

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

BILL NISHAR SAFADI

Síntese de materiais híbridos poliméricos derivados de carboxifalocianinas/porfirinas e métodos espectro-eletróquímicos acoplado a XPS.

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

06/02/2023

BILL NISHAR SAFADI

Síntese de materiais híbridos poliméricos derivados de carboxifitlocianinas/porfirinas e métodos espectro-eletroquímicos acoplado a XPS.

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
Obtenção do Título de Doutor em Ciências (Programa de Química)
Orientador (a): Prof (a). Dr (a). Koiti Araki*

São Paulo 2023

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

| | |
|-------|--|
| S128s | Safadi, Bill Nishar Síntese de materiais híbridos poliméricos derivados de carboxiftalocianinas/porfirinas e métodos espectro-eletriquímicos acoplado a XPS. / Bill Nishar Safadi. - São Paulo, 2023. 242 p. |
| | Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Araki, Koiti |
| | 1. sensores não enzimáticos de glicose. 2. carboxiftalocianinas. 3. metal-organic frameworks. 4. MOFs Porfirínicos. 5. radiação sincrotron. I. T. II. Araki, Koiti, orientador. |

"Síntese de materiais híbridos poliméricos derivados de carboxifalocianinas/porfirinas e métodos espectro-eletróquímicos acoplado a XPS"

BILL NISHAR SAFADI

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - no Programa de Química.

Prof. Dr. Koiti Araki
(Orientador e Presidente)

APROVADO(A) POR:

Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino
IQ - USP

Prof. Dr. Gregoire Jean Francois Demets
FFCLRP - USP

Prof. Dr. Paulo Roberto Martins
UFG

SÃO PAULO
05 de abril de 2023

Dedicatórias

Dedico esta tese

Aos meus pais Nishar e Hened,
E minhas irmãs Rima, Nour e Iman

Agradecimentos

Esse período na Universidade de São Paulo (USP) foi uma experiência incrível na qual várias pessoas fizeram parte dessa experiência e me ajudaram ao longo do caminho. Começo agradecendo em primeiro lugar o meu orientador, Prof. Dr. Koiti Araki, por acreditar, incentivar e me desenvolver como pesquisador. Seus conselhos, sugestões, ideias e apoio foram essenciais para a minha formação.

Aos Professores Arnaldo Neves (UNICAMP) e Olle Björneholm (Universidade de Uppsala) por acreditarem na minha capacidade e me permitirem, junto a CAPES/STINT, realizar o meu doutorado sanduíche na Universidade de Uppsala. Certamente foi uma das melhores experiências de vida, profissionalmente por estar dos maiores pesquisadores do mundo no assunto, em uma instituição reconhecida por tantas descobertas científicas e por conhecer e operar a linha FlexPES no laboratório de luz síncrotron (MAX-IV).

Aos meus amigos do LQSN. Fernando (Franguito), Geo e Daniel (Peru) por me acompanharem desde do início e por fazerem parte das minhas melhores lembranças no laboratório. Kalil, por compartilhar um pouco de sua experiência e loucura. Hiago, Artur (Sulito), João, Natasha, Douglas, Miguel, pelas conversas profundas e confusas durante nossos cafés, pelas risadas, conselhos e nossos raros jogos de basquete. Professor Makoto, por compartilhar seu conhecimento e experiência profissional. Josué, pela confiança e motivação nos trabalhos em conjunto. Alceu, por ajudar a manter o nosso laboratório, tomando cuidado com todos os detalhes, segurança e organização. Marcelo, por todo o conhecimento compartilhado, principalmente a técnica de espectroscopia Raman. E aos demais colegas de laboratório, Helton, Gabriel, Bruno, Ítalo, Jorge, Lucas, Lucca, Roberta, Robson, Capati.

Aos amigos Tiago (Borra) e André Parussulo pela referência e conselhos no meu primeiro contato com a pós graduação. E também aos meus colombianos preferidos, Juan, Alex e Paola, com quem tive o prazer de dividir a bancada do laboratório.

Aos meus grandes amigos que fiz durante o período do doutorado sanduíche. Anna, Corey, Elisa, Ola, Veneeth, Diora, Thomé, Bella, Sean, Tarun, Joel e Faizan, pela convivência incrível, festas e jantares temáticas que organizamos, por me ensinarem algo novo todos os dias, por me fazerem conhecer um pouco mais de seus países e tradições, pelas risadas e por me fazerem uma pessoa melhor.

Agradeço ao Instituto de Química da USP pelas instalações. Aos funcionários da Central Analítica do Instituto de Química. E aos funcionários técnicos administrativos do Programa de Pós-graduação do IQ-USP, Vanderlei e Milton. Por fim, agradeço a Universidade de São Paulo (USP), SisNANO, e agências de fomento, em especial a CAPES pela bolsa concedida.

The journey of a scientist,
Is filled with challenges and twists,
A quest for knowledge and discovery,
With endless opportunities to exist.

Friends, who stood by me, in this great quest,
With laughter, tears, and moments at rest,
They cheered me on, and gave me their best,
As I delved deeper, in this wondrous quest.

For porphyrins and phthalocyanine,
Are the keys to a world untold,
With their properties and characteristics,
They can change the story that's been told.

Metal-organic frameworks, a lattice with grace,
With tunable properties, it finds a wide place.
In catalysis, adsorption, it's proved its worth,
A promising future, it holds to its girth.

So here I stand, at the end of my quest,
With a doctorate in hand, and a heart full of rest,
For all the challenges, the friends, and the strife,
I am grateful for the journey, and all that I gained in life.

For the knowledge I gained, will always be mine,
And I will continue to seek, the secrets divine,
For this journey, has only just begun,
And the future holds, many more discoveries to come.

Me.

RESUMO

Safadi, B.N. **Síntese de materiais híbridos poliméricos derivados de carboxifalocianinas/porfirinas e métodos espectro-eletróquímicos acoplado a XPS.** 2023. 242p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A presente tese de doutorado compreende estudos para a síntese de materiais híbridos poliméricos derivados de carboxifalocianinas e porfirinas além do desenvolvimento de métodos espectro-elétróquímicos acoplados a técnica de XPS. A tese foi dividida em três grandes capítulos. No capítulo 1, um compósito lamelar foi preparado coordenando íons de níquel(II) em folhas de óxido de grafeno (GO) e então ligando octacarboxifalocianina de ferro (FeOcPc) levando a formação de uma estrutura estável material para o sensoriamento não enzimático de glicose. O novo compósito demonstrou ser formado por nanopartículas amorfas e ultrapequenas de α -Ni(OH)₂ que não são facilmente convertidas para a fase menos ativa a β -Ni(OH)₂, mesmo na presença de 5 mM de glicose, afirmando sua estabilidade e reprodutibilidade, aliada a uma sensibilidade tão alta quanto 192.13 $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e um limite de detecção tão baixo quanto 0,625 μM . No Capítulo 2, avaliamos a síntese de Metal-Organic Frameworks derivadas de zircônio. Os Zr-MOFs com diferentes topologias já foram preparados e caracterizados, no entanto, alcançar um controle preciso sobre a morfologia e a estrutura cristalina associada ao tipo de metal incorporado na estrutura continua sendo uma tarefa difícil. O MOF-525 foi obtido pela reação de TCPP base-livre com cloreto de zircônio e, então, o anel porfirínico foi metalado para gerar o MOF-525-Cu (2071 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ de MOF-525), enquanto NU-902-Cu (1211 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) foi obtido pela reação de CuTCPP com cloreto de zircônio, evitando assim a formação de misturas dos polimorfos desse tipo de MOF. Claramente, estruturas e interações sutis são suficientes para mudar a cinética e termodinâmica e, conseqüentemente os produtos da reação. Além disso, o método de metalização pós-sintética (PSMet) mostrou-se muito eficaz para a preparação de MOF-525-M, onde M=Cu(II), preservando totalmente a estrutura do material precursor. No capítulo 3, aborda o desenvolvimento de uma nova técnica espectro-eletróquímica de microjato acoplado a técnica de XPS, compatível com a configuração de jato líquido no FlexPES, uma das linhas de luz do Laboratório MAX IV em Lund, um projeto em parceria com a Universidade de Uppsala. A solução contendo complexos metálicos

passa por um bocal estreito ($D \approx 20 \mu\text{m}$) para formar um microjato líquido, que então é interceptado pelo feixe de raios X. Considerando uma velocidade de fluxo típica de $\approx 100 \text{ ms}^{-1}$, as espécies na solução eletrolisada serão sondadas dentro de cerca de 10^{-5} s após deixar a ponta do bocal, o que permite estudar espécies com vida útil superior a alguns milisegundos.

Palavras-chave: sensores não enzimáticos de glicose; carboxifalocianinas; metal-organic frameworks, MOFs Porfirínicos; radiação sincrotron, espectroeletróquímica XPS

ABSTRACT

Safadi, B.N. **Synthesis of polymeric hybrid materials derived from carboxyphthalocyanines/porphyrins and spectro-electrochemical methods coupled to XPS.** 2023. 242p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This doctoral thesis comprises studies for the synthesis of polymeric hybrid materials derived from carboxyphthalocyanines and porphyrins, in addition to the development of spectro-electrochemical methods coupled to the XPS technique. The thesis was divided into three major chapters. In Chapter 1, a laminar composite was prepared by coordinating nickel(II) ions onto graphene oxide (GO) sheets and then linking iron octacarboxyphthalocyanine (FeO₈Cp) leading to the formation of a stable material structure for non-enzymatic glucose sensing. The new composite demonstrated to be formed by amorphous and ultra-small nanoparticles of α -Ni(OH)₂ that are not easily converted to the less active phase β -Ni(OH)₂, even in the presence of 5 mM of glucose, confirming its stability and reproducibility, combined with a sensitivity as high as 192.13 $\mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ and a detection limit as low as 0.625 μM . In Chapter 2, we evaluated the synthesis of zirconium-derived Metal-Organic Frameworks. Zr-MOFs with different topologies have already been prepared and characterized, however, achieving precise control over the morphology and crystalline structure associated with the type of metal incorporated in the structure remains a difficult task. MOF-525 was obtained by reacting TCPP free base with zirconium chloride and then the porphyrin ring was metallized to generate MOF-525-Cu (2071 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ of MOF-525), while NU-902-Cu (1211 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) was obtained by reacting CuTCPP with zirconium chloride, thus avoiding the formation of mixtures of polymorphs of this type of MOF. Clearly, subtle structures and interactions are sufficient to change the kinetics and thermodynamics and, consequently, the products of the reaction. Furthermore, the post-synthetic metallation method (PSMet) proved to be very effective for the preparation of MOF-525-M, where M=Cu(II), fully preserves the structure of the precursor material. In chapter 3, it discusses the development of a new microjet spectro-electrochemical technique coupled with the XPS technique, compatible with the liquid jet configuration in FlexPES, one of the beamlines of the MAX IV Laboratory in Lund, a project in partnership with Uppsala University. The solution containing metal complexes passes through a narrow nozzle ($D\approx 20\ \mu\text{m}$) to form a liquid microjet, which is then intercepted by the X-ray beam. Assuming a typical flow velocity of $\approx 100\ \text{ms}^{-1}$,

the species in the electrolyzed solution will be probed within about 10^{-5} s after leaving the nozzle tip, which allows studying species with lifetimes greater than a few milliseconds.

Keywords: non-enzymatic glucose sensors; carboxyphthalocyanines; metal-organic frameworks, Porphyrin MOFs; synchrotron radiation, XPS spectroelectrochemistry.

Sumário

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | CAPÍTULO 1 | 24 |
| 1.1 | INTRODUÇÃO | 24 |
| 1.1.1 | <i>Diabetes</i> | 24 |
| 1.1.2 | <i>Glicose</i> | 25 |
| 1.1.3 | <i>Monitoramento e sensoriamento de glicose</i> | 26 |
| 1.1.1 | <i>Biossensores de glicose de primeira geração</i> | 28 |
| 1.1.2 | <i>Biossensores de glicose de segunda geração</i> | 29 |
| 1.1.3 | <i>Biossensores de glicose de terceira geração</i> | 30 |
| 1.1.4 | <i>Sensores não-enzimáticos de glicose (4° Geração)</i> | 32 |
| 1.1.4.1 | Metais Nobres | 33 |
| 1.1.4.2 | Óxidos metálicos | 35 |
| 1.1.4.3 | Polímero condutores e estruturas metalorgânicas | 36 |
| 1.1.4.4 | Sensores à base de níquel e derivados | 37 |
| 1.2 | FTALOCIANINAS | 40 |
| 1.2.1 | <i>Aplicações eletroquímicas</i> | 45 |
| 1.2.1.1 | Eletrodos modificados com ftalocianina | 45 |
| 1.2 | OBJETIVOS: | 48 |
| 1.3 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 49 |
| 1.2.2 | <i>Reagentes e Solventes</i> | 49 |
| 1.2.3 | <i>Técnicas de caracterização</i> | 49 |
| 1.2.3.1 | Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 49 |
| 1.2.3.2 | Espectroscopia Raman | 49 |
| 1.2.3.3 | Análise elementar (C,H,N) | 50 |
| 1.2.3.4 | Espectrometria de Massas | 50 |
| 1.2.3.5 | Difratometria de raios X (DRX) | 50 |
| 1.2.3.6 | Espectroscopia Uv-Vis | 50 |
| 1.2.3.7 | Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) | 50 |
| 1.2.3.8 | Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) | 51 |
| 1.2.3.9 | Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) | 51 |
| 1.2.3.10 | Microscopia de força atômica (AFM) | 51 |
| 1.2.3.11 | Estudos eletroquímicos | 52 |
| 1.2.4 | <i>Sínteses</i> | 52 |
| 1.2.4.1 | Síntese das 2,3,9,10,16,17,23,24-octacarboxi-ftalocianinas metaladas (M-OCPC) | 52 |
| 1.2.4.2 | Síntese de MOCPc-Ni | 53 |
| 1.2.4.3 | Síntese de MOcPc-Ni@GO | 54 |
| 1.2.4.4 | Preparação de eletrodos modificados e caracterização eletroquímica | 54 |
| 1.4 | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 55 |
| 1.2.5 | <i>Caracterização das MOcPcs</i> | 55 |
| 1.2.6 | <i>Caracterização dos compósitos FeOcPc-Ni/GO e CoOcPc-Ni/GO:</i> | 65 |
| 1.2.7 | <i>Caracterização e Resultados de FeOcPc-Ni/GO</i> | 68 |
| 1.2.8 | <i>Caracterização eletroquímica</i> | 80 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 1.5 | CONCLUSÃO | 96 |
| 1.6 | REFERÊNCIAS | 97 |
| 2 | CAPÍTULO 2 | 107 |
| 2.1 | INTRODUÇÃO | 107 |
| 2.1.1 | <i>MOFs (Metal-Organic Frameworks)</i> | 109 |
| 1.1.1.1 | Unidades de construção secundários (SBUs) | 112 |
| 1.1.1.2 | Ligantes orgânicos | 114 |
| 1.1.1.3 | Síntese e aplicações | 116 |
| 2.1.2 | <i>Zr Metal-Organic Frameworks</i> | 118 |
| 2.1.3 | <i>Modificações pós-sintéticas</i> | 121 |
| 2.1.4 | <i>Porfirinas</i> | 122 |
| 1.1.1.1 | Síntese de porfirinas | 123 |
| 1.1.1.2 | Propriedades eletrônicas | 124 |
| 2.1.5 | <i>MOFs Porfirínicos</i> | 126 |
| 2.2 | OBJETIVOS: | 134 |
| 2.3 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 135 |
| 2.3.1 | <i>Técnicas de caracterização</i> | 135 |
| 2.3.1.1 | Espectroscopia Eletrônica | 135 |
| 2.3.1.2 | Espectroscopia na região do infravermelho | 135 |
| 2.3.1.3 | Análise Termogravimétrica | 136 |
| 2.3.1.4 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV): | 136 |
| 2.3.1.5 | Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) | 136 |
| 2.3.1.6 | Adsorção de gás: | 137 |
| 2.3.2 | <i>Sínteses</i> | 137 |
| 2.3.2.1 | Reagentes e Solventes | 137 |
| 2.3.2.2 | Síntese da 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxifenil)porfirina (H ₆ TCP) ... | 137 |
| 2.3.3 | <i>Síntese de MOF-525</i> | 138 |
| 2.3.3.1 | Influência da temperatura de síntese | 138 |
| 2.3.3.2 | Influência do tempo de síntese (24, 48, 72, 96 h) | 138 |
| 2.3.3.3 | Condições ideais para preparação de MOF-525 | 138 |
| 2.3.3.4 | Preparação de MOF-525-Cu por metalação de MOF-525 | 139 |
| 2.3.3.5 | Condições ideais para preparação de NU-902-Cu | 139 |
| 2.4 | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 140 |
| 2.4.1 | <i>Porfirinas H₂TCP e CuTCP</i> | 140 |
| 2.4.2 | <i>Síntese de Zr-MOFs baseado em TCP</i> | 144 |
| 2.4.3 | <i>Efeito do íon metálico coordenado a porfirina TCP na síntese de MOFs</i> 152 | |
| 2.4.4 | <i>Caracterização Adicional</i> | 161 |
| 2.5 | CONCLUSÕES | 169 |
| 2.6 | REFERÊNCIAS | 170 |
| 3 | CAPÍTULO 3 | 179 |
| 3.1 | INTRODUÇÃO | 179 |
| 3.1.1 | <i>Mudanças na energia de ligação</i> | 182 |
| 3.1.2 | <i>Sensibilidade de medição</i> | 183 |
| 3.1.3 | <i>Radiação Síncrotron</i> | 185 |
| 3.1.4 | <i>XPS em um microjato líquido</i> | 187 |
| 3.1.5 | <i>Catalisadores derivados de complexos de Ru</i> | 191 |
| 3.2 | OBJETIVOS | 197 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.3 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 200 |
| 3.3.1 | <i>Configuração da linha FlexPES do laboratório MAX IV.....</i> | 200 |
| 3.3.2 | <i>Espectrômetro hemisférico.....</i> | 201 |
| 3.3.3 | <i>Tensão superficial</i> | 203 |
| 3.3.4 | <i>Espectroscopia Eletrônica</i> | 203 |
| 3.4 | RESULTADOS..... | 204 |
| 3.4.1 | <i>Taxa de Fluxo.....</i> | 211 |
| 3.4.2 | <i>Influência de um campo elétrico na banda de valência da água</i> | 212 |
| 3.4.3 | <i>Compreendendo os sinais dos complexos de ferro.....</i> | 216 |
| 3.4.4 | <i>Influência da força iônica.....</i> | 217 |
| 3.4.5 | <i>Influência da hidrofobicidade da cadeia orgânica.....</i> | 219 |
| 3.5 | CONCLUSÃO | 221 |
| 3.6 | REFERÊNCIAS..... | 222 |
| 3.7 | ANEXOS | 225 |
| 3.7.1 | <i>Proposta 1 - Transition metal complex based catalysts for solar fuel production</i> | 225 |
| 3.7.2 | <i>Proposta 2 – Unique electrochemical flow-cell for new solar fuel metal complex catalysts.....</i> | 230 |
| 3.7.3 | <i>Proposta 3 - Transition Metal Single-Atom Catalysts Supported on Ultrasmall TiO₂ NPs.....</i> | 233 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1-1 ESTIMATIVA DE PESSOAS COM DIABETES E PROJEÇÕES PARA O ANO DE 2045.25 | |
| FIGURA 1-2 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM BIOCSENSOR..... | 27 |
| FIGURA 1-3 VISÃO GERAL DAS TRÊS GERAÇÕES DE BIOCSENSORES ENZIMÁTICOS DE GLICOSE. | 31 |
| FIGURA 1-4 ILUSTRAÇÃO DO ELETRODO DE GLICOSE DE ACORDO COM O MODELO (IHOAM). | 33 |
| FIGURA 1-5 A) ESTRUTURA DA FTALOCIANINA BASE-LIVRE; E B) ESQUEMA MOSTRANDO A DESLOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA CARACTERÍSTICA DESSA CLASSE DE MOLÉCULAS MACROCÍCLICAS AROMÁTICAS. | 40 |
| FIGURA 1-6 ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DE H ₂ PCs A PARTIR DA CICLOTETRAMERIZAÇÃO DE FTALONITRILAS. | 41 |
| FIGURA 1-7 MECANISMO DE SÍNTESE DE H ₂ PC A PARTIR DA CICLOTETRAMERIZAÇÃO DE FTALONITRILAS. | 42 |
| FIGURA 1-8 ESPECTROS DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA TÍPICAS DE H ₂ PC E MPCs, E ESQUEMA DE DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA QUE EXPLICA A ORIGEM DAS BANDAS Q E B, USANDO O MODELO DE QUATRO ORBITAIS DE FRONTEIRA DE GOUTERMAN. | 44 |
| FIGURA 1-9 ESTRUTURA DAS OCTACARBOXI-FTALOCIANINAS (A) FeOCPc E (B) E CoOCPc. | 48 |
| FIGURA 1-10 ESPECTROS DE ABSORÇÃO DA FeOCPc (VERMELHO) E CoOCPc (PRETO) EM SOLUÇÃO AQUOSA, PH=12. | 56 |
| FIGURA 1-11 ESPECTRO TOTAL DE ¹ H-RMN DA (A) CoOCPc E (B) FeOCPc, AMBOS EM D ₂ O/NaOD (300 MHz). | 58 |
| FIGURA 1-12 ESPECTRO DE FTIR DAS FTALOCIANINAS FeOCPc (PRETO) E CoOCPc (VERMELHO) EM PASTILHA DE KBR. | 59 |
| FIGURA 1-13 ESQUEMA DA ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE MOCPc COM AMPLIAÇÃO DE UMA DAS UNIDADES ISOINDÓLICAS PARA FACILITAR A ATRIBUIÇÃO DOS MODOS VIBRACIONAIS E ESPECTROS RAMAN CARACTERÍSTICOS DE AMOSTRA SÓLIDA (PÓ) DE FeOCPc (PRETO) E CoOCPc (VERMELHO). | 61 |
| FIGURA 1-14 REPRESENTAÇÃO DA ORGANIZAÇÃO MOLECULAR DAS MOLÉCULAS DE METALOFALOCIANINAS NOS SEUS CRISTAIS..... | 62 |
| FIGURA 1-15 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA FeOCPc (VERMELHO) E CoOCPc (PRETO) SÓLIDA NA FORMA PROTONADA. | 63 |
| FIGURA 1-16 ESPECTROS ESI-MS DE MASSA DE CoOCPc E FeOCPc OBTIDOS A PARTIR DE SOLUÇÃO UTILIZANDO O ÁCIDO 2,5-DIHIÓXIBENZOICO (DHB) COMO MATRIZ. | 65 |
| FIGURA 1-17 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO GO, E COMPÓSITOS MOCPc/GO E MOCPc- Ni/GO, ONDE M = Fe OU Co..... | 66 |
| FIGURA 1-18 ESTRUTURA MOSTRANDO UMA DAS POSSÍVEIS ESTRUTURAS DOS COMPÓSITOS DAS FTALOCIANINAS. | 67 |
| FIGURA 1-19 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE GO CONFORME RECEBIDO (PRETO), FeOCPc-Ni (VERMELHO) E FeOCPc-Ni/GO (AZUL). | 69 |
| FIGURA 1-20 ESPECTROS RAMAN ÓXIDO DE GRAFENO CONFORME RECEBIDO (GO-AR), FeOCPc-Ni E FeOCPc-Ni/GO. ACRESCENTAR O IR DO FeOCPc PARA FACILITAR COMPARAÇÃO..... | 71 |
| FIGURA 1-21 ESPECTROS FTIR COMPARATIVOS DE FeOCPc, FeOCPc-Ni, GO E DO COMPÓSITO FeOCPc-Ni/GO EM PASTILHA DE KBR..... | 72 |
| FIGURA 1-22: IMAGENS DE AFM EM MODO CONTATO INTERMITENTE E OS CORRESPONDENTES PERFIS DE ALTURA DE SEÇÃO TRANSVERSAL DO GO CONFORME RECEBIDO. | 73 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 1-23: IMAGENS DE AFM EM MODO CONTATO INTERMITENTE E OS CORRESPONDENTES PERFIS DE ALTURA DE SEÇÃO TRANSVERSAL DE (A) GO, (B) FeOCPc-Ni E (C) FeOCPc-Ni/GO, DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE MICA..... | 74 |
| FIGURA 1-24 (A) IMAGEM ÓPTICA, (B) IMAGEM TOPOGRÁFICA DE AFM E (C) PERFIL DE ALTURA CORRESPONDE A SEÇÃO TRANSVERSAL DO COMPÓSITO FeOCPc-Ni/GO DEPOSITADOS SOBRE O SUBSTRATO DE MICA. | 75 |
| FIGURA 1-25 IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL RAMAN MOSTRANDO AS REGIÕES COM CONTRIBUIÇÃO PRINCIPAL DE GO (A), FeOCPc-Ni (B) E FeOCPc-Ni/GO (C), BEM COMO SEU PADRÃO ESPECTRAL RAMAN CARACTERÍSTICO (D). | 76 |
| FIGURA 1-26 ESPECTROS DE PESQUISA XPS DO (A) GO-AR E (B) GO-NC..... | 77 |
| FIGURA 1-27 ESPECTRO XPS C1s DE ALTA RESOLUÇÃO DE (A) GO-AR E (B) GO-NC NO MATERIAL COMPÓSITO FeOCPc-Ni/GO INDICANDO A REDUÇÃO DE GO E REGENERAÇÃO DE LIGAÇÕES C=C..... | 79 |
| FIGURA 1-28 ESPECTROS RAMAN DO GO-AR (LINHA PRETA) E DO GO-NC (LINHA VERMELHA). | 80 |
| FIGURA 1-29 VOLTAMOGRAMA CÍCLICO OBTIDO DA SEQUÊNCIA DE DEZ CICLOS DO ELETRODO MODIFICADO FeOCPc/NAFION/GC EM SOLUÇÃO 1MOL.L ⁻¹ DE KOH A 50 MV.S ⁻¹ | 81 |
| FIGURA 1-30 VOLTAMOGRAMA CÍCLICO TÍPICO DO MATERIAL COMPÓSITO FeOCPc-Ni/GO E FeOCPc-Ni COM NAFION DEPOSITADO SOBRE GC, EM SOLUÇÃO 1MOL.L ⁻¹ DE KOH A 50 MV.S ⁻¹ | 82 |
| FIGURA 1-31 VOLTAMOGRAMA CÍCLICO TÍPICO DO MATERIAL COMPÓSITO FeOCPc-Ni/GO DEPOSITADO SOBRE GC EM SOLUÇÃO ALCALINA 1MOL.L ⁻¹ KOH A 50 MV.S ⁻¹ | 83 |
| FIGURA 1-32 VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DOS ELETRODOS DE GC (A) NÃO MODIFICADO E (B) MODIFICADO COM FeOCPc-Ni/GO, NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE 1 MM DE D-GLUCOSE, EM SOLUÇÃO DE KOH 1,0 M, VELOCIDADE DE VARREDURA = 50 MV.S ⁻¹ | 85 |
| FIGURA 1-33: CVs DE UM CG MODIFICADO COM FeOCPc-Ni@GO EM SOLUÇÃO DE KOH 0,1 MOL.L ⁻¹ E 50 MV S ⁻¹ , NA PRESENÇA DE CONCENTRAÇÕES CRESCENTES DE [D-GLUCOSE] E RESPECTIVAS CURVAS ANALÍTICAS: (A-B) 10-100 MMOL L ⁻¹ (R ² = 0,988), (C-D) 100-1000 MMOL L ⁻¹ (R ² = 0,998), (E-F) 1-5 MMOL.L ⁻¹ (R ² =0,999). ACHO QUE A FAIXA INICIAL SERIA DE 10 A 70 μM, E A SEGUNDA DE 80 A 1000 μM. VERIFICAR. INDICAR OS POTENCIAIS EM QUE FORAM REALIZADOS AS MEDIDAS. INDICAR O COEFICIENTE ANGULAR EM CADA CASO (SENSIBILIDADE) | 86 |
| FIGURA 1-34 VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE ELETRODO DE GC MODIFICADOS COM FeOCPc-Ni@GO ANTES E DEPOIS DAS ANÁLISES DE GLICOSE, EM SOLUÇÃO DE KOH 0,1 MOL.L ⁻¹ , E V = 50 MV S ⁻¹ | 87 |
| FIGURA 1-35 ESPECTRO RAMAN DE FeOCPc-Ni/GO ANTES (PRETO) E DEPOIS (VERMELHO) DE 50 CICLOS VOLTAMÉTRICOS NA FAIXA DE 0 A 0,6 V, EM SOLUÇÃO AQUOSA DE KOH 1,0 M, A 50 MV.S ⁻¹ | 88 |
| FIGURA 1-36 ESPECTROS FTIR DOS COMPÓSITOS ANTES, FeOCPc-Ni/GO-BF (LINHA PRETA), E APÓS 50 VARREDURAS DE POTENCIAL NA FAIXA DE 0,0 A 0,6 V, A 50 MV S ⁻¹ , FeOCPc-Ni/GO-AF (LINHA VERMELHA). | 89 |
| FIGURA 1-37: ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DE Ni2P DO COMPÓSITO FeOCPc-Ni/GO ANTES E DEPOIS DE 50 VARREDURAS VOLTAMÉTRICAS EM SOLUÇÃO DE KOH 1,0 M, EM V = 50 MV.S ⁻¹ , EM COMPARAÇÃO COM O ESPECTRO DE REFERÊNCIA DE Ni(OH) ₂ | 90 |
| FIGURA 1-38 IMAGENS TEM DO FeOCPc-Ni/GO (A) ANTES E (B) DEPOIS DA FOCALIZAÇÃO DE FEIXE DE ELÉTRONS DEMONSTRANDO A FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE NiO. 91 | |
| FIGURA 1-39 CORRESPONDENTE ESPECTRO TEM-EDS DE MATERIAL COMPÓSITO FeOCPc-Ni/GO..... | 92 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 1-40 (A) BIAGRAMA PARA CONCENTRAÇÕES CRESCENTES (FAIXA DE 2,0 A 10 MMOL L ⁻¹) DE [D-GLICOSE] EM KOH 0,1 MOL.L ⁻¹ , POTENCIAL DE ANÁLISE DE +0,50 V (VS AG/AGCL) E RESPECTIVA (B) CURVA ANALÍTICA DE CORRENTE X CONCENTRAÇÃO..... | 93 |
| FIGURA 1-41: CURVA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO VISANDO ESTUDO DE POSSÍVEL INTERFERÊNCIA D ANALITOS MAIS COMUMENTE ENCONTRADOS EM FLUÍDOS BIOLÓGICOS. RESPOSTAS CRONOAMPEROMÉTRICAS DO ELETRODO FeOCPc-Ni@GO COM A ADIÇÃO DE 0,5 mM DE GLICOSE, 1 mM DE GLICOSE, 0,1 mM DE ÁCIDO ASCÓRBICO (AA), 0,02 mM DE ÁCIDO ÚRICO (UA), 0,1 mM DE NaCl E 3 mM DE GLICOSE, RESPECTIVAMENTE, EM SOLUÇÃO DE KOH 0,1 MOL.DM ⁻³ A +0,50 V (VS AG/AGCL). | 94 |
| FIGURA 2-1 (A) A ESTRUTURA DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DO TIPO HOFFMAN, DE ESTRUTURA LAMELAR E FÓRMULA MÍNIMA Ni(CN) ₂ (NH ₃).C ₆ H ₆ ; (B) ESTRUTURA DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO [Cu(C ₆ H ₄ .CN ₄)] ENFATIZANDO A GEOMETRIA DE PORO DO TIPO ADAMANTANO; E (C) ESTRUTURA 3D DO [Cu(BIPY)](NO ₃)] BASEADA EM LIGANTES 4,4'-BIPY LINEARES CONECTADOS POR ÍONS Cu ⁺ | 109 |
| FIGURA 2-2 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DE MOFs COM DIFERENTES DIMENSIONALIDADES (1D, 2D E 3D)..... | 111 |
| FIGURA 2-3 EXEMPLOS REPRESENTATIVOS DE CLUSTERS METÁLICOS E REDES METAL-ORGÂNICAS POLIATÔMICAS PRESENTES EM MOFs. | 113 |
| FIGURA 2-4: ALTERAR A NATUREZA DO ELEMENTO METÁLICO, MANTENDO O MESMO LIGANTE ORGÂNICO, RESULTA EM MATERIAIS COM TOPOLOGIAS DE ESTRUTURA MUITO DIFERENTES. | 114 |
| FIGURA 2-5 LIGANTES ORGÂNICOS COMUMENTE UTILIZADOS EM SÍNTESE DE MOFs..... | 115 |
| FIGURA 2-6: ESTRUTURAS DE Zr-MOFs COM Zr ₆ COMO NÓS NOS AMBIENTES DE COORDENAÇÃO CORRESPONDENTES. | 120 |
| FIGURA 2-7 REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO ANEL MACROCICLO TETRAPIRRÓLICO DA PORFINA INDICANDO AS POSIÇÕES MESO, E ALFA E BETA DOS ANÉIS PIRRÓLICOS, BEM COMO MOSTRANDO OS QUATRO ÁTOMOS DE NITROGÊNIO INTERNOS COORDENANTES. | 122 |
| FIGURA 2-8 ROTA SINTÉTICA GERAL DE TETRA-MESO-(FENIL)PORFIRINA, PROPOSTA POR ADLER E LONGO E PROPOSTA POR LINDSEY..... | 124 |
| FIGURA 2-9 ESPECTRO UV-VIS TÍPICO DE UMA ETIO PORFIRINA BASE-LIVRE | 126 |
| FIGURA 2-10 REPRESENTAÇÕES DE (A) EMPACOTAMENTO MOLECULAR DE PORFIRINAS EM CAMADAS BIDIMENSIONAIS PELAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO ENTRE OS GRUPOS HIDROXILA; (B) ESTRUTURAS DE NANOFOLHAS 2D Cu-TCPP E (C) ESTRUTURAS DE EMPILHAMENTOS 3D, RESULTANTES DA COORDENAÇÃO DE METALOPORFIRINAS E BIPYRIDINAS. | 128 |
| FIGURA 2-11 REPRESENTAÇÕES DE ESTRUTURAS PORFIRÍNICAS 3D POROSAS OBTIDAS POR SUSLICK E COLABORADORES (A) PIZA-1; (B) PIZA-3. | 130 |
| FIGURA 2-12 ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS MOFs INTERCONECTADAS POR MOLÉCULAS DE 4,4'-BIPYRIDINA | 132 |
| FIGURA 2-13 DIFERENTES Zr-MOFs PORFIRÍNICOS OBTIDOS PELA COMBINAÇÃO DE H ₂ TCPP COM CLUSTERS DE Zr ₆ EM DIFERENTES AMBIENTES DE COORDENAÇÃO. .. | 134 |
| FIGURA 2-14 ESPECTROS UV-VIS DA PORFIRINA BASE-LIVRE TCPP E DA METALOPORFIRINA CuTCPP | 140 |
| FIGURA 2-15 ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DA TCPP BASE-LIVRE (PRETO) E CuTCPP (VERMELHO). AS ANÁLISES FORAM REALIZADAS EM PASTILHAS DE KBr. | 142 |
| FIGURA 2-16 ESPECTRO DE RMN-1H DA PORFIRINA DE BASE LIVRE TCPP EM DMSO-D ₆ | 143 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 2-17 MEV DO MATERIAL SINTETIZADO A 90 °C E TEMPO DE REAÇÃO DE 24 HORAS. | 145 |
| FIGURA 2-18 (A) ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N ₂ , ADQUIRIDA A 77 K, DOS MOF-525 PREPARADOS PELA REAÇÃO DE ZROCl ₂ E TCPP EM 80 ML DE DMF E ÁCIDO BENZOICO COMO MODULADOR POR 24 HORAS, A 90 °C E 120 °C. (B) DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHOS DE POROS CALCULADAS A PARTIR DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N ₂ . | 146 |
| FIGURA 2-19 PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE PÓ (Cu Ka λ = 1,5418 Å) DE MATERIAIS SINTETIZADOS A 90 °C (PRETO) E 120 °C (VERMELHO), E TEMPO DE REAÇÃO DE 24 HORAS. | 147 |
| FIGURA 2-20 PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (Cu Ka λ = 1,5418 Å) DOS MATERIAIS PREPARADOS A 120 °C E TEMPOS DE REAÇÃO, RESPECTIVAMENTE DE 24, 48, 72 E 96 HORAS. | 148 |
| FIGURA 2-21 (A) ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N ₂ DETERMINADAS A 77 K, DOS MATERIAIS PREPARADOS A 120 °C EM 24, 48, 72 E 96 HORAS DE REAÇÃO; E (B) DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHOS DE POROS CALCULADAS A PARTIR DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N ₂ DE MATERIAIS OBTIDOS EM DIFERENTES TEMPOS DE SÍNTESE. | 150 |
| FIGURA 2-22 (A E B) PADRÕES DE DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE MOF-525 PURO, Cu Ka λ = 1,5418 Å; (C) ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N ₂ MEDIDA A 77 K; (D) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS CALCULADA A PARTIR DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N ₂ . | 152 |
| FIGURA 2-23 ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SÍNTESE DE MOF DERIVADO DE TCPP/ZR ₆ USANDO UM PROCESSO DE METALAÇÃO PÓS-SINTÉTICA (PSMET) (À DIREITA) E POR MEIO DE UM PROCESSO DIRETO COMEÇANDO COM CUTCPP (À ESQUERDA). | 153 |
| FIGURA 2-24 ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DE TCPP BASE-LIVRE E A SOLUÇÃO DE PORFIRINA OBTIDA APÓS DIGESTÃO DE MOF-525 E MOF-525-CU COM SOLUÇÃO DE NaOH 1 M. | 154 |
| FIGURA 2-25 (A E B) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE MOF-525, MOF-525-CU E NU-902-CU DEMONSTRANDO O ALTO GRAU DE PUREZA DESSES MATERIAIS. (Cu Ka, λ = 1,5418Å.) | 157 |
| FIGURA 2-26 (A) ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N ₂ DE MOF-525, MOF-525-CU E NU-902-CU, ADQUIRIDAS A 77 K E, RESPECTIVAS ÁREAS SUPERFICIAIS; E (B) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS CALCULADA A PARTIR DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO CORRESPONDENTES. | 158 |
| FIGURA 2-27 IMAGENS DE MEV (A) MOF-525, (B) MOF-525-CU. AS BARRAS DE ESCALA EM TODAS AS IMAGENS CORRESPONDEM A 1 μM. | 159 |
| FIGURA 2-28 IMAGENS DE MEV DE NU-902-CU. AS BARRAS DE ESCALA EM TODAS AS IMAGENS CORRESPONDEM A 1 μM. | 160 |
| FIGURA 2-29 ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE MOF-525 (AZUL), MOF-525-CU (VERMELHO) E NU-902-CU (PRETO). | 161 |
| FIGURA 2-30 (A) CURVAS TGA DOS LIGANTES TCPP E CUTCPP, E DE (B) MOF-525, MOF-525-CU E NU-902-CU, NA FAIXA DE 30°C A 800°C, A UMA TAXA DE AQUECIMENTO DE 5 °C/MIN, SOB FLUXO DE GÁS N ₂ (50 ML/MIN). | 162 |
| FIGURA 2-31 (A) ESPECTRO EPR DO CUTCPP SÓLIDO À TEMPERATURA AMBIENTE E DO NITROGÊNIO LÍQUIDO, (B) EM COMPARAÇÃO COM O ESPECTRO DO CUTCPP EM SOLUÇÃO DE DMF A 77K. | 164 |
| FIGURA 2-32 ESPECTROS EPR DE A) MOF-525-CU E B) NU-902-CU NO ESTADO SÓLIDO À TEMPERATURA AMBIENTE E 77K MOSTRANDO UM PADRÃO ESPECTRAL TÍPICO DE GEOMETRIA AXIAL LONGADA (D _{4h}) AO REDOR DOS SÍTIOS DE COBRE(II). | 166 |
| FIGURA 3-1 ELEMENTOS BÁSICOS DE UM EQUIPAMENTO DE XPS. | 181 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 3-2 ILUSTRAÇÃO DO EFEITO FOTOELÉTRICO COM OS NÍVEIS DE ENERGIA RELEVANTES NA AMOSTRA. | 182 |
| FIGURA 3-3 ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CAMINHO LIVRE MÉDIO INELÁSTICO (IMFP) E DO COMPRIMENTO DE ATENUAÇÃO EFETIVA DO ELÉTRON (EAL, EFFECTIVE ATTENUATION LENGTH) DE FOTOELÉTRONS EMITIDOS EM ÁGUA LÍQUIDA. RELAÇÃO DE INTENSIDADE DO SINAL FOTOELÉTRICO E EFEITO DE ATENUAÇÃO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE DE SONDAGEM. | 184 |
| FIGURA 3-4 ILUSTRAÇÃO DO LABORATÓRIO NACIONAL SÍNCROTRON DA SUÉCIA, MAX IV. (ADAPTADO DA REFERÊNCIA ³¹) | 187 |
| FIGURA 3-5 (A) FOTO MOSTRANDO A ESTAÇÃO DE ESPECTROSCOPIA XPS DE MICROJATO LÍQUIDO NA LINHA DE LUZ FLEXPES, DO MAX IV. A ESTRUTURA SEMI-HEMISFÉRICA A DIREITA É O ANALISADOR DE ELÉTRONS (B) MAGNIFICAÇÃO DA REGIÃO DA PONTEIRA DE VIDRO (NOZZLE) EVIDENCIANDO A REGIÃO DE MICROJATO, SEGUIDA DA REGIÃO TURBULENTA. | 189 |
| FIGURA 3-6 (A) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE MICROJATO LÍQUIDO ACOPLADO AO XPS. (B-C) FOTO MOSTRANDO O ALINHAMENTO DA REGIÃO LAMINAR DE MICROJATO COM O SKIMMER. | 190 |
| FIGURA 3-7 (A) ESQUEMA DO MECANISMO DE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA ÁGUA PROPOSTO PARA O COMPLEXO $[Ru^{II}(BDA)(PIC)_2]$ ($H_2BDA =$ ÁCIDO 2,2'-BIPIRIDINA-6,6'-DICARBOXÍLICO E $PIC =$ 4-METILPIRIDINA) E (B) A VIA DE REAÇÃO PARA A ATIVAÇÃO DO COMPOSTO MODELO CUJA ESTRUTURA É MOSTRADA EM (C). | 191 |
| FIGURA 3-8: ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO BINUCLEAR DE RUTÊNIO CONHECIDO COMO DÍMERO AZUL. | 192 |
| FIGURA 3-9 ESTRUTURA DO COMPLEXO $[Ru(BDA)(L)_2]$ PROPOSTO POR SUN E COLABORADORES. | 193 |
| FIGURA 3-10: ESTRUTURA DO 2,6-BIS(2-PIRIDIL)BENZODIIMIDAZOL ($DPIMBH_2$), E DOS LIGANTES (A) 2,6-BIS(2-FENOL)BENZODIIMIDAZOL ($DOHIMBH_2$) E (B) 2,6-BIS(PIRIDINA-2-ÁCIDO CARBOXÍLICO)BENZODIIMIDAZOL ($DH_2PICIMBH_2$) MOSTRANDO OS ÁTOMOS COORDENANTES DE CADA GRUPO (AZUL=IMIDAZOL/PIRIDINA E VERMELHO=CARBOXILATO) PARA A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS BINUCLEARES DE RUTÊNIO. | 194 |
| FIGURA 3-11: ESTRUTURA DOS COMPLEXOS MODELO TENDO ÍON RUTÊNIO COMO ÁTOMO METÁLICO USADO COMO SONDA PARA DETERMINAÇÃO DAS RESPECTIVAS ESPÉCIES ELETROCATALÍTICAS ATIVAS PARA OER. | 198 |
| FIGURA 3-12: ESTRUTURA DOS COMPLEXOS BINUCLEARES A SEREM ESTUDADOS PELA TÉCNICA ESPECTROELETROQUÍMICA XPS. | 199 |
| FIGURA 3-13 (A-B): FOTOS DO SISTEMA DE MICROJATO LÍQUIDO INSTALADO NA LINHA FLEXPES DO MAX-IV. A PONTEIRA DE VIDRO É FIRMEMENTE FIXADA NA EXTREMIDADE DO TUBO COM ROSCA MOSTRADO EM B. | 201 |
| FIGURA 3-14: ESQUEMA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO ANALISADOR DE ELÉTRONS HEMISFÉRICO MOSTRANDO O LIMITE SUPERIOR E INFERIOR DOS ELÉTRONS QUE PODEM PASSAR PELO ANALISADOR. | 203 |
| FIGURA 3-15: ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÉLULA ESPECTROELETROQUÍMICA DE FLUXO PARA ESTUDOS DE REAÇÕES ELETROQUÍMICAS POR XPS DE MICROJATO LÍQUIDO. ... | 204 |
| FIGURA 3-16 (A-B) PROTÓTIPO DA CELA ELETROQUÍMICA DESENVOLVIDA NO LABORATÓRIO ÅNGSTRÖM WORKSHOP, (C) ELETRODO DE REFERÊNCIA $Ag/AgCl$ VEDADO E (D) CELA ELETROQUÍMICA DE TRÊS ELETRODOS, DESTACANDO O ELETRODO DE TRABALHO NO INTERIOR NO <i>NOZZLE</i>). | 206 |
| FIGURA 3-17: ESTRUTURAS DOS COMPLEXOS UTILIZADAS NA INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR. | 207 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 3-18 ESPECTRO ELETRÔNICO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL DOS COMPLEXOS [Fe ^{II} (CN) ₅ (L)], ONDE PIC= PICOLINA, PPP= 4-(3-FENILPROPI)PIRIDINA, QUI= QUINOLINA, TBPY= 4-TERC-BUTILPIRIDINA, EM SOLUÇÃO AQUOSA..... | 208 |
| FIGURA 3-19 GRÁFICOS DE TENSÃO SUPERFICIAL DA SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS COMPLEXOS. | 210 |
| FIGURA 3-20: GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL DAS SOLUÇÕES COM OS DIFERENTES COMPLEXOS SINTETIZADOS E UMA IMAGEM DESTACANDO A FORMAÇÃO DA GOTA EM UMA SUPERFÍCIE HIDROFÓBICA (SATURADA DO COMPLEXO). | 211 |
| FIGURA 3-21: ESPECTROS XPS DE C _{1s} E K _{2p} DE UMA SOLUÇÃO 0,05 MOL/L DE FERROCIANETO DE POTÁSSIO NA FAIXA DE VAZÃO DE 0,6 A 1,2 ML MIN ⁻¹ DE MICROJATO. | 212 |
| FIGURA 3-22 ILUSTRAÇÃO DO DIAGRAMA DE ORBITAL MOLECULAR DA ÁGUA..... | 213 |
| FIGURA 3-23 ESPECTRO DA BANDA DE VALÊNCIA DA ÁGUA EM DIFERENTES CAMPOS ELÉTRICOS. | 214 |
| FIGURA 3-24 ESPECTROS DE O _{1s} DA ÁGUA EM DIFERENTES CAMPOS ELÉTRICOS | 215 |
| FIGURA 3-25: ESPECTRO XPS DOS ORBITAIS DE VALÊNCIA DA ÁGUA APLICANDO-SE POTENCIAIS POSITIVOS CRESCENTES NA FAIXA DE 0,0 A 0,8 V VS Ag/AgCl(KCl SAT). | 216 |
| FIGURA 3-26: ESPECTROS DE FOTOELÉTRONS DE VALÊNCIA DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE K ₄ Fe(CN) ₆ E K ₃ Fe(CN) ₆ , HU=120 eV. | 217 |
| FIGURA 3-27 ESPECTRO DE XPS NA REGIÃO DE (A-B) C _{1s} E K _{2p} (HU = 360eV) E (C-D) NA REGIÃO DE N _{1s} (HU=480 eV) | 218 |
| FIGURA 3-28 (A) ESPECTRO DE XPS NA REGIÃO DE C _{1s} E K _{2p} (HU = 360 eV) E (B) REGIÃO DE N _{1s} (HU=480 eV) DE COMPLEXOS DE FERRO EM SOLUÇÃO DE KCl 0,1 MOL/L. ... | 220 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|-----|
| TABELA 1-1 RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR DAS MOcPcs. | 55 |
| TABELA 1-2 ATRIBUIÇÃO TENTATIVA DAS BANDAS VIBRACIONAIS DA FeOcPc E DA CoOcPc | 60 |
| TABELA 1-3 ATRIBUIÇÃO DAS BANDAS RAMAN DAS CoOcPc E (FeOcPc) | 62 |
| TABELA 1-4: DESLOCAMENTO RAMAN E INTENSIDADES DAS BANDAS D E G DO GO-AR E GO-NC. | 80 |
| TABELA 1-5 COMPARAÇÃO DOS DESEMPENHOS ANALÍTICOS DO SENSOR NÃO-ENZIMÁTICO FeOcPc-Ni/GO EM RELAÇÃO A OUTROS SENSORES ELETROQUÍMICOS DE GLICOSE.. | 95 |
| TABELA 2-1 COMPRIMENTOS DE ONDA DAS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS, EM NM, DAS PORFIRINAS H ₂ TcPP E CUTCPP | 141 |

Capítulo 1

Sensores não-enzimáticos de glicose
baseado em composto lamelar FeOcPc-
Ni/GO

1 CAPÍTULO 1

1.1 Introdução

1.1.1 Diabetes

Diabetes Mellitus, é uma doença crônica que ocorre quando o organismo encontra dificuldades em regular adequadamente a quantidade de glicose dissolvida no sangue e está associada diretamente a alguma deficiência das células- β produtoras de insulina. A insulina é um hormônio que é produzido e secretado pelo pâncreas, justamente para mediar reações metabólicas envolvendo glicose.^{1,2,3} Desta maneira, quaisquer alterações nos níveis de insulina no organismo, podem desregular os níveis de glicose dissolvido no sangue, podendo causar altas concentrações de glicose (hiperglicemia) ou concentrações reduzidas de glicose (hipoglicemia).⁴

Os tipos de diabetes mais comuns são: Diabetes tipo 1, em que o sistema imunológico do indivíduo entra em colapso e ataca as células do pâncreas, mais especificamente as células- β produtoras de insulina. Diabetes tipo 2, ocorre quando o organismo do próprio indivíduo cria diferentes resistências contra a insulina. E a diabetes gestacional, que pode ocorrer em mulheres durante a gravidez.^{5,6}

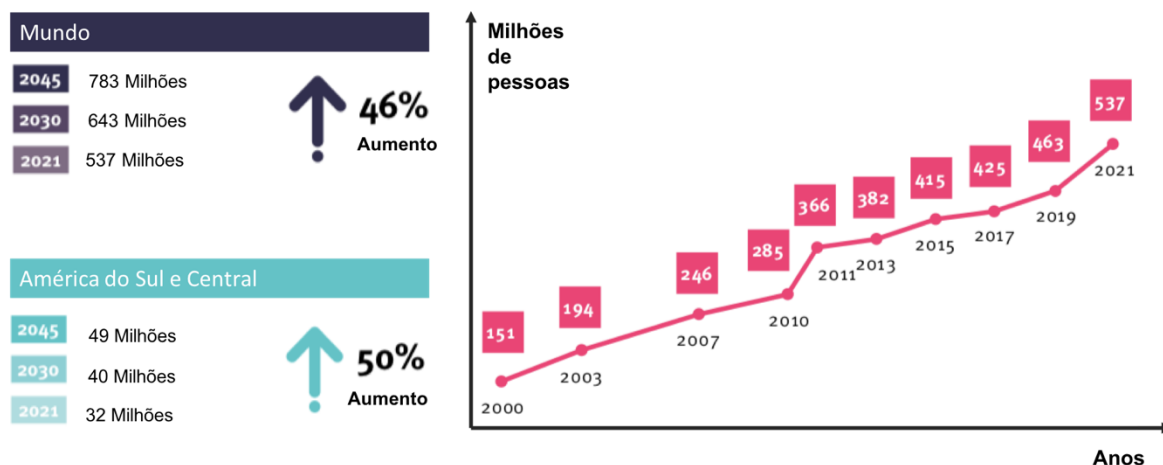
Existem outros tipos menos recorrentes, que correspondem por 1% a 5% do total dos casos, sendo a diabetes congênita resultado de defeitos genéticos que comprometem a secreção de insulina. Diabetes também pode ser induzida por esteróides e várias formas de diabetes monogênicas, induzidas por altas doses de glicocorticoides, também são comuns.⁷

Os sintomas que estão associadas à diabetes são diversos, sendo eles a sede, fome constante, perda de peso, alterações na visão e muitos outros. Esses são todos sinais de que o indivíduo possa ter a diabetes, e caso não inicie o tratamento, diversas complicações podem ser causadas, como doenças cardíacas, problemas renais, cegueira, problema com nervos em extremidades de membros como os pés e tantas outras complicações.⁴ Portanto, é de extrema importância que a diabetes seja controlada e monitorada, fazendo atividades físicas, dietas e uso apropriado de medicamentos.

A estimativa mais recente a Organização Mundial da Saúde (OMS) realizada em 2014, estimava que mais de 422 milhões de adultos sofriam de diabetes. Desde então, a IDF (*International Diabetes Federation*) verificou aumentos alarmantes no

número de pessoas vivendo com diabetes. Como indica a Figura 1-1, os valores mais do que triplicando do ano 2000 para a estimativa mais recente de 2021, chegando a 537 milhões de pessoas doentes, com tendência de aumento.

Figura 1-1 Estimativa de pessoas com diabetes e projeções para o ano de 2045.



Diabetes pode ser descrita como uma “epidemia silenciosa” e desde sua descoberta, grandes esforços foram feitos para alcançar diagnóstico, monitoramento e tratamento eficientes.⁸ Uma infinidade de biossensores foram desenvolvidas para fornecer informações diagnósticas sobre o estado de saúde dos pacientes.^{9–11} Diferentes tipos de sensores foram investigados, no entanto, adiante vamos abordar apenas sobre os sensores eletroquímicos enzimáticos e não enzimáticos de glicose.

1.1.2 Glicose

Sendo certamente um dos compostos biológicos mais críticos para a vida, a glicose é o carboidrato mais importante para o corpo humano, como fonte energética para células e como um intermediário metabólico.¹² A glicose é um monossacarídeo, e ainda classificada como hexose e aldose, por apresentar uma cadeia contendo seis carbonos e o grupo aldeído. A estrutura de anel hemiacetal da glicose, é proveniente da reação de condensação do aldeído com a hidroxila.^{13,14} Somente a D-glicose (dextrose) é biologicamente ativa, enquanto a L-glicose não pode ser metabolizada pelas células no processo bioquímico.^{15,16} A maior parte da glicose é obtida a partir de carboidratos dietéticos (carboidratos complexos) como o amido e glicogênio, que

são decompostas em monossacarídeos (sacarose, lactose, ...) ao longo do processo digestivo.¹³

A glicose é parcialmente utilizada como fonte energética de células cerebrais e intestinais, enquanto a outra parte é armazenada como glicogênio no fígado, tecido adiposo e células musculares. O glicogênio das células é revertido em glicose e retorna ao sangue quando a concentração de insulina está baixa ou ausente.^{17,18}

Logo, monitorar os níveis de glicose no sangue, provou prolongar a expectativa de vida dos diabéticos ao permitir que estes indivíduos pudessem obter informações sobre suas condições de saúde e evitar episódios de hipoglicemia ou hiperglicemia. Segundo a OMS, os valores esperados para a concentração normal de glicose no sangue em jejum estão entre 3,9 mmol.L⁻¹ e 5,6 mmol.L⁻¹. Quando a glicemia em jejum estiver entre 5,6 a 6,9 mmol.L⁻¹, são recomendadas mudanças no estilo de vida e monitoramento da glicemia. Se a glicose no sangue em jejum for de 7 mmol.L⁻¹ ou superior em dois testes separados, o diabetes é diagnosticado. A hipoglicemia é detectada quando o indivíduo apresenta concentração de glicose abaixo de 3,9 mmol.L⁻¹ no sangue em jejum.¹⁹

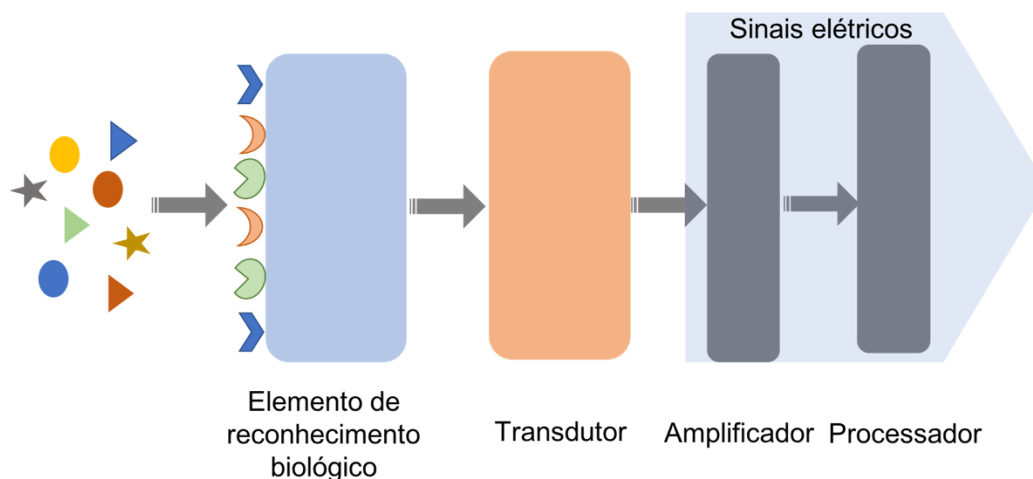
1.1.3 Monitoramento e sensoriamento de glicose

Um sensor é um dispositivo que detecta e responde a algum estímulo específico transformando esses eventos em informações funcionais, sejam esses sinais elétricos ou ópticos.²⁰ Quando expostos a um determinado ambiente, os sensores podem sofrer alterações em propriedades como massa, capacitância, condutividade elétrica e tantos outros, permitindo assim medidas diretas ou indiretas. Sendo assim, um sensor químico é um dispositivo que contém um sistema de reconhecimento químico/molecular e um transdutor físico-químico que converte a informação em sinais analíticos úteis.²¹

Os biossensores são sensores que consistem em um elemento de biorreconhecimento (bioelemento) e o elemento de transdução. O bioelemento deve apresentar uma boa seletividade e especificidade para o analito de interesse e, idealmente, não deve sofrer interferência de outros analitos.²² Uma representação esquemática do conceito de biossensor é dada na Figura 1-2. A IUPAC define biossensores como dispositivos que usam reações bioquímicas específicas mediadas por enzimas isoladas, sistemas imunológicos, tecidos, organelas ou células para

detectar e quantificar compostos químicos geralmente por sinais elétricos, térmicos ou ópticos.²³

Figura 1-2 Representação esquemática de um biossensor



Os biossensores podem ser classificados com base no bioelemento e assim existem os biossensores enzimáticos, imunossensores, baseados em ácidos nucleicos e microbianos.^{24,25} Os biossensores também podem ser classificados com base no elemento transdutor, como eletroquímicos²⁶⁻²⁸, térmicos²⁹⁻³¹, ópticos³²⁻³⁴ ou gravimétricos.^{35,36}

Biossensores eletroquímicos são os mais comumente encontrados comercialmente para a detecção de glicose, uma vez que apresentam vantagens como a simplicidade, seletividade e baixo custo. Esses biossensores eletroquímicos de glicose podem ser classificados de acordo com o tipo da unidade de transdução, podendo ser potenciométricos, amperométricos e condutométricos. Além disso, também são categorizados de acordo com o mecanismo de transferência de elétrons em dispositivos de primeira, segunda e terceira gerações.³⁷⁻³⁹

Sensores potenciométricos determinam a diferença de potencial entre um eletrodo de referência e um indicador, ou dois eletrodos de referência separados por uma membrana seletiva, quando há baixíssimas correntes elétricas fluindo entre eles. Como o potencial do eletrodo de referência é constante, o valor da diferença de potencial pode ser relacionado à concentração do íon dissolvido.⁴⁰ Esses sensores são comumente utilizados na determinação dos eletrólitos biologicamente relevantes em fluidos fisiológicos, como também na detecção de diversos compostos biológicos

e diagnóstico precoce de várias doenças. Os transdutores mais comuns são os eletrodos íon seletivos (ISE), um sensor baseado em filmes finos e membranas seletivas, onde a seletividade destes eletrodos convencionais pode ser melhorada com biomodificações em suas superfícies.⁴⁰⁻⁴²

Os sensores condutométricos detectam a modificação na resistência/condutividade elétrica do meio resultante de uma reação bioquímica. Quando reações eletroquímicas (reações enzimáticas) produzem íons ou elétrons, a condutividade ou resistência da solução muda. Essas mudanças na constante dielétrica das amostras estão associadas às mudanças nas concentrações do analito.^{43,44} O grande problema para o uso dessa técnica como biossensores, está relacionada a um dos efeitos indesejáveis que pode comprometer muito a relação sinal/ruído, tais como efeitos de polarização e capacitância da dupla camada elétrica, que é criado a partir da interação na interface eletrodo-eletrólito.⁴⁵

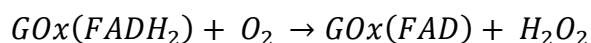
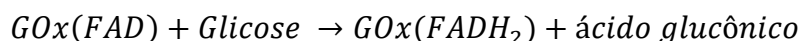
Já os sensores amperométricos, sendo certamente o método de detecção eletroquímica mais amplamente utilizado, detectam a diferença de corrente nos potenciais de análise provocadas pelas reações redox envolvendo uma espécie eletroativa. A amperometria é realizada a um potencial constante em um eletrodo de trabalho, geralmente eletrodos de platina ou carbono contendo elementos de biorreconhecimento, em relação a um eletrodo de referência. O sinal detectado (corrente) é diretamente proporcional às concentrações do analito em solução e o coeficiente angular da corrente medida em função da concentração reflete a sensibilidade do sensor.^{46,47}

Os sensores enzimáticos são certamente os mais amplamente difundidos e utilizados, passando por esse histórico de desenvolvimento de três gerações, onde as enzimas glicose oxidase (GOx) e glicose desidrogenase (GDH-PPQ) são os principais elementos de biorreconhecimento.^{48,49} Veremos a seguir, uma avaliação breve da evolução das gerações de biossensores desenvolvidos para o sensoriamento e monitoramento de glicose.

1.1.1 Biossensores de glicose de primeira geração

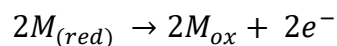
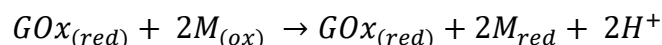
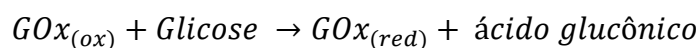
O desenvolvimento de sensores de glicose teve sua origem em 1962 com o desenvolvimento de eletrodos enzimáticos pelo cientista Leland C. Clark.⁵⁰ Anos depois, em 1975, o primeiro sensor comercial foi produzido pela empresa *Yellow*

Springs Instrument, modelo 23A YSI, baseado nos conceitos propostos por Clark, ou seja na detecção amperométrica de peróxido de hidrogênio para análise de glicose. Esses eletrodos continham uma fina camada da enzima glicose oxidase (GOx) na superfície de eletrodos de oxigênio.⁵¹ Nessa primeira geração de sensores, a medida de glicose é feita de maneira indireta a partir do consumo de oxigênio, formação de peróxido de hidrogênio e formação de gluconolactona catalisadas pela enzima GOx. A enzima GOx, possui o dinucleotídeo flavina adenina (FAD) como cofator em sua estrutura química. A reação biocatalítica envolve a redução da proteína FAD para FADH₂ seguida pela reoxidação do FAD pelo oxigênio molecular para regenerar a forma oxidada da enzima GOx(FAD) e formando peróxido de hidrogênio como subproduto. A grande limitação dessa geração está relacionada ao déficit de oxigênio durante a reação eletroquímica, uma vez que a sensibilidade destes eletrodos está limitada a concentração de oxigênio no meio. Além disso, esses sensores exigiam altos potenciais eletroquímicos, promovendo a interferência de outras espécies eletroativas como ácido ascórbico e ácido úrico.⁵²⁻⁵⁴



1.1.2 Biossensores de glicose de segunda geração

A segunda geração de biossensores surgiu como uma opção para suprir as limitações verificadas na geração anterior na etapa de transferência de elétrons do centro redox da enzima para a superfície do eletrodo. As melhorias foram alcançadas pela substituição do oxigênio por mediadores redox, capazes de mediar a transferência de elétrons da enzima para a superfície do eletrodo de trabalho.^{55,56} O mediador reduzido, formado no lugar do peróxido de hidrogênio, é reoxidado no eletrodo. Nesse contexto, os principais mediadores redox utilizados são, ferroceno, ferricianeto, tetratíalfulvaleno (TTF), tetracianoquinodimetano (TCNQ), tionina, e azul de metileno.⁵⁷⁻⁶⁷ O mecanismo de transferência eletrônica pode ser brevemente descrito da seguinte forma:



onde, $M_{(ox)}$ e $M_{(red)}$ são as formas oxidada e reduzida do mediador redox monoelétrônico.

Como resultado do uso desses mediadores redox, as medidas tornaram-se amplamente independentes da pressão parcial de oxigênio, além de poderem ser realizadas em potenciais mais baixos assim diminuindo possíveis reações de espécies eletroativas interferentes existentes nas amostras investigadas.

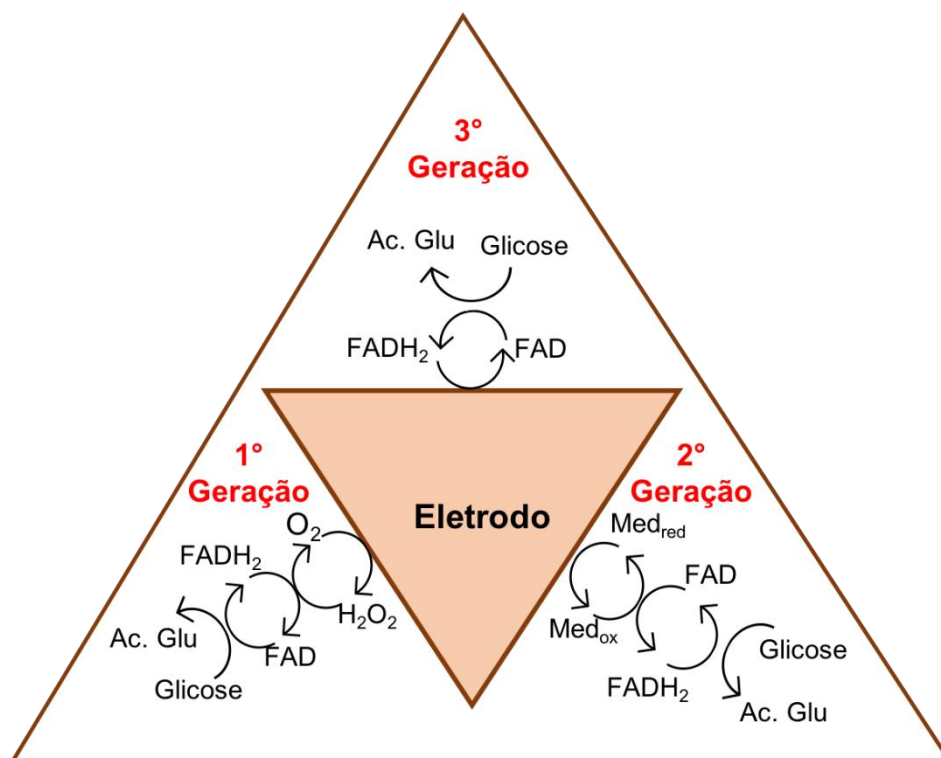
Aos longos dos últimos anos os ferrocenos vêm sendo utilizados como mediadores de transferência de elétrons, pois atendem as principais características necessárias, como cinética rápida de transferência de elétrons com a enzima, ser estável em ambas as formas redox, apresentar reação reversível e baixa solubilidade em meio aquoso. Desde os anos 1980, com a introdução dos sensores em tiras comerciais para o automonitoramento de glicose, muitas empresas buscaram ocupar esse nicho de mercado. A pioneira foi a Medisens Inc. lançando o Exactech em 1987, que fazia o uso de GDH-PPQ como componente enzimático de bioreconhecimento, e derivados de ferroceno como mediadores.⁶⁸ Um exemplo mais atual e utilizando outro tipo de mediador, foi desenvolvido por Heller e colaboradores, usando a enzima GDH-PPQ e um complexo de ósmio como mediador.^{69,70}

1.1.3 Biossensores de glicose de terceira geração

Já os biossensores da terceira geração, trazem como principal vantagem, a ausência de mediadores em solução, pois a transferência direta de elétrons do sítio ativo da enzima para a superfície do eletrodo é eficiente, levando a um aumento de sensibilidade em baixo potencial operacional, pela minimização da reatividade de substâncias interferentes. No entanto, desafios críticos devem ser superados para a realização bem-sucedida dessa rota direta de transferência de elétrons devido à separação espacial do par doador-aceptor. Ao invés dos tradicionais mediadores, aqui são utilizados sais orgânicos condutores, como o tetratrafalvaleno-

tetracianoquinodimetano (TTF-TCNQ), em conjunto com enzimas do tipo GDH-PPQ e GOx.⁷¹⁻⁷⁴

Figura 1-3 Visão geral das três gerações de biossensores enzimáticos de glicose.



Ao longo dos últimos anos, biossensores enzimáticos passaram por uma série de desenvolvimentos estruturais, principalmente explorando diferentes interfaces (invasivos e vestíveis). Os glicosímetros portáteis são os mais difundidos e utilizados pois tratam-se de dispositivos de uso fácil e prático, onde uma tira descartável é conectada ao glicosímetro, e o sangue é coletado com o auxílio de uma agulha. No caso de diabéticos, e com o aumento da frequência de uso desses dispositivos, os pacientes costumam apresentar feridas na ponta dos dedos e que dificilmente cicatrizam, que podem gerar problemas de infecção no local. Além disso, as tiras podem apresentar problemas de estabilidade dependendo das condições de armazenamento além de serem descartáveis e não reutilizáveis.

Importantes avanços na área de nanomateriais promoveram uma rápida e crescente evolução dos biossensores enzimáticos de glicose, promovendo uma maior eficiência na taxa de transferência eletrônica, que vem contribuindo seguramente no aumento de sensibilidade, otimização de seletividade e melhoria no limite de detecção

(LOD). Nanopartículas metálicas (Au, Ag, Ni, Pt, Pd e Cu), de óxidos metálicos (ZnO e TiO₂); nanotubos de carbono e óxido de grafeno estão entre os principais nanomateriais utilizados na construção dos biossensores da próxima geração.⁷⁵⁻⁷⁸

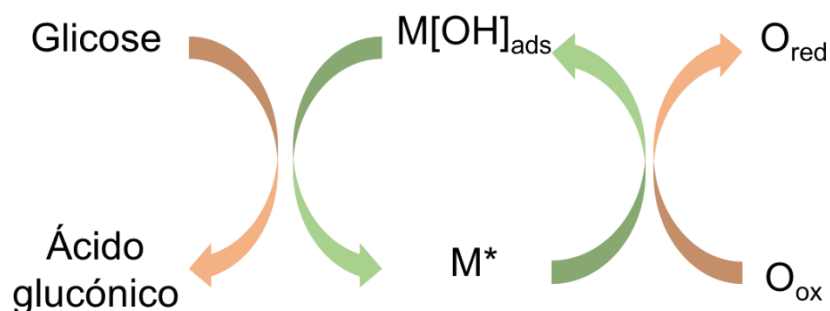
1.1.4 Sensores não-enzimáticos de glicose (4° Geração)

Diante de importantes avanços de sensores enzimáticos de glicose, o principal e mais difundido problema está relacionado justamente com a presença de enzimas nesses sensores. As enzimas são irreversivelmente danificadas quando submetidas a temperaturas maiores que 40 °C, apresentam baixa atividade em ambientes com pH abaixo de 2 ou acima de 8, e sua estabilidade pode ser comprometida em ambientes de alta umidade.^{79,80} Outro grande problema está relacionado a etapa de fabricação desses sensores, uma vez que existe uma certa dificuldade no processo de imobilização das enzimas que exigem processos relativamente complexos.

Essas desvantagens podem restringir o uso de biossensores enzimáticos no monitoramento de glicose; logo, os biossensores não-enzimáticos têm atraído cada vez mais atenção dos pesquisadores. Ao contrário dos biossensores enzimáticos, os biossensores não-enzimáticos são menos afetados pelo ambiente circundante e podem ser armazenados por longos períodos de tempo, são mais reprodutíveis e apresentam menor custo.

O processo eletrocatalítico envolvendo esses sensores não-enzimáticos, foram inicialmente abordados a partir de dois modelos, o modelo de quimiossorção proposto por Pletcher, na qual as reações de eletrocatalise envolvem a adsorção da glicose à superfície catalítica do eletrodo, levando a interação glicose-metal com concomitante remoção do hidrogênio localizado no carbono hemiacetal da molécula de glicose e ligação a superfície do eletrodo.⁸¹ Já o segundo modelo conhecido como "Incipient Hydrous Oxide Adatom Mediator" (IHOAM), proposto por Bruke e colaboradores,⁸² envolve um processo anterior de oxidação dos átomos metálicos, no qual é formada uma pré-monocamada de hidróxidos metálicos (OH_{ads}), onde são gerados espécies oxidantes que mediam a oxidação da glicose, Figura 1-4.

Figura 1-4 Ilustração do eletrodo de glicose de acordo com o modelo (IHOAM).



Os primeiros estudos referentes ao desenvolvimento de sensores não enzimáticos começaram no final da década de 1990, e rapidamente avançou com o uso de estruturas metálicas porosas para gerar sensores com excelentes características de responsividade e sensibilidade. Além disso, apresentaram uma certa seletividade em relação a outros componentes fisiológicos como o ácido L-ascórbico e ácido úrico. No entanto, o rápido desenvolvimento desses sensores é atribuído principalmente ao rápido avanço na área de nanomateriais, onde novas rotas sintéticas permitiram o desenvolvimento de nanomateriais multifuncionais e com características morfológicas únicas, abrindo inúmeras oportunidades para o desenvolvimento de sensores.⁸³⁻⁸⁵

Numerosos trabalhos são encontrados utilizando nanomateriais de vários tipos, incluindo nanopartículas metálicas, óxidos e hidróxidos metálicos, ligas metálicas, nanotubos de carbono, óxido de grafeno, polímeros condutores, polímeros molecularmente impressos (MIPs), estruturas metal-orgânicas, dentre outros materiais.⁸⁶⁻⁹⁵ Assim, os eletrodos de trabalho passaram a ser modificados com esses nanomateriais ou combinações visando explorar totalmente seus benefícios individuais e sinérgicos em termos de sensibilidade, estabilidade, limites de detecção e faixa linear de resposta.

1.1.4.1 Metais Nobres

Devido a suas características únicas, que podem ser sintonizadas em função de ajustes em seu tamanho, morfologia e composição, nanopartículas metálicas (NPs), especialmente os de metais nobres (Pt, Pd e Au), ligas metálicas e compósitos derivados de metais nobres foram avaliados como materiais ativos de biossensores

de glicose não-enzimáticos. Chang e colaboradores⁹⁶, utilizaram polivinilpirrolidona como surfactante para sintetizar hidrotermicamente nanopartículas de Pt com tamanho de 22 nm em óxido de grafeno (GO). Essa associação de materiais é importante, uma vez que o óxido de grafeno atua como um excelente substrato para evitar agregação das PtNPs, fornecendo uma alta área superficial além de atuarem na transferência de elétrons entre o eletrodo de trabalho e o analito de interesse. Nesse caso, o GO também atua como uma barreira, reduzindo riscos de que intermediários reativos sejam quimiossorvidos na superfície dessas nanopartículas, garantindo assim eletrocatalisadores estáveis por um longo tempo.

Uma outra abordagem possível seria utilizando eletrodos metálicos nanoporosos, os quais já demonstraram ter uma excelente performance eletrocatalítica.⁹⁷⁻⁹⁹ Estruturas nanoporosas de platina podem ser fabricadas por diferentes métodos, incluindo os eletroquímicos. Esse processo é conhecido por criar superfícies rugosas nanoporosas em eletrodos metálicos, sendo uma alternativa mais simples a síntese de nanopartículas metálicas que pode apresentar múltiplos e complexos processos.

Apesar dos extensos estudos envolvendo o uso de metais nobres como eletrodos e biossensores não-enzimáticos de glicose, esses apresentam sérios pontos negativos. Destaca-se principalmente o envenenamento da superfície desses sensores por ânions como os haletos, dentre os quais o íon cloreto (Cl^-) é o ânion mais abundante no soro humano e é o principal componente responsável pelo bloqueio dos sítios ativos. Também é importante ressaltar a rápida degradação e baixa estabilidade desses biossensores, decorrentes de contaminações por espécies encontradas em fluídos fisiológicos.¹⁰⁰⁻¹⁰²

Mais recentemente os eletrodos não-enzimáticos de glicose derivados de metais nobres costumam ser apresentados com diferentes composições, geralmente na forma de ligas metálicas, ligas bimetálicas e ligas trimetálicas,¹⁰³⁻¹⁰⁶ seja associados com outros metais nobres (Au e Pd), como com metais de transição (Fe, Co, Ni, Ag, dentre outros), Um exemplo dessas nanopartículas de ligas bimetálicas são as classificadas como do tipo *core-shell* ou núcleo-casca. Esses materiais de eletrodos podem fornecer melhores desempenhos eletroanalíticos do que eletrodos de componentes únicos devido a atividade sinérgica dos metais e aumento de sensibilidade para eletrocatalise da glicose.¹⁰⁷

1.1.4.2 Óxidos metálicos

Os óxidos metálicos se tornaram uma excelente alternativa para substituir os metais nobres em sensores não-enzimáticos de glicose, sendo certamente uma importante alternativa econômica, especialmente óxidos metálicos do grupo 7 ao 12 na tabela periódica. Nas últimas décadas, a associação desses óxidos metálicos com materiais de carbono (nanotubos de carbono e óxido de grafeno) e outros suportes condutivos (espuma de Ni e Cu) tem sido uma abordagem favorável para o desenvolvimento desses biossensores.

O óxido de cobre (CuO) tem sido amplamente utilizado como biossensor amperométrico de glicose por se tratar de um semicondutor do tipo-*p* e com um intervalo de banda (band gap) de 1,2 eV, relativamente baixo se comparado aos demais óxidos de metais de transição e que favorecem um aumento na mobilidade eletrônica, importante para eletrocatalisadores.¹⁰⁸ Yu-Wei Hsu e colaboradores¹⁰⁹ desenvolveram compósitos de óxido de cobre nanoparticulados com óxido de grafeno (CuO/GO). Nesse caso, nanopartículas esféricas de CuO com diferentes tamanhos foram preparados e dispersas na superfície do GO, obtendo diferentes compósitos, que foram depositados em eletrodos de carbono vítreo (GC). Foi possível identificar que existe uma importante influência do tamanho de partícula de CuO na sensibilidade dos sensores.

Óxidos de cobalto (Co₃O₄) e derivados também se destacam nessas aplicações, também tido como um semicondutor do tipo-*p*, apresentando uma elevada estabilidade química e baixo custo. Inúmeros trabalhos fazem uso de nanomateriais de diferentes morfologias, rotas sintéticas e incorporação de Co₃O₄ em diferentes matrizes, dopagens com outros materiais como materiais de carbono, outros óxidos metálicos e metais nobres, buscando desenvolver biossensores cada vez mais robustos. Nanofolhas de Co₃O₄ foram exploradas, utilizando o óxido de grafeno como suporte. Inicialmente íons Co²⁺ foram incorporados no óxido de grafeno em solução aquosa, o material obtido foi calcinado em atmosfera de N₂ obtendo o óxido de grafeno reduzido (rGO) modificado com nanopartículas de Co₃O₄. Em seguida, esse material foi novamente calcinado em atmosfera oxidante, assim retirando o suporte de rGO e mantendo apenas as nanofolhas de Co₃O₄.¹¹⁰

1.1.4.3 Polímero condutores e estruturas metalorgânicas

Polímeros condutores e estruturas metalorgânica do tipo MOFs também são amplamente utilizadas principalmente como matrizes e suporte para a incorporação de metais e óxidos metálicos. Devido à sua condutividade elétrica, forte afinidade eletrônica e atividade redox, os polímeros condutores - materiais cuja cadeia principal compreende um sistema de elétrons conjugados - são excelentes para aplicações em biossensores pois, além de serem de simples manipulação, são estáveis e de baixo custo. Como exemplos podem ser citados o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), poli(3,4-etileno dioxipirrol) (PPy), polianilina (PANI), e polifenileno-vinileno (PPV), dentre outros. As polianilinas são certamente o tipo de polímero condutor mais comumente utilizado em dispositivos eletroquímicos, células solares e biossensores.¹¹¹⁻¹¹³ PANIs podem ser depositadas eletroquimicamente em eletrodo de GC e tornam-se excelentes matrizes para incorporação de outros metais, recentemente adotando essa metodologia, eletrodos GC modificados com PANI foram utilizados para a incorporação de óxido de manganês (MnO) e óxido de bário (BaO) por via eletroquímica.¹¹⁴

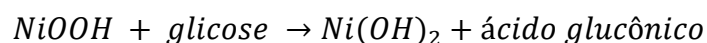
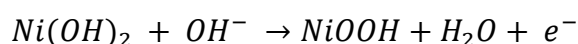
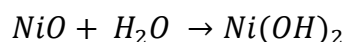
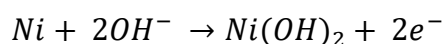
Os MOFs (Metal-Organic Frameworks) ou estruturas metalorgânicas são materiais bi ou tridimensionais porosos e cristalinos que são formados a partir de centros metálicos/clusters e ligantes orgânicos, que serão melhor discutidos no próximo capítulo. Por hora precisamos entender que a escolha de diferentes metais e ligantes orgânicos permitem obter uma ampla variedade desses materiais com características singulares de área superficial, volume e diâmetro de poros. Além disso, pode-se efetivamente controlar a atividade eletroquímica desses materiais com a inclusão de metais e óxidos metálicos em suas estruturas, ou simplesmente utilizando os próprios sítios metálicos como sítios eletrocatalíticos.^{115,116} No estudo proposto por Sun e colaboradores¹¹⁷, o ácido trimésico foi utilizado como ligante orgânico e o cobre como íon metálico utilizando um processo de síntese em líquidos iônicos, gerando o material denominado Cu-MOF. A associação de polímeros condutores e MOFs, também passa a ser uma opção sintética interessante. Em recente trabalho os autores desenvolveram nanofolhas de Co-Ni(Fe)-MOF modificadas com polipirrol (Ppy), cuja morfologia ainda é dominada pelas nanofolhas, enquanto a rugosidade na superfície é definida pelo aparecimento de nanopartículas de Ppy.¹¹⁸

1.1.4.4 Sensores à base de níquel e derivados

O níquel é um elemento de ocorrência natural classificado como um elemento de metal de transição, que pode ser facilmente encontrado na natureza e é amplamente utilizado na preparação de eletrocatalisadores. A maior disponibilidade de Ni o torna muito mais acessível do que os catalisadores de metais nobres comuns. Como resultado, mais pesquisadores estão se voltando para materiais à base de Ni para aplicação como suportes ou para preparar eletrocatalisadores altamente eficazes para várias aplicações, como evolução de hidrogênio, evolução de oxigênio, oxidação de glicerol, célula de combustível e sensores,^{119,119-124} além de materiais de eletrodo de supercapacitores.

