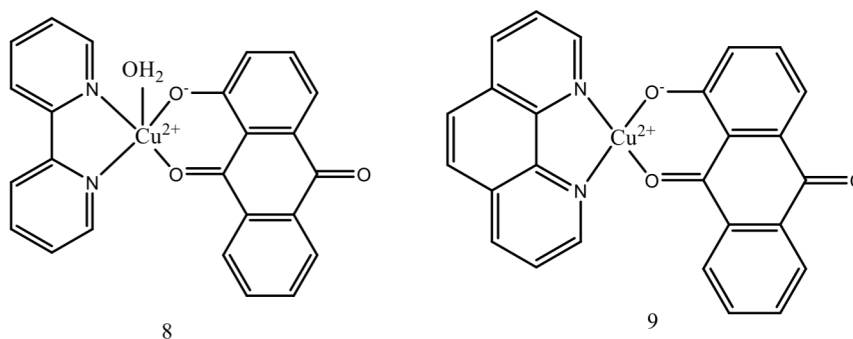


Figura 82: Estruturas dos compostos **[Cu(bpy)(L2)(ClO₄)(H₂O)] (8)** e **[Cu(dmp)(L2)(ClO₄)] (9)**.

As amostras sólidas foram maceradas e colocadas em tubo de polietileno de alta pureza, que é silencioso no EPR. Já as medidas feitas em solução, dissolvendo os compostos em eppendorff contendo DMSO, em sua concentração máxima. As medidas da solução em temperatura ambiente foram realizadas em “flatcell”, já as medidas a baixa temperatura foram realizadas em Dewar contendo N₂ líquido.

Os espectros de EPR, em sólido, para o complexo **[Cu(bpy)(L2)(ClO₄)(H₂O)] (8)** apresentaram um sinal axial, característico de Cu²⁺ tanto em baixa temperatura, quanto à temperatura ambiente.

Quando dissolvemos a amostra em DMSO, pudemos ver que os valores de g_{iso} da amostra se modificam (Fig. 83). Com isso, podemos afirmar que o complexo muda sua esfera de coordenação, muito provavelmente com o DMSO entrando na quinta ligação do metal, substituindo a água.

Ao congelarmos a amostra em 77K, pudemos detectar o surgimento de um segundo sinal, com os mesmos valores de g e A , porém com valor de $S=1$. Isso ocorre porque a amostra, por estar congelada, apresenta a possibilidade de acoplamento entre dois centros metálicos, levando a um ZFS entre os níveis de energia 0 e ± 1 . Podemos afirmar, também que este fenômeno não acontece entre todas as moléculas, já que o sinal da espécie livre também é detectado.

O fenômeno de acoplamento magnético só ocorre quando os dois centros metálicos se encontram muito próximos, na distância de uma ligação química. Analisando o ligante orgânico da molécula pudemos ver que ambos apresentam uma hiperconjugação ocasionada por anéis aromáticos condensados de forma planar. Os resultados de EPR nos indicam que a espécie é axial, logo a molécula tem uma certa planaridade. Essa geometria somada com a presença de anéis aromáticos favoreceu a interação intermolecular π -stacking. Isto propicia a aproximação entre os dois centros de cobre, podendo levar a molécula a sofrer o ZFS. Esse fenômeno não é observado à temperatura ambiente, pois a cinética de rotação é provavelmente mais energética que esta interação intermolecular, levando ao afastamento das moléculas, interrompendo o acoplamento magnético entre os centros. A amostra apresenta acoplamento hiperfino entre o spin eletrônico e o spin nuclear do cobre ($i=3/2$).

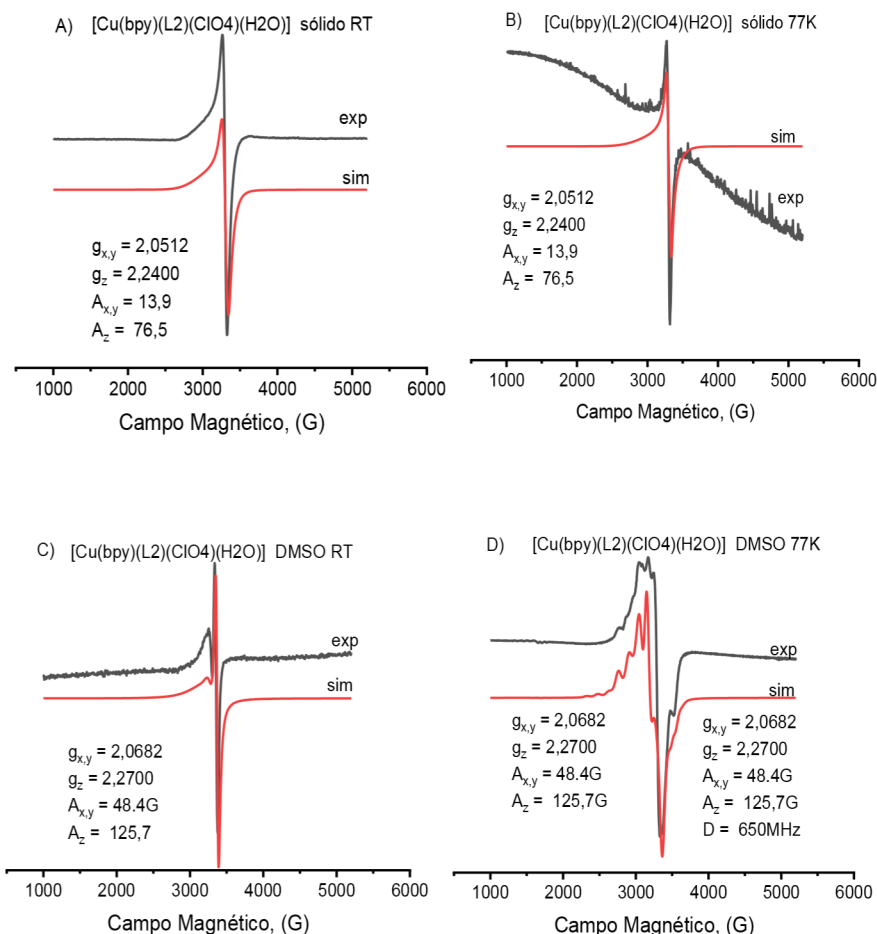


Figura 83: Espectros de EPR para o composto **[Cu(bpy)(L₂)(ClO₄)(H₂O)] (8)** (preto) e simulação (vermelho) em: A) sólido RT; B) sólido 77K; C) solução de DMSO RT e D) solução de DMSO 77K.

O complexo **[Cu(dmp)(L₂)(ClO₄)] (9)** apresenta uma geometria axial em sólido, tanto em temperatura ambiente como à baixa temperatura. O metal apresenta uma geometria axial, característica de íons cobre(II). Quando dissolvemos a amostra em DMSO o espectro muda seus parâmetros g , o que indica que, provavelmente, o DMSO está coordenando no metal na quinta posição de coordenação. Podemos ver também que os valores de $g_{x,y}$ e g_z se aproximam (Fig. 84). Isso é um indicativo de que a amostra tem uma geometria mais tetraédrica em torno do metal.

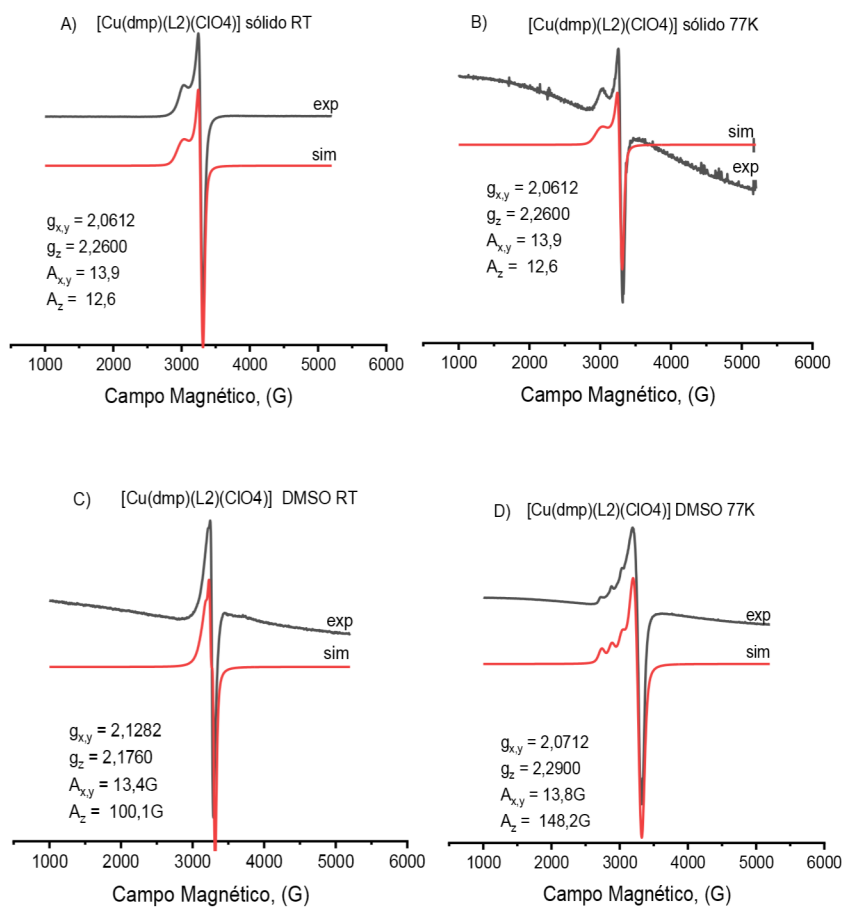


Figura 84: Espectros de EPR para o composto [Cu(dmp)(L₂)(ClO₄)] (9) (preto) e simulação (vermelho) em: A) sólido RT; B) sólido, a 77K; C) solução de DMSO RT e D) solução de DMSO, a 77K.

Tabela 5: Parâmetros de EPR para os compostos [Cu(bpy)(L₂)(ClO₄)(H₂O)] (8) e [Cu(dmp)(L₂)(ClO₄)] (9).

	g_{iso} (77K)	g_{\perp} (77K)	$g_{//}$ (77K)	g_{iso} (298K)	g_{\perp} (298K)	$g_{//}$ (298K)
[Cu(bpy)(L ₂)(ClO ₄)(H ₂ O)] Sólido	2,1141	2,0512	2,2400	2,1141	2,0512	2,2400
[Cu(bpy)(L ₂)(ClO ₄)(H ₂ O)] Solução	2,1355	2,0682	2,2700	2,1355	2,0682	2,2700
[Cu(dmp)(L ₂)(ClO ₄)] Sólido	2,1275	2,0612	2,2600	2,1275	2,0612	2,2600
[Cu(dmp)(L ₂)(ClO ₄)] Solução	2,1141	2,1282	2,1760	2,1141	2,0712	2,2900

Quando congelamos a amostra em N₂ líquido, observamos que os valores de $g_{x,y}$ e g_z mudam bastante, porém o valor de g_{iso} se mantém, como podemos ver na Tabela 5. Isso é um forte indício de que a amostra mantém sua esfera de coordenação quando congelada, porém a geometria do metal muda de tetraédrica T_d para quadrado planar, ou quadrado planar distorcida, D_{4h}. Não foi possível observar indícios de ZFS devido ao acoplamento entre dois centros de Cu, o que sugere que, caso esta estrutura faça ligação π -stacking, esta não é forte o suficiente para deixar os metais próximos para gerar uma interação magnética entre eles.

Os resultados desse estudo foram apresentados em congresso *Synthesis and characterization of ternary copper(II) complexes with hydroxyanthraquinones (VII Latin American Biological Chemistry Conference (LABIC)/ XVIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC)*, realizado de 24 a 29 de setembro de 2018, em Fortaleza (CE) e estão em processo de escrita do manuscrito.

5.2.4. Espectroscopia EPR aplicada à caracterização de compostos de vanádio(IV)

Dentro do Grupo da Profa. Ana Maria da Costa Ferreira, colaborei com os alunos Bruno Soares Dário (IC) e Francisco Fernandes Neto (Mestrado, Bioquímica). Eles sintetizaram, em épocas diferentes, o complexo **[VO(isapn)]SO₄ (10)** (Fig. 85) e estudaram suas interações com biomoléculas (HSA e DNA). Este composto foi desenvolvido como possível agente antitumoral e antiparasitário, frente ao protozoário *Trypanosoma Cruzi*.

