

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Química

Mattheus Kley Rodrigues

**APLICAÇÃO DO CÁTION COORDENANTE *N*-METIL-4,4'-BIPIRIDÍNIO NA
SÍNTESE DE MATERIAIS MOLECULARES EM COMBINAÇÃO COM OS BLOCOS
CONSTRUTORES $[\text{Ni}(\text{DMIT})_2]^{2-}$ (DMIT = 1,3-DITIOL-2-TIONA-4,5-DITIOLATO) E
 $[\text{Cu}(\text{OPBA})_2]^{2-}$ (OPBA = ORTO-FENILENOBISOXAMATO)**

Belo Horizonte

2024

Mattheus Kley Rodrigues

**APLICAÇÃO DO CÁTION COORDENANTE *N*-METIL-4,4'-BIPIRIDÍNIO NA
SÍNTESE DE MATERIAIS MOLECULARES EM COMBINAÇÃO COM OS BLOCOS
CONSTRUTORES $[Ni(DMIT)_2]^{2-}$ (DMIT = 1,3-DITIO-2-TIONA-4,5-DITIOATO) E
 $[Cu(OPBA)_2]^{2-}$ (OPBA = ORTO-FENILENOBISOXAMATO)**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para a obtenção do
grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Osório
Stumpf

Belo Horizonte

2024

Ficha Catalográfica

R696a
2024
D

Rodrigues, Mattheus Kley.
Aplicação do cátion coordenante N-metil-4,4'-bipiridínio na síntese de materiais moleculares em combinação com os blocos construtores $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ (dmit = 1,3-ditio-2-tiona-4,5-ditioato) e $[\text{Cu}(\text{opba})_2]^{2-}$ (opba = orto-fenilenobisoxamato) [manuscrito] / Mattheus Kley Rodrigues. 2024.
143 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Humberto Osório Stumpf.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.
Bibliografia: f. 128-135.
Apêndices: f. 136-143.

1. Química supramolecular – Teses. 2. Nitretos – Teses. 3. Complexos metálicos – Teses. 4. Nanotecnologia – Teses. 5. Espectroscopia de absorção atômica – Teses. 6. Espectroscopia de infravermelho – Teses. 7. Espectroscopia de ultravioleta – Teses. 8. Raman, Espectroscopia de – Teses. 9. Termogravimetria – Teses. 10. Microscopia eletrônica – Teses. 11. Cátions – Teses. 12. Espectroscopia de ressonância nuclear – Teses. 13. Raios X – Difração – Teses. 14. Nanopartículas – Teses. I. Stumpf, Humberto Osório, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Aplicação do Cátion Coordenante N-metil-4,4-bipiridínio na Síntese de Materiais Moleculares em Combinação com os Blocos Construtores $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ (dmit = 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato) e $[\text{Cu}(\text{opba})_2]^{2-}$ (opba = orto-fenilenobisoxamato)"

Mattheus Kley Rodrigues

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Humberto Osório Stumpf - Orientador
UFMG

Profa. Raquel Vieira Mambrini
CEFET-MG

Prof. Bernardo Lages Rodrigues
UFMG

Belo Horizonte, 11 de novembro de 2024.



Documento assinado eletronicamente por **Raquel Vieira Mambrini, Usuária Externa**, em 11/11/2024, às 12:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bernardo Lages Rodrigues, Professor do Magistério Superior**, em 11/11/2024, às 12:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Humberto Osório Stumpf, Professor do Magistério Superior**, em 11/11/2024, às 12:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3708869** e o código CRC **CCD2D7A0**.

“We have not got any money, so we have got to think.”

(Ernest Rutherford, sobre os cientistas)

RESUMO

Neste trabalho, foi feita a síntese e a caracterização de dois complexos metálicos inéditos, $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ ($(dmit)^{2-} = 1,3$ -ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato, $(mb)^+ = N$ -metil-4,4'-bipiridínio) e $[Cu(mb)_2(opba)_2]$ ($opba = \text{orto-fenileno-bis(oxamato)}$), que foram aplicados em estratégias de fabricação supramolecular para obtenção de nanomateriais. Os teores dos metais presentes nos complexos foram determinados por espectroscopia de absorção atômica (AA) e os seguintes elementos foram dosados por análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS). As caracterizações dos complexos foram completadas usando as técnicas de espectroscopia de transmissão na região do infravermelho (IV), espectroscopia de absorção da região do ultravioleta-visível (UV-vis), espectroscopia Raman e análises termogravimétricas (TG, DTG e DTA). A partir do complexo precursor $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$, foi preparado um material híbrido do bloco construtor $[Ni(dmit)_2]^{2-}$ depositado sobre um substrato nanométrico de nitreto de carbono polimérico (NCP), o material híbrido nanocompósito intitulado (mb) -Ni(dmit)-NCP. Este material foi sintetizado por meio de uma reação de deposição deste bloco construtor na superfície de NCPs ainda não reportada na literatura. Durante a caracterização do nanocompósito, se demonstrou que o processo de deposição é mediado pela presença do cátion coordenante $(mb)^+$, não se deve à foto-oxidação nem à fotorredução do bloco construtor, requer a dopagem do suporte de NCP com O ou S e que os compósitos formados são estáveis em suspensões com solventes orgânicos quando submetidos à ultrassom. O nanocompósito (mb) -Ni(dmit)-NCP foi caracterizado por AA de Ni, CHNS, TG, DTG, DTA, IV e difração de raios X (DRX) por pó. A partir do complexo $[Cu(mb)_2(opba)_2]$, foi obtido um nanoimã trinuclear inédito, intitulado $mbMnCu_2$, por meio da reorganização supramolecular promovida pela luz de um polímero de coordenação conhecido. Este nanoimã foi caracterizado por DRX por monocristal. Demonstrou-se qualitativamente que o processo que leva à sua formação requer irradiação com luz e a presença do cátion coordenante $(mb)^+$. A partir do mesmo complexo, agora em uma rota direta, se obteve a cadeia de trinucleares 1D- $mbMnCu_2$, que foi caracterizada por IV, Raman, DRX por pó e DRX por monocristal.

Palavras-chave: química supramolecular; MOFs; ligantes oxamato; dmit; organoenxofre; nitreto de carbono; materiais híbridos; nanomateriais; nanocompósito

ABSTRACT

In the work described within this dissertation, two new coordination compounds were synthesized and characterized, $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ ($(dmit)^{2-} = 1,3$ -dithiole-2-thione-4,5-dithiolate, $(mb)^+ = N$ -methyl-4,4'-bipyridinium) and $[Cu(mb)_2(opba)_2]$ ($opba = ortho$ -phenylene-bis(oxamate)), which were applied in supramolecular fabrication strategies to create nanomaterials. The amount of metals in the coordination compounds were determined by atomic absorption spectroscopy (AAS) and the following chemical elements were determined by elemental analysis of carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur (CHNS). The characterization of the coordination compounds was completed using infrared spectroscopy (IV), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-vis), Raman spectroscopy and thermogravimetric analysis (TG, DTG and DTA). Using $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ as a precursor a hybrid material in which the $[Ni(dmit)_2]^{2-}$ building block was deposited over a nanometric substrate of polymeric carbon nitride (NCP), the hybrid nanocomposite material obtained was labeled (mb)-Ni(dmit)-NCP. This material was synthesized through a deposition reaction the building block over the NCP surface not yet reported in the scientific literature. During the characterization of the nanocomposite, it was demonstrated that the deposition process is mediated by the presence of the coordination cation $(mb)^+$, doesn't involve the photo-oxidation or photo-reduction of the building block, requires the doping of the NCP substrate with O or S and that the materials created are stable when suspended in organic solvents by sonication. The nanocomposite (mb)-Ni(dmit)-NCP was characterized by Ni AAS, CHNS, TG, DTG, DTA, IV and powder-based x-ray diffraction spectroscopy (XRD). Using $[Cu(mb)_2(opba)_2]$ as a precursor, a new trinuclear nanomagnet, labeled $mbMnCu_2$, was obtained through the light-driven supramolecular reorganization of a known coordination polymer. This nanomagnet was characterized by single crystal XRD. It was shown qualitatively that the process that produces this nanomagnet requires light irradiation and the presence of the coordinating cation $(mb)^+$. Using the same coordination compound, now in a direct route, a new chain of trinuclear nanomagnets labeled 1D- $mbMnCu_2$, which was characterized by IV, Raman, powder XRD and single crystal XRD.