Em particular, no campo da detecção de glicose, materiais derivados de Ni tem mostrado um potencial excepcional, oxidando diretamente a glicose em meio alcalino, seja aplicando-o como eletrodos em sua forma pura, em compostos e também combinado com carbono e materiais porosos, como óxido de grafeno e estruturas metalorgânicas, respectivamente.

A oxidação eletroquímica da glicose ocorre na superfície de eletrodos derivados de Ni onde é formada a espécie eletrocataliticamente ativa de Ni³⁺, responsável pela reação de oxidação e regenerando a espécie de Ni²⁺. Assim, a transferência de elétrons envolve o par redox Ni(OH)₂/NiO(OH), sendo um mecanismo totalmente favorecido em soluções alcalinas. O mecanismo proposto de eletro-oxidação de glicose nesses eletrodos é exibido nas equações abaixo:



Dentre os principais materiais derivados de Ni que são amplamente utilizados, destacam-se o NiO, Ni(OH)₂, Ni₃N, Ni₃(PO₄)₂, e Ni-MOFs.¹²⁵⁻¹²⁹ E como mostrado nas equações anteriores, esses materiais em condições alcalinas formam sítios catalíticos

acessíveis (NiOOH), que apesar de ser um ponto positivo pode trazer problemas de seletividade, uma vez que esses mesmo sítio catalítico pode reagir com outras substâncias, como o ácido ascórbico, frutose, e ácido úrico dentre outros.

Visando minimizar esses efeitos, atualmente a maioria desses materiais são combinados com outros materiais nanoestruturados e associados ao uso de membranas condutoras como por exemplo o Nafion™. Esses materiais podem atuar tanto como um mecanismo de seleção de tamanho, como também impedem que outros componentes presentes no soro fisiológico encrustem e contaminem a superfície dos eletrodos.

Uma estrutura simples de eletrodo foi proposta por Darvishi e colaboradores¹³⁰, onde nanopartículas de níquel (Ni-NPs) são depositadas em nanofolhas de óxido de grafeno reduzido (rGO) obtendo assim o eletrodo designado como Ni-NPs/rGO, nesse estudo avaliou-se também a proporção massa/massa de Ni-NPs (0,14%; 0,28%; 0,42% e 0,56%). Interessante destacar que nesse estudo, o material de carbono precursor utilizado foi o GO, e foi evidenciado tanto por XPS quanto por espectroscopia Raman que o mesmo foi reduzido nas condições sintéticas gerando o rGO. Proporções maiores de Ni-NPs promovem aglomerações das partículas e, portanto, diminuição da área superficial e das suas propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos. A resposta eletroquímica de Ni-NPs/rGO à glicose foi notavelmente enriquecida em comparação com Ni-NPs devido ao efeito sinérgico de Ni-NPs e nanofolhas de rGO, bem como melhor condutividade e área de superfície do eletrodo.

O uso de espumas de níquel surge como uma excelente alternativa, apresentando melhor resistência mecânica, porosidade, melhores taxas de transferência de elétrons e uma maior área superficial. Lu e colaboradores¹³¹ demonstraram o uso de espuma de Ni porosa comercial como um eletrodo de trabalho e um eletrocatalisador eficaz para oxidação e detecção de glicose. Em resumo, esse eletrodo comercial de construção simples apresenta excelentes resultados mesmo na presença de interferentes. Outro trabalho semelhante¹³², mas utilizando um substrato de espuma de grafeno tridimensional (3DGF) para a deposição de nanofolhas de Ni(OH)₂, gerou o eletrodo denominado de Ni(OH)₂/3DGF. Esse substrato não só oferece uma excelente condutividade elétrica, mas também a estrutura tridimensional evita a aglomeração das nanofolhas de Ni(OH)₂ depositadas além de fornecer espaços para a difusão de biomoléculas, promovendo a taxa de transferência de

massa/carga na interface eletrodo/solução e conseqüentemente melhorando a sensibilidade do sensor.

Como vimos em subtópicos anteriores, o uso de ligas bimetálicas nanoparticuladas são excelentes candidatos devido às interações sinérgicas dos metais. Diante da elevada atividade eletrocatalítica do cobre e níquel em solução alcalina, inúmeros trabalhos foram publicados avaliando ligas do tipo Cu-Ni no sensoriamento não enzimático de glicose. Em trabalho recente, foi proposto uma metodologia simples por meio de eletrodeposição em etapa única de Cu e Ni na superfície de eletrodo de GC.¹³³ As ligas CuNi nanoparticuladas com diâmetro de 7 a 10 nm uniformemente distribuídos na superfície do eletrodo, formam uma estrutura porosa e tridimensional, promovendo uma maior área de contato para transferência eletrônica. Outra metodologia eficaz proposta foi baseada na eletrodeposição de nanoesferas porosas de Ni/Cu(OH)₂ em espuma porosa de níquel numa única etapa.¹³⁴ A boa resposta eletrocatalítica desse sensor se deve a dois principais motivos, ou seja, a estrutura tridimensional e porosa fornece maior área de superfície e maior concentração de sítios catalíticos acessíveis. E a combinação de Ni e Cu(OH)₂ aumenta a condutividade para produzir sinérgicamente uma sensibilidade de detecção.

As estruturas metal-orgânicas (MOFs) à base de Ni também são empregadas, especialmente os MOFs condutores, que apresentam em sua estrutura ligantes orgânicos derivados do benzeno e metais de transição como o níquel. Tal estrutura facilita o transporte de elétrons e aumenta muito sua condutividade elétrica e sensibilidade, devido ao sistema de elétrons π -conjugados. Qiao e colaboradores¹³⁵ propuseram um tipo de MOF 3D contendo Ni e HHTP (2,3,6,7,10,11-hexahidroxitriphenileno). O material formado apresenta morfologia esférica com tamanhos de 400 nm, área superficial BET de 12,1467 m².g⁻¹ e distribuição de tamanho dos poros principalmente na faixa de 2-9 nm. De maneira similar,¹³⁶ mas utilizando o ácido 2,6-piridinodicarboxílico e um método de síntese por ultrassom, Ni-MOF cristalino apresentou uma área superficial BET de 1.281 m².g⁻¹ atribuída a estrutura porosa que possui um diâmetro médio de 1,14 e 9,6 nm, em estudos amperométricos conduzidos em meio alcalino.

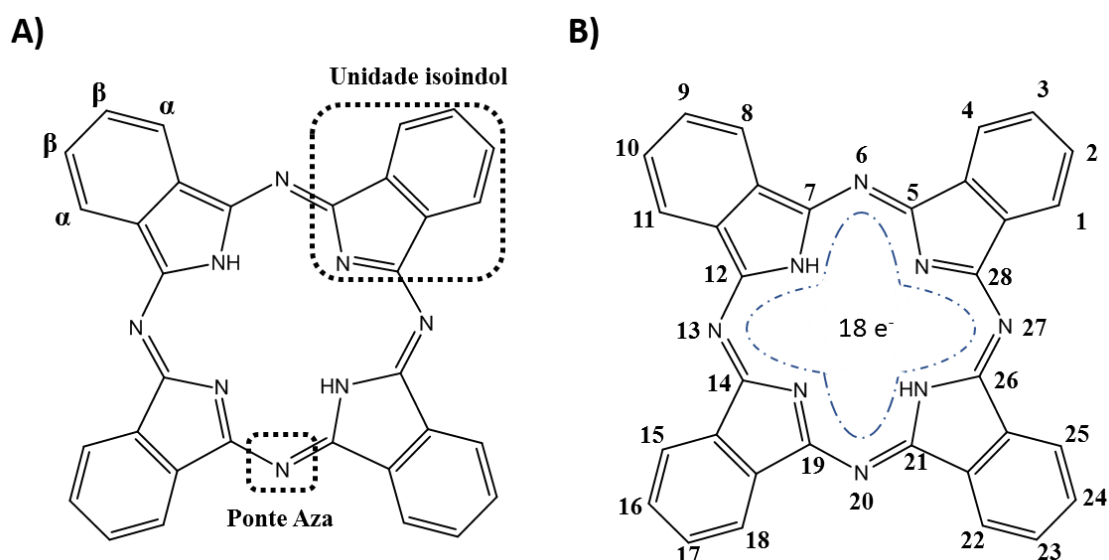
Os materiais derivados de Ni estão atraindo cada vez mais a atenção da comunidade científica diante dos excelentes desempenhos eletrocatalíticos para oxidação de glicose. A combinação com matrizes de carbono e outras moléculas

orgânicas permitem formar eletrodos com respostas eletrocatalíticas mais proeminentes diante de uma constante de transferência de carga aprimorada e melhor estabilização das partículas metálicas.

1.2 Ftalocianinas

As ftalocianinas (Pcs) são análogas das porfirinas, e se caracterizam pela substituição dos carbonos *meso* por nitrogênio e a presença de moléculas de benzeno fundidas aos quatro anéis pirrólicos, que têm atraído a atenção dos pesquisadores desde a sua descoberta acidental em 1907.⁸² A estrutura eletrônica das Pcs base-livre ou não metaladas (H_2Pc) é caracterizada por um sistema bidimensional de 18 elétrons π responsável pelo caráter aromático, que garante à essas moléculas uma rica atividade redox intrínseca, bem como suas propriedades espectroscópicas dominadas por duas transições π - π^* intensas na região do visível.¹³⁷⁻¹⁴⁰ Basicamente as Pcs são caracterizadas pela presença de quatro unidades isoindólicas ligadas por átomos de nitrogênio (pontes Aza), como mostrado na Figura 1-5.^{141,142}

Figura 1-5 A) Estrutura da ftalocianina base-livre; e B) esquema mostrando a deslocalização eletrônica característica dessa classe de moléculas macrocíclicas aromáticas.

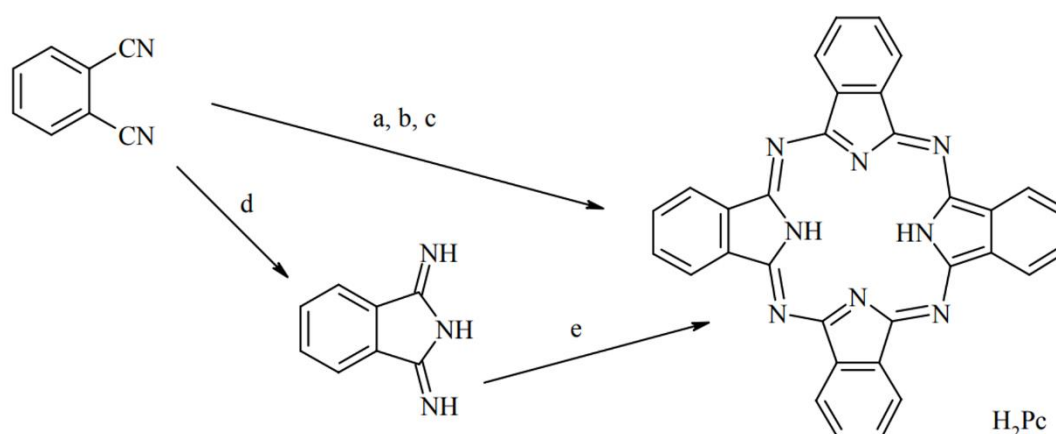


Certos derivados de benzeno orto-dissubstituídos como o 1,2-dicianobenzeno geralmente são utilizados como precursores para a síntese de Pcs.¹⁴³ Na Figura 1-6,

vários métodos para a ciclometramerização de ftalonitrilas para formação de H_2Pc s são apresentadas.

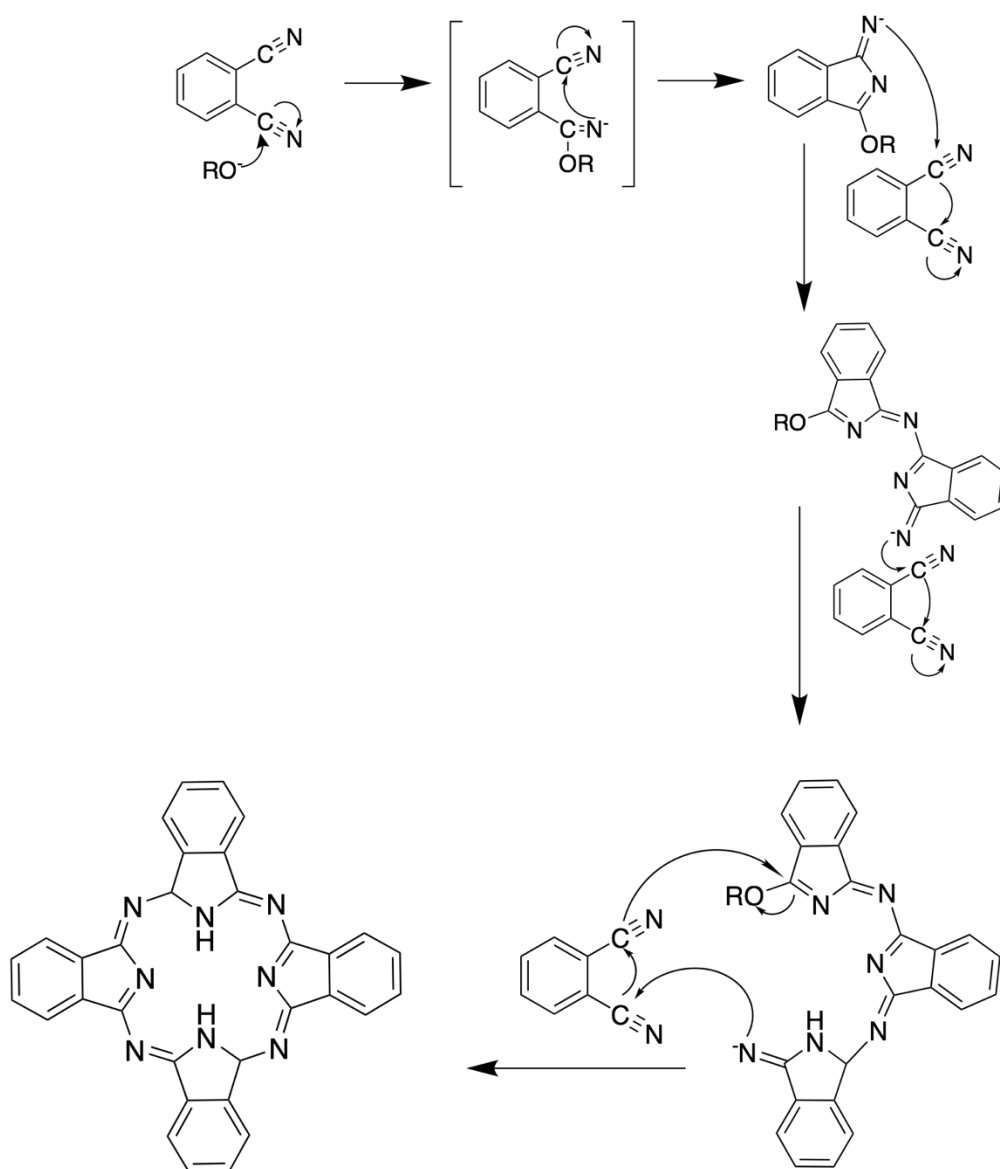
A H_2Pc não substituídas podem ser preparadas utilizando como precursores a ftalonitrila ou a 1,3-diiminoisoindolina usando diferentes métodos (Figura 1-6): (a) Solução contendo lítio em 1-pentanol em refluxo para formar Li_2Pc , e seguida por uma hidrólise para a recuperação do metal, (b) ciclometramerização do 1,2-dicianobenzeno por fusão com hidroquinona. A hidroquinona age como o agente redutor necessário e, portanto, permite a preparação da ftalocianina isenta de metais (c) Analogamente, também pode-se utilizar a base DBN/DBU como agente redutor em solução de pentanol (d) fusão com amônia ou derivados formando a diiminoisoindolina que (e) é refluxado em álcool de alto ponto de ebulição.¹⁴³

Figura 1-6 Esquema de preparação de H_2Pc s a partir da ciclometramerização de ftalonitrilas.



O mecanismo de formação de Pc s não é totalmente conhecido, todavia existem algumas propostas diferentes. Em comum, todas se baseiam em um processo de ciclização de 4 unidades de monômero, conhecido por tetramerização, descrito na Figura 1-7. Um dos principais precursores é a ftalonitrila que na presença de um nucleófilo forma o sal correspondente de 1-imido-3-alcoxiindolina. O próximo passo consiste na formação de um dímero, decorrente do ataque nucleofílico de 1-imido-3-alcoxiindolina a outra molécula de ftalonitrila. Este dímero pode reagir da mesma forma com outras moléculas de ftalonitrila encerrando o processo de tetramerização e formando a estrutura da ftalocianina base-livre, que pode ser posteriormente metalado.¹⁴³

Figura 1-7 Mecanismo de síntese de H2Pc a partir da ciclização de ftalonitrilas.



As propriedades físicas e químicas dessas moléculas podem ser trabalhadas, principalmente pelo fato de que as Pcs exibem uma flexibilidade estrutural relativamente grande, sendo possível incorporar um grande número de substituintes periféricos ao anel macrocíclico. Além disso, as Pcs possuem uma cavidade central com capacidade de acomodar um íon metálico (M), gerando ftalocianinas metaladas ou metaloftalocianinas (MPcs) muito estáveis, e cujas propriedades eletrônicas, redox e de condução podem ser ajustadas pela natureza e estado de oxidação do íon metálico central.^{144–148}

Para a síntese de PCs perifericamente substituídas os materiais de partida mais comumente utilizados contém como grupos funcionais amida, anidridos e ácidos carboxílicos. Caso o precursor de síntese contenha ácido carboxílico é necessário adicionar componentes como fonte de nitrogênio, geralmente usa-se ureia, uma vez que a fonte nitrogenada converte os ácidos carboxílicos em grupos diiminoisindólicos. As substituições em ftalocianinas podem ser realizadas tanto antes quanto depois do processo de ciclização, mas recomenda-se trabalhar com precursores do tipo ftalonitrilas já substituídas encontradas comercialmente, como por exemplo, 4,5-Diaminoftalonitrila, 4,5-Dicloroftalonitrila e 2,3-dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona.

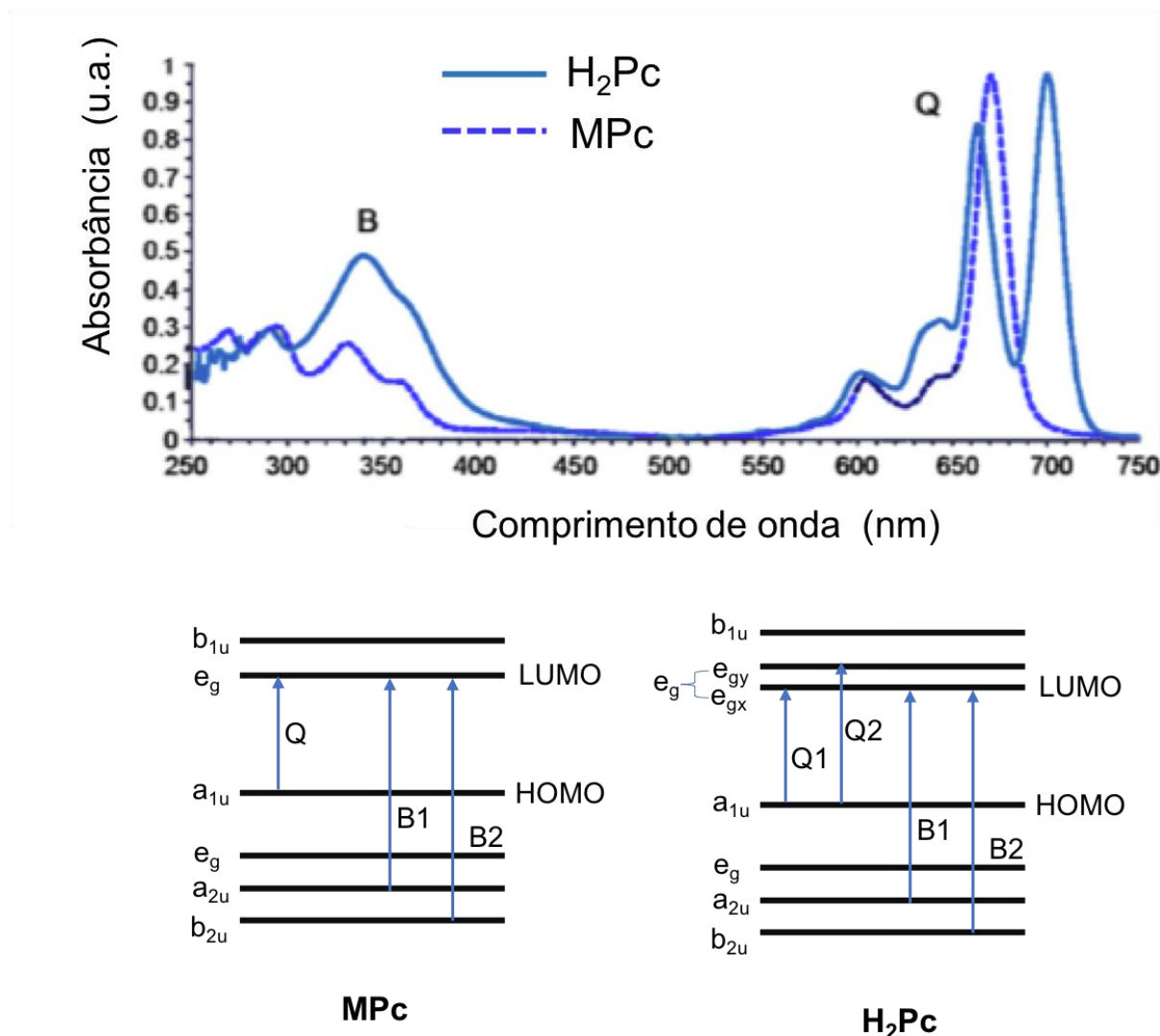
Pcs não-substituídas são muito pouco solúveis devido às fortes interações π - π responsáveis pelo empilhamento das moléculas (π -stacking) tanto em solução quanto no estado sólido.^{149,150} Todavia, na maioria das aplicações é importante que a ftalocianina apresente uma boa solubilidade em solventes orgânicos e em meio aquoso. Assim, os grupos substituintes têm papel fundamental tanto para aumentar a solubilidade como para modificar suas propriedades.

O número e posições dos grupos substituintes, solventes e tendências de agregação são algumas variáveis que afetam as propriedades de absorção eletrônica das ftalocianinas. Os espectros de absorção eletrônica típicos de ftalocianinas não-metaladas (H_2Pc) e metaladas (MPc) estão apresentados na Figura 1-8.

A absorção eletrônica no estado fundamental pode ser entendida a partir do modelo de quatro orbitais de fronteira de Gouterman que explica a origem das bandas características de ftalocianinas. O espectro apresenta duas bandas principais, a banda B (Soret) e a banda Q, decorrentes de transições π - π^* do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO). A banda Soret está situada em energias mais altas do espectro, na região de 330-380 nm, e a banda Q é normalmente encontrada na região de 620-700 nm.¹⁴¹

As $MPcs$ têm um orbital degenerado, e_g , e uma única banda Q. A incorporação de um metal à cavidade central da Pc forma um diânion deslocalizado termodinamicamente estável com maior simetria, D_{4h} . No caso de Pcs não metaladas, cuja simetria é D_{2h} , essa menor simetria resulta em uma quebra da degenerescência dos orbitais e_g (e_{gx} e e_{gy}), e a banda Q é desdobrada.

Figura 1-8 Espectros de absorção eletrônica típicas de H₂Pc e MPc, e esquema de diagrama de níveis de energia que explica a origem das bandas Q e B, usando o modelo de quatro orbitais de fronteira de Gouterman.



Os elétrons associados dentro do sistema conjugado estão deslocalizados dentro de toda a molécula de Pc. Esses elétrons são responsáveis pelo comportamento semiconductor do tipo-*p* da Pc.¹⁵¹ Uma forte tendência de agregação, conhecida como associação coplanar de anéis de Pc, é causada pela ampla conjugação π estendida de elétrons nesse tipo de moléculas e é predominantemente dirigido por interações π - π e interações hidrofóbicas em solventes polares. O grau de agregação é ajustado pela presença de tipos específicos de metais centrais e substituintes axiais, o que faz com que a banda Q seja desdobrada ou alargada.

De acordo com a teoria do acoplamento éxciton, interações coplanares ou cofaciais de Pcs, resultam em um deslocamento para energias maiores ou hipsocrômico da banda de absorção Q e esses agregados são referidos como

agregados do tipo H. Já os agregados do tipo J, possui um arranjo molecular lado a lado, originando uma transição de menor energia que corresponde a um deslocamento batocrômico.^{152,153}

As Pcs são moléculas orgânicas que apresentam uma elevada estabilidade térmica e química, tornando-se úteis para as mais diversas aplicações industriais. Dentre as principais aplicações, pode-se citar a sua utilização como pigmentos e corantes em indústrias de plásticos e de vestuário, em displays de cristal líquido, em células solares, como catalisadores e sensores químicos.

1.2.1 Aplicações eletroquímicas

O uso de MPcs em sensores e eletrodos modificados está diretamente relacionada as suas propriedades eletroquímicas, cujos processos redox podem estar mais ou menos localizados tanto no anel das ftalocianinas quanto no íon metálico central. Os metais mais frequentemente usados em estudos de eletrocatalise são Mn, Fe, Cu, Ti, Zn, Co, Ni, Ru. As reações redox de MPcs são influenciadas pelos estados de oxidação possíveis do íon metálico e pela natureza dos ligantes, sejam eles doadores ou retiradores de elétrons.¹⁵⁴⁻¹⁵⁶

Eletrodos modificados com MPc têm sido amplamente utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, eletrodos de GC, eletrodos de pasta de carbono e substratos de óxido de índio e estanho (ITO). São frequentemente utilizados no desenvolvimento de sensores de inúmeros analitos, incluindo substâncias ativas de droga, metais pesados e moléculas biológicas em níveis traços. No entanto, ftalocianinas apresentam baixa condutividade elétrica, sendo assim, não se recomenda utilizá-las como componentes únicos de sensores.

1.2.1.1 Eletrodos modificados com ftalocianina

Inúmeros trabalhos descrevem o uso de Pcs como componentes de sensores químicos onde diferentes metais centrais e/ou substituintes periféricos foram incorporados para alcançar as funcionalidades específicas para o sensoriamento de gases reativos e substâncias em solução. Pcs são quimicamente sensíveis a gases reativos e podem ser oxidados ou reduzidos por moléculas como sulfeto de hidrogênio (H₂S), óxidos de nitrogênio (NO_x), ozônio (O₃) e halogênios (Br₂, Cl₂, I₂). Componentes em solução como íons de metais pesados, Cd²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺ e Pb²⁺,

poluentes orgânicos, como corantes, pesticidas, e derivados fenólicos. E, também, sendo utilizadas tratamento de água a partir do sensoriamento de ingredientes farmacêuticos ativos, como paracetamol, codeína e ibuprofeno.^{157–165}

As MPcs atraíram a atenção como eletrocatalisadores, não apenas por causa de sua estabilidade química e física, mas também devido a facilidade de imobilização e capacidade de interações com outras moléculas e materiais. Assim, é possível desenvolver compósitos e materiais híbridos com nanopartículas metálicas e materiais derivados de carbono, obtendo materiais com excelente condutividade e propriedades catalíticas. Por meio de seus 18 elétrons π conjugados, ftalocianinas interagem facilmente com óxidos de grafeno e nanotubos de carbono materiais contendo átomos de carbono com hibridização sp^2 e extensas nuvens π . Esses compósitos formados por interações π - π mantém as características únicas de cada componente além de apresentarem efeitos sinérgicos.^{166–169}

A obtenção de compósitos de ftalocianinas e materiais de carbono também aprimoram suas características em aplicações como sensores, uma vez que na presença de materiais alótropos de carbono, melhora a dispersão, difusão e adsorção de moléculas, conseqüentemente reduzindo os efeitos de agregação/empilhamentos das MPcs. Além disso os alótropos de carbono aumentam a estabilidade mecânica do material híbrido e minimizam o efeito de lixiviação, problema recorrente em eletrodos modificados apenas com ftalocianinas.

MPcs tendo como centros metálicos Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , e Ni^{2+} com diferentes substituintes periféricos e diversos nanocomponentes bidimensionais têm sido usados com sucesso para a detecção e sensoriamento não-enzimático de glicose. Por meio de uma associação simples, eletrodos modificados com ftalocianinas sulfonadas de cobalto e nanotubos de carbono (MWCNT-CoTsPc) foram preparados e utilizados como sensores amperométricos para a determinação de glicose em uma solução de NaOH 0,1 M, aplicando um potencial de 0,3 V. Respostas lineares em função da concentração de glicose foram obtidos na faixa de 10 μ M a 6,34 mM, sensibilidade de 122,5 μ A.mM⁻¹.cm⁻² e limite de detecção de 0,14 μ M.¹⁷⁰ Essa mesma ftalocianina, CoTsPc, foi utilizada para o desenvolvimento de outro compósito para o sensoriamento de glicose, depositados em eletrodos de grafite modificados com nanofibras de polipirrol. O biossensor resultante exibiu excelente desempenho para determinação de glicose numa ampla faixa linear (0,25–20 mM) e limite de detecção

de 0,1 mM, uma resposta altamente reprodutível, baixa porcentagem de interferentes e estabilidade a longo prazo.¹⁷¹

Dispositivos analíticos microfluídicos baseados em papel (PADs) foram relatados como dispositivos alternativos para testes rápidos em plataformas baratas possibilitando detecção simultânea de glicose e outros analitos no mesmo dispositivo. Sudkate e colaboradores¹⁷², apresentaram um PAD para a detecção não-enzimática de glicose, modificando um eletrodo de carbono impresso com ftalocianina de cobalto, grafeno e um líquido iônico (CoPc/G/IL/SPCE).

Mais recentemente foi demonstrada a fabricação de sensores eletroquímicos não enzimáticos à base de ftalocianina de níquel (NiPc) e de nanocompósitos de NiPc-borofeno para o sensoriamento não-enzimática de glicose. O borofeno é um nanomaterial bidimensional e apresenta estrutura de nanofolhas e atua como um nanomaterial que aumenta a condutividade elétrica nos dispositivos nos quais está presente, de modo semelhante ao grafeno. Este sensor não-enzimático pode ser sim uma excelente alternativa, no entanto não foram reportados dados de estabilidade e estudos de interferência de outras moléculas biológicas.¹⁷³

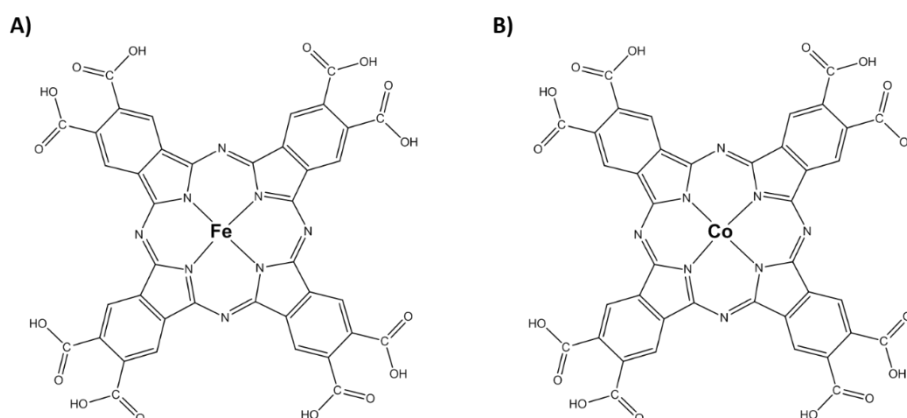
Embora os sensores não enzimáticos de glicose baseados em óxidos e hidróxidos de metálicos tenham sido extensivamente e individualmente estudados, ainda permanece um desafio não cumprido para desenvolver um único material ativo estável para detecção para glicose não-enzimática. Isso é atribuído principalmente à falta de materiais que possam não só amplificar os processos de transferência de elétrons e conseqüentemente as respostas eletroquímicas, mas também auxiliar na estabilização dos sítios catalíticos. Portanto, novos materiais funcionais ou materiais existentes com novas funcionalidades devem ser desenvolvidos e/ou identificados para se obter sensores não enzimáticos cada vez mais efetivos.

1.2 Objetivos:

Neste capítulo serão preparados e estudados compósitos híbridos lamelares, pela combinação de 2,3,9,10,16,17,23,24-octacarboxiftalocianinas metaladas, óxido de grafeno e íons níquel(II), visando a preparação de materiais eletrocataliticamente ativos adequados como materiais de eletrodo de sensores não-enzimáticos de glicose com seletividade e sensibilidade, assim contribuindo para o desenvolvimento de novos materiais híbridos derivados de ftalocianinas e sensores.

As 2,3,9,10,16,17,23,24-octacarboxi-ftalocianinas metaladas, aqui denominadas octacarboxi-ftalocianinas, MOcPcs, onde M é o metal central Ferro ou Cobalto (Figura 1-9), em contraste com muitas outras ftalocianinas, apresentam uma solubilidade relativamente elevada em água, facilitando assim sua incorporação nos mais diversos materiais gerando nanocompósitos. A rota sintética adotada para a síntese destas ftalocianinas será amplamente abordada na seção experimental.

Figura 1-9 Estrutura das Octacarboxi-ftalocianinas (A) FeOcPc e (B) e CoOcPc.



1.3 Procedimento experimental

1.2.2 Reagentes e Solventes.

Todos os solventes e reagentes foram utilizados sem purificação prévia. O anidrido piromelítico (PMDA), molibdato de amônio ((NH₄)₂MoO₄), uréia, difeniléter, cloreto de cobalto(II) hexahidratado, cloreto de ferro(III) hexahidratado, cloreto de níquel(II) hexahidratado e a dispersão de óxido de grafeno em água, 2 mg.mL⁻¹, foram obtidos da Sigma-Aldrich. Os ácidos clorídrico e sulfúrico foram obtidos da Synth ou da Aldrich. O solvente DMF, utilizado nas diversas sínteses relatadas nesta tese, foi adquirido da Synth.

1.2.3 Técnicas de caracterização

1.2.3.1 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras para análise FTIR foram preparadas dispersando-se os compostos (na forma de pó) em pastilhas de KBr. As pastilhas foram preparadas dispersando-se cuidadosamente 1 mg de amostra em 100 mg de KBr seco num almofariz e, em seguida, compactando a mistura em uma prensa hidráulica para se obter discos transparentes. Durante o preparo, um sistema de vácuo ajuda a remover a umidade da amostra. Os compostos foram analisados usando um espectrofotômetro FTIR da marca Bruker modelo Alpha e os espectros foram registrados na faixa de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

1.2.3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram registrados usando um microscópio Raman confocal WITEC Alpha 300R equipado com um laser de Ar de 633 nm (WITEC, 2,75 mW cm⁻²), lentes objetivas de 100x (NA 0,8) e grade de 1800 linhas mm⁻¹, definindo o tempo de integração de 60 segundos e região espectral de 50 cm⁻¹ a 2000 cm⁻¹. Tipicamente, as amostras foram depositadas em substratos finos de mica, esse tipo de substrato tem sido frequentemente utilizado devido a sua superfície planar em nível atômico. Não foi necessário nenhum tipo de condicionamento de amostra previamente a análise, apenas ajuste padrão de foco óptico.

1.2.3.3 Análise elementar (C,H,N)

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas num analisador microelementar da Perkin Elmer, modelo 2400 series II, usando amostras tipicamente de 2 mg.

1.2.3.4 Espectrometria de Massas

Análises foram realizadas em equipamento MALDI Ultraflex extreme Bruker Daltonics, MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization), MALDI-TOF MS/MS em modo refletor positivo. Tipicamente, as amostras foram preparadas utilizando o ácido 2,5-dihidroxibenzoico (DHB) como matriz sendo aplicada na proporção de 3:1 (matriz-amostra). Os dados foram adquiridos na faixa m/z 0 - 5000, sendo que os espectros de massas foram obtidos utilizando o software FlexControl e os dados processados utilizando o software Flexanalysis.

1.2.3.5 Difractometria de raios X (DRX)

Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X de pó usando um difratômetro Bruker D2 Phaser equipado com uma fonte $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA, passo = $0,05^\circ$), na faixa 2θ de 5 a 40° , e os resultados foram tratados usando o software Diffraction Eva. As amostras foram depositadas em um porta amostra de silício orientado, de modo a reduzir contribuição de sinal de fundo.

1.2.3.6 Espectroscopia Uv-Vis

Os espectros eletrônicos foram obtidos num espectrofotômetro com detector de rede de diodos da marca Hewlett Packard modelo 8453A, na região de 190 a 1100 nm, utilizando cubetas de quartzo de duas faces e caminho óptico de 1,00 mm.

1.2.3.7 Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ^1H -RMN foram registrados em um espectrômetro Bruker AIII 300 MHz, à temperatura ambiente, usando os picos residuais do solvente deuterado como referência, na faixa de -5 a 14 ppm. Tipicamente, a amostra foi preparada

imediatamente antes da realização da análise, onde 10 mg de ftalocianina foram dissolvidos em 600 μL de água deuterada (D_2O) com adição de uma gota de hidróxido de sódio deuterado (NaOD).

1.2.3.8 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

A análise química da superfície dos nanocompósitos foi realizada por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), equipamento disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), utilizando um espectrômetro K-Alpha (Thermo Fisher Scientific, Reino Unido) equipado com um analisador de elétrons hemisférico e uma fonte monocromatizada microfoco de $\text{Al K}\alpha$, de 0,1 eV de resolução. Os espectros de alta resolução para carbono foram adquiridos usando um diâmetro de foco de 400 μm^2 e energia de passagem de 200 e 50 eV, respectivamente. Cerca de 20 mg do material foram dispersos em 2 mL de etanol, a suspensão foi depositada sobre a superfície de substrato de silício e seco a temperatura ambiente. Os dados obtidos, ajuste de posição e integração das áreas dos picos foram analisados usando o software Thermo Advantage (versão 5.921).

1.2.3.9 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas em um equipamento JEOL JEM-2100 com tensão de aceleração de 200 kV, equipamento disponível na central analítica do instituto de química da USP. As amostras foram preparadas em grades de ouro (TedPella), dispersando o compósito em 4 mL de água e, em seguida, transferindo 4 μL da dispersão diluída à grade e seca a temperatura ambiente.

1.2.3.10 Microscopia de força atômica (AFM)

Imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram adquiridas usando um microscópio LensAFM (NanoSurf) equipado com controlador C3000 NanoSurf operando no modo de contato intermitente (*Tapping mode*), usando cantilevers TAP 190 AL-G (Budget Sensors) com frequência de ressonância de ~ 190 kHz; e constante $k \sim 40$ N.m⁻¹. O raio do ponto nominal foi de aproximadamente 10 nm. As imagens

foram gravadas com resolução de 512x512 pixels, na frequência de aquisição de 2 Hz, operando em ambiente aberto.

1.2.3.11 Estudos eletroquímicos

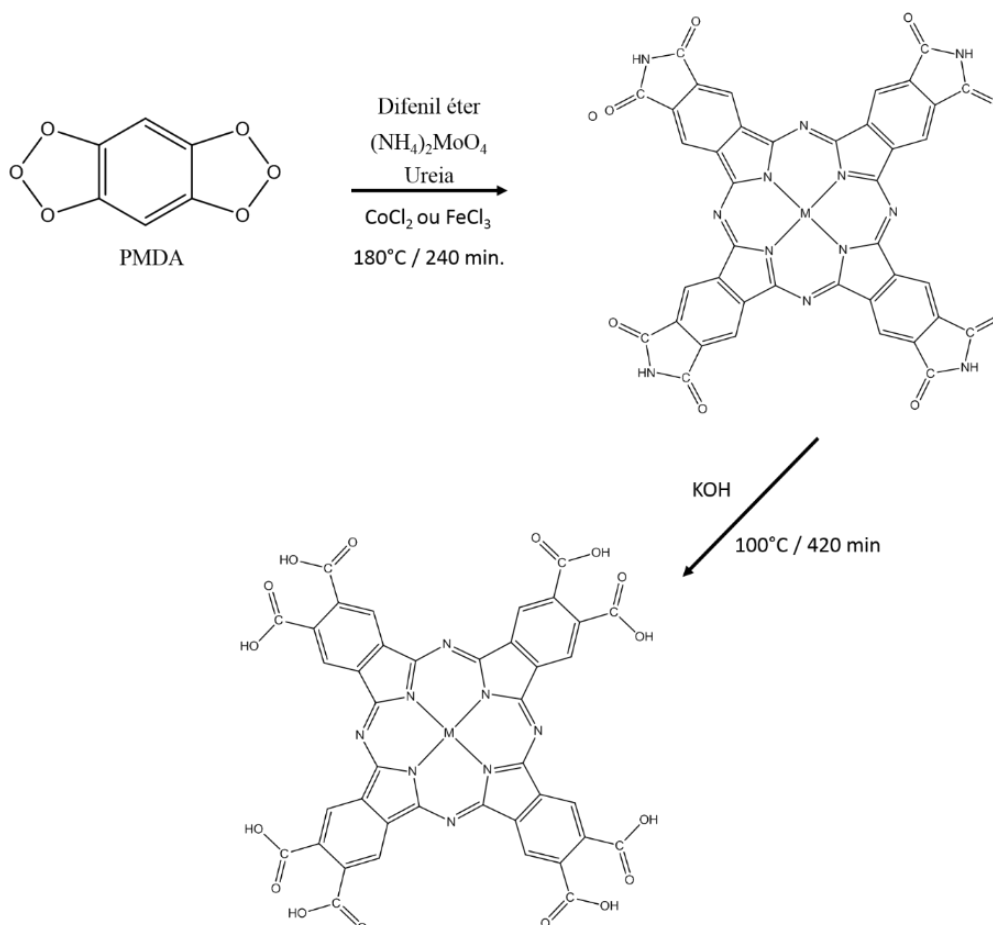
Os experimentos de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato EcoChemie Autolab PGSTAT30 e uma célula convencional de três eletrodos constituído por um eletrodo de referência comercial de Ag/AgCl (3.0 mol.L^{-1} KCl) - Metrohm, um fio de platina como contra-eletrodo e eletrodo de carbono vítreo modificado (GCE) como eletrodo de trabalho. A deposição do material no eletrodo de trabalho está descrita no próximo tópico, e uma solução aquosa de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foi utilizado como eletrólito. Nos experimentos de VC utilizou-se uma velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} na região potencial de 0 a 0,6 V vs Ag/AgCl. As análises de injeção em batelada (BIA) foram realizadas em uma célula típica de BIA empregando o potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab e usando Ag/AgCl/KCl saturado, fio de platina e carbono vítreo como eletrodos de referência, auxiliar e de trabalho, respectivamente. As soluções foram injetadas na superfície do eletrodo de trabalho usando uma micropipeta eletrônica.

1.2.4 Sínteses

1.2.4.1 Síntese das 2,3,9,10,16,17,23,24-octacarboxi-ftalocianinas metaladas (M-OCPC)

Um mesmo protocolo sintético foi adotado para a preparação de ambas as moléculas, Octacarboxi-ftalocianina de Ferro (FeOCPc) e Octacarboxi-ftalocianina de Cobalto (CoOCPc), exceto no que tange ao sal metálico utilizado. Em um balão de fundo redondo de 100 mL foi transferido uma mistura de anidrido piromelítico, cloreto de ferro (ou de cobalto), difeniléter, ureia e molibdato de amônio, que foi aquecida a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantida sob agitação durante 2 horas. Em seguida, o sólido preto foi separado por centrifugação e lavado com água e acetona e seco ao ar. Posteriormente, o sólido preto resultante foi triturado e colocado em um balão de 500 mL para a etapa de hidrólise alcalina, pela reação com solução aquosa de KOH $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ sob refluxo e agitação constante por cerca de 4 horas. Após esfriamento da

solução, adicionou-se lentamente HCl 3 mol.L⁻¹ até que a solução atinja um pH próximo de 2, de maneira a protonar os grupos carboxilatos e precipitar os complexos FeOcPc e CoOcPc, que foram separadas por centrifugação, lavadas com água e acetona e secas ao ar.



1.2.4.2 Síntese de MOcPc-Ni

A síntese do material FeOcPc-Ni foi realizada reagindo-se 10 mg de MOcPc dissolvidos em 10 mL de água (grau Milli-Q), e o pH foi ajustado para 7 com a adição de algumas gotas de uma solução de KOH 0,1 mol.L⁻¹. A solução foi mantida sob agitação a 90 °C por 30 min. Em seguida, foram adicionados 10 mL de uma solução aquosa de nitrato de níquel hexahidratado (50,54 mg), e a mistura reacional mantida sob agitação constante, a 90 °C, durante 12 horas. Após o término da reação, o precipitado foi lavado 3 vezes com 10 mL de DMF, e 3 vezes com 10 mL de água

deionizada. Finalmente, o material foi secado em estufa a 80 °C por 24 horas e armazenado para as próximas análises.

1.2.4.3 Síntese de MOcPc-Ni/GO

Inicialmente foi preparado uma suspensão dispersando-se 10 mg de óxido de grafeno (GO) em 10 ml de DMF e mantendo-se sob agitação a 90 °C durante 30 minutos. Em seguida, foram adicionados 10 mL de uma solução aquosa de nitrato de níquel hexahidratado (50,54 mg), e a mistura foi mantida sob agitação durante cerca de 1 hora. Finalmente, foram adicionados 10 mL de uma solução aquosa de M-OcPc (10 mg, pH 10) e a reação foi mantida durante 12 horas sob agitação constante a 90 °C. O compósito resultante foi separado por centrifugação e lavado 3 vezes com 10 mL de DMF, e 3 vezes com 10 mL de água deionizada. O produto foi secado em estufa a 80 °C por 24 horas e armazenado para as próximas análises.

1.2.4.4 Preparação de eletrodos modificados e caracterização

eletroquímica

O eletrodo de GC foi polido com um tecido de polimento usando alumina 0,05 µm para obter um acabamento espelhado da superfície e limpo em banho de ultrassom com água destilada por 15 min. Os eletrodos foram então modificados quimicamente pela deposição de 4 µL da dispersão do material compósito. Uma suspensão de MOcPc-Ni/GO foi exaustivamente lavada com água, e recuperada por centrifugação. O sólido (100 mg) foi então suspenso numa mistura de 700 µl de água, 250 µl de etanol e 50 µl de solução de Nafion™, gerando a “tinta” para preparação dos eletrodos modificados de carbono vítreo (GC).

1.4 Discussão dos Resultados

1.2.5 Caracterização das MOcPcs

Um resumo dos resultados das análises elementares das ftalocianinas sintetizadas (FeOcPc e CoOcPc) está listado na Tabela 1-1. Os resultados de análise elementar (%CHN) foram consistentes com as fórmulas dos complexos macrocíclicos, e técnicas de caracterização tais como espectrometria de ^1H -RMN e espectrometria de massas, foram consistentes com as estruturas propostas para os compostos utilizados neste trabalho.

Tabela 1-1 Resultados de análise elementar das MOcPcs.

| Composto/ Fórmula | %C exp. | %H exp. | %N exp. | M. M. |
|--|----------------|----------------|----------------|------------------------|
| Molecular | (calc.) | (calc.) | (calc.) | (g.mol ⁻¹) |
| FeOcPc / | 52,20 | 1,75 | 12,17 | 920,44 |
| C ₄₀ H ₁₆ FeN ₈ O ₁₆ | (52,11) | (1,70) | (12,06) | |
| CoOcPc / | 52,02 | 1,75 | 12,13 | 923,53 |
| C ₄₀ H ₁₆ CoN ₈ O ₁₆ | (51,89) | (1,71) | (11,98) | |

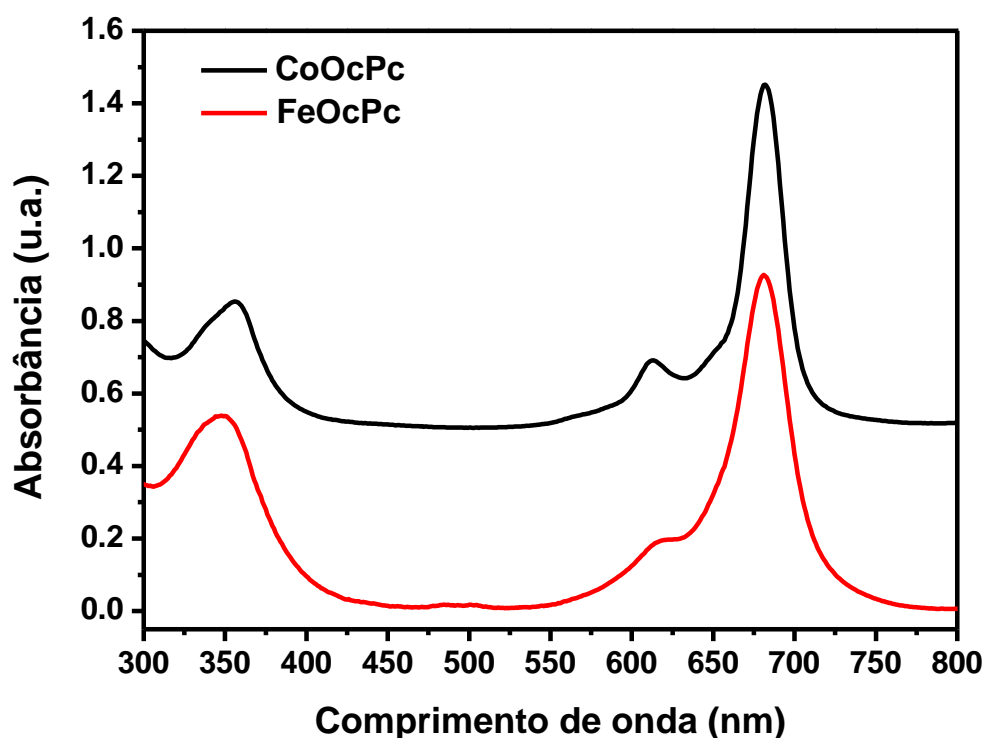
A espectroscopia eletrônica UV-visível é uma poderosa ferramenta para a identificação e quantificação de ftalocianinas, tendo-se em vista que os mesmos apresentam bandas características muito intensas na região do ultravioleta/visível (bandas Soret e Qs). Cada espécie, seja ela na forma de base-livre ou dos respectivos derivados metalados, apresentam espectros eletrônicos característicos. Isso se deve a simetria molecular e ao grau de interação dos diferentes metais com o anel da ftalocianina, que é influenciado pelo estado de oxidação e as propriedades intrínsecas de cada íon metálico. Além disso, deve-se considerar a contribuição dos grupos substituintes do anel bem como dos ligantes axiais.

As MPcs pertencem ao grupo de ponto D_{4h}, enquanto que a respectiva base-livre apresenta simetria D_{2h}, por causa dos dois átomos de hidrogênios na cavidade do anel macrocíclico. Essa alteração de simetria tem um efeito importante nos

espectros eletrônicos das ftalocianinas, como já discutido anteriormente. Basicamente a teoria utilizada para descrever os orbitais moleculares das ftalocianinas é o modelo de quatro orbitais de fronteira desenvolvido por Gouterman para as porfirinas, mas que também funciona muito bem para as ftalocianinas.

Os espectros de absorção das moléculas sintetizadas FeOcPc e CoOcPc são apresentados na Figura 1-10. O espectro de ambas é caracterizado por uma banda Q com máximo em 682 nm, acompanhados de outras bandas satélites menos intensas na faixa de 600-630 nm. Essa banda Q está associada a uma transição $\pi-\pi^*$ do tipo $a_{1u}(\text{HOMO}) \rightarrow e_g(\text{LUMO})$.

Figura 1-10 Espectros de absorção da FeOcPc (Vermelho) e CoOcPc (Preto) em solução aquosa, pH=12.



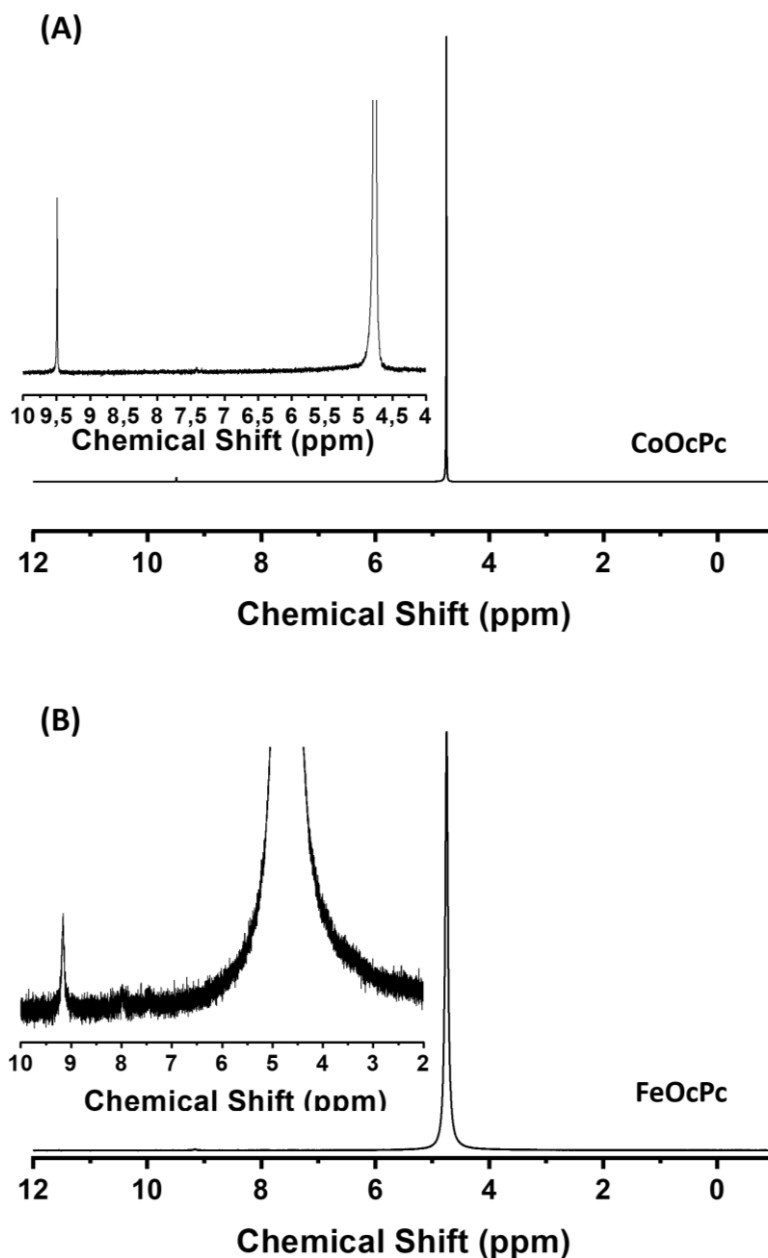
Ainda nos espectros das FeOcPc e CoOcPc é possível verificar outra banda característica, a banda Soret (B) na faixa de 310-400 nm, atribuída a uma transição $\pi-\pi^*$ $a_{2u} \rightarrow e_g$. Alguns trabalhos sugerem que a banda Soret consiste em uma mistura de diversas transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$, portanto a notação desta banda está associada a duas transições denominadas B₁ e B₂ respectivamente atribuídas a transições $a_{2u} \rightarrow e_g$ e $b_{2u} \rightarrow e_g$.

Importante destacar que estes espectros foram obtidos em solução aquosa pH 12, uma vez que estas moléculas apresentam comportamentos bem distintos em pHs e solventes diferentes. Já é muito bem conhecido e relatado na literatura a característica de agregação destas moléculas devido às fortes interações π - π e à planaridade dos núcleos aromáticos. Desta maneira foi realizado um estudo em água variando-se o pH das soluções, onde pode-se perceber que em soluções ácidas com $\text{pH} < 4$ o espectro de absorção é típico de agregados de ftalocianinas. Em soluções com pH entre 4 e 5 pode-se verificar a presença de uma banda Q consideravelmente menos intensa. Já em soluções com $\text{pH} > 7$ pode-se afirmar que as octa-carboxiftalocianinas estão predominantemente na forma monomérica devido à repulsão eletrostática dos grupos carboxílatos carregados negativamente.

Os espectros de ^1H foram obtidos em água deuterada (D_2O) em um espectrômetro Bruker DRX300 da Central Analítica do IQ-USP. A interpretação dos espectros das ftalocianinas sintetizadas nesse trabalho é bem simples dado o pequeno número de átomos de hidrogênio na estrutura e a alta simetria.

O espectro de ^1H -RMN das FeOcPc e CoOcPc são mostrados na Figura 1-11. Em ambos os espectros são observados apenas 2 sinais, o primeiro localizado em torno de $\delta = 4,77 - 4,73$ ppm que pode ser atribuído ao sinal da água. Já o singlete localizado respectivamente em $\delta = 9,22$ e $9,50$ (8H) respectivamente para FeOcPc e CoOcPc, é atribuído aos oito prótons do anel aromático.

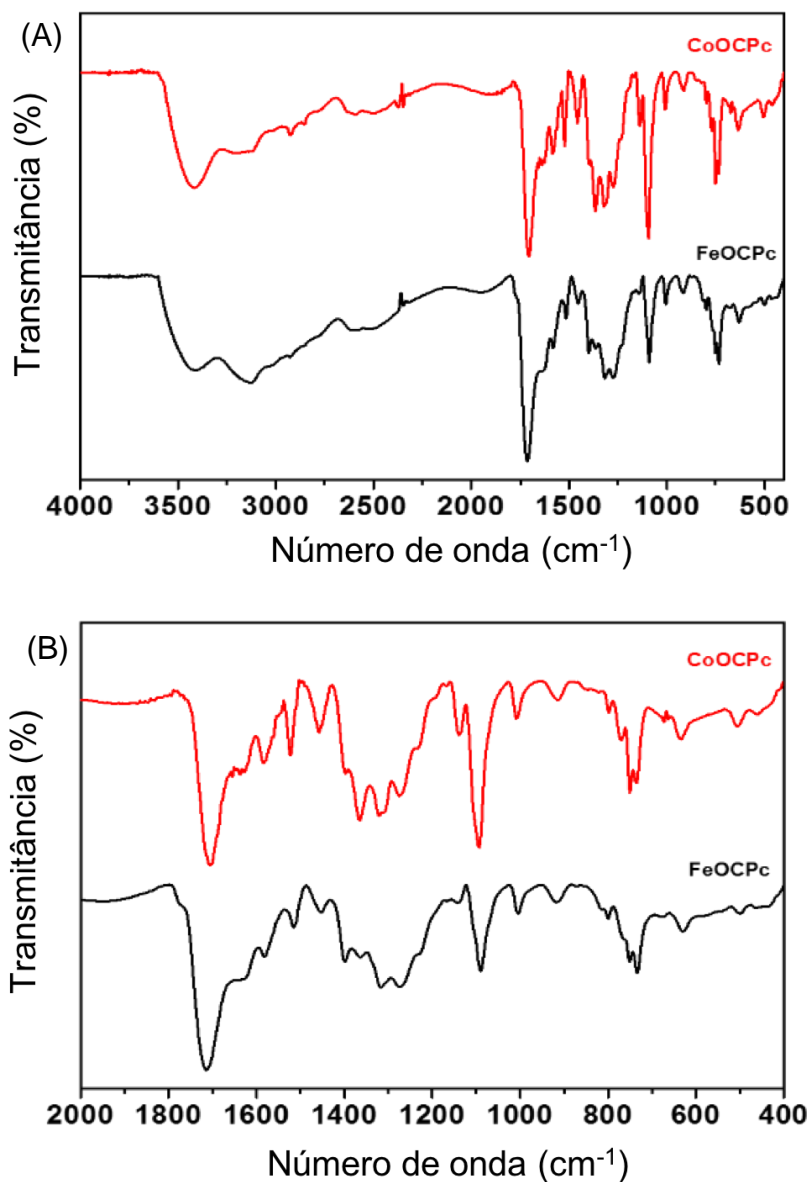
Figura 1-11 Espectro Total de ^1H -RMN da (A) CoOcPc e (B) FeOcPc, ambos em $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ (300 MHz).



Inicialmente na Figura 1-12 temos o espectro de FTIR das ftalocianinas FeOcPc e CoOcPc. No gráfico observa-se o espectro completo das moléculas, que podem ser divididas em duas regiões importantes. Na faixa de $3098\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ verifica-se uma banda muito larga atribuída ao estiramento O-H da água e grupos carboxílicos. Além disso, pode-se observar a banda forte e característica em 1701 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=O. Pelo fato de aparecer estas duas bandas

características, pode-se afirmar que se trata de fato dos compostos protonados, nas suas formas ácidas.

Figura 1-12 Espectro de FTIR das ftalocianinas FeOCPc (Preto) e CoOCPc (Vermelho) em pastilha de KBr.



O espectro de FTIR de ftalocianinas é complexo, principalmente na região de 2000-400 cm^{-1} . No entanto, existem diversos trabalhos que estudam e atribuem os modos vibracionais associados a cada uma dessas bandas. Na Tabela 1-2

encontram-se listados as principais bandas vibracionais e suas atribuições tentativa por comparação com compostos similares (análogos) da literatura.

Tabela 1-2 Atribuição tentativa das bandas vibracionais da FeOcPc e da CoOcPc

| Frequência (cm ⁻¹) | Atribuição |
|--------------------------------|---|
| 632-640 | Deformação do anel isoindólico |
| 720- 755 | C-H OPB |
| 905-911 | O-H fora do plano |
| 1044-1107 | Deformação do benzeno/estiramento C-N-C |
| 1134-1144 | C-H IPB |
| 1519-1590 | C=C aromático |
| 1452 e 1309 | C-O de ácidos carboxílicos |
| 1690-1710 | Estiramento C=O |

OPB= Vibrações fora do plano (*Out of Plane Bending*), IPB= Vibrações no plano (*In-Plane bending*)

A espectroscopia Raman é uma excelente técnica para determinar padrões estruturais de ftalocianinas tendo-se em vista a elevada polarizabilidade do anel macrocíclico aromático estendido, e fenômenos de intensificação ressonante e pré-ressonante característicos aumentando a sensibilidade da técnica. De fato, estudo de ressonância e pré-ressonância foram extensivamente estudados e publicados para uma série de ftalocianinas.

O anel macrocíclico das ftalocianinas apresenta 165 modos normais de vibração ativos no Raman ou IV, cujas simetrias são $14A_{1g} + 13A_{2g} + 14B_{1g} + 14B_{2g} + (2x)13E_g + 6A_{1u} + 8A_{2u} + 7B_{1u} + 7B_{2u} + (2x)28E_u$. Os modos A_{1u} e E_u são ativos no IV enquanto os modos A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e E_g são ativos no Raman. Os modos A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} se referem a vibrações no plano, enquanto os modos E_g se referem as vibrações fora do plano. Na Figura 1-13 é mostrado um esquema da molécula de MOcPc com uma região especificamente selecionada para facilitar a compreensão dos modos vibracionais, tendo-se em vista a simetria D_{4h} do anel.

Mas antes de atribuir as principais bandas, deve ficar claro que podem existir divergência quanto as atribuições sugeridas por outros autores na literatura. Isso se justifica por dois motivos. O primeiro em relação ao preparo de amostra pois neste trabalho as análises foram realizadas com o pó, enquanto que na literatura alguns

autores costumam preparar filmes finos sobre diferentes substratos. O outro ponto é que quando se trata de moléculas grandes como é o nosso caso, é difícil atribuir uma banda para um modo vibracional específico. Desta maneira, algumas divergências quanto a atribuições podem existir. A Figura 1-13 mostra os espectros Raman característicos da FeOcPc e CoOcPc e as atribuições tentativas dos modos vibracionais são apresentadas na Tabela 1-3.

Figura 1-13 Esquema da estrutura da molécula de MOcPc com ampliação de uma das unidades isoindólicas para facilitar a atribuição dos modos vibracionais e Espectros Raman característicos de amostra sólida (pó) de FeOcPc (Preto) e CoOcPc (Vermelho).

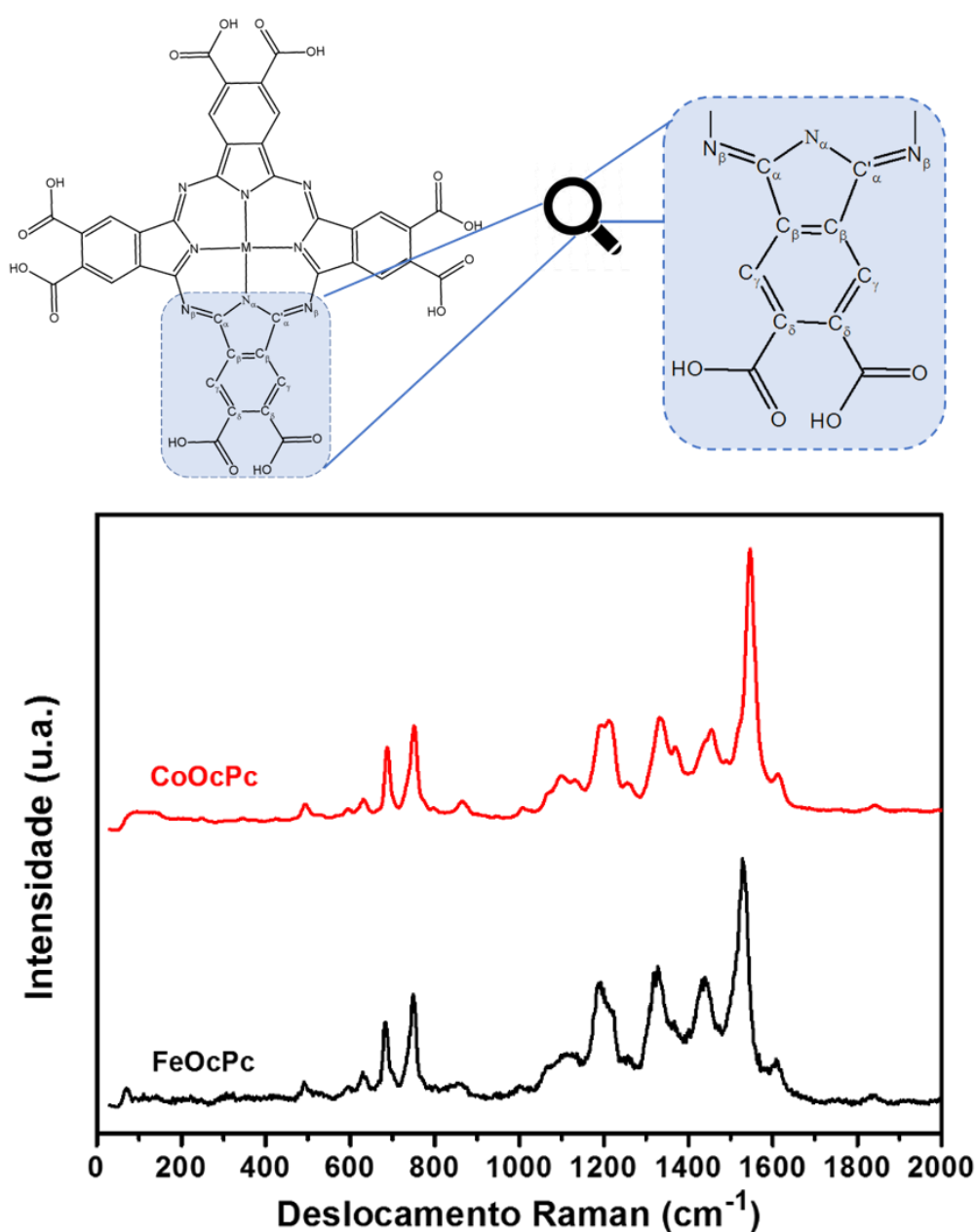
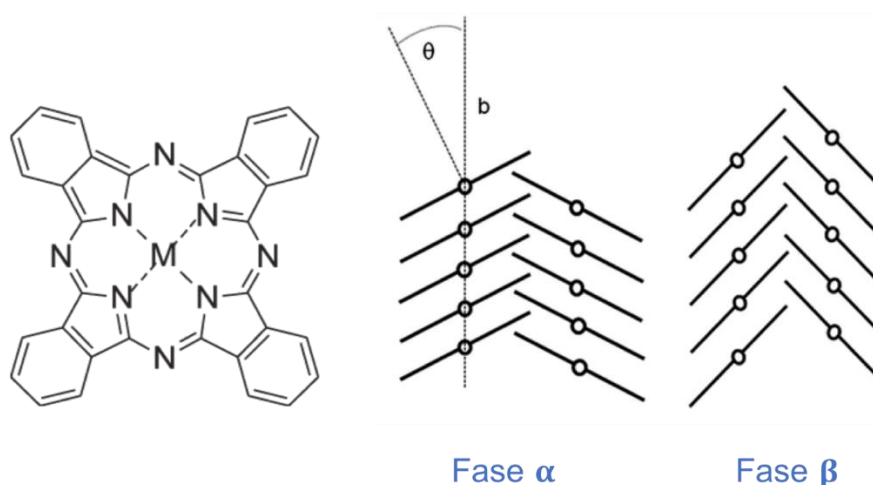


Tabela 1-3 Atribuição das bandas Raman das CoOcPc e (FeOcPc)

| Banda Raman | Simetria | Atribuição |
|-------------|-----------------|--|
| 1613 (1606) | A _{1g} | C β –C β , C δ –C δ , C δ –C δ –H |
| 1546 (1528) | B _{1g} | C α –C β , C α –N β , C β –C β |
| 1450 (1445) | B _{2g} | C α –N β , N α –C α –C β , C–C–H |
| 1336 (1329) | A _{1g} | C β –C β , C α –N α –C α , C β –C γ , C γ –C δ |
| 1204 (1202) | B _{1g} | C δ –C δ –H, C δ –C γ –H |
| 750 (748) | B _{1g} | M–N α , C α –N α –C α , N β –C α –C β |
| 688 (686) | A _{1g} | C α –N β –C α , N α –C α , N α –C α –C β |

As propriedades eletrônicas, ópticas e outras propriedades dos sólidos dependem do arranjo de seus átomos, sendo a difração de raios-X um método bem estabelecido para a determinação da estrutura cristalina de sólidos. As duas estruturas mais conhecidas das ftalocianinas são as fases α e β . Em ambas as fases as moléculas estão organizadas em uma estrutura chamada de espinha de peixe, mas com diferentes ângulos de inclinação θ , como exibido na Figura 1-14.

Figura 1-14 Representação da organização molecular das moléculas de metaloftalocianinas nos seus cristais.

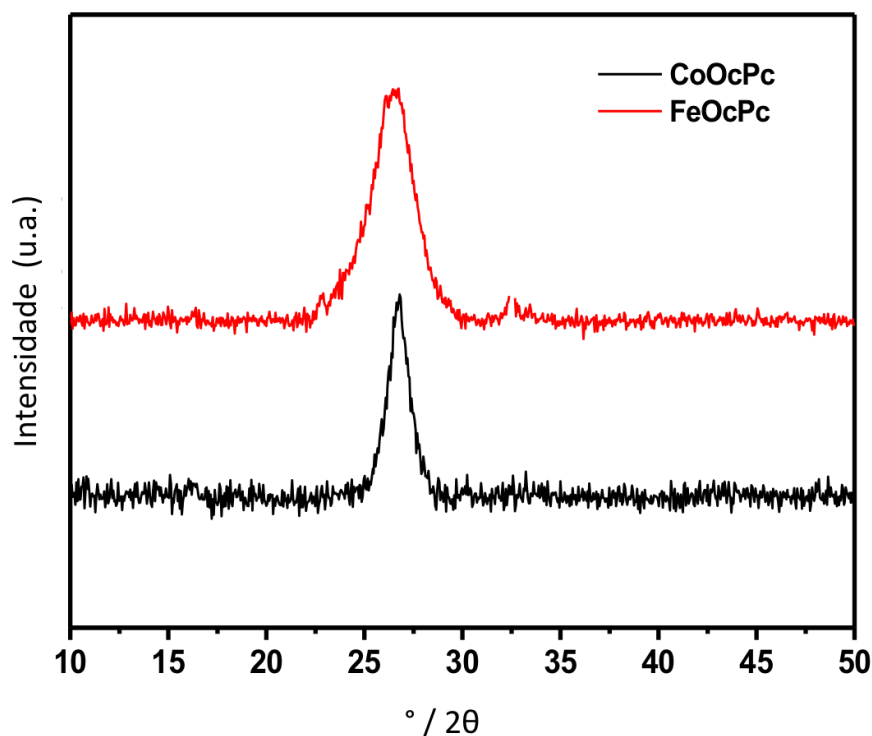


No caso de ftalocianinas metaladas não substituídas, apresentam estruturas cristalinas e muitas vezes são analisadas como filmes finos, o que favorece

orientações preferenciais. No entanto, para ftalocianinas substituídas, como é o caso das MOcPcs, a organização das moléculas formando uma estrutura cristalina torna-se muito difícil, principalmente nas condições sintéticas que foram aplicadas nesse trabalho.

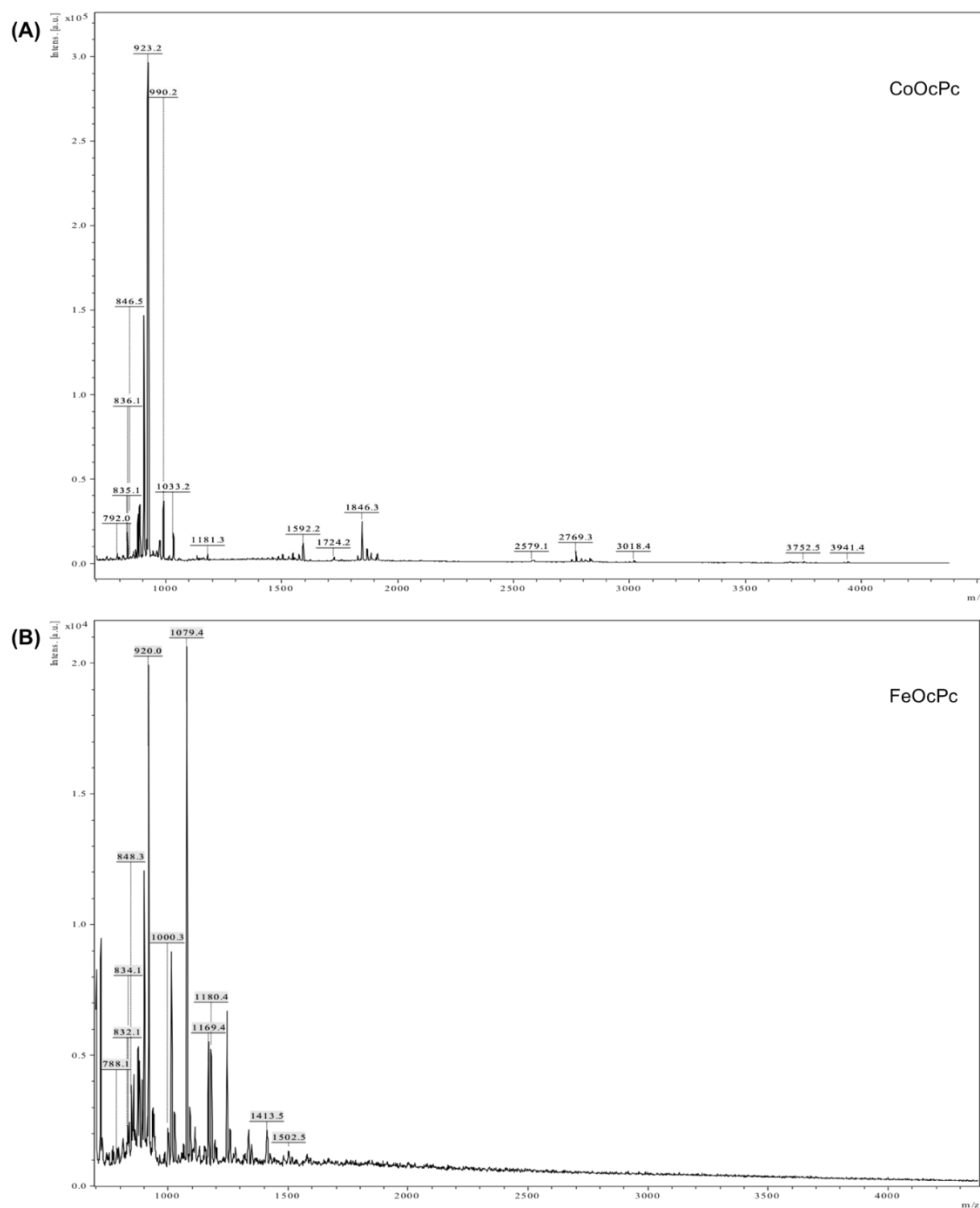
Os difratogramas de raios-X do FeOcPc e CoOcPc sólidos apresentam um pico largo muito característico de materiais de baixo grau de cristalinidade, como mostrados na Figura 1-15. De fato, é possível verificar que ambas as moléculas não possuem organização a longa distância, pois não foram encontrados picos de difração na faixa de 2θ de 2° a 15° . A FeOcPc apresenta o pico em $2\theta = 26,49^\circ$ ($d = 3.362 \text{ \AA}$) e o CoOcPc em $2\theta = 26,74^\circ$ ($d = 3.331 \text{ \AA}$). Pode-se dizer que estas moléculas possuem orientações espaciais similares, apesar do primeiro apresentar um maior grau de desordem estrutural como pode ser observado pela maior largura do pico a meia altura. Uma vez que as medidas de difração de raios X foram realizadas com as espécies na forma protonada, o padrão de orientação com distância (d) entre as lamelas de aproximadamente 3.3 \AA é equivalente a distância das moléculas quando estão agregadas, ou seja, interagindo pela nuvem π .

Figura 1-15 Difratogramas de raios X de pó da FeOcPc (vermelho) e CoOcPc (Preto) sólida na forma protonada.



As ftalocianinas FeOcPc e CoOcPc também foram caracterizadas por espectrometria de massa (MS) conforme mostrado na Figura 1-16. Espectros de massa de CoOcPc (topo) mostram traços de dímeros, trímeros e tetrâmeros supramoleculares, confirmando novamente uma grande tendência de agregação. Todavia, esta tendência diminui significativamente no derivado de ferro(III) indicando uma possível participação do íon metálico coordenado ao anel macrocíclico no processo por meio de interações pelas posições axiais. Todos os sinais são das espécies moleculares nas formas ácida e com grupos carboxilato como sais de sódio correspondentes.

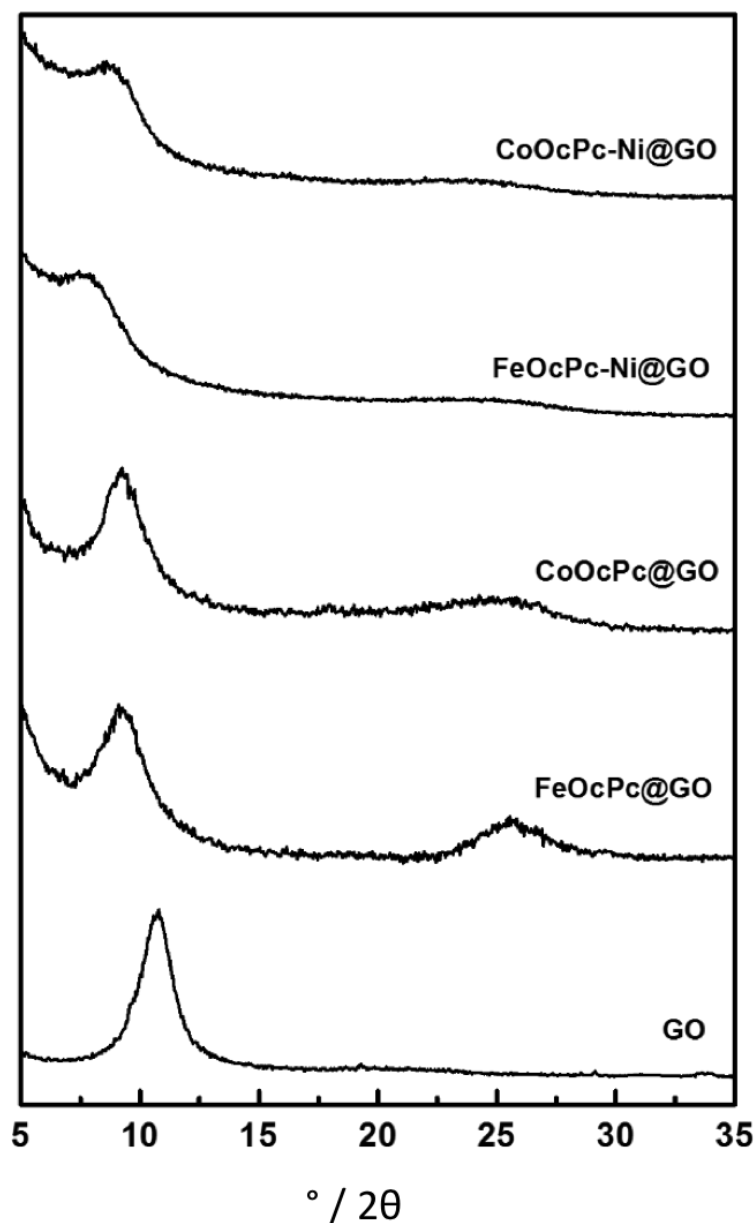
Figura 1-16 Espectros ESI-MS de massa de CoOcPc e FeOcPc obtidos a partir de solução utilizando o ácido 2,5-dihidroxibenzoico (DHB) como matriz.



1.2.6 Caracterização dos compósitos FeOcPc-Ni/GO e CoOcPc-Ni/GO:

O difratograma de raios-X dos polímeros de coordenação FeOcPc-Ni e CoOcPc-Ni não apresentou nenhum pico de difração característico a não ser um pico largo típico de materiais amorfos e pouco cristalinos. O GO Também apresenta um perfil de baixa cristalinidade, no entanto apresenta um pico intenso e bem conhecido em $10,73^\circ 2\theta$ e foi utilizado para auxiliar na organização da rede polimérica, como pode ser observado na Figura 1-17 onde são mostrados os difratogramas do GO, e dos compósitos MOcPc/GO, e MOcPc-Ni/GO, onde M = Fe ou Co.