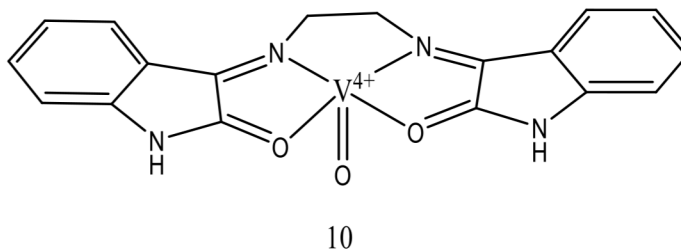


Figura 85: Estrutura proposta para o composto $[\text{VO}(\text{isapn})]\text{SO}_4$ (10)

Inicialmente o EPR foi utilizado para determinar o possível estado de oxidação do metal, que pode apresentar valências de +2 até +5, além de determinar a possível geometria da esfera de coordenação ao redor do vanádio.

Os espectros apresentados na Fig. 86 mostram que no estado sólido o composto apresenta um sinal característico de V^{4+} (configuração eletrônica d^1) com uma simetria axial em torno do centro metálico. Podemos observar, também, que os sinais de acoplamento hiperfinos são pouco definidos, pois o espectro apresenta um grande alargamento de banda. Esse fenômeno ocorre, pois no estado sólido, o composto pode formar estruturas hexacoordenadas, onde o oxigênio de uma vanadila se liga ao átomo de vanádio da molécula logo acima, formando uma ponte oxo entre as estruturas. Essas pontes oxo fazem com que o elétron desemparelhado deixe de ficar majoritariamente no átomo metálico e passa a migrar entre os átomos de vanádio através dos oxigênios. Com isso o sinal de EPR passa a ser mais largo, encobrindo os sinais de hiperfinas. O fato de vermos alguns sinais nos indicam que dentro da estrutura cristalina do composto há alguns defeitos onde os átomos de oxigênio da vanadila não forma a ponte, gerando uma quebra no fluxo do elétron e deixando-o mais concentrado no metal.

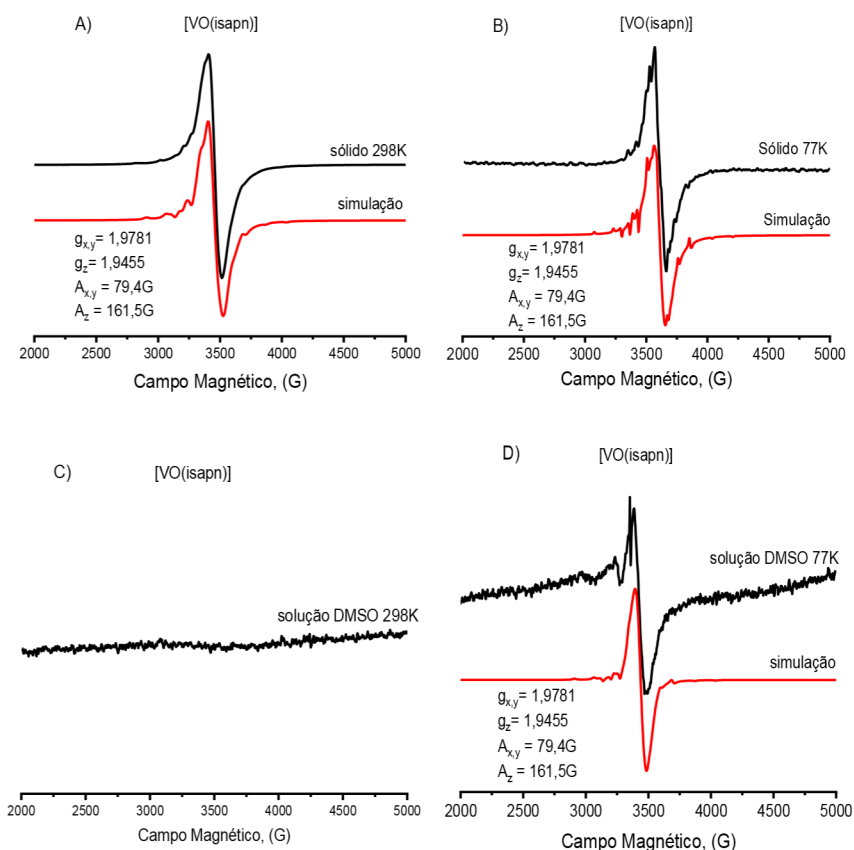


Figura 86: Espectro de EPR para o complexo $[\text{VO}(\text{isapn})]\text{SO}_4$ (**14**) (preto) e simulação (vermelho) em: A) sólido a 298K; B) sólido a 77K; C) solução em DMSO a 298K e D) solução em DMSO a 77K.

Quando baixamos a temperatura, os sinais característicos de acoplamento com o spin nuclear ($I = 7/2$) se torna mais intenso, indicando que o elétron desemparelhado se encontra em maior densidade no metal, fortalecendo a hipótese da troca de elétron entre centros de vanádio através da ponte oxo. Caso abaixássemos a temperatura até 4K, provavelmente o espectro tornar-se-ia mais definido, o que indica que a condição mais estável o elétron é no metal.

Para as amostras dissolvidas, solubilizamos o complexo em DMSO até atingir uma solução saturada e registramos os espectros em temperatura ambiente e a 77K. O espectro a 298K mostra um complexo silencioso na banda-X. Para isso a amostra tem que ter sido oxidada à V^{5+} ou reduzida a V^{3+} . No primeiro caso o metal passaria a ter uma configuração d^0 onde não

há a presença de elétrons desemparelhados. Já no segundo, o metal tem a configuração d^2 onde os elétrons se encontram emparelhados devido à teoria do campo cristalino (TCC), deixando a amostra ativa apenas em equipamentos com frequências maiores que a da banda-X. Quando baixamos a temperatura da solução e registramos o espectro vemos que o sinal do vanádio(IV) volta. Esse comportamento não é trivial, já que a molécula está sofrendo óxido-redução com a variação de temperatura.

Para determinarmos o estado de oxidação da amostra, quando solubilizada em DMSO à temperatura ambiente, adicionamos glutatona reduzida na amostra e registramos o espectro.

O sinal de vanádio(IV) voltou a surgir mais intenso, e com isso podemos afirmar que a amostra, quando solubilizada em DMSO é oxidada a V^{5+} . Essa informação é imprescindível, pois o processo de detecção de atividade citotóxica e antiparasitária é realizado através de estudos de MTT. Esse procedimento consiste em oxidar o MTT a formazan, que apresenta uma coloração arroxeada e medir o espectro de absorção UV/Vis para quantificar. Esse processo ocorre na mitocôndria das células vivas e, portanto, quanto maior o conteúdo de FORMAZAN no poço, maior é a atividade metabólica, o que indica uma maior quantidade de células ou parasitas vivos.

No tratamento de células, como elas são aderentes à parede do poço pode-se lavar o poço com tampão PBS pH=7,4 e, assim remover qualquer vestígio de complexo, que não tenha entrado nas células. Entretanto, no estudo com os parasitas, como estes não são aderentes, não é possível fazer essa lavagem e, portanto, o próprio composto pode reduzir o MTT levando o teste a um resultado falso positivo, subestimando a toxicidade do composto frente aos parasitas. O Francisco, então, fez um controle adicional no experimento, onde o composto foi misturado com o meio de cultura e MTT, e foi constatado que o meio reduz o composto a V^{4+}

e interfere no teste MTT, gerando falsos resultados e inviabilizando esse experimento para a determinação da citotoxicidade frente ao parasita *T. Cruzi*.

Esses resultados foram compilados em um manuscrito intitulado: *DNA binding, cytotoxic effects and probable targets of an oxindolimine-vanadyl complex as an antitumor agent*, Bruno Soares Dario, Francisco Fernandes Neto, Marcelo Cecconi Portes, Rodrigo Boni Fazzi, Daniel Rodrigues da Silva, Erica J. Peterson, Nicholas Patrick Farrell, Silvia Castelli, Alessandro Desideri, Philippe Divina Petersen, Helena Maria Petrilli, and Ana Maria Da Costa Ferreira* e está publicado na revista **New J. Chem.**⁶²

5.2.5. Espectroscopia EPR na caracterização de interações entre complexos de cobre(II) e melanina

Continuando com os estudos realizados dentro do grupo da Profa. Ana Maria da Costa Ferreira, a Dra. Cléia Justino Nunes (Doutorado, 2018) estudou a atividade de compostos dinucleares de cobre(II) e correspondentes espécies mononucleares, frente a células de melanoma SKMEL-147 e SKMEL-05, que apresenta mutação para diminuir a produção de melanina.

Nesses estudos, foi observado que nas células onde a produção de melanina era mais ativa os complexos dinucleares apresentavam um aumento da atividade citotóxica frente as células sem produção ou com produção reduzida de melanina. O mesmo não ocorria com os mononucleares. Portanto, foi realizado um estudo em EPR para detectar possíveis interações entre os complexos mono e dinuclear frente a melanina para determinarmos seus possíveis mecanismos de atuação.

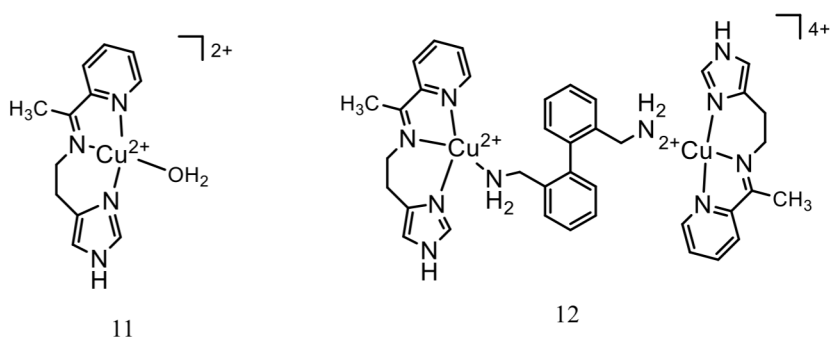


Figura 87: Estrutura dos complexos $[\text{Cu}(\text{apyhist})(\text{H}_2\text{O})]$ (11) e $[\text{Cu}_2(\text{apyhist})_2(\text{dpam})]$ (12).

Os experimentos foram realizados fazendo uma titulação de cada complexo com melanina, onde as amostras continham no final uma proporção de 1:2 (melanina/complexo) até 2:1 (melanina/complexo). A concentração de complexo utilizada foi de 2,0 mM para o complexo mononuclear e 0,90 mM para o composto dinuclear, para termos aproximadamente a mesma concentração final de metal na solução, já que estudos prévios mostram que o Cu^{2+} interage com a melanina em sítios específicos⁶³

Outro ensaio controle foi realizado de interação da melanina com sal de sulfato de cobre aquoso, para garantirmos que a melanina não sequestraria o metal do ligante, já que este polímero contém diferentes grupos coordenantes para íons metálicos. A concentração do sal de cobre usado era idêntica à da solução realizada com o ligante mononuclear. A solução utilizada para dissolver os materiais e a melanina foi o tampão PBS em pH 7,4, para simularmos as possíveis interações em pH fisiológico.

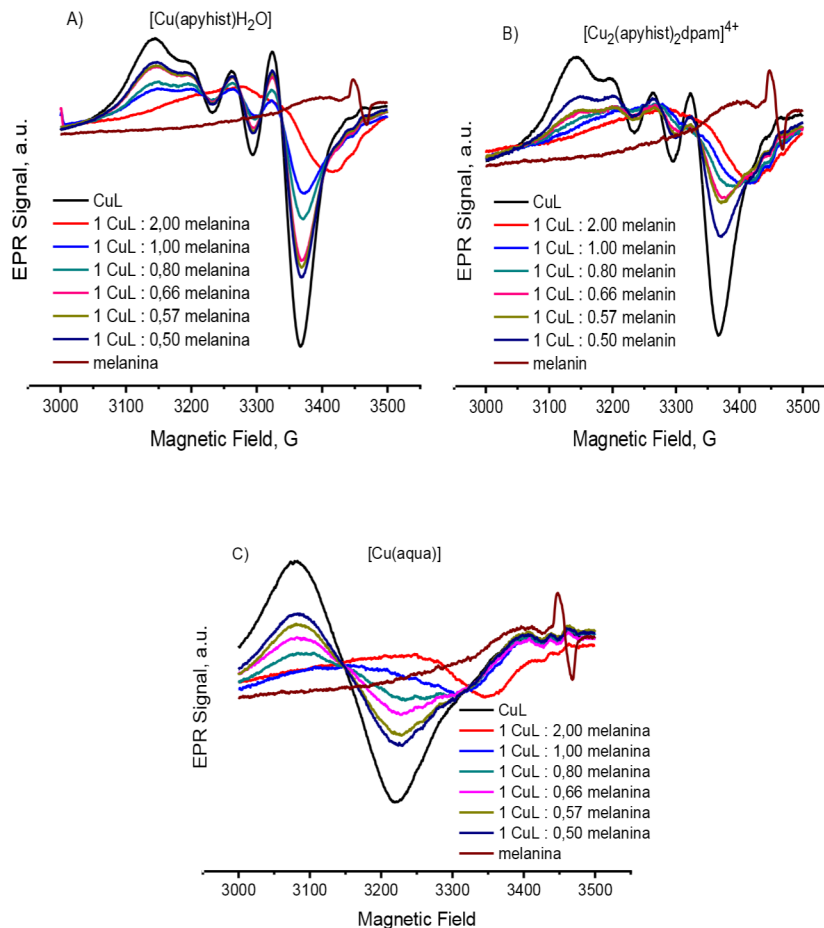


Figura 88: Espectros de EPR para a titulação de complexos com melanina, em tampão PBS para: a) complexo mononuclear $[\text{Cu}(\text{apyhist})(\text{H}_2\text{O})]$ (**11**) 2,0 mM; b) complexo dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{apyhist})_2(\text{dpam})]$ (**12**) 0,90 mM e c) $[\text{Cu}(\text{aqua})]$ 2,0 mM.