Keywords: supramolecular chemistry; MOFs; oxamate ligands; dmit; organosulfur; carbon nitride; hybrid materials; nanomaterials; nanocomposite

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ilustração esquemática mostrando a) o autorreconhecimento em um sistema hóspede-hospedeiro e b) a autoconstrução de um sistema supramolecular a partir de blocos construtores. Adaptada da literatura. ⁷	20
Figura 2 -	Ilustração de algumas geometrias possíveis na esfera de coordenação de metais que ao se coordenarem com ligantes em ponte formam MOFs com dimensionalidades distintas, adaptada da literatura. ¹⁰	21
Figura 3 -	Representação esquemática de diferentes tipos de materiais híbridos: a) materiais híbridos inatos, b) compósitos tradicionais e c) nanocompósitos. Adaptada da literatura ¹³	22
Figura 4 -	Representação da área da química dos materiais híbridos em formato de árvore. Adaptada da literatura ¹³	23
Figura 5 -	Ilustração de diagramas de energia representando um sistema em equilíbrio termodinâmico, um sistema excitado sob irradiação contínua com luz e um sistema preso em uma armadilha cinética, adaptada da literatura ²	24
Figura 6 -	Estruturas químicas do cátion coordenante (mb) ⁺ e do cátion (2,2'-mb) ⁺	24
Figura 7 -	Ilustração dos equilíbrios redox observados nos <i>viologens</i> usando o <i>paraquat</i> como modelo da família.	25
Figura 8 -	Ilustração do processo de intercalação do (mb) ⁺ na estrutura supramolecular de uma MOF criando novos materiais com propriedades distintas das originais, adaptada da literatura ²⁰	25
Figura 9 -	Estruturas químicas dos blocos construtores [Ni(dmit) ₂] ²⁻ e [Cu(opba) ₂] ²⁻	26
Figura 10 -	Esquema ilustrativo da divisão de capítulos empregada no texto.	26
Figura 11 -	Esquema ilustrativo da divisão do conteúdo do Capítulo 2.	28
Figura 12 -	Ilustração de um sistema de cristalização coberto com plástico filme mostrando a diferença na magnitude da evaporação de solvente observada.	29
Figura 13 -	Fotografias mostrando um sistema de cristalização tampado com placa de Petri.	30
Figura 14 -	Espectros de transmitância na região do UV-vis de alguns materiais que podem ser usados na montagem de sistemas de cristalização.	31
Figura 15 -	a) Captura de tela em site de vendas na internet mostrando lâmpada UV montada e suas conexões USB. b) Fotografia de placa de circuito impresso mostrando LEDs combinados de 400 nm + 275 nm ligados.	32
Figura 16 -	Ilustração da câmara de irradiação fabricada para fazer testes com exposição controlada à radiação UV-Vis.	33
Figura 17 -	Esquema ilustrativo da divisão do conteúdo do Capítulo 3.	37
Figura 18 -	Reação de síntese do cátion coordenante (mb) ⁺	38
Figura 19 -	Espectro de RMN de ¹ H de (mb)I em dmso-d ₆	39
Figura 20 -	Espectro de RMN de ¹³ C de (mb)I em dmso-d ₆	40
Figura 21 -	Espectro de RMN DEPT-135 de (mb)I em dmso-d ₆	40
Figura 22 -	Espectro na região do IV de (mb)I em pastilha de Csl.	41
Figura 23 -	Expansão do espectro na região do IV de (mb)I em pastilha de Csl.	41

Figura 24 - Espectro Raman de (mb)I na faixa de 1500 cm^{-1} a 30 cm^{-1} usando laser de 785 nm, 5 mW de potência e 10 s de tempo de aquisição.	42
Figura 25 - Reação de síntese do cátion 2,2'-mb ⁺	43
Figura 26 - Espectro de RMN de ¹ H de (2,2'-mb)I em CDCl ₃	44
Figura 27 - Esquema ilustrativo da divisão do conteúdo do Capítulo 4.	45
Figura 28 - Ilustração da formação de uma banda semipreenchida em um metal usando o Li como exemplo.	46
Figura 29 - Ilustração da estrutura de bandas de metais comparada à de semicondutores e isolantes.	46
Figura 30 - Ilustração comparando as estruturas de bandas de um semicondutor a 0 K e à temperatura ambiente com a estrutura de bandas de um isolante.	47
Figura 31 - Estrutura química de moléculas que compuseram alguns dos primeiros condutores moleculares, classificados em doadores e aceptores.	48
Figura 32 - Esquematização da estrutura de bandas em um composto de transferência de carga do tipo doador-receptor após o processo de transferência.	50
Figura 33 - Estrutura química do [Ni(dmit) ₂] ^x	51
Figura 34 - Ilustração da formação de bandas combinadas HOMO-LUMO através de um processo de transferência interna a partir de uma espécie com orbitais HOMO e LUMO energeticamente próximos.	52
Figura 35 - Estrutura química de triazinas e heptazinas.	53
Figura 36 - Ilustração da formação de alguns dos materiais que fazem parte da família dos nitretos de carbono poliméricos a partir de precursores nitrogenados, adaptada da literatura ⁴⁷	54
Figura 37 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) extraídas da literatura de nanossistemas de NCPs. a) nanoesfera de NCP obtida usando sílica nanométrica como molde. ⁵⁵ b) nanobastões de NCP formados pela automontagem dos precursores. ⁵⁶ c) nanofolha de NCP triazínico grafitico cristalino. ⁵⁷ d) agregado nanométrico de folhas de NCP comum no sólido não tratado. ⁵⁸	55
Figura 38 - Ilustração do processo de esfoliação de um NCP assistida por ultrassom adaptada da literatura ⁵⁰	56
Figura 39 - Ilustração dos potenciais redox das bandas e os <i>band gaps</i> de um NCP puro comparado aos valores de NCPs dopados com S, B, O, I ou P adaptada da literatura. ⁴⁷	57
Figura 40 - Ilustração do processo de síntese de um NCP a partir de ureia e a impregnação da sua superfície com <i>viologens</i> que são mostrados interagindo por empilhamento $\pi - \pi$ ou ligações de hidrogênio, adaptada da literatura. ⁶⁷	59
Figura 41 - a) Ilustração do processo de transferência de elétron foto gerado no NCP para um de três <i>viologens</i> com estruturas químicas e potenciais de diferentes. b) Gráfico mostrando a eficiência da evolução fotocatalítica de H ₂ por cinco catalisadores diferentes, sendo, I: NCP puro, II: NCP+(nanopartículas de Pt), III a V: NCP+(nanopartículas de Pt)+(um <i>viologen</i> dentre III, IV ou V). Adaptado da literatura. ⁶⁷	60

Figura 42 - a) Estruturas químicas do $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e do <i>paraquat</i> com suas respectivas representações de esferas coloridas. b) Estrutura cristalina mostrando o empacotamento cristalino no $(\text{paraquat})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ com pontos de vista de frente e de cima em relação aos eixos cristalinos c) Gráfico da condutividade de um cristal de $(\text{paraquat})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ em função do tempo, nos pontos marcados ON o cristal é exposto a luz UV de 365 nm, nos pontos marcados OFF a iluminação é cessada. Adaptadas da literatura ⁶⁸ .	61
Figura 43 - Ilustração do equilíbrio redox no cátion coordenante $(\text{mb})^+$.	62
Figura 44 - Mecanismo de formação do ligante $(\text{dmit})^{2-}$, adaptado da literatura. ⁷⁰	63
Figura 45 - Etapas da síntese do ligante $(\text{dmit})^{2-}$ e seu isolamento na forma de complexo de Zn (II).	64
Figura 46 - Montagem para síntese de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$.	65
Figura 47 - a) Balão de três vias usado para introduzir líquidos ao meio reacional, marcado com o número 1. b) Balão de três vias usado como meio reacional marcado com o número 2, com cânula gotejando líquido.	65
Figura 48 - a) Fotografia do sistema de filtração e b) fotografia do produto formado, $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$.	67
Figura 49 - Espectro na região do IV de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$.	68
Figura 50 - Expansão da faixa de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} do espectro na região do IV de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$.	68
Figura 51 - Reação de acilação do ligante $(\text{dmit})^{2-}$ para formar $(\text{PhCO})_2\text{dmit}$.	69
Figura 52 - Reações de síntese de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ a partir de $(\text{PhCO})_2\text{dmit}$.	70
Figura 53 - Espectro na região do IV de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.	72
Figura 54 - Expansão da faixa de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} do espectro IV de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.	72
Figura 55 - Reação de formação do complexo $(\text{mb})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ a partir dos precursores $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e $(\text{mb})\text{I}$.	73
Figura 56 - Curvas de TG, DTG e DTA de $(\text{mb})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ em atmosfera dinâmica de ar sintético.	75
Figura 57 - Espectros de absorção na região do UV-vis de soluções do complexo $(\text{mb})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ em dmso.	75
Figura 58 - Espectro na região do IV do complexo $(\text{mb})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ em pastilha de KBr.	76
Figura 59 - Expansão de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} comparando os espectros IV dos complexos $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e $(\text{mb})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.	77
Figura 60 - Espectro Raman do complexo $(\text{mb})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ na faixa de 1800 cm^{-1} a 80 cm^{-1} usando laser de 785 nm, 1 mW de potência e 5 s de tempo de aquisição.	78
Figura 61 - Reação de solvólise da melamina em água.	79
Figura 62 - Comparação entre os arranjos atômicos de três tipos de NCP que podem ser sintetizados a partir de melamina. Sendo estes, <i>melon</i> , g-C ₃ N ₄ e poli(heptazina imida) (PHI).	80
Figura 63 - Difração de raios X de pó do NCP sintetizado.	82
Figura 64 - Ilustração representativa das dimensões de uma partícula, os grãos que a compõe e o tamanho relativo dos cristalitos.	83