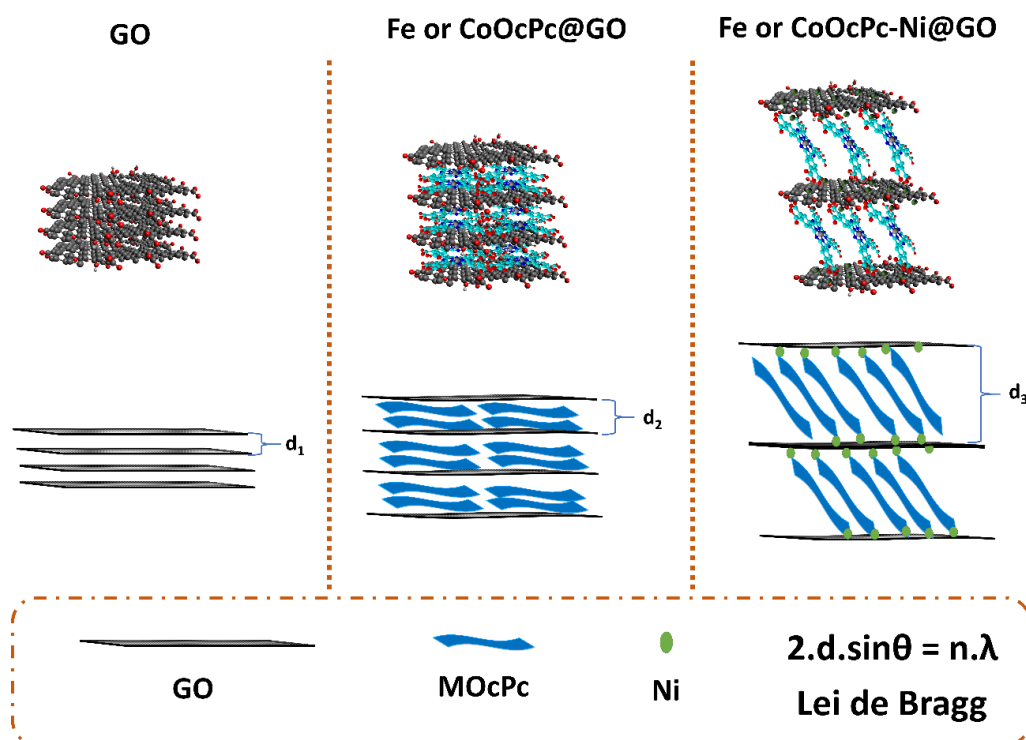
Figura 1-17 Difratomogramas de raios-X do GO, e compósitos MOcPc/GO e MOcPc-Ni/GO, onde M = Fe ou Co



O difratograma do GO indica uma um pico intenso em de $2\theta = 10,73^{\circ}$, esse pico é atribuído a organização das lamelas de GO. No entanto, avaliando os difratogramas dos compósitos FeOcPc/GO e CoOcPc/GO pode-se perceber que houve um aumento na distância entre as folhas de GO, tendo-se em vista o deslocamento daquele pico para $2\theta = 9,26^{\circ}$ em ambos os compósitos. Esse deslocamento está diretamente associado aumentando a distância interplanar entre as folhas de GO provocado pelo empilhamento das moléculas de ftalocianinas sobre as folhas de GO.

Já quanto aos compósitos FeOcPc-Ni/GO e CoOcPc-Ni/GO verifica-se um deslocamento ainda maior do pico do GO, de $2\theta = 10,73^\circ$ ($d = 8,2 \text{ \AA}$) para $2\theta = 7,73^\circ$ ($d = 11,4 \text{ \AA}$) e $8,24^\circ$ ($d = 10,7 \text{ \AA}$), sendo esse deslocamento associado à uma organização diferente das moléculas de ftalocianinas devido a inclusão de níquel no material. Os íons Ni(II) podem se coordenar aos grupos carboxilato, fenolato e dihidroxi vicinais presentes no GO gerando sítios de coordenação para as moléculas de MOcPc pelos grupos carboxilatos. Esta possibilidade pode levar a formação de estruturas colunares maiores ou um modo de intercalação diferente como o mostrado na Figura 1-18, ressaltando que essas estruturas são suposições, são necessários cálculos computacionais para auxiliar nessa definição.

Figura 1-18 Estrutura mostrando uma das possíveis estruturas dos compósitos das ftalocianinas.



Os picos largos e pouco intensos indicam baixa cristalinidade, provavelmente associada a uma distribuição irregular das ftalocianinas entre as lamelas de GO. Em segundo, todos os oito grupos carboxilatos das ftalocianinas são equivalentes, permitindo um grande número de geometrias de coordenação com energias similares na MOcPc-Ni.

1.2.7 Caracterização e Resultados de FeOcPc-Ni/GO

MPcs geralmente têm baixa solubilidade em água, mas, devido a presença de oito grupos ácido carboxílico que podem ser desprotonados gerando oito grupos carboxilatos negativamente carregados na estrutura, FeOcPc passa a ser solúvel em meio aquoso em $\text{pH} > 7$, gerando uma solução verde de coloração intensa com bandas Soret e Q em 348 e 680 nm, respectivamente. O polímero de coordenação FeOcPc-Ni é formado imediatamente após a adição de uma solução de nitrato de níquel em uma solução aquosa de FeOcPc. No entanto, é de se esperar que uma fração de níquel precipite como hidróxido, dada a natureza básica do meio, dando origem a nanoaglomerados de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que deve se formar relativamente mais rapidamente do que a própria formação do polímero de coordenação. Porém, nenhum pico característico de difração característico de nanopartículas de hidróxido de níquel e derivados pode ser encontrado no difratograma de pó do FeOcPc-Ni. De fato, nenhum pico foi observado exceto por uma banda muito larga e de intensidade muito baixa na faixa de $20\text{-}25^\circ$, como esperado para um material essencialmente amorfo.

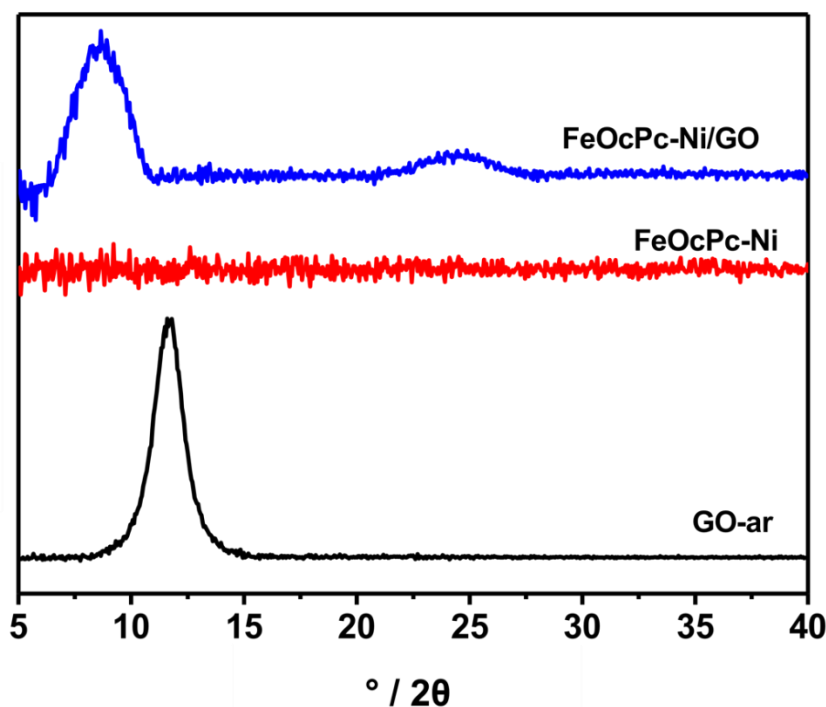
Na Figura 1-19 estão representados mais claramente os difratogramas do óxido de grafeno comercial conforme recebido (GO-ar), do polímero de coordenação FeOcPc-Ni e compósito FeOcPc-Ni/GO. Os difratogramas mostram claramente um aumento da distância do plano basal do GO de 7,56 Å ($2\theta = 11,69^\circ$) para 10,21 Å ($2\theta = 8,65^\circ$), atribuído à inclusão de FeOcPc-Ni no espaço interlamelar. O GO apresenta um pico em $11,69^\circ$ indicando que é um material estratificado com significativa organização estrutural. O material de carbono também possui grupos carboxilato, fenolato e cetona na superfície que podem coordenar os íons $\text{Ni}(\text{II})$, agindo assim como um sítio primário de interação. Nesse processo, as espécies macrocíclicas ligam-se aos sítios de níquel(II) disponíveis e interagem via empilhamento π com o material de carbono. Posteriormente, aglomerados do polímero de coordenação FeOcPc-Ni devem crescer usando esses locais como sementes cobrindo as folhas de GO. Assim, se o processo de precipitação for lento o suficiente, espera-se a formação de um material em camadas razoavelmente organizado estruturalmente pelo empilhamento dessas partículas de FeOcPc-Ni/GO.

De fato, o pico alargado em $8,6^\circ$ no difratograma pode indicar a formação de tal estrutura tendo FeOcPc-Ni, intercalados entre as folhas de GO. Além disso, o novo pico largo que apareceu em $2\theta = 24,6^\circ$ pode ser provisoriamente atribuído a um pico

de reflexão (003), cuja amplitude é uma indicação clara do baixo grau de cristalinidade do nanomaterial compósito. Alternativamente, tal pico de difração pode ser atribuído a aglomerados de hidróxido de níquel coordenados pelos grupos carboxílicos das moléculas de FeOcPc, mais ou menos organizados na superfície das folhas de GO.

De qualquer forma, as folhas de GO parecem estar atuando como um molde para a formação de um polímero de coordenação FeOcPc-Ni em sua superfície, seguido por uma precipitação suficientemente lenta do material compósito FeOcPc-Ni/GO em camadas menos organizadas. Acredita-se que a alta simetria do FeOcPc esteja favorecendo a deposição de unidades FeOcPc de forma mais ou menos ordenada em torno dos íons Ni(II) coordenados principalmente na superfície do GO, principalmente em altas concentrações superficiais.

Figura 1-19 Difractogramas de raios X de GO conforme recebido (preto), FeOcPc-Ni (vermelho) e FeOcPc-Ni/GO (azul).



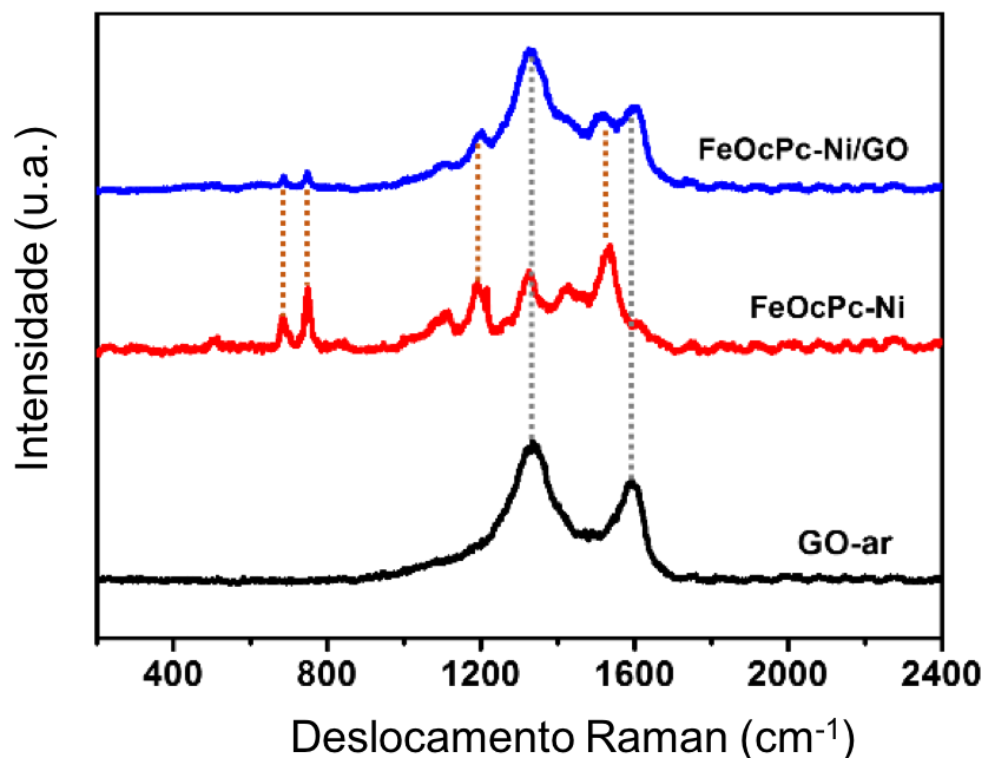
As espectroscopias Raman e IR são ferramentas fundamentais de caracterização de ftalocianinas, grafeno e materiais análogos. Portanto, usamos ambas as técnicas para entender melhor a estrutura dos materiais produzidos e as eventuais modificações promovidas pelos processos eletroquímicos futuramente abordados. O tipo e a potência do laser utilizado nos estudos de espectroscopia Raman podem promover a degradação térmica de moléculas dos materiais

compósitos. Assim, o laser de 633 nm foi utilizado para evitar tal problema e preservar a integridade da amostra, permitindo assim a avaliação adequada das propriedades espectroscópicas. Como visto anteriormente, a FeOcPc é uma molécula planar com modos Raman vibracionais ativos A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e E_g associados à sua simetria D_{4h} . A intensa banda Raman em 1528 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento fora do plano das pontes C-N-C, anel de benzeno e deformação do pirrol, enquanto os picos em 1192 e 1439 cm^{-1} foram atribuídos respectivamente aos modos de respiração e deformação fora do plano dos anéis de benzeno (B_{1g}). O pico em 1329 cm^{-1} foi atribuído ao modo de alongamento Fe-N no plano (A_{1g}). Finalmente, os picos finos em 682 e 748 cm^{-1} foram atribuídos, respectivamente, ao alongamento simétrico e à deformação fora do plano de C-N-C em anéis aromáticos de indol e benzeno. No entanto, é importante enfatizar que existe alguma divergência de atribuição na literatura para os picos Raman das ftalocianinas na região de 1300 e 1550 cm^{-1} dependendo do íon metálico coordenado na cavidade central das ftalocianinas.

O espectro Raman de GO, FeOcPc-Ni e FeOcPc-Ni/GO são mostrados na Figura 1-20. Como esperado, o material de carbono exibiu apenas as bandas largas e típicas D e G em 1335 e 1596 cm^{-1} com razão de intensidade $I_D/I_G = 1,2$ indicando um material de carbono com uma grande concentração de defeitos no plano.

A coordenação dos íons níquel(II) aos grupos carboxilas periféricos afetou apenas os modos vibracionais do FeOcPc indicando sua coordenação a esses sítios. Comportamento semelhante foi observado para os componentes no compósito FeOcPc-Ni/GO correspondente, onde é possível observar as bandas características de ftalocianina em 684 , 748 , 1190 e 1530 cm^{-1} , enquanto o pico em 1325 cm^{-1} foi sombreado pela banda D do GO. De fato, a presença das bandas D e G do óxido de grafeno também pode ser facilmente confirmada no material nanocompósito, aproximadamente em 1335 e 1606 cm^{-1} respectivamente.

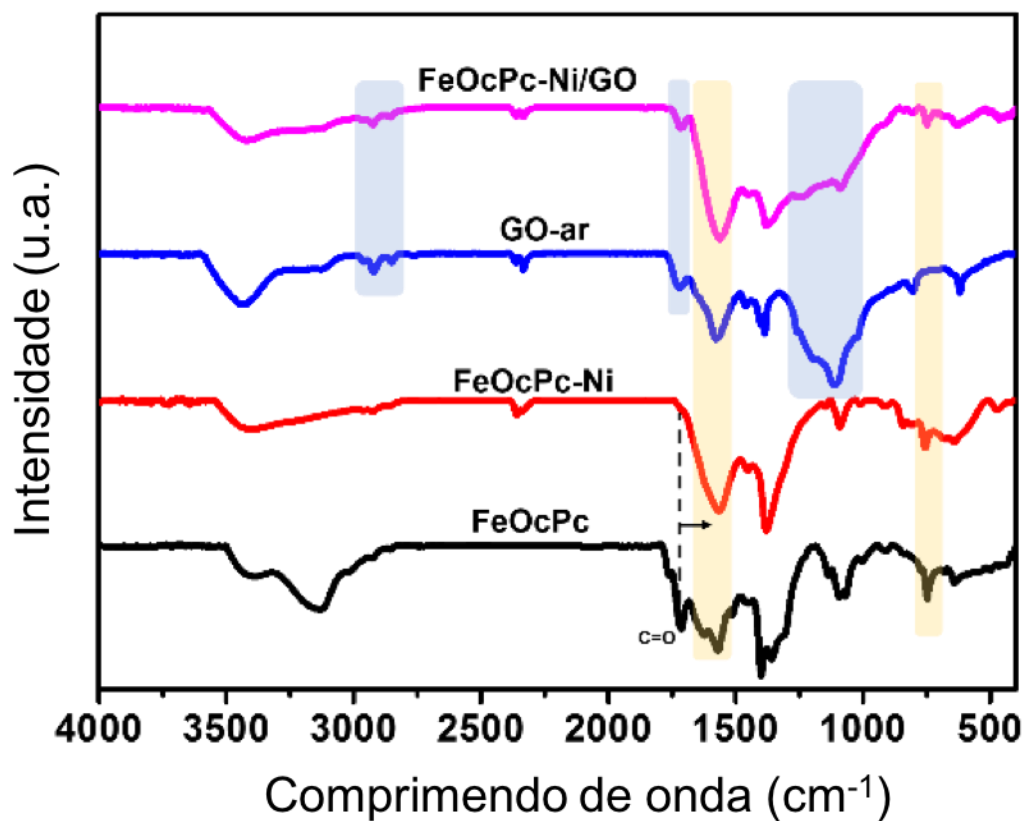
Figura 1-20 Espectros Raman óxido de grafeno conforme recebido (GO-ar), FeOcPc-Ni e FeOcPc-Ni/GO.



A fim de confirmar a coordenação dos íons Ni(II) nos grupos carboxilato de FeOcPc, e possível presença de partículas de hidróxido de níquel, os materiais foram cuidadosamente analisados por espectroscopia FTIR. A coordenação do níquel pode ser demonstrada com base no deslocamento da banda do grupo carbonila $\nu(\text{C}=\text{O})$ de 1713 para 1670 cm^{-1} , mais próxima dos picos atribuídos às vibrações $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{N})$ referentes aos modos vibracionais do anel macrocíclico, mostrados na Figura 1-21. Além disso, no espectro FeOcPc-Ni também é possível observar bandas vibracionais características de FeOcPc em 1572; 1370; 1093 e 748 cm^{-1} , confirmando assim a sua presença.

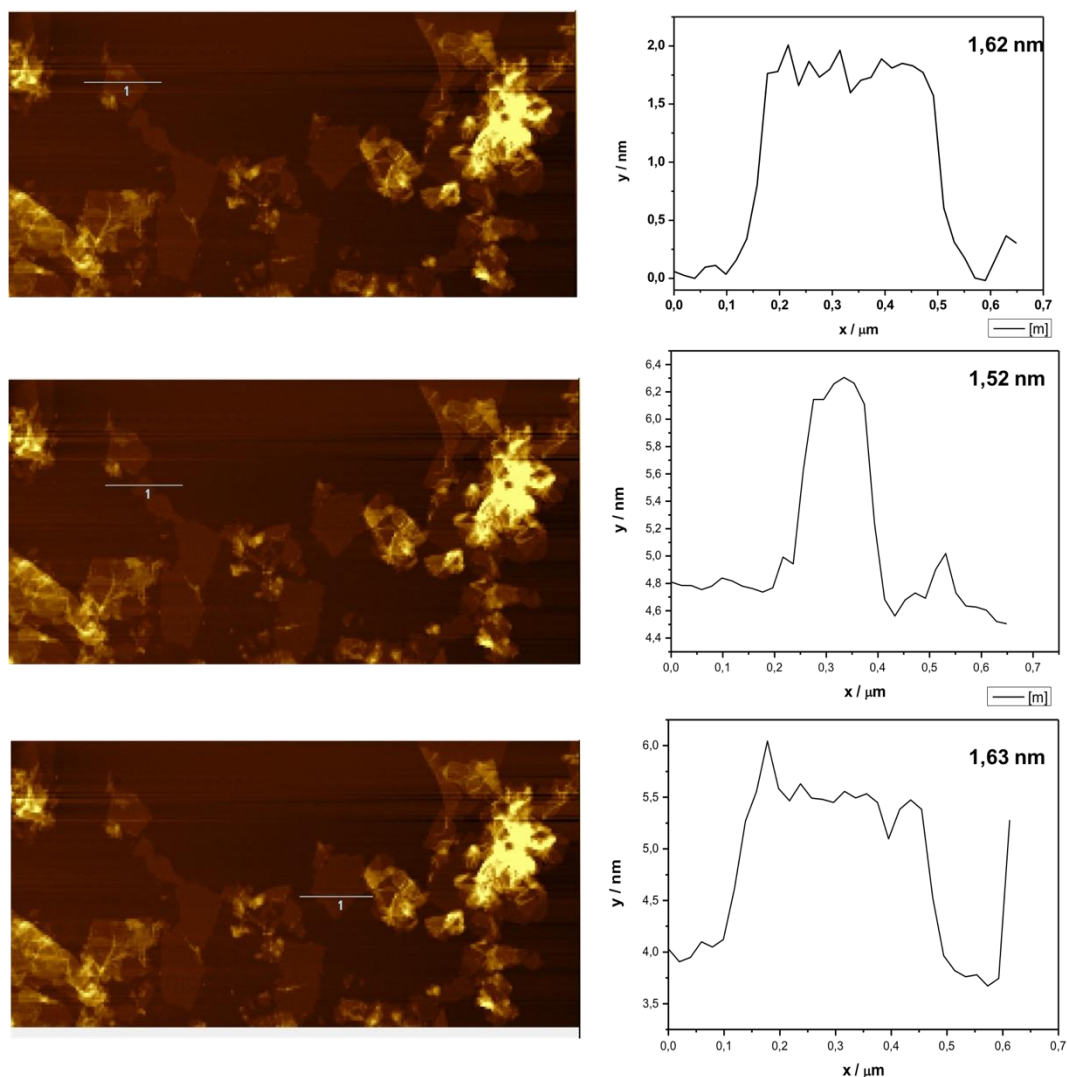
Algumas bandas de infravermelho características de FeOcPc foram marcadas em amarelo, enquanto as bandas características de GO foram marcadas em azul-cinza, para facilitar sua identificação no espectro do compósito FeOcPc-Ni/GO. Por exemplo, a banda em 1720 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C=O de grupos carbonílicos ou ácido carboxílico, as bandas fracas em 2854 e 2019 cm^{-1} aos modos de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H, e a banda larga na região 1279-960 cm^{-1} pode ser associada a modos de estiramento C-O de defeitos na estrutura do GO.

Figura 1-21 Espectros FTIR comparativos de FeOcPc, FeOcPc-Ni, GO e do compósito FeOcPc-Ni/GO em pastilha de KBr.



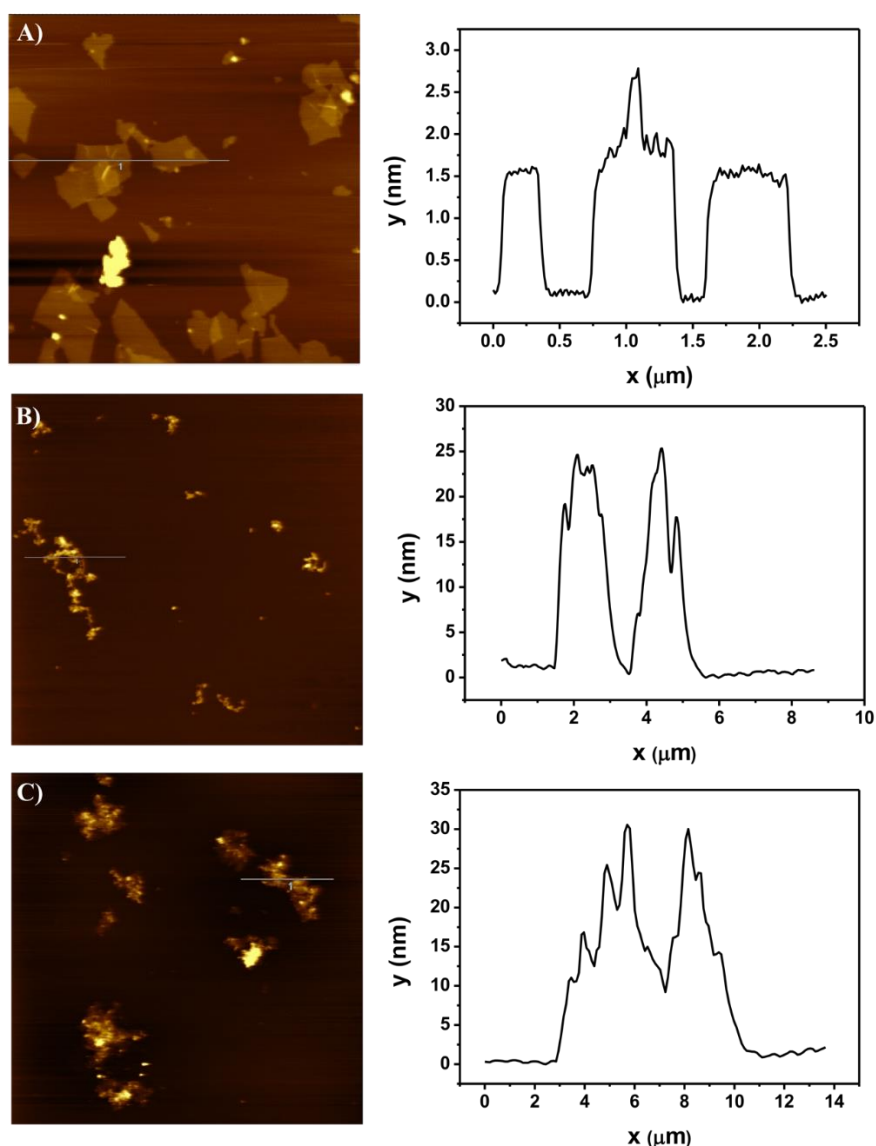
O óxido de grafeno obtido comercialmente (GO-ar) apresentou estruturas planas com espessura bastante reprodutível de cerca de 1,5 nm, valor próximo do esperado para folhas esfoliadas de óxido de grafeno encontrados na literatura (Figura 1-22).

Figura 1-22: Imagens de AFM em modo contato intermitente e os correspondentes perfis de altura de seção transversal do GO conforme recebido.



Esta característica foi essencial para sua adequada interação com os íons Ni(II) e depois com FeO_cPc para gerar o material nanocompósito. Imagens AFM de GO (A), FeO_cPc-Ni (B) e FeO_cPc-Ni/GO (C) dispersos em mica são mostradas na Figura 1-23. O FeO_cPc-Ni leva à formação de aglomerados bastante grandes, conforme confirmado por perfis de altura muito maiores que cerca de 25 nm. Curiosamente, FeO_cPc parece estar competindo com GO pelos sítios de íons Ni(II), pois, após sua adição e formação do compósito FeO_cPc-Ni/GO, as alturas dos aglomerados aumentaram apenas cerca de 5 nm. A formação desse material empilhado foi determinada por DRX, que indicou uma estrutura em camadas razoavelmente organizada, exibindo uma distância interlamelar de cerca de 10,21 Å.

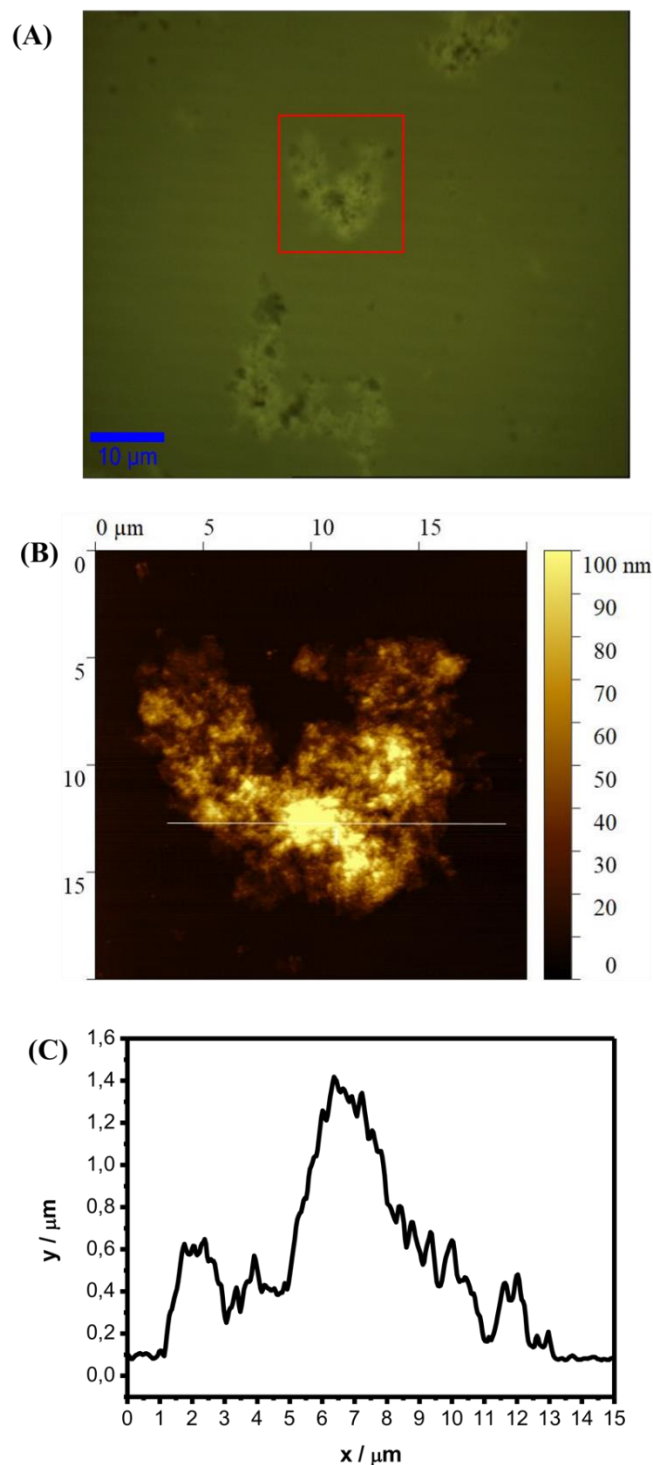
Figura 1-23: Imagens de AFM em modo contato intermitente e os correspondentes perfis de altura de seção transversal de (A) GO, (B) FeO_cPc-Ni e (C) FeO_cPc-Ni/GO, depositados sobre substrato de mica.



Considerando-se a formação prévia de grandes aglomerados de FeO_cPc-Ni/GO, a estrutura deste material compósito foi caracterizada por microscopia de mapeamento Raman. Esta é uma técnica poderosa para tal avaliação, pois permite obter um mapeamento químico mais ou menos detalhado do material, fornecendo uma distribuição espacial dos componentes de um sistema tão complexo. Nesse sentido, o laser de 633 nm foi utilizado para escanear uma região com uma camada espessa do compósito depositada na superfície da mica a fim de gerar imagens espectrais. A imagem óptica da região definida para esse estudo é mostrada na Figura 1-24-A, enquanto que nas Figura 1-24-B e Figura 1-24-C são apresentadas a

imagem AFM do aglomerado e o perfil de altura de secção transversal, respectivamente.

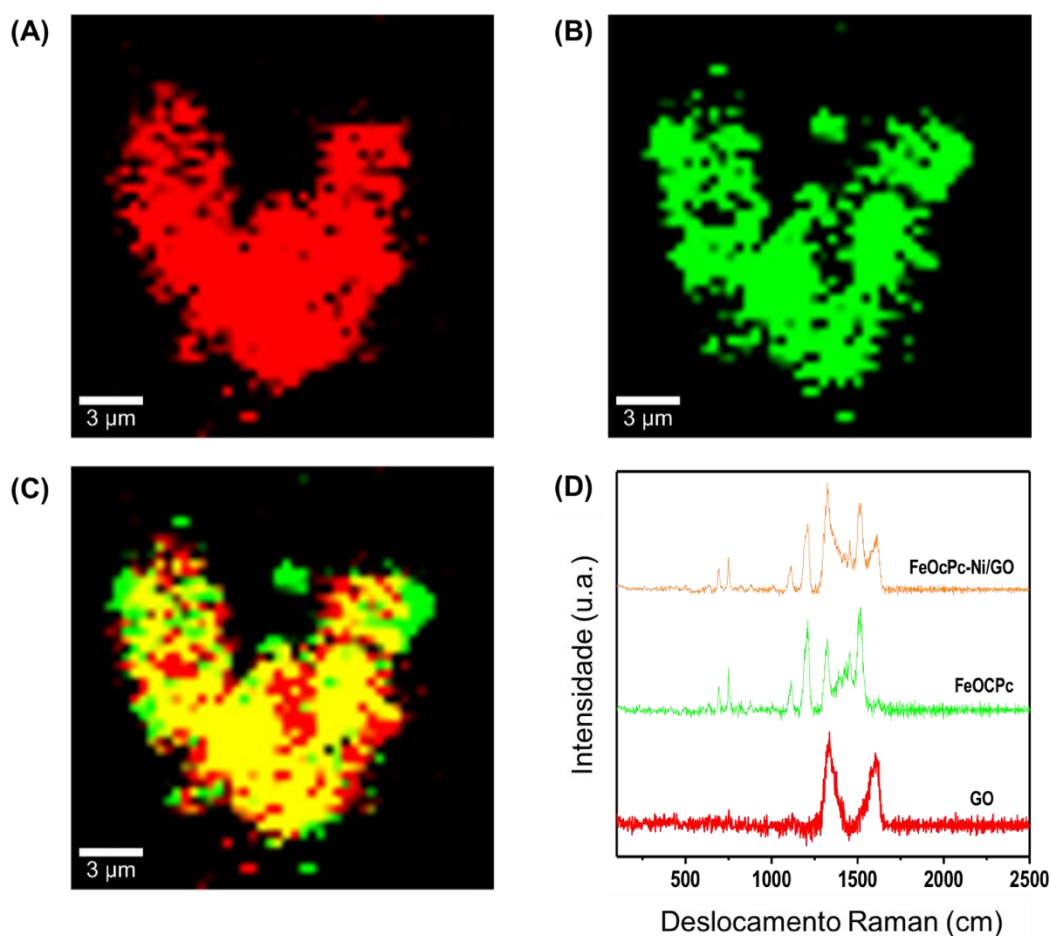
Figura 1-24 (A) Imagem óptica, (B) Imagem topográfica de AFM e (C) perfil de altura corresponde a secção transversal do composto FeOcPc-Ni/GO depositados sobre o substrato de mica.



Como mostrado na imagem óptica, uma região da amostra com grandes agregados foi escolhida para facilitar o mapeamento Raman (Figura 1-25A-D). As

imagens Raman Figura 1-25-A e Figura 1-25-B, respectivamente geradas pela aplicação de filtros nas regiões de $1596\text{-}1625\text{ cm}^{-1}$ (GO) e $1178\text{-}1236\text{ cm}^{-1}$ (FeOCPc), são consistentes com a presença de GO e FeOCPc. No entanto, a homogeneidade do material é melhor avaliada na Figura 1-25-C onde as imagens referentes a ambos os componentes foram mescladas mostrando as regiões onde ambos GO e FeOCPc estão presentes (amarelo), como esperado para o material nanocompósito. Os grandes agregados do material compósito provavelmente correspondem à fração mais cristalina responsável por seu padrão típico de XRD com pico em $2\theta\ 11,6^\circ$, como esperado para a formação de uma estrutura em camadas conforme discutido anteriormente.

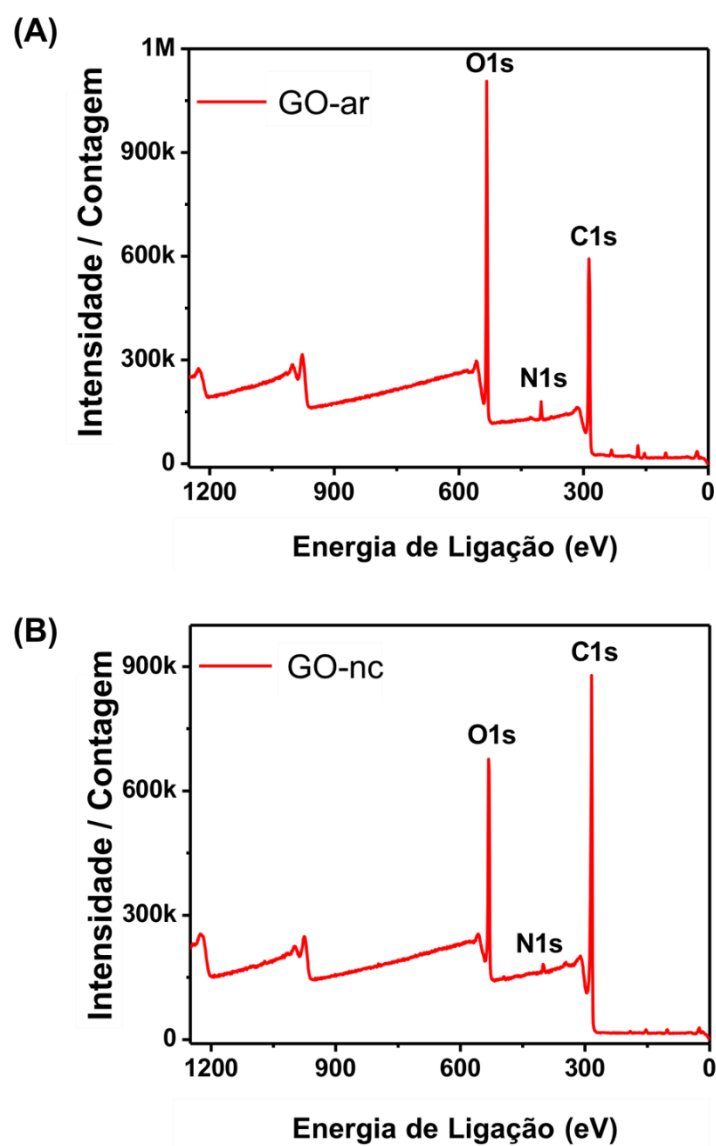
Figura 1-25 Imagens de microscopia confocal Raman mostrando as regiões com contribuição principal de GO (A), FeOCPc-Ni (B) e FeOCPc-Ni/GO (C), bem como seu padrão espectral Raman característico (D).



A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) é uma ferramenta poderosa comumente usada para estudar o grau de oxidação e defeitos estruturais em

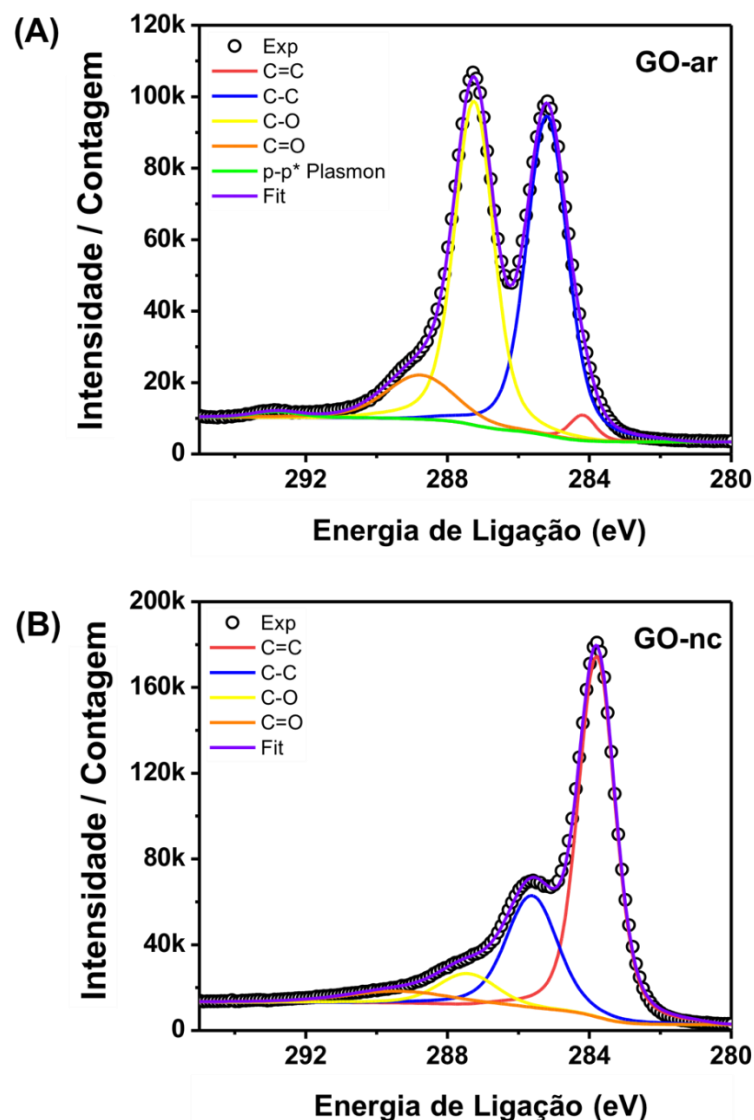
materiais de carbono como GO e rGO, monitorando as energias das transições de fotoelétrons nos átomos de C e O. Os picos em 284 e 530 eV nos espectros de pesquisa de GO comercial como recebido (GO-ar) e GO nas amostras de nanocompósito (GO-nc) correspondem às transições C1s e O1s, respectivamente (Figura 1-26), cuja razão de intensidade de pico pode ser usada para estimar o conteúdo relativo de oxigênio em materiais de grafeno. Por exemplo, a relação C1s/O1s foi de 2,02 e 3,99 respectivamente em GO-ar e GO-nc indicando um resultado contrastante em relação ao obtido por espectroscopia Raman, que sugere uma concentração apenas ligeiramente maior de defeitos no material nanocompósito.

Figura 1-26 Espectros de pesquisa XPS do (A) GO-ar e (B) GO-nc.



O espectro XPS correspondente a C1s deconvoluído de alta resolução mostrado na Figura 1-27-A indica claramente a presença de quantidades consideráveis de átomos de carbono ligados a oxigênio no GO-ar, especialmente como ligações C-O (42,6%) associadas a grupos hidroxila e epóxi na superfície do GO. No entanto, a quantidade de tais ligações C-O no nanocompósito FeOcPc-Ni/GO diminuiu drasticamente para 8,13% enquanto as ligações C=C foram restauradas, aumentando sua porcentagem relativa de 2,21% para 60,1%, conforme mostrado na Figura 1-27-B. Além disso, a porcentagem relativa de grupos carbonila (C=O) diminuiu de 10,2% no GO-ar para 5,55%, de acordo com a literatura, onde a intensidade do pico atribuído a grupos com ligação carbono-oxigênio (C-O, C=O, e O-C=O) diminuíram para um valor muito menor ao aquecer o material a 100 °C. Em suma, o GO incorporado no nanocompósito foi reduzido em grande parte, provavelmente durante as etapas de aquecimento (12 h a 100 °C e secagem a 80 °C por 24 h), gerando um material compósito mais condutor e eletrocataliticamente ativo após a incorporação de FeOcPc-Ni.

Figura 1-27 Espectro XPS C1s de alta resolução de (A) GO-ar e (B) GO-nc no material compósito FeOcPc-Ni/GO indicando a redução de GO e regeneração de ligações C=C.



A relação entre as intensidades das bandas I_D/I_G , mostradas na Figura 1-28, pode fornecer informações importantes sobre a concentração de defeitos estruturais no GO, ou seja, quanto maior a razão maior o número de defeitos estruturais. As posições e intensidades das bandas D e G de ambos os materiais (GO-ar e GO-nc) são mostradas na Tabela 1-4. Nota-se, porém, que não houve alteração significativa nas intensidades relativas das bandas D e G, sugerindo que o número de defeitos estruturais continua bastante elevado no nanocompósito em comparação do mo GO-ar. Por outro lado, pode se notar o deslocamento da banda G para frequências menores, para cerca de $1584,91\text{ cm}^{-1}$, que pode ser atribuído a redução do GO. Assim, o comportamento espectral observado pode ser conjuntamente atribuído aos

defeitos residuais da estrutura do GO reduzido (rGO), ou seja, que durante a síntese do compósito, houve uma redução termicamente induzida do GO provavelmente pelo solvente utilizado na síntese.

Figura 1-28 Espectros Raman do GO-ar (linha preta) e do GO-nc (linha vermelha).

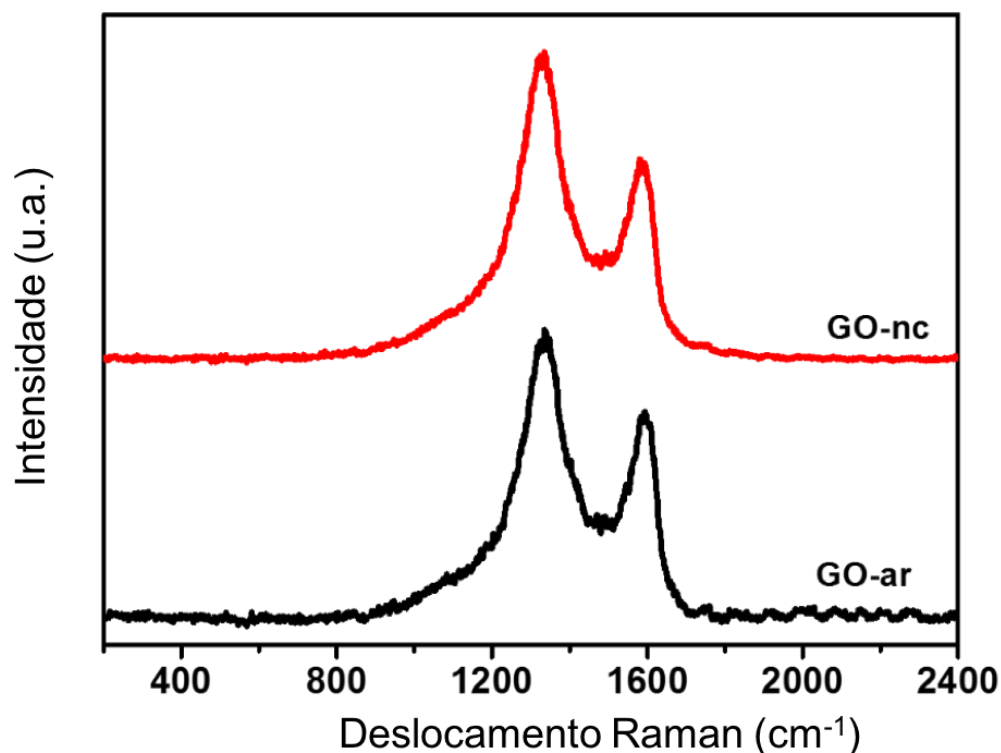


Tabela 1-4: Deslocamento Raman e intensidades das bandas D e G do GO-ar e GO-nc.

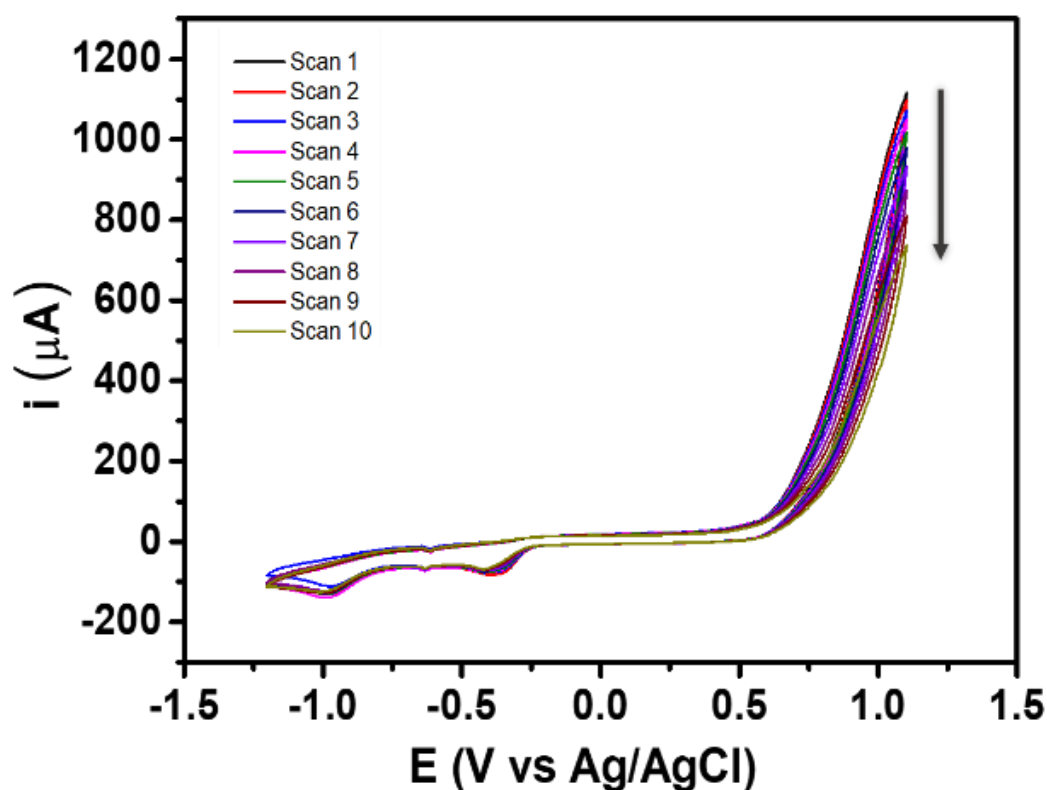
| Banda | GO-ar | | GO-nc | |
|-------|-------------|-----------------------|-------------|-----------------------|
| | Intensidade | Deslocamento Raman | Intensidade | Deslocamento Raman |
| D | 1 | 1335 cm ⁻¹ | 1 | 1330 cm ⁻¹ |
| G | 0,78 | 1593 cm ⁻¹ | 0,70 | 1585 cm ⁻¹ |

1.2.8 Caracterização eletroquímica

O uso de eletrodos de carbono vítreo modificados com moléculas de ftalocianinas não funcionalizadas apresenta severas complicações experimentais, principalmente devido a rápida lixiviação, aos altos sobrepotenciais e baixas condutividades elétricas. Na tentativa de minimizar esses problemas e obter uma

imobilização eficiente da FeOcPc, utilizamos o óxido de grafeno que tendem a interagir fortemente com as ftalocianinas por interações do tipo π - π e ajudam a evitar lixiviação dos componentes eletroativos. O óxido de grafeno não possui pico de oxidação ou de redução¹⁷⁴ mesmo em condições semelhantes a utilizadas nesse trabalho, ou seja, eletrodo de carbono vítreo modificado com GO em solução alcalina. Nesta condição, o GO tende a ser rapidamente lixiviado da superfície do eletrodo. Logo, para aumentar a robustez do eletrodo modificado com FeOcPc, foi utilizado o polímero Nafion. Entretanto, mesmo na sequência de 10 voltamogramas cíclicos de FeOcPc/Nafion/GC mostrados na Figura 1-29, é possível verificar a diminuição progressiva da corrente faradaica evidenciando a lixiviação do material da superfície do eletrodo.

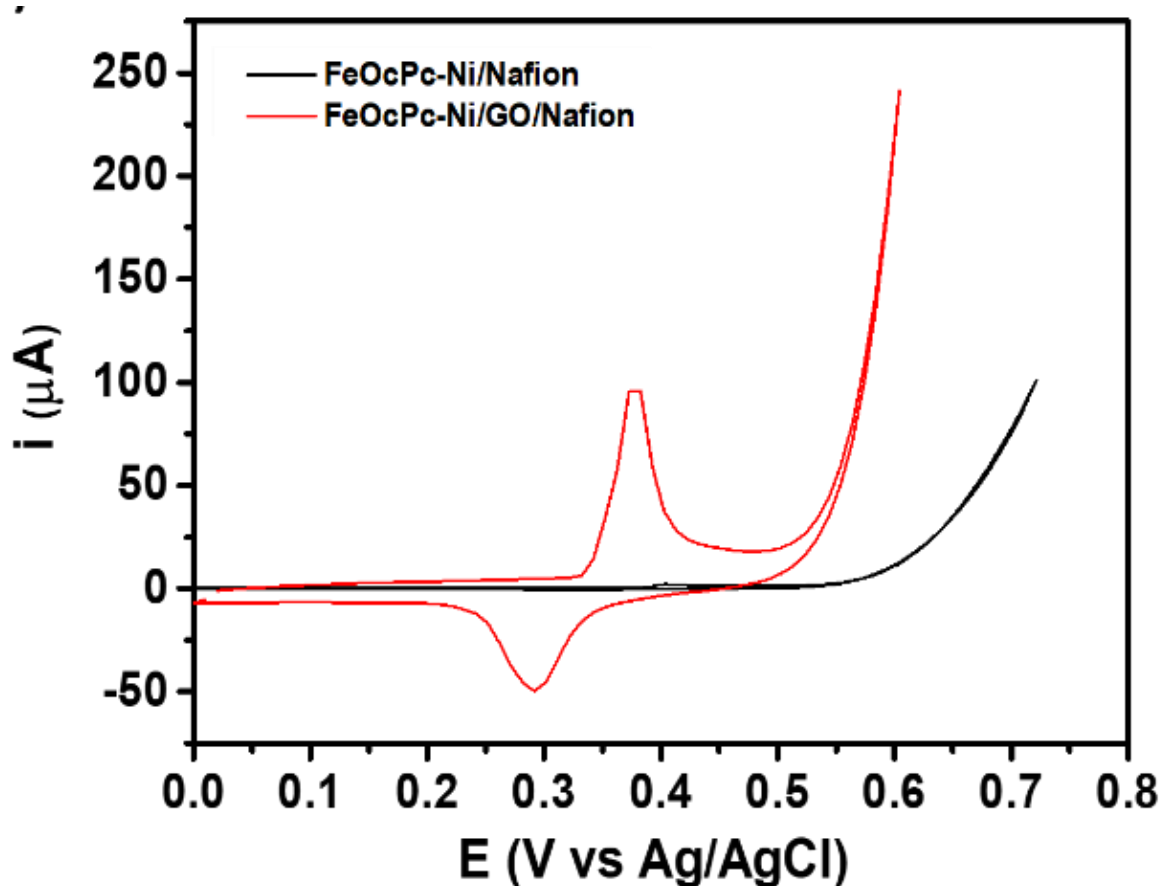
Figura 1-29 Voltamograma cíclico obtido da sequência de dez ciclos do eletrodo modificado FeOcPc/Nafion/GC em solução 1mol.L^{-1} de KOH a 50mV.s^{-1} .



Já as voltametrias cíclicas apresentadas na Figura 1-30 são referentes a uma comparação dos eletrodos FeOcPc-Ni/Nafion/GC e FeOcPc-Ni/GO/Nafion/GC, onde pode se observar a grande contribuição do GO na resposta eletroquímica. A melhora

significativa nas formas do pico pode ser atribuída principalmente as suas propriedades eletrônicas e a sua alta condutividade elétrica associada a sua elevada área superficial. Na literatura é possível encontrar trabalhos contendo estudos da influência do Nafion™, Ni(OH)₂ e GO, tanto em eletrodos de carbono vítreo, como em eletrodos impressos do tipo “printed screen”, que somados aos resultados obtidos nesse trabalho sugerem fortemente que os compósitos híbridos combinam as características individuais de cada material, acelerando a transferência de elétrons, tornando os processos eletroquímicos mais rápidos e reversíveis.

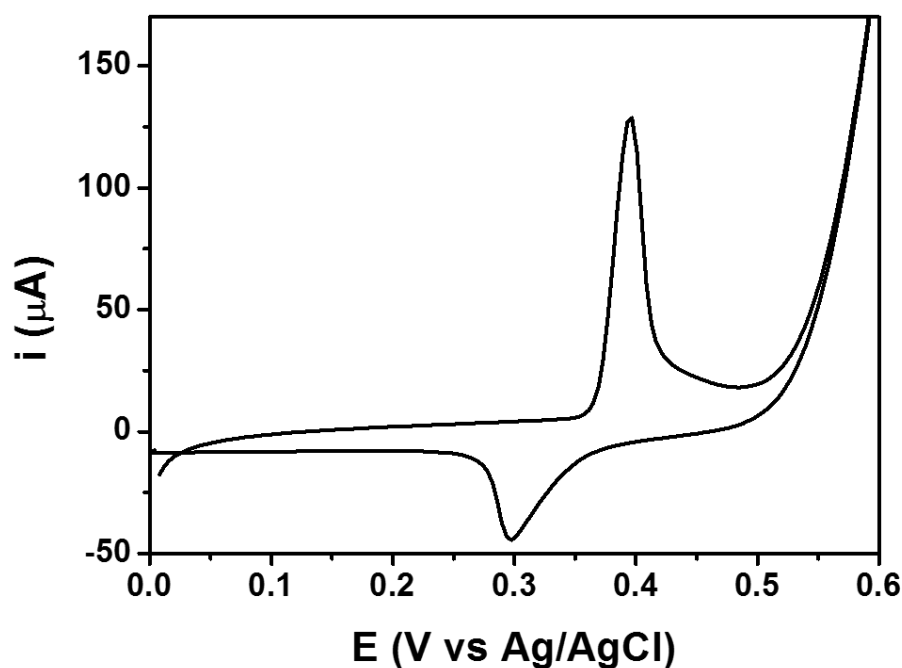
Figura 1-30 Voltamograma cíclico típico do material compósito FeO_cPc-Ni/GO e FeO_cPc-Ni com Nafion depositado sobre GC, em solução 1 mol.L⁻¹ de KOH a 50 mV.s⁻¹.



O material compósito FeO_cPc-Ni/GO é insolúvel e não aderente a superfície do eletrodo convencional, sendo necessário o uso de Nafion™ como polímero adjuvante. De fato, foi possível obter filmes finos aderentes por meio de sua incorporação no material compósito. Assim, uma “tinta” foi preparada pela suspensão de 1 mg de FeO_cPc-Ni/GO em 1 mL de uma mistura de EtOH:H₂O 1:1 (v/v) e 50 μL

de solução de Nafion™. Eletrodos modificados foram preparados depositando-se 4 μL dessa mistura em eletrodos de carbono vítreo ($d = \text{diâmetro de } 3 \text{ mm}$) e deixando secar em temperatura ambiente, sob fluxo de gás nitrogênio. Um voltamograma cíclico típico do compósito FeOcPc-Ni/GO obtido em solução de KOH 1,0 M é mostrado na Figura 1-31.

Figura 1-31 Voltamograma cíclico típico do material compósito FeOcPc-Ni/GO depositado sobre GC em solução alcalina 1 mol.L^{-1} KOH a 50 mV.s^{-1} .

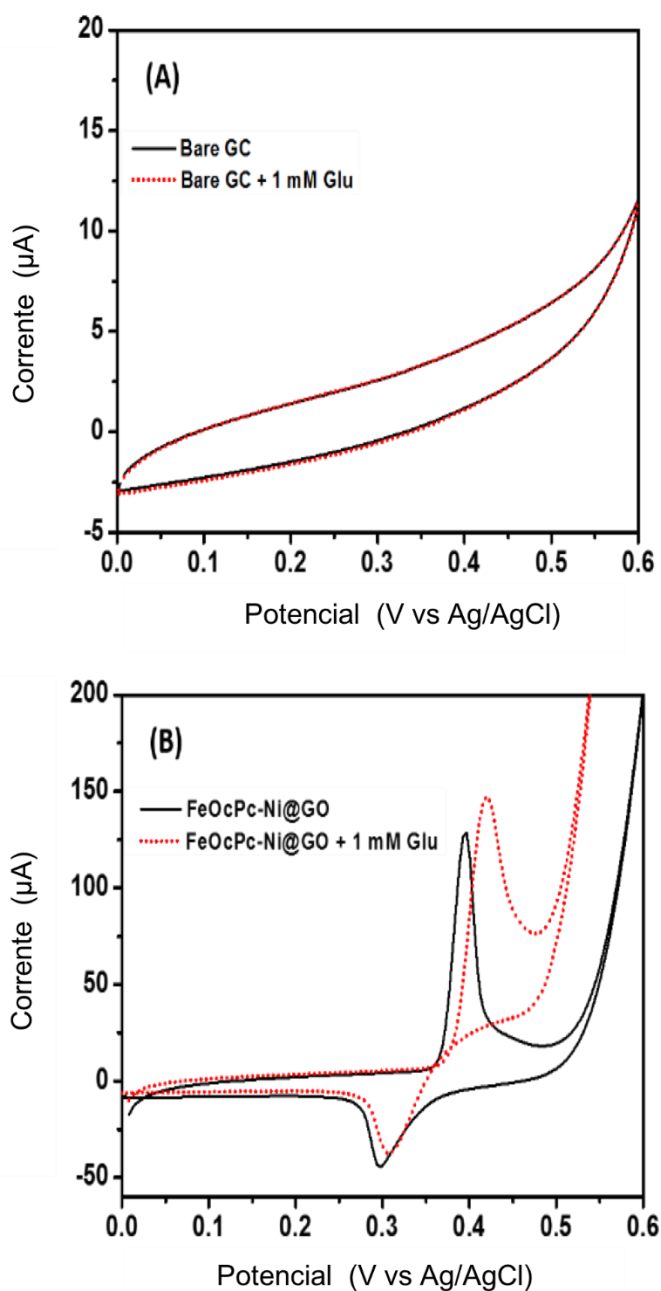


Claramente, o comportamento eletroquímico é semelhante ao das nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, com uma onda anódica aguda em $E_{pa} = 0,39 \text{ V vs Ag/AgCl(KCl sat)}$ e correspondente onda catódica mais larga em $E_{pc} = 0,30 \text{ V}$, iguais aos valores obtidos de E_{ap} e E_{cp} de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ puro ($+0,39$ e $+0,30 \text{ V}$) em trabalhos anteriores. O aumento da corrente anódica com início em $0,5 \text{ V vs Ag /AgCl}$ ($0,72 \text{ V vs NHE}$) foi atribuído à reação de liberação de oxigênio, como esperado para a formação de sítios catalíticos de Ni(III). Considerando a presença de óxido de grafeno reduzido no material nanocompósito, assim como FeOcPc e níquel(II), é esperado um efeito catalítico sinérgico para reações como a oxidação da glicose. Assim, a potencialidade dos eletrodos modificados como sensores amperométricos foi explorada conforme descrito abaixo.

Como visto anteriormente, eletrodos de GC modificados apenas com um filme de FeO_cPc não exibem nenhum sinal redox nos voltamogramas cíclicos e não são estáveis em pH = 7, sendo facilmente lixiviados da superfície do eletrodo. Em contraste, eletrodos modificados de FeO_cPc-Ni/GO são mais estáveis nessas mesmas condições, mas tornam-se muito estáveis quando depositados como suspensão de Nafion™, sendo os eletrodos modificados resultantes adequados para o desenvolvimento de sensores amperométricos. Dentre os substratos possíveis, a D-glicose é um dos mais interessantes devido à relevância de seu monitoramento contínuo para auxiliar os indivíduos com diabetes a manterem boas condições de saúde. A possibilidade de desenvolver eletrodos não-enzimáticos mais eficientes e menos sujeitos a interferentes para oxidação direta deste analito fazendo uso deste tipo de compósito é um importante desafio ainda a ser superado.

A glicose é um composto que parece ser facilmente oxidável, mas nenhuma resposta eletroquímica significativa pode ser obtida utilizando apenas os eletrodos de carbono vítreo. No entanto, eletrodos modificados com o compósito FeO_cPc-Ni/GO apresentam um importante acréscimo de corrente em solução de KOH 1,0 M em torno de 0,45 V. De fato, também é visível um deslocamento da onda anódica para potenciais mais positivos, que pode ser decorrente da interação com a d-glicose, Figura 1-32. Como será confirmado nos próximos ensaios variando-se a concentração do analito.

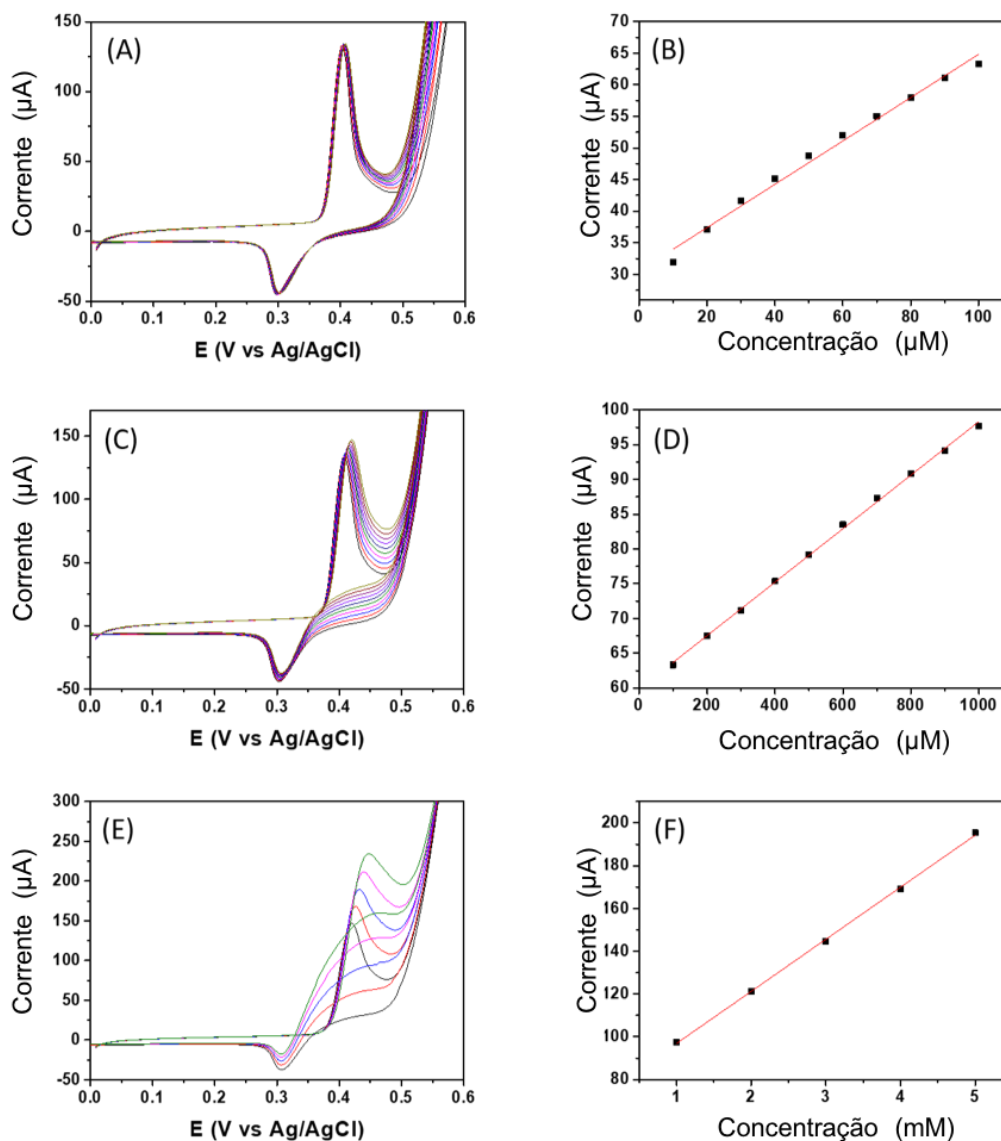
Figura 1-32 Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de GC (A) não modificado e (B) modificado com FeO_cPc-Ni/GO, na ausência e presença de 1 mM de D-glucose, em solução de KOH 1,0 M, velocidade de varredura = 50 mV.s⁻¹.



O aumento da corrente da onda anódica em função da concentração de glicose em torno de +0,45 V na presença dos eletrodos de GC modificados com FeO_cPc-Ni/GO pode ser usado para determinar a concentração de glicose. Para verificar essa possibilidade, voltamogramas cíclicos foram registrados com o referido eletrodo modificado na presença de concentrações crescentes de d-glicose na faixa de 10 a 5000 µM. O comportamento do eletrodo modificado pode ser dividido em três faixas

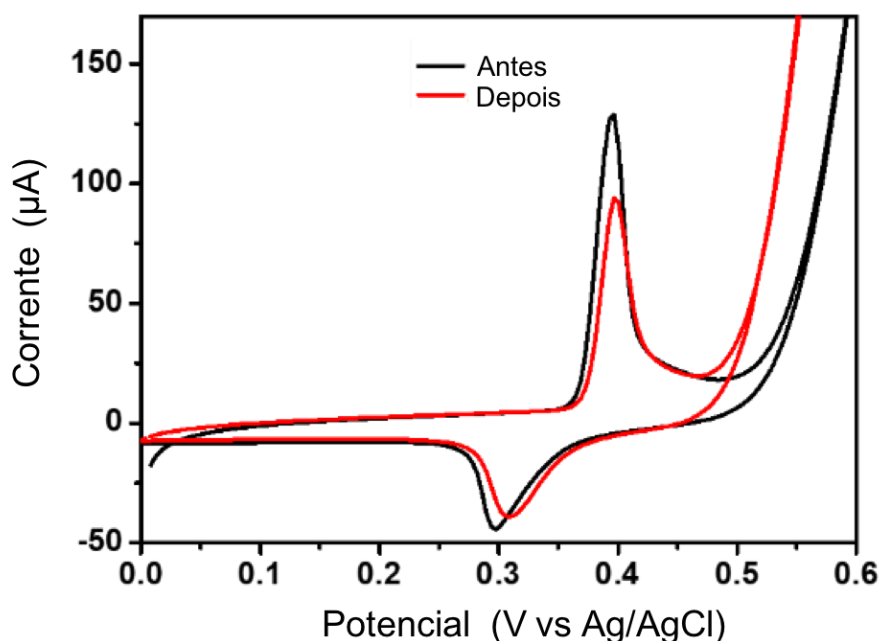
de concentração, 10-100 μM ($R^2 = 0,988$), 100-1000 μM ($R^2 = 0,998$) e 1-5 mM ($R^2 = 0,999$), onde foram observados aumentos lineares da corrente, conforme esperado para um processo de oxidação catalisada pelo material nanocompósito. Também, é possível constatar que a d-glicose não provoca deslocamento significativo da onda anódica na faixa de concentrações de 10 a 100 μM , mas que se torna significativa na faixa acima de 100 μM , como pode se verificar na Figura 1-33.

Figura 1-33: CVs de um CG modificado com FeO_cPc-Ni@GO em solução de KOH 0,1 mol.L⁻¹ e 50 mV s⁻¹, na presença de concentrações crescentes de [d-glicose] e respectivas curvas analíticas em potencial fixo de +0,5 V: (A-B) 10-100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,988$), (C-D) 100-1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,998$), (E-F) 1-5 mmol.L⁻¹ ($R^2=0,999$).



Assim, o potencial de onda anódica correspondente ao processo redox $\text{Ni}^{\text{III/II}}(\text{OH})_2$ foi monitorado após a realização voltamogramas cíclicos na presença de concentração tão alta de glicose quanto 5 mM. Na presença do substrato, claramente se verifica o deslocamento das ondas voltamétricas, Mas, curiosamente, em solução eletrolítica de $\text{KOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, na ausência de glicose, houve apenas um leve ou nenhum deslocamento dos potenciais anódico e catódico, e uma diminuição da corrente como esperado para um processo de lixiviação. Este resultado indica uma estabilidade aprimorada deste novo compósito, conforme demonstrado pelo deslocamento não significativo de E_{pa} e E_{pc} (Figura 1-34) em eletrólito puro, indicando que as interações que provocam o deslocamento são reversíveis e não estão associados com modificações induzidas no material compósito. Isso indica uma melhoria significativa em termos de estabilidade, quando comparado a materiais relatados anteriormente, onde o E_{pa} do processo eletrocatalítico é cada vez mais e irreversivelmente deslocado para potenciais mais positivos, devido à conversão de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ em $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

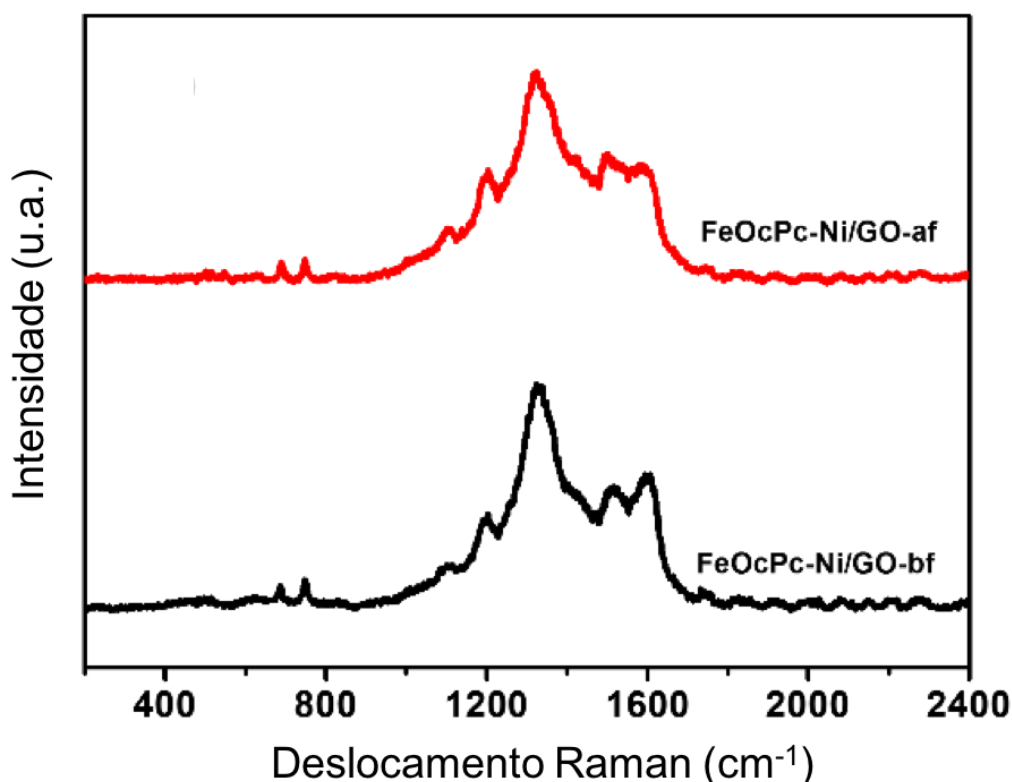
Figura 1-34 Voltamogramas cíclicos de eletrodo de GC modificados com FeOcPc-Ni@GO antes e depois das análises de glicose, em solução de $\text{KOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



A espectroscopia Raman também foi usada para demonstrar as características espectroscópicas do material compósito antes (FeOcPc-Ni/GO-bf) e depois (FeOcPc-Ni/GO-af) da realização de varreduras de voltametria cíclica em solução aquosa de

KOH 1,0 M, conforme mostrado na Figura 1-35. Nenhuma alteração significativa pode ser observada no perfil espectral e nas bandas associadas à ftalocianina, exceto pela diminuição da intensidade relativa da banda em 1600 cm^{-1} , e ao óxido de grafeno que possam sugerir a ocorrência de processos de decomposição expressivas, como esperado para um material nanocompósito com boa estabilidade química.

Figura 1-35 Espectro Raman de FeOcPc-Ni/GO antes (preto) e depois (vermelho) de 50 ciclos voltamétricos na faixa de 0 a 0,6 V, em solução aquosa de KOH 1,0 M, a $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

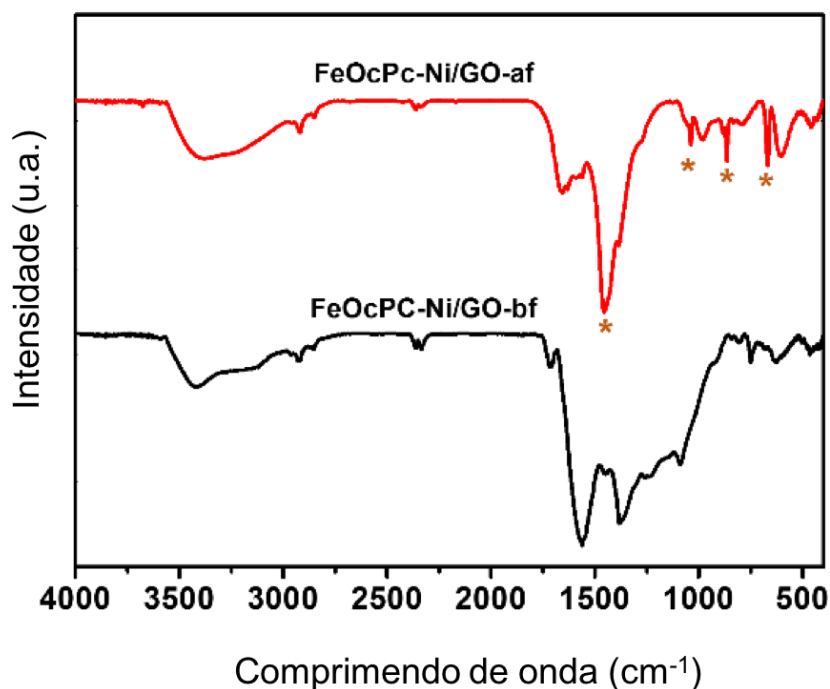


Nenhuma contribuição de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foi observada nos espectros Raman como esperado em função de sua baixa seção de choque de espalhamento, em contraste com a seção de choque de absorção de radiação infravermelho muito maior, provavelmente como consequência da desordem estrutural, em contraste com a alta seção transversal de GO e FeOcPc. Portanto, a espectroscopia Raman não é uma técnica adequada para confirmar a presença de hidróxido de níquel no material, tanto antes quanto após os processos eletroquímicos.

O espectro infravermelho do compósito antes (FeOcPc-Ni/GO-bf) e depois (FeOcPc-Ni/GO-af) das varreduras de voltametria cíclica, são comparados na Figura 1-36. Antes da eletroquímica é possível notar a presença de duas bandas em 1654

cm^{-1} e 1562 cm^{-1} , atribuídas aos modos de estiramento C=C e C=N de FeOcPc e GO. A banda do hidróxido de níquel é bastante intensificada após 50 varreduras de potencial na faixa de 0,0 a 0,6 V, em solução de KOH 1,0 M, dando origem a uma banda intensa atribuída aos modos de estiramento O-H em 3500 cm^{-1} , juntamente com bandas nítidas em 667, 865 e 1038 cm^{-1} características de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Este resultado é consistente com algum grau de reorganização ocorrendo durante as varreduras eletroquímicas levando à formação de hidróxido de níquel no material compósito, um processo não observado por espectroscopia Raman devido à baixa seção de choque intrínseca do hidróxido de níquel.

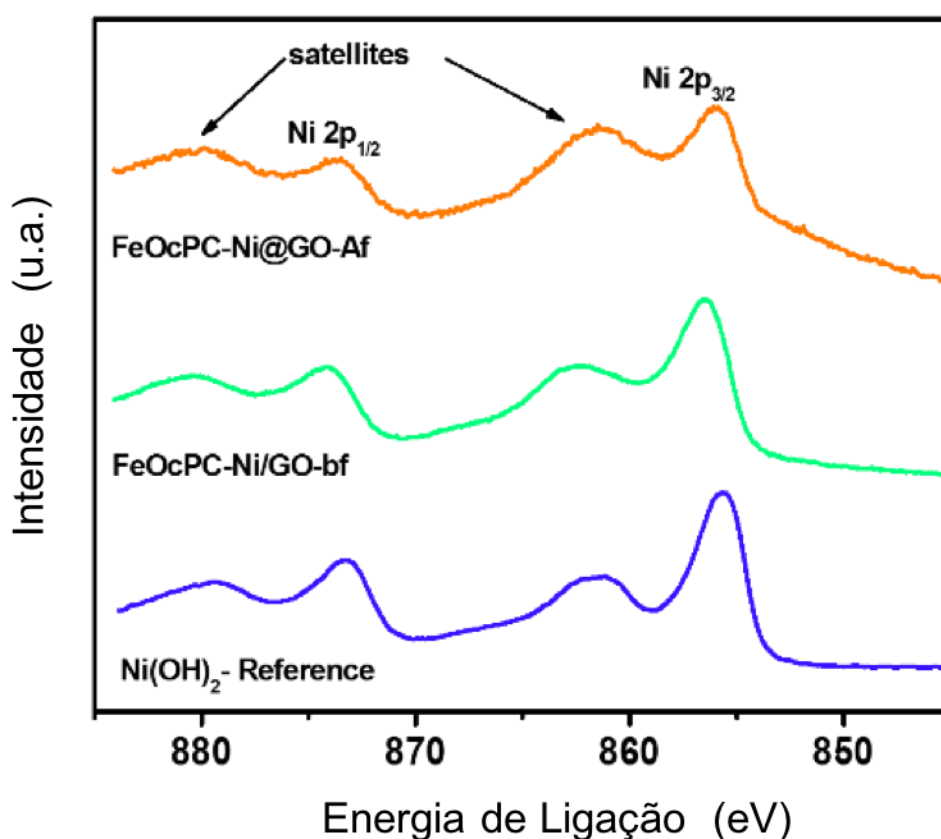
Figura 1-36 Espectros FTIR dos compósitos antes, FeOcPc-Ni/GO-Bf (linha preta), e após 50 varreduras de potencial na faixa de 0,0 a 0,6 V, a 50 mV s^{-1} , FeOcPc-Ni/GO-Af (linha vermelha).



Os espectros XPS de Ni_{2p} de alta resolução dos compósitos antes e depois das varreduras voltamétricas (Figura 1-37) estão em boa concordância com o espectro de referência de uma amostra padrão de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. De fato, pode-se observar que todas as amostras são espectroscopicamente semelhantes mostrando dupletos de acoplamento spin-órbita atribuídos a $\text{Ni}_{2p_{3/2}}$ e $\text{Ni}_{2p_{1/2}}$ em 855,5 eV e 873,1 eV. Os correspondentes picos satélites denominados “*shake-up peaks*” também podem ser observados próximos aos picos principais, indicando a presença de ligação Ni-OH no material conforme preparado e após 50 varreduras na faixa de -0,2 a 0,6 V, em

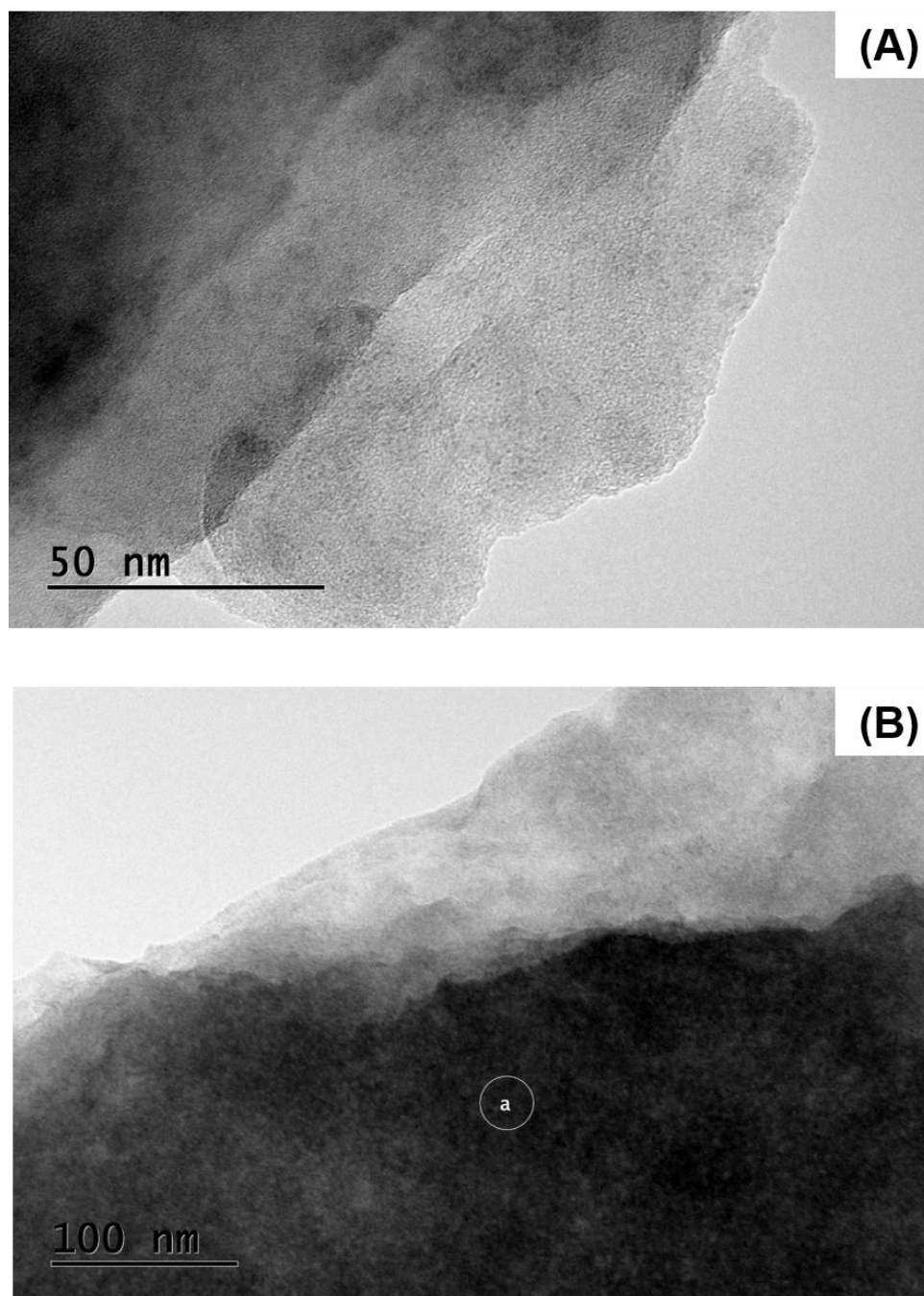
eletrólito KOH 1,0 M e velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹. Apesar dos perfis similares pode-se verificar o alargamento dos picos no material compósito bem como o deslocamento dos picos para regiões de maior energia. Outro aspecto evidente é a diminuição da intensidade relativa dos picos principais do Ni_{2p} em relação aos seus satélites, que devido ao alargamento pode indicar a contribuição do pico de Ni(III), principalmente após os ciclos voltamétricos.