Inicialmente, na amostra contendo só melanina pudemos observar que o espectro já apresentava um sinal de radical, com valor de $g = 2,003$. Para obtermos valores de g nessa faixa, podemos afirmar que este elétron desemparelhado (radical) está localizado majoritariamente em um átomo de nitrogênio ou oxigênio em grupos existentes na melanina (um polímero) (Fig. 88).

Quando colocamos a melanina em contato com as espécies de cobre este radical desaparece, indicando que, provavelmente, o complexo metálico está sendo reduzido à espécie correspondente de cobre(I).

Quando temos uma proporção maior de cobre comparado com a quantidade de melanina podemos observar, também, que o perfil do espectro entre os complexos de cobre contendo ligantes orgânicos são muito próximos, com valores de g_{iso} idênticos, como vemos na Tabela 6, indicando que os sítios de coordenação de ambos são idênticos. Porém, quando observamos o espectro do complexo cobre aqua, podemos ver que este é completamente diferente dos outros dois, apresentando um sinal isotrópico sem hiperfinas e com valor superior ao encontrado para as outras duas espécies. Sendo assim, podemos afirmar que a melanina não está apenas sequestrando o cobre do ligante, mas, provavelmente, fazendo um complexo ternário com os complexos.

Tabela 6: Parâmetros de EPR para as espécies $[Cu(apyhist)H_2O]^{2+}$ (11) , $[Cu_2(apyhist)_2dpam]^{4+}$ (12) e $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ livre e em presença de melanina.

	g_{iso}	g_{\perp}	$g_{//}$	$A_{//}$ (G)
$[Cu(apyhist)H_2O]^{2+}$	2,098	-	-	66
$[Cu(apyhist)H_2O]^{2+}/$ melanina (1:2)	2,105	2,060	2,197	66
$[Cu_2(apyhist)_2dpam]^{4+}$	2,098	-	-	62
$[Cu_2(apyhist)_2dpam]^{4+}/$ melanina(1:0,57)	2,105	2,060	2,197	62
$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ ou $[Cu(aqua)]^{2+}$	2,186	-	-	-
$[Cu(aqua)]^{2+}/$ melanina (1:1)	2,102	-	-	-

Analisando os gráficos A e B da Fig. 88 podemos ver que com a adição de melanina nas espécies mono e dinuclear de cobre há uma mudança no perfil do sinal. Quando temos o complexo na proporção 2:1 com relação a melanina, podemos ver um sinal característico de cobre(II) interagindo com um spin nuclear $I=3/2$. Porém, conforme adicionamos mais melanina este sinal muda para um sinal isotrópico, com um valor de g menor que o anterior, ou seja, o complexo passa a interagir de forma mais significativa com a melanina, formando essa espécie ternária acima mencionada. Essa mudança acontece em proporções diferentes para o complexo mono e dinuclear. No caso do composto com apenas um metal essa mudança

passa a ser significativa quando temos uma razão de 1:2 entre complexo e melanina. No composto dinuclear essa mudança já ocorre na razão de 1:0,57 de complexo/melanina, ou seja, mesmo em concentrações maiores de composto essa interação já é perceptível. Como estamos trabalhando com a mesma concentração de metal em ambas as soluções podemos inferir que esta interação se dá em função do complexo ser dinuclear, favorecendo essa interação entre composto e polímero.

Comparando as duas amostras com o padrão $[\text{Cu}(\text{aqua})]^{2+}$, vemos que no padrão a interação do cobre com a melanina ocorre na proporção de 1:1, exatamente na mesma proporção do complexo mononuclear, o que corrobora a ideia de que complexos dinucleares interagem mais efetivamente com a melanina frente a espécies mononucleares. O valor do sinal obtido com a espécie de cobre aqua 1:1 com melanina, apesar de mostrar um valor de g inferior ao do complexo $[\text{Cu}(\text{aqua})]^{2+}$, é muito maior que o registrado para os complexos contendo ligantes orgânicos. Logo, pode-se deduzir que as espécies ternárias apresentam esfera de coordenação diferente.

Os resultados decorrentes desses estudos deram origem à publicação. *Unlike reactivity of mono- and binuclear imine-copper(II) complexes toward melanoma cells via a tyrosinase-dependent mechanism*, Cléia Justino Nunes, Andréia Hanada Otake, Silvina Odete Bustos, Rodrigo Boni Fazzi, Roger Chammas, Ana Maria Da Costa Ferreira*. ⁶⁴

5.2.6. Aplicação de espectroscopia EPR para caracterização de materiais contendo complexos metálicos inseridos ou suportados

O Dr. Eduardo Guimarães Vieira, Pós-Doutor no grupo da Professora Ana Maria da Costa Ferreira utilizou matrizes inorgânicas com base em silicatos, como suportes para complexos

como o composto [Cu(isapn)], com a finalidade de atuarem como carregador de fármacos. Este material foi utilizado para testar atividade frente a células SKMEL-147 e fibroblasto P4.

Com a imobilização do complexo esperava-se que o princípio ativo ganhasse eficiência, devido à liberação gradual da amostra, simulando um tratamento contínuo com a droga. Como resultado dessa inserção ou ancoragem, a citotoxicidade dos complexos apresentou uma melhora significativa frente as matrizes e complexos puros. Estudos complementares mostraram que a liberação do fármaco ocorre dentro de poucas horas após sua solubilização. Portanto, era esperado que a atividade fosse próxima à dos materiais isolados. Como isso não ocorreu, podemos dizer que a citotoxicidade é decorrente de um fenômeno sinérgico entre as duas espécies, complexo metálico e matriz, gerado pela espécie matriz-composto. Para elucidar melhor, foram realizados estudos em EPR para determinarmos se o complexo se apresentava ligado quimicamente à matriz ou se ele se encontrava apenas adsorvido nos poros ou na superfície. A Fig.89 mostra os possíveis pontos de coordenação da matriz frente ao complexo de cobre.

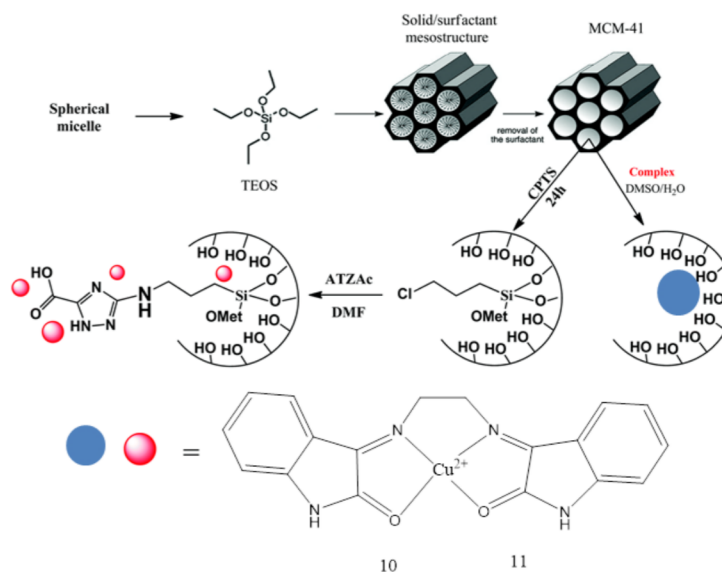


Figura 89: Processo de síntese da matriz MCM-41 e MCM-41-atzac e os possíveis sítios de coordenação do complexo com complexo [Cu(isapn)] para formar o composto **MCM-[Cu(isapn)] (10)** (círculo azul) e **MCM-atzac-[Cu(isapn)] (11)** (círculo rosa)(imagem retirada da referência 17).

As amostras foram maceradas e colocadas em tubos de polietileno, que não apresentam sinal de EPR. As medidas a baixa temperatura foram realizadas em Dewar contendo N₂ líquido.

As matrizes não apresentam sinal de EPR e, portanto, quando colocamos os complexos estes passam a ter sinal, pois os íons de cobre(II) apresentam configuração d⁹.

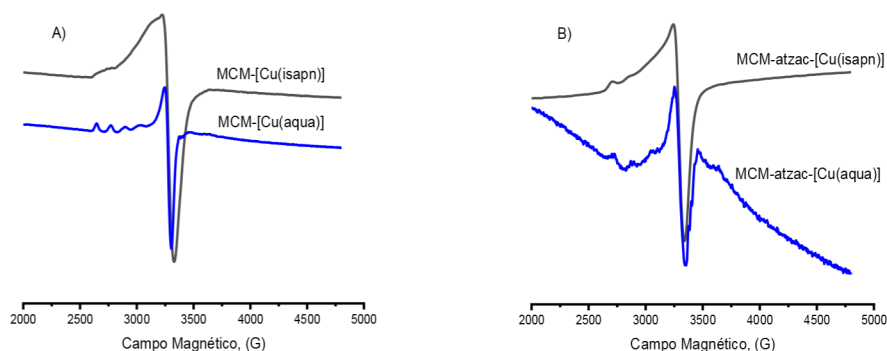


Figura 90: Espectros de EPR para as amostras: A) complexo **[Cu(isapn)] (10) (preto)** e **[Cu(aqua)] (azul)** na matriz MCM-40 à 77K e B) complexo **[Cu(isapn)] (11) (preto)** e **[Cu(aqua)] (azul)** na matriz MCM-40 funcionalizado com grupamento atzac à 77K.

Comparando os sinais de EPR da matriz com aos de sal de cobre e do complexo (Fig. 90), vemos que os perfis dos espectros são diferentes. Com isso podemos dizer que a matriz inorgânica não está sequestrando o metal do ligante. Isso ocorre tanto na matriz pura, onde o MCM-41 não foi modificado, quanto na matriz contendo um grupamento triazólico como funcionalização.

Os parâmetros da Tabela 7 nos permitem dizer que o metal apresenta uma esfera de coordenação mista, composta pela matriz e pelo ligante orgânico, já que os parâmetros de g_{iso} das espécies são diferentes dos valores encontrados apenas para o complexo livre.

Tabela 7: Parametros de EPR para o complexo **[Cu(isapn)]** livre, fixado nas matrizes MCM-41 (10) e MCM-atzac (11) e das matrizes coordenadas com sal de cloreto de cobre.

	g_{iso}	g_{\perp}	$g_{//}$	$A_{//}$ (G)
[Cu(isapn)]ClO ₄	2,180	2,114	2,311	118
MCM-[Cu(isapn)]	2,153	2,080	2,299	154
MCM-atzac-[Cu(isapn)]	2,151	2,069	2,314	154
MCM-CuCl ₂	2,186	2,077	2,404	122
MCM-atzac-CuCl ₂	2,139	2,066	2,284	166

Através dos parâmetros determinados, podemos observar, que a esfera de coordenação do complexo na matriz pura e na matriz funcionalizada, provavelmente, são similares, já que o parâmetro isotrópico de ambos mostrou valores muito próximos. A diferença encontrada é que o composto fixado na matriz funcionalizada apresenta uma geometria mais axial que a matriz sem funcionalização, já que os valores dos $g_{//}$ e g_{\perp} se encontram mais distantes um do outro.

Outro fenômeno observado é que a matriz sem funcionalização apresenta um alargamento de banda muito inferior aos outros. O alargamento de banda é um fenômeno que ocorre quando há uma maior delocalização do elétron livre do metal, ou seja, esse elétron deixa de estar mais fixo no metal e passa a ficar disperso entre o metal e os ligantes-pontes. Portanto, no estado sólido os metais se encontram mais isolados uns dos outros, o que dificulta a troca de carga entre eles. Já nas amostras contendo o complexo na matriz funcionalizada essa troca ocorre com mais facilidade, indicando que o triazol pode estar atuando como uma ponte entre centros metálicos. A presença de sinais característicos da estrutura hiperfina de Cu(II) nesses espectros sugere que esses metais não se encontram de forma homogênea na matriz, ou seja, algumas moléculas se encontram em forma de ponte com o triazol (ou com interações entre os ligantes orgânicos) e outras se encontram mais isoladas, provendo um sinal mais típico de cobre axial⁶⁵.