Figura 65 - Obtenção dos parâmetros de Scherrer para cálculo do tamanho de cristalito a partir da DRX de pó.	84
Figura 66 - Ilustração de transições eletrônicas diretas e indiretas com os fatores γ e <i>band gaps</i> associados a cada tipo.	85
Figura 67 - Cálculo do <i>band gap</i> do NCP usando-se as aproximações para transições diretas (em vermelho) e indiretas (em azul) aplicando o método gráfico de Tauc.....	86
Figura 68 - Gráfico do fator de absorbância α vs. comprimento de onda calculado a partir da reflectância difusa do NCP na região do UV-Vis.	87
Figura 69 - Espectro na região do IV de NCP em pastilha de KBr.	88
Figura 70 - a) Placas de Petri com dispersões de NCP em soluções de $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ e $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2]$ em acetona, e lâmina de microscopia com gotas de cada dispersão lado a lado. b) Lâmina de microscopia com gotas, agora secas, mostrando as diferenças no sólido formado e gotas secas em papel branco com sólido no centro, mostrando a cor das soluções.	89
Figura 71 - Lâmina de microscópio com comparação lado a lado de quatro gotas secas de dispersões de NCP em soluções de: 1: $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$, 2: $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2]$, 3: $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2] + (mb)I$, 4: $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2] + (2,2'-mb)I$, antes e depois de serem expostas à luz UV por 30 minutos.	90
Figura 72 - Curvas de TG, DTG e DTA do compósito $(mb)-Ni(dmit)-NCP$ em atmosfera dinâmica de ar sintético	94
Figura 73 - Espectro na região do IV do compósito $(mb)-Ni(dmit)-NCP$ em pastilha de KBr.	95
Figura 74 - Comparação entre espectros vibracionais em pastilha de KBr do NCP e do compósito $(mb)-Ni(dmit)-NCP$, na região de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1}	95
Figura 75 - Comparação dos difratogramas de DRX do NCP, do compósito e do complexo $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ isolado com linhas pontilhadas ligando alguns dos picos principais de cada componente às suas contrapartes no compósito.	96
Figura 76 - Esquema ilustrativo da divisão do conteúdo do Capítulo 5.	98
Figura 77 - Ilustração mostrando a estrutura química do bloco construtor $[Cu(opba)]^{2-}$ e exemplos de sistemas supramoleculares de diversas dimensionalidades que podem ser construídos. Ilustração de planos entrelaçados (3D) adaptada da literatura ^{92, 93} . Estruturas cristalinas extraídas da literatura, 2D ⁹⁴ , 1D ⁹⁵ , 0D ⁹⁶ . Hidrogênios omitidos para maior clareza. $\bullet Cu^{II}$ $\bullet Mn^{II/III}$ $\bullet C$ $\bullet O$ $\bullet N$	99
Figura 78 - a) Estrutura química de um plano isolado. b) Estrutura química de um cátion coordenante da família nitronil-nitróxido. c) Ilustração da estrutura supramolecular concatenada mostrando planos empilhados e perpendiculares. Adaptada da literatura ⁸⁷	100
Figura 79 - Estruturas cristalinas de cadeias poliméricas 1D, hidrogênios omitidos para melhor visualização. a) Cadeia zigue-zague $Mn^{II}Cu^{II}(opba)(dmsO)_3$. ⁹⁵ b) Cadeia linear $Mn^{II}Cu^{II}(opba)(H_2O)_2$. ⁹⁷ $\bullet Cu^{II}$ $\bullet Mn^{II}$ $\bullet C$ $\bullet O$ $\bullet N$ $\bullet S$	101

Figura 80 - Estruturas químicas de alguns ligantes de terminação e do ligante (X ₂ -opba), que são comumente usados em estratégias para se obter sistemas com dimensionalidade controlada.	102
Figura 81 - Estruturas cristalinas de sistemas com dimensionalidade controlada, hidrogênios omitidos para melhor visualização. a) Tetranuclear de Cu ^{II} Ni ^{II} em que o tpa foi usado como ligante de terminação ⁹⁹ . b) Trinuclear de Cu ^{II} usando o ligante Cl ₂ -opba ¹⁰⁰ . •Cu ^{II} •Ni ^{II} •C •O •N •S •Cl	103
Figura 82 - Reação de síntese do pré-ligante Et ₂ H ₂ opba.	104
Figura 83 - Etapas da reação de síntese do complexo precursor (But ₄ N) ₂ [Cu(opba)].	105
Figura 84 - Etapas da reação de síntese de [Cu(mb) ₂ (opba)].	106
Figura 85 - Curvas de TG, DTG e DTA de [Cu(mb) ₂ (opba)] em atmosfera de N ₂	107
Figura 86 - Curvas de TG, DTG e DTA de [Cu(mb) ₂ (opba)] em atmosfera dinâmica de ar sintético.	107
Figura 87 - Propostas estruturais para os sistemas entre (mb) ⁺ e [Cu(opba)] ²⁻	110
Figura 88 - a) Espectros de absorção na região do UV-vis do precursor (But ₄ N) ₂ [Cu(opba)] e b) do complexo [Cu(mb) ₂ (opba)], em soluções com concentrações variadas.	111
Figura 89 - Espectro na região do IV de [Cu(mb) ₂ (opba)] em pastilha de CsI.	112
Figura 90 - Expansão de 1800 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹ comparando os espectros na região do IV do complexo [Cu(mb) ₂ (opba)] e os seus precursores, (But ₄ N) ₂ [Cu(opba)] e (mb)I.	113
Figura 91 - Espectro Raman do complexo [Cu(mb) ₂ (opba)] na faixa de 1800 cm ⁻¹ a 100 cm ⁻¹ usando laser de 785 nm, 10 mW de potência e 10 s de tempo de aquisição.	114
Figura 92 - Fotografias de sistemas de cristalização mostrando a diferença entre as cores das soluções mãe, (But ₄ N) ₂ [Cu(opba)] (sistema 1) e [Cu(mb) ₂ (opba)] (sistema 2).	115
Figura 93 - Imagens de microscopia ótica dos cristais formados no sistema 1 antes e depois da exposição indireta à luz do sol.	116
Figura 94 - Imagens de microscopia ótica dos cristais formados no sistema 2 antes e depois da exposição indireta à luz do sol.	116
Figura 95 - a) Imagem de microscopia ótica do sistema mostrando agregados de cristais. b) Imagem de microscopia ótica do sistema mostrando parte do pó que não se converteu em cristais.	117
Figura 96 - Estrutura cristalina do trinuclear mbMnCu₂ de fórmula molecular, os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. •Cu ^{II} •Mn ^{III} •C •O •N	118
Figura 97 - Visualização ao longo do eixo b do empacotamento cristalino do trinuclear mbMnCu₂ , os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. •Cu ^{II} •Mn ^{III} •C •O •N.	119
Figura 98 - Imagens de microscopia ótica dos cristais formados no sistema antes (a) do aquecimento e adição de água, e depois (b).	120
Figura 99 - Imagens de microscopia ótica dos cristais formados no sistema após a evaporação da solução mãe.	121
Figura 100 - a) Fotografia do sistema de cristalização sendo iluminado por baixo. b) Imagem de microscopia ótica do sistema mostrando dois agregados de cristais.	122