Figura 1-37: Espectros XPS de alta resolução de Ni_{2p} do compósito FeO_cPc-Ni/GO antes e depois de 50 varreduras voltamétricas em solução de KOH 1,0 M, em $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, em comparação com o espectro de referência de Ni(OH)₂.



As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do material compósito, Figura 1-38-A e Figura 1-38-B, também foram obtidas revelando a presença de folhas de GO, mas nenhuma nanopartícula de Ni(OH)₂ pôde ser inicialmente observada.

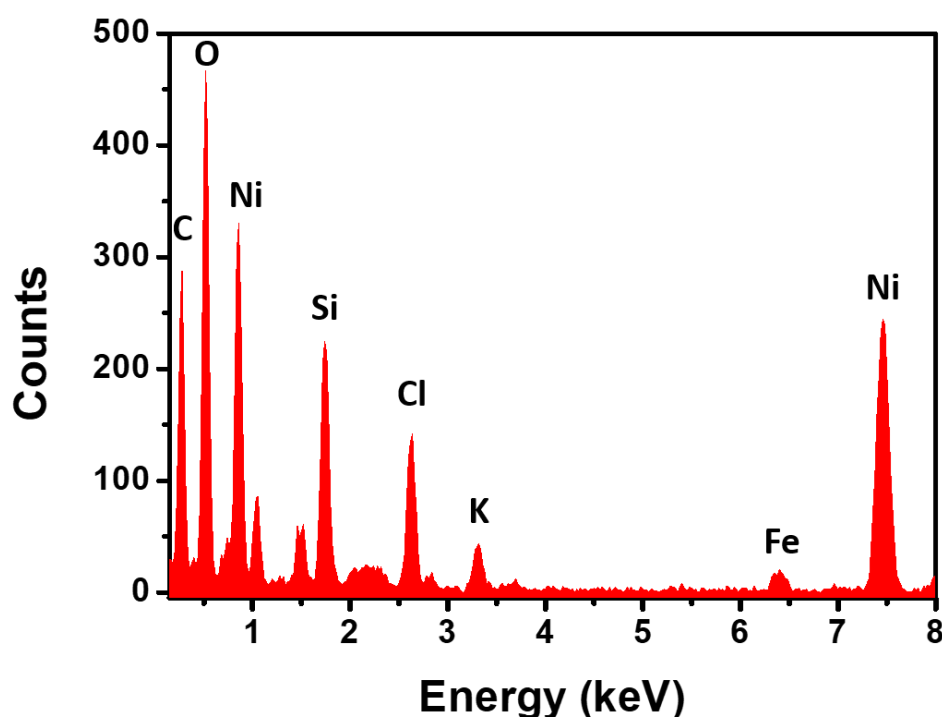
Figura 1-38 Imagens TEM do FeOcPc-Ni/GO (A) antes e (B) depois da focalização de feixe de elétrons demonstrando a formação de nanopartículas de NiO.



No entanto, a análise de EDS (Figura 1-39) em vários locais diferentes da amostra indicou claramente a presença de uma quantidade relativamente grande de níquel, confirmando os resultados de XPS discutidos acima. Conseqüentemente, o hidróxido de níquel deve estar presente como um material amorfo, de baixo contraste, que está dificultando sua visualização por microscopia eletrônica de transmissão. Todavia, é bem conhecido a transformação de nanopartículas de hidróxido de níquel

em NiO em função da incidência do feixe de elétrons.¹⁷⁵ Assim, foi confirmada a formação de nanopartículas de NiO muito pequenas após aquecimento local pelo feixe de elétrons demonstrando a presença de hidróxido de níquel. Logo, o surgimento de bandas no espectro infravermelho associadas aos modos vibracionais do Ni-O após as varreduras eletroquímicas pode ser atribuído à reorganização desse material amorfo gerando nanopartículas de alfa-Ni(OH)₂ com maior grau de cristalinidade.

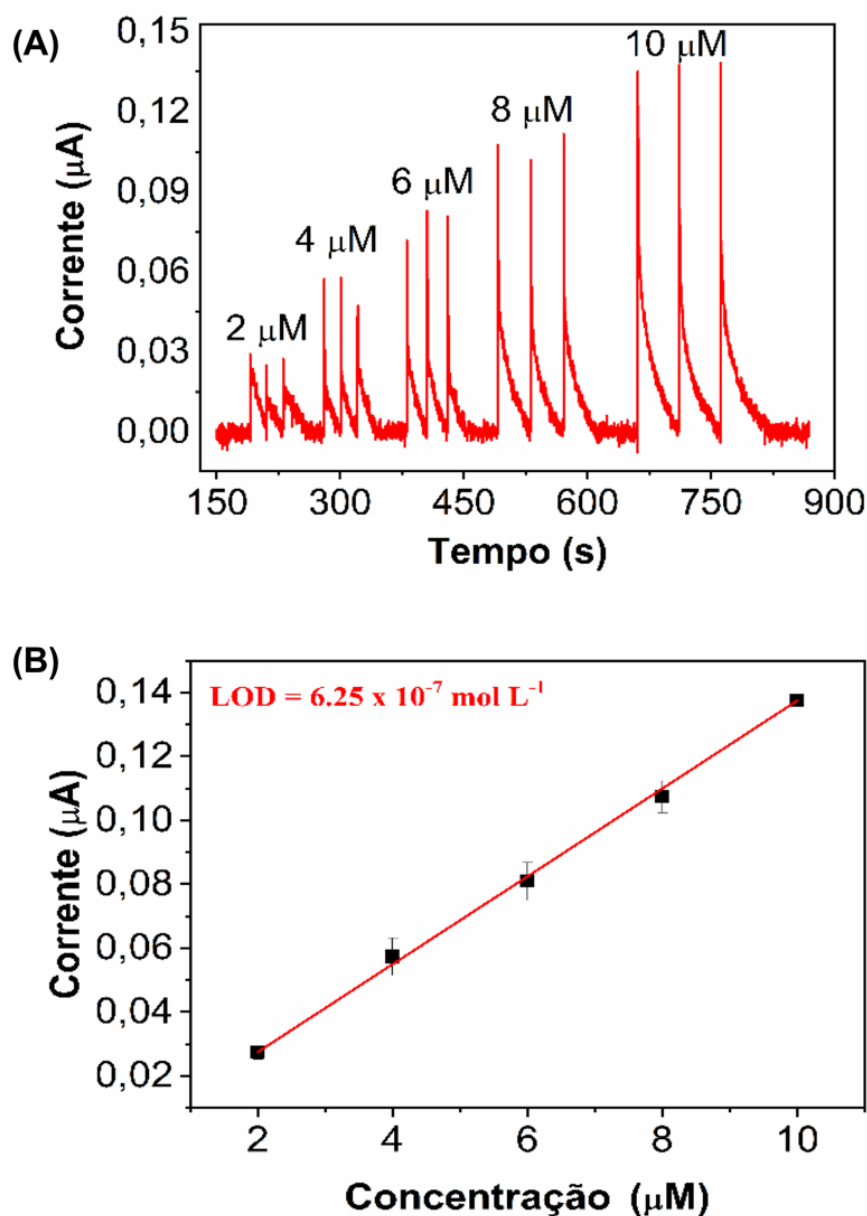
Figura 1-39 Correspondente espectro TEM-EDS de material composto FeOcPc-Ni/GO



A boa resposta eletroquímica dos eletrodos de GC modificados por FeOcPc-Ni/GO nos encorajou a otimizar os parâmetros analíticos usando a técnica de análise por injeção em batelada (BIA) mais sensível e automatizada. Este método envolve a injeção de um volume preciso de uma amostra líquida, através de micropipetas controladas eletronicamente, diretamente na superfície do eletrodo de trabalho que está imerso em um grande volume da solução eletrolítica. Os eletrodos modificados foram primeiro condicionados realizando dez varreduras cíclicas até atingir um perfil voltamétrico estável. Em seguida, parâmetros como volume da amostra, velocidade de injeção, potencial de trabalho e distância do eletrodo de trabalho à ponta da pipeta foram criteriosamente variados a fim de encontrar as melhores condições analíticas.

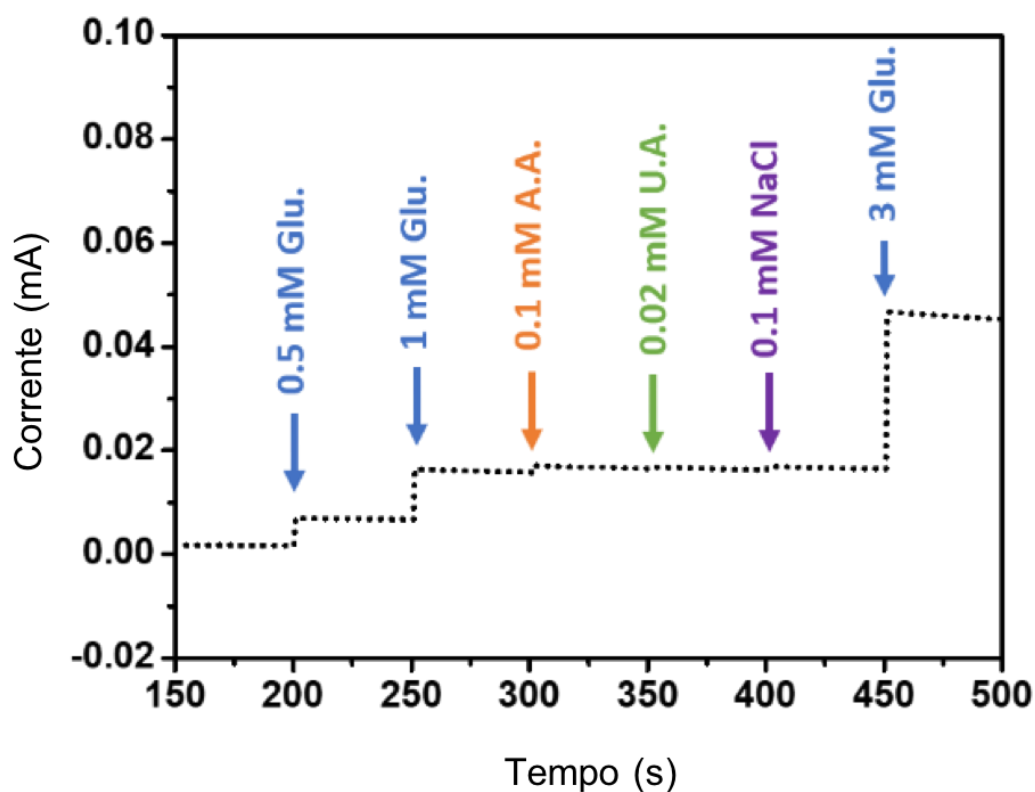
Um BIAgrama mostrando os sinais correspondentes às injeções (em triplicata) de soluções de glicose com concentrações variando de 2,0 a 10 μM em solução de KOH 1,0 M é mostrado na Figura 1-40-A. Essas medidas foram realizadas nas condições otimizadas e demonstraram uma alta sensibilidade de $192,13 \mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ e uma boa relação linear da corrente de pico em função da concentração de glicose (Figura 1-40-B), conforme confirmado pelo coeficiente de correlação $R^2 = 0,999$. O limite de detecção ($3\sigma/\text{inclinação}$) de $0,625 \mu\text{M}$ foi determinado nas condições otimizadas.

Figura 1-40 (A) BIAgrama para concentrações crescentes (faixa de 2,0 a 10 μM) de [d-glicose] em KOH 0,1 M, potencial de análise de +0,50 V (vs Ag/AgCl) e respectiva (B) curva analítica de corrente x concentração.



A aplicabilidade desses eletrodos para preparação de sensores amperométricos para análise de amostras reais é fortemente dependente da seletividade. De fato, um dos maiores desafios para sensores de glicose não enzimáticos é a eliminação de interferência significativa de espécies como Ácido Ascórbico (AA) e Ácido Úrico (UA) presentes em fluidos biológicos. Portanto, as respostas cronoamperométricas dos eletrodos modificados de FeO_cPc-Ni/GO em +0,5 V foram registradas à medida que a concentração de glicose foi aumentada de 0,5 para 3,0 mM, a medida que concentrações típicas de AA (0,1 mM), UA (0,02 mM) e NaCl (0,1 mM) foram adicionadas, conforme mostrado na Figura 1-41. A adição de glicose resultou em um rápido aumento da corrente proporcional à concentração, em comparação com a resposta muito menor produzida pelos interferentes demonstrando a possibilidade de obtenção de respostas com boa exatidão.

Figura 1-41: Curva de corrente em função do tempo visando estudo de possível interferência de analitos mais comumente encontrados em fluidos biológicos. Respostas cronoamperométricas do eletrodo FeO_cPc-Ni@GO com a adição de 0,5 mM de glicose, 1 mM de glicose, 0,1 mM de ácido ascórbico (AA), 0,02 mM de ácido úrico (UA), 0,1 mM de NaCl e 3 mM de glicose, respectivamente, em solução de KOH 0,1 M a +0,50 V (vs Ag/AgCl).



Uma comparação do desempenho analítico do eletrodo de FeO_cPc-Ni/GO/GCE com outros sensores eletroquímicos de glicose relatados com base em vários materiais, está listada na Tabela 1-5, em termos de sensibilidade, faixa linear e limite de detecção (LOD). Pode-se observar que o desempenho do sensor desenvolvido neste trabalho se destaca dos demais por apresentar ampla faixa dinâmica linear, alta sensibilidade e baixíssimo LOD combinados em um mesmo sensor, demonstrando uma alternativa promissora de sensor não-enzimático de glicose.

Tabela 1-5 Comparação dos desempenhos analíticos do sensor não-enzimático FeO_cPc-Ni/GO em relação a outros sensores eletroquímicos de glicose.

| Electrodo | Sensibilidade ($\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$) | Faixa linear (mM) | LOD (μM) | Ref. |
|--|---|----------------------|--------------------------|---------------|
| Ni(OH) ₂ /Au/GC | 371.2 | 0.005- 2.2 | 0.92 | 176 |
| Ni-NPs/GN/GC | 865.0 | 0.005-0.55 | 1.85 | 177 |
| NiO-HAC/GC | 199.86 | 0.01-3.3 | 1.00 | 178 |
| PAA-rGO/VS | | | | |
| PANI/LuPc ₂ /GOx-MFH | 15.31 | 2-12 | 25.0 | 179 |
| CoPc/IL/G/SPCE/PADs | - | 0.01-1.5; 1.0-5.0 | 0.67 | 180 |
| PdNPs/Ni ₅ P ₄ -NF | 242.5 | 0.002-4.65 | 0.91 | 181 |
| Ni-MG-BDD | 1010.8; 660.8 | 0.002-0.5; 0.5-15.5 | 0.24 | 182 |
| MWCNT/Ni-Co/GC | 695 | 0.005-10 | 1.20 | 183 |
| FeO _c Pc-Ni/GO/GC | 192.13 | 0.002-5 | 0.625 | Esse trabalho |

1.5 Conclusão

Em conclusão, descrevemos o desenvolvimento e caracterização de biossensores não enzimáticos de glicose, baseados em compósitos lamelares de FeOcPc-Ni/GO. A caracterização do material mostrou a formação de um material nanocompósito com bom grau de organização, onde as folhas de grafeno estão em arranjo paralelo e FeOcPc-Ni estão empilhadas entre as folhas, produzindo um material eletrocataliticamente ativo altamente condutor. Este material apresentou elevada atividade catalítica para oxidação da glicose, demonstrando seu potencial para preparação de um sensor não-enzimático. Experimentos por análise por injeção em batelada demonstraram bons resultados para glicose na faixa de concentração de 2 a 500 micromolar e o limite de detecção foi estimado em 0,625 μM , com interferência pouco significativa de ácido ascórbico (AA) e ácido úrico (UA). A maioria dos atuais produtos de monitoramento de glicose no mercado depende da propriedade catalítica específica de enzimas como, glicose oxidase ou glicose desidrogenase. No entanto, com os avanços científicos dos últimos anos, muitos esforços foram feitos para melhorar a sensibilidade e o limite de detecção sem perder muita especificidade na detecção de glicose não enzimática. Para melhorar o desempenho de detecção desses biossensores, muito se tem avaliado a associação de óxidos metálicos com vários materiais funcionais, como polímeros condutores e materiais de carbono de detecção.

No futuro, o sistema aqui apresentado ou similares, podem ser testados em ambientes biológicos por meio de testes em animais para observar a biocompatibilidade do sensor. Em suma, a plataforma de detecção desenvolvida combinando óxido de grafeno, níquel e FeOcPc mostra-se bastante versátil e com grande potencial. Essa combinação tem a vantagem de ser simples, baratos e rápidos, tornando essa configuração de sensor uma combinação atraente para diagnósticos e apresentar um grande potencial para diversas aplicações na área clínica e industrial.

1.6 Referências

1. Of, C.; Mellitus, D.; Of, O. C.; Regulation, G.; Diabetes, D. O. F.; *World Health* **2005**, *28*, 224102.
2. Resistance, I.; Function, C.; **2004**, *53*.
3. Thomas, H. E.; McKenzie, M. D.; Angstetra, E.; Campbell, P. D.; Kay, T. W.; *Apoptosis* **2009**, *14*, 1389.
4. Bruen, D.; Delaney, C.; Florea, L.; Diamond, D.; *Sensors (Switzerland)* **2017**, *17*, 1.
5. Bullard, K. M.; Cowie, C. C.; Lessem, S. E.; Saydah, S. H.; Menke, A.; Geiss, L. S.; Orchard, T. J.; Rolka, D. B.; Imperatore, G.; *Morb. Mortal. Wkly. Rep.* **2016**, *67*, 2016.
6. Tan, S. Y.; Mei Wong, J. L.; Sim, Y. J.; Wong, S. S.; Mohamed Elhassan, S. A.; Tan, S. H.; Ling Lim, G. P.; Rong Tay, N. W.; Annan, N. C.; Bhattamisra, S. K.; Candasamy, M.; *Diabetes Metab. Syndr. Clin. Res. Rev.* **2019**, *13*, 364.
7. Redondo, M. J.; Hagopian, W. A.; Oram, R.; Steck, A. K.; Vehik, K.; Weedon, M.; Balasubramanyam, A.; Dabelea, D.; *Diabetologia* **2020**, *63*, 2040.
8. Wang, Q.; Cao, W.; Guo, J.; Ren, J.; Cheng, Y.; Davis, D. N.; *IEEE Access* **2019**, *7*, 102232.
9. Johnston, L.; Wang, G.; Hu, K.; Qian, C.; Liu, G.; *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2021**, *9*.
10. Salek-Maghsoudi, A.; Vakhshiteh, F.; Torabi, R.; Hassani, S.; Ganjali, M. R.; Norouzi, P.; Hosseini, M.; Abdollahi, M.; *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *99*, 122.
11. Karyakin, A. A.; *Electrochem. commun.* **2021**, *125*, 106973.
12. Koepsell, H.; Vallon, V.; *Pflugers Arch. Eur. J. Physiol.* **2020**, *472*, 1107.
13. Sci-Hub | Fructose, galactose and glucose – In health and disease. Clinical Nutrition ESPEN | 10.1016/j.clnesp.2019.07.004 <https://sci-hub.se/10.1016/j.clnesp.2019.07.004> (accessed Nov 29, 2022).
14. Schmiermund, T.; **2021**, *37*.
15. Brabin, B. J.; Hakimi, M.; Pelletier, D.; *J. Nutr.* **1995**, *125*, 604S.
16. Yamada, K.; Sato, D.; Nakamura, T.; Amano, H.; Morimoto, Y.; *J. Physiol. Sci.* **2017**, *67*, 539.

17. Röder, P. V.; Wu, B.; Liu, Y.; Han, W.; *Exp. Mol. Med.* **2016**, *48*, e219.
18. Scarlett, J. M.; Schwartz, M. W.; *F1000Prime Rep.* **2015**, *7*.
19. Mean fasting blood glucose <https://www.who.int/data/gho/indicator-metadata-registry/imr-details/2380> (accessed Nov 29, 2022).
20. Simões, F. R.; Xavier, M. G.; *Nanosci. its Appl.* **2017**, 155.
21. Baranwal, J.; Barse, B.; Gatto, G.; Broncova, G.; Kumar, A.; *Chemosens. 2022, Vol. 10, Page 363* **2022**, *10*, 363.
22. Dhinakaran, V.; Vigneswari, K.; Lavanya, M.; Varsha Shree, M.; *Compr. Anal. Chem.* **2020**, *91*, 235.
23. Nagel, B.; Dellweg, H.; Gierasch, L. M.; *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 143.
24. Nguyen, H. H.; Lee, S. H.; Lee, U. J.; Fermin, C. D.; Kim, M.; *Mater. 2019, Vol. 12, Page 121* **2019**, *12*, 121.
25. Purohit, B.; Vernekar, P. R.; Shetti, N. P.; Chandra, P.; *Sensors Int.* **2020**, *1*, 100040.
26. Zhu, C.; Yang, G.; Li, H.; Du, D.; Lin, Y.; *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 230.
27. Maduraiveeran, G.; Sasidharan, M.; Ganesan, V.; *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *103*, 113.
28. Wang, M.; Yang, Y.; Min, J.; Song, Y.; Tu, J.; Mukasa, D.; Ye, C.; Xu, C.; Heflin, N.; McCune, J. S.; Hsiai, T. K.; Li, Z.; Gao, W.; *Nat. Biomed. Eng. 2022* **2022**, *6*, 1225.
29. Das, A. B.; Kumari, T.; Sahu, P. P.; *Biosens. Food Saf. Qual. Fundam. Appl.* **2022**, 11.
30. Gaddes, D.; Reeves, W. B.; Tadigadapa, S.; *ACS Sensors* **2017**, *2*, 796.
31. Kazura, E.; Lubbers, B. R.; Dawson, E.; Phillips, J. A.; Baudenbacher, F.; *Biomed. Microdevices* **2017**, *19*, 1.
32. Chen, C.; Wang, J.; *Analyst* **2020**, *145*, 1605.
33. Lei, Z. L.; Guo, B.; *Adv. Sci.* **2022**, *9*, 2102924.
34. Damborský, P.; Švitel, J.; Katrlík, J.; *Essays Biochem.* **2016**, *60*, 91.
35. Cali, K.; Tuccori, E.; Persaud, K. C.; *Methods Enzymol.* **2020**, *642*, 435.
36. Afzal, A.; Mujahid, A.; Schirhagl, R.; Bajwa, S. Z.; Latif, U.; Feroz, S.; *Chemosens. 2017, Vol. 5, Page 7* **2017**, *5*, 7.
37. Juska, V. B.; Pemble, M. E.; *Sensors 2020, Vol. 20, Page 6013* **2020**, *20*, 6013.
38. Lee, I.; Probst, D.; Klonoff, D.; Sode, K.; *Biosens. Bioelectron.* **2021**, *181*,

- 113054.
39. Martinkova, P.; Pohanka, M.;
<http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2015.1043661> **2015**, *48*, 2509.
 40. Thévenot, D. R.; Toth, K.; Durst, R. A.; Wilson, G. S.; *Biosens. Bioelectron.* **2001**, *16*, 121.
 41. Akl, M. A.; El-Gharkawy, E. S. R.; El-Mahdy, N. A.; El-Sheikh, S. M.; Sheta, S. M.; *Dalt. Trans.* **2020**, *49*, 15769.
 42. Lindner, E.; Pendley, B. D.; *Anal. Chim. Acta* **2013**, *762*, 1.
 43. Mollarasouli, F.; Kurbanoglu, S.; Ozkan, S. A.; *Biosens. 2019, Vol. 9, Page 86* **2019**, *9*, 86.
 44. Bahadir, E. B.; Sezgintürk, M. K.; *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *68*, 62.
 45. Lakard, B.; *Appl. Sci. 2020, Vol. 10, Page 6614* **2020**, *10*, 6614.
 46. Baracu, A. M.; Gugoasa, L. A. D.; *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 037503.
 47. Amine, A.; Mohammadi, H.; **2018**.
 48. Yoon, J.-Y.; *Introd. to Biosens.* **2016**, 213.
 49. Luong, A. D.; Vashist, S. K.; Luong, J. H.; *Point-of-Care Glucose Detect. Diabet. Monit. Manag.* **2017**, *29*.
 50. Clark, L. C.; Lyons, C.; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1962**, *102*, 29.
 51. Metkar, S. K.; Girigoswami, K.; *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **2019**, *17*, 271.
 52. Wei, M.; Qiao, Y.; Zhao, H.; Liang, J.; Li, T.; Luo, Y.; Lu, S.; Shi, X.; Lu, W.; Sun, X.; *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 14553.
 53. Adeel, M.; Rahman, M. M.; Caligiuri, I.; Canzonieri, V.; Rizzolio, F.; Daniele, S.; *Biosens. Bioelectron.* **2020**, *165*, 112331.
 54. Harper, A.; Anderson, M. R.; *Sensors 2010, Vol. 10, Pages 8248-8274* **2010**, *10*, 8248.
 55. Turner, A. P. F.; Chen, B.; Piletsky, S. A.; *Clin. Chem.* **1999**, *45*, 1596.
 56. Liu, J.; Wang, J.; .
 57. KAWAGURI, M.; YOSHIOKA, T.; NANKAI, S.; *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku* **1990**, *58*, 1119.
 58. Ge, F.; Zhang, X. E.; Zhang, Z. P.; Zhang, X. M.;
<http://dx.doi.org/10.1080/00032719808001846> **2006**, *31*, 383.
 59. Pauliukaite, R.; Malinauskas, A.; Zhylyak, G.; Spichiger-Keller, U. E.; *Electroanalysis* **2007**, *19*, 2491.
 60. Sakakida, M.; Nishida, K.; Shichiri, M.; Ishihara, K.; Nakabayashi, N.; *Sensors*

- Actuators B Chem.* **1993**, *13*, 319.
61. Claremont, D. J.; Penton, C.; Pickup, J. C.; *J. Biomed. Eng.* **1986**, *8*, 272.
 62. Deng, L.; Wang, Y.; Shang, L.; Wen, D.; Wang, F.; Dong, S.; *Biosens. Bioelectron.* **2008**, *24*, 951.
 63. Passos, M. L. C.; Saraiva, M. L. M. F. S.; Lima, J. L. F. C.; *Anal. Chim. Acta* **2010**, *668*, 41.
 64. Yang, S.; Liu, D.; Meng, Q. B.; Wu, S.; Song, X. M.; *RSC Adv.* **2018**, *8*, 32565.
 65. Hendry, S. P.; Turner, A. P. F.; *Horm. Metab. Res. Suppl.* **1988**, *20*, 37.
 66. Hale, P. D.; Skotheim, T. A.; *Synth. Met.* **1989**, *28*, 853.
 67. Haiying, L.; Jiaqi, D.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *300*, 65.
 68. Matthews, D. R.; Bown, E.; Watson, A.; Holman, R. R.; Steemson, J.; Hughes, S.; Scott, D.; *Lancet* **1987**, *329*, 778.
 69. Heller, A.; Feldman, B.; *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2482.
 70. Heller, A.; Feldman, B.; *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 963.
 71. Zhang, W.; Li, G.; *Anal. Sci.* **2004**, *20*, 603.
 72. Rubio Retama, J.; López Cabarcos, E.; Mecerreyes, D.; López-Ruiz, B.; *Biosens. Bioelectron.* **2004**, *20*, 1111.
 73. Khan, G. F.; Ohwa, M.; Wemet, W.; *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 2939.
 74. Palmisano, F.; Zambonin, P. G.; Centonze, D.; Quinto, M.; *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5913.
 75. Lim, B.; Kim, Y. P.; *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* **2014**, *140*, 203.
 76. Li, G.; Wen, D.; *Chinese Chem. Lett.* **2021**, *32*, 221.
 77. Lv, Y.; Jin, S.; Wang, Y.; Lun, Z.; Xia, C.; *J. Iran. Chem. Soc.* **2016**, *13*, 1767.
 78. Song, Y.; Xu, M.; Gong, C.; Shen, Y.; Wang, L.; Xie, Y.; Wang, L.; *Sensors Actuators B Chem.* **2018**, *257*, 792.
 79. Li, J.; Lin, X.; *Biosens. Bioelectron.* **2007**, *22*, 2898.
 80. Wilson, R.; Turner, A. P. F.; *Biosens. Bioelectron.* **1992**, *7*, 165.
 81. Pletcher, D.; *J. Appl. Electrochem.* **1984**, *14*, 403.
 82. Burke, L. D.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1841.
 83. Hwang, D. W.; Lee, S.; Seo, M.; Chung, T. D.; *Anal. Chim. Acta* **2018**, *1033*, 1.
 84. Si, P.; Huang, Y.; Wang, T.; Ma, J.; *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3487.
 85. Hassan, M. H.; Vyas, C.; Grieve, B.; Bartolo, P.; *Sensors (Basel)*. **2021**, *21*.
 86. Sadak, O.; *Nanocomposites* **2021**, *7*, 44.
 87. Ridhuan, N. S.; Abdul Razak, K.; Lockman, Z.; *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 1.

88. Hassan, M. H.; Vyas, C.; Grieve, B.; Bartolo, P.; *Sensors* **2021**, *21*.
89. Adeel, M.; Rahman, M. M.; Caligiuri, I.; Canzonieri, V.; Rizzolio, F.; Daniele, S.; *Biosens. Bioelectron.* **2020**, *165*, 112331.
90. Lin, X.; Wang, Y.; Zou, M.; Lan, T.; Ni, Y.; *Chinese Chem. Lett.* **2019**, *30*, 1157.
91. Hassan, I. U.; Salim, H.; Naikoo, G. A.; Awan, T.; Dar, R. A.; Arshad, F.; Tabidi, M. A.; Das, R.; Ahmed, W.; Asiri, A. M.; Qurashi, A. H.; *J. Saudi Chem. Soc.* **2021**, *25*.
92. Jagadeesan, M. S.; Movlaee, K.; Krishnakumar, T.; Leonardi, S. G.; Neri, G.; *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *835*, 161.
93. Qian, J.; Wang, Y.; Pan, J.; Chen, Z.; Wang, C.; Chen, J.; Wu, Z.; Yangyue; *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *239*, 122051.
94. Wang, F.; Zhang, Y.; Liang, W.; Chen, L.; Li, Y.; He, X.; *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *273*, 41.
95. Li, Y.; Xie, M.; Zhang, X.; Liu, Q.; Lin, D.; Xu, C.; Xie, F.; Sun, X.; *Sensors Actuators, B Chem.* **2019**, *278*, 126.
96. Chang, G.; Shu, H.; Huang, Q.; Oyama, M.; Ji, K.; Liu, X.; He, Y.; *Electrochim. Acta* **2015**, *157*, 149.
97. Yang, H.; Wang, Z.; Zhou, Q.; Xu, C.; Hou, J.; *Microchim. Acta* **2019**, *186*, 1.
98. Chen, F.; Li, J.-H.; Chi, Y.-C.; Dan, Z.-H.; Qin, F.-X.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2020**, *20*, 7333.
99. Chen, J.; Liu, C.; Huang, Y. T.; Lee, H.; Feng, S. P.; *Nanotechnology* **2018**, *29*, 505501.
100. Niu, X.; Li, X.; Pan, J.; He, Y.; Qiu, F.; Yan, Y.; *RSC Adv.* **2016**, *6*, 84893.
101. Radhakrishnan, S.; Lakshmy, S.; Santhosh, S.; Kalarikkal, N.; Chakraborty, B.; Rout, C. S.; *Biosens. 2022, Vol. 12, Page 467* **2022**, *12*, 467.
102. El-Refaei, S. M.; Saleh, M. M.; Awad, M. I.; .
103. Wang, C.; Yang, X.; Zhu, G.; Wang, T.; Yu, D.; Lu, Y.; Yu, H.; *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2022**, 130672.
104. Mahshid, S. S.; Mahshid, S.; Dolati, A.; Ghorbani, M.; Yang, L.; Luo, S.; Cai, Q.; *J. Alloys Compd.* **2013**, *554*, 169.
105. Chang, A. S.; Tahira, A.; Solangi, Z. A.; Solangi, A. G.; Ibupoto, M. H.; Chang, F.; Medany, S. S.; Nafady, A.; Kasry, A.; Willander, M.; Ibupoto, Z. H.; *Bull. Mater. Sci.* **2022**, *45*, 1.

106. Su, Y.; Guo, H.; Wang, Z.; Long, Y.; Li, W.; Tu, Y.; *Sensors Actuators B Chem.* **2018**, *255*, 2510.
107. Shim, K.; Lee, W. C.; Heo, Y. U.; Shahabuddin, M.; Park, M. S.; Hossain, M. S. A.; Kim, J. H.; *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1.
108. Dhineshababu, N. R.; Rajendran, V.; Nithyavathy, N.; Vetumperumal, R.; *Appl. Nanosci.* **2016**, *6*, 933.
109. Hsu, Y. W.; Hsu, T. K.; Sun, C. L.; Nien, Y. T.; Pu, N. W.; Ger, M. Der; *Electrochim. Acta* **2012**, *82*, 152.
110. Zhang, H.; Liu, S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *485*, 159.
111. Lakhdari, D.; Guittoum, A.; Benbrahim, N.; Belgherbi, O.; Berkani, M.; Vasseghian, Y.; Lakhdari, N.; *Food Chem. Toxicol.* **2021**, *151*, 112099.
112. Deshmukh, M. A.; Kang, B. C.; Ha, T. J.; *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 5112.
113. Shahid, M. U.; Mohamed, N. M.; Muhsan, A. S.; Bashiri, R.; Shamsudin, A. E.; Zaine, S. N. A.; *Diam. Relat. Mater.* **2019**, *94*, 242.
114. Khan, A.; Khan, A. A. P.; Marwani, H. M.; Alotaibi, M. M.; Asiri, A. M.; Manikandan, A.; Siengchin, S.; Rangappa, S. M.; *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*.
115. Chen, L.; Zhang, X.; Cheng, X.; Xie, Z.; Kuang, Q.; Zheng, L.; *Nanoscale Adv.* **2020**, *2*, 2628.
116. Long, J. R.; Yaghi, O. M.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213.
117. Sun, Y.; Li, Y.; Wang, N.; Xu, Q. Q.; Xu, L.; Lin, M.; *Electroanalysis* **2018**, *30*, 474.
118. Chen, S.; Liu, D.; Song, N.; Wang, C.; Lu, X.; *Compos. Commun.* **2022**, *30*, 101074.
119. Gong, M.; Wang, D. Y.; Chen, C. C.; Hwang, B. J.; Dai, H.; *Nano Res.* **2015**, *9*, 28.
120. Pujari, S. S.; Kadam, S. A.; Ma, Y. R.; Khalate, S. A.; Katkar, P. K.; Marje, S. J.; Patil, U. M.; *J. Porous Mater.* **2021**, *28*, 369.
121. Geng, X.; Zhang, H.; Ye, W.; Ma, Y.; Zhong, H.; *J. Power Sources* **2008**, *185*, 627.
122. Carvalho, L. L.; Colmati, F.; Tanaka, A. A.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 16118.
123. Othman, P. N. A. M.; Karim, N. A.; Kamarudin, S. K.; *Int. J. Energy Res.* **2021**, *45*, 12693.
124. Yang, Q.; Fu, Y.; Liao, W.; Zhang, Y.; Qian, M.; Dai, H.; Tong, X.; Chen, T.; *Int.*

- J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 39736.
125. Lu, W.; Wu, X.; *New J. Chem.* **2018**, *42*, 3180.
126. Zhan, T.; Yin, H.; Zhu, J.; Chen, J.; Gong, J.; Wang, L.; Nie, Q.; *J. Alloys Compd.* **2019**, *786*, 18.
127. Liu, T.; Li, M.; Dong, P.; Zhang, Y.; Zhou, M.; *Sensors Actuators B Chem.* **2018**, *260*, 962.
128. Xu, J.; Chen, T.; Qiao, X.; Sheng, Q.; Yue, T.; Zheng, J.; *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *561*, 25.
129. Liu, S.; Yu, B.; Zhang, T.; *Electrochim. Acta* **2013**, *102*, 104.
130. Darvishi, S.; Souissi, M.; Karimzadeh, F.; Kharaziha, M.; Sahara, R.; Ahadian, S.; *Electrochim. Acta* **2017**, *240*, 388.
131. Lu, W.; Qin, X.; Asiri, A. M.; Al-Youbi, A. O.; Sun, X.; *Analyst* **2013**, *138*, 417.
132. Mao, W.; He, H.; Ye, Z.; Huang, J.; *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *832*, 275.
133. Lv, X.; Tan, R.; Xu, X.; Li, Y.; Geng, C.; Fang, Y.; Tan, C. P.; Cui, B.; Wang, L.; *J. Appl. Electrochem.* **2022**, *52*, 895.
134. Zhe, T.; Sun, X.; Liu, Y.; Wang, Q.; Li, F.; Bu, T.; Jia, P.; Lu, Q.; Wang, J.; Wang, L.; *Microchem. J.* **2019**, *151*, 104197.
135. Qiao, Y.; Liu, Q.; Lu, S.; Chen, G.; Gao, S.; Lu, W.; Sun, X.; *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8*, 5411.
136. Zeraati, M.; Alizadeh, V.; Kazemzadeh, P.; Safinejad, M.; Kazemian, H.; Sargazi, G.; *J. Porous Mater.* **2022**, *29*, 257.
137. Martínez-Díaz, M. V.; De La Torre, G.; Torres, T.; *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7090.
138. Mack, J.; Kobayashi, N.; *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 281.
139. Wöhrle, D.; *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 942.
140. Leznoff, C. C.; **1993**.
141. Swart, G.; Fourie, E.; Swarts, J. C.; *Mol. 2022, Vol. 27, Page 1529* **2022**, *27*, 1529.
142. Lever, A. B. P.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1965**, *7*, 27.
143. Bilimleri, Y.; Arslan, S.; Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, B.; *Prof. Dr. Abdüsselam ULUÇAM Armağanı* **2016**, *2*.
144. Cranston, R. R.; Lessard, B. H.; *RSC Adv.* **2021**, *11*, 21716.
145. Koudia, M.; Abel, M.; Maurel, C.; Bliiek, A.; Catalin, D.; Mossoyan, M.; Mossoyan, J. C.; Porte, L.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10058.

146. Zhu, R.; Qiu, X.; Chen, Y.; Qian, S.; *J. Lumin.* **2006**, 119–120, 522.
147. Grobosch, M.; Schmidt, C.; Kraus, R.; Knupfer, M.; *Org. Electron.* **2010**, 11, 1483.
148. Xia, J.; Cao, R.; Wu, Q.; *RSC Adv.* **2022**, 12, 13975.
149. Martynov, A. G.; Gorbunova, Y. G.; Nefedov, S. E.; Tsivadze, A. Y.; Sauvage, J. P.; *European J. Org. Chem.* **2012**, 2012, 6888.
150. Ghani, F.; Kristen, J.; Riegler, H.; *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57, 439.
151. Abe, T.; Nagai, K.; *Org. Electron.* **2007**, 8, 262.
152. Hush, N. S.; Woolsey, I. S.; <http://dx.doi.org/10.1080/00268977100101641> **2010**, 21, 465.
153. Fornari, R. P.; Aragón, J.; Troisi, A.; *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 7987.
154. Veerakumar, P.; Hung, S. T.; Hung, P. Q.; Lin, K. C.; *J. Agric. Food Chem.* **2022**, 70, 8523.
155. Yuan, Y.; Li, H.; Jiang, Z.; Lin, Z.; Tang, Y.; Wang, H.; Liang, Y.; *Chem. Sci.* **2022**, 13, 11260.
156. Ozoemena, K. I.; Nyokong, T.; *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 2669.
157. Kantize, K.; Booyesen, I. N.; Mambanda, A.; *J. Electroanal. Chem.* **2019**, 850, 113391.
158. Dogo, S.; Germain, J. P.; Maleysson, C.; Pauly, A.; *Thin Solid Films* **1992**, 219, 251.
159. Bouvet, M.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 384, 366.
160. Santos, W. de J. R.; Sousa, A. L.; Sotomayor, M. del P. T.; Damos, F. S.; Tanaka, S. M. C. N.; Kubota, L. T.; Tanaka, A. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 1180.
161. Erbahar, D. D.; Gümüş, G.; Pamir, Ö.; Musluoğlu, E.; Ahsen, V.; Gürol, I.; Harbeck, M.; *Sensors Actuators B Chem.* **2016**, 227, 277.
162. Hassan, S. S. M.; Mahmoud, W. H.; Elmosallamy, M. A. F.; Almarzooqi, M. H.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2005**, 39, 315.
163. Gonçalves, J. M.; Iglesias, B. A.; Martins, P. R.; Angnes, L.; *Analyst* **2021**, 146, 365.
164. Diab, N.; Morales, D. M.; Andronescu, C.; Masoud, M.; Schuhmann, W.; *Sensors Actuators B Chem.* **2019**, 285, 17.
165. Fomo, G.; Nwaji, N.; Nyokong, T.; *J. Electroanal. Chem.* **2018**, 813, 58.
166. Mphuthi, N. G.; Adekunle, A. S.; Ebenso, E. E.; *Sci. Reports* 2016 61 **2016**, 6,

- 1.
167. Zhihua, L.; Xucheng, Z.; Jiyong, S.; Xiaobo, Z.; Xiaowei, H.; Tahir, H. E.; Holmes, M.; *Sensors Actuators B Chem.* **2016**, *226*, 553.
168. Cui, L.; Pu, T.; Liu, Y.; He, X.; *Electrochim. Acta* **2013**, *88*, 559.
169. Bouvet, M.; Gaudillat, P.; Suisse, J. M.; <https://doi.org/10.1142/S1088424613300073> **2013**, *17*, 913.
170. Devasenathipathy, R.; Karuppiah, C.; Chen, S. M.; Palanisamy, S.; Lou, B. S.; Ali, M. A.; Al-Hemaid, F. M. A.; *RSC Adv.* **2015**, *5*, 26762.
171. Özcan, L.; Şahin, Y.; Türk, H.; *Biosens. Bioelectron.* **2008**, *24*, 512.
172. Chaiyo, S.; Mehmeti, E.; Siangproh, W.; Hoang, T. L.; Nguyen, H. P.; Chailapakul, O.; Kalcher, K.; *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *102*, 113.
173. Baytemir, G.; Gürol, İ.; Karakuş, S.; Taşaltın, C.; Taşaltın, N.; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2022**, *33*, 16586.
174. Yuan, B.; Zeng, X.; Xu, C.; Liu, L.; Ma, Y.; Zhang, D.; Fan, Y.; *Sensors Actuators B Chem.* **2013**, *184*, 15.
175. Haga, M. A.; *Inorganica Chim. Acta* **1983**, *75*, 29.
176. Chen, J.; Zheng, J.; *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *749*, 83.
177. Wang, B.; Li, S.; Liu, J.; Yu, M.; *Mater. Res. Bull.* **2014**, *49*, 521.
178. Ni, Y.; Xu, J.; Liang, Q.; Shao, S.; *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *250*, 491.
179. Al-Sagur, H.; Komathi, S.; Khan, M. A.; Gurek, A. G.; Hassan, A.; *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *92*, 638.
180. Chaiyo, S.; Mehmeti, E.; Siangproh, W.; Hoang, T. L.; Nguyen, H. P.; Chailapakul, O.; Kalcher, K.; *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *102*, 113.
181. Wang, M.; Ma, Z.; Li, J.; Zhang, Z.; Tang, B.; Wang, X.; *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *511*, 355.
182. Deng, Z.; Long, H.; Wei, Q.; Yu, Z.; Zhou, B.; Wang, Y.; Zhang, L.; Li, S.; Ma, L.; Xie, Y.; Min, J.; *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *242*, 825.
183. Ramachandran, K.; Raj Kumar, T.; Babu, K. J.; Gnana Kumar, G.; *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1.

Capítulo 2

Síntese e caracterização de MOFs porfirínicos por métodos diretos e pós-metalatação.

2 CAPÍTULO 2

2.1 Introdução

Os materiais porosos há muito despertam o interesse e a curiosidade de muitos pesquisadores e cientistas de materiais.¹ Dependendo do volume e geometria dos poros em relação ao de moléculas, moléculas hóspedes podem penetrar e ocupar os espaços dos poros definidos pela arquitetura molecular da matriz. E, uma vez incluídos, estão vulneráveis a transformações físicas e químicas num ambiente totalmente diverso do meio externo. Tais interações em ambientes confinados podem induzir a ocorrência de eventos específicos de interação/transformação impossíveis em outras condições.^{2,3} O grande interesse industrial e comercial por trás desses materiais abrange sua ampla gama de aplicações, principalmente nas fronteiras do conhecimento nas áreas de armazenamento e separação de moléculas, bem como em catálise heterogênea.⁴⁻⁷ Até pouco tempo atrás, conhecíamos apenas dois tipos de materiais porosos, os materiais inorgânicos e à base de carbono. Os materiais derivados de aluminossilicatos e os aluminofosfatos são certamente as subclasses mais importantes de materiais inorgânicos porosos, onde se destacam as zeólitas.^{8,9} Já no caso dos materiais de carbono, destacam-se os carvões ativados, que possuem porosidade permanente e uma elevada área superficial, apesar de possuírem uma estrutura amorfa desordenada.¹⁰⁻¹²

De acordo com a notação IUPAC, os materiais porosos são classificados de acordo com o tamanho de seus poros. Os materiais microporosos têm dimensões de poros inferiores a 2 nm, os materiais mesoporosos têm diâmetros de poros que variam de 2 nm a 50 nm e os materiais macroporosos têm diâmetros de poros superiores a 50 nm.¹³

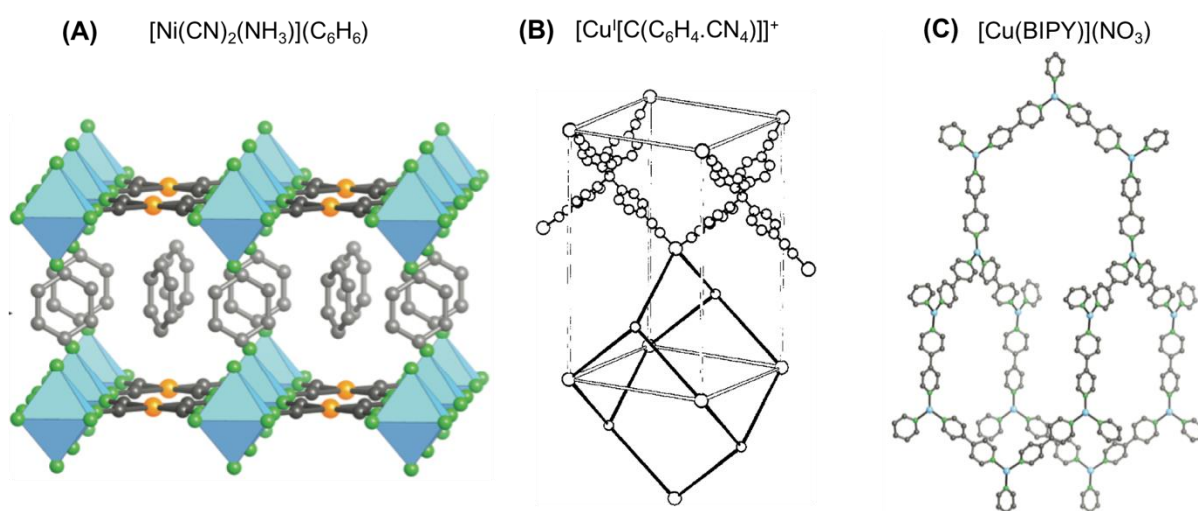
Tendo-se em vista as relevantes possibilidades de aplicação, grandes esforços têm sido focados no desenvolvimento de novos materiais porosos sintéticos principalmente nas últimas décadas.¹ Porém, preparar materiais cristalinos com poros de dimensões controladas não é uma tarefa muito simples, principalmente utilizando as estratégias da química orgânica. Em contraste, a variedade de geometrias e forças de ligação metal-ligante, além da variedade de constantes de formação, de estruturas e composições possíveis aliadas a simplicidade dos processos de preparação, chamou a atenção para os polímeros de coordenação.^{14,15} O princípio do

desenvolvimento de polímeros de coordenação do tipo metal-orgânicas, está relacionado a extensão da química de coordenação do regime molecular proposto por Werner para dimensões superiores. O primeiro polímero de coordenação com a fórmula $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_6$, foi descoberto por Hofmann e colaboradores em 1897, a partir da adição de benzeno em uma solução contendo $\text{Ni}(\text{CN})_2$ e amônia (Figura 2-1 A). No entanto, sua estrutura cristalina não foi confirmada até 1954, quando Powell e colaboradores relataram que se tratava de uma rede de íons Ni^{2+} octaédricos e quadrados planares coordenados por íons CN^- em ponte, formando estruturas bidimensionais porosas preenchidas com moléculas de benzeno. Essas moléculas de benzeno atuam como molde para a formação dos poros, no entanto a remoção das mesmas promovia o colapso da estrutura. Apesar disso, a elucidação estrutural desse material demonstrou a possibilidade de preparação de polímeros automontados unicamente por interações coordenativas estendidas despertando o interesse de muitos pesquisadores.¹⁶ De fato, materiais com poros maiores e mais acessíveis poderiam, em teoria, ser preparados pela simples substituição dos cianetos por ligantes orgânicos maiores e mais volumosos. Um outro marco no desenvolvimento da classe de materiais que viriam a ser denominados Metal-Organic Frameworks, ou MOFs, ocorreu em 1990, quando Robson e colaboradores reportaram os estudos do material com fórmula mínima $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN}_4)]$ na qual moléculas de tetracianotetrafenilmetano estão interconectadas por íons $\text{Cu}(\text{I})$, formando estrutura tridimensional estendida, onde os poros de 700 \AA^3 de volume tem estrutura do tipo adamantano (Figura 2-1 B).^{17,18} Assim, foi demonstrado a viabilidade de se controlar a geometria e tamanho dos poros utilizando ligantes adequados, e estabelecendo uma ampla gama de possíveis estruturas que poderiam ser preparadas utilizando-se moléculas orgânicas (ligantes) com tamanho e estruturas determinadas.

Nos últimos cem anos, ao longo do desenvolvimento desses materiais, diversos termos foram introduzidos como polímeros de coordenação, redes de coordenação, materiais inorgânico-orgânicos.¹⁹ Todavia, foi somente em 1995 que o termo rede metal-orgânica (MOF) foi usada pela primeira vez por Yaghi e colaboradores para descrever a extensa rede gerada pelo material de fórmula $[\text{Cu}(\text{BIPY})](\text{NO}_3)$, na qual centros planares e trigonais de Cu^{I} estão coordenados por ligantes 4,4'-bipiridina formando estruturas tridimensionais onde os poros são ocupados por ânions nitrato (Figura 2-1 C).²⁰ Este trabalho se tornou um marco e uma excelente referência na

síntese de materiais de rede metal-orgânica, pois as estruturas apresentavam uma boa estabilidade e não colapsavam em função da remoção das moléculas do solvente permanecendo acessíveis a outras moléculas. Desde a publicação deste trabalho, esta área da ciência de materiais tem crescido rapidamente, diante da versatilidade da química de coordenação dos sítios metálicos e componentes orgânicos.

Figura 2-1 (A) A estrutura do polímero de coordenação do tipo Hoffman, de estrutura lamelar e fórmula mínima $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_6$; (B) Estrutura do polímero de coordenação $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN}_4)]$ enfatizando a geometria de poro do tipo adamantano; e (C) Estrutura 3D do $[\text{Cu}(\text{BIPY})](\text{NO}_3)$ baseada em ligantes 4,4'-BIPY lineares conectados por íons Cu^+ .



2.1.1 MOFs (Metal-Organic Frameworks)

Como vimos, os materiais porosos tradicionalmente conhecidos são orgânicos ou inorgânicos, mas recentemente e com a evolução do conhecimento sobre os polímeros de coordenação metal-orgânicos, surgiram os MOFs (*Metal-Organic Frameworks*). Esta nova classe de materiais porosos híbridos inorgânico-orgânicos pode combinar as propriedades características dos materiais orgânicos e dos inorgânicos.^{21,22} Desde que o termo MOF foi proposto por Yaghi e colaboradores em 1995, muitas definições conflitantes misturavam conceitos de polímeros de coordenação e essas estruturas metal-orgânicas, gerando uma certa confusão. Assim, em 2013, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) recomendou as seguintes definições para os termos mais comumente utilizados para esse tipo de materiais:²³

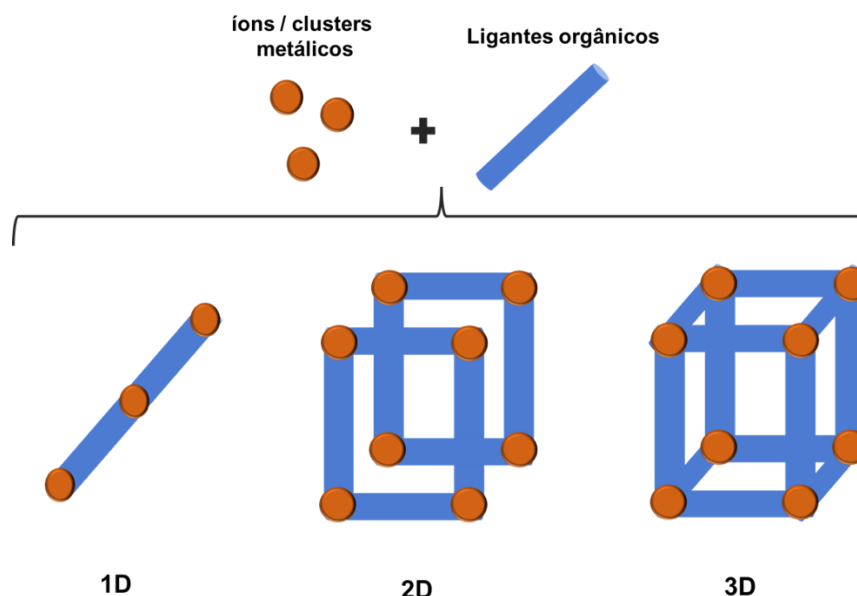
Polímero de coordenação: termo geral para descrever todos os materiais que se entendem em 1, 2 ou 3 dimensões tendo íons metálicos como conectores de moléculas orgânicas ou ligantes bi e/ou multidentados.

Rede de Coordenação: “Um composto de coordenação que se estende, por meio de entidades de coordenação repetidas, em 1 dimensão, mas com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais, loops ou ligações em espiral (spiro-links), ou um composto de coordenação que se estende por entidades de coordenação repetidas em 2 ou 3 dimensões.”

Metal-Organic Framework: “Uma estrutura metal-orgânica, abreviada para MOF, é uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias”. Simplificando, os MOFs são compostos porosos nos quais os nós da estrutura são íons metálicos denominados unidades de construção secundárias (SBUs), unidos por fortes ligações químicas com ligantes orgânicos multidentados. Assim, verifica-se que os MOFs são uma classe de redes de coordenação, ou subgrupos de polímeros de coordenação.

Uma simples representação de haste e esfera de um MOF pode ser usada para simplificar a descrição da conectividade entre as duas unidades de construção (Figura 2-2). As hastes representam moléculas orgânicas e as esferas representam os cátions metálicos, espécies capazes de coordenar a estas moléculas orgânicas segundo várias geometrias de coordenação. O número de possíveis moléculas orgânicas que podem ser usadas como ligantes é enorme. Tais ligantes se caracterizam pelo fato de possuírem em sua estrutura molecular dois ou mais grupos funcionais capazes de coordenar a centros metálicos gerando estruturas estendidas em 1, 2 ou 3 dimensões.

Figura 2-2 Representação esquemática da formação de MOFs com diferentes dimensionalidades (1D, 2D e 3D)



Em 2006, foi proposto um sistema para categorizar a dimensionalidade de polímeros de coordenação seguindo recomendações da própria IUPAC, mas até o momento ainda não há regras definidas sobre como nomear as milhares de estruturas já preparadas. Muitos grupos de pesquisa optaram por identificar seus próprios materiais, usando um acrônimo curto que geralmente se relaciona com a localização do laboratório em que os materiais foram sintetizados, como MIL (Matériaux Institut Lavoisier), STAM (St. Andrews MOF), HKUST (Hong Kong University of Science and Technology), NOTT (University of Nottingham) e tantos outros exemplos.²⁴⁻²⁷ Outros grupos optaram por usar a fórmula química para identificar novos materiais e alguns incluíram a nomenclatura recomendada pela IUPAC. Cada tipo de nomenclatura tem suas vantagens e desvantagens. Siglas simples permitem a rápida identificação dos materiais e análogos estruturais, mas informações estruturais não podem ser obtidas a partir deste sistema. Já, usando a nomenclatura, a fórmula química e as recomendações da IUPAC pode-se ter informações imediatas sobre a composição estrutural.

A grande versatilidade estrutural e química de unidades metálicas e ligantes orgânicos, possibilitou uma grande aceleração do desenvolvimento de novas estruturas com poros de tamanho e forma variadas, de alta área superficial e de funcionalidades ajustáveis, com elevada estabilidade térmica e química ao longo da

última década. Essa explosão de novas estruturas permitiu investigar as possíveis aplicações desses sólidos, cujas propriedades superaram os dos tradicionais materiais porosos, por exemplo, como materiais para armazenamento e separação de gases, na preparação de catalisadores e materiais luminescentes, e como materiais para liberação controlada de fármacos, dentre outras aplicações.²⁸⁻³²

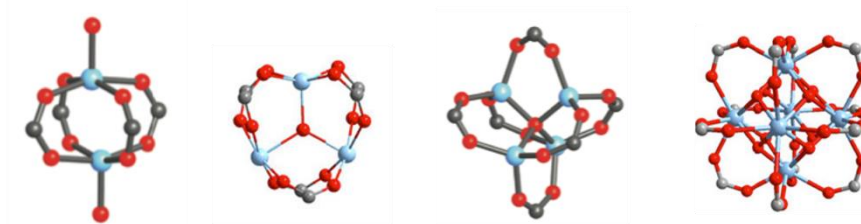
2.1.2 Unidades de construção secundários (SBUs)

As estruturas dos MOFs consistem basicamente de duas partes, os ligantes orgânicos e os núcleos ou agregados metálicos responsáveis pela conexão e disposição dos ligantes na estrutura do sólido. Em outras palavras, atuam como conectores gerando os nós das estruturas enquanto os ligantes são os elementos de conectividade entre os nós. Portanto a estrutura geral dos MOFs depende da escolha dos componentes e unidades de construção. Os metais de transição, principalmente os da primeira série da tabela periódica, são comumente empregados na síntese dos MOFs.^{33,34} Dependendo do íon metálico e do seu estado de oxidação, o número de coordenação do metal e a força de ligação podem variar dando origem a diversas geometrias. Por exemplo, Pt^{2+} se coordena gerando estrutura quadrada planar (4 pontos de coordenação), Fe^{3+} octaédrica (6 pontos de coordenação), Cu^{2+} octaédrica ou tetraédrica distorcida devido ao efeito Jahn-Teller.

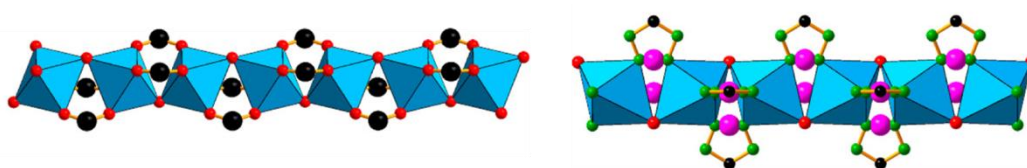
Todavia, a capacidade de coordenação não está restrita a cátions metálicos e pode ser estendida aos cluster metálicos. Clusters são pequenos aglomerados de íons metálicos, geralmente constituídos de 2 a 12 átomos metálicos unidos por moléculas denominadas ligantes moduladores.³⁵ Outra opção, além dos íons e clusters metálicos, são as redes inorgânicas, formadas basicamente por cadeias infinitas de óxidos metálicos conectados por ligantes orgânicos em intervalos regulares.^{36,37} Na Figura 2-3, são mostradas as representações de clusters e redes inorgânicas tipo haste.

Figura 2-3 Exemplos representativos de clusters metálicos e redes metal-orgânicas poliatômicas presentes em MOFs.

SBU tipo cluster:



SBU tipo haste:

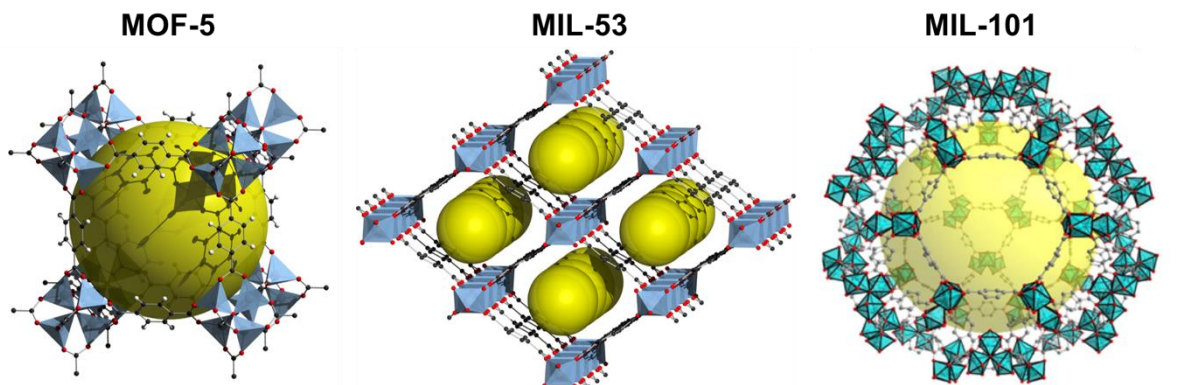


Tanto os cluster quanto as redes inorgânicas, são chamadas de unidades de construção, SBU (*secondary building unit*), e incorporam importantes características para a estruturação dos MOFs. A principal característica atribuída ao uso dessas SBUs está relacionada a estabilidade dos materiais, uma vez que o número de interações possíveis ao SBU é muito maior do que o número de interações associadas a um único centro metálico. Além da maior estabilidade, as SBUs apresentam muitas geometrias diferentes e, portanto, possibilitam diferentes formas de associações com os ligantes orgânicos, podendo gerar uma variedade maior de estruturas com diferentes formas se comparadas com as possibilidades geradas por nós constituídos por um único centro metálico.^{38,39}

Os diferentes tipos de estruturas formadas utilizando como ligante o ácido 1,4-benzenodicarboxílico e diferentes clusters metálicos, em diferentes estados de oxidação, são apresentados na Figura 2-4.⁴⁰⁻⁴² Essa figura destaca o efeito do cátion metálico no design da estrutura.

Existem poucas restrições sobre os cátions que podem ser usados para a preparação de MOFs onde a escolha por metais de transição é o mais comum.⁴³ No entanto, recentemente muitos autores estão trabalhando com os lantanídeos, os quais formam estruturas similares às já reportadas. Os lantanídeos apresentam raios iônicos maiores, e por isso podem coordenar um maior número de ligantes, promovendo a formação de estruturas com tipologia característica.^{44,45}

Figura 2-4: Alterar a natureza do elemento metálico, mantendo o mesmo ligante orgânico, resulta em materiais com topologias de estrutura muito diferentes.



2.1.3 Ligantes orgânicos

Ao contrário dos íons metálicos, ligantes orgânicos podem apresentar uma gama diversificada tanto em termos de sítios de coordenação de estrutura, e assim, desempenham uma função tão importante quanto dos SBUs na tipologia geral das estruturas dos MOFs. O requisito básico para a escolha desses ligantes é de que eles possam se coordenar aos nós metálicos em intervalos regulares.⁴⁶ O volume dos poros e a área superficial dos MOFs é ajustada principalmente pela escolha do ligante orgânico, mas é importante tomar alguns cuidados. Ligantes mais longos podem resultar na formação de estruturas interpenetradas e por consequência com porosidade reduzida.^{47,48}

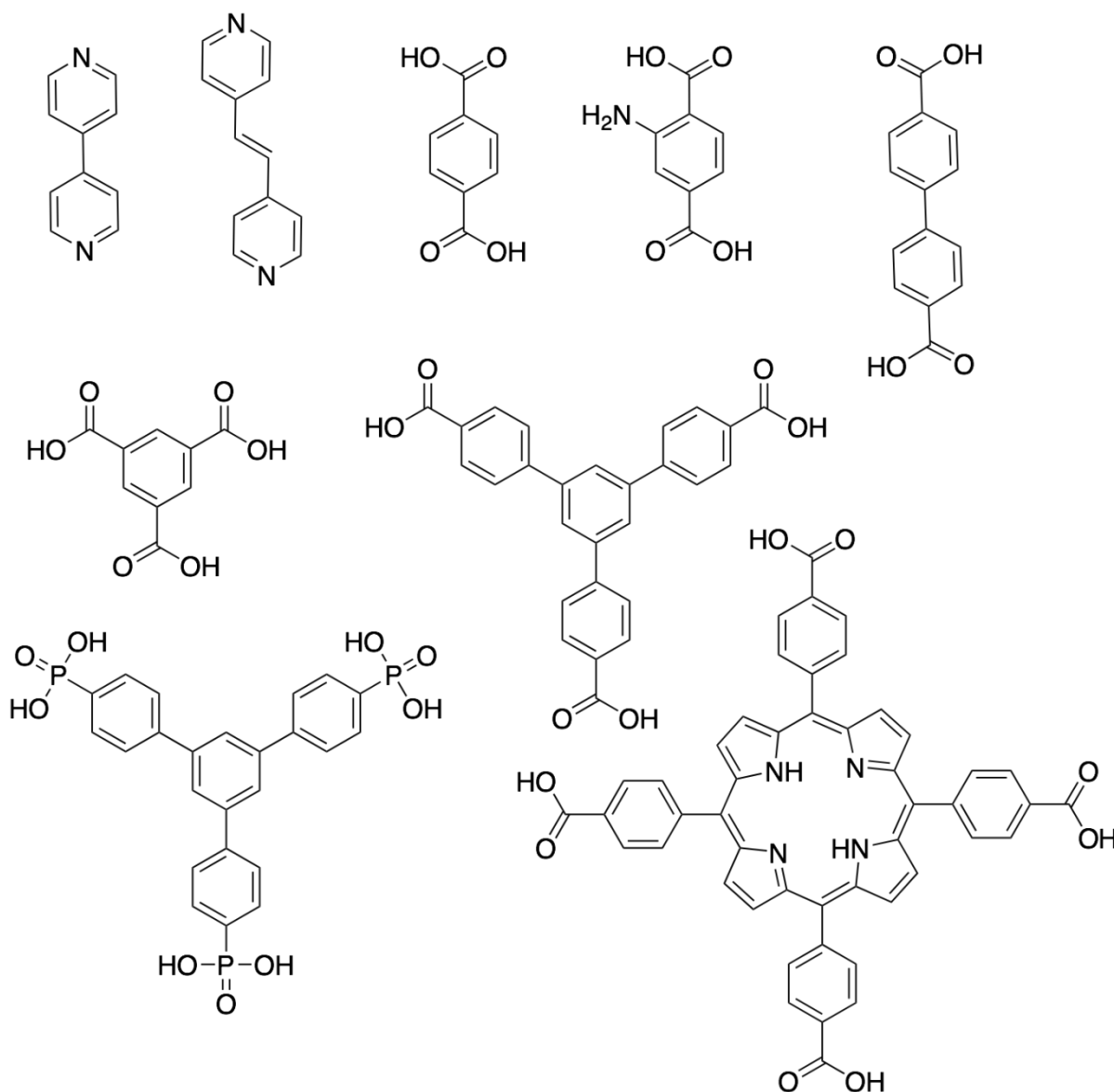
Os ligantes mais comumente utilizados são ligantes aniônicos e neutros que possuem dois ou mais pontos possíveis de coordenação com os nós metálicos. Geralmente os ligantes carboxilatos têm sido mais amplamente utilizados, pois possuem boa capacidade de interação com a maioria dos metais de transição. Assim, são capazes de fazer a “ponte” entre dois centros metálicos ou mesmo atuar como um ligante quelante onde ambos os átomos de oxigênio se coordenam ao mesmo metal. Esses ligantes carboxilatos podem apresentar estruturas alifáticas ou aromáticas e não estão restritas a apenas dois sítios coordenantes.⁴⁹ De fato, moléculas contendo seis e oito grupos carboxilatos já foram relatados na construção de MOFs.^{50–52}

É possível encontrar uma série de ligantes com outros sítios coordenantes tais como grupos sulfonados, fosfonados e grupos N-heterocíclicos aromáticos, como

derivados piridínicos e anéis de azolato, já foram utilizadas no desenvolvimento de novos MOFs.⁵³ Tipicamente, ligantes N-doadores, como imidazolato, pirazolato ou tetrazolato, têm pKa mais alto, resultando em ligações de coordenação mais fortes que oferecem maior resistência à hidrólise. Grupos doadores neutros, como piridina e imidazol, têm sido tipicamente empregados para a preparação de MOFs catiônicos e também usados como um co-ligante para aumentar a porosidade ou atuando como sítio funcional adicional na estrutura.^{54,55}

Alguns exemplos de precursores de ligantes orgânicos e ligantes neutros com diferentes grupos coordenantes, tamanhos e geometrias de coordenação são apresentados na Figura 2-5.

Figura 2-5 Ligantes orgânicos comumente utilizados em síntese de MOFs



2.1.4 Síntese e aplicações

Como já discutido, os MOFs carregam as principais características tanto das espécies orgânicas quanto das inorgânicas que os constituem. Além disso, possuem uma estrutura com funcionalidade ajustável, poros de tamanhos variados e elevada área superficial. Essas importantes propriedades tornam estes materiais muito superiores aos demais materiais porosos, em especial os zeolíticos. Com base nesses aspectos, o desenvolvimento desses materiais continua a progredir na busca, principalmente, de uma maior relevância para implementação de aplicações reais nos próximos anos. Dentre as possíveis aplicações, destacam-se como excelentes candidatos para captura e armazenamento de gases, catálise, transporte e liberação de fármacos (drug delivery).

O armazenamento de gás tem sido um uso popular para MOFs. Os gases aderem à superfície dos poros por interações dispersivas fracas (fisissorção) ou interações químicas mais fortes (quimissorção).⁵⁶ O MOF NU-110 proposto por Hupp e colaboradores apresenta uma área superficial BET próxima de $7140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, valores muito superior à de qualquer outro material poroso. Além disso, esses materiais já possuem aplicações comerciais, como por exemplo, componentes de cilindros de gás natural em veículos. Os cilindros contendo MOF apresentaram capacidade de armazenamento 30% superior em comparação aos cilindros convencionais pressurizados, e renderam um aumento de autonomia de aproximadamente 20%.^{57,58}

Além de sua área superficial, as superfícies internas dos poros podem ser funcionalizadas de modo a potencializar a quimissorção da espécie de interesse. A inclusão de um grupo funcional amina melhorou a interação entre o gás CO_2 e a superfície dos poros dos MOFs, permitindo não apenas que mais gás preencha os poros, mas também uma maior seletividade na presença de outros componentes gasosos.^{59,60}

MOFs também encontraram uso em outras áreas além da adsorção e separação de gás, inclusive na preparação de catalisadores e na liberação controlada de fármacos. Os MOFs têm sido empregados como catalisadores heterogêneos para processos em fase gasosa e em solução devido aos seus poros grandes e funcionalidades ajustáveis. Os componentes podem se difundir pelos poros dos materiais e interagir com os muitos sítios catalíticos existentes na superfície interna (seja no ligante orgânico ou nos aglomerados metálicos).

Diante dessas importantes características, pesquisadores vêm buscando uma ampla variedade de estratégias para sintetizar os MOFs, utilizando como precursores principalmente um sal metálico e o ligante orgânico na presença ou não de um solvente orgânico.⁶¹

A síntese solvotérmica é certamente o método mais comumente empregado, uma vez que não necessita de equipamentos específicos, apenas uma estufa, ou autoclaves, e frascos resistentes. Primeiro, os reagentes são dissolvidos em um solvente polar com alto ponto de ebulição, como N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), N,N-dimetilacetamida (DMA) e N-metil-2-pirrolidona (NMP). Em seguida, esta solução é transferida para um recipiente fechado (autoclave ou tubo de vidro selado) e aquecido a temperaturas de 100–200 °C sob pressão por várias horas, ou mesmo dias, até que ocorra o crescimento dos cristais do material até o tamanho desejado.^{62,63} Os solventes orgânicos contendo grupos amidas são amplamente utilizados pois conseguem solubilizar a maioria dos ligantes orgânicos e os sais metálicos, mas também auxiliam na coordenação metal-ligante. Sob condições solvotérmicas em altas temperaturas, DMF é conhecido por se degradar parcialmente e gerar aminas em solução. Essas espécies de amina auxiliam na desprotonação dos grupos ácido carboxílico de ligantes N-heteroaromáticos, assim favorecendo sua coordenação com os sítios metálicos.⁶⁴ Esta abordagem pode ser usada para sintetizar uma ampla gama de MOFs, incluindo alguns dos mais investigados tais como MOF-5, MOF-74, MOF-177, Cu-BTC (HKUST-1) e ZIF-8.

A síntese por micro-ondas é semelhante a síntese pelo método solvotérmico, exceto que, em vez da energia térmica normal, a radiação de micro-ondas é usada como fonte de energia para o aquecimento. Neste exemplo, a reação ocorre em um forno de micro-ondas e o sistema é aquecido mais rápida e homogênea do que na técnica solvotérmica tradicional.⁶⁵ A reação rápida produz produtos nanocristalinos, uma vez que a cinética de nucleação e formação do produto final é muito acelerada. Essa estratégia é muito utilizada no desenvolvimento de filmes finos, pois formam camadas de partículas mais homogêneas em estrutura e morfologia.⁶⁶

A síntese mecanoquímica é um método que induz uma reação por força mecânica (moagem), e tem ganhado maior atenção devido ao fato de não utilizar solventes e a reação ocorrer à temperatura ambiente, sendo um método sintético mais limpo e que pode ser aplicado principalmente na produção em larga escala de MOFs.

Um método comum de conduzir a síntese mecanoquímica é usando um moinho de bolas. Os reagentes sólidos são colocados em um recipiente contendo esferas de aço inoxidável, selado e então movido em um movimento circular, fazendo com que as esferas se choquem continuamente uns com os outros. Os impactos conferem uma força mecânica aos reagentes, além de fornecer a energia para induzir a reação química.⁶⁷

Outras rotas sintéticas tem sido avaliadas, não apenas pensando na produção em grande escala desses materiais, mas também no tempo de cristalização, controle de tamanho de partículas, morfologia e parâmetros de processo mais seguros. Diferentes métodos utilizando sistemas eletroquímicos e irradiação por ultrassom também vem ganhando destaque crescente.^{68,69}

2.1.5 Zr Metal-Organic Frameworks

Ao longo dos últimos anos, MOFs com uma ampla variedade de estruturas vem sendo desenvolvidos, visando potencializar suas propriedades e torná-los cada vez mais atraentes para aplicações práticas. No entanto, esses materiais têm encontrado uma grande barreira devida as suas baixas estabilidades térmicas, mecânicas e/ou químicas, limitando suas aplicações diretas. A maioria dos MOFs apresentam baixa estabilidade na exposição a umidade por causa da força de ligação metal-ligante relativamente fraca nos nós das estruturas. A presença de água tende a induzir a hidrólise das ligações metal-oxigênio, levando a formação de óxidos metálicos e à solubilização dos demais componentes orgânicos, levando ao colapso total da estrutura do material.^{70,71} Embora milhares de MOFs tenham sido desenvolvidos, apenas uma pequena fração destes possuem estabilidades destacáveis.

Por outro lado, existem muitos grupos trabalhando na síntese de novos MOFs que possuem estabilidade dependente da composição química desses materiais. Uma das melhores alternativas adotadas, é usar íons metálicos de alta valência, como é o caso do Al^{3+} e Zr^{4+} , e moléculas com grupos carboxilato como sítios de coordenação.^{70,72,73} Embora o zircônio não seja tão explorado quanto os demais metais de transição, ele é mais abundante que o cobre, níquel e zinco. Além da abundância, o Zr^{4+} estabiliza a estrutura dos MOFs conferindo robustez, estabilidade térmica e química, além de baixa toxicidade. Além de apresentar elevada resistência

à corrosão, Zr(IV), sendo um ácido duro, favorece a coordenação com ligantes doadores de oxigênio, abrindo caminho para MOFs baseados em Zr-carboxilato.^{74,75}

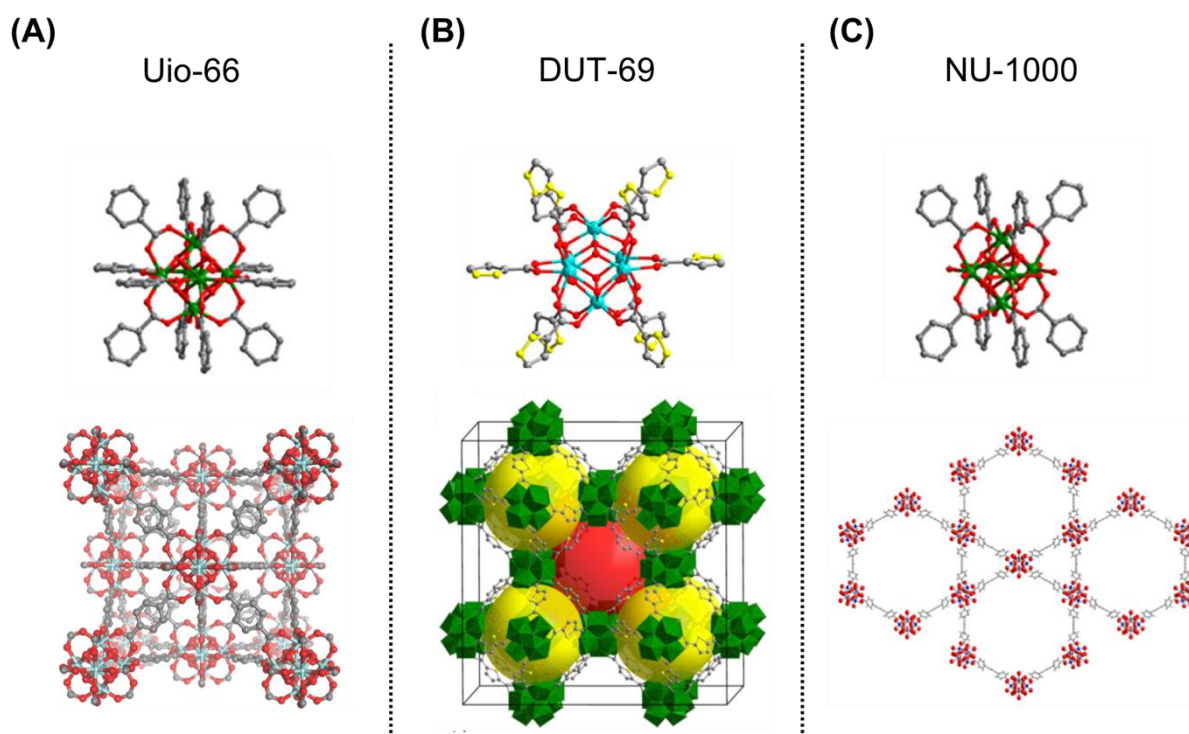
Sabe-se que a estabilidade dos MOFs é governada por múltiplos fatores, como, o pKa dos ligantes, o estado de oxidação, o potencial de redução, o raio iônico dos íons metálicos, a geometria da ligação metal-ligante, etc. A força da ligação metal-ligante é crucial para determinar a estabilidade hidrotérmica dos materiais, sendo esse parâmetro influenciado pelo estado de oxidação, raio iônico e densidade de carga dos íons metálicos.⁷⁶ Com isso, uma das principais características dos Zr-MOFs é o alto estado de oxidação do metal, que garante a alta densidade de carga e polarização da ligação entre íons Zr(IV) e ligantes carboxilatos, estando alinhado ao conceito de ácidos e bases duros e moles de Pearson. Embora apresentem excelentes estabilidades químicas, deve ser mencionado que Zr-MOFs relatados até então apresentam baixa estabilidade em condições básicas, pois a carga de átomos de oxigênio em hidroxilas (1,403) é significativamente maior que a dos átomos de oxigênio nos grupos carboxilato (0,74), o que implica que OH⁻ tende a formar uma ligação mais forte com Zr(IV) do que com grupo carboxilato, levando à decomposição do material.⁷⁷

Zr-MOFs são construídos por interconexão de clusters inorgânicos de Zr(IV) e ligantes orgânicos politópicos. A diversidade estrutural de ambos os componentes e as várias maneiras pelas quais se conectam contribuem para a variedade de estruturas geradas. Muitos cluster de Zr(IV) contendo unidades de Zr₃, Zr₄, Zr₅, Zr₆, Zr₈, Zr₁₀, Zr₁₂ e Zr₁₈ já foram relatados. No entanto, apenas dois tipos de clusters de zircônio levaram à formação de MOFs, ou seja, o Zr₆O₈ com diversos ambientes de coordenação e o Zr₈O₆ com 12 pontos de coordenação.⁷⁸⁻⁸⁰

O cluster de Zr(IV) mais comum é o [Zr₆O₄(OH)₄]⁺¹² em que as faces do octaedro Zr₆ são alternativamente cobertas por quatro μ₃-O e quatro μ₃-OH, além de apresentar 12 pontos de coordenação livres acessíveis aos ligantes orgânicos. Um exemplo típico, é o UiO-66, material originalmente relatado pelo grupo de Lillerud em 2008, foi sintetizado pela primeira vez na Universidade de Oslo, por isso recebeu o nome da universidade.⁸¹ A estrutura do MOF UiO-66 consiste em aglomerados de zircônio(IV), na forma de clusters do tipo [Zr₆O₄(OH)₄]⁺¹² coordenados por ligantes 1,4-benzenodicarboxilato (bdc²⁻) ditópicos, gerando uma estrutura cúbica de face centrada.⁷⁸

Esse mesmo cluster também pode formar Zr-MOFs coordenando 10 ou 8 ligantes como o ácido 2,5-tiofenodicarboxílico (TDC) ou 1,3,6,8-tetrakis(*p*-benzoato)-pireno (TBAPy) gerando as estruturas DUT-69 e NU-1000, respectivamente. Essa quantidade de coordenações entre ligantes e clusters metálicos (ocupação dos pontos de coordenação) é o que determinará a topologia do material.^{82,83} Sabe-se que a conectividade e a simetria de uma SBU são os fatores mais importantes que afetam a topologia da rede de MOFs, vemos na Figura 2-6 diferentes simetrias de um cluster de Zr.