Outro composto utilizado pelo Dr. Eduardo Guimarães Vieira como possível carregador de agentes farmacológicos, foi a matriz dendrímica baseada em silicato (**Poss**), funcionalizada com triazol. Ele funcionalizou a matriz inorgânica com dois tipos de triazol. A primeira espécie apresenta um grupo funcional carboxilato na posição 3 do anel; a segunda apresenta um grupo tiol, ao invés do carboxilato, como podemos ver na Fig.91.

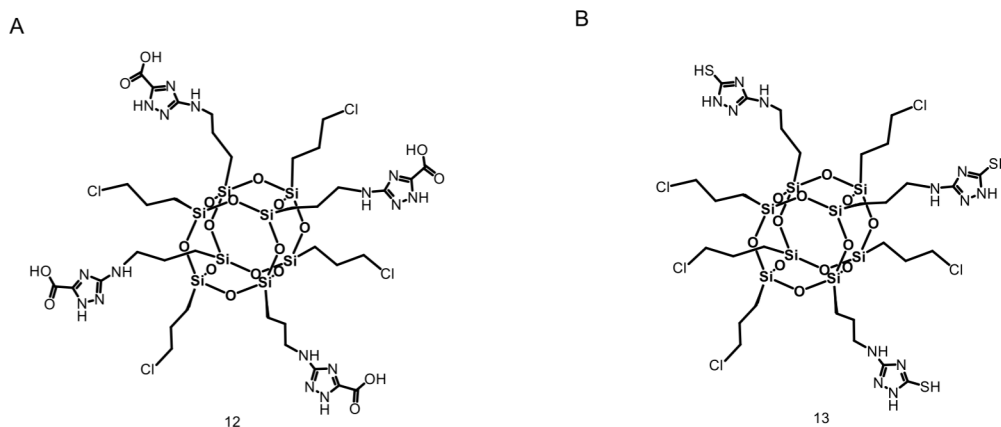


Figura 91: Estrutura da matriz Poss, funcionalizada com: A) 3-amino- 1,2,4-triazol-5- ácido carboxílico(**Poss-atzac**)(12) e B) 3-amino- 1,2,4-triazol-5- tiol (**Poss-att**)(13).

Ambas as matrizes foram usadas como ancoradouros do complexo **[Cu(isapn)]** para teste de atividade biológica. A vantagem desta matriz em relação ao MCM-41 é a própria citotoxicidade frente as células Skmel-147 e fibroblastos P4, pois a MCM-41 é consideravelmente tóxica, enquanto a matriz Poss não apresentou atividade citotóxica até uma concentração de 500 mg/mL, frente a nenhuma linhagem celular testada.

Uma das grandes incógnitas decorrentes desse estudo era o sítio de coordenação do complexo, quando ancorado na matriz, já que esta apresenta vários possíveis sítios de ligação, como podemos ver na Fig. 92.

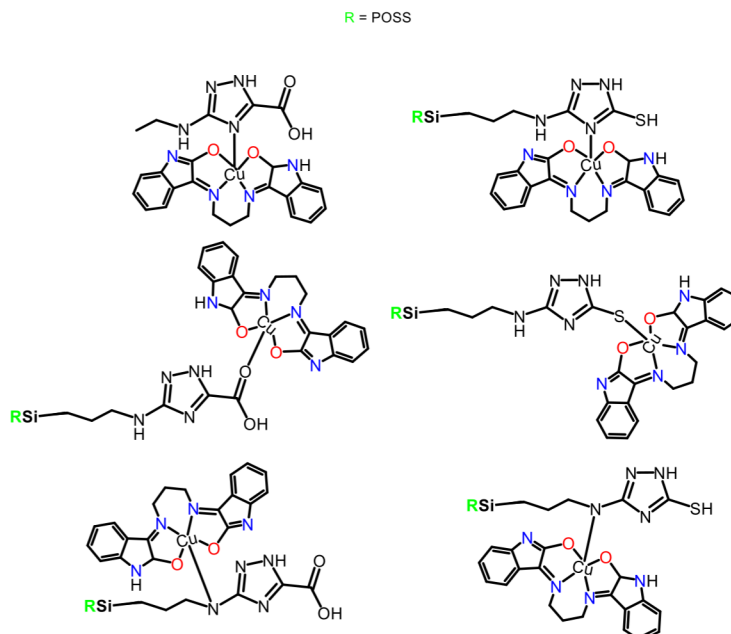


Figura 92: Possíveis sítios de coordenação do complexo [Cu(isapn)] nas matrizes **Poss-atzac (12)** e **Poss-att (13)**.

Para tanto, foram realizadas medidas de EPR pulsado utilizando o equipamento ELEXYS-II E580 da Bruker, operando em banda-X.

A amostra contendo apenas o complexo no estado sólido não apresentou tempo de relaxação detectável pelo equipamento, então foi realizado um estudo com a amostra dissolvida em DMSO, em sua concentração máxima (limite de solubilidade). As amostras contendo matrizes inorgânicas foram analisadas no estado sólido, sendo maceradas antes de colocadas em tubos de quartzo, próprios para as medidas de EPR pulsado.

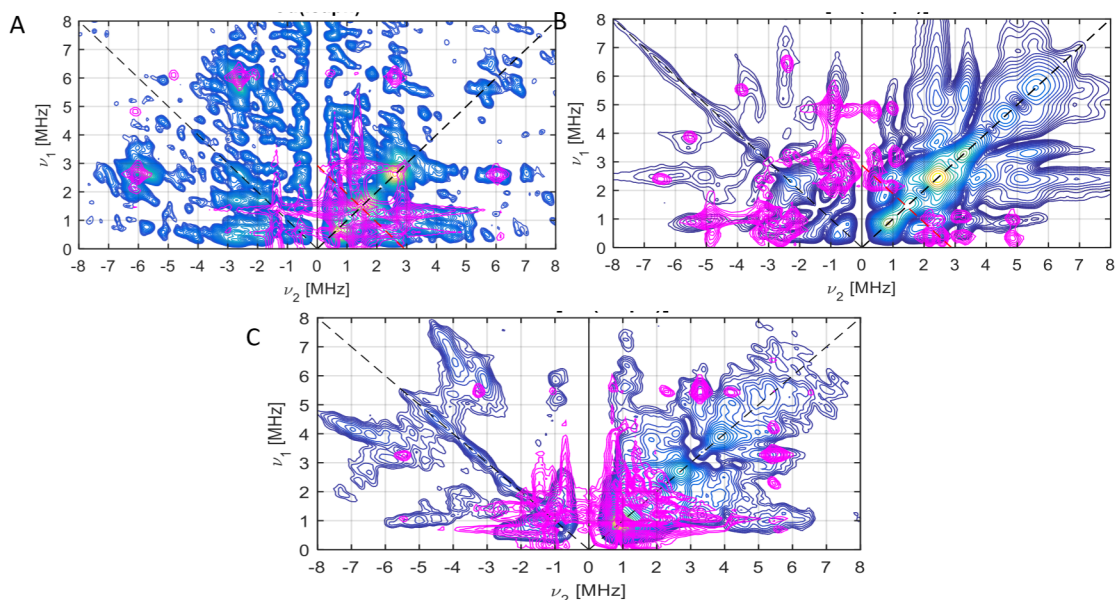


Figura 93: Espectro de EPR pulsado em 2d (HYSCORE) para os compostos: A) **[Cu(isapn)]** a 5K em solução de DMSO com sua simulação em rosa; B) complexo **[Cu(isapn)]** inserido na matriz **Poss-atzac (12)**, à 5K no estado sólido com sua simulação em rosa e C) complexo **[Cu(isapn)]** inserido na matriz **Poss-att (13)**, à 5K no estado sólido com sua simulação em rosa.

Analisando o perfil dos espectros (Fig.93) podemos ver que o complexo isolado apresenta um padrão completamente diferente do complexo fixado nas matrizes contendo grupos carboxilato ou grupos tióis. Sua intensidade é muito mais fraca, tanto que o background é visível, além de não apresentar *Hun echo* no estado sólido.

A simulação do espectro da solução de DMSO do complexo **[Cu(isapn)]** (fig. 93A) apresentaram duas espécies distintas contendo dois nitrogênios cada. O primeiro grupo de N apresentam valores de $A_{x,y} = 0,8$ e $A_z = 0,5$ MHz, para uma espécie axial alongada, com valores de $g_{x,y} = 2,087$ e $g_z = 2.347$.

Essa espécie apresenta um valor de acoplamento hiperfino inferior ao da frequência de Larmor⁶⁶, além de apresentar uma interação de quadrupolo. Já a segunda espécie apresentou dois nitrogênios distintos, com valores de $A_{x,y} = 3,6$ e $A_z = 0,8$ MHz e $A_{x,y} = 4,0$ e $A_z = 0,8$ MHz que são maiores que os valores da frequência de Larmor, também contendo interação de quadrupolo.

Esses dados são fortes indícios que em solução de DMSO, sem correção de pH há a presença de duas espécies distintas. Uma contendo nitrogênios idênticos que, devido ao seu baixo valor de A deve ser proveniente da interação do elétron desemparelhado com os nitrogênios presentes na amida contida no anel indólico. Já o segundo sinal, cujo valor de acoplamento é maior que a frequência de Larmor, deve ser referente aos nitrogênios diferentes, provenientes de uma espécie assimétrica, provavelmente proveniente do equilíbrio ceto-enólico em uma das isatina. Pelo fato da frequência ser alta esses nitrogênios interagem de forma mais acentuada com o elétron desemparelhado sendo, provavelmente referentes aos dois nitrogênios do grupamento imínico.

Quando o complexo é fixado na matriz **Poss-atzac(12)**, o sinal muda completamente se comparado com a espécie isolada (Fig. 93B). Os valores de simulação apresentam apenas uma espécie química, onde o elétron desemparelhado interagem com 5 nitrogênios com valores de acoplamentos iguais a $A_1 = A_2 = \{A_{x,y} = 4,5\text{MHz}$ e $A_z = 0,5\text{MHz}\}$, $A_3 = \{A_{x,y} = 2,9\text{MHz}$ e $A_z = 0,2\text{MHz}\}$ e um $A_4 = A_5 = \{A_{x,y} = 9,7\text{MHz}$ e $A_z = 4\text{MHz}\}$. Todos eles apresentam interações de quadrupolo.

O perfil apresentado pela simulação pode ser referente a interação do elétron desemparelhado com os dois nitrogênios presentes na ligação imínica do ligante “*isapn*”, já que a frequência de acoplamento é maior que a frequência de Larmor (A_4 e A_5). O segundo conjunto de A (A_1 e A_2) devem ser interações com os nitrogênios presentes na amida presente nos anéis indólicos. Como os valores são idênticos, podemos supor que o complexo está na forma ceto-ceto ou enol-enol. O valor de acoplamento hiperfino encontrado é bem superior ao do complexo isolado, levando a crer que o elétron desemparelhado do metal deve se concentrar de forma mais proeminente no ligante que no metal, ou seja, o complexo deve apresentar um maior caráter de Cu^I que o complexo isolado. O quinto e último nitrogênio,

provavelmente é proveniente de uma ligação do complexo com a matriz **poss-atzac(12)**, em um dos nitrogênios do triazol.

A última amostra com o complexo [Cu(isapn)] ancorado na matriz **poss-att(13)** apresentou duas espécies químicas distintas. Uma contendo três átomos de nitrogênio interagindo com o elétron desemparelhado, com valores de acoplamento iguais a $A_1 = A_2 = \{A_{x,y} = 2,2\text{MHz e } A_z = 2,0\text{MHz}\}$, $A_3 = \{A_{x,y} = 2,0\text{MHz e } A_z = 1,2\text{MHz}\}$, com valores de $g = 2,073$ e $2,295$ em uma geometria axial alongada.

A segunda espécie apresenta apenas dois átomos de nitrogênio interagindo com o elétron desemparelhado, com valores de acoplamento iguais a: $A_1 = A_2 = \{A_{x,y} = 0,2\text{MHz e } A_z = 3,2\text{MHz}\}$, com os mesmos valores de g da outra espécie.

Esos dados são compatíveis com duas espécies, sendo que na primeira o elétron interagindo com dois átomos de nitrogênio, provavelmente da ligação imínica do “*ligante isapn*” e o terceiro nitrogênio advindo de um dos átomos do anel triazólico. A segunda espécie, por só interagir com dois nitrogênios e apresentar valores de acoplamento muito baixos no eixo x,y e muito alto no eixo z pode indicar um acoplamento com os átomos presentes na amida do anel oxindólico, que devem se encontrar mais distorcidos devido à ligação nos átomos de enxofre presentes na ramificação do triazol. Como o enxofre é muito volumoso ele deve distorcer muito a geometria do metal, levando a uma geometria mais tetraédrica, onde os átomos de N interagindo vão ser detectados mais no plano axial que no equatorial.