Figura 101 -Unidade que se repete para formar a cadeia de trinucleares 1D-(mbMnCu₂) . •Cu ^{II} •Mn ^{III} •C •O •N •H	123
Figura 102 -Visualização do arranjo supramolecular em que trinucleares se organizam para formar cadeia polimérica no composto 1D-(mbMnCu₂) . Os cátions foram omitidos para maior clareza. •Cu ^{II} •Mn ^{III} •C •O •N •H.....	123
Figura 103 -Empacotamento cristalino de 1D-(mbMnCu₂) ; os átomos de hidrogênio são omitidos para maior clareza.	124
Figura 104 -Comparação entre os difratogramas de DRX por pó simulado e experimental do composto 1D-(mbMnCu₂)	124
Figura 105 -Comparação dos espectros Raman de 1D-(mbMnCu₂) (curva em marrom) e do precursor [Cu(mb) ₂ (opba)] (curva em verde) em baixas frequências.....	125

LISTA DE FIGURAS DO APÊNDICE

Figura A1 - Espectro de RMN de ^{13}C de (2,2'-mb)I em CDCl_3	136
Figura A2 - Espectro de RMN DEPT-135 de (2,2'-mb)I em CDCl_3	136
Figura A3 - Espectro na região do IV de (2,2'-mb)I em pastilha de KBr.....	136
Figura A4 - Expansão do espectro na região do IV de (2,2'-mb)I em pastilha de KBr.....	137
Figura A5 - Espectro na região do IV de $(\text{PhCO})_2\text{dmit}$ em pastilha de KBr, 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} ..	137
Figura A6 - Espectro na região do IV de $(\text{PhCO})_2\text{dmit}$ em pastilha de KBr, 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} ..	138
Figura A7 - Espectros de absorção na região do UV-vis de soluções do complexo $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ em dmsO.	138
Figura A8 - Espectro Raman do complexo $(\text{mb})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ na faixa de 3500 cm^{-1} a 100 cm^{-1} usando laser de 785 nm, 1 mW de potência e 5 s de tempo de aquisição.....	138
Figura A9 - Difratoograma de DRX por pó do complexo $(\text{mb})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	139
Figura A10 - TG NCP ar sintético, $10^\circ\text{C}/\text{min}$	139
Figura A11 - Espectro de RMN de ^1H de $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ em $\text{dmsO}-d_6$	139
Figura A12 - Espectro de RMN de ^{13}C de $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ em $\text{dmsO}-d_6$	140
Figura A13 - Espectro de RMN DEPT-135 de $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ em $\text{dmsO}-d_6$	140
Figura A14 - Espectro de RMN DEPT-45 de $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ em $\text{dmsO}-d_6$	140
Figura A15 - Espectro na região do IV de $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ em pastilha de KBr.	141
Figura A16 - Espectro na região do IV de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ em pastilha de KBr.....	142
Figura A17 - Espectro na região do IV de 1D-(mbMnCu₂) em pastilha de KBr de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}	142
Figura A18 - Espectro na região do IV de 1D-(mbMnCu₂) em pastilha de KBr de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1}	143
Figura A19 - Comparação dos espectros Raman de 1D-(mbMnCu₂) (curva em marrom) e do precursor $[\text{Cu}(\text{mb})_2(\text{opba})]$ (curva em verde).....	143
Figura A20 - Espectro Raman do nanocompósito (mb)-Ni(dmit)-NCP na faixa de 3500 cm^{-1} a 100 cm^{-1} usando laser de 785 nm.	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores teóricos de C, H e N para (N, N'-Dimetil-4,4'-bipiridínio)I ₂ , (N-Metil-4,4'-bipiridínio)I e resultados experimentais do composto (mb)I.....	39
Tabela 2. Interpretação dos dados de espectroscopia na região do IV de (mb)I.....	42
Tabela 3. Potenciais de oxidação em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) do complexo [Ni(dmit) ₂] de -2 até +x, sendo x um valor fracionário, em diclorometano com o But ₄ NPF ₆ como eletrólito. ⁶⁵	58
Tabela 4. Interpretação dos dados da espectroscopia na região do IV de (But ₄ N) ₂ [Zn(dmit) ₂].	68
Tabela 5. Análise elementar de 4,5-bis(tiobenzol)-1,3-ditiol-2-tiona teórico e experimental.....	69
Tabela 6. Análise elementar de (But ₄ N) ₂ [Ni(dmit) ₂] teórico e experimental.	71
Tabela 7. Interpretação dos dados de IV de (But ₄ N) ₂ [Ni(dmit) ₂].	72
Tabela 8. Análise elementar de (mb) ₂ [Ni(dmit) ₂] teórico e experimental.....	74
Tabela 9. Interpretação dos dados de IV de (mb) ₂ [Ni(dmit) ₂].	77
Tabela 10. Proporções teóricas de C, H e N para melamina, <i>melon</i> , <i>g</i> -C ₃ N ₄ comparadas com os resultados experimentais do produto.....	81
Tabela 11. Parâmetros de Scherrer e tamanho médio de cristalitos de NCP.....	84
Tabela 12. Interpretação dos dados de IV de NCP.	88
Tabela 13. Análise elementar do compósito.....	94
Tabela 14. Interpretação dos dados de IV do compósito de (mb) ₂ [Ni(dmit) ₂] e NCP.....	95
Tabela 15. Análise elementar de [Cu(mb) ₂ (opba)].2,5(H ₂ O) comparando resultados teóricos e experimentais.....	108
Tabela 16. Testes de solubilidade de [Cu(mb) ₂ (opba)] e do precursor (But ₄ N) ₂ [Cu(opba)] em solventes diversos, (-) insolúvel, (+) pouco solúvel, (+ +) solúvel, (+ + +) muito solúvel.	109
Tabela 17. Interpretação dos dados de IV de [Cu(mb) ₂ (opba)]......	113
Tabela 18. Resumo dos dados de refinamento da estrutura do trinuclear mbMnCu₂	118
Tabela 19. Resumo dos dados de refinamento da cadeia de trinucleares 1D-(mbMnCu₂)	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,2'-mb ⁺	N-metil-2,2'-bipiridínio
4,4'-bipy	4,4'-bipiridina
AA	Absorção atômica
But ₄ N	Tetrabutilamônio
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
CHNS	Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre
CsI	Iodeto de cézio
DEPT	<i>Distortionless enhancement by polarization transfer</i>
dmf	Dimetilformamida
dmit	1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato
dmsO	Dimetilsulfóxido
DQ	Departamento de química da UFMG
DRX	Difração de raios X
DTA	<i>Differential thermal analysis</i>
DTG	<i>Differential thermogravimetric analysis</i>
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
g-C ₃ N ₄	Nitreto de carbono em fase gráfica baseado em triazina
g-C ₆ N ₈	Nitreto de carbono em fase gráfica baseado em heptazina
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
IV	Espectroscopia de transmissão na região do infravermelho
KBr	Brometo de potássio
LED	<i>Light emitting diode</i>
LQMMol	Laboratório de Química de Materiais Moleculares