Figura 2-6: Estruturas de Zr-MOFs com Zr_6 como nós nos ambientes de coordenação correspondentes.



Outra característica interessante dessas unidades inorgânicas de construção é que elas podem sofrer desidratação estrutural sob aquecimento a cerca de 250-300 °C. Durante esse processo, o aglomerado perde duas moléculas de água e muda da forma “hidroxilada” $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4$ para a forma distorcida “desidroxilada” $Zr_6(\mu_3-O)_6$. Esse processo é totalmente reversível e os aglomerados retornam à sua forma hidroxilada original quando o MOF é exposto a umidade.

O UiO-66 é de longe o MOF derivado de zircônio(IV) mais estudado, no entanto, apresenta um problema intrínseco. Esse material tem abertura do poro de cerca de 6 Å, o que dificulta sua aplicação em catálise devido às limitações de difusão. Aplicando

os princípios de design da expansão isorreticular, utilizando ligantes de mesma simetria e maiores, foi possível produzir materiais análogos “expandidos” UiO-67 e UiO-68, promovendo o aumento da largura do poro respectivamente para 8 Å e 10 Å, bem como o aumento da área de superfície BET de 1187 m².g⁻¹ para 3000 m².g⁻¹ e 4170 m².g⁻¹, respectivamente.⁸⁴ Isso pode ser interessante, porque possibilita a incorporação, por exemplo, de nanopartículas metálicas e outras moléculas hospedes resultando em sistemas mais atraentes para aplicações práticas.

Esse conceito de expansão isoreticular é interessante pois permite acessar novas estruturas com poros maiores. Porém, vale ressaltar que a incorporação de ligantes maiores também favorece a rotação dos ligantes, criando tensão estérica adicional nas estruturas dos clusters que favorecem a hidrólise e, conseqüentemente, o colapso da estrutura do material. Além disso, tende a favorecer a formação de estruturas interpenetradas com menores volumes de poros e concentração de sítios ativos.^{85,86}

2.1.6 Modificações pós-sintéticas

Numa tentativa de melhorar as propriedades dos MOFs, a funcionalização dos ligantes orgânicos tem sido identificado como uma estratégia promissora para aumentar o nível de controle sobre as propriedades estruturais. Basicamente, existem dois métodos utilizados para criar diferentes funcionalizações nos MOFs: as modificações pré-sintéticas e as pós-sintéticas (PSM). Vários estudos demonstraram que essas modificações podem garantir melhorias nas propriedades dos materiais para separação, catálise e adsorção de gás.⁸⁷

Um grande número de MOFs são preparados utilizando-se rotas sintéticas diretas, no entanto, muitas rotas alternativas estão sendo adotadas na tentativa de superar as limitações do método direto de síntese desses materiais. A PSM surgiu como uma alternativa para promover transformações químicas e até mesmo para viabilizar a troca dos componentes utilizados na síntese, sendo uma rota poderosa para introduzir diferentes funcionalidades nos MOFs. Pode-se dizer que existem diferentes categorias de modificações dentro do contexto da PSM tais como por modificações covalentes, de superfície, de metalações e de troca de ligantes e metais.^{88,89}

A estabilidade química e mecânica dos Zr-MOFs fez com que estes materiais fossem intensamente investigados, e se transformassem em plataformas ideais para uma variedade de modificações do tipo PSM.

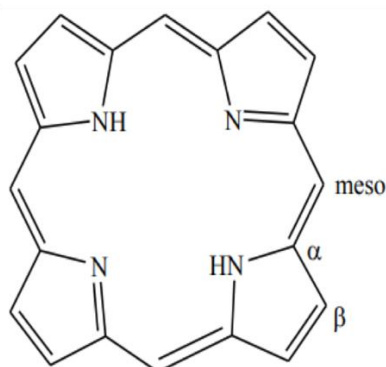
2.1.7 Porfirinas

Porfirinas são compostos químicos extremamente abundantes na natureza e desempenham um papel muito importante no nosso planeta participando de processos biológicos como transporte de oxigênio (hemoglobina), armazenamento de oxigênio (mioglobina), fotossíntese natural (clorofila), atuando como enzimas (catalases, peroxidases), além de serem encontradas como vitaminas primordiais para organismos vivos, contribuindo para a sustentação da vida.⁹⁰

A estrutura simétrica do anel porfirínico é composta por quatro unidades pirrólicas que estão ligadas por pontes do tipo metino. As quatro unidades pirrólicas depois de se ligarem umas às outras dão origem a uma estrutura quase planar contendo um sistema conjugado estendido de 18 elétrons π deslocalizados, que conferem aromaticidade de acordo com a regra de Hückel.^{91,92}

Sua aromaticidade é facilmente evidenciada por experimentos de RMN-¹H, onde devido ao efeito de anisotropia decorrente de anel da porfirina, os sinais dos prótons na posição *meso* são desblindados e aparecem em campo baixo (8,0 a 11,0 ppm), enquanto que os sinais dos prótons ligados aos átomos de nitrogênio internos são blindados e aparecem em campo alto (-2,0 a -4,0 ppm).⁹³

Figura 2-7 Representação estrutural do anel macrociclo tetrapirrólico da porfina indicando as posições *meso*, e *alfa* e *beta* dos anéis pirrólicos, bem como mostrando os quatro átomos de nitrogênio internos coordenantes.



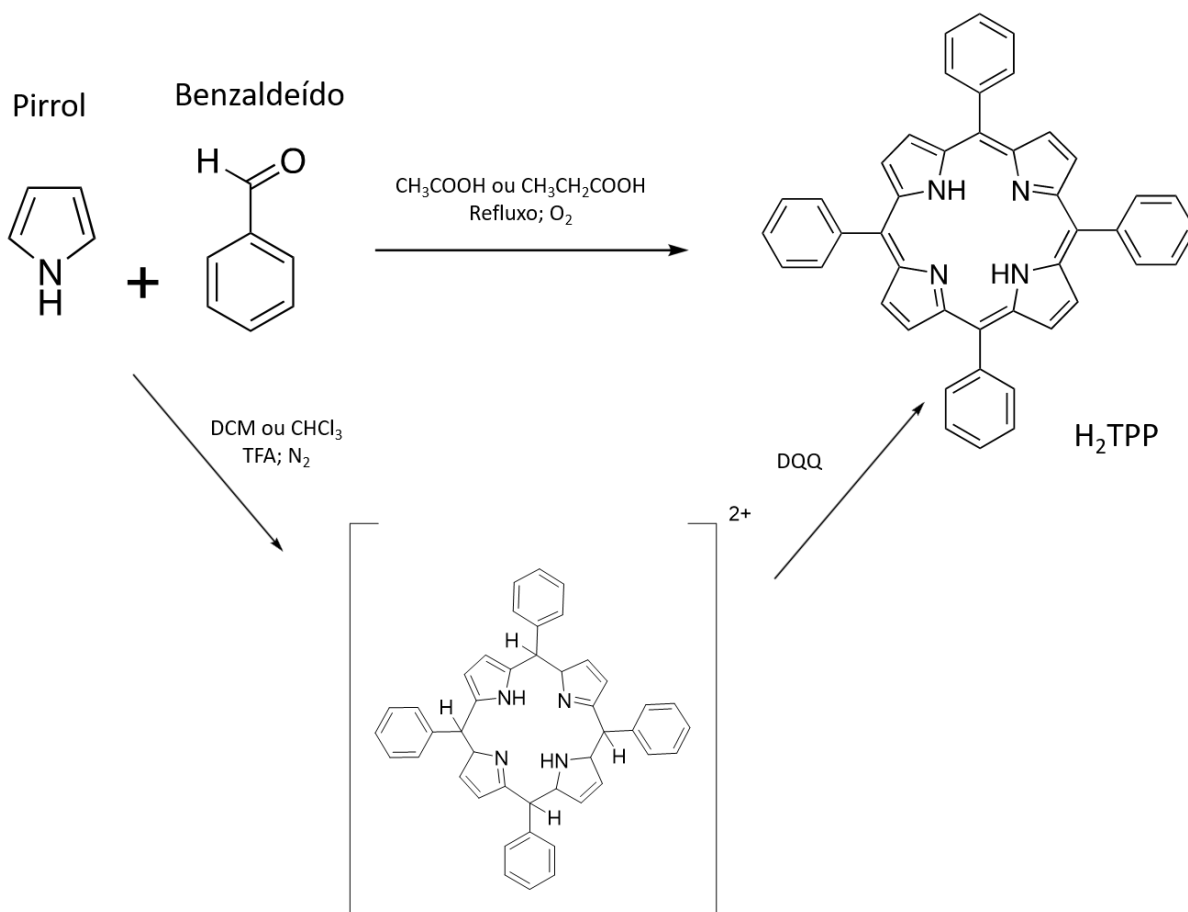
Síntese de porfirinas

A história sintética das porfirinas iniciou-se em 1929, após síntese e validação da estrutura heme proposta por Hans e Fisher. Anos depois, em 1935, Rothmund propôs a obtenção de porfirinas *meso*-substituídas a partir de pirrol e benzaldeído, em síntese de etapa única. As condições experimentais envolviam o uso de metanol, piridina em refluxo por 48h sob atmosfera de N₂ mas com rendimento inferior a 5%.^{94,95}

Melhores rendimentos (35-40%) para a síntese da *meso*-tetra(fenil)porfirina (H₂TPP) foram obtidos por Adler e Longo em 1964. As condições experimentais envolvem a reação entre o benzaldeído e o pirrol em meio ácido (acético ou propiônico) e em sistema aberto, reduzindo o tempo de reação para aproximadamente 30 minutos.^{96,97} Tendo em vista os melhores rendimentos e a relativa facilidade, o método de Rothmund/Adler-Longo continua sendo um dos métodos mais utilizados para a síntese de *meso*-aril porfirinas.

Por sua vez, Lindsey e colaboradores propuseram uma metodologia alternativa para a síntese *meso*-tetra(fenil)porfirina, com rendimentos superiores a 40%. Essa síntese é realizada em duas etapas, a primeira envolvendo a reação entre pirrol e benzaldeído, em diclorometano (DCM) ou clorofórmio (CHCl₃), na presença de 2,2,2-ácido trifluoracético (TFA), produzindo um intermediário conhecido como porfirinogênio. Na etapa seguinte, um agente oxidante, geralmente 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ), é utilizado para oxidar a espécie intermediária, produzindo a H₂TPP.^{98,99}

Figura 2-8 Rota sintética geral de tetra-meso-(fenil)porfirina, proposta por Adler e Longo e proposta por Lindsey.



As porfirinas base-livre podem coordenar facilmente íons metálicos sendo excelentes ligantes que formam complexos muito estáveis com a maioria dos elementos metálicos. Em sua forma desprotonada, eles oferecem um ambiente quadrado planar e uma cavidade rígida, que é ideal para a incorporação de metal. A metalação geralmente envolve a reação entre um sal do metal de interesse MX_n ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OAc}$) com os ligantes macrocíclicos na forma de base-livre, levando a formação de uma metaloporfirina e do ácido correspondente H-X . Os íons H^+ competem com os íons metálicos pelos sítios de coordenação, de modo que a base-livre pode ser obtida pela reação de desmetalção de metaloporfirinas com ácidos fortes.¹⁰⁰

Propriedades eletrônicas

As porfirinas são um dos materiais que mais absorvem luz na natureza, e por esse motivo são chamados de pigmentos da vida. Assim, a espectroscopia de

absorção UV-Vis é uma técnica analítica fundamental para a elucidação da estrutura eletrônica das porfirinas e de seus derivados metalados. Ao monitorar a mudança na intensidade e comprimentos de ondas dos espectros de absorção de porfirinas, informações sobre seu estado excitado e alterações em seus substituintes periféricos podem ser obtidos.¹⁰¹

Os espectros de absorção das porfirinas podem ser explicados pelo modelo de quatro orbitais proposto por Gouterman. De acordo com esse modelo, as porfirinas têm dois orbitais π ocupados de maior energia denominados HOMOs, e dois orbitais π^* desocupados de menor energia denominados LUMOs. As transições entre esses dois conjuntos de orbitais são responsáveis pelas bandas de absorção das porfirinas. Os HOMOs possuem orbitais de simetria a_{1u} e a_{2u} , enquanto os LUMOs constituem um conjunto de orbitais degenerados de simetria e_g .

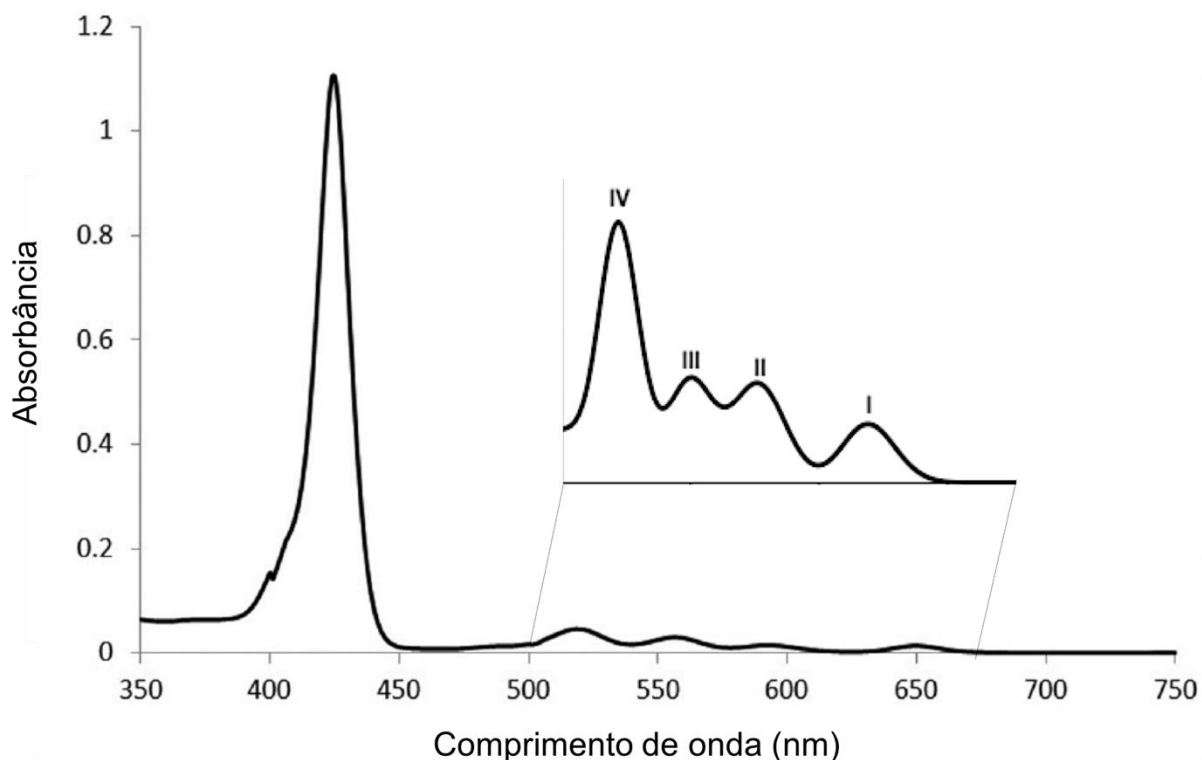
As porfirinas base-livre, possuem simetria D_{2h} e apresentam um espectro de absorção característico, com uma banda de absorção intensa entre 400 e 430 nm denominada de banda B ou Soret. Além disso, apresentam quatro outras bandas de menor intensidades na faixa de 500 a 700 nm, chamadas de bandas Q, $Q_{x(0,0)}$, $Q_{x(1,0)}$, $Q_{y(0,0)}$ e $Q_{y(1,0)}$. A metalação ou a protonação da base livre provoca uma alteração no perfil do espectro na região do visível, que passa de um perfil de quatro bandas Q para um perfil de duas bandas Q, de menor e maior energia respectivamente. Tal fato é explicado em função do aumento da simetria do anel porfirínico que passa da simetria D_{2h} para D_{4h} . Além disso, geralmente é possível verificar um deslocamento batocrômico relativo a banda Soret quando a porfirina é metalada.^{102,103}

A banda Soret é uma transição totalmente permitida e envolve a transição eletrônica do estado fundamental para o segundo estado excitado ($S_0 \rightarrow S_2$). Já o segundo conjunto de bandas, bandas Q, são proibidas por momento angular e envolvem a transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado ($S_0 \rightarrow S_1$) bem como os correspondentes níveis vibrônicos da molécula nas direções x e y.

As quatro bandas Q podem ser vistas no espectro de absorção de uma porfirina base-livre e são designadas pelos números romanos IV, III, II e I, respectivamente da de maior energia para a de menor energia (Figura 2-9). A depender da relação de intensidades dessas bandas, as porfirinas são classificadas como etio ($IV > III > II > I$), rhodo ($III > IV > II > I$), oxo-rhodo porfirina ($III > II > IV > I$) ou filoporfirinas ($IV > II > III > I$). Essas alterações na intensidade das bandas Q, muitas vezes estão associadas a inclusão

de substituintes periféricos doadores de elétrons ligadas nas posições meso ou mesmo nas posições beta pirrólicas.¹⁰⁴

Figura 2-9 Espectro UV-vis típico de uma etio porfirina base-livre



2.1.8 MOFs Porfirínicos

As estruturas dos MOFs foram extensivamente estudadas e, praticamente, centenas de novos materiais relatados em revistas científicas todos os anos. No entanto, uma área ainda pouco explorada em relação a esses materiais, está na modificação de superfície dos poros, não apenas para ajustar o tamanho dos poros, mas para conferir funcionalidade assim ampliando as possibilidades de aplicação desses materiais em diferentes cenários. Certamente, um dos principais desafios sintéticos na área de MOFs está relacionada a inclusão de centros metálicos acessíveis no interior dos seus poros. Portanto, esses novos materiais devem apresentar estruturas de diferentes topologias e poros multifuncionais, capazes de interagir com moléculas hóspedes e desempenhar um papel significativo em várias aplicações, como sensores, adsorventes e materiais para separação de gás, catalisadores e materiais para terapia fotodinâmica.

Uma das opções adotadas para criar sítios metálicos ativos está relacionada a defeitos estruturais nos nós metálicos. Assim, há uma necessidade urgente de identificar novas rotas sintéticas confiáveis e princípios de design racionais para obter materiais com centros metálicos acessíveis.¹⁰⁵

Outra abordagem está relacionada a incorporação de centros metálicos nos próprios ligantes orgânicos, chamados de “metaloligantes”. Nessa situação, os nós metálicos atuam apenas como componente estrutural, uma característica importante, pois se atuar como centro metálico cataliticamente ativo pode promover alterações no estado de oxidação do metal e por conseguintes alterações na topologia estrutural, algo que pode levar ao colapso da estrutura.

A inclusão de metaloligantes na construção de MOFs introduz outras vantagens, como a inclusão de novos pontos de coordenação e inclusão de mais de um tipo de sítio catalítico, gerando estruturas e topologias muito mais complexas. Até o momento, os MOFs foram sintetizados a partir de vários metaloligantes, incluindo, acetilacetonatos, bipyridinas, dímeros de ácido 3,5-piridinodicarboxílico, ferrocenos, porfirinas, e outros ligantes.^{106–109}

Aqui estamos interessados no uso das porfirinas como ligantes ou metaloligantes. Como visto anteriormente, esses compostos macrocíclicos podem acomodar diversos elementos da tabela periódica no interior do anel porfirínico. Além disso, as porfirinas permitem a inclusão de muitos substituintes e grupos funcionais às posições *meso* do anel. Esta é uma química já bem conhecida, que permite alterações de polaridade e propriedades eletrônicas, ao mesmo tempo que mantém a aromaticidade da molécula. O plano aromático rígido das porfirinas, possibilita o desenvolvimento de novos MOFs mais versáteis que aqueles obtidos utilizando ligantes orgânicos menos rígidos e mais lábeis, assim evitando o colapso de suas estruturas por torção.^{110,111}

Antes de entrarmos no contexto dos MOFs porfirínicos, é importante ressaltar que redes estendidas dessas moléculas, construídas por ligações de hidrogênio, coordenação metal-ligante ou ligantes em pontes axiais, gerando estruturas bidimensionais ou tridimensionais, já são conhecidas desde o século XX.

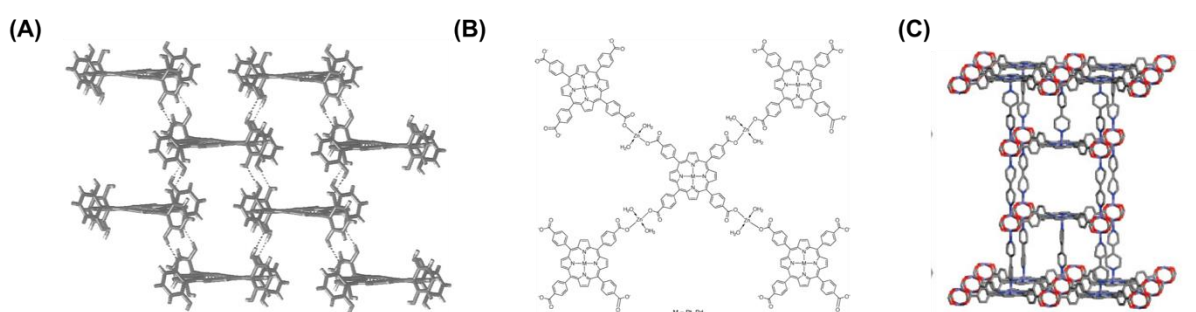
As ligações de hidrogênio são interações principalmente eletrostáticas e normalmente ocorrem entre grupos -OH ou -NH e outros átomos eletronegativos. Na química supramolecular, essas ligações são exploradas para a obtenção de redes

estendidas de porfirinas com topologias complexas. Vários sistemas foram investigados nesse contexto, no entanto, os mais comumente utilizados neste contexto são dímeros de ácidos carboxílicos e dímeros de amidas.¹¹² Esse tipo de interação é independente da presença ou não de metal coordenado ao anel porfirínico, e geram redes previsíveis devido à geometria quadrado planar da molécula.

As redes formadas a partir de coordenação metal-ligante são obtidas a partir de ligações com metais com grupos funcionais adjacentes em posições periféricas (exocíclicos) ou a partir da coordenação axial do íon metálico presente no centro das porfirinas metaladas. Estruturas contendo grupos funcionais carboxi e piridil são os mais comumente utilizados nessa abordagem, formando estruturas bidimensionais ou tridimensionais.

Já a abordagem utilizando ligantes orgânicos como grupos ponte tem sido muito utilizada para o desenvolvimento de redes tridimensionais robustas, principalmente com porfirinas que não apresentam grupos funcionais capazes de interagirem por meio de ligações de hidrogênio. Essas estruturas são formadas utilizando ligantes orgânicos que podem coordenar axialmente com centros metálicos de porfirinas adjacentes.^{113–115}

Figura 2-10 Representações de (A) Empacotamento molecular de porfirinas em camadas bidimensionais pelas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila; (B) Estruturas de nanofolhas 2D Cu–TCPP e (C) estruturas de empilhamentos 3D, resultantes da coordenação de metaloporfirinas e bipyridinas.



Todas essas abordagens oferecem plataformas para o desenvolvimento de estruturas de redes estendidas e porosas. No entanto, na presença de moléculas hóspedes ou do meio reacional as quais estão expostas, suas estruturas podem colapsar e perder funcionalidade. Para construir sólidos porosos de porfirina com uma topologia previsível, diferentes tipos de interações foram investigados. Os primeiros polímeros de coordenação porfirínicos foram obtidos a partir da coordenação de piridil-

porfirinas com íons metálicos e reportados por Robson e colegas no início dos anos 90. A primeira consiste em uma rede de moléculas de meso-tetrapiridilporfirina paládio(II) coordenadas periféricamente com íons cádmio(II). Já a segunda estrutura consistia em moléculas de meso-tetrapiridilporfirina cobre(II) coordenadas periféricamente com íons de cobre(II). Apesar dessas estruturas apresentarem baixa estabilidade estrutural, uma vez que tendem a colapsar e perder a porosidade quando o solvente é removido. Todavia, podemos dizer que se trata do princípio do uso de moléculas de porfirina rígidas, de tamanho e simetria de coordenação bem definidos para atuarem como blocos de construção de redes porosas estendidas.¹¹⁶

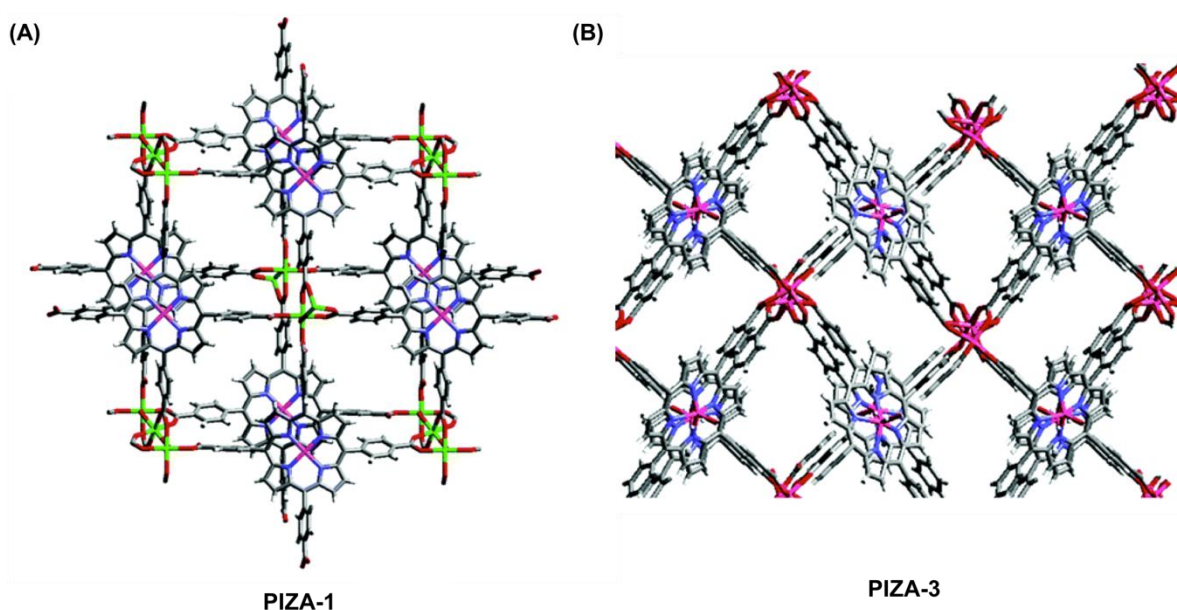
O baixo estado de oxidação dos íons metálicos e doadores de ligantes neutros (tipo piridil) formam ligações metal-ligantes relativamente fracas, que é a principal razão para a instabilidade estrutural da primeira geração de MOFs de porfirina. Portanto, a mudança de íons metálicos para *clusters* e utilização de grupos funcionais quelantes nos ligantes orgânicos, são atributos fundamentais para incrementar a estabilidade estrutural intrínseca desses polímeros de coordenação.

Fazendo o uso da meso-tetrakis(4-carboxifenil)porfirina (TCPP) como ligante orgânico e *clusters* trinucleares de cobalto, Suslick e colaboradores desenvolveram uma estrutura porosa tridimensional, denominada de PIZA-1 (Figura 2-11 A), (PIZA: Porphyrinic Illinois Zeolite Analogue). Considerado por muitos a primeira estrutura de MOF porfirínico, com uma certa estabilidade estrutural, PIZA-1 revelou propriedades de sorção seletiva de compostos menos impedidos estericamente e mais polares. Esse estudo foi conduzido a partir da exposição do material a uma série de aminas lineares, aminas aromáticas, derivados de picolina e álcoois, seguida de dessorção termogravimétrica. Além de apresentar boa estabilidade após mais de 10 ciclos de adsorção-dessorção de componentes em solução aquosa foram capazes de preservar sua estrutura e porosidade.¹¹⁷

Pouco tempo depois, em 2005, Suslick e sua equipe relatou a primeira estrutura tridimensional porosa derivada de porfirina que mostrou atividade catalítica. A estrutura, denominada de PIZA-3, consiste em Mn(III) meso-tetra(4-carboxifenil)porfirina (Mn-TCPP) coordenada a *clusters* trinucleares de Mn. Este material foi utilizado como um catalisador de oxidação de uma variedade de alcanos de cadeias lineares e cíclicas e também para epoxidação de alcenos cíclicos.¹¹⁵

Apesar das importantes características desses materiais, apresentaram uma grande limitação em termos de aplicabilidade. PIZA-1 tem uma área superficial relativamente baixa de $125 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, valor muito inferior aos demais materiais porosos já existentes comercialmente e, por consequência, porosidade proporcionalmente menor. Já a PIZA-3 (Figura 2-11 B) apresenta poros muito pequenos, evidenciando que a catálise ocorreu na parte externa dos grânulos do material e não no interior dos poros, comprometendo principalmente a seletividade e os processos de oxidação catalítica.

Figura 2-11 Representações de estruturas porfirínicas 3D porosas obtidas por Suslick e colaboradores (A) PIZA-1; (B) PIZA-3.



Apesar desses pontos negativos, temos que destacar que a alteração estrutural proposta por Suslick e colaboradores, foi fundamental para abrir o caminho para o uso de redes tridimensionais de moléculas de porfirina para o desenvolvimento de catalisadores e como adsorventes. Além disso, viabilizou o uso da porfirina TCPP para a preparação de uma série de novos MOFs com estabilidade melhorada. Para contrapor essas deficiências estruturais, seria necessário desenvolver estruturas que exibissem áreas de superfície e poros maiores. Mas, para isso dois grandes problemas devem ser enfrentados. O primeiro relacionado ao colapso da estrutura decorrente da presença de poros de maior diâmetro, e devido a saturação dos sítios metálicos das metaloporfirinas devido a coordenação de outras unidades de porfirina.

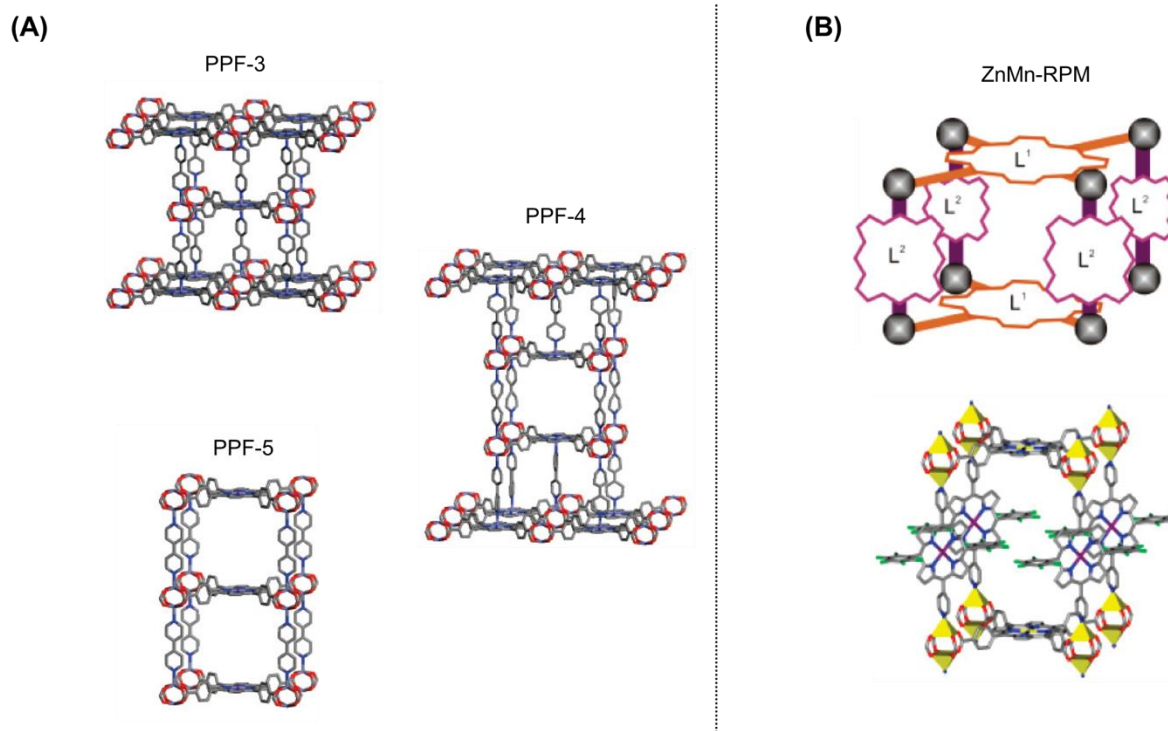
Uma das estratégias que tem sido amplamente explorada nesse sentido é a “estratégia de camadas por pilares”. Essa estratégia faz uso de “moléculas haste” para conectar as camadas bidimensionais compostas pelos clusters metálicos. As moléculas hastes ditópicas como análogos de 4,4'-bipiridina têm sido usados extensivamente para interligar os sítios metálicos insaturados nas camadas 2D para formar estruturas tridimensionais de camadas sustentadas por hastes.^{118,119} No caso de porfirinas metaladas, existem três esquemas de empilhamento possíveis: uma conexão heterogênea AB (porfirina-para-cluster) e duas conexões de empilhamento homogêneas: uma conexão AA (cluster-para-cluster) e uma conexão A'A' (porfirina-para-porfirina).

Em 2009, Choe e colaboradores publicaram a primeira estrutura MOF porfirínica baseada em TCPP metaladas (Co, Zn e Pd) e conectadas por clusters metálicos como blocos de construção do tipo $M_2(\text{COO})_4$, gerando estruturas bidimensionais porosas. Esse mesmo grupo, fez uso desse material bidimensional para desenvolver redes tridimensionais utilizando 4,4'-bipiridinas como moléculas haste. Foram obtidos diferentes padrões de empilhamento, dependendo do ambiente de coordenação do centro metálico da porfirina. Pd^{2+} (um íon metálico de transição d^8) tem geometria quadrada plana e prefere empilhamentos homogêneos como o observado em PPF-5. Por outro lado, Zn^{2+} e Co^{2+} preferem empilhamentos heterogêneos como o observado em PPF-3 e PPF-4.¹¹⁴

Dentre esses padrões de empilhamento, o padrão do tipo cluster-para-cluster é certamente o mais buscado, pois em estruturas desse tipo os centros metálicos porfirínicos tornam-se acessíveis e cataliticamente ativos. Existem estratégias que favorecem a formação desse padrão de empilhamento, o uso de moléculas haste estericamente impedidas, como é o caso de 2,2'-dimetil-4,4'-bipiridina, tornam as interações das bipiridinas com os centros metálicos porfirínicos desfavoráveis.

Nesse contexto, as porfirinas podem não apenas atuar como unidades de construção de estruturas bidimensionais, mas também atuar como moléculas haste. Hupp e colaboradores desenvolveram o material denominado ZnMn-RPM, utilizando uma *meso*-bipiridil-porfirina como molécula haste, TCPP base livre como suporte e clusters de zinco como nós estruturais. Essa foi a primeira estrutura de MOF a base de metaloporfirinas que apresentou atividade catalítica efetiva no interior dos poros.¹²⁰

Figura 2-12 Estrutura dos principais MOFs interconectadas por moléculas de 4,4'-bipiridina



O primeiro grande avanço no desenvolvimento de MOFs porfirínicos estáveis baseados em clusters do grupo IV foi a descoberta de PCN-222(Fe) por Zhou e colaboradores em 2012. PCN-222 consiste em cluster de Zr_6 coordenados a oito moléculas de Fe-TCPP. Em termos de estabilidade, o PCN-222(Fe) foi reportado na época como um dos MOFs mais estáveis conhecidos, mantendo a estrutura cristalina mesmo após exposição a HCl concentrado por 24 horas. Desde o estudo inicial sobre PCN-222, a combinação de nós de TCPP e zircônio tem sido usada para desenvolver vários novos PCN MOFs com várias topologias.^{121,122} As diferenças de topologias entre os MOFs surgem com base na conectividade das moléculas aos cluster de Zr_6 .

Em 2012 e 2013, foram reportados dois outros MOFs de Zr-porfirina com estruturas diferentes construídas a partir dos mesmos blocos de construção, Zr_6 e ligantes tetratópicos baseados em metalo *meso*-fenilporfirina substituída. O PCN-224 apresenta cluster de Zr_6 coordenados a 6 ligantes TCPP¹²³, enquanto o MOF-525 apresentam cluster de Zr_6 coordenados a 12 ligantes TCPP.¹²⁴ MOF-525 e PCN-224 tem estrutura cúbica e microporos de ~2 nm, enquanto PCN-222 apresenta grandes canais 3D mesoporosos hexagonais de ~3 nm de diâmetro e pequenos microporos trigonais com uma diâmetro de 1,3 nm. Semelhante ao descrito para outros MOFs à

base de Zr_6 , todas essas fases apresentam alta estabilidade química e térmica e, portanto, são candidatos adequados para testes catalíticos.

Outro material que ganhou grande relevância é o NU-902, (NU = Northwestern University), obtido a partir da reação de cloreto de zircônio, TCPP e ácido benzoico como modulador, em DMF. O material formado apresenta cluster de Zr_6 coordenados a oito moléculas de TCPP, semelhante aos exemplos anteriores, no entanto apresentam uma outra topologia do cluster. Estudos de adsorção e dessorção de N_2 confirmam sua estrutura mesoporosa, com poros de até 12 nm de diâmetro, além de apresentarem área superficial BET variando de 1580 a 2150 $m^2 \cdot g^{-1}$, a depender do grau de ativação do material.¹²⁵

Aqui vimos uma série de Zr-MOFs utilizando TCPP como ligantes orgânicos, estes fornecem uma excelente alternativa na busca por materiais resistentes a umidade e ambientes ácidos, além de apresentarem elevadas áreas superficiais. No entanto, devemos destacar que esses materiais são obtidos em condições reacionais semelhantes e possuem a mesma composição química, mas topologias distintas, sugerindo que ambos têm energias similares e não há uma fase termodinamicamente dominante. Como resultado, as sínteses geralmente produzem MOFs contendo duas ou mais fases cristalinas.

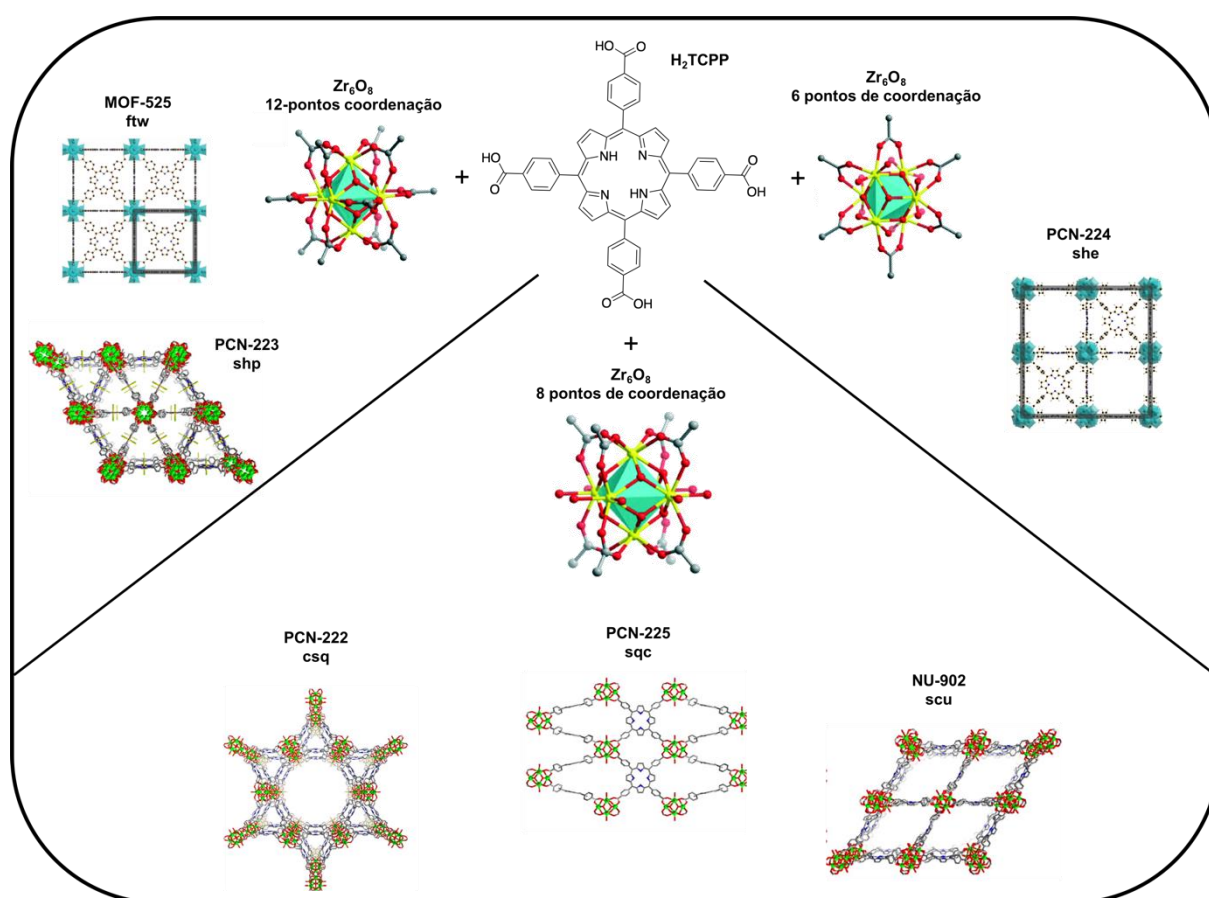
O controle na formação de polimorfos é fundamentalmente interessante para definir parâmetros que permitiriam a preparação de diferentes MOFs a partir de componentes idênticos. Existem várias estratégias para se obter fases puras, desde a separação por diferença de densidade, até a introdução de sementes com uma estrutura cristalina bem definida para induzir a nucleação da fase alvo. Porém, são métodos que podem levar a perda substancial de material, além da dificuldade de obtenção de um material com elevado grau de pureza.

Uma abordagem mais atraente seria ajustar os parâmetros de reação (pKa do modulador, solvente, tempo, temperatura, concentração) para obter controle sobre a preparação de uma fase cristalina alvo específica.

2.2 Objetivos:

Demonstrar uma abordagem solvotérmica, capaz de produzir os materiais MOF-525 e NU-902 puros, controlando-se o tempo, temperatura, concentração e metalação das porfirinas. Além disso, serão avaliados o impacto de diferentes ordenações internas de cobre(II) nos ligantes TCPP nas propriedades magnéticas, mais especificamente em seus espectros de ressonância de spin eletrônico EPR.

Figura 2-13 Diferentes Zr-MOFs porfirínicos obtidos pela combinação de H_2TCPP com clusters de Zr_6 em diferentes ambientes de coordenação.



2.3 Procedimento experimental

2.3.1 Técnicas de caracterização

2.3.1.1 Espectroscopia Eletrônica

Os espectros UV-Vis foram registrados em um espectrofotômetro de matriz de diodos HP8453 usando cubetas de quartzo de 10,0 mm de caminho óptico, na faixa de 190 a 1100 nm.

2.3.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker modelo ALPHA IR, na faixa espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} . As amostras analisadas foram preparadas como pastilhas de brometo de potássio (KBr), na proporção de 1% m/m.

2.3.1.3 Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN):

Os espectros foram registrados em um espectrômetro Bruker AIII 300 MHz, à temperatura ambiente, usando os picos residuais do solvente deuterado como referência.

2.3.1.4 Difractometria de raios X

A estrutura cristalina dos materiais sintetizados foi caracterizada por difratometria de raios X (DRX) usando um difratômetro Bruker D2 Phaser equipado com uma fonte $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA, passo = $0,05^\circ$), na faixa de 2θ de 5 a 40° .

Durante a síntese de MOFs, as moléculas de solvente e de ligantes são inevitáveis preso nos poros da estrutura. Portanto, para acessar a porosidade permanente e as altas áreas de superfície prometidas por muitas estruturas estruturais, as moléculas de solvente devem ser removidas. Simplesmente aquecer o MOF sob vácuo diretamente após a síntese pode levar ao colapso da estrutura. Para os nossos materiais, a maneira mais fácil de superar esse problema é trocar o solvente por um solvente de ponto de ebulição/tensão superficial mais baixo, antes de aquecer

a amostra sob vácuo. A amostra foi lavada e mantida em acetona diariamente durante uma semana para remoção completa do DMF, e posteriormente aquecido a 60°C para completa ativação da estrutura. O material ativado foi depositado em um substrato de silício orientado e posteriormente caracterizado por difratometria de raios X (DRX).

2.3.1.5 Análise Termogravimétrica

Todas as amostras foram analisadas com o equipamento TA Instruments TGA Q500. A análise foi realizada utilizando um cadinho de platina, com cerca de 2 mg de amostra e sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 50 mL.min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ na faixa de 30 a 800 °C.

2.3.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV):

As amostras na forma de pó foram dispersas em uma mistura DMF/Etanol e, em seguida, uma gota dessa suspensão foi depositada em uma fita condutora de carbono sob stubs de cobre. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de emissão de campo FESEM JEOL JSM-7401F, operando a uma tensão de aceleração de 20 kV.

2.3.1.7 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas em equipamento JEOL JEM-2100 com tensão de aceleração de 200 kV para análises de tamanho e morfologia das partículas. As amostras foram preparadas dispersando as partículas em uma mistura de etanol/acetona (1:1), transferindo 4 µL de uma amostra diluída para uma grade de ouro (TedPella) e deixando secar.

2.3.1.8 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foi conduzida em um espectrômetro Bruker EMX-CW de banda X equipado com uma cavidade padrão. As medições foram realizadas em 9,7 GHz, ajustando a amplitude de modulação do campo magnético para 0,5 mT e a frequência de modulação para 100 kHz. As amostras sólidas ativadas são condicionadas em capilares de vidro. Os

capilares são então inseridos em tubos de quartzo, próprios para EPR, e que por sua vez são colocados na cavidade de análise. Os espectros foram registrados em nitrogênio líquido e temperatura ambiente.

2.3.1.9 Adsorção de gás:

As medições das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram realizadas em um aparelho Micromeritics ASAP 2020 a 77 K, usando gás N₂ grau UHP da Airgas. As amostras foram cuidadosamente lavadas com acetona três vezes e embebidas em acetona durante a noite. Este procedimento de lavagem com acetona foi realizado por cinco dias, trocando o solvente todos os dias. Em seguida, a amostra sólida foi transferida para tubos de análise e ativada a 150 °C sob vácuo no instrumento Micromeritics Smart VacPrep. As medições foram iniciadas somente quando a taxa de degaseificação se tornou inferior a 0,05 mmHg/min (normalmente 12-18 h).

2.3.2 Sínteses

2.3.2.1 Reagentes e Solventes.

Todos os solventes e reagentes oxidocloreto de zircônio (ZrOCl₂), cloreto de cobre (I), pirrol, ácido 4-formilbenzoico, ácido propiônico, ácido benzoico foram utilizados sem purificação prévia. Os solventes, N,N-Dimetilformamida (DMF), acetona, álcool etílico (EtOH) e álcool metílico (MeOH) utilizados nas diversas sínteses relatadas nesse trabalho, foram adquiridos da Synth e foram usados sem purificação adicional. As porfirinas *meso*-tetrakis-(4-carboxifenil)porfirina (TCPP) e Cu(II) *meso*-tetra(4-carboxifenil)porfirina (CuTCPP) foram sintetizados conforme descrito abaixo.

2.3.2.2 Síntese da 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxifenil)porfirina (H₆TCPP)

A *meso*-tetrakis(4-carboxifenil)porfirina foi preparada pela reação de 4-carboxibenzaldeído (4,66 mmol) com pirrol (4,66 mmol) em ácido propiônico (300 mL). A reação foi realizada em um balão de fundo redondo de 500 mL, onde o pirrol foi adicionado lentamente a uma solução de 4-carboxibenzaldeído em ácido propiônico, sob agitação por 4 h a 120 °C. A reação foi interrompida por resfriamento natural até a temperatura ambiente. O precipitado resultante foi lavado em banho de gelo

alternadamente com acetona e metanol até se tornar roxo escuro e o filtrado límpido. O produto cristalino resultante foi então seco durante a noite sob vácuo. Rendimento: 44%. $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz, δ /ppm): 8,85 (s, 8H, H1), 8,39 (d, 8H, H2), 8,34 (d, 8H, H3), 3,35 (H₂O); 2,50 (DMSO); -2,97(s, 2H). UV-Vis(H₂O): 414 nm (Soret), 518, 556, 590 e 640 nm (bandas Q).

2.3.3 Síntese de MOF-525

2.3.3.1 Influência da temperatura de síntese

H₂TCP (100 mg, 0,13 mmol), ZrOCl₂·8H₂O (300 mg, 0,93 mmol) e ácido benzoico (2,8 g, 23 mmol) foram dissolvidos em 80 mL de DMF, mantidos em um banho de ultrassom por 30 minutos para assegurar a solubilização completa de todos os componentes, e então levado a estufa a 90 °C ou 120 °C por 24 horas em tubos de vidro de alta pressão. O sólido foi recolhido por centrifugação (5000 rpm, 15 min) e lavado sucessivamente com DMF e acetona, resultando em um rendimento de 53,2%. Por fim, foi mantido suspenso em DMF para posterior caracterização e análise.

2.3.3.2 Influência do tempo de síntese (24, 48, 72, 96 h)

H₂TCP (100 mg, 0,13 mmol), ZrOCl₂·8H₂O (300 mg, 0,93 mmol) e ácido benzoico (2,8 g, 23 mmol) foram dissolvidos em 80 mL de DMF, mantidos em um banho de ultrassom por 30 minutos para assegurar a solubilização completa. Em seguida, a mistura reacional foi colocada em uma estufa a 120 °C em tubos de vidro de alta pressão, e a reação continuada por 24, 48, 72 e 96 horas. O sólido foi recolhido por centrifugação (5000 rpm, 15 min) e lavado sucessivamente com DMF e acetona. Por fim, foi mantido suspenso em DMF para posterior caracterização e análise.

2.3.3.3 Condições ideais para preparação de MOF-525

H₂TCP (100 mg, 0,13 mmol), ZrOCl₂·8H₂O (300 mg, 0,93 mmol) e ácido benzoico (2,8 g, 23 mmol) foram adicionados a 10 mL de DMF e mantidos em um banho de ultrassom por 30 minutos para garantir a completa solubilização e, em seguida, colocados em estufa a 120 °C por 48 horas em tubos de vidro de alta pressão. O sólido foi recolhido por centrifugação (5000 rpm, 15 min) e lavado sucessivamente

com DMF e acetona, resultando em um rendimento de 47,6%. Por fim, foi mantido suspenso em DMF para posterior caracterização e análise.

2.3.3.4 Preparação de MOF-525-Cu por metalação de MOF-525

A suspensão de partículas de MOF-525 em DMF foi transferida para um balão de fundo redondo, onde foi adicionado cloreto de cobre(II) e a mistura reacional mantida sob agitação e aquecimento por 6 horas a 80 °C. Este tempo de reação é necessário para a conclusão do processo de metalação da porfirina, uma vez que os íons Cu(II) devem se difundir na estrutura porosa organizada antes que a reação ocorra. O material foi então separado por centrifugação (5000 rpm, 15 min) e lavado sucessivamente com DMF e acetona. O MOF-525-Cu sólido resultante foi mantido suspenso em DMF e reservado para posterior caracterização.

2.3.3.5 Condições ideais para preparação de NU-902-Cu

CuTCPP (100 mg, 0,13 mmol), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (300 mg, 0,93 mmol) e ácido benzoico (2,8 g, 23 mmol) foram adicionados a 10 mL de DMF, mantidos em um banho de ultrassom por 30 minutos para garantir a solubilização completa, e então levado para uma estufa a 120 °C por 48 horas em tubos de vidro de alta pressão. O sólido foi recolhido por centrifugação (5000 rpm, 15 min) e lavado sucessivamente com DMF e acetona, apresentando um rendimento de 57%. Por fim, foi reservado suspenso em DMF para posterior caracterização e análise.

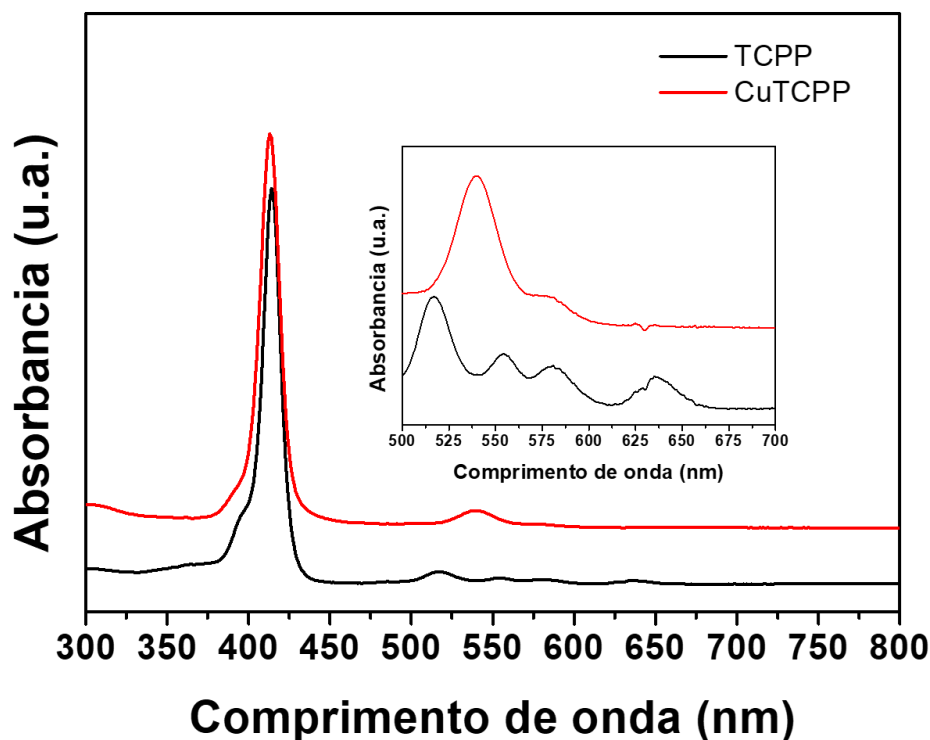
2.4 Discussão dos Resultados

2.4.1 Porfirinas H₂TCP e CuTCP

De maneira geral, todas as porfirinas aqui estudadas apresentam transições eletrônicas na região entre 300-800 nm, transições estas que estão em conformidades com aquelas determinadas por Naue e colaboradores.

As porfirinas sintetizadas, indicadas no item (3.2.2.), TCP e CuTCP foram dissolvidas em uma solução aquosa alcalina, e caracterizados por espectroscopia UV-Vis (Figura 2-14). O meio alcalino promove a desprotonação e formação de quatro grupos carboxilatos carregados negativamente na periferia do anel, aumentando assim sua solubilidade em água. O TCP base-livre exibe um espectro de porfirina do tipo etio, com a intensa banda Soret (banda B) em 414 nm e as quatro bandas Q em 518, 556, 580 e 640 nm. A primeira corresponde à excitação da porfirina de seu estado fundamental π para seu segundo estado excitado π^* (S_0 a S_2), enquanto as quatro bandas Q, cuja intensidade diminui em função do comprimento de onda, são atribuídas à excitação ao primeiro estado excitado (S_0 a S_1).

Figura 2-14 Espectros UV-Vis da porfirina base-livre TCP e da metaloporfirina CuTCP



A coordenação do cobre(II) no anel altera o número de bandas Q para metade, uma vez que dobra a ordem do eixo de simetria C_n de $n=2$ para 4. Consequentemente, CuTCPP exhibe o padrão de espectro de absorção típico de uma metaloporfirina com as características três bandas na região do visível, a banda Soret em 413 nm e as duas bandas Q em 540 e 580 nm. A metalação aumenta a simetria de D_{2d} para D_{4h} , combinando assim o estado dividido nas direções x e y em um estado degenerado ao substituir um par de prótons nos átomos de nitrogênio internos por um íon de cobre(II) na geometria planar quadrada.^{126,127}

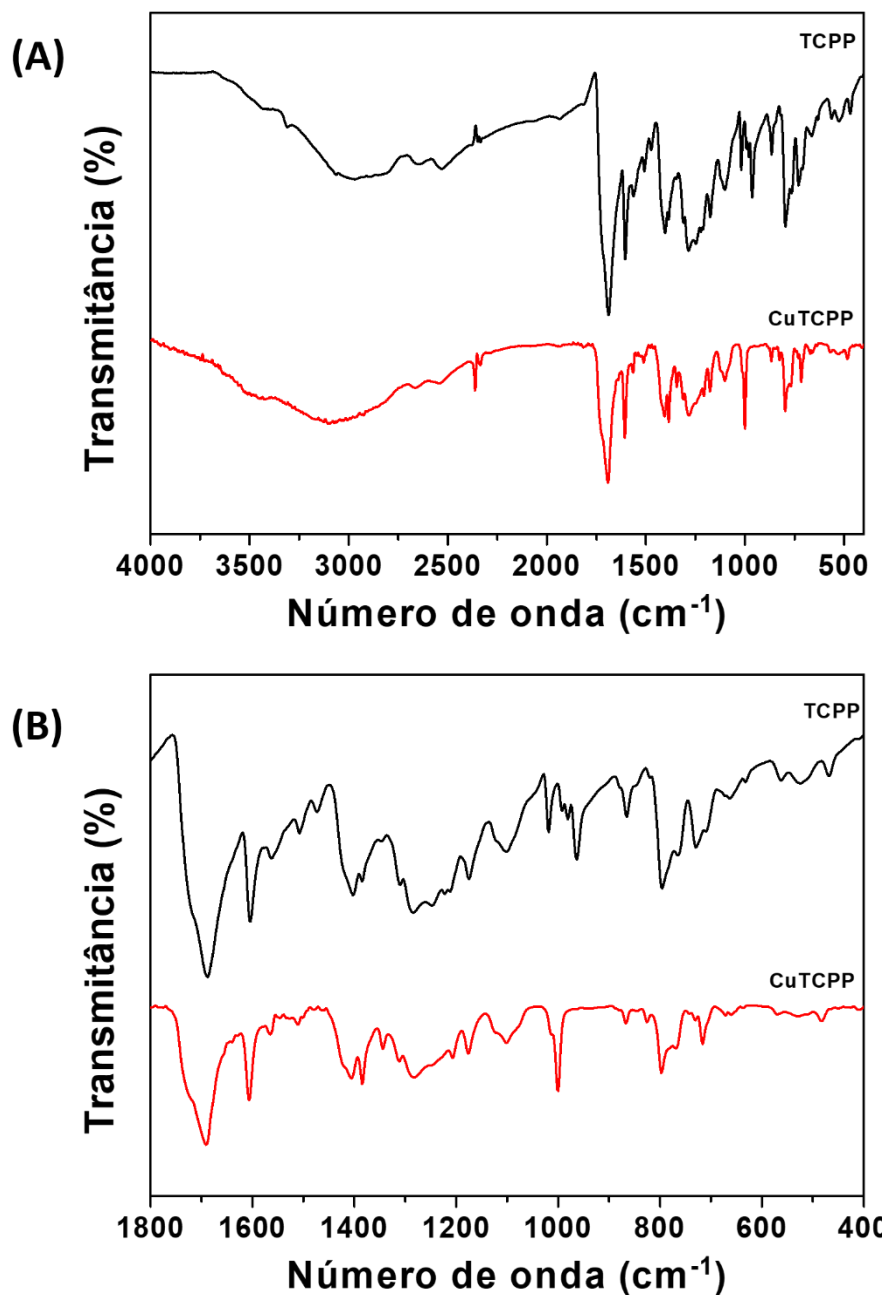
Tabela 2-1 Comprimentos de onda das transições eletrônicas, em nm, das porfirinas H₂TCPP e CuTCPP

| Composto | Soret (B) | Q _x (0-1) | Q _x (0-0) | Q _y (0-1) | Q _y (0-0) |
|---------------------|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| H ₂ TCPP | 414 | 518 | 556 | 580 | 640 |
| CuTCPP | 413 | | 540 | | 580 |

As porfirinas possuem um padrão de absorção complexo no infravermelho, e mesmo uma porfirina simples não-substituída como a porfina possui 105 modos vibracionais fundamentais que podem estar associados a (1) deformações estruturais simétricas e assimétricas do anel macrocíclico, (2) vibrações de átomos de hidrogênio ligados a carbonos (CH) e nitrogênio (NH) e, no caso de piridil-porfirinas, (3) distorções dos grupos piridil fora do plano do anel porfirínico.

A caracterização e atribuição das bandas no espectro FTIR das porfirinas TCPP e CuTCPP foi realizada por comparação, inicialmente com base nas bandas de absorção características e intensas dos grupos carboxilatos (Figura 2-15) em 1700 cm^{-1} (ν C=O) e 3300 cm^{-1} (ν O-H). A banda larga na região de 3600 a 2700 cm^{-1} , sugere a formação de dímeros e espécies de associação de ordem superior por ligação de hidrogênio, típicos em moléculas com esses grupos substituintes. As bandas de absorção características do grupo COOH são muito semelhantes nas espécies base-livre e metalada (Figura 2-15). Contudo, diferenças significativas podem ser observadas principalmente nas frequências dos modos de alongamento e deformação angular das ligações N-H do anel interno da TCPP encontradas em 3300 cm^{-1} e 962 cm^{-1} . Essas bandas desapareceram com a coordenação do íon cobre(II) dando origem a uma banda característica Cu-N em 1000 cm^{-1} , conforme esperado para o respectivo complexo de cobre(II).^{128,129}

Figura 2-15 Espectro de absorção na região do infravermelho da TCPP base-livre (preto) e CuTCPP (vermelho). As análises foram realizadas em pastilhas de KBr.

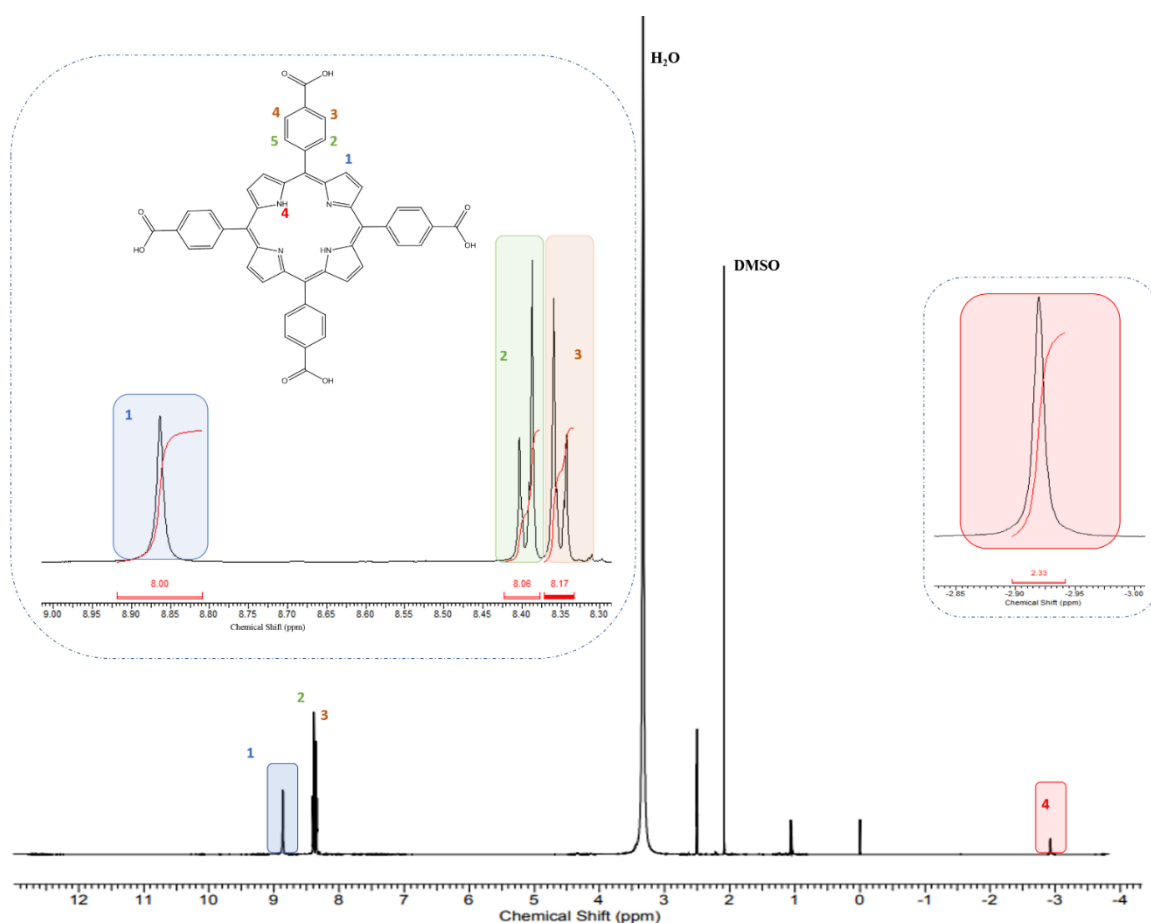


As bandas em 1600-1540 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} foram atribuídas aos modos de estiramento C=C e C-N, respectivamente. A banda em 790 cm^{-1} foi atribuída à flexão fora do plano das ligações C-H, enquanto as bandas em 1604, 1509 e 1470 cm^{-1} foram atribuídas aos modos vibracionais do esqueleto do anel aromático típicos da espécie monomérica da porfirina.¹³⁰⁻¹³²

O espectro de RMN- ^1H de H_2TCPP (Figura 2-16) foi adquirido na presença de DMSO-d_6 e apresenta os deslocamentos químicos característicos das porfirinas,

contendo o sinal de ressonância dos prótons NH em δ -2,80 ppm, enquanto o sinal de ressonância dos 8 prótons β -pirrólicos em δ 8,89 ppm. Esta porfirina é simétrica, o que significa que os quatro grupos substituintes (4-carboxi) presentes nas posições meso são equivalentes. Os prótons H_1 e H_3 acoplam com os prótons H_2 e H_4 , respectivamente e aparecem como um duplo dubleto (dd) em 8,17 e 8,06 ppm.. No espectro obtido, o sinal dos prótons da água aparece na forma de um sinal singletto alargado entre 3 e 4 ppm.

Figura 2-16 Espectro de RMN-1H da porfirina de base livre TCPP em DMSO- d_6 .



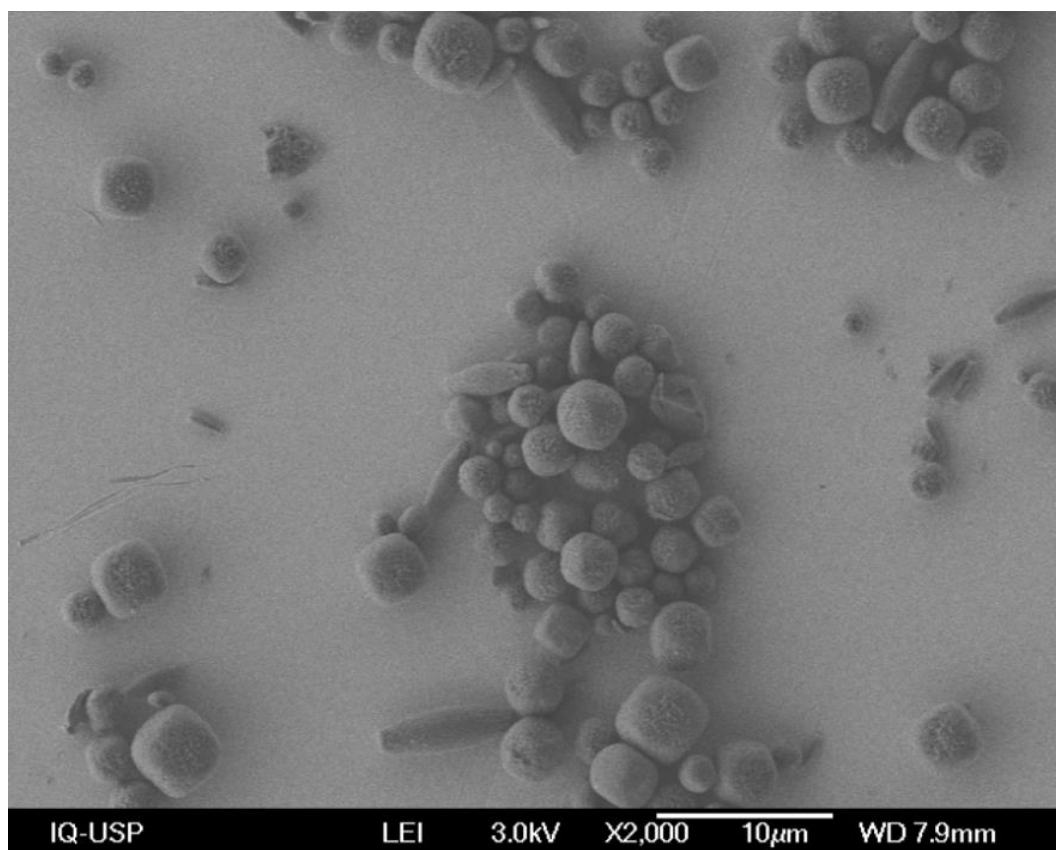
2.4.2 Síntese de Zr-MOFs baseado em TCPP

Geralmente, reações solvotérmicas entre clusters de zircônio e ligantes porfirínicos, TCPP, leva à formação de misturas de polimorfos de MOFs baseados em Zr_6 , exibindo vários tipos de estruturas cristalinas, sugerindo que não há uma única fase termodinamicamente dominante. Consequentemente, várias estratégias vêm sendo desenvolvidas buscando um maior controle sintético visando a obtenção de materiais monofásicos. Obviamente, esta é uma abordagem muito simples e atraente, pois aumenta o rendimento e reduz o tempo de síntese.

Assim, aceitamos tal desafio e começamos a explorar a influência de parâmetros sintéticos como concentração, temperatura e tempo de reação, para obter uma visão mais aprofundada dos fatores que favorecem a formação de uma determinada fase cristalina. Iniciamos reproduzindo o protocolo convencional de preparo do MOF-525, pela reação de $ZrOCl_2$ e TCPP em 80 mL de DMF com quantidades específicas de ácido benzoico como modulador por 24 horas, em estufa mantida a 90 °C e 120 °C.

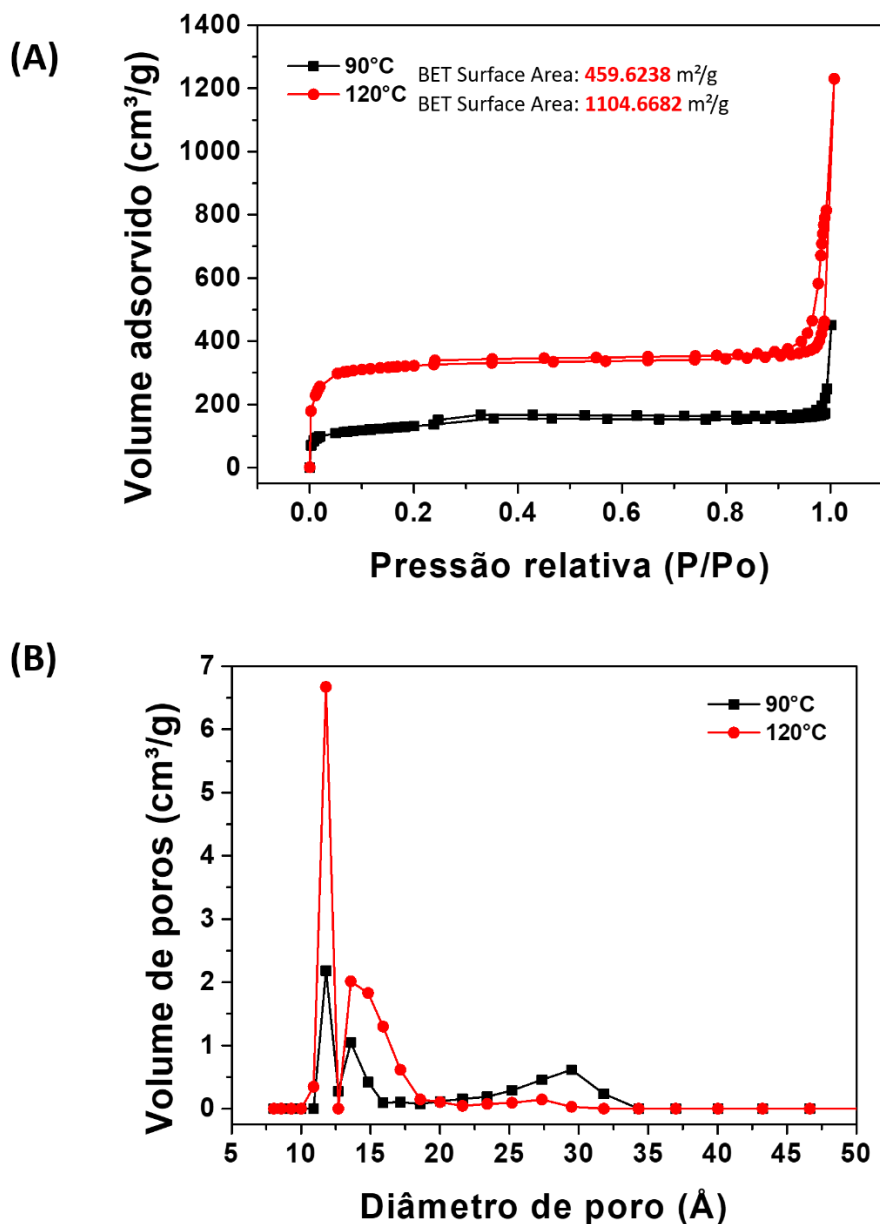
A imagem de microscopia eletrônica de varredura do material preparado a 90 °C (*Figura 2-17*) exhibe dois tipos distintos de partículas, possivelmente com diferentes fases cristalinas, uma fase com morfologia esférica misturada com uma pequena quantidade de uma segunda fase cristalina com morfologia cilíndrica. Além disso, eles apresentam uma distribuição de tamanho de partículas bem amplo, indicando claramente que o protocolo de síntese deve ser aprimorado para se obter materiais mais homogêneos.

Figura 2-17 MEV do material sintetizado a 90 °C e tempo de reação de 24 horas.



As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (Figura 2-18-A) dos materiais obtidos a 90 °C e 120 °C, exibem isotermas típicas de perfil do tipo I, como esperado para materiais porosos com microporosidade permanente. A área superficial do material preparado a 90 °C determinada por BET foi de $459 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, enquanto o preparado a 120 °C apresentou uma área BET muito maior, de $1104 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Comparando as distribuições de tamanho de poros na Figura 2-18-B, pode-se notar que ambos os materiais exibem distribuições bem distintas, o primeiro na faixa de 20 a 35 Å e o segundo na faixa de 10 a 20 Å.

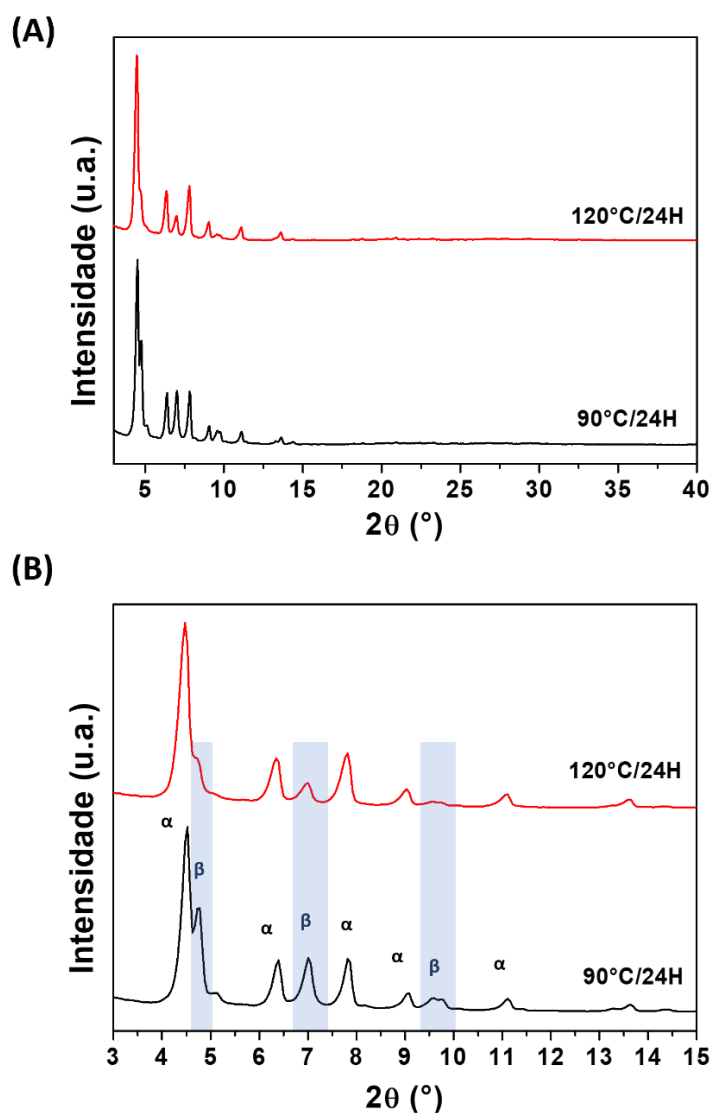
Figura 2-18 (A) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂, adquirida a 77 K, dos MOF-525 preparados pela reação de ZrOCl₂ e TCPP em 80 mL de DMF e ácido benzoico como modulador por 24 horas, a 90 °C e 120 °C. (B) Distribuições de tamanhos de poros calculadas a partir de isotermas de adsorção de N₂.



Além disso, os padrões XRD do pó desses materiais mostraram picos de difração na região de baixo ângulo; principalmente na faixa de 4° a 15° 2 θ (Figura 2-19), indicando claramente a formação de pelo menos dois materiais distintos com organização estrutural de longa distância, cuja proporção é influenciada pela temperatura. Aquele designado como fase- α tem picos em 4,5°; 6,4°; 7,8° e 9,0° de 2 θ , característica de uma rede cristalina denominada MOF-525. A segunda componente, apresentando picos típicos de difração em 4,7°; 7,0° e 9,5°, inicialmente

foi considerada como uma impureza ou fase indesejada, mas que exibia o padrão de difração característico de uma estrutura metal-orgânica denominada NU-902, designada aqui como fase- β . Curiosamente, notamos que o grau de cristalinidade desses produtos e a quantidade do material referente a fase- β diminuíram à medida que a temperatura de reação foi aumentada para 120 °C. De fato, os picos de difração referentes a essa fase também diminuíram de intensidade com o aumento de temperatura da reação, como mostrado na *Figura 2-19*.

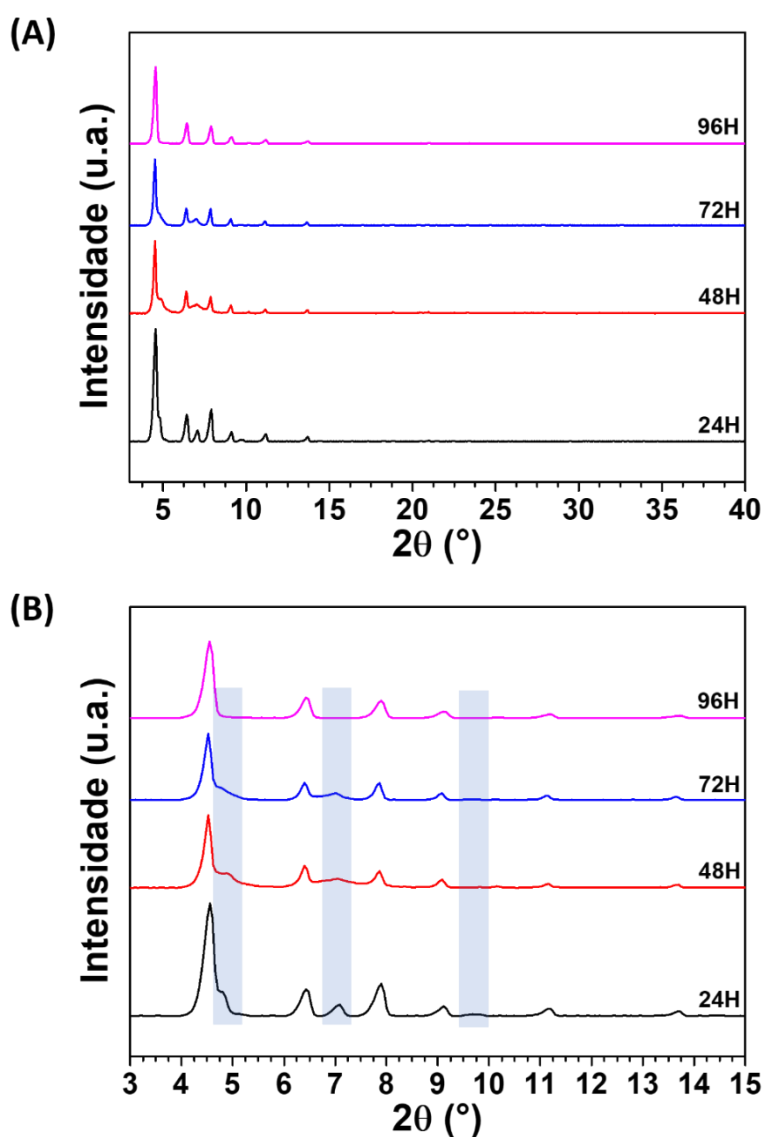
Figura 2-19 Padrões de difração de raios-X de pó ($\text{Cu K}\alpha \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) de materiais sintetizados a 90 °C (preto) e 120 °C (vermelho), e tempo de reação de 24 horas.