Na Fig. 94 podemos ver os sítios de coordenação das matrizes **Poss-atzac (12)** e **Poss-att (13)** com o complexo [Cu(isapn)]. Como podemos ver o EPR foi de extrema importância para a determinação da esfera de coordenação dos íons de cobre na matriz Poss, funcionalizada com grupamento triazol.

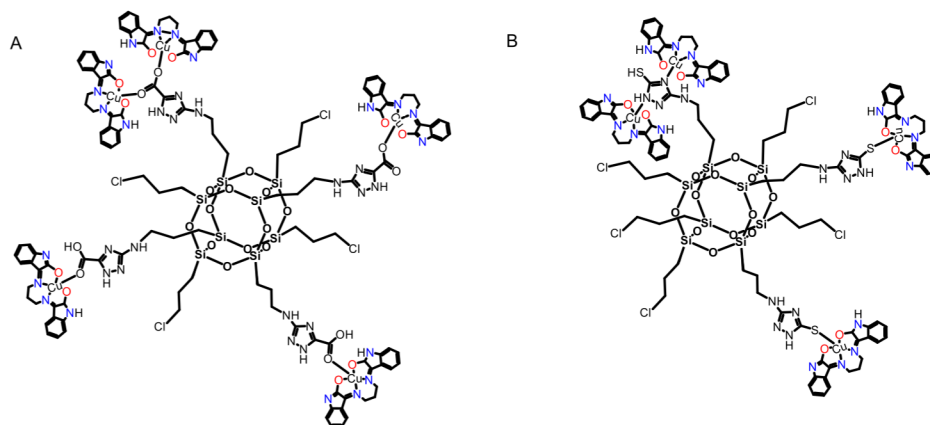


Figura 94: Estruturas propostas: A) **Poss-atzac[Cu(isapn)] (12)** e B) **Poss-att[Cu(isapn)] (13)**, com os pontos de coordenação detectados através de espectroscopia EPR pulsado utilizando a técnica de HYSORE).

Estes estudos encontram-se em fase inicial de análise, podendo sofrer algumas alterações posteriores de interpretação.

5.2.7. Detecção e Identificação de um radical numa antocianina

Numa colaboração com o grupo do Prof. Erick Leite Bastos, analisamos uma molécula orgânica sintética, baseada num extrato de beterraba, para verificar sua possível capacidade de atuar como “*spin trap*”.

A molécula representada na Fig. 95 é denominada Betalaína, que apresenta um grupo N-O, função responsável por uma série de captadores de elétrons conhecidas, como o Tempo, Tempol, DMPO. Sendo assim, utilizamos EPR para identificar sua estrutura e verificar sua possível atividade como captador de radical.

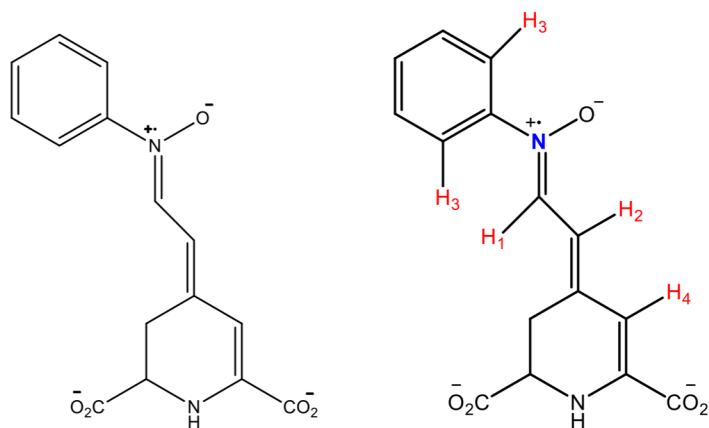


Figura 95: Estrutura da **betalaina (oxibeet) (13)** indicando a localização do radical no nitrogênio superior e os átomos de H responsáveis pela estrutura hiperfina (Fig. 97 C).

O tratamento da amostra foi realizado solubilizando-a em tampão fosfato e realizando as análises em solução, à temperatura ambiente, usando “Flat Cell” (Wilmad).

Inicialmente a amostra não apresentou nenhum sinal de EPR, indicando que não havia a presença de um radical na molécula. Porém, em presença de ar ou quando borbulhamos gás oxigênio na amostra aparece, instantaneamente, um sinal de radical, mostrando que a oxidação da molécula leva à formação de uma espécie radicalar, com podemos observar na Fig. 96.

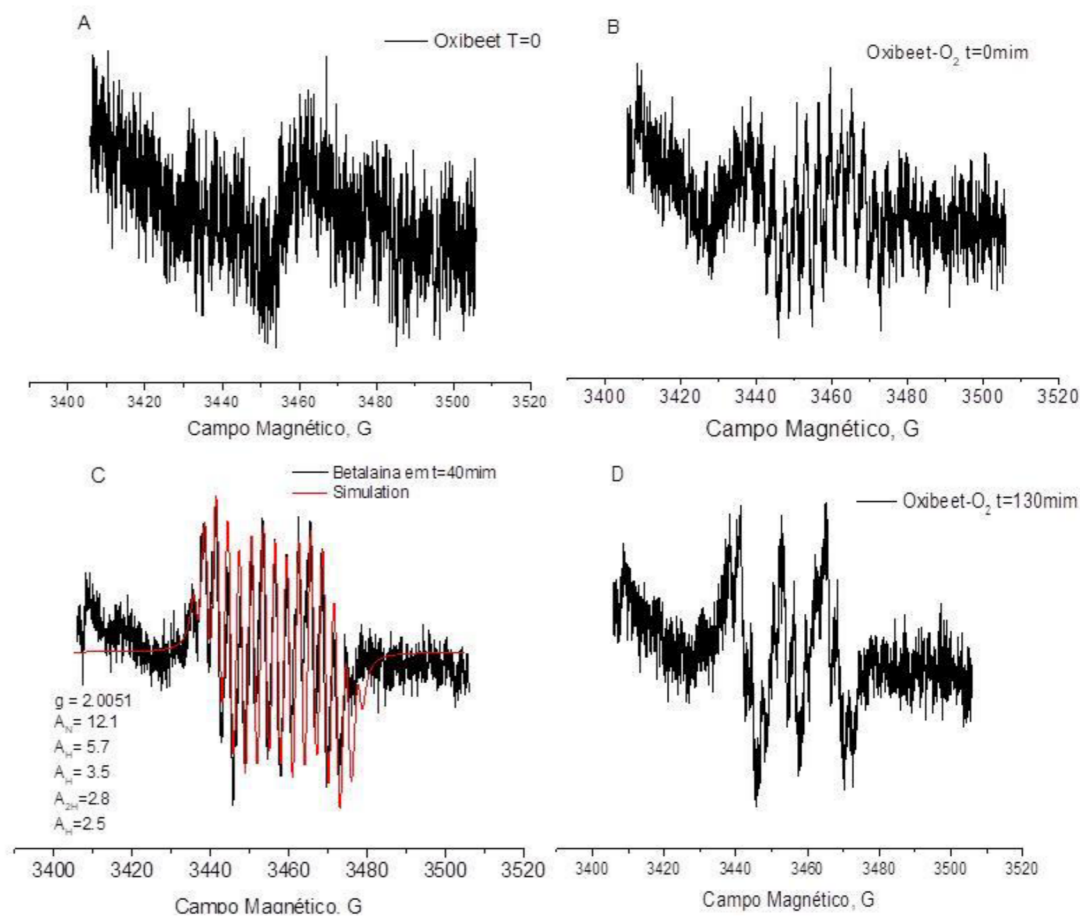


Figura 96: Espectros de EPR obtidos em solução RT, utilizando “flatcell” para a amostra de **(oxibeet) (13)** em A) ausência de O_2 em um tempo igual a 0; B) amostra logo após ser borbulhada com O_2 sendo o novo $t=0$; C) amostra após 40 min da exposição de O_2 (preto) com sua simulação (vermelho) e D) amostra após 130 min de exposta ao O_2 , indicando uma degradação da molécula com o elétron mais localizado no átomo de N.

Acompanhando o sinal do radical em função do tempo, pudemos observar que a amostra atinge um máximo de intensidade em $t = 40$ min. A simulação obtida mostra que o spin eletrônico interage com os spins nucleares de um átomo de N ($I=1$) e outros 5 átomos de H ($I=1/2$), com constantes de acoplamento distintas. Os valores correspondentes estão indicados na Fig. 96.

A simulação do espectro mostrou uma delocalização do elétron na molécula, condizente com estudos de densidade eletrônica realizada pelo professor Erick, corroborando com a hipótese de estrutura do radical proposto na Fig. 95.

Após aproximadamente 40mim o sinal começou a diminuir de intensidade e, a partir de $t = 100$ a mudar de perfil, até atingir um sinal constante a partir de $t = 130$ mim. O sinal de duplo tripleto observado é característico de interação do spin eletrônico com o spin nuclear de valor 1 (Nitrogênio) e uma interação mais fraca com um spin nuclear 1/2 (hidrogênio). Sendo assim, podemos afirmar que, a partir de 100 mim a amostra radicalar começa a se degradar levando uma terceira espécie química radicalar.

Com isso o estudo de EPR foi determinante para identificar a espécie radicalar formada e a verificar sua estabilidade. Também mostrou a necessidade de oxidação pelo oxigênio para formação do radical.

A análise dos dados se encontra em fase final, e um manuscrito está em fase inicial de preparação pelos colaboradores.

5.2.8. Estudos realizados no National EPR Center and Service, e na School of Chemistry, da University of Manchester, em setembro 2018/ fevereiro 2019

Durante meu doutoramento fui contemplado com bolsa CAPES para realizar pesquisa durante seis meses na “The University of Manchester”, sob supervisão da Dra. Floriana Tuna. Durante este período eu também trabalhei em colaboração com o aluno de doutorado Xinran Zhang, na School of Chemistry, sob supervisão do Dr. Sihai Yang. Nesses estudos sintetizamos os MOFs **MFM-300(V^{III}) (14)** e **MFM-300(V^{IV}) (15)** contendo vanádio e fui responsável pela sua caracterização através de EPR.

Este composto já havia sido sintetizado e caracterizado pelo grupo do Prof. Dr. Sihai Yang⁶⁷, porém nosso enfoque agora era determinar a atividade deste composto como adsorvedor de gás iodo, um agente tóxico para os seres vivos.

Para determinarmos a influência do I_2 frente ao centro metálico, já que o iodo é um forte agente oxidante, utilizamos a técnica de EPR para monitorar possíveis interações e danos estruturais ao composto em presença desse gás. Inicialmente partimos de uma espécie contendo vanádio(III) com configuração eletrônica d^2 , que devido ao campo cristalino (TCC) emparelha os dois elétrons presentes, gerando uma espécie diamagnética e silenciosa no EPR na banda-X e ainda uma segunda espécie contendo vanádio(IV) de configuração d^1 , que apresenta sinal em EPR, geralmente com geometria axial achatada, devido ao rearranjo energético gerado pelo TCC.

Antes de qualquer análise ou inserção de gás nos poros de um MOF é necessário ativá-lo. Para isso a amostra é posta sob vácuo por um dia, para a retirada de qualquer molécula de solvente ou gás adsorvida durante o processo de síntese e armazenamento do material. Após a ativação, foram realizados os experimentos com a amostra antes e depois de adsorver o I_2 para podermos ver possíveis mudanças no perfil do espectro.

Inicialmente as amostras foram maceradas e colocadas em tubo de quartzo, posteriormente medidas no equipamento micro-X da Bruker, operando em banda-X, com cavidade ultrasensível. Os espectros pré-adsorção de iodo são apresentados na Fig. 97, onde podemos verificar o estado de oxidação antes da inserção do gás.

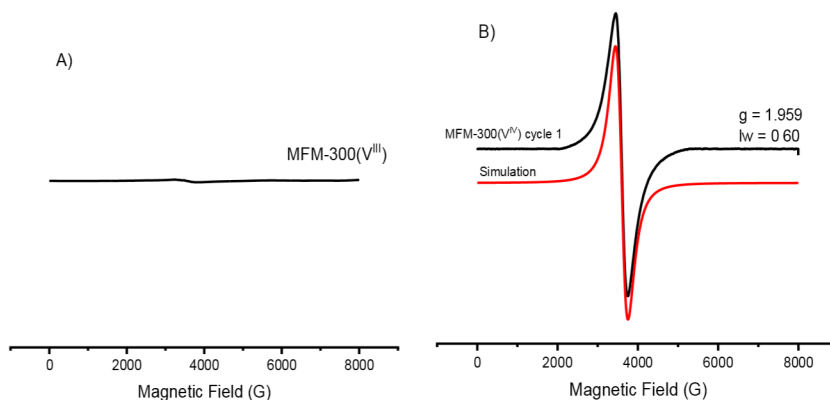


Figura 97: Espectros de EPR para o composto A) **MFM-300(V^{III}) (14)** e B) **MFM-300(V^{IV}) (15)**, após ativação e pré-adição de gás iodo.