LUMO	<i>Lowest occupied molecular orbital</i>
mb ⁺	<i>N</i> -metil-4,4'-bipiridínio
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MOF	<i>Metal organic framework</i>
NCGs	Nitreto(s) de carbono grafítico(s)
NCPs	Nitreto(s) de carbono polimérico(s)
opba	<i>orto</i> -fenilenobisoxamato
PET	<i>Polyethylene terephthalate</i>
PVC	<i>Polyvinyl chloride</i>
RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
TCNQ	Tetracianoquinodimetano
TG	<i>Thermogravimetric analysis</i>
thf	Tetraidrofurano
TTF	Tetratiafulvaleno
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UV	Ultravioleta
UV-vis	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Objetivos	27
1.2 Objetivos específicos	27
2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E DE CARACTERIZAÇÃO	28
2.1 Sistemas de cristalização	28
2.2 Irradiação dos sistemas de cristalização com luz UV-vis.....	32
2.3 Pré-tratamento de solventes	33
2.4 Técnicas de caracterização	33
2.4.1 Espectroscopia de transmissão na região do IV	33
2.4.2 Espectroscopia Raman	34
2.4.3 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis	34
2.4.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-vis.....	34
2.4.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	35
2.4.6 Análises elementares.....	35
2.4.7 Análises termogravimétricas.....	35
2.4.8 Difração de raios X por pó	35
2.4.9 Difração de raios X por monocristal.....	35
2.4.10 Ponto de fusão	36
2.4.11 Microscopia ótica e fotografias de cristais	36
2.4.12 Incubação de cristais.....	36
3. SÍNTESE DE MONOCÁTIONS BIPIRIDÍNICOS	37
3.1 Síntese e caracterização do cátion coordenante <i>N</i> -metil-4,4'-bipiridínio (mb) ⁺	37
3.2 Síntese do cátion <i>N</i> -metil-2,2'-bipiridínio (2,2'-mb) ⁺	43
4. PREPARO DE NANOCOMPÓSITOS DE NITRETO DE CARBONO POLIMÉRICO (NCP) E [Ni(DMIT)₂]	45
4.1 Referencial teórico	45
4.2 Síntese e caracterização do complexo (mb) ₂ [Ni(dmit) ₂].....	63
4.2.1 Síntese do ligante (dmit) ²⁻ e isolamento na forma de (But ₄ N) ₂ [Zn(dmit) ₂]	63
4.2.2 Síntese do precursor (PhCO) ₂ dmit	69
4.2.3 Síntese do complexo precursor (But ₄ N) ₂ [Ni(dmit) ₂]	70
4.2.4 Troca de cátion e obtenção do complexo (mb) ₂ [Ni(dmit) ₂]	73

4.3 Síntese e caracterização do substrato de NCP	79
4.4 Preparo de nanocompósitos por deposição do complexo sobre o substrato de NCP	89
4.4.1 Demonstração do princípio de formação dos compósitos.....	89
4.4.2 Síntese otimizada e caracterização do nanocompósito (mb)-Ni(dmit)-NCP	92
4.5 Conclusão	97
5. FABRICAÇÃO SUPRAMOLECULAR DE MATERIAIS MOLECULARES	
MAGNÉTICOS A PARTIR DO SISTEMA MONONUCLEAR [CU(MB)₂(OPBA)]	
.....	98
5.1 Referencial teórico	98
5.2 Síntese e caracterização do bloco construtor [Cu(mb) ₂ (opba)].....	104
5.2.1 Síntese do pré-ligante Et ₂ H ₂ opba	104
5.2.2 Síntese do precursor (But ₄ N) ₂ [Cu(opba)]	105
5.2.3 Troca de cátion e obtenção de [Cu(mb) ₂ (opba)]	106
5.3 Síntese do trinuclear mbMnCu ₂ promovida pela luz	115
5.3.1 Comparação qualitativa da reorganização do sistema sem exposição à luz	120
5.4 Síntese e caracterização da cadeia de trinucleares 1D-(mbMnCu ₂)	122
5.5 Conclusão	126
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....	127
REFERÊNCIAS	128
APÊNDICE — Análises e caracterizações suplementares	136

1. INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da química clássica houve grande interesse em entender do que é constituída a matéria, as interações dos prótons, elétrons e nêutrons que compõe os átomos e como esses átomos se ligam uns aos outros para formar moléculas e os sólidos inorgânicos. A partir do meio do século XX, porém, passaram a surgir linhas de pesquisa que se concernem com interações entre as moléculas, interações essas que são regidas por forças muito mais fracas do que as ligações covalentes e iônicas. O estudo dessas interações, as interações não covalentes, viria a dar origem à área que ficou conhecida como da química supramolecular¹⁻⁴, nome esse que cunhado por Jean-Marie Lehn em 1978 para intitular a “química para além das moléculas”^{3, 5}. A importância do desenvolvimento de pesquisa nessa área foi especialmente reconhecida com o prêmio Nobel de 1987, que foi laureado a Jean-Marie Lehn, Donald J. Cram e Charles J. Pedersen pelo desenvolvimento e aplicação de moléculas com interações altamente seletivas⁵.

Desde então, o conhecimento gerado pela química supramolecular deu origem a uma diversidade de aplicações médicas e tecnológicas que já saíram do laboratório para as mãos do público, como nos medicamentos de liberação controlada usando ciclodextrinas e os vernizes poliméricos autocurantes¹. Além de ter contribuído para a área da catálise, ao dar origem aos catalisadores supramoleculares. Catalisadores esses que podem ter sítios ativos extremamente específicos, muitas vezes mimetizando enzimas biológicas, visando aumentar a seletividade e a eficiência de diversas reações catalíticas^{4, 6}.

As subáreas da química supramolecular são extremamente diversas, mas são unidas pelos conceitos do reconhecimento molecular e da automontagem. O reconhecimento molecular trata da tendência inata das moléculas de interagirem supramolecularmente de forma direcionada no espaço de acordo com as suas estruturas químicas. A estrutura química impõe limites espaciais para as interações e determina quais interações serão mais relevantes naquele sistema. A presença, por exemplo, de anéis benzênicos na estrutura cria a possibilidade de uma espécie hospedeira interagir com uma espécie hóspede (Figura 1a) por empilhamento $\pi - \pi$. Por outro lado, a presença de átomos de H ligados a calcogênios torna as ligações de hidrogênio mais relevantes.

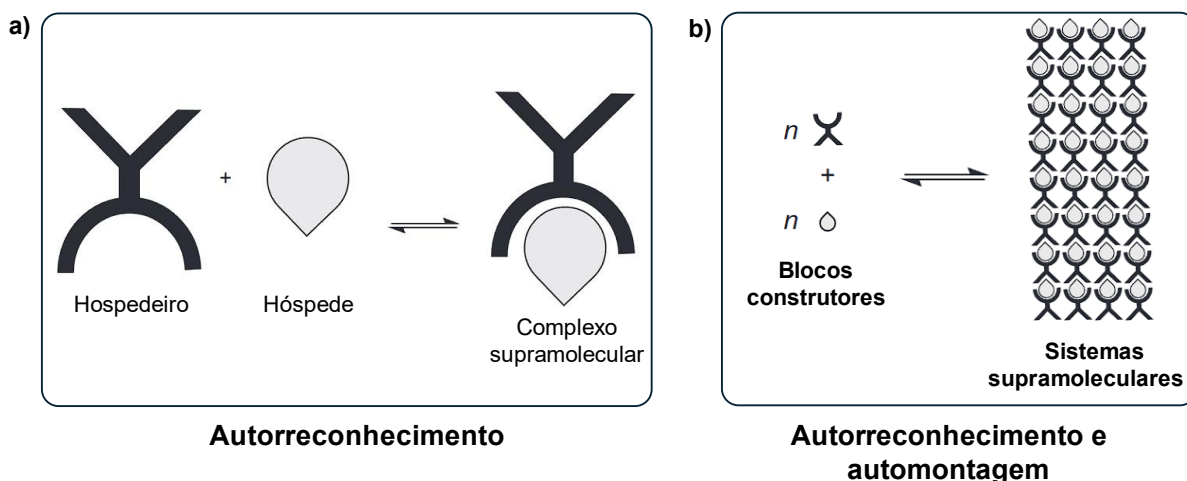


Figura 1 - Ilustração esquemática mostrando **a)** o autorreconhecimento em um sistema hóspede-hospedeiro e **b)** a autoconstrução de um sistema supramolecular a partir de blocos construtores. Adaptada da literatura.⁷

Além dessas, o reconhecimento molecular pode ser fomentado por diversas outras interações não covalentes, como o íon-dipolo e a coordenação metal-ligante. Cada uma dessas interações contribui em proporções diferentes para o comportamento final do hospedeiro de acordo com as condições (concentrações, temperatura, natureza do solvente etc.), ou seja, as interações que são mais importantes nas reações que acontecem em um solvente podem ser menos relevantes em outro. Ainda assim, em cada conjunto de condições específicas as contribuições se somam e ao todo são responsáveis por determinar como as espécies vão interagir. Desta forma, é possível usar os conceitos da química supramolecular para fazer o *design* racional de moléculas orgânicas que interagem seletivamente com um tipo de hóspede, como é o caso dos éteres de coroa, que se coordenam seletivamente a um cátion em detrimento de outro de acordo com o raio iônico⁸.