Assim, foram buscadas condições experimentais adequadas para se obter materiais de fases α e β isolados. Primeiro, a temperatura foi ajustada para 120 °C e

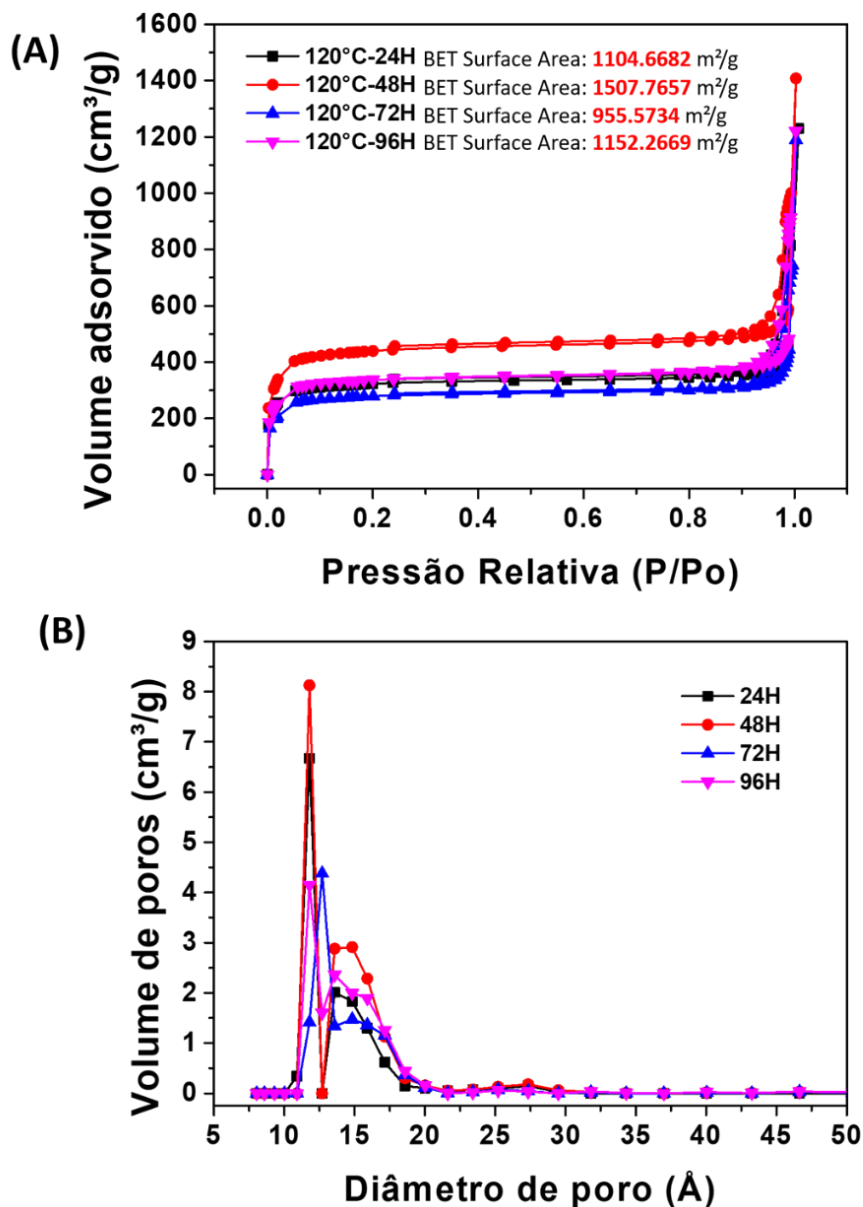
todos os demais parâmetros sintéticos, exceto o tempo de reação, que foi variado de 24 a 96 horas. Conseqüentemente, qualquer alteração na morfologia e quantidades relativas dos materiais da fase α e da fase β seria atribuída ao efeito do tempo de reação. No entanto, ainda nesse momento, não foi possível atribuir qual fase está relacionada a cada morfologia. Curiosamente, as amostras obtidas após 48, 72 e 96 horas mostraram uma clara tendência de diminuição da intensidade do pico de difração típico do material da fase β , conforme mostrado na *Figura 2-20 A-B*. Assim, tempos de reação mais longos favoreceram a solubilização do material da fase β e o crescimento dos cristallitos do material da fase α , como esperado para uma fase mais estável termodinamicamente.

Figura 2-20 Padrões de difração de raios X (Cu K α λ = 1,5418 Å) dos materiais preparados a 120 °C e tempos de reação, respectivamente de 24, 48, 72 e 96 horas.



Todas as amostras apresentaram isotermas de adsorção do tipo I com padrões de adsorção/dessorção semelhantes (Figura 2-21), e as áreas superficiais BET dos materiais obtidos após 24, 48, 72 e 96 horas foram determinadas como sendo respectivamente $1104 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; $1507 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; $955 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $1152 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Assim, tempos de reação superiores a 48 horas não parecem ser necessariamente melhores, pois apesar de formar um material de fase única de maior pureza, as áreas superficiais são comprometidas. Essa redução de área superficial está relacionada ao colapso dos poros dessas estruturas, uma vez que o aquecimento por longos períodos de tempo pode favorecer a solubilização da estrutura e criar defeitos estruturais.

Figura 2-21 (A) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 determinadas a 77 K, dos materiais preparados a 120 °C em 24, 48, 72 e 96 horas de reação; e (B) Distribuições de tamanhos de poros calculadas a partir de isotermas de adsorção de N_2 de materiais obtidos em diferentes tempos de síntese.



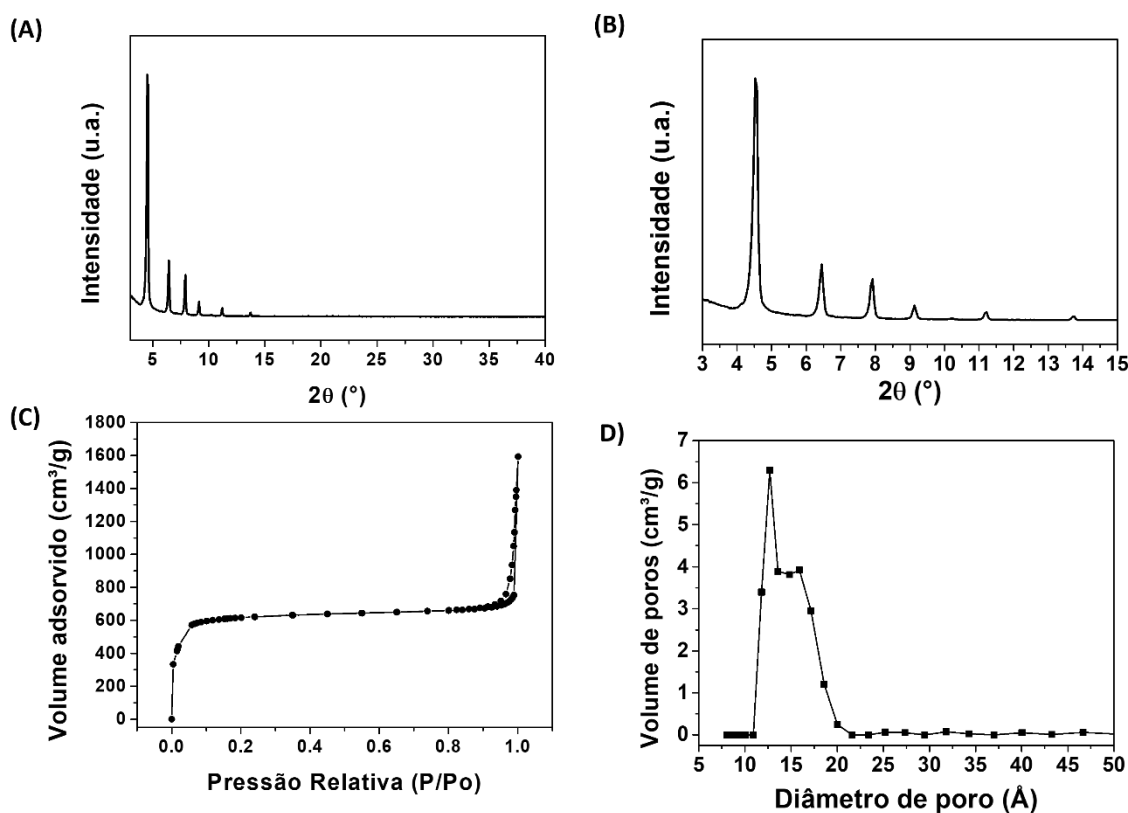
Assim, buscando aperfeiçoar melhor a qualidade dos materiais, principalmente a área superficial, foi feito um estudo fixando o tempo de reação em 48 h e a temperatura a 120 °C, mas variando a concentração total dos reagentes. Isso foi alcançado simplesmente diminuindo o volume do solvente de 80 mL para 10 mL, mantendo as mesmas quantidades dos reagentes. Esta estratégia foi adotada para se tentar manter todos os parâmetros idênticos, exceto pela concentração pois alguns

trabalhos publicados ressaltam a influência do solvente e misturas de solventes na formação de MOFs.

No entanto, não há nenhum relatório sobre a avaliação sistemática do impacto da concentração total de reagentes na morfologia, grau de cristalinidade e outras propriedades dos materiais MOF baseados em cluster TCPP/Zr₆, mesmo sendo considerado um ponto crítico para a nucleação e crescimento de materiais cristalinos. Aqui, demonstramos que tal medida não apenas melhorou a qualidade dos materiais MOF resultantes, mas também a eficiência do processo, tornando possível a produção de materiais constituídos de uma única fase polimórfica pura em maior escala.

O material sintetizado nessa nova condição foi analisado também por difratometria de raios-X e estudos de adsorção/dessorção de N₂. O material obtido apresenta picos de difração típicos da fase α , identificada como MOF-525. Picos intensos e estreitos sem deslocamento significativo em relação ao material contendo solvente na estrutura demonstraram que o processo de ativação com a remoção de moléculas de solvente DMF do interior dos poros não causa mudanças significativas ou danos à estrutura (Figura 2-22 A-B). A qualidade do material também foi avaliada registrando-se as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K (Figura 2-22-C), que confirmaram o padrão de adsorção do tipo I, mostrando curvas de adsorção e dessorção que se sobrepõem em baixas pressões relativas, como esperado para materiais porosos com elevada organização estrutural. Uma única distribuição de tamanhos de poros é evidenciada na região de 10 a 20 Å, confirmando o alto grau de pureza do material, conforme mostrado na Figura 2-22-D. Além disso, uma área de superfície BET de 2108 m².g⁻¹, próxima ao valor mais alto relatado na literatura para esse tipo de material, foi determinada experimentalmente. Sendo assim, os protocolos para preparação direta e ativação do MOF-525 foram otimizados, preservando sua estrutura altamente porosa.

Figura 2-22 (A e B) Padrões de difratogramas de raios-X de MOF-525 puro, Cu K α λ = 1,5418 Å; (C) Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ medida a 77 K; (D) Distribuição de tamanho de poros calculada a partir da isoterma de adsorção/dessorção de N₂.



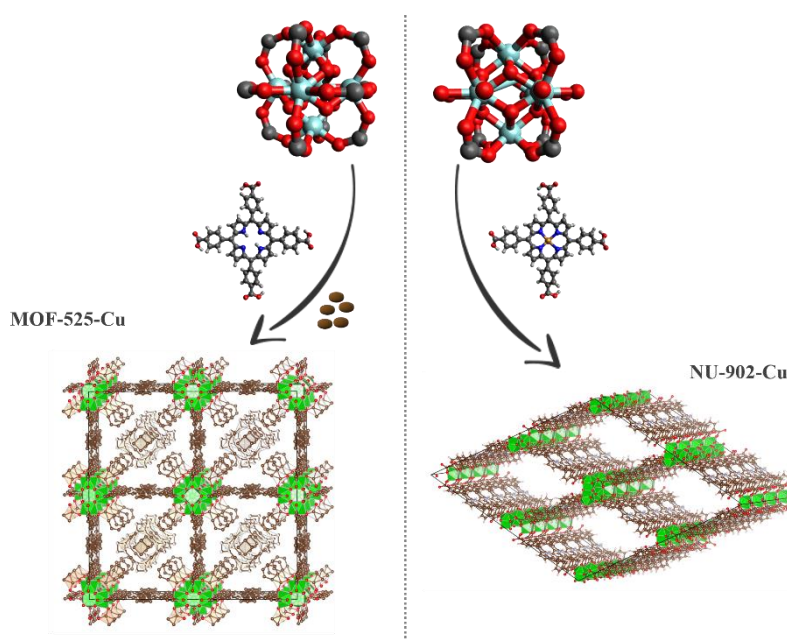
2.4.3 Efeito do íon metálico coordenado a porfirina TCPP na síntese de MOFs

Os MOFs são caracterizados por estruturas altamente porosas associadas a áreas de superfície aprimoradas, ideais para preparar materiais adsorventes, catalisadores e eletrocatalisadores de alto desempenho. A obtenção de metaloporfirinas a partir das espécies base-livre é um processo simples, à primeira vista. Assim, as propriedades dos materiais baseados em TCPP/Zr₆ com estrutura MOF-525 devem ser facilmente obtidas simplesmente substituindo a porfirina base-livre pelos derivados metalados (MTCPP) com diferentes íons metálicos (M), inclusive com propriedades magnéticas, além de modular o espectro de absorção UV-vis. As posições axiais de coordenação desse íon metálico podem atuar como sítios de adsorção/interação e catalítico/eletrocatalítico, conferindo novas funcionalidades aos materiais resultantes. Em princípio, duas são as possibilidades de preparar esse tipo de materiais: a) utilizando porfirinas metaladas MTCPP em substituição às espécies base-livre no protocolo de síntese direta, ou b) reagindo o MOF-525 (TCPP/Zr₆) com

precursores de íons metálicos adequados (método de metalização pós-sintética, PSMet).

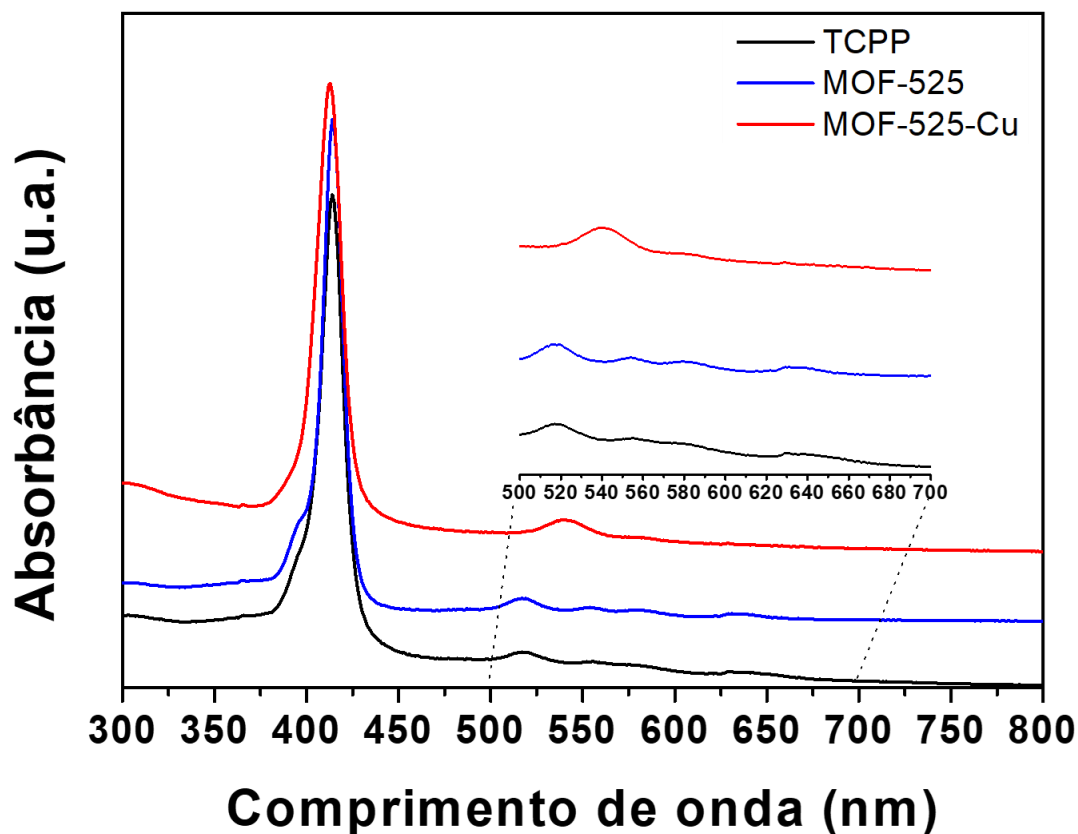
Essa estratégia pode ser considerada uma alternativa ao método de modificação pós-sintética (PSM), uma abordagem de funcionalização mais geral em que os íons metálicos são incorporados em diferentes partes das estruturas dos MOFs.^{133–135} Assim, a abreviatura PSMet será utilizada especificamente para indicar a incorporação de íons de metais de transição em um anel porfirínico em uma estrutura MOF já formada gerando a correspondente metaloporfirina por um método solvotérmico pós-sintético, para distingui-la da outra estratégia. Para prova de conceito, o íon de cobre foi usado em nossos experimentos, conforme mostrado na Figura 2-23. A primeira rota é análoga àquela usada para a preparação de MOF-525 conforme descrito acima, mas usando CuTCPP em vez de TCPP base-livre. A segunda rota sintética é baseada na pós-metalização das moléculas de porfirina base-livre já incorporadas em uma estrutura MOF (estratégia PSMet), no nosso caso o MOF-525 descrito anteriormente, com cloreto de cobre(II). Note que a estrutura da porfirina não é alterada significativamente pela presença do íon Cu(II), de modo que espera-se a obtenção de materiais com estrutura do MOF-525 em ambos os casos.

Figura 2-23 Ilustração esquemática da síntese de MOF derivado de TCPP/Zr₆ usando um processo de metalização pós-sintética (PSMet) (à esquerda) e por meio de um processo direto começando com CuTCPP (à direita).



Para confirmar o sucesso do processo de metalização pós-sintética gerando o MOF-525-Cu, tanto o material de partida como o produto da reação foram digeridos em solução de NaOH 1 M e o espectro de absorção UV-Vis registrado, conforme mostrado na Figura 2-24. A solução resultante da digestão do MOF-525 exibiu um perfil espectral típico da TCPP base-livre, com a banda Soret em 414 nm e quatro bandas Q na faixa de 500 a 700 nm, como esperado. Em contraste, o espectro de absorção UV-Vis da solução resultante da digestão de MOF-525-Cu apresentou a banda Soret em 413 nm e apenas duas bandas Q em 540 e 580 nm características do CuTCPP. É notável a completa ausência das bandas de absorção da TCPP base-livre, principalmente a banda Q mais intensa em 515 nm, demonstrando a eficácia do processo de pós-metalização. Este resultado demonstra o elevado potencial do PSMet como uma estratégia simples para obter diferentes materiais do tipo MOF-525-M, onde M=íon de metais de transição distintos coordenados ao anel porfirínico, usando MOF-525 como precursor ou reagente de partida.

Figura 2-24 Espectros de absorção UV-vis de TCPP base-livre e a solução de porfirina obtida após digestão de MOF-525 e MOF-525-Cu com solução de NaOH 1 M.



Finalmente, é essencial verificar se a alta cristalinidade e as características estruturais do MOF são preservadas no processo PSMet. Em outras palavras, a estabilidade do MOF-525 para reações de PSMet e como o íon metálico coordenado ao anel de porfirina influencia na formação e estrutura cristalina dos produtos MOF foram abordados e serão aqui relatados. Surpreendentemente, as curvas DRX de MOF-525 e MOF-525-Cu foram virtualmente idênticas (*Figura 2-25*) com picos de difração em 4,5°; 6,4°; 7,8° e 9,1°, indicando que a estrutura do MOF-525 inicial é totalmente preservada no processo de pós-metalização. Além disso, ambos os materiais apresentaram áreas superficiais BET elevadas semelhantes, respectivamente de 2108 m².g⁻¹ e 2071 m².g⁻¹. Além disso, ambos apresentaram curvas de distribuição de tamanhos de poros com perfis similares na faixa de 10-20 Å totalmente consistente com os resultados de XRD, indicando a alta eficiência do método PSMet para a preparação de materiais altamente porosos catalíticos e eletrocatalíticos, bem como novos materiais adsorventes.

Tendo-se em vista os bons resultados da estratégia PSMet, partimos para a estratégia de síntese direta onde se esperava obter o mesmo material. Essa expectativa foi grandemente reforçada pelos resultados apresentados acima indicando que a estrutura do MOF-525-Cu é bastante estável. Surpreendentemente, contudo, o material preparado a 120 °C pelo mesmo protocolo de reação direta, apenas substituindo TCPP por CuTCPP, produziu um material exibindo picos finos e intensos como esperado para um material MOF cristalino, mas exibindo um padrão de difração contrastante com o do MOF-525. De fato, foi obtido um padrão de difração análogo ao do NU-902 (fase β), com picos em 4,8°; 7,2° e 9,6° 2θ. A simples metalização do TCPP com Cu(II) introduzindo um novo sítio de interação no anel porfirínico inverteu as posições. Mais especificamente, o material NU-902 é formado como uma fase pura ao invés de MOF-525 quando CuTCPP é usado no lugar do TCPP base-livre. Desta forma, foi demonstrada uma influência significativa do íon metálico coordenado ao anel porfirínico na formação da rede cristalina de um MOF à base de porfirina. Provavelmente está relacionado à interação dos grupos carboxilatos periféricos da CuTCPP com o sítio Cu(II) levando à formação de um material MOF com uma estrutura cristalina completamente diferente. Consequentemente, a reação direta usando a porfirina metalada demonstrou ser o melhor protocolo para a preparação de NU-902-Cu puro. De fato, o material exibiu uma área de superfície BET

aumentada de $1211 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, com distribuição de tamanho de poros deslocada para a faixa de 25-35 Å como esperado para este material.

A formação de um ou outro polimorfo na reação direta com TCPP base-livre ou CuTCPP pode estar relacionado com a estabilidade termodinâmica do polimorfo correspondente. Esta é a hipótese mais simples e direta, mas as interações com os grupos NH internos ou as posições de coordenação axiais podem estar alterando o mecanismo e a cinética de formação daqueles materiais, ou seja, favorecendo a formação de MOF-525 e NU-902 respectivamente. Tal hipótese é plausível pois ambas as estruturas parecem apresentar elevada estabilidade termodinâmica, como confirmado pela possibilidade de PSMet preservando totalmente as características estruturais. Além disso, a coordenação do íon Cu(II) tende a aumentar a rigidez da TCPP base-livre, fato que geralmente implica num aumento da estabilidade termodinâmica do MOF resultante. Assim, considerando-se que tanto MOF-525-Cu quanto NU-902-Cu apresentam estabilidades termodinâmicas similares, se este fosse o fator preponderante de controle estrutural, dever-se-ia obter uma mistura dos dois polimorfos. Por outro lado, se a forma beta fosse muito mais estável, parte do MOF-525-Cu deveria ter se convertido em NU-902-Cu. Porém, o que se verifica experimentalmente é que apenas um desses polimorfos é formado em cada caso, estruturas essas que são preservadas mesmo após PSMet ou ativação dos materiais com remoção das moléculas do solvente dos poros, gerando materiais com área superficial e volume de poros excepcionais, demonstrando a relevância do fator termodinâmico mas, também, que há outros fatores envolvidos. Assim, o fator cinético também deve estar desempenhando papel fundamental para a definição da estrutura cristalina dos sólidos resultantes.

Figura 2-25 (A e B) Difratogramas de raios X de MOF-525, MOF-525-Cu e NU-902-Cu demonstrando o alto grau de pureza desses materiais. (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5418\text{\AA}$.)

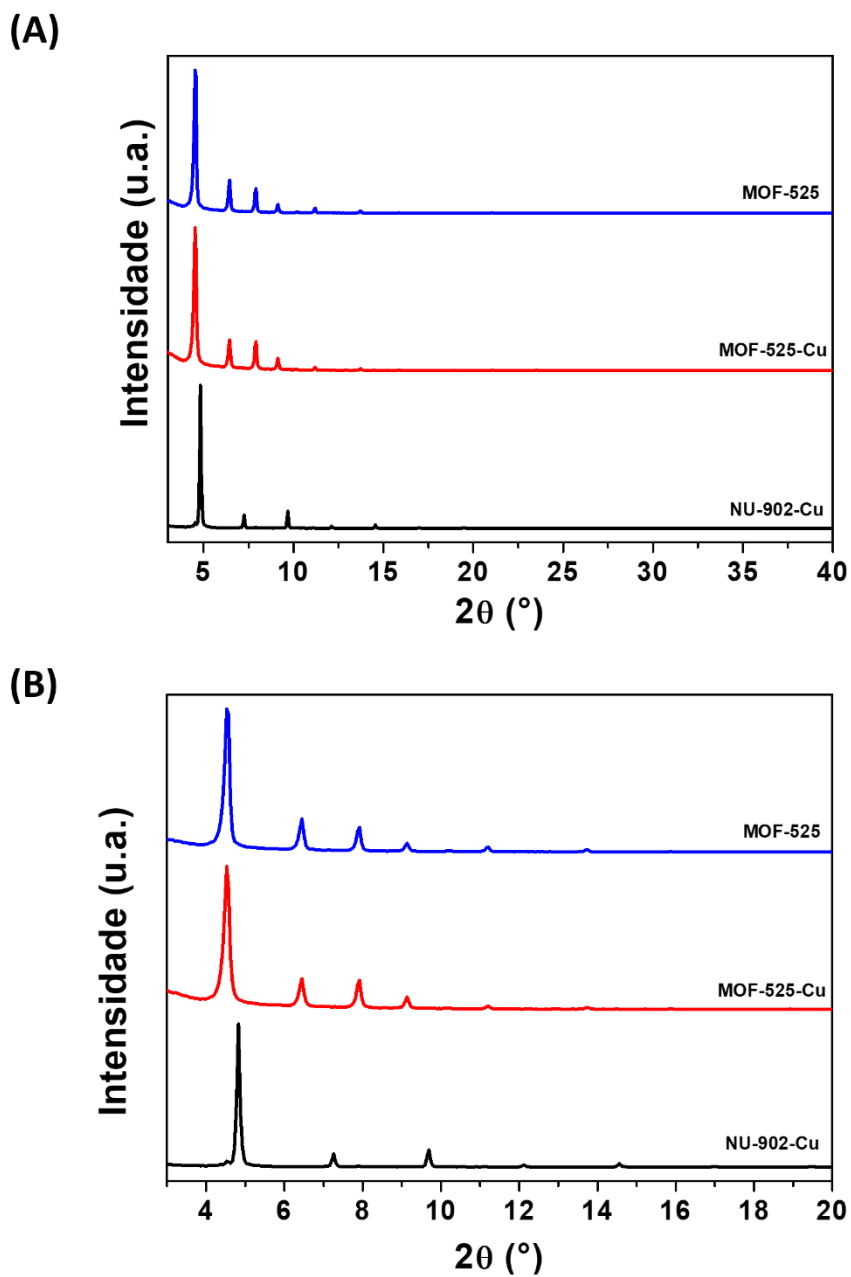
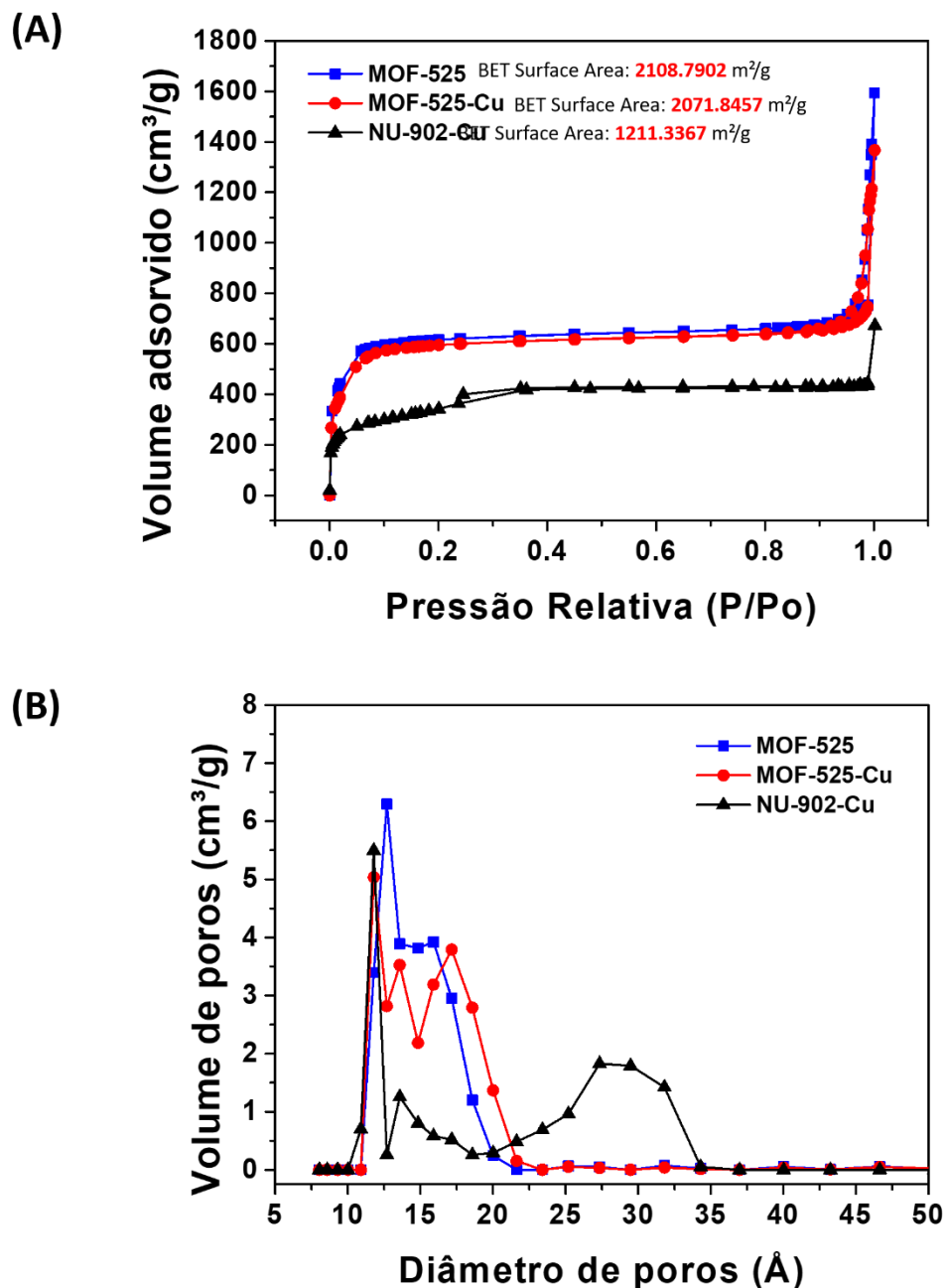


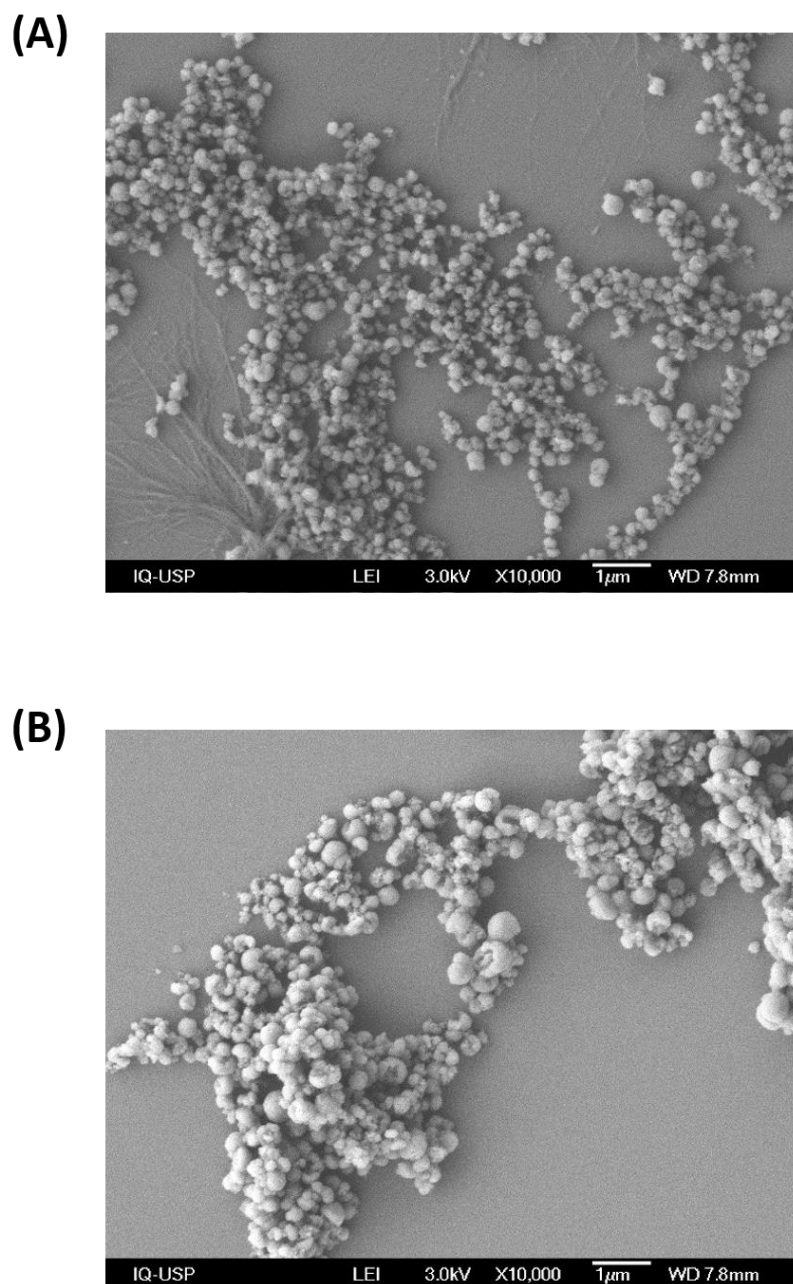
Figura 2-26 (A) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 de MOF-525, MOF-525-Cu e Nu-902-Cu, adquiridas a 77 K e, respectivas áreas superficiais; e (B) distribuição de tamanho de poros calculada a partir das isotermas de adsorção/dessorção correspondentes.



Para confirmar esses achados, os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, para avaliar as características morfológicas das amostras puras de MOF, uma vez que os polimorfos TCPP/ Zr_6 exibem diferentes hábitos cristalinos, que podem ser facilmente reconhecidos por simples inspeção visual por microscopia. Esta análise é especialmente útil para detectar a eventual presença de pequenas quantidades de impurezas que podem passar despercebidas

na análise por difratometria de raios-X. As imagens de microscopia MEV de MOF-525 (Figura 2-27A) e MOF-525-Cu (Figura 2-27B) são muito semelhantes, mostrando nanopartículas esféricas grandes de até 100 nm, como esperado considerando-se a estratégia PSMet para a preparação do derivado de CuTCPP.

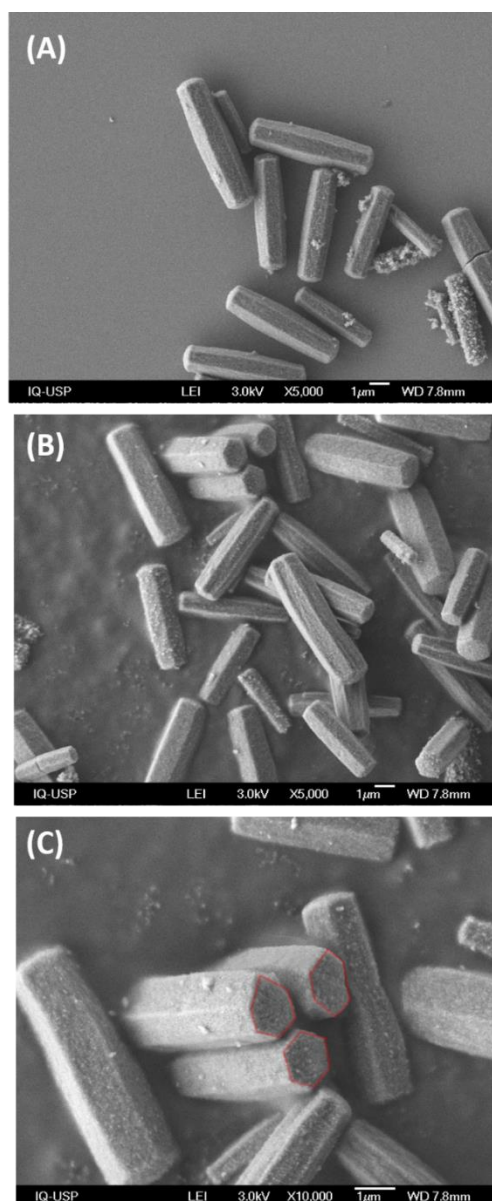
Figura 2-27 Imagens de MEV (A) MOF-525, (B) MOF-525-Cu. As barras de escala em todas as imagens correspondem a 1 μm .



O NU-902-Cu (Figura 2-28A-C), por outro lado, forma partículas com uma morfologia bastante diferente, melhor descrita como prismas hexagonais regulares de

cerca de 5 μm de comprimento. Todos os nanocristais são morfologicamente idênticos e tão bem definidos que é possível ver perfeitamente suas facetas, confirmando a alta pureza do material. Assim, a partir de agora, três MOFs diferentes, MOF-525, MOF-525-Cu (preparado por PSMet) e NU-902-Cu obtidos por síntese direta usando CuTCPP como ligante orgânico em ponte, serão comparados e discutidos.

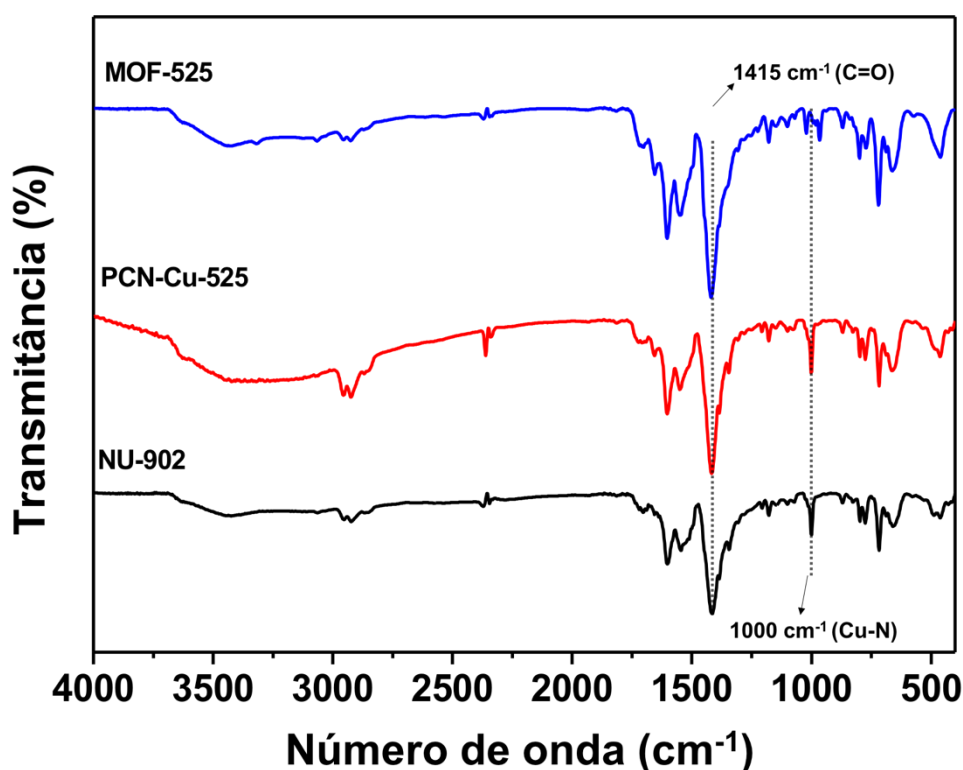
Figura 2-28 Imagens de MEV de NU-902-Cu. As barras de escala em todas as imagens correspondem a 1 μm .



2.4.4 Caracterização Adicional

Os materiais foram posteriormente caracterizados por espectroscopia FTIR, conforme mostrado na Figura 2-29. Comparando os espectros de MOF-525 e TCPP base-livre, é possível concluir que não há metalação da porfirina por cátions Zr^{4+} eventualmente liberados na solução durante a síntese, uma vez que a típica banda de estiramento N-H da porfirina base-livre pode ser encontrada em 3431 cm^{-1} . Em contraste, a banda típica atribuída ao modo de alongamento C=O em 1724 cm^{-1} no TCPP base-livre é deslocada para 1415 cm^{-1} em todos os espectros de derivados de MOF, indicando sua coordenação com os clusters Zr_6 . Por outro lado, a presença de CuTCPP é indicada pela banda em 1000 cm^{-1} atribuída ao modo de alongamento Cu-N da porfirina metalada, encontrado tanto no MOF-525-Cu quanto no NU-902-Cu, como esperado para esses materiais, indicando o sucesso da reação.

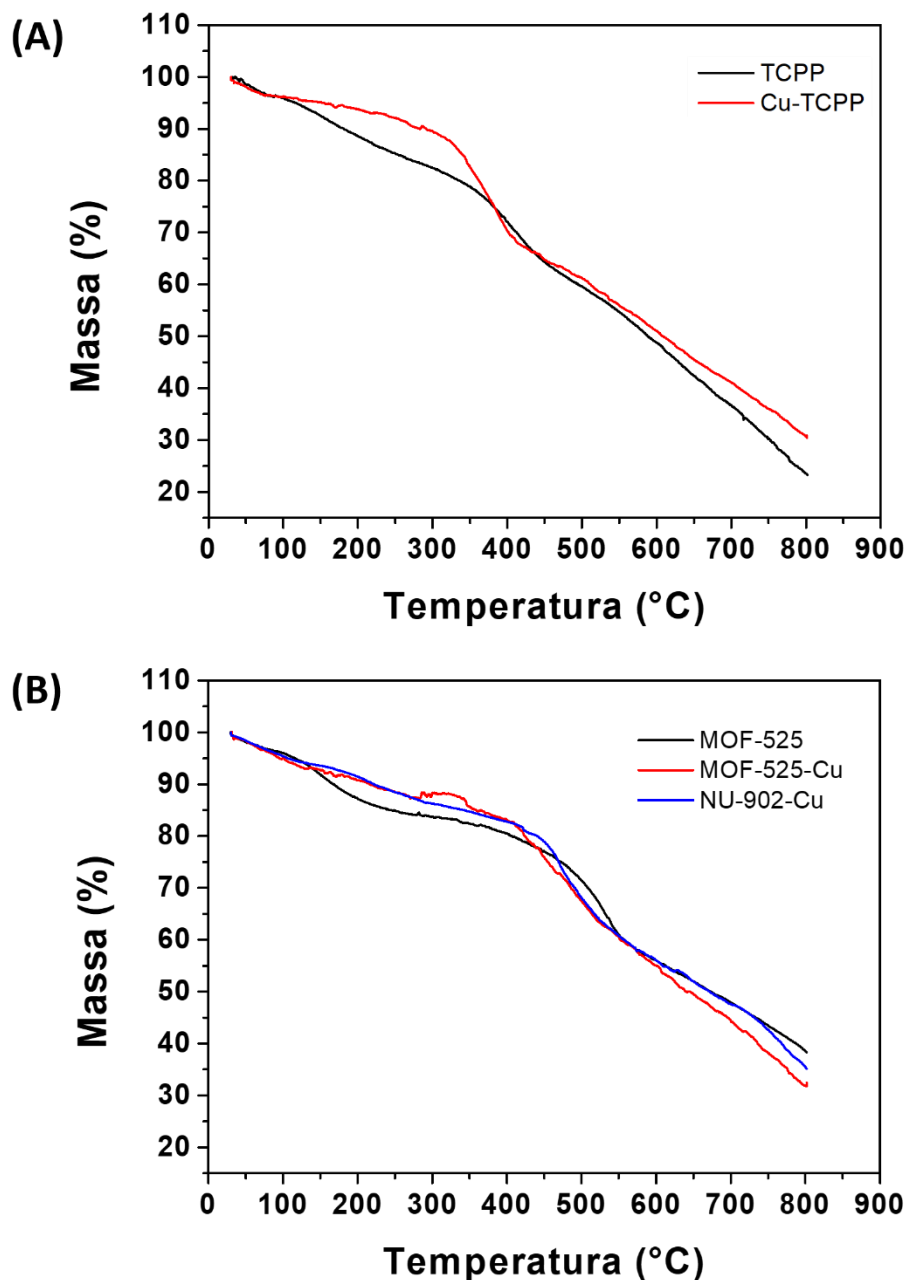
Figura 2-29 Espectros de transmitância na região do infravermelho de MOF-525 (azul), MOF-525-Cu (vermelho) e NU-902-Cu (preto).



Todos os derivados de MOF preparados revelaram alta estabilidade térmica, conforme demonstrado pelos termogramas mostrados na Figura 2-30, apresentando uma perda de massa de 15% até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, atribuída à remoção de água residual e

moléculas de DMF retidas no interior dos poros. Em temperaturas acima de 400 °C, há um evento de perda de massa mais significativo atribuído à decomposição dos ligantes porfirínicos TCPP e CuTCPP, com conseqüente decomposição do material poroso.

Figura 2-30 (A) Curvas TGA dos ligantes TCPP e CuTCPP, e de (B) MOF-525, MOF-525-Cu e NU-902-Cu, na faixa de 30°C a 800°C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, sob fluxo de gás N₂ (50 mL/min).

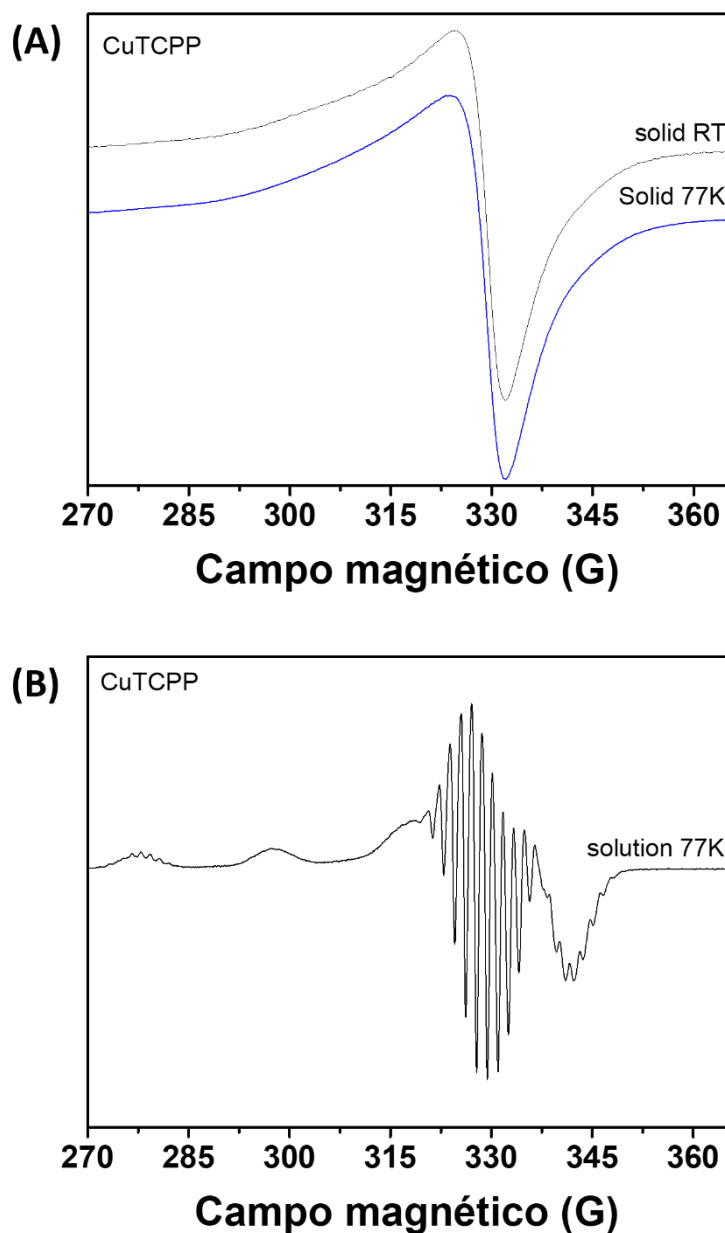


O EPR é uma ferramenta valiosa para investigar complexos de cobre(II), pois o íon cobre(II) apresenta uma configuração eletrônica d^9 e um elétron

desemparelhado. Assim, apresentam espectros relativamente simples e podem fornecer informações relevantes sobre seu estado de oxidação, modo de ligação e simetria de um composto de cobre. Aqui a porfirina CuTCPP foi caracterizada por espectroscopia EPR, cujo perfil espectral é mostrado na Figura 2-31.

A porfirina CuTCPP exibe um espectro EPR típico de complexos de cobre(II), os quais normalmente têm geometria tetraédrica ou geometria octaédrica alongada ao longo da direção z. Seus espectros são anisotrópicos e geralmente apresentam sinais de simetria axial ($g_{\parallel} > g_{\perp}$) e desdobramento com linhas hiperfinas. O espectro EPR da amostra no estado sólido, tanto a temperatura ambiente como a 77K, exibiu um único sinal com caráter isotrópico e não apresentou linhas hiperfinas. Assim, preferiu-se trabalhar com os compostos em solução de DMF, a 77K, onde as interações hiperfinas se encontram muito bem resolvidas, trazendo informações valiosas.

Figura 2-31 (A) Espectro EPR do CuTCPP sólido à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido, (B) em comparação com o espectro do CuTCPP em solução de DMF a 77K

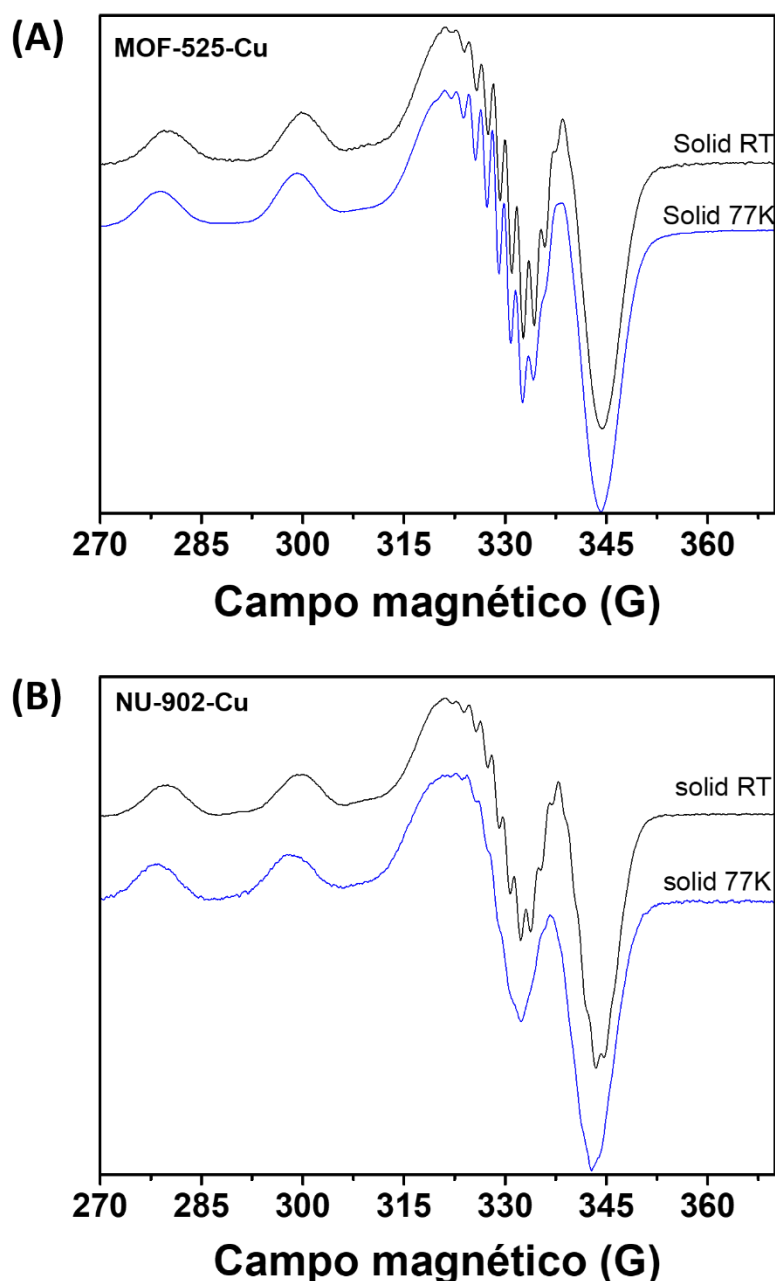


Os espectros EPR de MOF-525-Cu e NU-902-Cu apresentam um sinal característico de íon de cobre(II) isolado atribuído a $g_{//}$ e g_{\perp} indicando uma geometria axial alongada (simetria D_{4h}) em torno do centro metálico, como esperado para CuTCPP.^{136,137} A divisão dos sinais $g_{//}$ em campos baixos em dois picos é uma consequência da interação do spin do elétron desemparelhado com o spin nuclear do Cu ($I=3/2$), dando o padrão espectral típico de quatro sinais, onde os dois últimos picos se sobrepõem com o sinal g_{\perp} . Essa divisão é indicativa de que o elétron

desemparelhado está situado no orbital dx^2-y^2 . O perfil hiperfino adicional do sinal g_{\perp} é atribuída ao acoplamento do spin do elétron com o spin nuclear do N ($I=1$). Como existem quatro átomos de nitrogênio idênticos coordenados ao íon Cu(II) formando um complexo quadrado planar com o ligante porfirina, espera-se uma divisão em nove linhas hiperfinas.¹³⁸

O MOFs derivados de CuTCPP (Figura 2-32) mostram um perfil espectral muito semelhante ao da mesma metaloporfirina em solução de DMF a 77K, enquanto o espectro do sólido exibe apenas duas das bandas $g_{//}$ e nenhuma estrutura hiperfina. Tal resultado indica que as unidades CuTCPP no MOF-525-Cu e no NU-902-Cu não estão magneticamente acopladas e se comportam como espécies monoméricas isoladas.¹³⁹ Tal comportamento é esperado dada a estrutura em gaiola e, conseqüentemente, grandes distâncias separando os sítios de cobre impossibilitando a sobreposição de seus orbitais. Além disso, a estrutura hiperfina nítida e bem definida indica que todos os sítios de Cu(II) são idênticos, confirmando o alto grau de cristalinidade de ambos os materiais.

Figura 2-32 Espectros EPR de A) MOF-525-Cu e B) NU-902-Cu no estado sólido à temperatura ambiente e 77K mostrando um padrão espectral típico de geometria axial alongada (D_{4h}) ao redor dos sítios de cobre(II).



Comparando os sinais de EPR, claramente o MOF-525-Cu preparado por PSMet exibe uma estrutura hiperfina muito mais bem definida e nítida do que o NU-902-Cu. Este é um resultado bastante inesperado, pois ambos, MOF-525-Cu e NU-902-Cu, incorporam exatamente a mesma molécula de porfirina de cobre, apesar das diferentes estratégias de preparação utilizadas. Assim, podem estar indicando algum grau de desordem estrutural. No primeiro, as porfirinas de cobre estão bem isoladas

e não interagem magneticamente, como claramente demonstrado pelo perfil hiperfino do espectro EPR correspondente. Em contraste, a estrutura do material NU-902-Cu mostra poros em forma de diamante ao invés de geometria quadrada. Assim, as nuvens π de moléculas CuTCPP em planos adjacentes se aproximam nos cantos de ângulo agudo, permitindo assim um certo grau de interação entre eles. Conseqüentemente, espera-se um alargamento e diminuição da intensidade dos sinais hiperfinos no espectro EPR do NU-902-Cu. Esta hipótese é corroborada pelo fato de que tal acoplamento foi intensificado a 77 K, refletindo a diminuição das distâncias médias induzidas pela contração do material na temperatura do nitrogênio líquido.

Esses importantes resultados obtidos por EPR e a possibilidade de obtenção desses materiais com elevado grau de pureza, abrem caminho para aplicações destes na área da spintrônica. Nessa área da ciência da informação quântica (QIS) busca-se intensificar a densidade de processamento e transmissão de informações elétricas usando princípios de mecânica quântica (computação quântica), visando aplicações mais sofisticadas como criptografia de dados e simulações de estruturas proteicas complexas com maior agilidade.

Atualmente, o processamento de informações realizado em computadores convencionais utiliza bits existentes em um dos dois estados (0 ou 1). Já os computadores quânticos utilizam os bits quânticos (qubits) que se emaranham possibilitando a execução de operações paralelas ao invés de lineares, além de serem capazes de executar vários comandos simultaneamente. No desenvolvimento desses qubits, o desempenho pode ser determinado pelo tempo de coerência (T_2), que é o tempo de vida da superposição em fase dos spins dentro do qual todos os cálculos devem ser realizados. Por outro lado, é o tempo de relaxamento spin-rede (T_1) que determina a velocidade de decaimento para o estado fundamental e a velocidade de processamento.^{140,141}

A manipulação de spins eletrônicos em complexos de coordenação compreende um caminho relativamente novo e promissor que está sendo atualmente explorado no desenvolvimento de novos qubits, devido à facilidade de ajuste sintético. Centros metálicos paramagnéticos em plataformas moleculares e supramoleculares já demonstraram apresentar um grande potencial para o desenvolvimento de qubits. Entretanto, está de certa forma sendo limitado pela dificuldade de gerar sistemas

altamente cristalinos, matrizes e/ou sistemas ordenados que permitam uma maior integração dos qubits, característica necessária para gerar o acoplamento qubit-qubit

Assim, há uma necessidade urgente de desenvolvimento de novos materiais que possam incorporar qubits moleculares em matrizes ordenadas discretas, e esse vem sendo uma importante aplicação de estruturas metal-orgânicas (MOFs) derivadas de metaloporfirinas.¹⁴² O controle preciso sobre a estrutura cristalina e a morfologia possibilitaria o posicionamento preciso de qubits em matrizes, com distâncias e orientações predeterminadas entre si, minimizando efeitos de interação qubit-qubit que pode encurtar o tempo de coerência.

Estruturas de MOF bem caracterizadas contendo qubits estáticos, em particular aquelas baseadas em ligantes meso-tetracarboxifenil porfirina, já foram relatadas na literatura. Esses estudos mostram o poder da química de estado sólido para o avanço do QIS, estabelecendo um limite de acoplamento diante de estruturas com sítios de metaloporfirinas bem distribuídos.¹⁴³ O próximo passo é demonstrar a coerência de spin em uma matriz na qual os centros de spin estão localizados em posições cristalográficas precisas. Para conseguir isso, é necessário explorar estruturas totalmente concentradas em spin, gerando precisão espacial dos qubits candidatos. Fundamentalmente, a criação dessas redes possibilitaria o estudo e a quantificação do impacto das interações spin-spin, o que pode fornecer novos princípios de design para futuras matrizes de qubits moleculares.

2.5 Conclusões

Foi desenvolvido um método que evita a formação de uma mistura de todos os possíveis polimorfos de MOF gerados na reação de MT CPP com cloreto de zircônia e a formação seletiva, eficiente e robusta de um material de altíssima qualidade e pureza cristalina, ou seja, de apenas um dos possíveis polimorfos de MOF. O método é caracterizado por condições de alta concentração de precursores aliado a um controle adequado de parâmetros como temperatura e tempo de reação. Desta forma, MOFs tendo Cu-T CPP como ligantes moleculares foram preparados por pós-metalização e pelo método de síntese direta, fornecendo dois materiais distintos. O método PSMet é muito eficaz, levando à formação de MOF-525-Cu, preservando totalmente a estrutura do material precursor do MOF-525, enquanto o NU-902-Cu foi obtido pelo método da reação direta quando CuT CPP foi usado como ligante molecular. Este resultado indica claramente que mudanças estruturais e de interação sutis, como as causadas pela troca de $2H^+$ por Cu(II) no anel da porfirina, são suficientes para alterar o curso da reação gerando produtos distintos. Em suma, o suposto perigo de condições de alta concentração para nucleação e crescimento de cristais foi desmistificado e demonstrou ser uma condição valiosa para a preparação de materiais do tipo MOF com um melhor controle estrutural. De fato, a distribuição de produtos pode ser estreitada ao ponto de se obter apenas um dos polimorfos por via direta, a partir da reação de T CPP e CuT CPP, além da possibilidade de incorporação de íons metálicos por pós-metalização, viabilizando o desenvolvimento de plataformas para novas matrizes visando aplicação específica, como para spintrônica.

2.6 Referências

1. Kitagawa, S. ;*Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 514.
2. Katsoulidis, A. P.; Antypov, D.; Whitehead, G. F. S.; Carrington, E. J.; Adams, D. J.; Berry, N. G.; Darling, G. R.; Dyer, M. S.; Rosseinsky, M. J. ;*Nat.* **2019**, *565*, 213.
3. Bennett, T. D.; Coudert, F. X.; James, S. L.; Cooper, A. I. ;*Nat. Mater.* **2021**, *20*, 1179.
4. Verma, P.; Kondo, Y.; Kuwahara, Y.; Kamegawa, T.; Mori, K.; Raja, R.; Yamashita, H. ;<https://doi.org/10.1080/01614940.2021.1948302> **2021**, *63*, 165.
5. Wang, H.; Wang, X.; Li, M.; Zheng, L.; Guan, D.; Huang, X.; Xu, J.; Yu, J. ;*Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2002559.
6. Siegelman, R. L.; Kim, E. J.; Long, J. R. ;*Nat. Mater.* **2021**, *20*, 1060.
7. Singh, G.; Lee, J.; Karakoti, A.; Bahadur, R.; Yi, J.; Zhao, D.; Albahily, K.; Vinu, A. ;*Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 4360.
8. Li, Y.; Yu, J. ;*Nat. Rev. Mater.* **2021**, *6*, 1156.
9. Xu, J.; Li, M.; Zhao, D.; Zhong, G.; Sun, Y.; Hu, X.; Sun, J.; Li, X.; Zhu, W.; Li, M.; Zhang, Z.; Zhang, Y.; Zhao, L.; Zheng, C.; Sun, X. ;*Nanomater.* **2022**, *12*, Page 3002 **2022**, *12*, 3002.
10. Heidarinejad, Z.; Dehghani, M. H.; Heidari, M.; Javedan, G.; Ali, I.; Sillanpää, M. ;*Environ. Chem. Lett.* **2020**, *18*, 393.
11. Luo, X. Y.; Chen, Y.; Mo, Y. ;*New Carbon Mater.* **2021**, *36*, 49.
12. Hu, Z.; Srinivasan, M. P. ;*Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *43*, 267.
13. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. ;*Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.
14. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. I. ;*Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
15. Kitagawa, S.; Matsuda, R. ;*Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2490.
16. Rayner, J. H.; Powell, H. M. ;*J. Chem. Soc.* **1952**, 319.
17. Hoskins, B. F.; Robson, R. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
18. Hoskins, B. F.; Robson, R. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962.
19. Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. ;*Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715.
20. Yaghi, O. M.; Li, H. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401.

21. Ryu, U. J.; Jee, S.; Rao, P. C.; Shin, J.; Ko, C.; Yoon, M.; Park, K. S.; Choi, K. M. ;*Coord. Chem. Rev.* **2021**, *426*, 213544.
22. Stock, N.; Biswas, S. ;*Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933.
23. Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. ;*Pure Appl. Chem* **2013**, *85*, 1715.
24. Feng, L.; Wang, K. Y.; Day, G. S.; Ryder, M. R.; Zhou, H. C. ;*Chem. Rev.* **2020**, *120*, 13087.
25. He, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B. ;*Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5657.
26. Gliemann, H.; Wöll, C. ;*Mater. Today* **2012**, *15*, 110.
27. Abdul Mubarak, N. S.; Foo, K. Y.; Schneider, R.; Abdelhameed, R. M.; Sabar, S. ;*J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 106883.
28. Qian, Q.; Asinger, P. A.; Lee, M. J.; Han, G.; Mizrahi Rodriguez, K.; Lin, S.; Benedetti, F. M.; Wu, A. X.; Chi, W. S.; Smith, Z. P. ;*Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8161.
29. Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. ;*Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330.
30. Cao, J.; Li, X.; Tian, H. ;*Curr. Med. Chem.* **2019**, *27*, 5949.
31. Li, C.; Liu, L.; Kang, J.; Xiao, Y.; Feng, Y.; Cao, F. F.; Zhang, H. ;*Energy Storage Mater.* **2020**, *31*, 115.
32. Goetjen, T. A.; Liu, J.; Wu, Y.; Sui, J.; Zhang, X.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. ;*Chem. Commun.* **2020**, *56*, 10409.
33. Moghadam, P. Z.; Li, A.; Wiggins, S. B.; Tao, A.; Maloney, A. G. P.; Wood, P. A.; Ward, S. C.; Fairen-Jimenez, D. ;*Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2618.
34. Cook, T. R.; Zheng, Y. R.; Stang, P. J. ;*Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734.
35. Perry, J. J.; Perman, J. A.; Zaworotko, M. J. ;*Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1400.
36. Catarineu, N. R.; Schoedel, A.; Urban, P.; Morla, M. B.; Trickett, C. A.; Yaghi, O. M. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10826.
37. Joseph, J.; Iftekhhar, S.; Srivastava, V.; Fallah, Z.; Zare, E. N.; Sillanpää, M. ;*Chemosphere* **2021**, *284*, 131171.
38. Gándara, F.; Bennett, T. D. ;*urn:issn:2052-2525* **2014**, *1*, 563.
39. Schoedel, A. ;*Met. Fram. Biomed. Appl.* **2020**, *11*.
40. Sun, Y.; Zhou, H. C. ;*Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*.

41. Gordon, J.; Kazemian, H.; Rohani, S. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2015**, *47*, 172.
42. Niknam, E.; Panahi, F.; Daneshgar, F.; Bahrami, F.; Khalafi-Nezhad, A. ;*ACS Omega* **2018**, *3*, 17135.
43. Kaushal, S.; Kaur, G.; Kaur, J.; Singh, P. P. ;*Mater. Adv.* **2021**, *2*, 7308.
44. Dvries, R. F.; Iglesias, M.; Snejko, N.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, M. A. ;*Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11349.
45. Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, Z. S.; Wang, Z.; Zhang, R.; Liu, L.; Han, Z. B. ;*Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 590.
46. Chen, T. H.; Popov, I.; Kaveevivitchai, W.; Miljanić, O. Š. ;*Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4322.
47. Bosch, M.; Zhang, M.; Zhou, H.-C. ;*Adv. Chem.* **2014**, *2014*, 1.
48. Mohamed, S. A.; Kim, Y.; Lee, J.; Choe, W.; Kim, J. ;*Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 9702.
49. He, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B. ;*Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5657.
50. Yoshinari, N.; Konno, T. ;*Coord. Chem. Rev.* **2023**, *474*, 214850.
51. Zhang, N.; Sun, L. X.; Bai, F. Y.; Xing, Y. H. ;*Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 3964.
52. Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D. W. ;*Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782.
53. Sharmin, E.; Zafar, F.; Sharmin, E.; Zafar, F. ;*Met. Fram.* **2016**.
54. Ali Akbar Razavi, S.; Morsali, A. ;*Coord. Chem. Rev.* **2019**, *399*, 213023.
55. Marshall, R. J.; Forgan, R. S. ;*Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4310.
56. Li, H.; Wang, K.; Sun, Y.; Lollar, C. T.; Li, J.; Zhou, H. C. ;*Mater. Today* **2018**, *21*, 108.
57. Efficient gas storage thanks to Metal-Organic Frameworks (MOFs) | novoMOF <https://blog.novomof.com/blog/efficient-gas-storage-thanks-to-metal-organic-frameworks-mofs> (accessed Jan 20, 2023).
58. Li, B.; Wen, H. M.; Zhou, W.; Xu, J. Q.; Chen, B. ;*Chem* **2016**, *1*, 557.
59. Rehman, A.; Farrukh, S.; Hussain, A.; Fan, X.; Pervaiz, E. ;*Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2019**, *26*, 36214.
60. Flaig, R. W.; Osborn Popp, T. M.; Fracaroli, A. M.; Kapustin, E. A.; Kalmutzki, M. J.; Altamimi, R. M.; Fathieh, F.; Reimer, J. A.; Yaghi, O. M. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12125.
61. Azbell, T. J.; Pitt, T. A.; Bollmeyer, M. M.; Cong, C.; Lancaster, K. M.; Milner, P. J. **2022**.

62. Zhang, B.; Zhang, J.; Liu, C.; Sang, X.; Peng, L.; Ma, X.; Wu, T.; Han, B.; Yang, G. ;*RSC Adv.* **2015**, *5*, 37691.
63. Israr, F.; Kim, D. K.; Kim, Y.; Chun, W. ;*Quim. Nova* **2016**, *39*, 669.
64. Magtaan, J. K.; Devocelle, M.; Kelleher, F. ;*J. Pept. Sci.* **2019**, *25*, e3139.
65. Chen, C.; Feng, X.; Zhu, Q.; Dong, R.; Yang, R.; Cheng, Y.; He, C. ;*Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2717.
66. Appelhans, L. N.; Hughes, L.; McKenzie, B.; Rodriguez, M.; Griego, J.; Briscoe, J.; Moorman, M.; Frederick, E.; Wright, J. B. ;*Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *323*, 111133.
67. Beamish-Cook, J.; Shankland, K.; Murray, C. A.; Vaqueiro, P. ;*Cryst. Growth Des.* **2021**, *21*, 3047.
68. Zhou, S.; Shekhah, O.; Jia, J.; Czaban-Jóźwiak, J.; Bhatt, P. M.; Ramírez, A.; Gascon, J.; Eddaoudi, M. ;*Nat. Energy* **2021**, *6*, 882.
69. Samuel, M. S.; Bhattacharya, J.; Parthiban, C.; Viswanathan, G.; Pradeep Singh, N. D. ;*Ultrason. Sonochem.* **2018**, *49*, 215.
70. Bunzen, H.; Minireview,] ;*ChemNanoMat* **2021**, *7*, 998.
71. Ding, M.; Cai, X.; Jiang, H. L. ;*Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10209.
72. Yuan, S.; Peng, J.; Zhang, Y.; Shao-Horn, Y. ;*J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 28266.
73. Čelič, T. B.; Škrjanc, A.; Coronado, J. M.; Čendak, T.; de la Peña O'Shea, V. A.; Serrano, D. P.; Zabukovec Logar, N. ;*Nanomaterials* **2022**, *12*, 2092.
74. Passadis, S. S.; Hadjithoma, S.; Papanikolaou, M. G.; Keramidas, A. D.; Miras, H. N.; Kabanos, T. A. ;*Dalt. Trans.* **2022**, *51*, 1806.
75. Emsley, J. ;*Nat. Chem.* **2014**, *6*, 254.
76. Banerjee, S.; Lollar, C. T.; Xiao, Z.; Fang, Y.; Zhou, H.-C. **2020**.
77. Kandiah, M.; Nilsen, M. H.; Usseglio, S.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Larabi, C.; Quadrelli, E. A.; Bonino, F.; Lillerud, K. P. ;*Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6632.
78. Schubert, U. ;*Coord. Chem. Rev.* **2022**, *469*, 214686.
79. Feng, L.; Day, G. S.; Wang, K. Y.; Yuan, S.; Zhou, H. C. ;*Chem* **2020**, *6*, 2902.
80. Bai, Y.; Dou, Y.; Xie, L. H.; Rutledge, W.; Li, J. R.; Zhou, H. C. ;*Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2327.
81. Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.;

- Lillerud, K. P. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
82. Webber, T. E.; Desai, S. P.; Combs, R. L.; Bingham, S.; Lu, C. C.; Penn, R. L. ;*Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 2965.
83. Wang, T.; Hu, A.; Xu, G.; Liu, C.; Wang, H.; Xia, Y. ;*Catal. Letters* **2019**, *149*, 1845.
84. Garibay, S. J.; Cohen, S. M. ;*Chem. Commun. (Camb)*. **2010**, *46*, 7700.
85. Doonan, C. J.; Morris, W.; Furukawa, H.; Yaghi, O. M. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9492.
86. Mai, Z.; Liu, D. ;*Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 7439.
87. Mandal, S.; Natarajan, S.; Mani, P.; Pankajakshan, A. ;*Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2006291.
88. Zhu, C.; Peng, Y.; Yang, W. ;*Green Chem. Eng.* **2021**, *2*, 17.
89. Kalaj, M.; Cohen, S. M. ;*ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1046.
90. Tahoun, M.; Gee, C. T.; McCoy, V. E.; Sander, P. M.; Müller, C. E. ;*RSC Adv.* **2021**, *11*, 7552.
91. Costa, L. D.; Costa, J. I. T.; Tomé, A. C.; Graça, M.; Neves, P. M. S.; Amparo, M.; Faustino, F. ;*Molecules* **2016**, *21*.
92. Imran, M.; Ramzan, M.; Qureshi, A. K.; Azhar Khan, M.; Tariq, M. ;*Biosens. 2018, Vol. 8, Page 95* **2018**, *8*, 95.
93. Jonathan Cremers Electronic communication in heterometallated porphyrin oligomers, University of Oxford, 2017.
94. Vicente, M. da G. H.; Smith, K. M. ;*Curr. Org. Synth.* **2014**, *11*, 3.
95. Rothmund, P. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010.
96. Shy, H.; Mackin, P.; Orvieto, A. S.; Gharbharan, D.; Peterson, G. R.; Bampos, N.; Hamilton, T. D. ;*Faraday Discuss.* **2014**, *170*, 59.
97. Adler, A. D.; Longo, F. R.; Shergalis, W. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145.
98. Mondal, S.; Pain, T.; Sahu, K.; Kar, S. ;*ACS Omega* **2021**, *6*, 22922.
99. Lindsey, J. S. ;*Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 300.
100. Shubina, T. E.; Marbach, H.; Flechtner, K.; Kretschmann, A.; Jux, N.; Buchner, F.; Steinrück, H. P.; Clark, T.; Gottfried, J. M. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9476.
101. Giovannetti, R. .
102. Kim, B. F.; Bohandy, J. .

103. Giovannetti, R.; Giovannetti, R. ;*Macro To Nano Spectrosc.* **2012**.
104. Alexander, Ā. Spectral properties of porphyrins in the systems with layered silicates, SLOVAK ACADEMY OF SCIENCES, 2009.
105. Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z. Y.; Liu, T. F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle, T.; Bosch, M.; Zhou, H. C. ;*Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561.
106. Huang, Z.; Yu, H.; Wang, L.; Liu, X.; Lin, T.; Haq, F.; Vatsadze, S. Z.; Lemenovskiy, D. A. ;*Coord. Chem. Rev.* **2021**, *430*, 213737.
107. Shaikh, S. M.; Chakraborty, A.; Alatis, J.; Cai, M.; Danilov, E.; Morris, A. J. ;*Faraday Discuss.* **2019**, *216*, 174.
108. Ryu, U. J.; Kim, S. J.; Lim, H. K.; Kim, H.; Choi, K. M.; Kang, J. K. ;*Sci. Reports 2017 71* **2017**, *7*, 1.
109. Manna, K.; Zhang, T.; Greene, F. X.; Lin, W. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2665.
110. Pascanu, V.; González Miera, G.; Inge, ⊥ A Ken; Belén Martín-Matute, B. ;*C 2021, Vol. 7, Page 47* **2021**, *7*, 47.
111. Cai, P.; Huang, Y.; Smith, M.; Zhou, H.-C. **2021**, 1.
112. Bhyrappa, P.; Wilson, S. R.; Suslick, K. S. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8492.
113. Gao, L.; Song, Y.; Zhong, J.; Lin, X.; Zhou, S. F.; Zhan, G. ;*ACS Biomater. Sci. Eng.* **2022**, *8*, 1074.
114. Choi, E. Y.; Barron, P. M.; Novotny, R. W.; Son, H. T.; Hu, C.; Choe, W. ;*Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 426.
115. Suslick, K. S.; Bhyrappa, P.; Chou, J. H.; Kosal, M. E.; Nakagaki, S.; Smithenry, D. W.; Wilson, S. R. ;*Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 283.
116. Abrahams, B. F.; Hoskins, B. F.; Robson, R. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3606.
117. Kosal, M. E.; Chou, J. H.; Wilson, S. R.; Suslick, K. S. ;*Nat. Mater. 2002 12* **2002**, *1*, 118.
118. Li, B. L.; Wang, H. N.; Zhao, L.; Li, G. Z.; Su, Z. M. ;*Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *66*, 87.
119. Zarekarizi, F.; Joharian, M.; Morsali, A. ;*J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 19288.
120. Farha, O. K.; Shultz, A. M.; Sarjeant, A. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5652.
121. Feng, D.; Gu, Z. Y.; Li, J. R.; Jiang, H. L.; Wei, Z.; Zhou, H. C. ;*Angew. Chemie*

Int. Ed. **2012**, *51*, 10307.

122. Carrasco, S.; Sanz-Marco, A.; Martín-Matute, B. ;*Organometallics* **2019**, *38*, 3429.
123. Feng, D.; Chung, W. C.; Wei, Z.; Gu, Z. Y.; Jiang, H. L.; Chen, Y. P.; Darensbourg, D. J.; Zhou, H. C. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17105.
124. Morris, W.; Voloskiy, B.; Demir, S.; Gándara, F.; McGrier, P. L.; Furukawa, H.; Cascio, D.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. ;*Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6443.
125. Deria, P.; Gómez-Gualdrón, D. A.; Hod, I.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14449.
126. Rahimi, R.; Shariatinia, S.; Zargari, S.; Yaghoubi Berijani, M.; Ghaffarinejad, A.; Shojaie, Z. S. ;*RSC Adv.* **2015**, *5*, 46624.
127. Zheng, W.; Shan, N.; Yu, L.; Wang, X. ;*Dye. Pigment.* **2008**, *77*, 153.
128. Zhao, Y.; Wang, J.; Pei, R. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10331.
129. Tudisco, C.; Pulvirenti, L.; Cool, P.; Condorelli, G. G. ;*Dalt. Trans.* **2020**, *49*, 8652.
130. Roales, J.; Pedrosa, J. M.; Guillén, M. G.; Lopes-Costa, T.; Castillero, P.; Barranco, A.; González-Elipe, A. R. ;*Sensors 2015, Vol. 15, Pages 11118-11132* **2015**, *15*, 11118.
131. Wang, J.; Zhong, Y.; Wang, L.; Zhang, N.; Cao, R.; Bian, K.; Alarid, L.; Haddad, R. E.; Bai, F.; Fan, H. ;*Nano Lett.* **2016**, *16*, 6523.
132. Sun, Z. C.; She, Y. Bin; Zhou, Y.; Song, X. F.; Li, K. ;*Mol. 2011, Vol. 16, Pages 2960-2970* **2011**, *16*, 2960.
133. Evans, J. D.; Sumbly, C. J.; Doonan, C. J. ;*Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5933.
134. Segura, J. L.; Royuela, S.; Mar Ramos, M. ;*Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3903.
135. Li, B.; Zhang, Y.; Ma, D.; Li, L.; Li, G.; Li, G.; Shi, Z.; Feng, S. ;*Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6151.
136. Greiner, S. P.; Rowlands, D. L.; Kreilick, R. W. ;*J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9132.
137. Finazzo, C.; Calle, C.; Stoll, S.; Van Doorslaer, S.; Schweiger, A. ;*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1942.
138. Richert, S.; Cremers, J.; Anderson, H. L.; Timmel, C. R. ;*Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6952.
139. Eaton, S. S.; Eaton, G. R.; Chang, C. K. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3177.
140. Forbes, M. D. E.; Garcia-Garibay, M. A.; Jellen, M. J.; Ayodele, M. J.; Cantu, A.

- ; *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18513.
141. Yamabayashi, T.; Atzori, M.; Tesi, L.; Cosquer, G.; Santanni, F.; Boulon, M. E.; Morra, E.; Benci, S.; Torre, R.; Chiesa, M.; Sorace, L.; Sessoli, R.; Yamashita, M. ; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12090.
142. Urtizberea, A.; Natividad, E.; Alonso, P. J.; Andrés, M. A.; Gascón, I.; Goldmann, M.; Roubeau, O. ; *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1801695.
143. Yu, C. J.; Krzyaniak, M. D.; Fataftah, M. S.; Wasielewski, M. R.; Freedman, D. E. ; *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1702.

Capítulo 3

Desenvolvimento e validação de célula espectroeletroquímica XPS em microjato para aplicação em estudos mecanísticos, propriedades estruturais e eletrônicas de complexos metálicos.

3 CAPÍTULO 3

3.1 Introdução

A radiação de raios X se encontra na região de alta energia do espectro eletromagnético e foi descoberto em 1895 em estudos conduzidos por Conrad Röntgen.^{1,2} Seus fótons de alta energia são muito mais penetrantes e tem maior capacidade de gerar danos que os fótons da radiação ultravioleta. Por exemplo, ao interagirem com a matéria, são capazes de induzir eventos de alta energia como a emissão de elétrons das camadas eletrônicas mais internas K e L. Ou seja, a absorção de fótons de raios X tem energia suficiente para provocar a ionização dos elétrons mais fortemente ligados ao núcleo dos átomos promovendo a emissão de fótons (um efeito fotoelétrico) com energias características de cada elemento, decorrentes do decaimento de elétrons de camadas mais externas.^{3,4}

O efeito fotoelétrico, como consequência da interação de raios X com a matéria, foi descoberto por Heinrich Hertz em 1886, que descreveu a emissão de elétrons de um sólido.⁵ Wilhelm Hallwachs deu continuidade a esses estudos e fez duas grandes descobertas: a) a quantidade de fotoelétrons emitidos é proporcional a intensidade da luz incidente, e b) a energia cinética dos elétrons emitidos é dependente da frequência da luz incidente.⁶ Esse fenômeno foi completamente explicado por Albert Einstein somente em 1905, com base na lei da radiação de Planck.⁷

Para que a fotoionização ocorra, a energia da radiação eletromagnética ($h\nu$) deve ser superior a energia de ligação do elétron (E_B) naquele sistema de orbitais atômicos ou moleculares específicos. O elétron ejetado dos orbitais é chamado de fotoelétron e sua energia cinética (E_K) é dada pela diferença da energia do fóton absorvido e a energia de ligação, de acordo com a Equação 1.⁸ Assim, é possível obter um espectro de fotoemissão irradiando uma amostra com fótons de energia bem definida e superior a energia de ligação dos elétrons nos seus átomos constituintes, e relacionando o número de fotoelétrons em função da energia cinética correspondente.

$$E_K = h\nu - E_B \quad (\text{Equação 1})$$

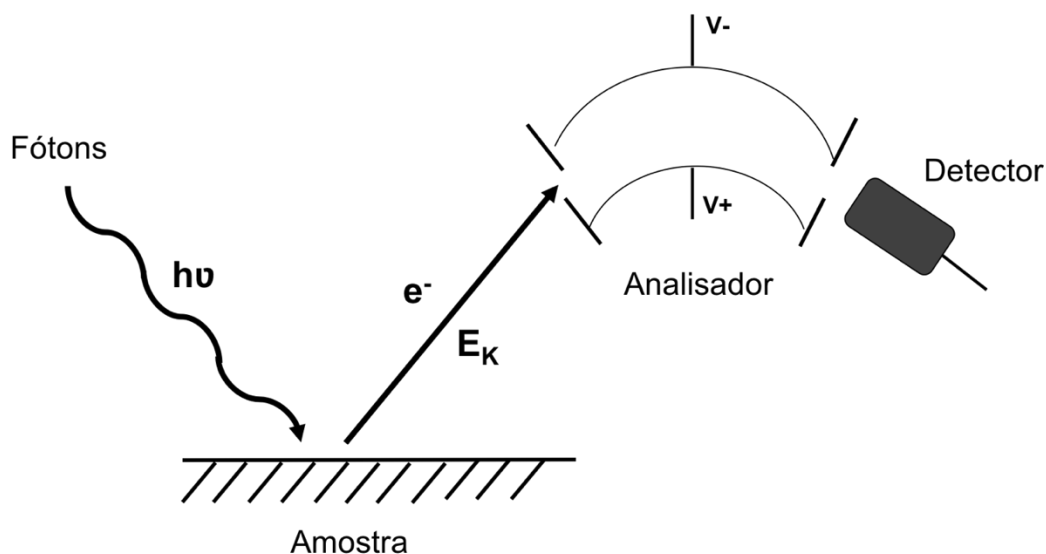
Os primeiros trabalhos científicos utilizando esse conceito foram realizados por Spicer, Turner e suas respectivas equipes em 1960, utilizando a luz ultravioleta como

fonte de radiação incidente.⁹ Por isso, essa técnica ficou conhecida como espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta, ou UPS, do inglês *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*. Paralelamente, a espectroscopia de fotoelétrons de raios X, denominada XPS, do inglês *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, foi desenvolvida por Siegbahn e seu grupo de pesquisa em 1954, em Uppsala, na Suécia.⁹ No caso da técnica de UPS, a radiação UV de menor energia é capaz de ejetar apenas os elétrons dos níveis de valência, exibindo energias de ligação na faixa de 10 a 45 eV.⁹ Já na técnica de XPS, os fótons de raios X possuem energia para promover a ejeção de elétrons tanto de orbitais eletrônicos de valência quanto os elétrons de orbitais K e L mais internos.