Para inserirmos $I_2(g)$ nos poros do MOF colocamos a amostra ativada e $I_2(s)$ em um frasco fechado, sob vácuo, por 3 dias em uma estufa com temperatura de $100^\circ C$. Após esse período, a amostra foi submetida a análise de TGA para determinarmos a quantidade de iodo adsorvido e medimos o espectro de EPR para ambas as amostras. Esse procedimento foi realizado por 3 ciclos para verificarmos a estabilidade do material frente a adsorção e dessorção do gás. O procedimento de retirada do gás tóxico é exatamente idêntico ao da ativação do material.

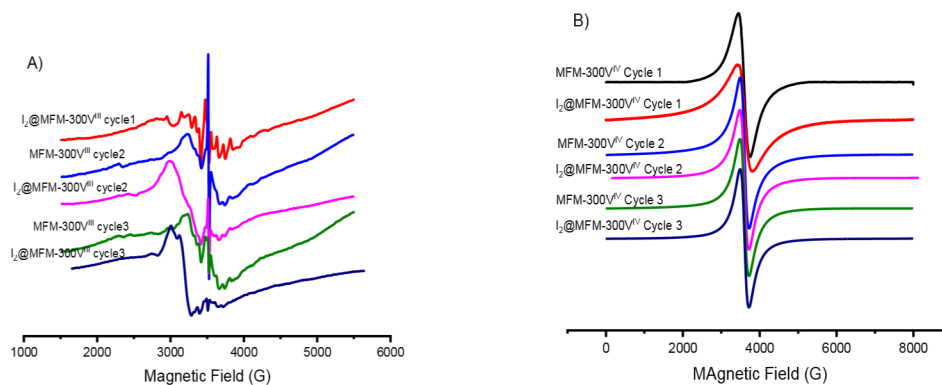


Figura 98: Espectros de EPR para o composto A) **MFM-300(V^{III}) (14)** e B) **MFM-300(V^{IV}) (15)**, no decorrer de 3 ciclos de adsorção e dessorção.

Como podemos ver na Fig. 98, para a amostra **MFM-300(V^{IV}) (15)** quando adicionamos o gás pela primeira vez o valor de g diminui em 0,003. Essa mudança nos indica que há uma ligeira mudança na esfera de coordenação do composto; provavelmente o ligante ou a ponte oxo se tornando ligeiramente mais ácido ou básica. Porém, após a primeira adsorção o espectro não sofre alteração significativa quando adicionamos I₂ e nem durante os outros ciclos subsequentes. Com isso podemos afirmar que a adsorção do iodo não muda a esfera de coordenação do metal, muito menos sua geometria. Além disso, constatamos que o material era estável pelo período de 3 ciclos.

Já a amostra **MFM-300(V^{III}) (14)** mostra uma significativa mudança quando adicionamos o gás iodo. Essa mudança é esperada, pois o V^{III} é mais instável, se oxidando espontaneamente caso exposto ao ar. O I₂ oxida os centros do metal, tornando-os V^{IV} e gerando o sinal característico de vanádio d¹. O primeiro ponto intrigante é que esperávamos, com a oxidação do metal, que o sinal fosse similar ao da espécie **MFM-300(V^{IV}) (15)**. Porém, é bastante nítida a diferença entre ambos, pois neste não podemos ver as hiperfinas do metal e já naquele as hiperfinas são bem visíveis.

Quando trabalhamos com amostras no estado sólido é esperado que os sinais apresentem um alargamento de banda natural, pois o EPR funciona através de espectro de absorção de ondas eletromagnéticas, o que gera uma distribuição gaussiana em seus picos. Assim, quanto mais heterogêneas forem as ligações, maior é o alargamento de banda. Outra fonte de alargamento de banda é a dispersão dos elétrons presentes nos metais, caso estes estejam ligados a pontes, geralmente eletronegativas ou que estabilizem os elétrons, como o oxigênio e anéis aromáticos, gerando uma troca de carga intensa, fazendo com que a interação entre o elétron e o spin nuclear do metal seja menos intensa. O surgimento de hiperfinas com sinais finos e intensos são indícios de que a amostra, quando oxidada por gás

iodo, formou defeitos na sua estrutura, gerando espécies de vanadila, quebrando uma possível troca de carga entre os metais, ou que esta não foi completamente oxidada pelo gás gerando uma espécie híbrida de V^{III} e V^V . Como a primeira espécie é silenciosa no EPR na banda utilizada, não seria detectada pelo experimento.

Tabela 8: Parâmetros de EPR para a espécie **MFM-300(V^{III}) (14)** nos três ciclos de adsorção de iodo.

	g_{iso}	g_{\perp}	$g_{//}$	A_{\perp} (G)	$A_{//}$ (G)
MFM-300(V^{III}) ciclo1	-	-	-	-	-
I_2 @MFM-300(V^{III}) ciclo 1	1,959	1,975	1,928	75,9	198,2
MFM-300(V^{III}) ciclo 2	1,959	1,975	1,928	79,5	194,5
I_2 @MFM-300(V^{III}) ciclo 2	1,959	1,975	1,928	79,5	194,5
MFM-300(V^{III}) ciclo 3	1,959	1,975	1,928	79,5	194,5
I_2 @MFM-300(V^{III}) ciclo 3		-	-	-	-

Tabela 9: Parâmetros de EPR para a espécie **MFM-300(V^{IV}) (15)** nos três ciclos de adsorção de iodo.

	g_{iso}
MFM-300(V^{IV}) ciclo1	1,959
I_2 @MFM-300(V^{IV}) ciclo 1	1,955
MFM-300(V^{IV}) ciclo 2	1,955
I_2 @MFM-300(V^{IV}) ciclo 2	1,955
MFM-300(V^{IV}) ciclo 3	1,955
I_2 @MFM-300(V^{IV}) ciclo 3	1,955

Através da análise dos espectros no decorrer dos ciclos, podemos observar que a amostra muda o sinal do EPR tanto quando adsorvemos, quanto dessorvemos o gás, e o perfil dos espectros vai se tornando mais alargado conforme avançamos nos ciclos. Este é um forte indício de que a amostra está parcialmente oxidada e a quantidade de vanádio(III) vai diminuindo ao longo dos vários ciclos, pois o alargamento de banda fica nítido com o passar dos ciclos. Caso a razão dos sinais no primeiro experimento fosse decorrente de defeitos, estes deveriam permanecer constantes durante o experimento todo, já que o vanádio(III) hexacoordenado teria sido convertido a vanadila. Esse comportamento foi monitorado por sincrotron PDRX, porém nenhuma modificação foi observada entre a espécie pré-adsorção e

pós-adsorção. Estes resultados indicaram que o EPR é mais sensível que as análises de PDRX para verificar possíveis variações na estrutura. Outra informação que podemos retirar desses experimentos é que quando colocamos iodo no terceiro ciclo o sinal muda completamente os valores de g, provavelmente devido à troca de carga entre os íons de vanádio, gerando um desdobramento tipo ZFS. Porém, esse fenômeno não ocorre de forma homogênea levando a uma mistura de sinais, e logo não foi possível achar uma simulação que se encaixasse perfeitamente nos dados experimentais.

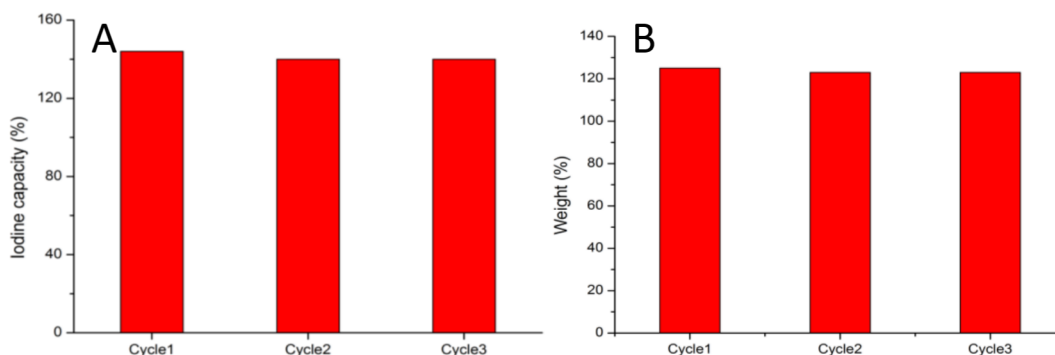


Figura 99: Capacidade adsortiva de gás iodo dos compostos A) MFM-300(VIII) (14) e B) MFM-300(VIV) (15) durante 3 ciclos de adsorção e dessorção.

Através das medidas de TGA, apresentadas na Fig. 99 podemos ver, que mesmo depois das mudanças estruturais do metal, a quantidade de gás adsorvido não varia, tornando-o um bom captador de gás iodo, devido a sua estabilidade e alta capacidade adsortiva.

Os resultados aqui relatados deram origem a um artigo do grupo do [Prof. Sihai Yang](#), intitulado *“Iodine Adsorption in a Redox-Active Metal-Organic Framework: Electrical Conductivity Induced by Host-Guest Charge-Transfer”*, Xinran Zhang, Ivan da Silva, [Rodrigo Fazzi](#), Alena M. Sheveleva, Ben F. Spencer, Sergey A. Sapchenko, Eric J.L. McInnes, Ming Li, Sihai Yang and Martin Schröder*, publicado recentemente.⁶⁸

Referências bibliográficas

1. Castro, I. *et al.* Dinuclear copper(II) complexes as testing ground for molecular magnetism theory. *Polyhedron* **169**, 66–77 (2019).
2. Guo, F. S., Bar, A. K. & Layfield, R. A. Main Group Chemistry at the Interface with Molecular Magnetism. *Chem. Rev.* (2019). doi:10.1021/acs.chemrev.9b00103
3. Andruh, M. Heterotrimetallic complexes in molecular magnetism. *Chem. Commun.* **54**, 3559–3577 (2018).
4. Cullity, B. D. & Graham, C. D. *Introduction to magnetic materials*. (Wiley, 2009).
5. Kahn, O. *Molecular Magnetism*. (VCH, 1993).
6. Zhang, Y. *et al.* Metamagnetic transition and magnetocaloric properties in antiferromagnetic Ho₂Ni₂Ga and Tm₂Ni₂Ga compounds. *Intermetallics* **94**, 17–21 (2018).
7. Zhang, Y. *et al.* Strong anisotropic anomalous Hall effect and spin Hall effect in the chiral antiferromagnetic compounds Mn₃X (X=Ge, Sn, Ga, Ir, Rh, and Pt). *Phys. Rev. B* **95**, 1–9 (2017).
8. Šmejkal, L., Mokrousov, Y., Yan, B. & MacDonald, A. H. Topological antiferromagnetic spintronics. *Nat. Phys.* **14**, 242–251 (2018).
9. Du, J. *et al.* Half-metallic ferromagnetic features in d⁰ quaternary-Heusler compounds KCaCF and KCaCCl: A first-principles description. *J. Magn. Magn. Mater.* **428**, 250–254 (2017).
10. Liu, X. *et al.* Coligand modifications fine-tuned the structure and magnetic properties of two triple-bridged azido-Cu(II) chain compounds exhibiting ferromagnetic ordering and slow relaxation. *Dalt. Trans.* **46**, 1207–1217 (2017).
11. Liu, X. *et al.* A substituent effect of phenylacetic acid coligand perturbed structures and magnetic properties observed in two triple-bridged azido-Cu(II) chain compounds with ferromagnetic ordering and slow magnetic relaxation. *Dalt. Trans.* **46**, 7556–7566 (2017).
12. Levine, H. *et al.* High-Fidelity Control and Entanglement of Rydberg-Atom Qubits. *Phys. Rev. Lett.* **121**, 1–6 (2018).
13. Chu, Y. *et al.* Quantum acoustics with superconducting qubits. *Science (80-.)*. **358**,