Nesse tipo de aplicação, a química supramolecular é usada para informar como acontecem os processos de autorreconhecimento entre duas espécies, que formam um sistema discreto. Por outro lado, para considerar como acontecerá a automontagem, é preciso enxergar como os componentes vão se organizar no estado sólido em sistemas estendidos (poliméricos). A formação de um cristal a partir de uma solução, por exemplo, por ser vista como um processo de autoconstrução, este é um processo que é regido pelas mesmas interações que são responsáveis pelo autorreconhecimento; agora com o adendo de que os blocos construtores precisam ter estruturas químicas com uma propriedade em particular: a de agirem como pontes

que unem outras espécies (como centros metálicos), e outros blocos construtores, construindo desta forma as grandes estruturas periódicas que constituem os sistemas supramoleculares (Figura 1b).

Um tipo de interação que se mostrou especialmente versátil para criar pontes é a coordenação metal-ligante, que deu origem às redes metal-orgânicas (do inglês, *metal-organic frameworks*, MOFs), que são estruturas estendidas automontadas pela coordenação entre metais e ligantes em ponte unindo centros metálicos^{9, 10, 11}. Na Figura 2 é apresentada uma ilustração que mostra a formação de MOFs com dimensionalidade 1D, 2D e 3D a partir da combinação de metais unidos por ligantes polidentados em ponte. E sistemas em que os ligantes não formam pontes entre unidades do bloco construtor, os sistemas “0D”. Estes são essencialmente sistemas em que não se observa estruturas periódicas estendidas (sistemas discretos), como *nanodots*, nanopartículas e fulerenos¹⁰.

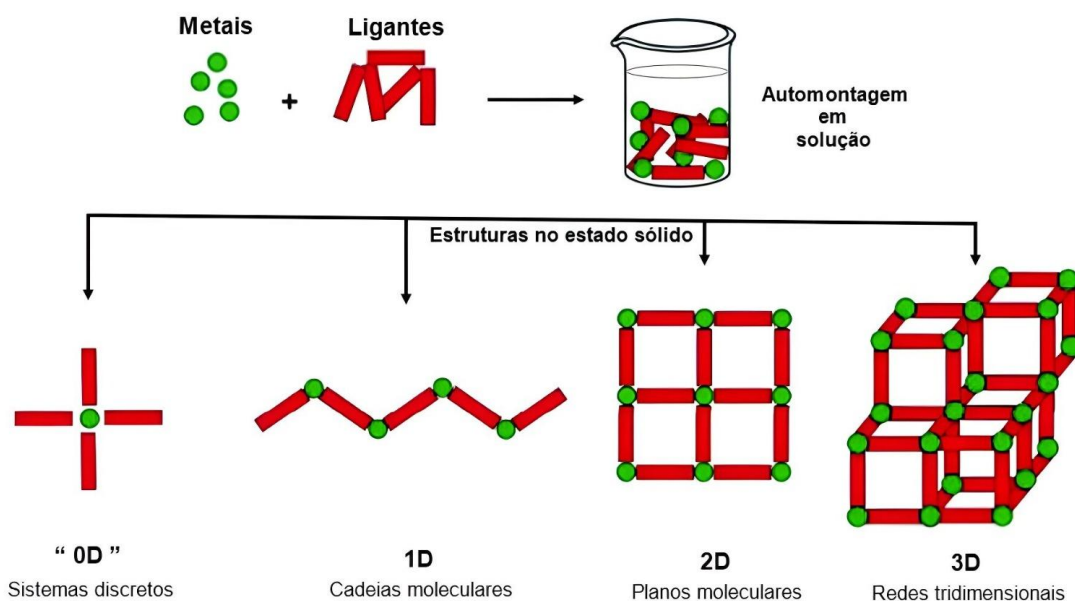


Figura 2 - Ilustração de algumas geometrias possíveis na esfera de coordenação de metais que ao se coordenarem com ligantes em ponte formam MOFs com dimensionalidades distintas, adaptada da literatura.¹⁰

A extrema versatilidade que pode ser atribuída às MOFs se deve à grande variedade de estados de oxidação e geometrias de coordenação dos metais, que quando combinadas à riqueza de ligantes que a química orgânica provém permite criar arranjos supramoleculares radicalmente diferentes entre si e muitas vezes com propriedades ajustáveis. Tais características despertaram interesse na área e permitiram que as MOFs encontrassem usos diversos, incluindo armazenamento e

separação de gases, sensores químicos, células solares, catalisadores, na biomedicina e muitos mais^{9, 10-12}.

A combinação de metais, que são componentes inorgânicos, com ligantes orgânicos faz das MOFs um exemplo de material híbrido inato. Nos materiais híbridos inatos, também conhecidos como materiais inerentemente híbridos, há a combinação desses componentes a nível molecular por meio da coordenação metal-ligante (como é o caso das MOFs) ou pela formação de ligações covalentes (como é o caso dos polissiloxanos)¹³. Na Figura 3a é apresentada uma representação da estrutura química de um polissiloxano em que cadeias poliméricas inorgânicas (representadas pela letra I em laranja) são interconectadas por moléculas orgânicas (representadas pela letra O).

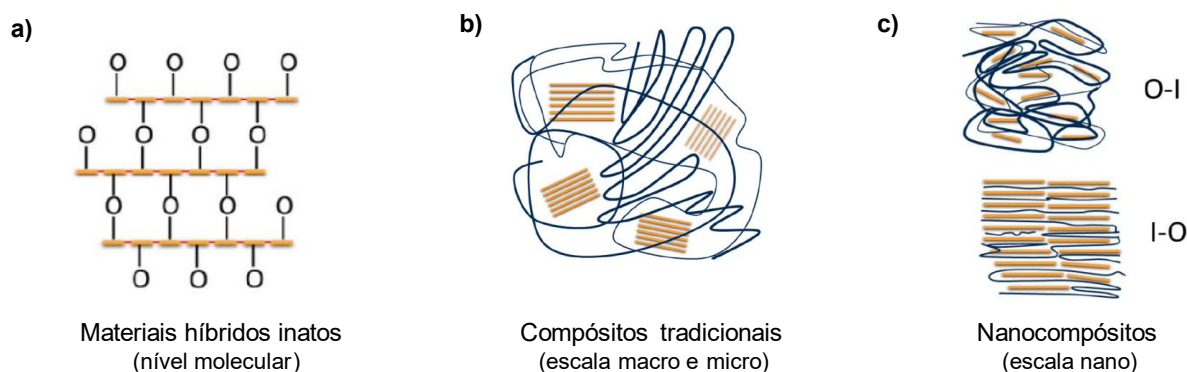


Figura 3 - Representação esquemática de diferentes tipos de materiais híbridos: **a)** materiais híbridos inatos, **b)** compósitos tradicionais e **c)** nanocompósitos. Adaptada da literatura¹³.

Além dos materiais híbridos inatos, a terminologia “material híbrido” também é usada como hiperônimo que engloba os diversos tipos de compósitos existentes. Os compósitos são materiais que combinam fases dissimilares, sejam exclusivamente orgânicas, exclusivamente inorgânicas ou uma combinação¹³. Uma distinção importante que aparece ao tratar destes materiais é entre os compósitos tradicionais (Figura 3b), em que os componentes envolvidos têm dimensões macro e micrométrica, e os nanocompósitos, em que há combinação a nível nanométrico. Na Figura 3c é representado um nanocompósito em que nanopartículas inorgânicas estão dispersas em uma matriz orgânica e um nanocompósito em que a fase orgânica entremeia uma matriz inorgânica nanométrica.

O *design* dos materiais híbridos, apesar da sua grande diversidade, tem em comum o objetivo de unir componentes distintos de forma que suas propriedades se combinem sinergicamente no material final. Ao fazê-lo é possível obter materiais

híbridos em que características desejáveis são potencializadas ou até com propriedades emergentes que não são observadas nos seus componentes isolados. Além disso, variedade de componentes que pode ser usada também abre espaço para combinar técnicas e conceitos de áreas distintas. Uma ilustração usada na literatura¹³ usa uma árvore para representar a área dos materiais híbridos (Figura 4), nela os conceitos e componentes diversos podem ser vistos como as raízes que sustentam a árvore, e as folhas como as aplicações que podem ser atendidas por estes materiais.