Os pioneiros no desenvolvimento da técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) M. Siegbahn e seu filho Kai Siegbahn receberam o prêmio Nobel por sua contribuição neste campo. Todavia, os trabalhos de Kai se destacaram não somente por permitir a medição de energias de ligação em alta resolução, mas também por evidenciar o potencial uso de XPS para análises químicas. Por exemplo, a técnica XPS é útil para investigar estruturas moleculares, ambientes químicos, reatividades e efeitos eletrônicos de átomos e moléculas, expandindo o campo da espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA, do inglês *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*).⁹

Um equipamento de XPS convencional apresenta como elementos básicos, uma fonte de radiação, um analisador de energia dos fótons e um detector, como esquematizado na Figura 3-1. Os raios-X são produzidos geralmente pela aplicação de uma alta tensão (~10 keV) em fontes tipicamente de Mg ou Al, que então emitem radiação com energias $h\nu$ de 1254 eV e 1487 eV respectivamente. A amostra de interesse é irradiada e os fotoelétrons que têm energia suficiente para escapar da amostra são então separados pelo analisador dispersivo de energia cinética e identificados nos detectores. Esses detectores podem ser um fotomultiplicador de canal ou uma placa multicanal associada a uma câmera CCD (*Charge-Coupled Device*). A placa multicanal é usada para amplificar o sinal dos elétrons e convertê-los em fótons detectáveis pela câmera CCD.

Figura 3-1 Elementos básicos de um equipamento de XPS

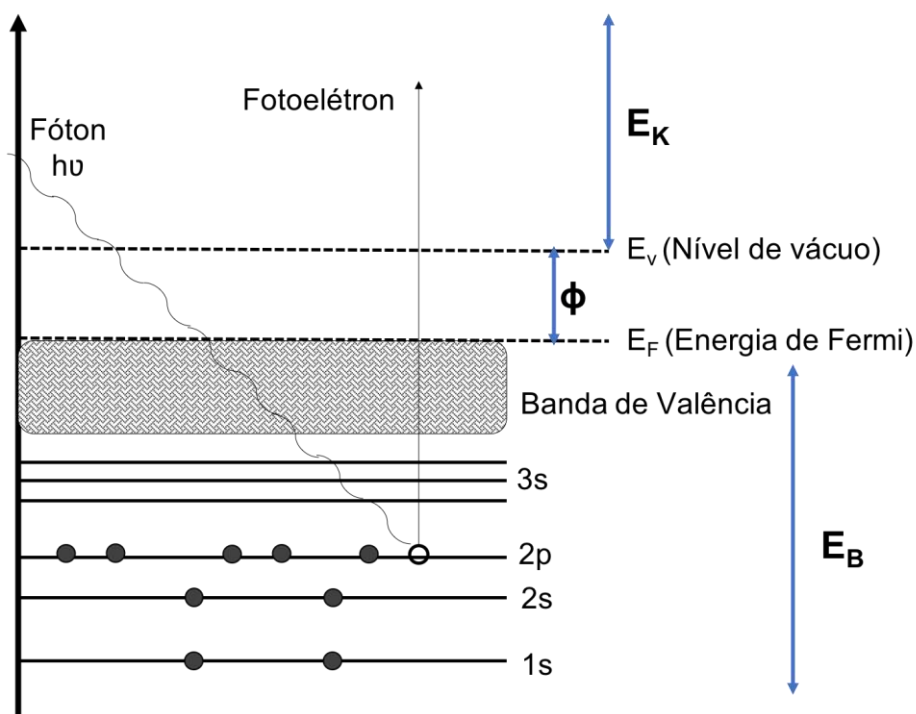


Todo o processo de fotoemissão é geralmente descrito por um modelo de três etapas descritas por Berglund e Spicer, sendo elas: fotoionização, emissão do elétron excitado e por último a detecção dos fotoelétrons.⁹ Todo processo de ionização e emissão de um elétron é acompanhado pela criação de um átomo num estado excitado altamente instável, em função da vacância criada pela emissão do fotoelétron. Essa espécie no estado excitado com excesso de energia volta ao seu estado eletrônico fundamental, seja pelo decaimento de um elétron mais externo com concomitante emissão de raios X, denominado de decaimento radioativo, ou por um mecanismo de decaimento não-radioativo denominado de decaimento Auger, via emissão de elétrons secundários intramolecular ou intermolecular.¹⁰

A energia de ligação do elétron (E_B) é determinada medindo a energia cinética do fotoelétron de saída, desde que a energia dos fótons incidentes seja superior a E_B . Essa medida se torna possível, considerando que o nível de Fermi da amostra é igualado a do espectrofotômetro ($E_F = 0$) e dependente da função trabalho do espectrofotômetro (Φ).¹⁰ Então, a energia de ligação pode ser escrita pela Equação 2 e ilustrado na *Figura 3-2*.

$$E_B = h\nu - E_K - \Phi \quad (\text{Equação 2})$$

Figura 3-2 Ilustração do efeito fotoelétrico com os níveis de energia relevantes na amostra.



3.1.1 Mudanças na energia de ligação

A técnica de XPS permite não só identificar o tipo de elemento químico a partir de sua energia de ligação, mas também permite que sejam verificados deslocamentos das mesmas. Essas variações nas energias de ligação de um dado elemento em função do composto químico em que se encontra são informações extremamente importantes para determinar a influência do ambiente químico e do estado de oxidação do elemento, em relação a energia de ligação do mesmo elemento no átomo livre em seu estado fundamental.

As ligações químicas, responsáveis pelos ambientes químicos, alteram as energias dos elétrons de valência, que estão diretamente envolvidos na ligação, mas, também, afetam a energia de ligações dos elétrons internos próximos ao núcleo, devido a mudanças na densidade eletrônica ao redor do átomo. Em geral, o deslocamento químico resultante, está relacionado ao poder de retirada de elétrons dos átomos vizinhos.¹¹ Um átomo ou grupos retiradores de elétrons, ou seja, mais eletronegativos como por exemplo o oxigênio ou grupos hidroxila, quando ligados a um átomo de carbono, tendem a atrair a densidade eletrônica para si induzindo uma densidade de carga positiva no átomo de carbono. Logo, os elétrons do carbono serão

mais fortemente atraídos pelo núcleo, dificultando a emissão de fotoelétrons, pois apresentam uma energia de ligação mais alta.

Os elétrons de um determinado orbital de um determinado átomo, terão uma energia de ligação específica que permite ao analista atribuir os picos a elementos específicos e quantificá-los a partir da área dos picos no espectro XPS.¹² O deslocamento químico é detectável no XPS e pode ser usado para determinar os estados de oxidação e funções químicas dos elementos. Assim, é possível, por exemplo, discriminar entre diferentes estados de protonação de um ácido carboxílico ou amina, o que produz uma das maiores vantagens do método XPS sobre outras técnicas experimentais sensíveis à superfície.^{13,14}

Atualmente a espectroscopia de fotoelétrons de raios X têm sido amplamente utilizadas para estudar a química de superfície principalmente no campo da ciência dos materiais. De fato, é uma técnica de grande relevância no design e desenvolvimento de materiais mais eficazes, pois permite monitorar características elementares, eletrônicas e a química da superfície de semicondutores, filmes finos, nanopartículas metálicas, biossensores, eletrocatalisadores, baterias e supercapacitores, células a combustível e células fotovoltaicas, dentre outros.¹⁵⁻¹⁹ A caracterização química da superfície pode distinguir entre a variedade de grupos funcionais na superfície fornecendo informações importantes sobre as características da interface do material funcional e os materiais ou substâncias sobre os quais eles irão agir, tornando assim, possível elucidar as possíveis interações de complexos metálicos com seus ambientes químicos por exemplo.

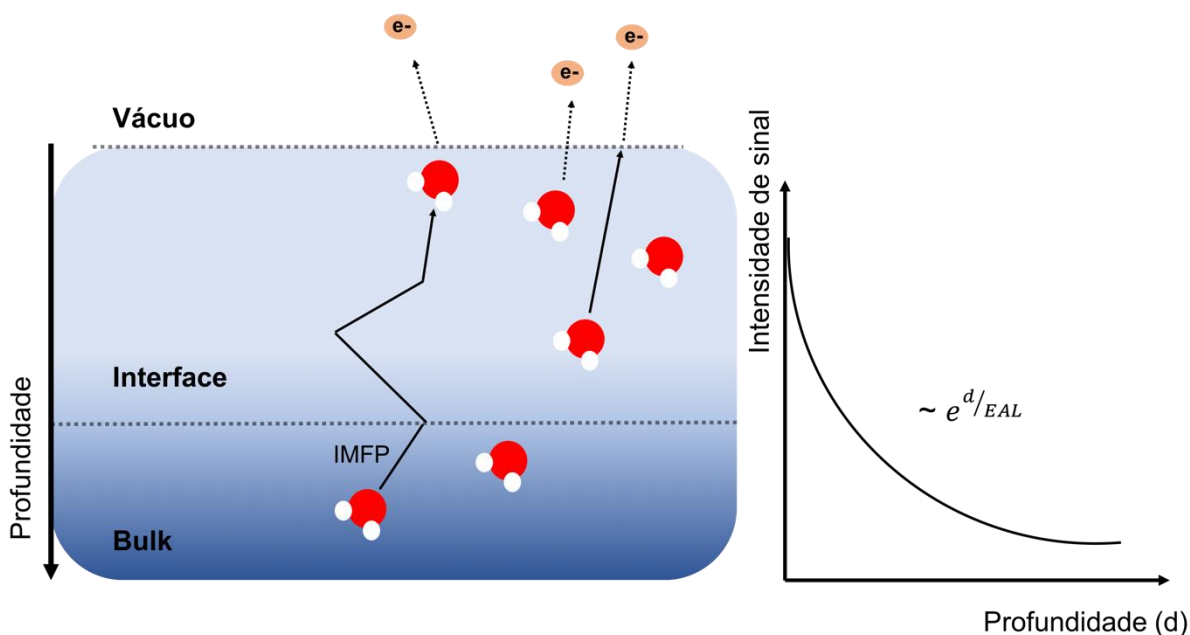
3.1.2 Sensibilidade de medição

À medida que os fótons de raios X são absorvidos pelo material analisado, os fotoelétrons emitidos percorrem um caminho até atingir a superfície para então serem ejetados em direção ao analisador. Durante essa trajetória os fotoelétrons sofrem colisões com outros átomos e moléculas, que podem ser classificadas como colisões elásticas e inelásticas. Conforme representado na Figura 3-3, dependendo da energia do raios-X, estes podem penetrar mais profundamente na amostra, e os elétrons ejetados dos átomos de regiões mais “profundas” perdem sua energia em colisões inelásticas. Já os elétrons que são ejetados da superfície, ou de átomos próximos à

superfície, por outro lado, podem deixar a amostra com uma baixíssima probabilidade de colisões inelásticas.

Elétrons espalhados inelasticamente, que ainda têm energia suficiente para escapar da amostra, contribuem para a atenuação do sinal, muitas vezes contribuindo para os sinais de fundo (BG, do inglês *Background*). Um importante conceito aqui introduzido é o caminho livre médio inelástico (IMFP, inelastic mean free path), que permite definir a distância que um elétron, com uma dada energia cinética, pode percorrer entre colisões inelásticas.^{20,21} Sendo assim, é possível determinar de que profundidade provém o sinal fotoelétrico, um parâmetro que indica o quão sensível à profundidade é a medida.

Figura 3-3 Ilustração esquemática do caminho livre médio inelástico (IMFP) e do comprimento de atenuação efetiva do elétron (EAL, effective attenuation length) de fotoelétrons emitidos em água líquida. Relação de intensidade do sinal fotoelétrico e efeito de atenuação em função da profundidade de sondagem.



O número de fotoelétrons provenientes de uma profundidade maior da amostra é reduzido, em comparação com o número de fotoelétrons provenientes de camada mais próxima a interface com o vácuo (superfície). A profundidade de penetração dos raios X pode ser alterada pelo ângulo e a energia do fóton. Assim, ao utilizar ângulos e energias de fótons incidentes mais baixos, apenas as camadas superficiais mais externas são avaliadas e com isso tem-se uma intensificação dos sinais. Ao comparar intensidades de pico para diferentes profundidades de sondagem, é possível estimar

a espessura de uma camada superficial ou detectar gradientes químicos em função da profundidade a partir da superfície de uma amostra.²¹

Outra maneira de avaliar a sensibilidade da medição, é a partir da seção de choque de fotoionização diferencial um parâmetro diretamente relacionado com o número de fotoelétrons que podem ser ejetados da superfície da amostra, levando-se em consideração a energia dos fótons incidentes e o ângulo entre a superfície da amostra e a direção do feixe de raios-X incidente.²²

Na espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), o "ângulo mágico" refere-se ao ângulo entre a superfície da amostra e a direção do feixe de raios-X de entrada no qual os fotoelétrons resultantes são emitidos perpendicularmente à superfície da amostra. Isso facilita a detecção e análise dos fotoelétrons, pois eles são emitidos em uma direção bem definida. O ângulo mágico é tipicamente em torno de 54,7 graus e pode ajudar a melhorar a relação sinal-ruído das medidas pela técnica de XPS, pois reduz a quantidade de ruído de fundo causado pela dispersão dos fótons de raios X.²³⁻

25

Ao comparar linhas PE originárias do mesmo orbital atômico, mas em diferentes ambientes químicos, muitas vezes é assumido que a seção de choque de fotoionização é essencialmente inalterada, ou seja, que a composição molecular não altera significativamente o número de fotoelétrons de um elemento, uma determinada região de energia cinética.

3.1.3 Radiação Síncrotron

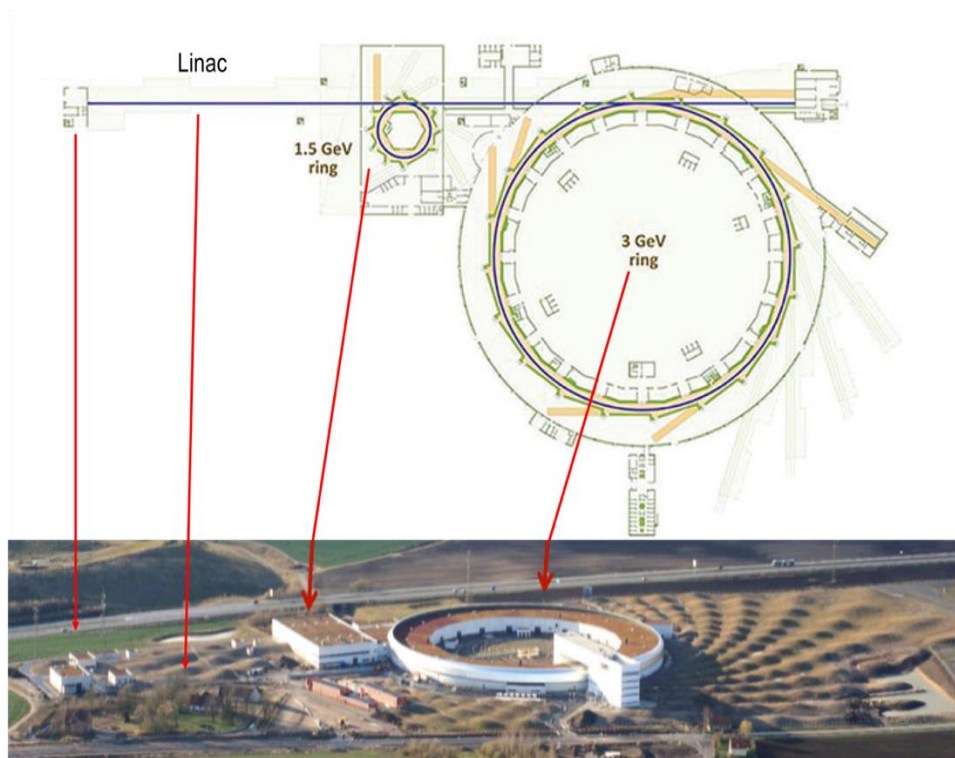
A radiação síncrotron é a radiação eletromagnética emitida por partículas carregadas aceleradas, geralmente elétrons, perpendicularmente à sua direção de movimento. São mantidos em movimento quase à velocidade da luz, acelerados e mantidos em um movimento circular sob influência de campos magnéticos. A energia da radiação emitida, também chamada de luz síncrotron, pode ser precisamente controlada continuamente numa extensa faixa de energias, abrangendo frequências desde microondas até a região de raios-X, potencialmente colimadas e polarizadas, além de apresentar elevado brilho.²⁶ Essas propriedades únicas da luz síncrotron, permite que os estados da matéria sejam sondados a nível atômico e molecular em experimentos de difração, tomografia, absorção, espalhamento inelástico e fluorescência, em tempos muito curtos.²⁷

Em uma estrutura típica de um laboratório de luz síncrotron, os elétrons são tipicamente gerados por um canhão de elétrons e pré-acelerados em um acelerador linear (LINAC), e transferidos para o anel do tipo *booster*, onde sua energia cinética é aumentada. Finalmente, são então transferidos para os anéis circulares externos para aumentar ainda mais sua velocidade. Esses anéis de armazenamento, possuem uma série de ímãs de flexão, quadrupolo e de sextupolo, que guiam e concentram os elétrons sob condições de alto-vácuo. Também existem diversos dispositivos magnéticos chamados de onduladores e wigglers, os quais induzem a oscilação do feixe de elétrons e a emissão mais eficiente de radiação e com maior brilho.^{28,29}

O feixe de fótons gerada nesses aceleradores é levada até os usuários nas chamadas linhas de luz (*beamlines*). O feixe de raios X bruto fornecido pelo acelerador é modificado na própria linha de luz, que contém uma série de espelhos e um sistema óptico para focalizar e selecionar o comprimento de onda (energia) desejado. Essas estações finais variam em design, dependendo do tipo de análises para as quais foram projetadas cada linha. Normalmente, uma estação final de XPS contém câmaras de preparação e modificação de amostra, manipuladores para mover a amostra e um detector de elétrons.

Uma visão geral do Laboratório MAX IV, na cidade de Lund, Suécia, é mostrada na Figura 3-4. A instalação do MAX IV consiste em um acelerador linear (LINAC) e dois anéis de armazenamento de elétrons para a geração de radiação síncrotron. Esse laboratório, possui um acelerador LINAC de aproximadamente 300 m de comprimento e dois anéis de armazenamento. O anel principal de armazenamento de 3 GeV tem uma circunferência de 528 m e uma corrente máxima de projeto de 500 mA. Este anel de armazenamento é otimizado para a geração de raios-x rígidos de alto brilho. O pequeno anel de armazenamento de 1,5 GeV tem uma circunferência de 96 m e uma corrente máxima de projeto de 500 mA. Este anel de armazenamento é projetado para a geração de radiação de micro-ondas a raios-X suaves.³⁰

Figura 3-4 Ilustração do Laboratório Nacional Síncrotron da Suécia, MAX IV. (Adaptado da referência ³¹)



3.1.4 XPS em um microjato líquido

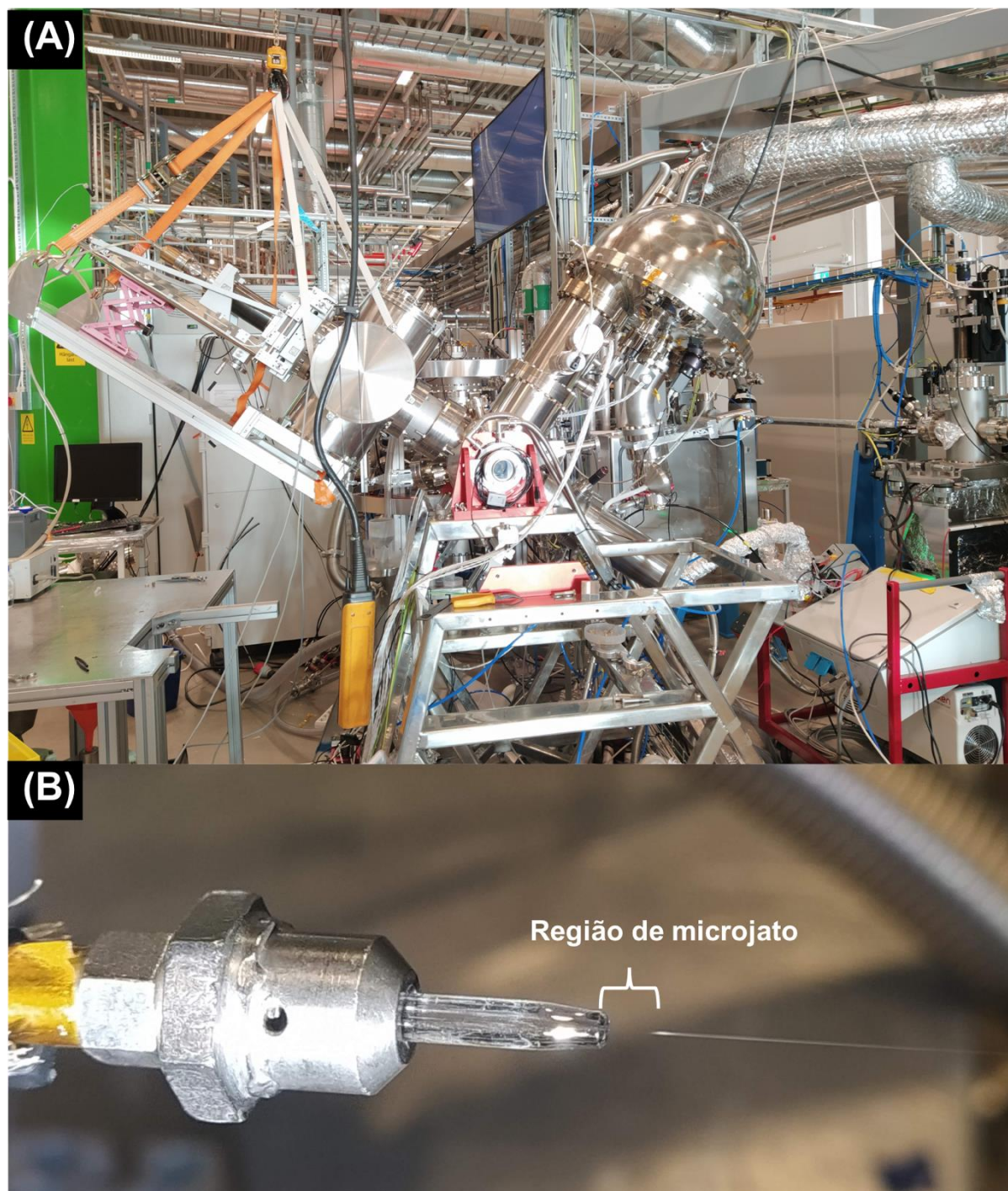
Como mencionado anteriormente, a técnica de XPS é uma ferramenta poderosa para estudar vários materiais no estado sólido e gasoso. A necessidade de condições de alto vácuo foi por muito tempo uma restrição desafiadora para estudo de materiais em outros meios, principalmente de amostras líquidas. As maiores limitações estão em relação ao uso de líquidos voláteis, que sob vácuo, evaporam ou congelam rapidamente, dificultando assim o arranjo experimental e a chegada dos fotoelétrons ao espectrômetro. Outra limitação está relacionada a intensidade da radiação que pode causar danos às amostras, provocando a decomposição da superfície de análise. Portanto, para atender a esses requisitos e possibilitar a aplicação do XPS em amostras líquidas, a primeira medida bem-sucedida de fotoelétrons realizada em amostra líquida, foi realizada utilizando formamida e soluções salinas concentradas, em estudos conduzidos por Hans e Kai Siegbahn em 1973.³² A amostra líquida foi introduzida na região experimental em um disco de metal giratório para que fosse continuamente renovada. Aqui, a formamida tem pressão de vapor suficientemente baixa, enquanto a temperatura de congelamento de soluções

eletrolíticas concentradas é muito menor que do solvente puro, por conseguinte tornando possível a realização das medidas.

Anos mais tarde, Faubel e colaboradores propuseram uma nova estratégia experimental que permitiria estudar amostras líquidas ainda mais voláteis em um ambiente de alto vácuo, ou seja, utilizando um sistema baseado no registro de espectros da superfície de um microjato de líquido.³³ O líquido pressurizado é forçado através de uma ponteira de quartzo com um pequeno orifício, formando um jato de pequeno diâmetro que é projetado em uma câmara evacuada e coletado num recipiente criogênico refrigerado a nitrogênio líquido. Assim, o líquido se desloca em alta velocidade no microjato, de modo que a superfície é continuamente renovada e isenta de eventuais contaminantes gerados pelos danos provocados pelo feixe de radiação.

Winter e colaboradores adaptaram a configuração à radiação síncrotron e estudaram toda a região de valência da água líquida e de várias soluções aquosas.³⁴ A configuração do equipamento de espectroscopia de fotoelétrons com sistema de microjato líquido acoplado, e que foi usada no laboratório de luz síncrotron MAX-IV na Suécia, é apresentada na Figura 3-5 A. Nessa configuração, a amostra líquida é injetada por uma bomba de cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) a uma taxa constante através de uma ponteira de vidro (nozzle) com um orifício de diâmetro de cerca de 20 μm . Ao passar pelo nozzle, o líquido forma um jato com fluxo laminar do líquido, antes de se transformar em um fluxo turbulento e se quebrar em gotículas (Figura 3-5 B). Uma das dificuldades encontradas, está na estabilização desse fluxo laminar, a qual é dependente do vácuo aplicado à câmara de análise, do diâmetro do nozzle e também das características individuais de cada amostra, principalmente a viscosidade.

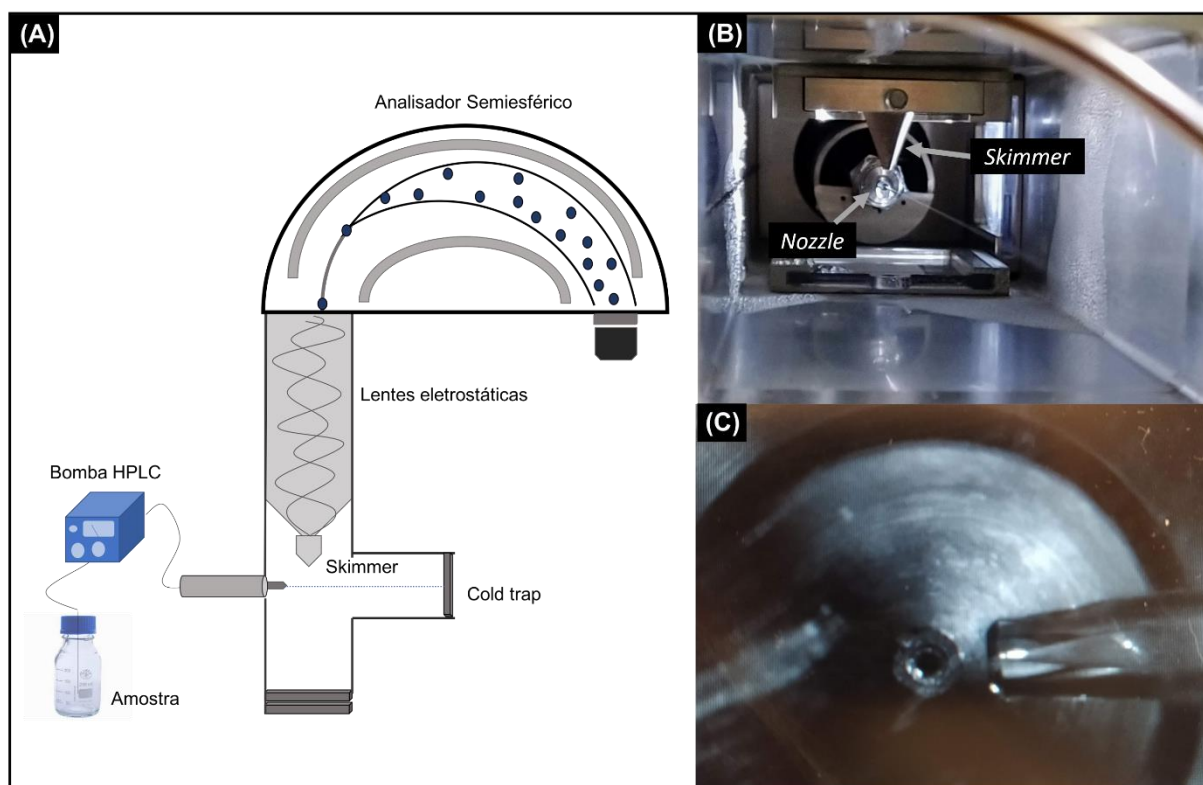
Figura 3-5 (A) Foto mostrando a estação de espectroscopia XPS de microjato líquido na linha de luz FlexPES, do MAX IV. A estrutura semi-hemisférica a direita é o analisador de elétrons (B) Magnificação da região da ponta de vidro (nozzle) evidenciando a região de microjato, seguida da região turbulenta.



A radiação síncrotron interage com o material na região de microjato, e os fotoelétrons emitidos saem em direção ao *skimmer* antes de seguirem para o detector. A posição do *nozzle* em relação ao *skimmer* e o ângulo da radiação incidente pode

ser ajustada nos três eixos para permitir o alinhamento ideal, uma vez que o deslocamento até a entrada do analisador hemisférico de energia dos fotoelétrons na ausência de colisões é de grande importância para a determinação correta da energia cinética dos fotoelétrons emitidos pelas moléculas na superfície do microjato (*Figura 3-6 B-C*). O *skimmer* é uma peça cônica metálica de cobre que atua como um filtro para minimizar os problemas causados pela evaporação da amostra líquida, mantendo um vácuo suficientemente elevado para o detector continuar operando normalmente. As pressões de trabalho típicas são de 10^{-5} mbar na câmara principal onde o microjato de líquido é produzido, e na faixa de 10^{-6} mbar na câmara do analisador. Ao final, ainda existe um sistema de cold trap de nitrogênio líquido na direção do fluxo do microjato, responsável por coletar e congelar a amostra líquida, evitando que ele evapore, comprometa o vácuo interno e a análise.

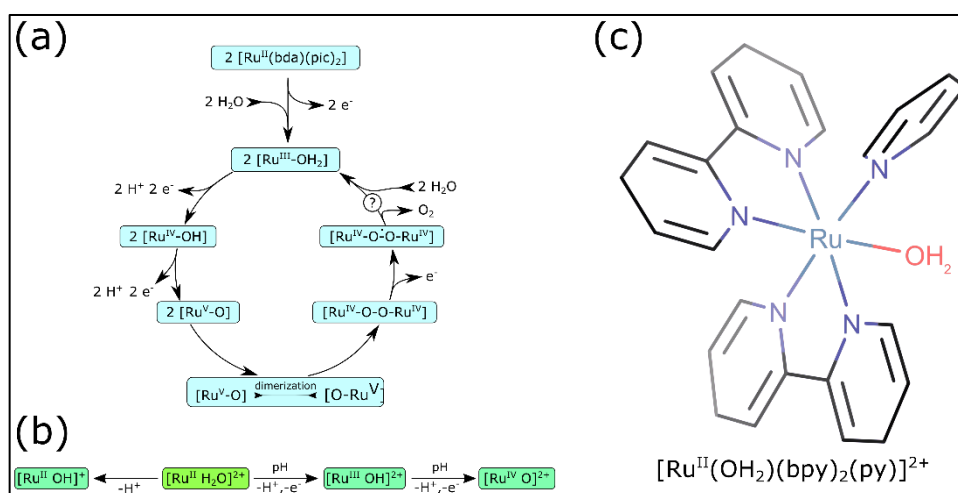
Figura 3-6 (A) Diagrama esquemático do sistema de microjato líquido acoplado ao XPS. (B-C) Foto mostrando o alinhamento da região laminar de microjato com o skimmer.



3.1.5 Catalisadores derivados de complexos de Ru

Uma abordagem promissora para obter e aproveitar melhor a energia solar é a produção fotocatalítica de combustível solar mimetizando o sistema fotossintético natural. Em um sistema ideal, água, CO₂ e luz solar seriam combinados para formar O₂ e combustíveis. O processo aconteceria em etapas distintas: a) a luz do sol é absorvida por um fotossensibilizador, criando pares de elétrons e vacâncias; b) as vacâncias se movem para sítios que atuam como catalisadores de oxidação, onde a água é oxidada para O₂ ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$), enquanto os elétrons (equivalentes de redução) se deslocam para sítios que atuam como catalisadores de redução, onde o CO₂ é reduzido a combustíveis solares (por exemplo, H₂, HCOOH, CH₃OH, CH₄).^{35,36} Nesse contexto, um grupo de pesquisa incluindo teóricos e químicos de materiais começaram a estudar um grupo de catalisadores baseados em complexos de Ru para redução eletroquímica de CO₂,^{35,37} conforme Figura 3-7.

Figura 3-7 (a) Esquema do mecanismo de reação de oxidação da água proposto para o complexo [Ru^{II}(bda)(pic)₂] (H₂bda = ácido 2,2'-bipiridina-6,6'-dicarboxílico e pic = 4-metilpiridina) e (b) a via de reação para a ativação do composto modelo cuja estrutura é mostrada em (c).

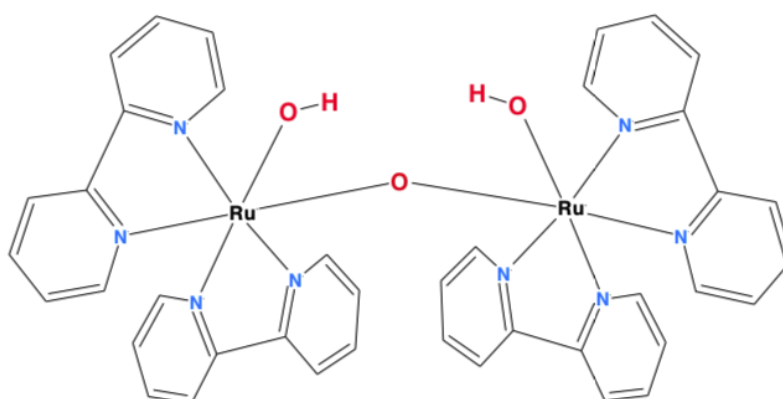


Meyer e colaboradores relataram o primeiro complexo de rutênio capaz de mediar a oxidação da água em 1982, chamando a atenção da comunidade científica.³⁸ O complexo conhecido como “dímero azul” (Figura 3-8) apresentou um TON (do inglês, *turnover number*) e TOF (do inglês, *turnover rate*) respectivamente iguais a 13,2³⁹ e $4,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ⁴⁰ utilizando Ce^{IV} como agente oxidante, demonstrando a eficiência catalítica que os complexos de rutênio podem apresentar. O principal

diferencial dessa molécula é a presença de uma ponte μ -oxo conectando os dois íons de rutênio e promovendo um forte acoplamento eletrônico entre eles, além de ativar os centros metálicos quando em altos estados de oxidação.^{41,42}

Estudos mecanísticos cuidadosos foram realizados gerando informações significativas que destacaram uma das fraquezas do “dímero azul” (Figura 3-8). A principal causa de sua baixa atividade catalítica foi demonstrado ser a instabilidade da ponte μ -oxo, cuja clivagem gera complexos monoméricos de rutênio cataliticamente inativos. Assim, um dos focos de pesquisa continua sendo a busca por ligantes pontes mais estáveis para unir dois ou mais centros metálicos com distância, geometria e acoplamento eletrônico adequados para gerar eletrocatalisadores mais eficientes e robustos para a oxidação da água.⁴³

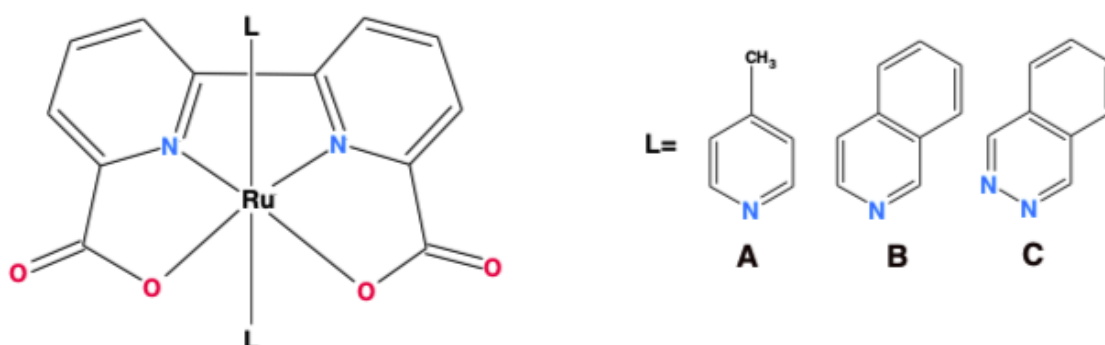
Figura 3-8: Estrutura molecular do complexo binuclear de rutênio conhecido como dímero azul.



Atualmente, derivados do complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{L})_2]$ (H_2bda = ácido 2,2'-bipiridina-6,6'-dicarboxílico) (Figura 3-9), sintetizado pela primeira vez por Sun e colaboradores,⁴⁴ foram estudados como um potencial catalisador para a oxidação da água. Mas, foi demonstrado que a espécie cataliticamente ativa é uma espécie dimérica formada *in situ*, confirmando a relevância de dois sítios catalíticos acoplados para o desempenho eletrocatalítico. Esse ligante tetradentado se coordena com o centro metálico pelos átomos de nitrogênio da piridina e os átomos de oxigênio do grupo carboxilato. Devido ao alto caráter doador π e σ dos sítios de coordenação do carboxilato, o complexo passa a apresentar interessantes potenciais redox. Por exemplo, quando $\text{L} = 4$ -picolina o potencial $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ é de apenas 0,63 V vs EPH, em 0,1 mol.L⁻¹ HClO₄(2,2,2-trifluoroetanol).

Além disso, a reatividade dos eletrocatalisadores à base de Ru-bda é particularmente dependente do ligante axial, de modo que uma ligeira alteração em sua estrutura pode ter uma influência dramática no desempenho catalítico. Por exemplo, o complexo $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{isoq})_2]$ (isoq = isoquinolina) exibe uma frequência de turnover ou de reação (TOF) de 300 s^{-1} , enquanto esse valor cai para 32 s^{-1} no caso do complexo $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{pic})_2]$ (pic = 4-picolina) nas mesmas condições de reação.⁴⁵ O maior TOF do primeiro complexo foi associado à sua maior propensão à dimerização por empilhamento π através do ligante isoquinolina axial, facilitando o acoplamento de duas espécies de Ru^{V} -oxo no estado de transição e, conseqüentemente, a etapa determinante de formação da ligação O-O. Entretanto, os ligantes axiais são relativamente instáveis e tendem a se dissociar durante a reação. De fato, ao comparar o complexo $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{ptz})_2]$ (ptz = ftalazina, $\text{TOF}=55400 \text{ s}^{-1}$)⁴⁶ com o complexo $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{pic})_2]$ ($\text{TOF}=8400 \text{ s}^{-1}$), os ligantes ftalazínicos causam um aumento significativo no tempo de vida e TOF do complexo em relação à oxidação da água. Um fator importante a ser considerado nesses complexos é a hidrofobicidade dos ligantes axiais, o que tende a melhorar sua eficiência catalítica para a oxidação da água. Em solução aquosa, as interações hidrofóbicas e as interações π - π do ligante axial induzem o processo de dimerização favorecendo reações de segunda ordem que aceleram a formação da ligação O-O, conforme demonstrado por Concepcion e colaboradores.⁴⁷

Figura 3-9 Estrutura do Complexo $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{L})_2]$ proposto por Sun e colaboradores.

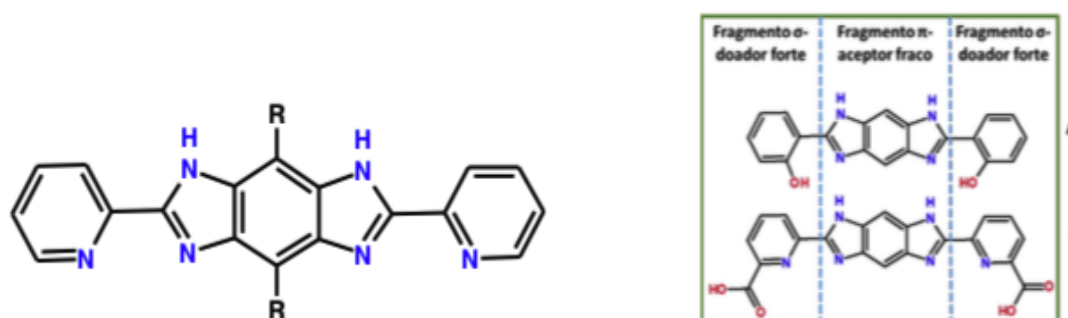


Conforme discutido até agora, as propriedades catalíticas dos complexos de rutênio em relação à oxidação da água podem ser facilitadas ajustando as

propriedades eletrônicas e estruturais dos ligantes e a comunicação eletrônica entre os centros metálicos. Assim, ligantes em ponte como os derivados benzodiimidazólicos, mostrados na Figura 3-10, são muito interessantes no desenvolvimento de novos eletrocatalisadores.

Em um estudo recente, o grupo do professor Koiti prepararam e estudaram complexos binucleares de rutênio baseados no ligante 1,3-bis(4'-2,2':6',2'-terpiridin-4-il)benzeno (tpy-ph), cujos complexos aqua mostraram ser significativamente mais eletrocataliticamente ativos do que os respectivos complexos mononucleares,⁴⁸ confirmando assim a relevância de um segundo oxo-complexo de alta valência para aumentar a eficiência da reação de oxidação da água, ou seja, da reação de evolução de oxigênio (OER). Mais recentemente, obtiveram sucesso na preparação de derivados do ligante 2,6-bis(2-piridil)benzodiimidazol (dpimbH₂) (Figura 3-10) com características de doador σ mais fortes do que tpy-ph, conforme esperado pela presença do benzoimidazol em vez de o ligante terpiridina.⁴⁹ Além disso, os complexos binucleares resultantes têm dois grupos NH adicionais que podem ser protonados/desprotonados durante os processos redox, incorporando assim a capacidade de realizar reação de transferência de elétrons acoplados a prótons (PCET), conhecida por diminuir a energia necessária para atingir os estados de alta valência Ru^{IV} e Ru^V.⁵⁰

Figura 3-10: Estrutura do 2,6-bis(2-piridil)benzodiimidazol (dpimbH₂), e dos ligantes (A) 2,6-bis(2-fenol)benzodiimidazol (dOHimbH₂) e (B) 2,6-bis(piridina-2-ácido carboxílico)benzodiimidazol (dH₂picimbH₂) mostrando os átomos coordenantes de cada grupo (azul=imidazol/piridina e vermelho=carboxilato) para a formação de complexos binucleares de rutênio.



Geralmente, os ligantes-pontes utilizados para a preparação de complexos metálicos são baseados em derivados de piridina, pirazina ou pirimidina, ligantes mais ácidos com orbitais π^* de baixa energia (LUMOs).⁵¹ Em contraste, os ligantes

imidazólicos exibem caráter mais básico, especialmente quando desprotonados, gerando espécies aniônicas como 3,5-bis(piridil)-1,2,4-triazolato,⁵² 2,2'-bisimidazolato⁵³ e 2,2'-bisbenzimidazolato,⁵⁴ que possibilitam interações de sítios metálicos por meio de mecanismos de transferência de buracos envolvendo os orbitais moleculares ocupados mais altos (HOMOs).

O potencial eletroquímico necessário para gerar as espécies cataliticamente ativas, geralmente as espécies $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$, tende a ser muito alto e difícil de ser alcançado por transferência de elétrons para moléculas eletronicamente excitadas. Assim, Ce^{IV} é comumente usado como agente oxidante para ativar o catalisador e promover a oxidação de H_2O , apesar dessa reação não ser viável para uso prático em células a combustível comerciais. Para viabilizar esses dispositivos, é importante compatibilizar os potenciais de oxidação dos eletrocatalisadores com os de fotossensibilizadores adequados. Isso pode ser atingido diminuindo os potenciais de oxidação do catalisador abaixo dos respectivos potenciais redox do fotossensibilizador no estado excitado, tornando assim o processo de transferência de elétrons desejado termodinamicamente favorável e promovendo a reação de oxidação de H_2O fotoinduzida.

As propriedades exemplificadas até agora são as principais responsáveis pela eficiência dos materiais em relação à oxidação da água. Nesse sentido, estudos sistemáticos do processo de ativação, bem como das propriedades eletrocatalíticas de complexos de metais de transição são fundamentais. Porém, entre as poucas técnicas que se mostraram úteis nesse sentido está a técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS), principalmente quando associada a fonte de radiação síncrotron.

Em trabalho publicado pelo grupo, o complexo modelo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{OH}_2)]^{2+}$ e as espécies intermediárias relevantes geradas pela oxidação com nitrato de amônio cérico (CAN) foram caracterizados por XPS de microjato líquido em laboratórios de luz síncrotron.⁵⁴ A técnica permite a investigação da interface líquido/gás e da estrutura eletrônica de sistemas moleculares solvatados em dois ambientes químicos diferentes, pois trata-se de uma técnica de alta resolução apresentando especificidade elementar, sensibilidade ao estado de oxidação e ao tipo ligação. Como mencionado em tópicos anteriores, essa técnica de microjato reduz os danos causados pela

radiação e proporcionam uma superfície constantemente renovada e livre de contaminação.

No entanto, ainda não foi possível estudar todas as espécies químicas intermediárias resultantes de processos redox sucessivos de complexos de rutênio até gerar a espécie eletrocaliticamente ativa, sem utilizar um agente oxidante como o CAN. Portanto, existe a necessidade do desenvolvimento de uma nova metodologia para explorar as espécies intermediárias formadas no eletrodo. Para tal propósito, foi proposto a inclusão de uma célula eletroquímica acoplada a XPS de micro jato líquido, assim desenvolvendo uma técnica aqui denominada espectroeletroquímica XPS de microjato.

3.2 Objetivos

Este trabalho em parceria com o Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito do Departamento de Física da Unicamp e o Prof. Dr. Olle Bjorneholm do Departamento de Física e Astronomia da Universidade de Uppsala – Suécia, tem como objetivo desenvolver uma célula espectroeletroquímica acoplada ao sistema de XPS de microjatos líquidos da linha FlexPES do laboratório de luz síncrotron MAX IV, instalado na cidade de Lund na Suécia, de modo a viabilizar o estudo de espécies eletroquimicamente geradas por espectroscopia XPS.

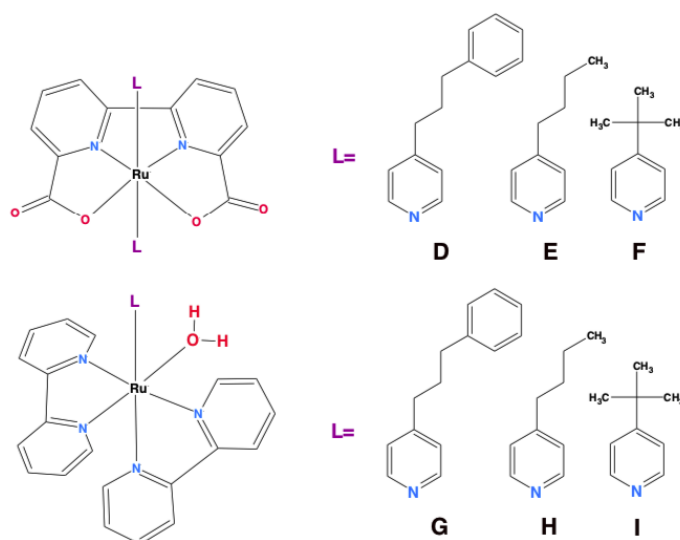
Metas específicas

Derivados de ligantes N-heterocíclicos de pentacianoferratos serão utilizados como complexos modelo para validar a célula eletroquímica e a técnica de espectroeletroquímica XPS, devido à estabilidade e reversibilidade dos processos eletroquímicas bem como a semelhança aos complexos análogos de rutênio.

O caráter hidrofóbico do ligante será controlado de forma a promover e explorar o processo de migração do complexo para a interface líquido/ar de modo a provocar uma intensificação do sinal XPS, conseqüentemente possibilitando uma diminuição significativa da quantidade de material utilizado nos experimentos.

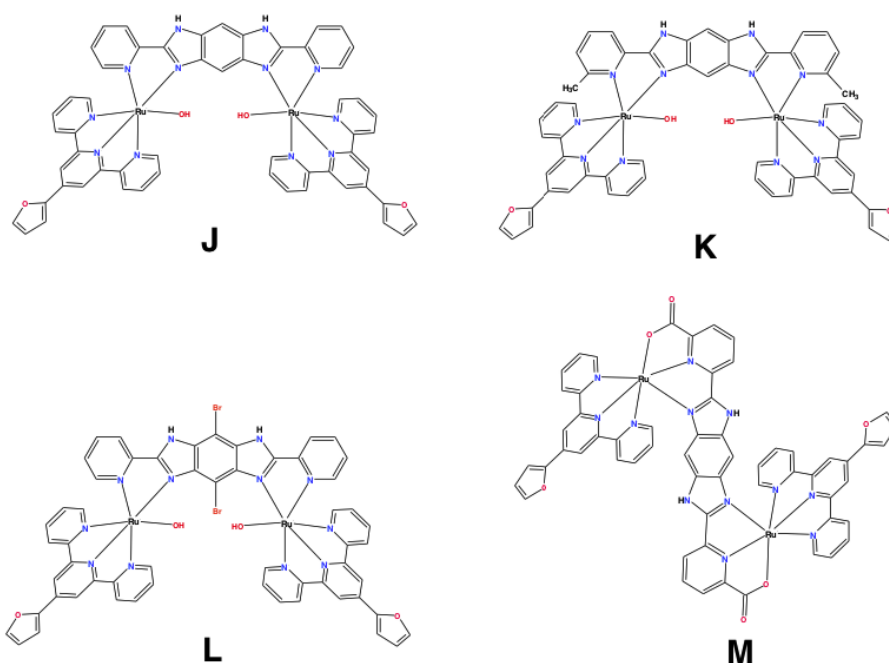
O desenvolvimento da técnica de espectroeletroquímica XPS é uma etapa fundamental para os próximos passos onde visamos o estudo de derivados dos complexos $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{L})_2]$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ (Figura 3-11) selecionados como eletrocatalisadores modelos de reações de evolução de oxigênio (OER) mais realistas, uma vez que suas propriedades catalíticas são bem descritas na literatura. Assim, eles podem ser usados para sondar e validar a metodologia empregada para gerar e monitorar espécies de alta valência como $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ pela técnica de XPS, bem como encontrar as estratégias de modelagem teórica mais adequadas para ajustar/simular os resultados. Como dito acima, a presença de ligantes hidrofóbicos, além de favorecer a migração de complexos para a interface líquido/ar, pode induzir reações de equilíbrio de dimerização por interações π - π potencializando a atividade catalítica de complexos mononucleares $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{L})_2]$.

Figura 3-11: Estrutura dos complexos modelo tendo íon rutênio como átomo metálico usado como sonda para determinação das respectivas espécies electrocatalíticas ativas para OER.



Por fim, a célula espectroeletróquímica será utilizada para estudar o mecanismo de reação dos novos electrocatalisadores OER binucleares de rutênio mostrados na Figura 3-12, com o uso de ligantes bidentados derivados de benzoimidazol comparando suas eficiências com as já obtidas para os complexos $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{L})_2]$. Como vimos anteriormente, esses ligantes derivados de benzodiimidazol podem facilitar o acoplamento eletrônico, bem como a transferência de elétrons entre os centros metálicos através do mecanismo PCET. Além disso, sítios de coordenação e/ou interação podem ser incorporados para facilitar a formação de espécies complexas ativadas para reações de OER, melhorando assim seu desempenho catalítico.

Figura 3-12: Estrutura dos complexos binucleares a serem estudados pela técnica espectroeletróquímica XPS.



Claramente trata-se de uma etapa fundamental para o desenvolvimento de uma técnica imprescindível para o estudo de novas moléculas e de nanomateriais, por exemplo, visando o desenvolvimento de materiais e sistemas de fotossíntese artificial e de produção de combustíveis solares. O desenvolvimento e implementação da nova técnica possibilitará explorar as características espectroscópicas de espécies transientes em processos eletrocatalíticos ou redox por estratégia experimental/teórica baseada em espectroscopia XPS de alta resolução. Assim, possibilitará o estudo dos efeitos do estado de oxidação sobre as propriedades estruturais e eletrônicas de todas as espécies redox intermediárias, bem como o estudo da espécie eletrocataliticamente ativa, possibilitando assim aprofundar o entendimento sobre as características fundamentais para o desenvolvimento de novos materiais redox e eletrocatalisadores.

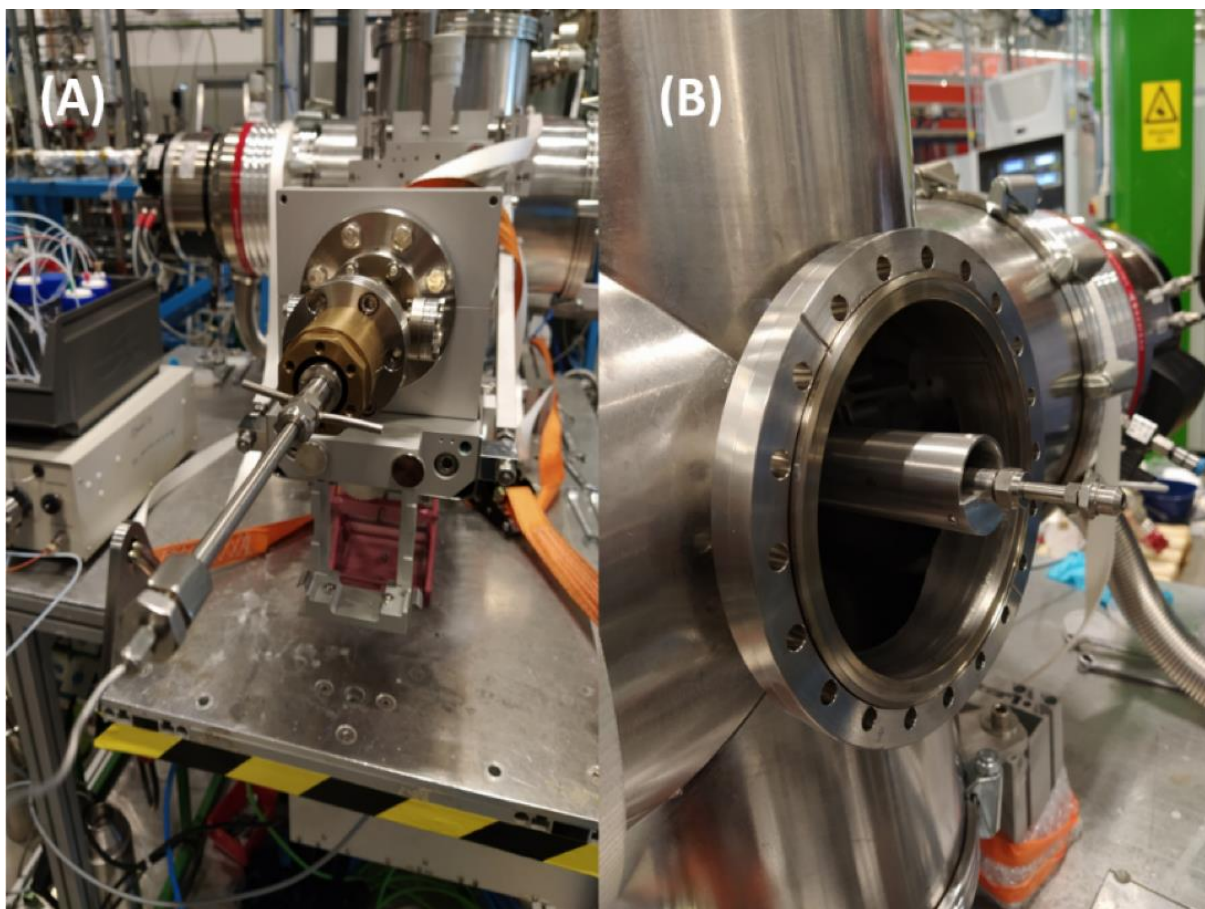
3.3 Procedimento experimental

3.3.1 Configuração da linha FlexPES do laboratório MAX IV.

A linha FlexPES, do inglês *Flexible PhotoElectron Spectroscopy*, projetada para estudos de fotoemissão e absorção de raios X suaves de amostras em diferentes condições e estados físicos, gases, sólidos e líquidos. A configuração atual possui duas ramificações que podem acomodar até quatro estações de trabalho com fótons na faixa de energia de 40 – 1500 eV. As estações finais oferecem uma gama diversificada de técnicas experimentais, de detectores e instalações de manuseio de amostras.

Para a técnica de XPS de microjato líquido, a linha de luz fornece fluxo estável de fótons com energias de até cerca de 600 eV. A amostra líquida foi injetada em uma câmara de vácuo através de uma ponteira de vidro com orifício central de 20 μm de diâmetro para formar o microjato líquido, que foi posicionado perpendicularmente ao feixe. A distância nominal entre o microjato e o *skimmer* é de 2 mm, com abertura de 0,5 mm. Devido ao tamanho focal do feixe de raio de análise em torno de 100 x 300 μm , com uma fenda de saída a 50 μm , as medições são insensíveis a pequenas flutuações do jato em relação à posição do feixe de raio X.

Figura 3-13 (A-B): Fotos do sistema de microjato líquido instalado na linha FlexPES do MAX-IV. A ponta de vidro é firmemente fixada na extremidade do tubo com rosca mostrado em B.



3.3.2 Espectrômetro hemisférico

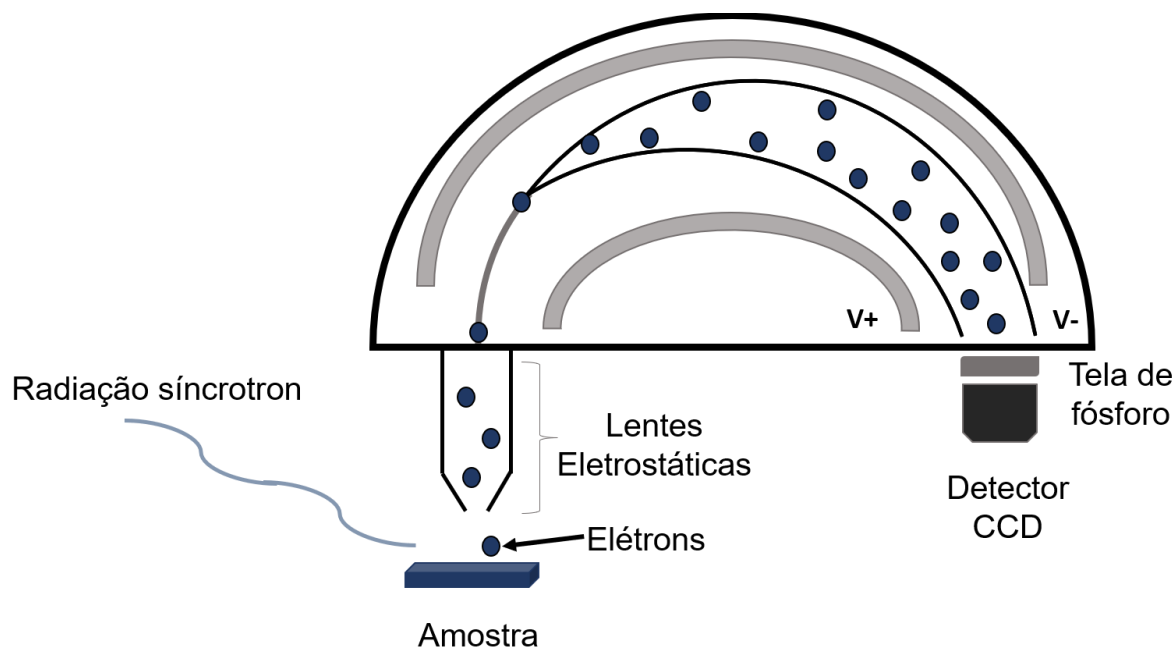
A estação final de XPS da linha de feixe FlexPES está equipada com um espectrômetro hemisférico de elétrons Scienta R-4000 de alta resolução. Ele pode girar de 0° a 90° , em torno da direção do feixe de luz síncrotron, em relação ao plano de polarização da radiação. No entanto, para evitar efeitos anisotrópicos, todos os experimentos do presente trabalho foram realizados no chamado ângulo mágico de $54,7^\circ$. As intensidades medidas são, portanto, independentes da possível anisotropia angular (assimetria) dos elétrons emitidos, o que torna as intensidades relativas nos espectros de fotoemissão mais exatas.

Um espectrômetro hemisférico de elétrons consiste basicamente de um analisador de elétrons e um detector de elétrons, cujo princípio é mostrado na Figura 3-14. O analisador é equipado com dois eletrodos hemisféricos, uma externa de raio maior e outra interna de raio menor, onde são aplicados potenciais de modo a criar

uma diferença de potencial elétrico. Os fotoelétrons entram no analisador através de uma fenda de entrada e são desdobrados pelo campo eletrostático em função de sua energia cinética. A energia cinética de um elétron, que descreve exatamente o caminho do analisador em uma dada tensão aplicada, é chamada de energia de passagem. Elétrons de energias significativamente mais baixas ou mais altas serão perdidos em colisões com os eletrodos hemisféricos. O detector consiste em placas multicanais (MCP) e uma tela de fósforo. O MCP multiplica os elétrons recebidos e o pulso de elétrons resultante é acelerado para a tela de fósforo que gera pulsos de fótons detectados por uma câmera CCD.

Nesse caso, a resolução espectral está diretamente relacionada as variações de energia cinética da energia de passagem. As variações aumentam com o aumento da energia de passagem e, por implicação, a resolução diminui. De modo a melhorar a resolução espectral, os analisadores atuais possuem um sistema de lentes eletrônicas que são capazes de acelerar ou retardar os fotoelétrons a uma determinada energia de passagem, antes de focalizá-las na fenda de entrada do analisador. Além da energia de passagem, a resolução do espectrômetro depende da largura da fenda na entrada do analisador. Ao diminuir a largura da fenda, a resolução pode ser melhorada. em detrimento da intensidade do sinal. Em outras palavras, a aquisição de espectros de maior resolução implica em medidas de mais longa duração.

Figura 3-14: Esquema da seção transversal do analisador de elétrons hemisférico mostrando o limite superior e inferior dos elétrons que podem passar pelo analisador.



3.3.3 Tensão superficial

As análises de tensão superficial pelo método de Wilhelmy foram conduzidas no equipamento *Force Tensiometer K20 - Kruss-Scientific*, utilizando-se uma placa padrão de platina.

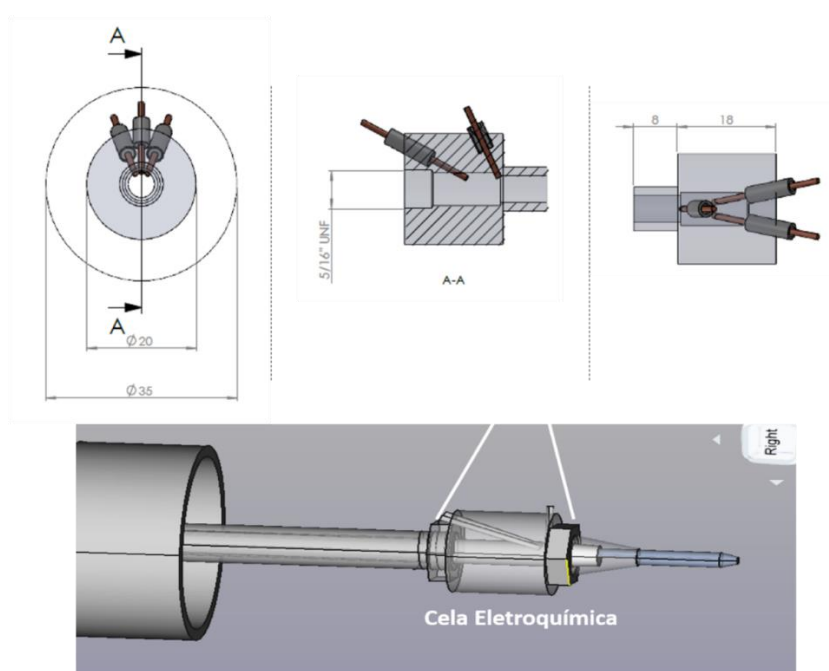
3.3.4 Espectroscopia Eletrônica

Os espectros UV-Vis foram registrados em um espectrofotômetro de matriz de diodos HP8453 usando cubetas de quartzo de 10,0 mm, na faixa de 190 a 1100 nm.

3.4 Resultados

Como vimos anteriormente, a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X é fundamental para a caracterização, estudo das propriedades eletrônicas e o desenvolvimento de novos materiais, por exemplo auxiliando no processo de otimização de sua eficiência pois fornece informações sobre as propriedades dos mesmos a nível atômico. O desenvolvimento e fabricação do protótipo da célula espectroeletroquímica implicou no desenvolvimento de soluções considerando principalmente o limitado espaço disponível e os constantes problemas de vazamento, tendo-se em vista a necessidade de se aplicar pressão no líquido e o fato do dispositivo se encontrar dentro de uma câmara de alto vácuo. Os primeiros protótipos da célula espectroeletroquímica foram realizados em colaboração com o laboratório Ångström Workshop que oferece serviço de desenvolvimento instrumental e de construção de protótipos para a Uppsala University, e muitas outras unidades de pesquisa. O desenho esquemático desse protótipo inicial está mostrado na Figura 3-15. Além disso, para conduzir os testes da célula em sistema de microjato líquido, realizamos alguns estudos apenas com o sistema de microjato disponível no laboratório MAX IV.

Figura 3-15: Ilustração esquemática da célula espectroeletroquímica de fluxo para estudos de reações eletroquímicas por XPS de microjato líquido.



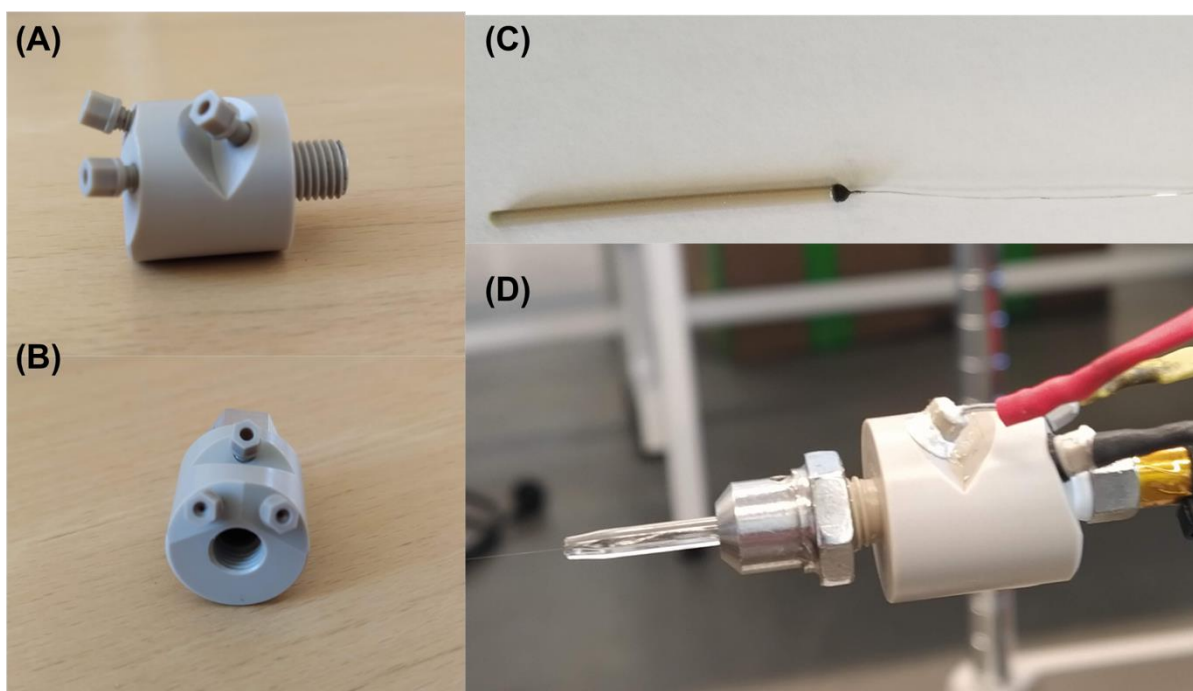
A célula eletroquímica de fluxo foi equipada com um sistema eletroquímico composto por três eletrodos: referência, trabalho e auxiliar, sendo as reações eletroquímicas realizadas de maneira controlada, aplicando-se voltagens adequadas ao eletrodo de trabalho. A solução eletrolisada é conduzida para a ponteira através de um orifício de $\approx 20 \mu\text{m}$ de diâmetro na extremidade para formar um microjato líquido, que será interceptado pelo feixe de raios X na região próxima a saída, na região de microjato do líquido. O tempo decorrido a partir do momento que a espécie eletroquímica deixa a superfície do eletrodo, é transportado ao longo da ponteira, e chega ao ponto de análise define o tempo de vida das espécies eletroquimicamente geradas que podem ser analisadas usando a técnica espectroeletroquímica XPS. Assim, considerando-se uma velocidade típica de $\sim 100 \text{ m/s}$ para o jato líquido, o tempo de deslocamento da espécie eletroquimicamente gerada foi estimada em dezenas de milissegundos. Ou seja, de ser possível a análise de espécies que tenham tempo de vida superiores a dezenas de milissegundos. A nova célula espectroeletroquímica será compatível com a configuração do jato líquido no FlexPES, mantendo assim a configuração inicial do equipamento e permitindo comparações com estudos anteriores realizados na linha.

O material selecionado para a fabricação do corpo da célula eletroquímica e dos eletrodos mostrados nas Figura 3-16A e Figura 3-16B foi o PEEK (Poliéter-éter-cetona), um termoplástico com excelentes propriedades mecânicas e químicas. Além de ser altamente resistente à degradação térmica, bem como ao ataque químico em meios orgânicos e aquosos. Apesar de ser um material duro e que pode dificultar os trabalhos de usinagem, sua robustez é amplamente aproveitada para construção de peças de pistão, bombas, isolamento de cabos, colunas de HPLC e principalmente em aplicações de alto-vácuo.

Uma outra alternativa de material seria o PTFE (politetrafluoretileno), pertencente ao grupo dos polímeros do tipo fluorocarbonos que apresentam uma resistência química superior ao PEEK. No entanto, o PTFE é um material muito mais macio, característica que torna os seus materiais com um tempo de vida muito inferior devido a desgastes. Além disso, o contato de PTFE com tubos de metal não é das mais robustas, sendo necessário o uso de inserções roscadas de metal, o que dificulta a fabricação e limita as possibilidades de design.

Eletrodos de referência convencionais baseados em junções porosas podem apresentar certos problemas, como entupimento da junção ou contaminação da amostra com a introdução de íons como o potássio, cloreto e prata. Como a medição será realizada dentro de uma câmara de alto-vácuo, com tempos de aquisição longos que podem durar horas, decidimos utilizar uma nova proposta de eletrodos de referência Ag/AgCl livres de vazamentos fornecidos pela empresa Innovative Instruments Ltdm apresentado na Figura 3-16C. Esses eletrodos possuem um corpo em PEEK com conectores em ouro, apresentando uma elevada resistência aos solventes orgânicos mais comuns e uma ampla faixa de trabalho de temperatura. Já para a construção do eletrodo de trabalho utilizamos um material tipo lã de platina (platinum wool), espessura de fio de 0,05 mm. Esse material foi inserido no interior do bico de quarto sentido caminho de formação do microjato líquido, como visto na Figura 3-16D.

Figura 3-16 (A-B) Protótipo da célula eletroquímica desenvolvida no laboratório Ångström Workshop, (C) Eletrodo de referência Ag/AgCl vedado e (D) Célula eletroquímica de três eletrodos, destacando o eletrodo de trabalho no interior no *nozzle*.

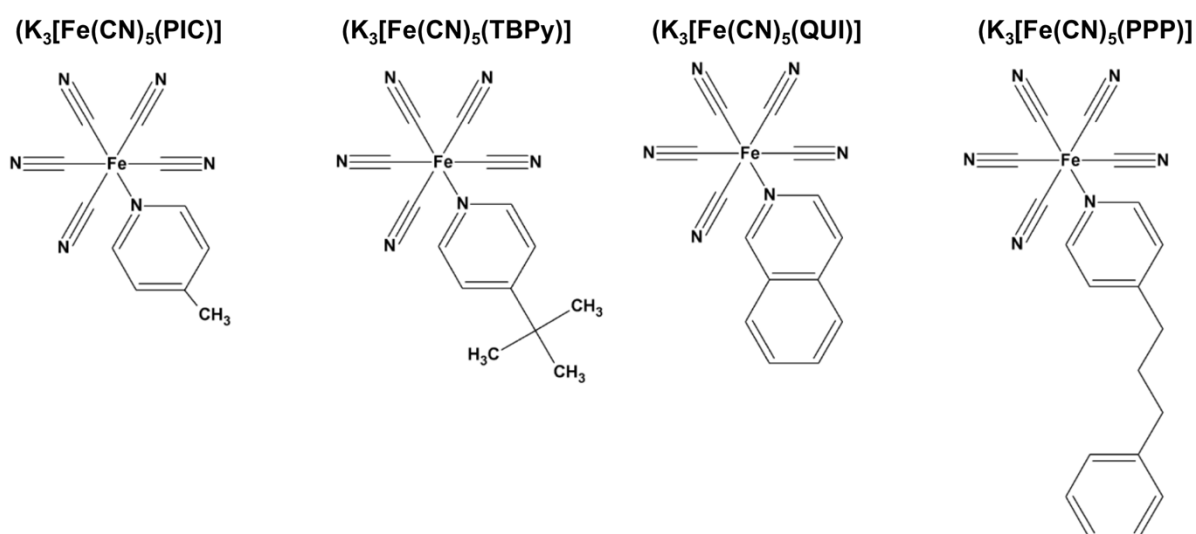


O desempenho e a adequação da célula eletroquímica serão investigados usando derivados do complexo pentacianoferrato, uma vez que são espécies com processos eletroquímicos reversíveis bem conhecidos em solução aquosa. No

entanto, o caráter hidrofílico/hidrofobicidade do sexto ligante piridil (Figura 3-17) pode ser ajustada para controlar a tendência de segregação para a interface líquido/ar, permitindo uma melhor compreensão desse processo. Neste momento é importante frisar que o espectro XPS é obtido a partir da interface solução/ar, ou seja, a partir da superfície do microjato. Logo, a tendência de segregação e aumento da concentração dos compostos na interface líquido/ar contribui para melhorar a relação sinal/ruído e a sensibilidade da técnica, assim possibilitando o estudo de soluções mais diluídas.

Um dos principais pontos abordados relacionados à estrutura eletrônica de compostos de coordenação é o grau de contribuição das ligações σ e π para a força e energia da ligação. Isso pode ser abordado através de diferentes métodos experimentais, como a espectroscopia UV-visível e a eletroquímica. Provavelmente, o complexo mais usado como padrão para calibração de sistemas eletroquímicos é o complexo hexacianoferrato $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ e seus derivados, além dos análogos hexacianometalatos sintetizados com diferentes metais e ligantes. Dentre os derivados, os mais conhecidos são aqueles obtidos pela substituição de um dos os ligantes ciano do hexacianoferrato para formar os complexos pentaciano-ferratos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-/3-}$. Sendo assim, diversos complexos da família do tipo $[\text{MX}_5\text{L}]^{n-}$ onde M são íons de metais de transição como o Fe; (X são ligantes tais como NH_3 , CN^- , ligantes polipiridínicos; e L: diferentes ligantes piridínicos, foram investigados com foco nas interações M-L e sua relação com as propriedades termodinâmicas e cinéticas do composto.

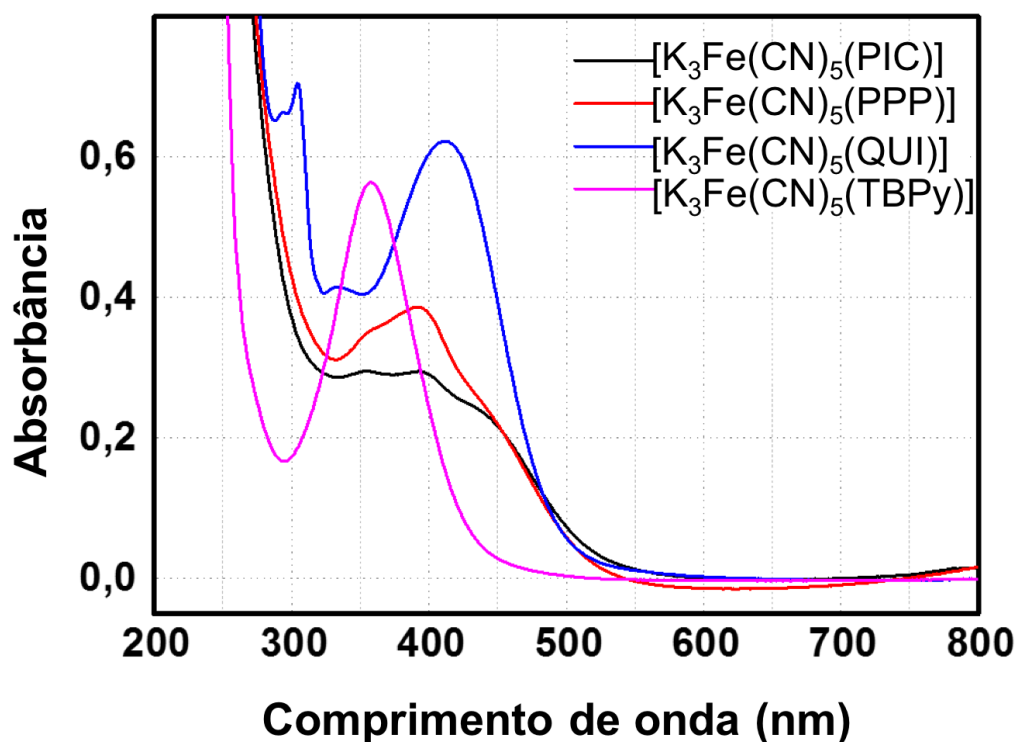
Figura 3-17: Estruturas dos complexos utilizadas na investigação preliminar.



O cianeto pode atuar como um ligante σ -doador (doando par de elétrons para o metal) e π -aceitador (aceitando elétrons do metal) sendo a capacidade doadora σ superior a aceitadora π por causa de sua carga negativa. O espectro UV-visível da solução aquosa do complexo $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ hidratado, apresentando um máximo de absorção em 332 nm é bem conhecido, e não foi apresentado neste trabalho. Já os espectros de UV-visível dos demais complexos sintetizados são mostrados na Figura 3-18.

Os complexos pentaciano (L) ferrato(II) onde L é um ligante N-heterocíclico aromático, apresentam-se com uma coloração levemente amarelada e exibem uma banda intensa atribuída às transições d-d no íon metálico na faixa de 320 a 500 nm, uma banda que se mostra a diferentes substituintes no anel aromático do ligante. Já as bandas presentes abaixo de 300 nm, que apresentam intensidade extremamente elevadas, são atribuídas à transferência de carga metal-ligante (MLCT).

Figura 3-18 Espectro eletrônico na região do UV-Visível dos complexos $[Fe^{II}(CN)_5(L)]$, onde PIC= Pícolina, PPP= 4-(3-fenilpropil)piridina, QUI= Quinolina, TBPY= 4-terc-butilpiridina, em solução aquosa.



Um líquido é constituído por moléculas mantidas coesas por forças relativamente fortes, mas com grau de liberdade de movimentação/difusão considerável fazendo com que não apresentem estrutura cristalina definida. As interações intermoleculares tendem a se tornarem mais fracas com o aumento da distância. Quando moléculas de soluto estão dissolvidas num solvente e são solvatadas, a força coesiva entre elas tende a zero pois as moléculas do solvente estão simetricamente distribuídas ao redor estabilizando-as na forma isolada. No entanto, uma molécula na superfície livre do líquido está sujeita à atração predominante das moléculas subjacentes do líquido. O trabalho necessário para expandir essa superfície líquida é definida como tensão superficial, um parâmetro expresso em unidades de N/m. Sendo assim, a força resultante é dependente da orientação das moléculas que se encontram na interface líquido/ar. A alta tensão superficial da água (72,8 mN /m a 20°C) é devida às fortes interações intermoleculares por ligação de hidrogênio (interação eletrostática entre átomos de hidrogênio com densidade de carga positiva e átomos de oxigênio com densidade de carga negativa de moléculas de água vizinhas). Quanto mais fracas forem as forças intermoleculares, menor será a tensão superficial.

Com o intuito de enriquecer a superfície da solução aquosa com os complexos de interesse, foi realizado um estudo variando o caráter hidrofóbico do ligante L dos complexos pentaciaferratos assim atribuindo um caráter anfifílico aos mesmos, tendo-se em vista o caráter hidrofílico do grupo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$. Todavia, o controle do caráter hidrofóbico do ligante L é fundamental para garantir uma solubilidade suficientemente elevada do complexo em água, para evitar sua precipitação e consequente obstrução do orifício da ponteira de vidro do sistema de micro jato.