- 199–202 (2017).
14. Plugge, S., Rasmussen, A., Egger, R. & Flensberg, K. Majorana box qubits. *New J. Phys.* **19**, (2017).
 15. Wootton, J. R. & Loss, D. Repetition code of 15 qubits. *Phys. Rev. A* **97**, 1–7 (2018).
 16. Alvarez-Rodriguez, U., Sanz, M., Lamata, L. & Solano, E. Quantum Artificial Life in an IBM Quantum Computer. *Sci. Rep.* **8**, 1–9 (2018).
 17. Ghosh, D., Agarwal, P., Pandey, P., Behera, B. K. & Panigrahi, P. K. Automated error correction in IBM quantum computer and explicit generalization. *Quantum Inf. Process.* **17**, 1–24 (2018).
 18. Wang, L. *et al.* Performance Enhancement of All-Inorganic Quantum Dot Light-Emitting Diodes via Surface Modification of Nickel Oxide Nanoparticles Hole Transport Layer. *ACS Appl. Electron. Mater.* **1**, 2096–2102 (2019).
 19. Wang, X. *et al.* Stepwise Bi-layer hole-transport interlayers with deep highest occupied molecular orbital level for efficient green quantum dot light-emitting diodes. *IEEE Electron Device Lett.* **40**, 1139–1142 (2019).
 20. Lukov, V. V. *et al.* Controlled Molecular Magnetism of Bi- and Polynuclear Transition Metal Complexes Based on Hydrazones, Azomethines, and Their Analogs. *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya* **45**, 163–187 (2019).
 21. Drahansky, M. *et al.* We are IntechOpen , the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 %. *Intech i*, 13 (2016).
 22. Zhu, Z., Guo, M., Li, X. L. & Tang, J. Molecular magnetism of lanthanide: Advances and perspectives. *Coord. Chem. Rev.* **378**, 350–364 (2019).
 23. Odom, B., Hanneke, D., D'urso, B. & Gabrielse, G. New measurement of the electron magnetic moment using a one-electron quantum cyclotron. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 6–9 (2006).
 24. G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot, A.H. Wapstra. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. 2004.
 25. Duin, E. Electron Paramagnetic Resonance Theory E. Duin. 1–42 (2013).
 26. Nagarajan, V., Müller, B., Storcheva, O., Köhler, K. & Pöppl, A. Coordination of solvent molecules to VO(acac)₂ complexes in solution studied by hyperfine sublevel correlation spectroscopy and pulsed electron nuclear double resonance. *Res. Chem. Intermed.* **33**, 705–724 (2007).

27. Gamble Jarvi, A., Cunningham, T. F. & Saxena, S. Efficient localization of a native metal ion within a protein by Cu²⁺-based EPR distance measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2019). doi:10.1039/c8cp07143h
28. Albrecht, S. *et al.* Quantification and characterization of radical production in human, animal and 3D skin models during sun irradiation measured by EPR spectroscopy. *Free Radic. Biol. Med.* **131**, 299–308 (2019).
29. Chendynski, L. T. *et al.* Analysis of the formation of radicals in biodiesel in contact with copper and metallic alloys via electronic paramagnetic resonance (EPR). *Fuel* **242**, 316–322 (2019).
30. Chen, B. *et al.* Dinuclear Ruthenium Complex Based on a π -Extended Bridging Ligand with Redox-Active Tetrathiafulvalene and 1,10-Phenanthroline Units. *Inorg. Chem.* **55**, 4606–4615 (2016).
31. Bleaney, B. Anomalous paramagnetism of copper acetate. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 161–162 (1953).
32. Dong, M.-J., Zhao, M., Ou, S., Zou, C. & Wu, C.-D. A luminescent dye@MOF platform: emission fingerprint relationships of volatile organic molecules. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **53**, 1575–9 (2014).
33. Farha, O. K. & Hupp, J. T. Activation of Metal - Organic Framework Materials. (2010).
34. Solomos, M. A., Claire, F. J. & Kempa, T. J. 2D molecular crystal lattices: advances in their synthesis, characterization, and application. *J. Mater. Chem. A* (2019). doi:10.1039/c9ta06534b
35. Li, L. *et al.* An Intensely Luminescent Metal – Organic Framework Based on a Highly Light-Harvesting Dicyclo-Metalated Iridium(III) Unit Showing Effective Detection of Explosives. 12323–12325 (2013).
36. Li, Q. L. *et al.* A new (4,8)-connected topological MOF as potential drug delivery. *Inorg. Chem. Commun.* **55**, 8–10 (2015).
37. Linder-Patton, O. M., Doonan, C. J. & Sumbly, C. J. Staggered pillaring: A strategy to control layer–layer packing and enhance porosity in MOFs. *J. Coord. Chem.* **69**, 1802–1811 (2016).
38. Alawisi, H. *et al.* A two dimensional microporous metal-organic framework for selective gas separation. *Inorg. Chem. Commun.* **50**, 106–109 (2014).
39. Qin, J.-S. *et al.* N-rich zeolite-like metal–organic framework with sodalite topology:

- high CO₂ uptake, selective gas adsorption and efficient drug delivery. *Chem. Sci.* **3**, 2114 (2012).
40. Basdogan, Y. & Keskin, S. Simulation and modelling of MOFs for hydrogen storage. *CrystEngComm* **17**, 261–275 (2015).
 41. Tari, N. E., Tadjarodi, A., Tamnanloo, J. & Fatemi, S. Facile and fast, one pot microwave synthesis of metal organic framework copper terephthalate and study CO₂ and CH₄ adsorption on it. *J. Porous Mater.* **22**, 1161–1169 (2015).
 42. Duan, X. *et al.* A microporous metal-organic framework of a rare sty topology for high CH₄ storage at room temperature. *Chem. Commun. (Camb)*. **49**, 2043–5 (2013).
 43. Langmi, H. W., Ren, J., North, B., Mathe, M. & Bessarabov, D. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review. *Electrochim. Acta* **128**, 368–392 (2014).
 44. Lotfi, R. & Saboohi, Y. Effect of metal doping, boron substitution and functional groups on hydrogen adsorption of MOF-5: A DFT-D study. *Comput. Theor. Chem.* **1044**, 36–43 (2014).
 45. Toma, H. E. *Química de Coordenação, Organometálica e Catálise*. **4**, (Editora Edgard Blücher, 2013).
 46. Yoshimitsu, K. *et al.* A case of 21q-syndrome with half normal SOD-1 activity. *Hum. Genet.* **64**, 200–202 (1983).
 47. Desbois, A. & Banerjee, R. Effects of polyvalent anion binding to hemoglobin on oxygen and oxidation-reduction equilibria and their relevance to allosteric transition. *J. Mol. Biol.* **92**, 479–493 (1975).
 48. Vigato, P. A. & Tamburini, S. The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 1717–2128 (2004).
 49. Casadei, C. M. *et al.* Local spin density in the Cr 7Ni antiferromagnetic molecular ring and ⁵³Cr-NMR. *J. Phys. Condens. Matter* **24**, (2012).
 50. Li, B., Wen, H.-M., Zhou, W., Chen, B. Porous Metal–Organic Frameworks for Gas Storage and Separation: What, How, and Why? *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3468–3479 (2014).
 51. Stoll, S., Schweiger, A. Easyspin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *J. Mag. Res.* **178**, 42–55 (2006).
 52. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. **4**, (Editora Wiley, 1986).

53. Panda, T., Pachfule, P., Banerjee, R. Template induced structural isomerism and enhancement of porosity in manganese(II) based metal–organic frameworks (Mn-MOFs), *Chem. Commun.* **47**,7674–7676 (2011).
54. Stoyanova, R., Zhecheva, E., Vassilev, S. Mn⁴⁺ environment in layered Li[Mg_{0.5}Ni_xMn_{0.5}]O₂ oxides monitored by EPR spectroscopy. *J. Sol. State Chem.* **179** 378–388 (2006).
55. Ruiz, R., Castro, I., Pardo, E., Ferrando-Soria, J., Cano, J., Lloreta, F., Julve, M. Slow Relaxation of the Magnetization in Oximate-Bridged Heterobimetallic Copper(II)-Manganese(III) Chains. *J. Braz. Chem. Soc.* **22**, 976-986 (2011).
56. Qiu, S. & Zhu, G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. *Coord. Chem. Rev.* **253**, 2891–2911 (2009).
57. Rathi, A. K., Gawande, M. B., Zboril, R. & Varma, R. S. Microwave-assisted synthesis - Catalytic applications in aqueous media. *Coord. Chem. Rev.* **291**, 68–94 (2015).
58. Khan, N. A. & Jung, S. H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. *Coord. Chem. Rev.* **285**, 11–23 (2015).
59. Teixeira, V. G., Coutinho, F. M. B., Gomes, A. S. PRINCIPAIS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE DE RESINAS À BASE DE DIVINILBENZENO. *Quim. Nova.* **24**. 808-818 (2001).
60. Li, L. *et al.* Post-synthetic modulation of the charge distribution in a metal-organic framework for optimal binding of carbon dioxide and sulfur dioxide. *Chem. Sci.* **10**, 1472–1482 (2019).
61. Ferrareso, L. G. *et al.* Copper(II) and zinc(II) dinuclear enzymes model compounds: The nature of the metal ion in the biological function. *J. Mol. Struct.* **1150**, 316–328 (2017).
62. Dario, B. S. *et al.* DNA binding, cytotoxic effects and probable targets of an oxindolimine-vanadyl complex as an antitumor agent. *New J. Chem.* (2019). doi:10.1039/c9nj02480h
63. Suzukawa, A. A. *et al.* Novel properties of melanins include promotion of DNA strand breaks, impairment of repair, and reduced ability to damage DNA after quenching of singlet oxygen. *Free Radic. Biol. Med.* **52**, 1945–1953 (2012).

64. Nunes, C. J. *et al.* Unlike reactivity of mono- and binuclear imine-copper(II) complexes toward melanoma cells via a tyrosinase-dependent mechanism. *Chem. Biol. Interact.* **311**, 108789 (2019).
65. Guimarães Vieira, E. *et al.* Functionalized nanoparticles as adjuvant to increase the cytotoxicity of metallodrugs toward tumor cells. *New J. Chem.* **43**, 386–398 (2019).
66. Nunez, P. L., Srinivasan, R., Nunez, P. L. & Srinivasan, R. *High-Resolution EEG. Electric Fields of the Brain* (2009). doi:10.1093/acprof:oso/9780195050387.003.0008.
67. Lu, Z. *et al.* Modulating supramolecular binding of carbon dioxide in a redox-active porous metal-organic framework. *Nat. Commun.* **8**, (2017).
68. Zhang, X. *et al.* Iodine Adsorption in a Redox-Active Metal–Organic Framework: Electrical Conductivity Induced by Host–Guest Charge-Transfer. *Inorg. Chem.* **300**, (2019).

Anexo 1: Comparação dos dados de magnetismo para as amostras mononucleares contendo ligante “hibim”

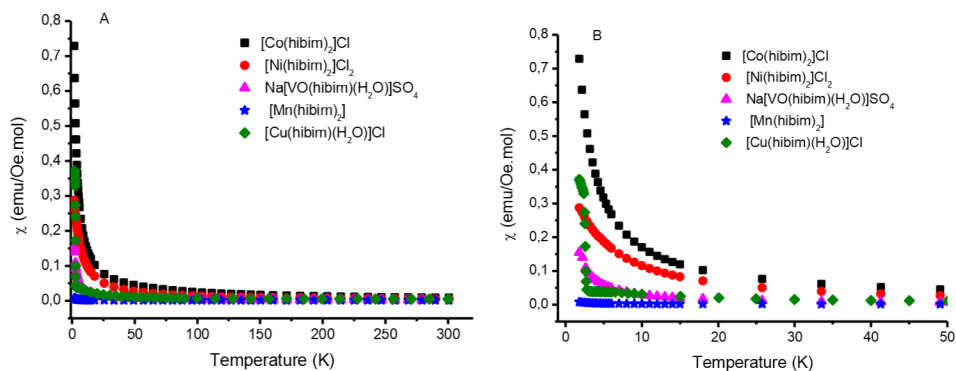


Figura: Susceptibilidade magnética dos compostos frente a temperatura para os compostos contendo ligantes “hibim” em A) até 300K e B) escala de temperatura reduzida para facilitar a visualização do comportamento das amostras em baixa temperatura.

Os gráficos mostram que todos apresentam o mesmo perfil de susceptibilidade magnética, características de espécies paramagnéticas. O complexo de Mn apresenta um comportamento paramagnético independente de temperatura, característico de um paramagneto de Van Vleck. O composto de cobre apresenta uma mudança drástica de susceptibilidade em temperatura de 2,5K, característico de um metamagnetismo.