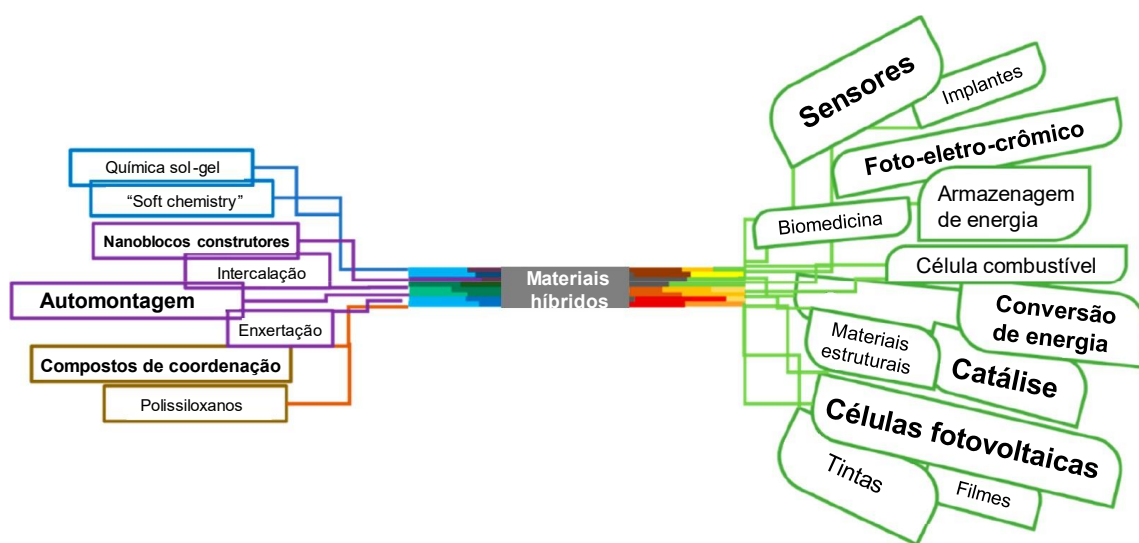


Figura 4 - Representação da área da química dos materiais híbridos em formato de árvore. Adaptada da literatura¹³.

Devido à natureza dos processos de automontagem, que são responsáveis pela formação de diversos materiais híbridos, a tendência é que as estruturas construídas sejam as mais termodinamicamente estáveis pois estes processos acontecem em condições próximas do equilíbrio químico (Figura 5a)^{2, 11}. Há no entanto um grande interesse em se desenvolver sistemas supramoleculares nos quais o equilíbrio é perturbado por estímulos externos. No caso da exposição à luz, a perturbação gerada em um sistema pode causar mudanças reversíveis, ou não, na organização supramolecular. As mudanças reversíveis que geram uma resposta mensurável podem ser aproveitadas em dispositivos como sensores de luz e máquinas moleculares, enquanto as mudanças permanentes podem ter o papel de servirem como ferramentas na síntese supramolecular¹⁴. No seu papel como ferramenta, a luz atua como uma fonte de energia, excitando o sistema para estados energeticamente mais altos. Enquanto é mantida a irradiação, o sistema recebe e dissipa energia em proporções comparáveis, se mantendo em um estado estacionário

correspondente a nível energético mais alto (Figura 5b). Ao finalizar a irradiação, no entanto, o sistema relaxa de volta para o fundo do poço de potencial. Durante o processo de relaxamento pode ser que o sistema fique preso em configurações metaestáveis, armadilhas cinéticas, que talvez não fossem acessíveis sem a excitação pela luz² (Figura 5c).

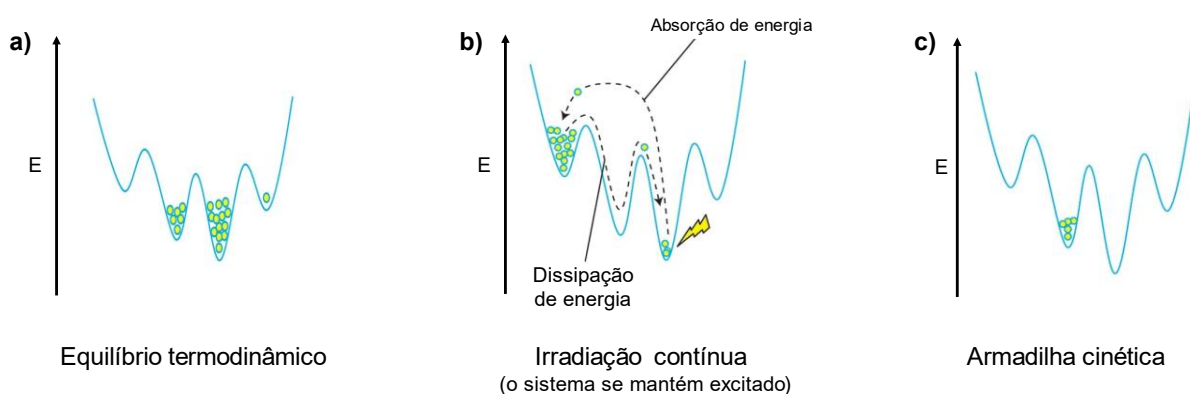


Figura 5 - Ilustração de diagramas de energia representando um sistema em equilíbrio termodinâmico, um sistema excitado sob irradiação contínua com luz e um sistema preso em uma armadilha cinética, adaptada da literatura².

No trabalho descrito nesta dissertação de mestrado foram usados dois cátions bipyridínicos, o *N*-metil-4,4'-bipiridínio (mb^+) e o *N*-metil-2,2'-bipiridínio ($2,2'\text{-mb}^+$) (Figura 6). Esses são cátions que tem estruturas químicas e eletrônicas similares, porém que se diferenciam por uma característica chave: a capacidade de se coordenar a metais. Só o (mb^+) é um cátion coordenante, pois os anéis piridínicos na orientação 2,2' no $2,2'\text{-mb}^+$ causam um impedimento estérico que bloqueia a coordenação com a maior parte dos metais.

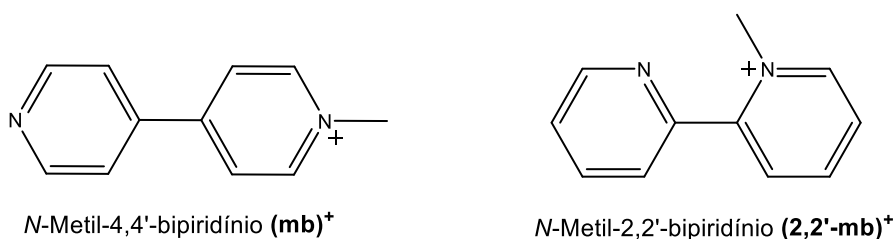


Figura 6 - Estruturas químicas do cátion coordenante (mb^+) e do cátion ($2,2'\text{-mb}^+$).

A inspiração para o uso de cátions bipyridínicos vem dos *viologens*, que são cátions planos baseados em um esqueleto de 4,4'-bipiridínio que pode ser mono ou di substituído por meio da alquilação de seus átomos de N. Essa família de cátions ganhou o nome *viologen* devido à cor violeta intensa das suas espécies radiculares. Muitos deles são bons transportadores de elétrons por poderem ser facilmente

reduzidos reversivelmente e, além disso, tendem a fazer transferências de elétrons promovidas pela luz que levam a mudanças de cor, o que fez com que encontrassem aplicações como em dispositivos eletrocromicos¹⁵, baterias recarregáveis¹⁶, baterias de fluxo redox¹⁷ e diversos outros^{18, 19}. As propriedades dessa família vêm da capacidade do núcleo bipyridínico de estabilizar alternativamente cargas positivas, um elétron desemparelhado ou serem reduzidos completamente até uma espécie neutra. Na Figura 7, são apresentadas as reações redox do *N,N'*-dimetil-4,4'-bipiridínio, o *paraquat*, como exemplo do equilíbrio redox observado em *viologens*.