Medidas de tensão superficial em triplicata foram realizadas variando-se a concentração dos quatro complexos sintetizados na faixa de 0-100 mM, usando o método de Wilhelmy e $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como referência comparativa, conforme apresentado na Figura 3-19. Pode-se observar que o complexo de referência provocou um decréscimo mínimo da tensão superficial, atingindo um valor de 72,65 mN/m na concentração de 100 mM. Pequenos decréscimos também foram verificados no caso dos complexos $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{PIC})]$ e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{QUI})]$, que contrastaram com os expressivos decréscimos de tensão superficial determinados para os complexos $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{PPP})]$ e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{TBPY})]$, como mostrado na Figura 3-20A. Estes

apresentaram valores de tensão superficial próximos de 65 mN/m na concentração de 20 mM, uma concentração de trabalho ideal para os ensaios de XPS eletroquímico a serem realizados com complexos de rutênio, tendo-se em vista o alto preço deste metal. Além disso, é possível verificar visualmente grandes mudanças em suas propriedades, como destacado em vermelho na Figura 3-20B. Na concentração de 20 mM do complexo é possível verificar uma saturação da superfície do líquido, uma vez que a gota adicionada fica suspensa demonstrando uma interação muito menor com a superfície da solução (superfície hidrofóbica).

Figura 3-19 Gráficos de tensão superficial da solução em função da concentração dos complexos.

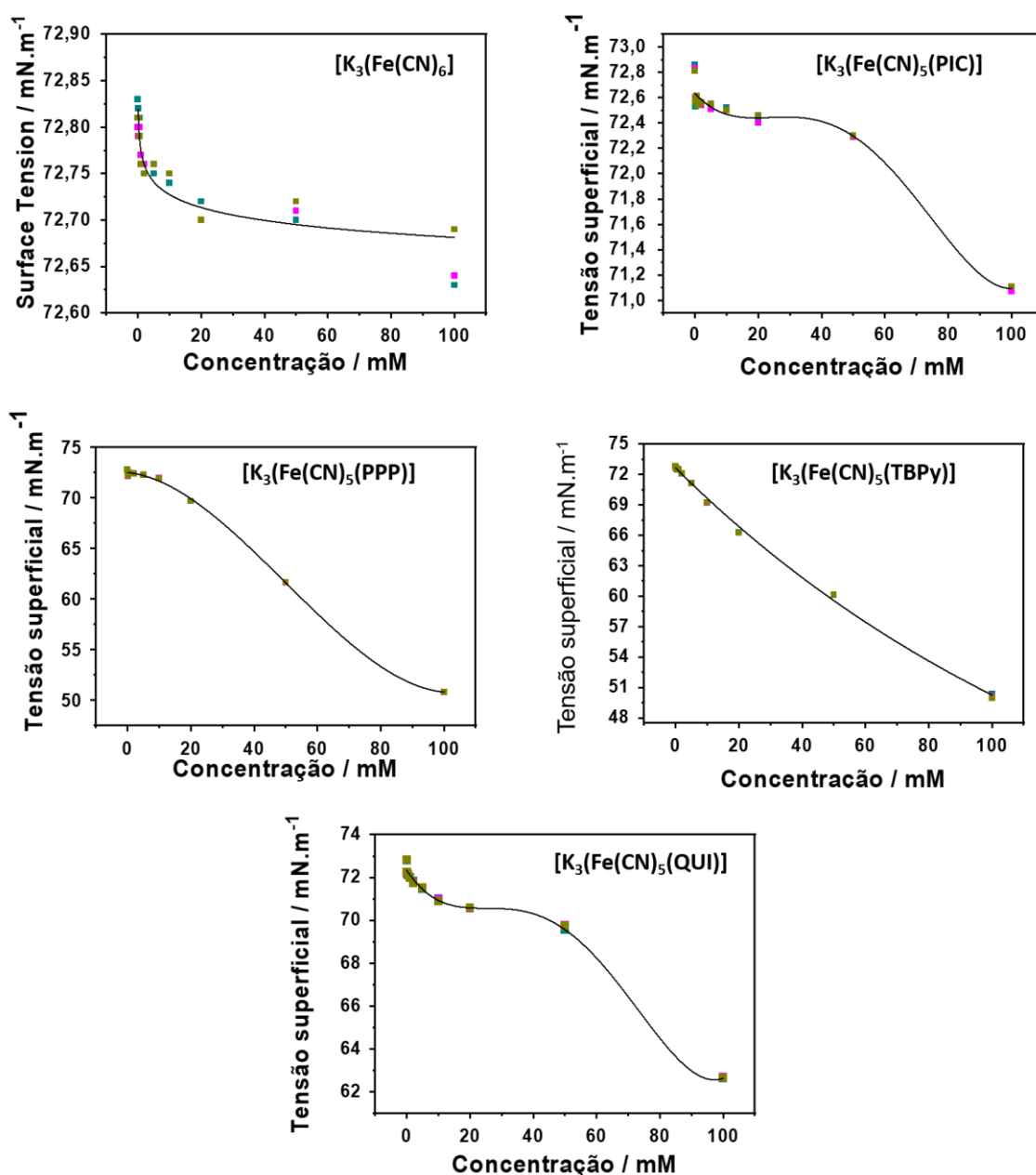
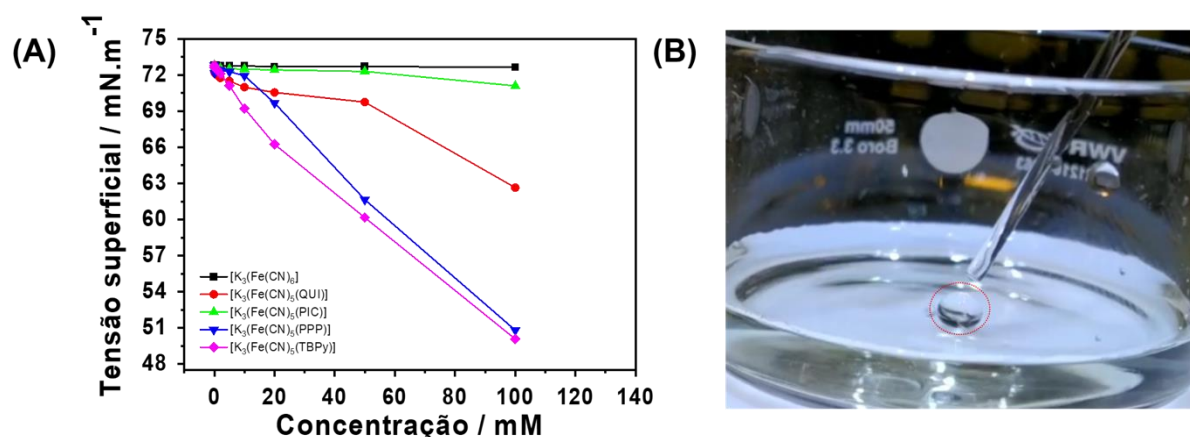


Figura 3-20: Gráfico de tensão superficial das soluções com os diferentes complexos sintetizados e uma imagem destacando a formação da gota em uma superfície hidrofóbica (saturada do complexo).



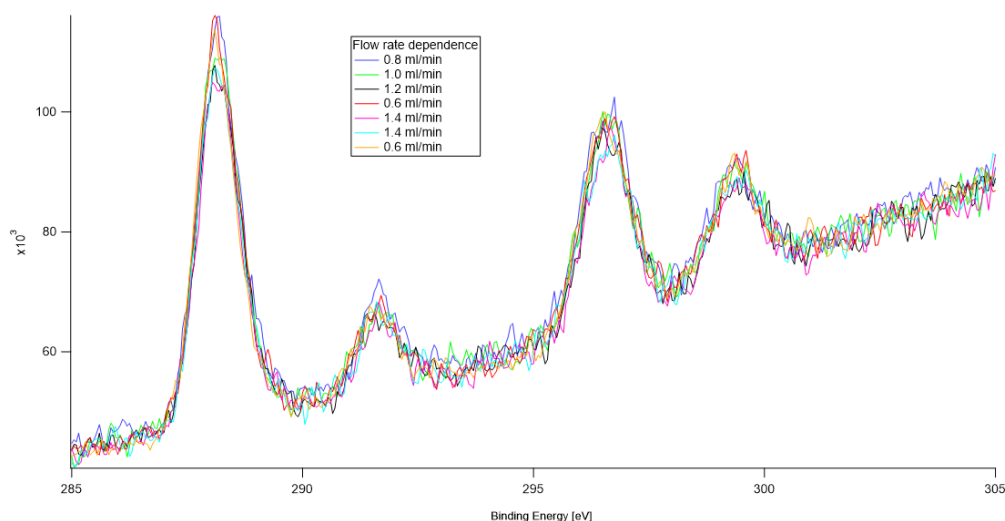
O sistema eletroquímico acoplado ao sistema de microjato de modo a viabilizar a técnica de espectroeletroquímica XPS é inovadora, assim sendo necessário realizar ensaios de validação dos processos e parâmetros de modo a adequar/otimizar o design do acessório para a finalidade em vista. Sendo assim, vários fatores devem ser considerados, inclusive o efeito da polarização da solução sobre a energia dos fotoelétrons, da segregação e concentração do analito na superfície, da área superficial do eletrodo de trabalho e do contra-eletrodo, além de verificar a possibilidade de formação de substâncias insolúveis que podem alterar o perfil do microjato, ou mesmo obstruir o sistema.

3.4.1 Taxa de Fluxo

Seguindo a ideia do desenvolvimento da célula espectroeletroquímica, o tempo de contato da solução com o eletrodo é um parâmetro muito importante que deve ser cuidadosamente controlado, por exemplo alterando a vazão do microjato. Estes testes foram realizados utilizando uma solução aquosa 0,05 mol L⁻¹ de ferrocianeto de potássio, pH ~9 (Figura 3-21) para simular as condições reais dos experimentos a serem realizados de modo a gerar um microjato com homogeneidade e estabilidade adequadas. Pode-se observar que não há nenhuma mudança significativa nas intensidades dos sinais referentes a C_{1s} e K_{2p} em função da vazão de líquido. Portanto, é possível conduzir os experimentos com um fluxo mais baixo que o mínimo testado de 0,6 mL min⁻¹ sem comprometer a medida. Em outras, palavras, é possível diminuir

ainda mais a vazão de modo a garantir um maior tempo de retenção da solução e contato com a superfície dos eletrodos, sem comprometer a qualidade do microjato e das medidas de XPS.

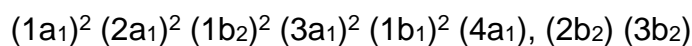
Figura 3-21: Espectros XPS de C_{1s} e K_{2p} de uma solução 0,05 mol/L de ferrocianeto de potássio na faixa de vazão de 0,6 a 1,2 mL min^{-1} de microjato.



3.4.2 Influência de um campo elétrico na banda de valência da água

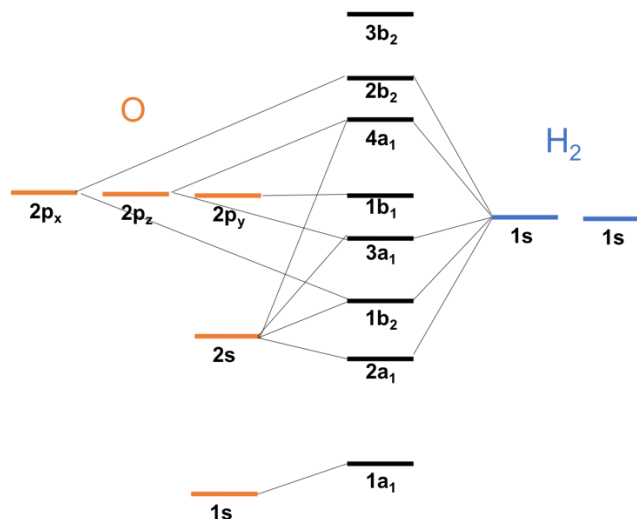
Em análises de XPS, os efeitos de polarização são identificados pelo deslocamento e alargamento dos sinais de fotoelétrons e linhas Auger como consequência direta da mudança de potencial da superfície do analisador em relação as amostras isolantes investigadas. Esse tipo de investigação continua sendo importante não só para extrair informações úteis da amostra, mas também para compreender a contribuição de diferentes fatores nas características do sinal.

A água é uma molécula composta por dois átomos de hidrogênio ligados covalentemente com um átomo de oxigênio central formando um ângulo de $104,45^\circ$. Este ângulo é inferior ao do ângulo tetraédrico de 109° por causa da repulsão dos dois pares de elétrons isolados do oxigênio em hibridação sp^3 . A eletronegatividade do oxigênio é 1,667 vezes maior que a do hidrogênio na escala de Pauling, o que leva a uma distribuição de densidade de carga desigual na molécula. A simetria da molécula de água é C_{2v} e sua configuração eletrônica no estado fundamental é a seguinte:



Os primeiros cinco orbitais moleculares (MO) são preenchidos com dois elétrons cada. O orbital molecular de menor energia, $1a_1$, não participa de nenhuma ligação e apresenta propriedades análogas ao do orbital atômico O_{1s} . Os orbitais $4a_1$, $2b_2$ e $3b_2$ são antiligantes e estão desocupados, logo não podem ser observados nos espectros de XPS. Os espectros XPS da água são separados em duas regiões, a região dos orbitais moleculares de valência (5 - 35 eV) que trazem informações sobre as energias de ligação dos elétrons nos orbitais $(2a_1)^2$, $(1b_2)^2$, $(3a_1)^2$ e $(1b_1)^2$, e a região dos orbitais mais internos e com características atômicas (orbitais da camada K dos átomos, de 535 - 545 eV) correspondente ao orbital $(1a_1)^2$. Um diagrama de nível de energia completo da H_2O é apresentado na Figura 3-22.

Figura 3-22 Ilustração do diagrama de orbital molecular da água



Os espectros de fotoelétrons de um jato de água líquida inevitavelmente exibem sinais tanto da água líquida quanto do vapor d'água devido à inevitável evaporação do líquido no vácuo. Os picos da água líquida estão deslocados de 1,2 a 1,9 eV para regiões de menor energia de ligação, em comparação com o vapor d'água. Além disso, exibem picos mais alargados, devido principalmente às interações intermoleculares com moléculas de água vizinhas em configurações um pouco diferentes levando a uma distribuição de energias de ligação de elétrons numa faixa mais ampla.

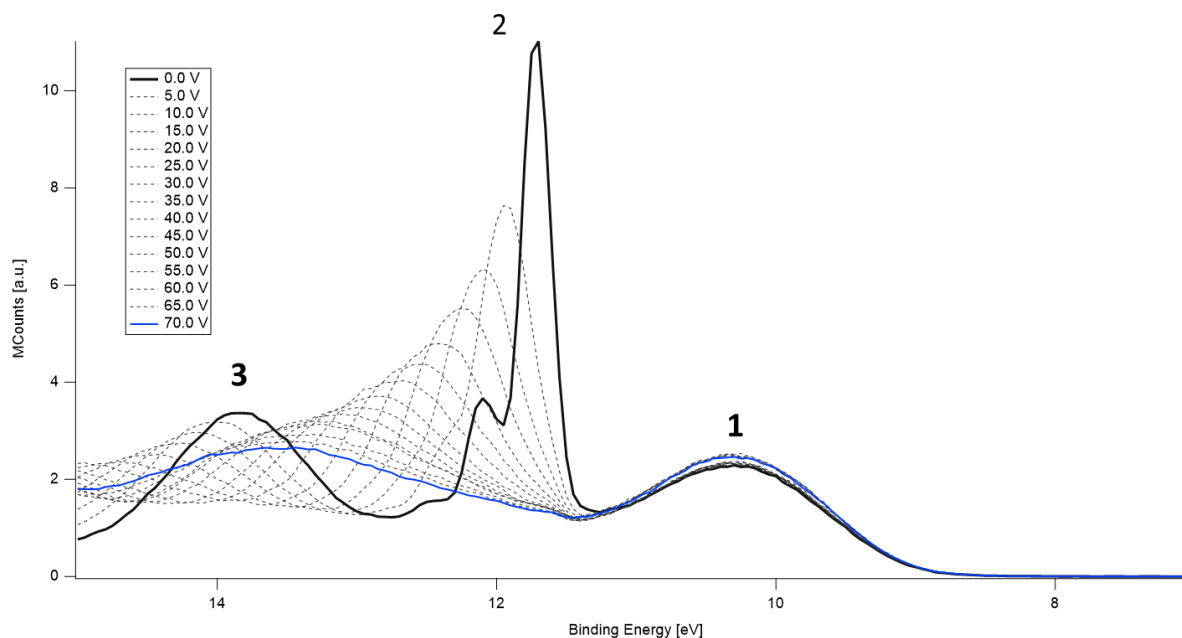
Portanto, encontrar uma maneira de separar esses sinais para que possamos obter espectros mais resolvidos é muito importante. Para avaliar a contribuição da

variação do potencial elétrico, adicionamos uma placa de níquel-cromo próxima e quase perpendicular ao microjato para induzir um campo elétrico uniforme. A mudança no potencial elétrico da vizinhança modifica o campo do vácuo, alterando as trajetórias dos elétrons secundários e conseqüentemente provocando alterações espectrais.

No espectro da banda de valência da água apresentada na Figura 3-23, podemos observar 3 conjuntos de sinais. A região 1 pode ser atribuída à transição de elétron $1b_1$ da fase líquida da água, a região 2 à transição de elétron $1b_1$ da fase gasosa, e a região 3 à transição de elétron $1a_1$ da fase líquida da água.

Ao aplicarmos um campo elétrico ao jato, observamos o deslocamento dos sinais referentes à água na fase gasosa, enquanto os sinais da água líquida permanecem com a mesma energia. Com isso comprovamos que um campo elétrico influencia diretamente nos sinais de espécies presentes na fase gasosa ou vapor. O alargamento deste sinal pode ser explicado pela diferença de gradiente de campo elétrico no microjato e no detector. Ou seja, moléculas próximas ao jato e conseqüentemente mais próximas do eletrodo, sentem mais campo elétrico do que as moléculas mais distantes do detector.

Figura 3-23 Espectro da banda de valência da água em diferentes campos elétricos.

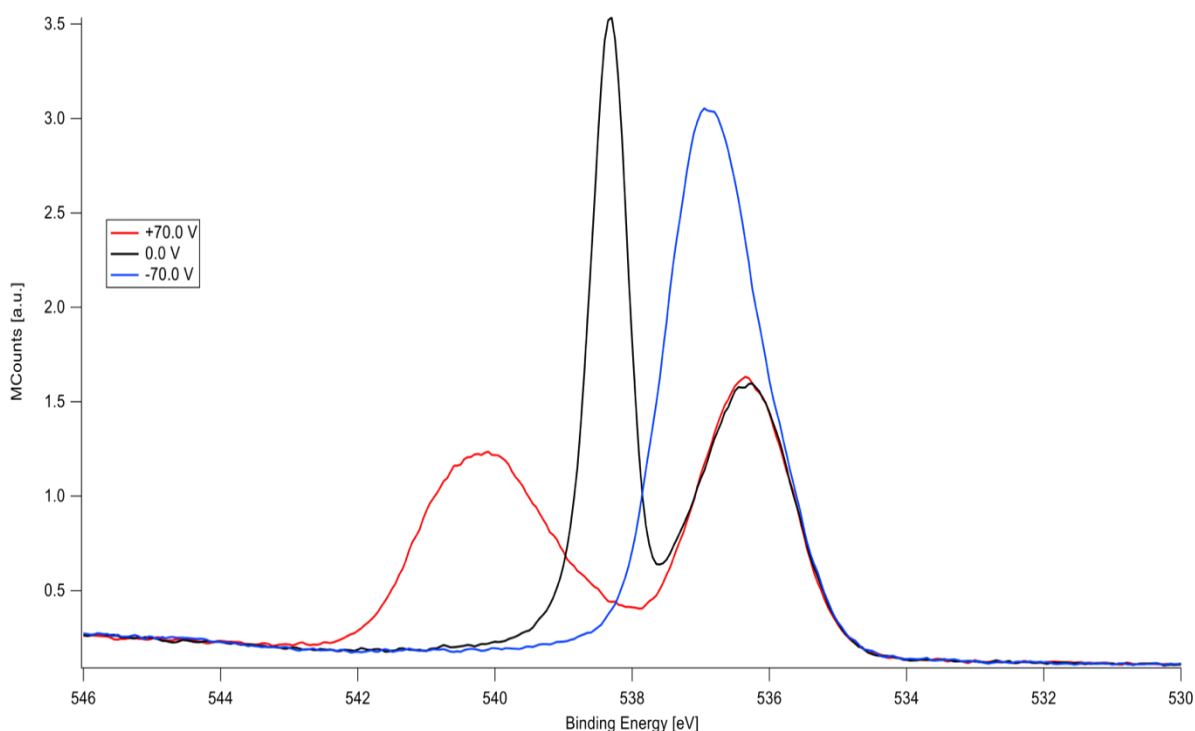


A região 1 atribuída à transição de elétron $1b_1$ da fase líquida da água, também é afetada pela mudança de potencial, no entanto, bem menos que a fase gasosa. Mas

não vemos nenhum deslocamento da banda 1b₁ da fase líquida, porque essa banda é utilizada para a calibração de todo o espectro.

Podemos usar a mesma abordagem em outras regiões, como na região do O_{1s} (Figura 3-24) que apresenta um problema de sobreposição de bandas do O_{1s} das moléculas de água no líquido e no vapor. Como pode ser observado com o aumento do potencial aplicado, o sinal referente aos O_{1s} da água na fase gasosa é deslocado para valores maiores de energias de ligação e se torna mais largo. Quando fazemos o contrário, podemos observar que as fases líquida e gasosa se sobrepõem. Esse fator é interessante, pois agora podemos expandir a janela observável sem interferir na banda do O_{1s} da água no estado gasoso.

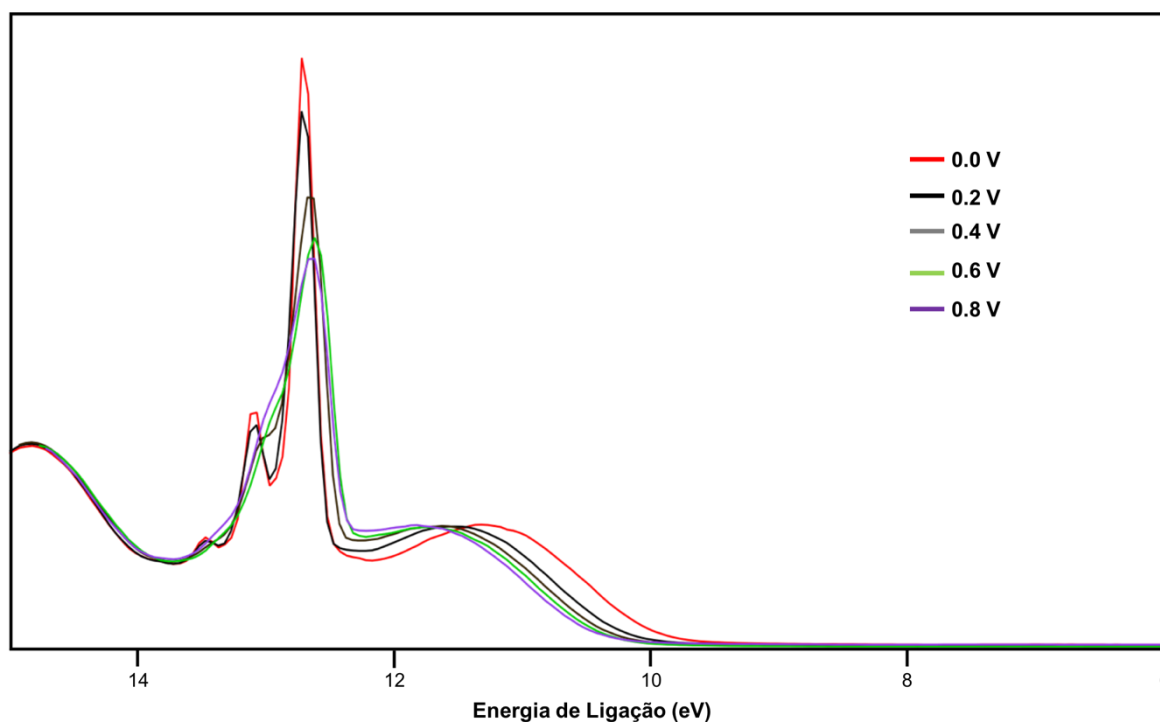
Figura 3-24 Espectros de O_{1s} da água em diferentes campos elétricos



Conhecendo a influência do campo elétrico gerado no vácuo sobre os sinais obtidos nos espectros XPS, iniciamos o estudo da interferência do potencial diretamente na solução. Para realizar tais estudos, usamos soluções eletroquimicamente estáveis na faixa de trabalho (não apresentam processos redox na faixa de trabalho), mais especificamente uma solução aquosa contendo 0,1 mol/L de KCl. Um fato interessante foi observado quando avaliamos a energia de ligação dos elétrons da banda de valência da água quando um potencial elétrico é aplicado diretamente na solução (Figura 3-25). Normalmente, a primeira banda referente ao

orbital HOMO da molécula de água líquida ($1b_{1L}$) é observada em 11,16 eV de energia de ligação (linha vermelha), enquanto a banda referente aos elétrons no orbital HOMO da molécula de água gasosa ($1b_{1G}$) é encontrada em 12,60 eV ($E_{1b_{1G}} - E_{1b_{1L}}$, $\Delta E = 1,45$ eV). Em teoria, com a aplicação do potencial, os elétrons que mais sofreriam com esse efeito seriam os elétrons mais externos da molécula, os elétrons no HOMO. Isso ocorre de forma muito pronunciada no pico $1b_{1L}$. Com o aumento da polarização, ocorre o deslocamento da banda correspondente para energias de ligação mais altas enquanto o pico $1b_{1G}$ se desloca para regiões de energias de ligação mais baixas, além dos picos ficarem cada vez mais largos.

Figura 3-25: Espectro XPS dos orbitais de valência da água aplicando-se potenciais positivos crescentes na faixa de 0,0 a 0,8 V vs Ag/AgCl(KCl sat).



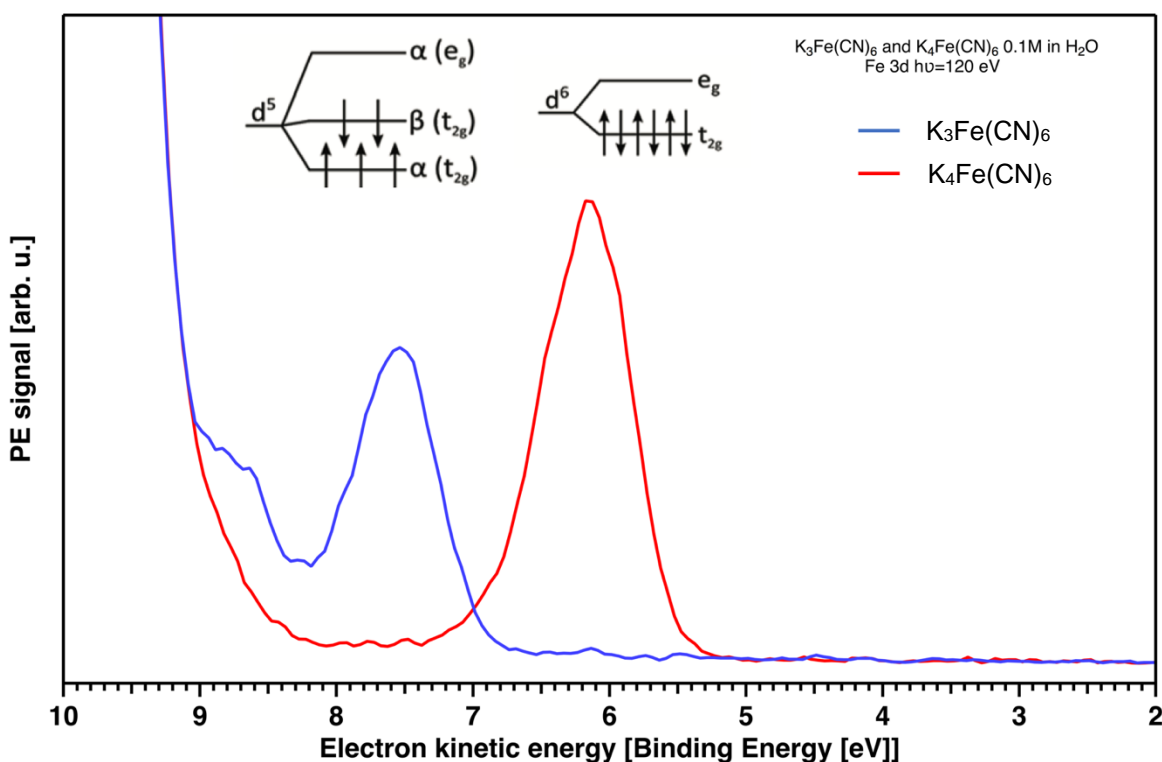
3.4.3 Compreendendo os sinais dos complexos de ferro

Ferricianeto de potássio ($K_3Fe(CN)_6$) é um complexo de spin baixo que apresenta um pico intenso referente a energia de ligação dos elétrons no orbital molecular de valência, que pode ser atribuído aos elétrons no nível $Fe\ 3d_{(t_{2g})}$ (Figura 3-26). No complexo $[Fe(CN)_6]^{4-}_{(aq)}$, todos os três orbitais $d_{(t_{2g})}$ degenerados estão

ocupados por um par de elétrons emparelhados de modo que apenas um único pico é esperado na região de energia de ligação mais baixa. Todavia, cálculos teóricos indicam que os níveis Fe 3d(t_{2g}) se desdobram em um par de níveis β degenerados e um par de níveis α degenerados no caso da sua respectiva espécie oxidada $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq})$.

Além dos picos Fe(3d), dois outros picos, em energias abaixo das bandas da água, podem ser identificados nos espectros experimentais, em 7,6 e 8,8 eV para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq})$ e em 6,2 eV para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$, respectivamente. Esses pares de picos estão em posições semelhantes no ferrocianeto e no ferricinaneto e foram provisoriamente atribuídos aos elétrons π dos ligantes ciano.

Figura 3-26: Espectros de fotoelétrons de valência de soluções aquosas de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $h\nu=120$ eV.



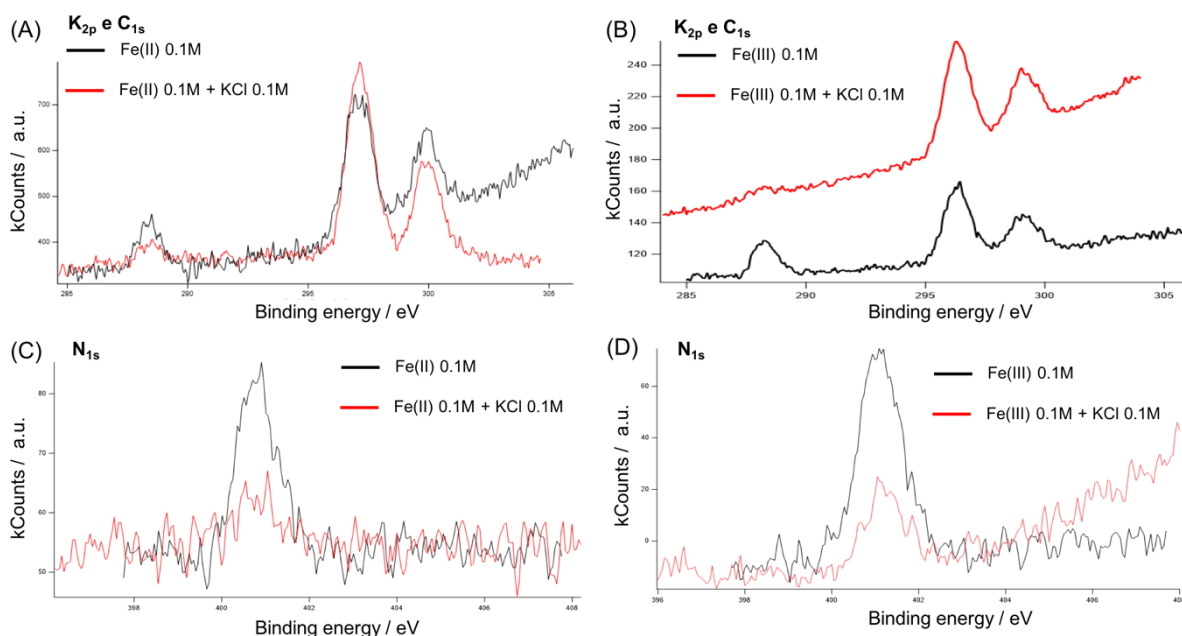
3.4.4 Influência da força iônica

Outro fator que devemos avaliar no desenvolvimento da célula espectroeletróquímica é o efeito da presença dos eletrólitos nos espectros XPS. A água pura tem condutividade elétrica muito baixa, sendo este um grande obstáculo

para a espectroscopia de fotoelétrons, pois uma condutividade insuficiente também pode levar ao carregamento da amostra devido ao grande número de fotoelétrons liberados. Por essas razões, geralmente uma pequena quantidade de sal é adicionada ao líquido para garantir condutividade elétrica (condutividade iônica) suficiente. Assim, realizamos o estudo utilizando $K_4Fe(CN)_6$ e $K_3Fe(CN)_6$ (complexos de Fe^{II} e Fe^{III} respectivamente) na presença de cloreto de potássio e comparando seus espectros XPS na região do C_{1s} e N_{1s} , como apresentado na Figura 3-27.

Podemos observar que os espectros na região de C_{1s} e N_{1s} de ambos os complexos apresentaram uma diminuição significativa na intensidade dos picos com a adição de KCl como eletrólito. Esse efeito pode ser explicado pela presença de íons capazes de solvatar e estabilizar esses complexos no interior da solução, uma vez que possuem alta carga elétrica. Assim, se o complexo apresentar uma carga elétrica mais deslocalizada ao longo de sua estrutura, a tendência é que a presença de eletrólitos faça com que eles migrem e fiquem mais concentrados na região mais interna do microjato.

Figura 3-27 Espectro de XPS na região de (A-B) C_{1s} e K_{2p} ($h\nu = 360\text{eV}$) e (C-D) na região de N_{1s} ($h\nu=480\text{eV}$)



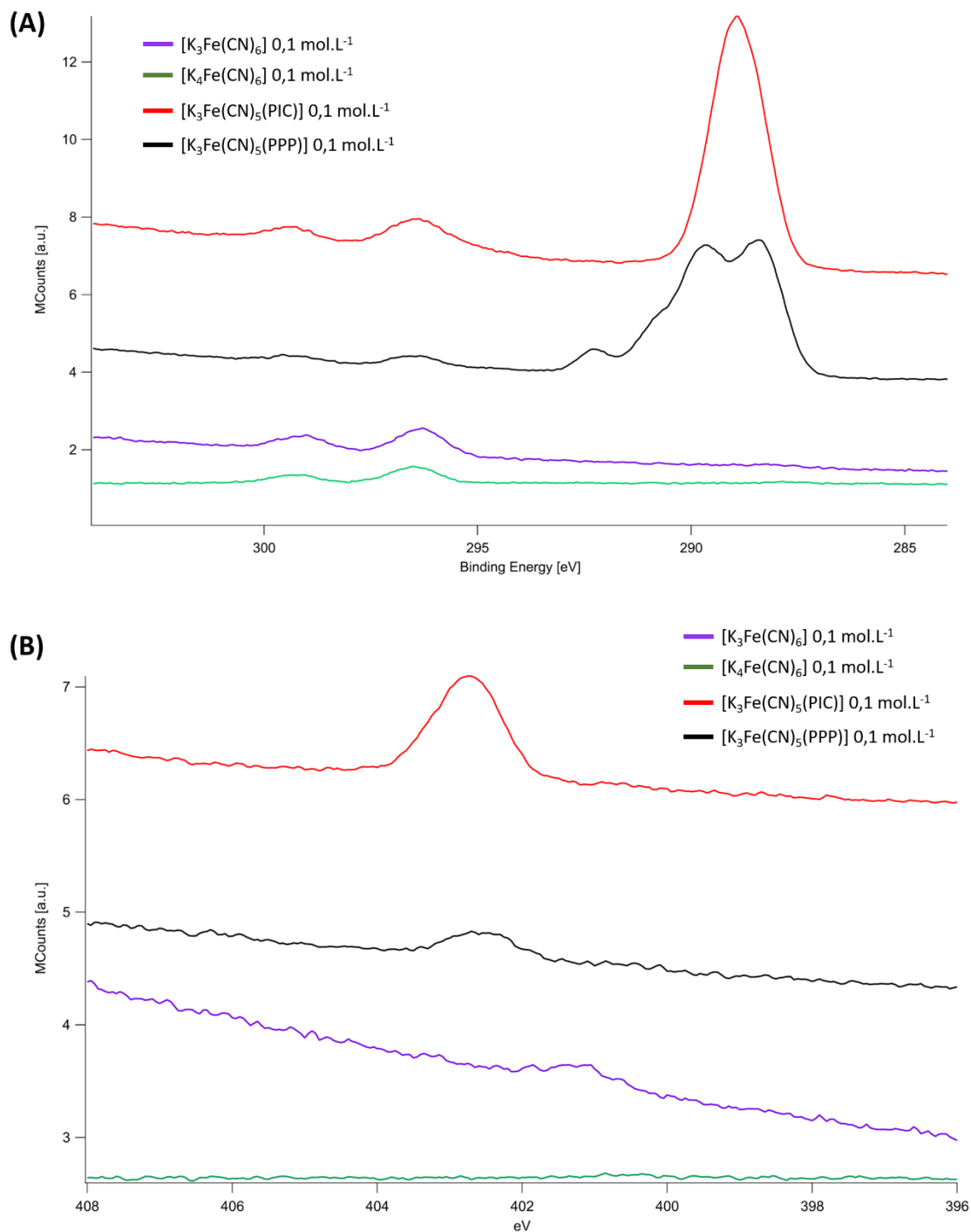
3.4.5 Influência da hidrofobicidade da cadeia orgânica

Um dos problemas encontrados nestas análises utilizando microjato é a baixa concentração de espécies na interface líquido/vapor do jato pois existe uma correlação direta entre a intensidade do sinal e a concentração de espécies na superfície do líquido. Esse fator é importante, principalmente compostos caros pois pode viabilizar o uso de amostras mais diluídas e a utilização de uma menor quantidade de amostra, assim evitando minimizando os gastos.

Trabalhamos com vários compostos hidrofóbicos foram realizados para provar esta teoria, mas nesta tese serão testados apenas complexos pentacianoferrato tendo ligantes N-heterocíclicos ocupando a sexta posição de coordenação. Na Figura 3-28 são apresentados os espectros XPS na região do C_{1s}/K_{2p} e N_{1s} de vários complexos de ferro. Um fato que podemos observar é que a intensidade é muito maior quando trabalhamos com ligantes mais hidrofóbicos como o ligante PPP. Avaliando cuidadosamente os espectros, podemos concluir que o derivado mais adequado para se trabalhar é do ligante PIC, por ser um ligante pequeno e que mesmo sendo hidrofóbico não altera tanto a solubilidade do complexo quanto o ligante PPP. De fato, foi necessário dissolver o complexo $K_3[Fe(CN)_5(PPP)]$ em 1% de mistura etanol/água para garantir a completa solubilização do composto e realizar os ensaios de XPS no microjato.

Ainda é necessário conduzir novos experimentos utilizando esses ligantes hidrofóbicos em complexos de rutênio. Espera-se que tenham o mesmo comportamento de se deslocarem para a superfície do jato e intensifiquem o sinal mesmo em baixa concentração.

Figura 3-28 (A) Espectro de XPS na região de C_{1s} e K_{2p} ($h\nu = 360$ eV) e (B) região de N_{1s} ($h\nu=480$ eV) de complexos de ferro em solução de KCl 0,1 mol/L.



3.5 Conclusão

Nesse capítulo foram relatados alguns dos dados obtidos durante o período de doutorado sanduíche realizado na Universidade de Uppsala na Suécia durante o período de 12 meses, de 2019 a 2020. Neste período focamos principalmente no desenvolvimento de uma célula espectroeletroquímica XPS em microjato, mas também tivemos importantes participações em outros projetos que foram submetidos concorrendo a tempos de feixe (beamtime), como pode ser visto nos anexos, onde são reproduzidos os projetos submetidos.

Em relação ao desenvolvimento da célula espectroeletroquímica, conseguimos fabricar e parceria com a equipe do laboratório Ångström Workshop, um protótipo funcional incorporando um sistema eletroquímico de três eletrodos. Os testes realizados demonstraram uma boa conexão do acessório com a configuração de microjatos líquidos instalada na linha FlexPES do MAX IV. Microjatos líquidos com boa estabilidade foram obtidos, mas alguns problemas de vazamento foram observados nas juntas e conexões, que foram provisoriamente corrigidos com o uso de fitas de PTFE. A área superficial e a robustez dos eletrodos ainda precisam ser otimizadas, mas a limitação de espaço na câmara de XPS onde o acessório deve ser instalado obrigou a diminuição da espessura dos eletrodos, tornando as conexões frágeis. Por outro lado, a diminuição da área superficial pode diminuir a capacidade de transferência de carga e torna-la insuficiente para oxidar todo o complexo no fluxo rápido de solução que passa por ele na condição de uso. Um outro possível problema que foi identificado é que, na configuração atual, todo o equipamento pudesse estar em curto com o eletrodo de trabalho. Neste caso, ao invés de aplicar potencial apenas no eletrodo de trabalho, o potencial poderia estar sendo aplicado em todo o equipamento e na solução.

Diante dos resultados, podemos constatar que O trabalho desenvolvido ainda se encontra em seu princípio, mas mesmo que preliminares, resultados interessantes e de extrema importância foram obtidos, que servirão de base para a continuidade dos trabalhos. As colaborações criadas nesta fase servirão para o avanço desta área da ciência e futuras publicações, além de motivar colaborações com grupos de modelagem teórica.

3.6 Referências

1. DiSantis, D. J.; <http://dx.doi.org/10.2214/ajr.147.4.850> **2012**, 147, 850.
2. Röntgen, W. C.; *Science (80-.)*. **1896**, 3, 227.
3. Parratt, L. G.; *Rev. Mod. Phys.* **1959**, 31, 616.
4. Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C.; *Scanning Electron Microsc. X-Ray Microanal.* **2018**, 39.
5. Heinrich R. Hertz; *Ann. Der Phys. Und Chemie* **1887**, 267, 983.
6. Wilhelm Hallwachs; *Ann. Der Phys. Und Chemie* **1888**, 269, 301.
7. Einstein, A.; Einstein; A.; *AnP* **1905**, 322, 132.
8. Lefebvre, J.; Galli, F.; Bianchi, C. L.; Patience, G. S.; Boffito, D. C.; *Can. J. Chem. Eng.* **2019**, 97, 2588.
9. Berglund, C. N.; Spicer, W. E.; *Phys. Rev.* **1964**, 136, A1030.
10. Seidel, R.; Winter, B.; Bradforth, S. E.; <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103715> **2016**, 67, 283.
11. Tardio, S.; Cumpson, P. J.; *Surf. Interface Anal.* **2018**, 50, 5.
12. Krishna, D. N. G.; Philip, J.; *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2022**, 12, 100332.
13. Carravetta, V.; De Abreu Gomes, A. H.; Monti, S.; Mocellin, A.; Marinho, R. R. T.; Björneholm, O.; Ågren, H.; Naves De Brito, A.; *J. Phys. Chem. B* **2019**, 123, 3776.
14. Björneholm, O.; Öhrwall, G.; De Brito, A. N.; Ågren, H.; Carravetta, V.; *Acc. Chem. Res.* **2022**.
15. Cole, K. M.; Kirk, D. W.; Thorpe, S. J.; *Surf. Sci. Spectra* **2021**, 28, 014001.
16. Mazzotta, E.; Rella, S.; Turco, A.; Malitesta, C.; *RSC Adv.* **2015**, 5, 83164.
17. Iwakuro, H.; Ichimura, S.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1982**, 21, 94.
18. Shutthanandan, V.; Nandasiri, M.; Zheng, J.; Engelhard, M. H.; Xu, W.; Thevuthasan, S.; Murugesan, V.; *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2019**, 231, 2.
19. Liu, J.; Wei, Z.; Shangguan, W.; *ChemCatChem* **2019**, 11, 6177.
20. Ottosson, N.; Faubel, M.; Bradforth, S. E.; Jungwirth, P.; Winter, B.; *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2010**, 177, 60.
21. Jablonski, A.; Powell, C. J.; Relationships Between Electron Inelastic Mean Free Paths, Effective Attenuation Lengths, and Mean Escape Depths **1999**, 100, 137–160.

22. Cooper, J.; Zare, R. N.; *J. Chem. Phys.* **2003**, *48*, 942.
23. SAMSON JAR; *JOSA, Vol. 59, Issue 3, pp. 356-357* **1969**, *59*, 356.
24. Reilman, R. F.; Msezane, A.; Manson, S. T.; *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1976**, *8*, 389.
25. Hufner, S.; **1995**, 82.
26. Bharti, A.; Goyal, N.; Bharti, A.; Goyal, N.; *Synchrotron Radiat. - Useful Interes. Appl.* **2019**.
27. Irving, T.; Wilson, K.; Cusack, S.; Grimes, J.; Stuart, D.; Ogata, C.; Moffat, K.; Kim, S.-H.; *Nat. Struct. Biol.* *1998* **58** **1998**, *5*, 614.
28. Hulbert, S. L.; Williams, G. P.; *Exp. Methods Phys. Sci.* **1998**, *31*, 1.
29. Cramer, S. P.; **2020**.
30. Martensson, N.; Eriksson, M.; *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2018**, *907*, 97.
31. Sara Thorin; *The MAX IV linac*; 2014.
32. Siegbahn, H.; Siegbahn, K.; *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1973**, *2*, 319.
33. Faubel, M.; Schlemmer, S.; Toennies, J. P.; *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.* **1988**, *10*, 269.
34. Brown, M. A.; Faubel, M.; Winter, B.; *Annu. Reports Sect. "C" (Physical Chem.* **2009**, *105*, 174.
35. John, S.; Nogala, W.; Gupta, B.; Singh, S.; *Front. Chem.* **2022**, *10*, 1461.
36. He, Y.; Chen, K.; Leung, M. K. H.; Zhang, Y.; Li, L.; Li, G.; Xuan, J.; Li, J.; *Chem. Eng. J.* **2022**, *428*, 131074.
37. Chen, Z.; Chen, C.; Weinberg, D. R.; Kang, P.; Concepcion, J. J.; Harrison, D. P.; Brookhart, M. S.; Meyer, T. J.; *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12607.
38. Gilbert, J. A.; Eggleston, D. S.; Murphy, W. R.; Geselowitz, D. A.; Gersten, S. W.; Hodgson, D. J.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3855.
39. Collin, J. P.; Sauvage, J. P.; *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 135.
40. Nagoshi, K.; Yamashita, S.; Yagi, M.; Kaneko, M.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *144*, 71.
41. Doppelt, P.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2027.
42. Aguiló, J.; Naeimi, A.; Bofill, R.; Mueller-Bunz, H.; Llobet, A.; Escriche, L.; Sala, X.; Albrecht, M.; *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1980.

43. Matias, T. A.; Parussulo, A. L. A.; Benavides, P. A.; Guimarães, R. R.; Dourado, A. H. B.; Nakamura, M.; de Torresi, S. I. C.; Bertotti, M.; Araki, K.; *Electrochim. Acta* **2018**, *283*, 18.
44. Duan, L.; Fischer, A.; Xu, Y.; Sun, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10397.
45. Duan, L.; Bozoglian, F.; Mandal, S.; Stewart, B.; Privalov, T.; Llobet, A.; Sun, L.; *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 418.
46. Duan, L.; Araujo, C. M.; Ahlquist, M. S. G.; Sun, L.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 15584.
47. Xie, Y.; Shaffer, D. W.; Concepcion, J. J.; *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 10533.
48. Matias, T. A.; Mangoni, A. P.; Toma, S. H.; Rein, F. N.; Rocha, R. C.; Toma, H. E.; Araki, K.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 5547.
49. Benavides, P. A.; Matias, T. A.; Araki, K.; *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 15567.
50. Concepcion, J. J.; Tsai, M. K.; Muckerman, J. T.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1545.
51. Nag, K.; *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3296.
52. Hage, R.; Dijkhuis, A. H. J.; Haasnoot, J. G.; Prins, R.; Reedijk, J.; Buchanan, B. E.; Vos, J. G.; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2185.
53. Rillema, D. P.; Sahai, R.; Matthews, P.; Edwards, A. K.; Shaver, R. J.; Morgan, L.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 167.
54. Haga, M. A.; *Inorganica Chim. Acta* **1983**, *75*, 29.

3.7 Anexos

Propostas aplicadas para tempos de linha:

3.7.1 Proposta 1 - Transition metal complex based catalysts for solar fuel production

A) Goal of the experiment

To characterize intermediate species in photon-to-chemical energy conversion using Ru-based complex catalysts, and to establish a novel approach to study electrochemical reactions.

B) Scientific background

One promising approach to harvest solar energy is photocatalytic solar fuel production [1,2]. In an ideal system, water, CO₂ and sunlight would be combined to form O₂ and fuels. The process would take place in distinct steps: The sunlight is first absorbed at a photosensitizer, creating electron-hole pairs. The holes move to oxidative catalyst sites where water is oxidized to O₂ ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$), while the reducing equivalents ($\text{H}^+ + \text{e}^-$) move to reductive catalyst sites where CO₂ is reduced to solar fuels (e.g. H₂, HCOOH, CH₃OH, CH₄). In this context, we have together with theoretical material scientists and materials chemists started to study a group of Ru complex catalysts for CO₂ electrochemical reduction, see fig. 1.

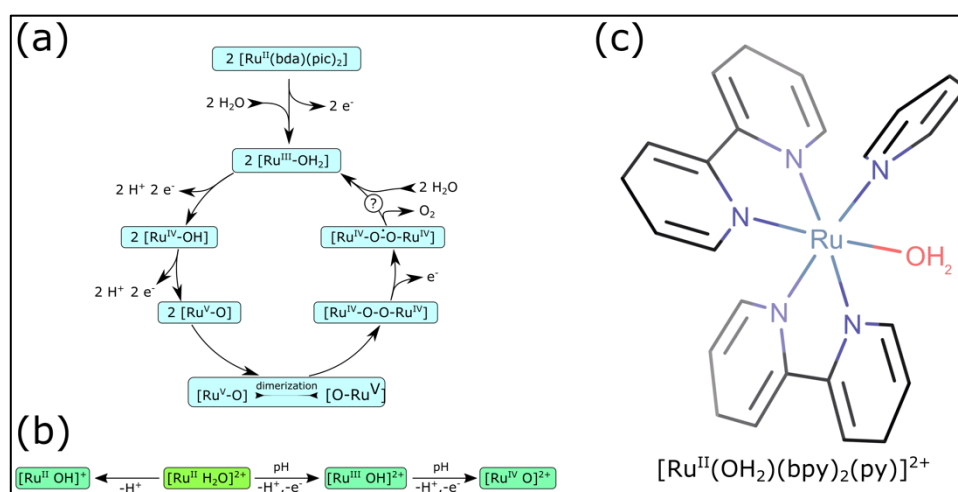


Figure 1. (a) Scheme of a water oxidation reaction mechanism proposed for the $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bda})(\text{pic})_2]$ (H_2bda = 2,2' - bipyridine-6,6' -dicarboxylic acid and pic= 4-methylpyridine) complex, and (b) the reaction pathway for activation of a model system to be investigated whose structure is shown in (c).

To guide the development of new materials and to optimize their efficiency, it is crucial to understand the processes at the atomic level. XPS is one of the spectroscopic techniques with this potential. We have started to study such Ru complexes in aqueous environment, see the Preliminary results, and we will extend these studies to more cases to elucidate the detailed electronic structure of species in different oxidation states, simulating the redox processes induced by solar excitation by XPS spectroelectrochemistry instead of by adding oxidizing agents to the solution.

Ruthenium complexes are well-known as homogeneous and heterogeneous catalysts. Among them, derivatives of the $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{L})_2]$ complex, where H_2bda = 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid (**Figure 1**), initially forwarded by Sun and coworkers, is attracting much attention as efficient electrocatalysts for OER. That tetradentated ligand can bind to the metal center through the pyridyl N-atoms and carboxylate groups O-atoms generating a planar structure whose axial sites can be occupied by two more ligands. Interesting enough, the complex exhibits low oxidation potentials when L is N-heterocyclic ligands (the 4-picoline derivative is oxidized at 0.63 V vs SHE in 0.1 mol L^{-1} HClO_4 solution containing 50% of 2,2,2-trifluoroethanol, thanks to the high σ donor character of carboxylate groups allied to the π -interaction capability of pyridyl ligands).

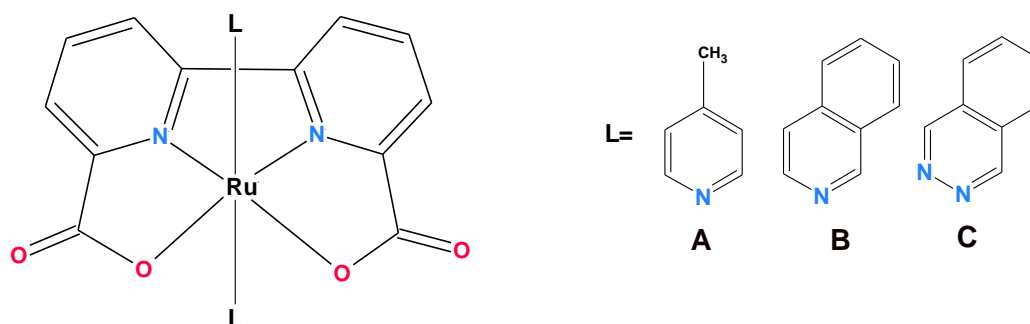


Figure 2. Structure of the $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{L})_2]$ complex derivatives.

In addition, the hydrophilic/hydrophobic character and reactivity of such species is strongly dependent on the axial ligands allowing the tuning of their electrocatalytic properties. For example, the [Ru(bda)(isoq)₂] complex, where isoq = isoquinoline, presents turnover frequency as high as 300 s⁻¹ whereas the [Ru(bda)(pic)₂] complex (where pic = 4-picoline) exhibits a TOF of only 32 s⁻¹ under analogous conditions. The enhanced electrocatalytic activity of the first species is induced by the π -stacking of the axial ligands generating a transition state where two Ru^V=O species are involved in the the formation of an O=O bond. However, the stability of such axial ligands in the catalytic process is a concern when the [Ru(bda)(ptz)₂] complex (where ptz=phthalazine) is compared with the [Ru(bda)(pic)₂] complex. The ptz ligand is much more strongly bonded increasing significantly the lifetime and TOF for OER (55400 s⁻¹) as compared with the last complex (TOF = 8400 s⁻¹). Thus, clearly, there is a tendency of increasing catalytic activity as the π -interaction of the axial ligands increase stabilizing the binuclear transition state favoring the approach and formation of the O=O bond, as demonstrated by Concepcion and coworkers. Finally, considering that the XPS measurements will be carried out in solution using the liquid microjet technique, a higher hydrophobicity of a complex will induce its segregation into the liquid/air interface significantly enhancing the signal, thus allowing experiments even at low complex concentrations.

C) Experimental method(s), including preliminary results and requirements

Preliminary results include XPS spectra of the C1s and Ru3d core levels as well as the valence band for (HOMO of) Ru complexes in aqueous environment. Some different oxidation states of the Ru complexes were generated just before the measurements by adding CAN as oxidizing agents, thereby allowing us to study some steps in the photocatalytic process. This method is limited as it does not allow all relevant oxidation states of the Ru complexes to be studied. We will therefore use a new approach, in which the different oxidation states of the Ru complexes will be electrochemically produced. This will be done using a new flow-through electrochemical cell equipped with reference, working and counter electrodes, schematically illustrated in fig. 2.

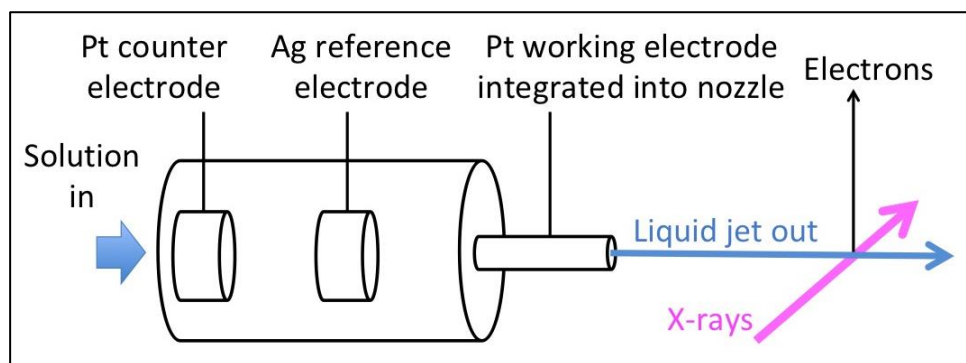


Fig. 2. A schematic illustration of the flow-through cell for liquid-jet photoelectron spectroscopy studies of electrochemical reactions.

In the cell, electrochemical reactions are performed in a controlled manner by applying suitable voltages to the working electrode. The electrolyzed solution will pass through a narrow ($D \approx 25 \mu\text{m}$) nozzle to form a liquid micro jet, which will be intersected by the X-ray beam shortly downstream ($\approx 1 \text{ mm}$) of the nozzle opening. Using a speed of $\approx 100 \text{ m/s}$ for the liquid jet, this will allow species in the electrolyzed solution to be probed approximately 10^{-5} s after leaving the nozzle, which will allow studies of species with lifetimes longer than a few μs . The new electrochemical cell will be compatible with the liquid jet setup at FlexPES. We will use photon energies in the 100-500 eV range, and since the inherent width of photoelectron spectra from liquids is relatively large, the performance of the FlexPES liquid jet setup will be fully sufficient.

The performance and suitability of the flow-through electrochemical cell will be probed by using pentacyanoferrate complex derivatives since they are well-known electrochemically reversible species in aqueous solution. However, the hydrophobicity of the sixth pyridyl ligand (Fig. 4 A-F) will be tuned to adjust the degree of segregation to the liquid/air interface allowing a better understanding of that process while improving the signal-to-noise ratio and decreasing the sample concentration.

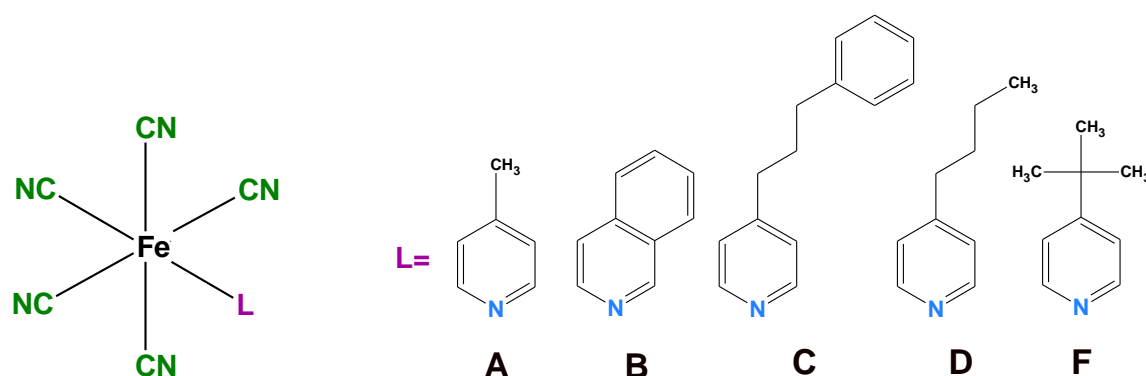


Figure 4: Structure of the pentacyanoferrate complex derivatives that will be used to validate the electrochemical cell and the liquid microjet based XPS spectroelectrochemistry technique.

After validating the electrochemical cell, XPS studies will be carried out using the [Ru(bda)(isoq)₂] complex derivatives shown in figure 5 G-K as model catalysts, aiming the determination of the parameters to study the elusive catalytic active Ru^V=O species and the OER mechanism by XPS spectroelectrochemistry.

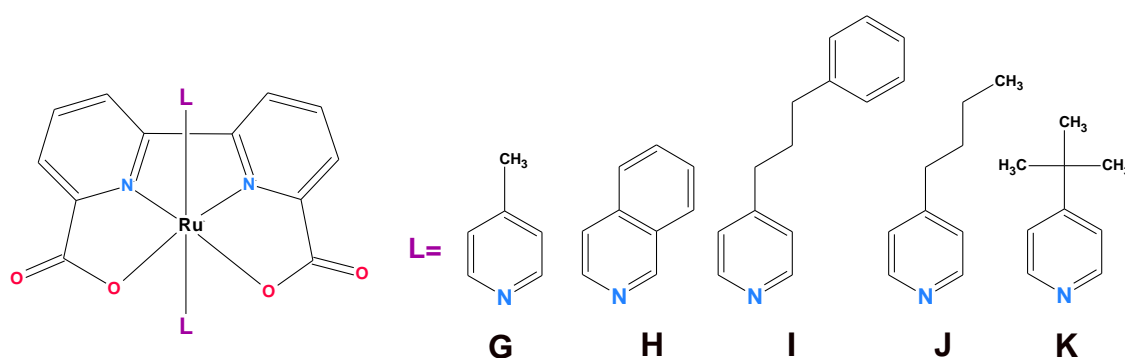


Figure 5: Structure of the catalytic active [Ru(bda)(L)₂] complexes to be used as model compounds to study the parameter to capture the elusive Ru^V=O species by XPS spectroelectrochemistry.

D) Results expected and their impact on the respective field of research

We expect results on two levels. First, we will obtain detailed spectroscopic information on intermediate species in photon-to-chemical energy conversion using Ru-based complex catalysts, which in combination with simulations will help to guide the development of new catalytic materials and to optimize their efficiency. Second, we will demonstrate the possibility to probe species in electrochemical reactions, thereby opening a new approach to study transient species by liquid microjet XPS spectroelectrochemistry.

E) Relation to previous experiments

Among the applicants, Prof. Araki has extensive experience of coordination chemistry and spectroelectrochemistry technique as a chemist. In collaboration, we have carried out photoelectron spectroscopy studies of chemically activated Ru

complexes at BESSY II using liquid jets [3].

F) Justification of the beamtime and beamline

For the setting up and carrying out of the scientific program, we estimate one week of beamtime to be needed. The beamline FlexPES provides the right photon energy range, a small focus relatively well matched to the liquid jet, and equipment for photoelectron spectroscopy compatible with a liquid jet.

3.7.2 Proposta 2 – Unique electrochemical flow-cell for new solar fuel metal complex catalysts

Goal of the experiment

To characterize intermediate species in photon-to-chemical energy conversion using Ru-based complex catalysts, and to establish a new way to study electrochemistry.

Scientific background

One promising approach to harvest solar energy is photocatalytic solar fuel production [1,2]. In an ideal system, water, CO₂ and sunlight would be combined to form O₂ and fuels. To guide the development of new materials and to optimize their efficiency, it is crucial to understand the processes at the atomic level. XPS is one of the spectroscopic techniques with this potential, and we have formed a team of molecular physicists, theoretical material scientists and materials chemists to study Ru complex catalysts in aqueous environment. The proposed measurements are part of a concerted action by the team, including material synthesis (Araki), chemical characterization (Araki) and simulations (Araujo). We will systematically study selected Ru complex catalysts to elucidate the detailed electronic structure of intermediate species in different oxidation states by electro-chemically simulating the redox processes induced by solar excitation.

Experimental method(s), including preliminary results and requirements

In previous experiments [3], some oxidation states of the Ru complexes were generated just before the measurements by adding ceric ammonium nitrate as oxidizing agent, thereby allowing us to study some, but not all, relevant steps in the photocatalytic process. In this project, Fe and Ru complexes will be produced electro-chemically in selected oxidation states and analyzed by XPS using a new flow-through electrochemical cell schematically illustrated in fig. 1:

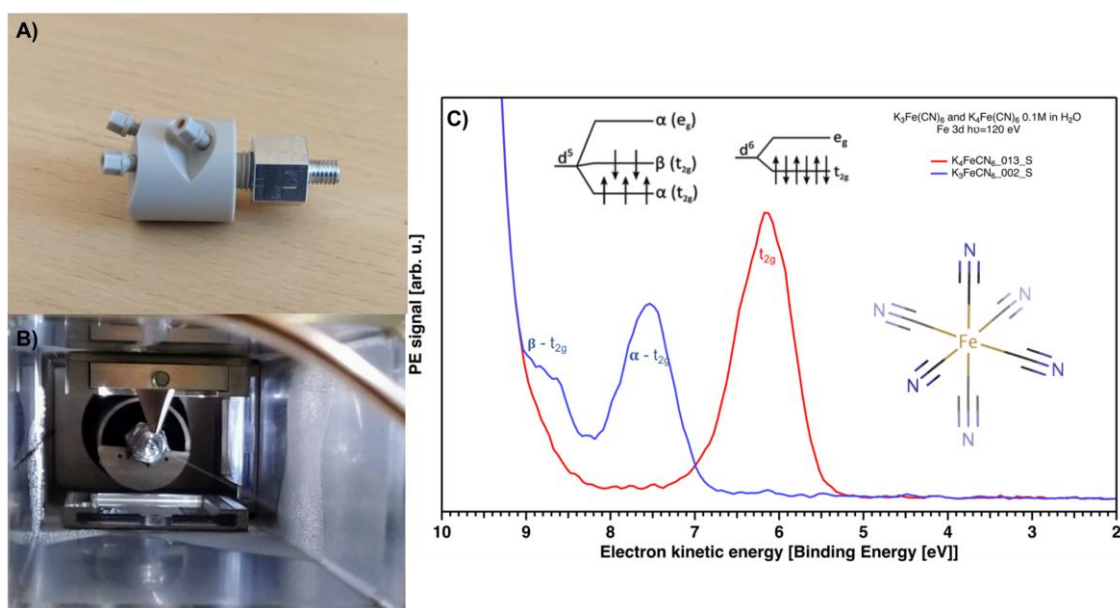


Fig. 1. (A) Electrochemical cell developed for the liquid-jet system in FlexPES beamline. (B) stable liquid jet obtained using this coupled electrochemical cell. (C) Valence photoelectron spectra of $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ and $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ aqueous solutions measured at 120 eV photon energy.

In the cell, electrochemical reactions are performed in a controlled manner by applying suitable voltages to the working electrode. The electrolyzed solution will pass through a narrow ($D \approx 25 \mu\text{m}$) nozzle to form a liquid micro jet, which will be intersected by the X-ray beam shortly downstream ($\approx 1 \text{ mm}$) of the nozzle opening. Using a speed of $\approx 100 \text{ m/s}$ for the liquid jet, this will allow species in the electrolyzed solution to be probed approximately 10^{-5} s after leaving the nozzle, which will allow studies of species with lifetimes longer than a few μs . The new electrochemical cell will be compatible with the liquid jet setup at FlexPES, a beamline which provides fully sufficient photon energy range, flux and resolution for the proposed studies.

In our previous study at MAXIV, we report a comparative soft X-ray photoelectron (PE) spectroscopy study of the valence electronic structure of hexacyano complexes, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{+4}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{+3}$, in an aqueous solution. BEs displayed in Figure 1 are with respect to the vacuum level and were calibrated by the 1b1 BE of liquid water at 11.16 eV. The cyanide ligand generates a strong crystal field due to its net charge and π -orbital interactions with the metal ion. Consequently, only the Fe 3d(t_{2g}) levels are filled, and the ground state is a low-spin configuration. PE spectra can be used to obtain the splitting of 3d energy levels in aqueous $\text{Fe}^{2+/3+}$ complexes, a property that is usually obtained from electron absorption spectroscopy.

For the low-spin hexacyano complexes we observe single strong peaks at 6.2 and 7.5 eV BE, respectively, can be assigned to the Fe 3d(t_{2g}) levels. For the spin-paired $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{+4}$ complex, all three doubly occupied d(t_{2g}) levels are degenerate as depicted by a single blue spike at the lowest binding energy. In addition to Fe 3d peaks, two further peaks, at energies below the water bands, these pairs of peaks are tentatively attributed to the π -orbitals of the cyano ligands result from the interaction of the cyanide ligands with the central metal ion π -back bonding. The performance of the electrochemical cell will be probed by using hexacyano complexes, pyridyl derivatives of $[\text{Fe}(\text{CN})_5]$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]$ complexes, with well-known electro-chemical behavior in water. The hydrophobicity of the sixth ligand will be tuned to adjust the degree of segregation to the liquid surface, allowing a better understanding of that phenomenon, and improving the signal strength at low sample concentration. In

addition, the $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{H}_2\text{O}]$ derivatives will be interesting probes to evaluate the redox species formed in the oxidation process of the Ru center simulating the activation of molecular catalysts by formation of high valence redox species such as $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ and $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ catalytic active species.

Results expected and their impact on the respective field of research

We expect results on two levels. First, we will demonstrate the possibility to probe transient species in electrochemical reactions by liquid microjet XPS. Second, we will obtain detailed information on intermediate species in photon-to-chemical energy conversion using Ru-based complex catalysts, which in combination with simulations will help to guide the development of new catalytic materials.

Relation to previous experiments

Using XPS at MAXIV with the proposal number 20190785 We were able to perform measurements for several pentacian ferrate complexes in aqueous solution, obtaining relevant information for Fe 3d, C 1s, N 1s spectra, and carrying out important initial measurements to validate the functioning of the operation of the lectrochemical cell in flow. At BESSY II, we have together demonstrated the unique spectral fingerprint of the $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{oxo}$ species, which is critically dependent on the solvation environment [3]. This is a key feature for novel operando XPS techniques.

Justification of the beamtime and beamline

For the setting up and carrying out of the scientific program, we estimate one week of beamtime to be needed. FlexPES is well suited for liquid-jet XPS studies.

3.7.3 Proposta 3 - Transition Metal Single-Atom Catalysts Supported on Ultrasmall TiO_2 NPs

Goal of the experiment

The present proposal aims a) at determining the electronic structure of ultrasmall, 2-3 nm TiO_2 nanoparticles (NPs), b) as well as the electronic and synergic coupling of mono and bimetallic transition metal single-atom sites (Ni, Ru) supported on the titanium dioxide,

c) to create new class of high performance materials and research opportunities exploring the unique characteristics of synchrotron radiation based spectroscopic techniques.

Scientific context

With the demanding global need for energy and under environmental pressure regarding climate crises, it is of utmost importance to explore for alternative high-efficiency energy conversion and storage technologies. In this context, electrochemical water splitting shows substantial promise for converting electricity from renewable sources into hydrogen, involving the hydrogen evolution reaction (HER) and the oxygen evolution reaction (OER). To guide the development of new materials and to optimize their efficiency, it is crucial to understand the processes at the atomic level. XPS is one of the spectroscopic techniques with this potential, and we have formed a team of molecular physicists, theoretical material scientists and materials chemists to study TiO₂ NPs catalysts in aqueous environment. Several factors play an important role in the properties of TiO₂ nanoparticles developed by us, since molecular species and single-atom catalytic/electrocatalytic sites can incorporate new exciting properties, while keeping the colloidal stability. Accordingly, it will be possible to access the electronic and surface chemistry properties of new materials with catalytic/electrocatalytic/photocatalytic properties.

Experimental method(s), including preliminary results and requirements

Under suitable conditions, TiO₂ NPs are stable in aqueous solution, and stable liquid microjets for the photoemission experiments can be obtained. Then, one of our major questions is how the electronic properties of TiO₂ nanoparticles, and vice-versa, are affected by bonding of organic ligands (such as citrate, tiron and, glycerol, among others) and transition metal single-atom sites, creating synergic effects influencing the performance and the mechanism of catalytic reactions, especially OER and HER, and thus water splitting, where water molecules will adsorb molecularly or dissociatively on the TiO₂/transition metal single-atom sites. Our research group developed 2-3 nm large core, amorphous TiO₂ (aTiO₂) NPs, colloidally stabilized with different types of ligands, conferring positive and negative Zeta potentials and high dispersibility, and high capacity for controlled binding of transition metal ions as well. In this work, we aim to understand how the electronic and acid-base properties of such TiO₂ NPs are affected by binding of M=Ru, Ni

ions and vice-versa, generating $\text{TiO}_2\text{-M/water}$ junctions, influencing the catalytic/electrocatalytic properties, selectivity and stability of the single-atom sites for oxidation reactions, in comparison with commercial catalysts

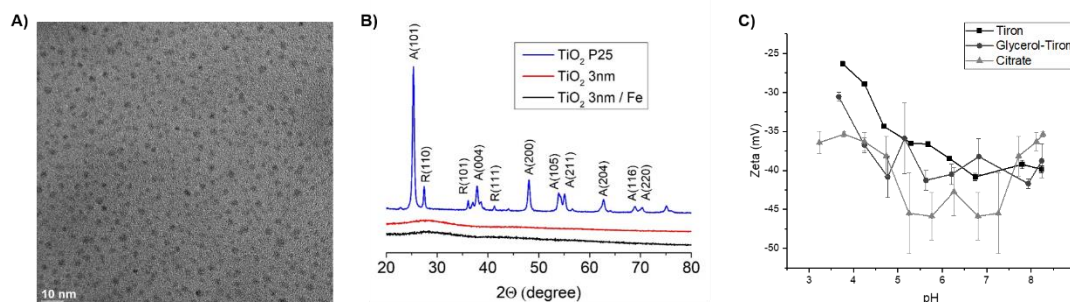


Figure 1. TEM image and comparative XRD of 3 nm diameter TiO_2 nanoparticles, and the effect of functionalizing ligands on the zeta potential as a function of pH.

Results expected and their impact on the respective field of research

To generate single atom catalysts is nontrivial since they are thermodynamically unstable and tend to aggregate into clusters and nanoparticles. Thus, it is necessary to stabilize the single atoms with a support, such as TiO_2 as in this work. More than acting as anchoring sites, the support also have a significant impact on the catalyst activity and stability. First, it is essential to gain a detailed understanding of the electronic properties of the new $\text{TiO}_2\text{/water}$ and $\text{TiO}_2\text{-M/water}$ interfaces, where $\text{M}=\text{Ru}$, Ni . Defects on the TiO_2 surface are conveniently detected by the Ti^{3+} signal, once oxygen vacancies are accompanied by a change of the titanium charge state ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$). Second, the surface properties of the support, e.g. defects and functionals groups, will influence transition metal single-atom catalysts behaviours in favor of the stability and catalytic activity. This has motivated investigations on single atom catalyst supported on TiO_2 NPs behaviors, once understanding this reactivity and charge transfer at the solid/liquid interface is crucial for improving the rational design of extremely effective heterogeneous electrocatalysts.

Relation to previous experiments

Considering the relevant interest in amorphous TiO_2 and its properties, it is possible to find computational calculations in the literature using DFT approach to analyze and understand the effects of doping on the electronic structure and photocatalytic behavior of a TiO_2 . Monodoping and Codoping of a TiO_2 with p-type or n-

type leads to a slight reduction in the bandgap by 0.4 eV, as well as deep states in the bandgap. In this way, excitation by energy less than the TiO₂ band gap becomes possible through sub-levels within the band gap, which can also be obtained experimentally, thus aTiO₂ is an alternative to crystalline TiO₂. Also, recent studies of TiO₂ NPs dispersed and stabilized in NH₄OH aqueous solution were carried out by Professor Bernd's group, exhibited efficient water dissociation reactions, relevant advances for the development of new energy-materials.

Justification of the beamtime and beamline

For the setting up and carrying out of the scientific program, we estimate one week of beamtime to be needed.

3.7.4 Proposta 4 - Tuning bandgap and improving phase stability of solution-deposited nanocrystal used as absorbing layers in solar cells.

The goal of the experiment

Our latest micro-jet XPS and UPS experiments at FlexPES (proposal 2019817) were the first electron spectroscopy measurements on nanocrystals (NCs) diluted in non-polar solvents. Here we aim to perform micro-jet-based RAS on metal halides perovskites to substantially enhance outer valence orbital cross-section, thus probing their energy position as a function of the ligand. NC's phase stability will also be studied on a molecular scale. Furthermore, we will explore the electronic dynamics at the interface using the core-hole clock.

Scientific contexto

Metal halide perovskite nanocrystals (MHP NCs), such as hybrid organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) are promising newcomers as solution-deposited absorbing layers in solar cells with power conversion efficiencies reaching 20%. MHP NCs are only soluble in non-polar volatile liquids such as toluene. Until our last beamtime, July 2020, no successful electron spectroscopy measurements were reported in the literature on such samples, and very few on nano-particles diluted in aqueous media. We use two manufacturing methods namely: Protesescu et al. and Yassitepe et al. The surface chemistry in the first method is governed by the labile bond nature of oleylamine (OLA^+), as well as the non-binding nature of the oleic acid (OA)/oleate species, and this is vital for its low colloidal and phase stability, as compared to the second method, called amine-free synthesis. In the latter method, only OA is used as a surface ligand, resulting in very stable colloidal dispersions of CsPbX_3 NCs. The reduction in the Cs 4d intensity for the samples made using Protesescu's method contrasted to the constancy of Pb 4f and Br 3d, indicating substitution of Cs atoms by OLA^+ . Previous experiments employed solid samples, which are prone to contamination and radiation damage. Even minimal contamination may lead to erroneous conclusions.

Furthermore, the critical surface properties connected to organic capping ligands can only be studied in the liquid environment.

The perovskites NCs are known to have the highest occupied molecular orbital (HOMO) with anti-bonding character containing contributions from Br 4p or I 5p plus Pb 6s. Most of the extraordinary properties of these NCs seem to come from the fact that the HOMO lies above levels formed when contaminants are attached to the NCs. We present the preliminary HOMO characterization of these NCs in a non-polar solvent environment. The measurements are very challenging due to the relatively small cross-section. Here we propose using resonant Auger spectroscopy (RAS) on these samples to combine element specificity and resonantly enhance HOMO intensity thus probing the energy level modification through ligand exchange. Ligand-induced surface dipoles present a hitherto underutilized means of control over the absolute energy levels of CLHP NCs. A recent study on dry samples shows the potential of this avenue, which we plan to extend to the liquid phase using RAS. Also, we can use XPS to learn how the ligand affects the stoichiometry and NCs stability.

Experimental method(s), including preliminary results and requirements

Fig. 1 and 2 show results from our first preliminary study, where we managed to overcome several critical obstacles. Polar liquids are highly insulating; nanoparticles are known to clog the micro-jet and typically reside far from the surface, which poses a challenge due to the low mean-free path of photoelectrons. Surprisingly in our experiment, the photoelectron lines were shifted but not significantly broadened, even at the usual photon flux. Energy calibration has been possible by monitoring the shift between the gas phase and liquid signals and extrapolating to zero flux. We additionally plan to investigate the influence of the micro-jet speed to account for hydrokinetic charging. From our results, it is clear that photoelectrons with more than 500 eV kinetic energy allows for electron spectroscopy to be applied to CLHP NCs containing Br but not I. We plan to measure the resonant Auger spectra at the Pb 4p→6s at 610 eV. Resonant Auger decay from this edge will provide higher kinetic energy electrons probing NCs at larger depths. We will use the micro-jet with an injection loop. The NCs are 6 nanometers in average diluted in toluene. Some of the ligands we plan to study are oleylphosphate and sulfobetaine.

Results expected and their impact on the respective field of research.

We expect to probe the critical surface properties after ligand exchange. Furthermore, we want to monitor ligand-induced changes in the HOMO energy levels using RAS to resonantly enhance crosssections. NEXAFS is also planned to be used to monitor the unoccupied levels. In addition to the previous investigation, we will probe the stoichiometry, as in Fig. 1, for different ligands and check if the ligand may have the potential to impact the stability of the NCs. In short, we plan to bring spectroscopic tools to this field, which are element-specific, contamination, and radiation damage-free.

Súmula Curricular

Nome: Bill Nishar Safadi

Data de Nascimento: 04 de fevereiro de 1995

Naturalidade: Foz do Iguaçu – Pr

Experiência Profissional

Analista de Pré-Formulação PL, Brainfarma/Hypera, São Paulo - Brasil

2021 – ATUAL

- Propriedades mecânicas e de estado sólido de medicamentos.
- Avaliação e seleção de polimorfos.
- Caracterização do estado sólido (XRPD, espectroscopia Raman, FT-IR, determinação do tamanho de partículas, DSC/TGA, microscopia, DVS, análise de área superficial (BET), solubilidades e dissolução).
- Caracterização da formulação: compactação do comprimido, fluidez do pó, picnometria, granulação seca/úmida, desintegração do comprimido.
- Suporte para investigações de matérias-primas ou outras questões que exijam suporte de ciência de materiais.

Pesquisador Visitante, Uppsala University – Suécia

SETEMBRO 2019 - SETEMBRO 2020

- Espectro-eletróquímica XPS e catalisadores monoatômicos.
- Técnicas espectroscópicas baseadas em radiação síncrotron.
- Projeto de uma célula espectro-eletróquímica de fluxo do tipo microjato.

Estagiário de Controle de Qualidade, Prati-Donaduzzi - Toledo-PR

FEVEREIRO 2016 - MAIO 2016

- Controle de qualidade físico-química
- Métodos espectroscópicos, métodos cromatográficos e volumétricos.

Formação Acadêmica

Doutorando em Química de Materiais, Universidade de São Paulo, USP.

SETEMBRO 2017 – ATUAL

Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia – LQSN

Doutorado Sanduíche, Uppsala University, Suécia (2020)

Departamento de Física e Astronomia

Divisão de Física Molecular e da Matéria Condensada

Bacharel em Química, Universidade Estadual de Maringá. (2017)
Iniciação Científica - Laboratório de Materiais e Sensores

Cursos

- Controle de gastos na indústria.
- Liderança: como desenvolver times de alta performance.
- Inteligência Emocional.
- Interdisciplinary Workshop on Theoretical and Computational Techniques.

Prêmios e reconhecimento

- Capa de revista científica – ChemElectroChem, Chemistry Europe (2020)
 - Poster Prize - XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (2018)
 - Prêmio de Química – UEM (2015)
 - Prêmio Superfícies em Imagens - Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies (2015)
 - Painel destaque - Encontro de Química da Região Sul (2014)
- Prêmio de Química – UEM (2014)

Artigos

Bill N Safadi, Josué M Gonçalves, Evandro Castaldelli, Tiago A Matias, Pamela O Rossini, Marcelo Nakamura, Lucio Angnes, Koiti Araki. Lamellar FeO_cPc-Ni/GO Composite-Based Enzymeless Glucose Sensor. ChemElectroChem. V. 7, p. 2553-2563. 2020

Bill N Safadi, Josué M Gonçalves, Evandro Castaldelli, Tiago A Matias, Pamela O Rossini, Marcelo Nakamura, Lucio Angnes, Koiti Araki.. Cover Feature: Lamellar FeO_cPc-Ni/GO Composite-Based Enzymeless Glucose Sensor. ChemElectroChem. V. 7, p. 2494-2494. 2020

Bill Nishar Safadi*, Rodrigo Boni Fazzi, Ana Maria da Costa Ferreira, Koiti Araki. High Purity Zirconium Metal-Organic Frameworks by Direct and Post-Metalation Methods (Em submissão)

Josué M. Gonçalves, Bill N. Safadi, Bernardo A. Iglesias, Paulo R. Martins, Lúcio Angnes, Koiti Araki. Recent Advances in Porphyrin- and Phthalocyanine-based 2D-MOFs and 2D-COFs for Energy Applications. Supramolecular Nanotechnology.

Advanced Design of Self-Assembled Functional Materials. Published by Wiley-VCH GmbH, 2023.