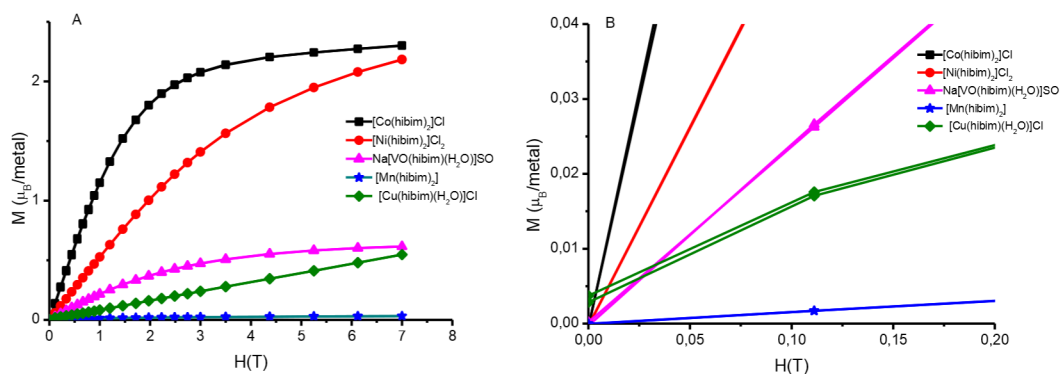


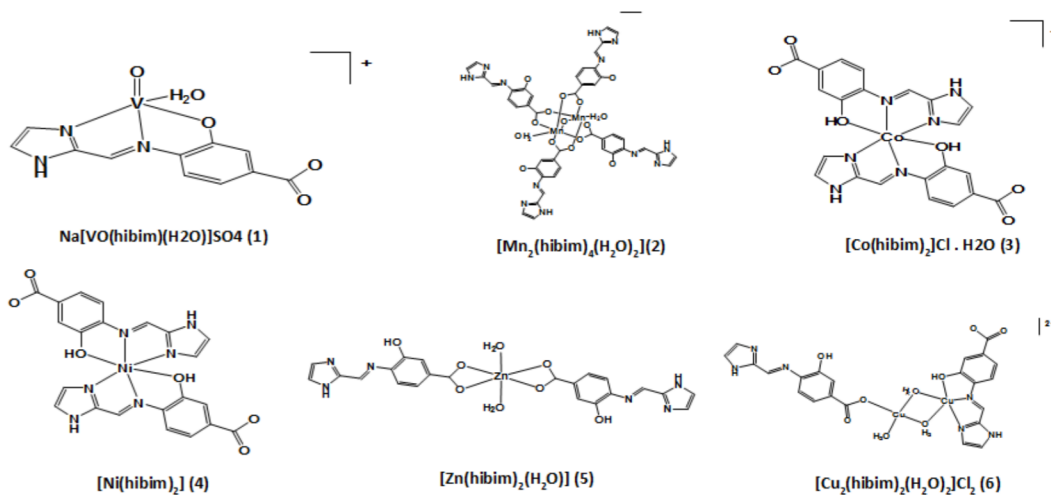
Figura: Magnetização em função do campo magnético para as amostras contendo o ligante “hibim” com a temperatura fixada em 2K.

A magnetização dos complexos contendo ligante “hibim” mostra baixos valores para os complexos contendo Mn, Cu e VO. Porém, um valor maior para as amostras contendo Ni e Co,

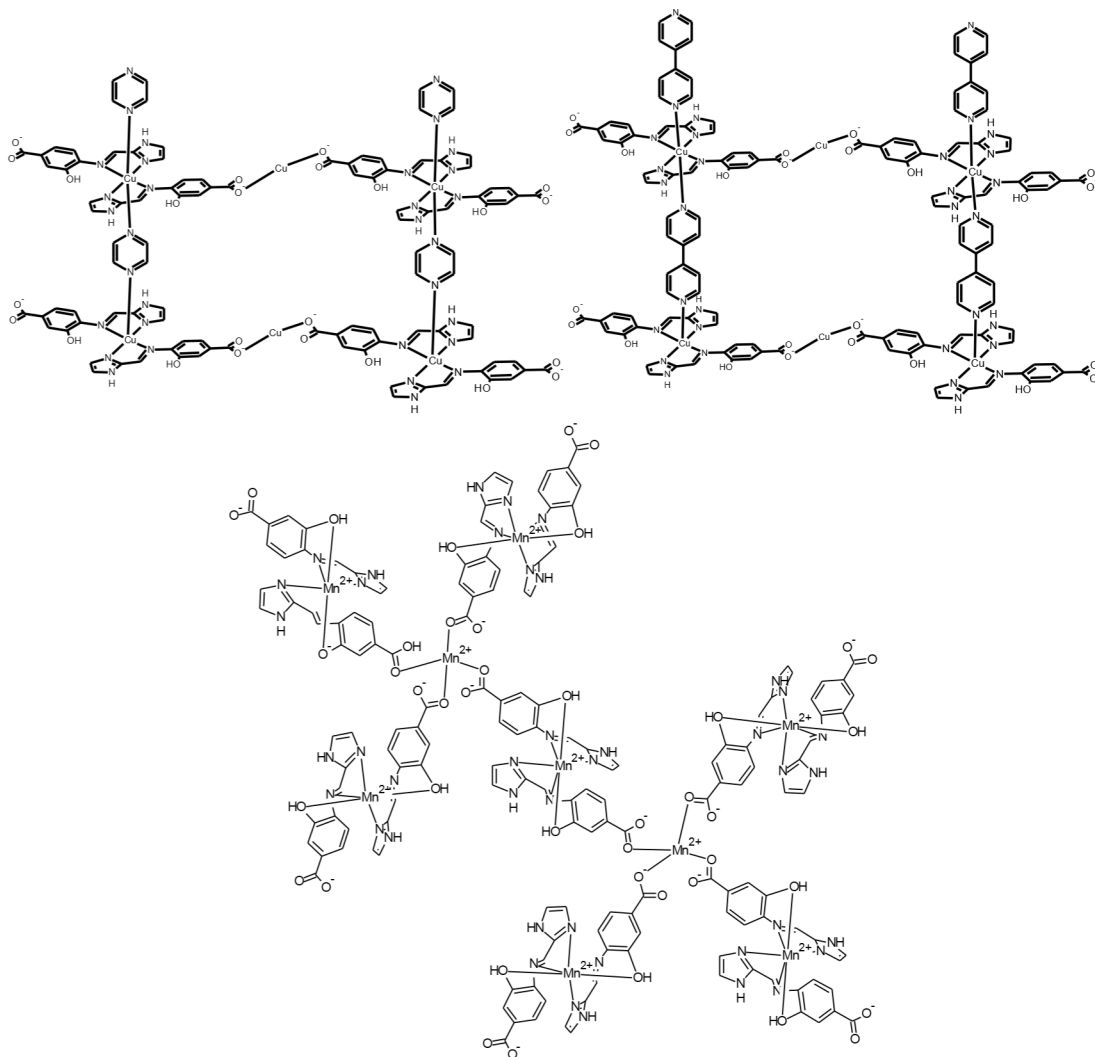
foram observados, como esperado, já que estes apresentam um número maior de elétrons desemparelhados por átomo do metal.

A amostra de Cu é a única que apresenta histerese quando aplicamos um campo externo.

Anexo 2: Estruturas dos compostos apresentados nos capítulos 3 e 4.



Estruturas dos complexos metálicos mononucleares utilizando o ligante “hibim”.



Estruturas propostas para os polímeros de coordenação [Cu(hibim)(pz)] (7), [Cu(hibim)(4,4'bipy)] (9) e [Mn(hibim)] (10)

SÚMULA CURRICULAR

Dados Pessoais

Nome: Rodrigo Boni Fazzi

Local e data de nascimento: São Paulo, 03/03/1988

EDUCAÇÃO

Ensino Médio: Colégio Pio XII, São Paulo, 2005

Ensino Superior: Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014

Bacharel em Química

Formação Complementar

Introdução ao Magnetismo Molecular, Curso oferecido na Universidade Federal Fluminense, Prof. Michael Verdaguer, Rio de Janeiro, 2017.

Espectroscopia de EPR, National EPR Center and Service, University of Manchester, Manchester, 2018

OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, CNPq, 05/2015 a 08/2018 e 03/2019 a 09/2019 – IQ-USP

Bolsista Sanduiche, CAPES PDSE, 09/2018 a 02/2019 – The University of Manchester

PUBLICAÇÕES:

1. Ferraresso LG, de Arruda EGR, de Moraes TPL, Fazzi RB, Da Costa Ferreira AM, Abbehausen C. Copper(II) and zinc(II) dinuclear enzymes model compounds: The nature of the metal ion in the biological function. *J Mol Struct.* 2017; 1150: 316–328.
2. Guimarães Vieira E, Miguel RB, Rodrigues Da Silva D, Fazzi RB, De Couto RAA, Marin JH, et al. Functionalized nanoparticles as adjuvant to increase the cytotoxicity of metallodrugs toward tumor cells. *New J Chem.* 2019, 43(1): 386–398.

3. Nunes CJ, Otake AH, Bustos SO, Fazzi RB, Chammas R, Da Costa Ferreira AM. Unlike reactivity of mono- and binuclear imine-copper(II) complexes toward melanoma cells via a tyrosinase-dependent mechanism. *Chem. Biol. Interact.* 2019, 311: 108789.
4. Zhang X, da Silva I, Fazzi RB, Sheveleva AM, Han X, Spencer BF, et al. Iodine Adsorption in a Redox-Active Metal–Organic Framework: Electrical Conductivity Induced by Host–Guest Charge-Transfer. *Inorg Chem.* 2019, 58, 14145-14150.
5. Dario BS, Fernandes Neto F, Portes MC, Fazzi RB, Rodrigues da Silva D, Peterson EJ, et al. DNA binding, cytotoxic effects and probable targets of an oxindolimine-vanadyl complex as an antitumor agent. *New J. Chem.* 2019, advanced article, DOI: 10.1039/C9NJ02480H

Apresentações em congressos:

1. R. B. Fazzi*, A.M. da Costa Ferreira (2016) *Syntheses and characterization of mononuclear and polinuclear copper(II) complexes with imine ligands*. In: XVIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC) em São Pedro, de 25 a 30 de setembro de 2016. Abstract BMIC63.
2. D.R. da Silva*; R. M. Bernardi, R. B. Fazzi, A.M. da Costa Ferreira (2016) *Searching for correlations between the geometry and cytotoxicity of imine-copper(II)-complexes*. In: XVIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC) em São Pedro, de 25 a 30 de setembro de 2016. Abstract BMIC83. *Apresentação oral*.
3. A. M. Da Costa Ferreira, C. J. Nunes, A. H. Otake, S. Bustos, Rodrigo B. Fazzi, C. C. Oliveira, R Chammas (2018) - *Toxicity of dinuclear imine-copper(II) complexes toward melanomas: melanogenesis and structure features influence*. Keynote lecture In: The Copper Bioinorganic Chemistry Symposium (CuBICS), realizado de 21 a 24 de maio de 2018, em Marseille, France.
4. Rodrigo Boni Fazzi*, Daniel Tavares Martins, Ana Maria da Costa Ferreira, Comparison of MOF compounds based on copper(II) and imine ligands, with different linkers . Poster in: 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC), realizada de 30 de julho a 04 de agosto de 2018, em Sendai, Japão.

5. Ana M. da Costa Ferreira,* Eduardo G. Vieira, Rodrigo B. Miguel, Daniel R. da Silva, Rodrigo B. Fazzi, Ricardo A.A. de Couto, Jayr H. Marin, Jorge da S. Shinohara, Marcia L.A. Temperini (2018) - *Enhanced cytotoxicity of antitumor metal complexes by insertion in functionalized inorganic nanoparticles*. Invited speaker In: 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC), realizada de 30 de julho a 04 de agosto de 2018, em Sendai, Japão.
6. Ívina P. de Souza, Bernardo L. Rodrigues, Ariane C. C. de Melo, Rodrigo B. Fazzi, Ana Maria C. Ferreira, Vickie McKee, Andrew Kellett and Elene C. Pereira-Maia, *Synthesis and characterization of ternary copper(II) complexes with hydroxyanthraquinones*. Poster In: VII Latin American Biological Chemistry Conference (LABIC)/ XVIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC), realizado de 24 a 29 de setembro de 2018, em Fortaleza (CE).
7. Luana M. Sousa, Zumira A. Carneiro, Sérgio de Albuquerque, Rodrigo B. Fazzi, Ana M. Da Costa Ferreira and Wendell Guerra “ - *Synthesis and evaluation of in vitro anti-Trypanosoma cruzi activity of Ni(II) complexes with diketones*”. Poster In: VII Latin American Biological Chemistry Conference (LABIC)/ XVIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC), realizado de 24 a 29 de setembro de 2018, em Fortaleza (CE).
8. Ana M. Da Costa Ferreira,* Daniel Rodrigues da Silva, Rodrigo B. Fazzi, Jayr H. Marin, Mónica Mamián-López, Marcia L. Arruda Temperini, Invited speaker In: 19th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC19), realizada em Interlaken, Suíça, de 11 a 16/Agosto/2019.