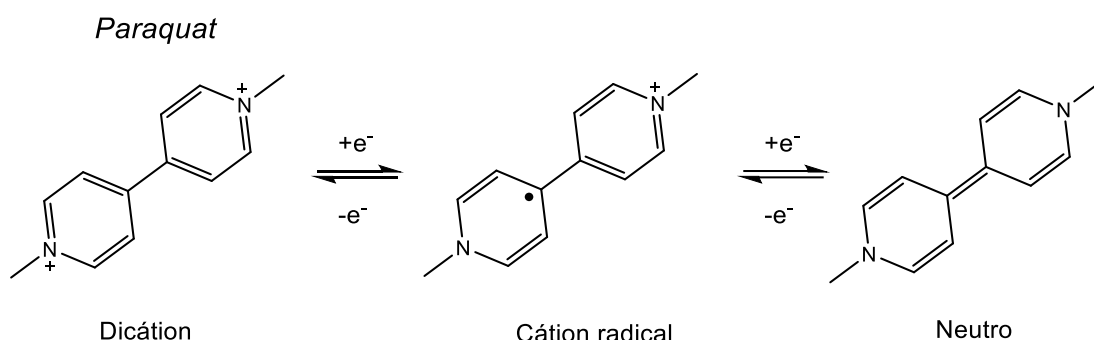


Figura 7 - Ilustração dos equilíbrios redox observados nos *viologens* usando o *paraquat* como modelo da família.

O conjunto de propriedades observadas nos *viologens* tem encontrado muitos usos na química supramolecular e criado materiais com bastante potencial. Em uma aplicação em particular, encontrada na literatura, os autores²⁰ tiram proveito da capacidade do $(mb)^+$ se coordenar à centros metálicos para modificar a estrutura de MOFs análogas ao azul da Prússia formadas pelas combinações de metais Mn^{II} - Fe^{II} ou Zn^{II} - Fe^{III} interconectados por ligantes cianeto. A estratégia empregada por eles foi a de usar o $(mb)^+$ como um agente intercalador que divide a estrutura 3D, separando as MOFs em camadas segregadas pelo cátion (Figura 8).

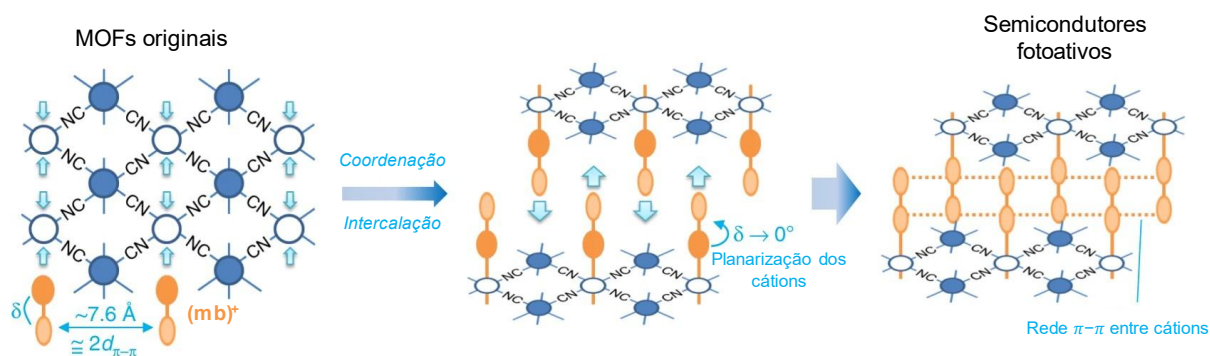


Figura 8 - Ilustração do processo de intercalação do $(mb)^+$ na estrutura supramolecular de uma MOF criando novos materiais com propriedades distintas das originais, adaptada da literatura²⁰.

A capacidade de modificar o análogo de azul da Prússia que se discutiu tem potencial para ser aplicada em muitas outras MOFs devido à natureza aniônica da rede supramolecular que compõe a maioria delas. Neste trabalho o $(mb)^+$ e o $2,2' mb^+$ foram comparados em combinação com dois complexos aniônicos amplamente usados como blocos construtores em sistemas supramoleculares, o $[Ni(dmit)_2]^{2-}$ ($dmit = 1,3$ -ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato) e $[Cu(opba)_2]^{2-}$ ($opba = orto$ -fenilenobisoxamato) (Figura 9).

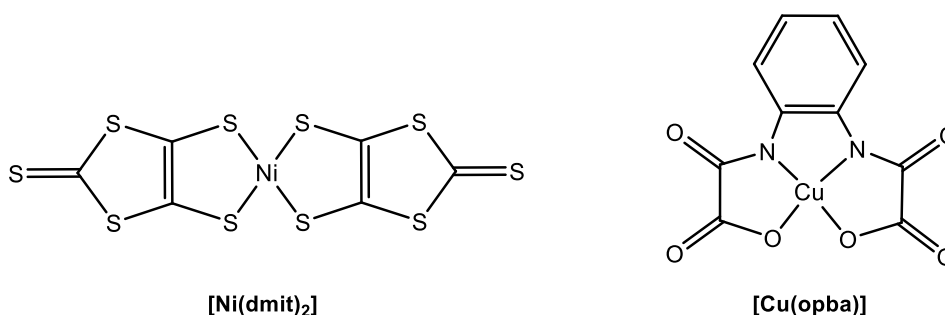


Figura 9 - Estruturas químicas dos blocos construtores $[Ni(dmit)_2]^{2-}$ e $[Cu(opba)_2]^{2-}$.

A divisão empregada no texto foi escrever três capítulos iniciais que são comuns a todo o trabalho e os resultados envolvendo cada um dos blocos construtores em capítulos que podem ser lidos de forma independente (Figura 10).

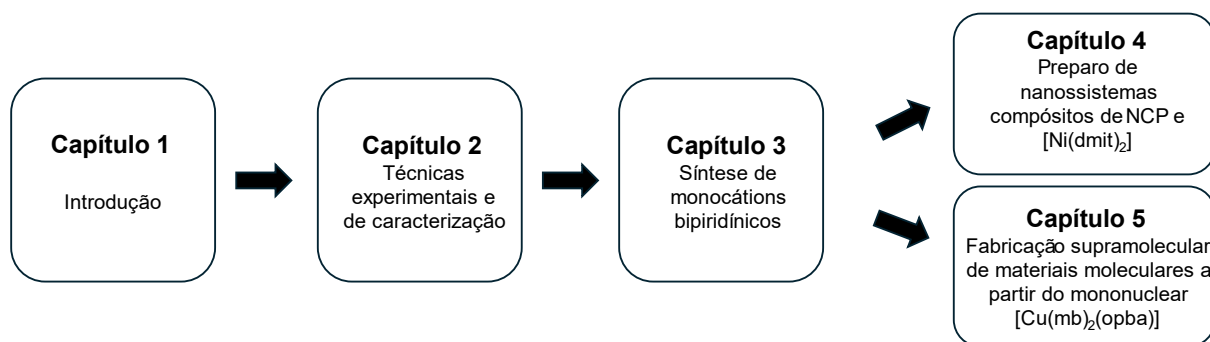


Figura 10 - Esquema ilustrativo da divisão de capítulos empregada no texto.

1.1 Objetivos

O objetivo inicial deste trabalho foi estudar como as propriedades do cátion coordenante fotoativo $(mb)^+$ podem ser aproveitadas para obter nanomateriais a partir de processos de fabricação supramolecular em combinação com o substrato de NCP e os blocos construtores $[Ni(dmit)_2]^{2-}$ e $[Cu(opba)]^{2-}$. A descoberta de uma reação inédita entre NCP e $(mb)[Ni(dmit)_2]$ criou o objetivo de investigar a sua natureza. Da mesma forma, as propriedades inesperadas do complexo $[Cu(mb)_2(opba)]$ criaram o objetivo de investigar a formação da ligação $Cu-(mb)^+$.

1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o cátion coordenante $(mb)^+$ e caracterizá-lo por CHN, RMN, IV e Raman.
- Sintetizar o complexo $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ e caracterizá-lo por CHNS, IV, Raman, UV, TG, DTA, UV-vis e DRX por pó.
 - Identificar o estado de oxidação do complexo após a troca.
- Sintetizar o nitreto de carbono polimérico (NCP) usado nos compósitos e caracterizá-lo por CHN, DRX por pó, reflectância UV-vis e IV.
- Preparar nanocompósito, estudar as suas propriedades e identificar o estado de oxidação do complexo no material final usando as técnicas de TG, DTA, IV e DRX por pó.
- Sintetizar o complexo $[Cu(mb)_2(opba)]$ e caracterizá-lo por CHNS, IV, Raman, UV, TG, DTA e UV-vis.
 - Estudar se há formação de ligação $Cu-(mb)^+$.
- Estudar a formação de polímeros de coordenação a partir de $[Cu(mb)_2(opba)]$ e Mn^{II} .
 - Obter cristais dos polímeros de coordenação e analisá-los por DRX por monocristal.
 - Testar se a luz pode ser usada para reduzir a dimensionalidade desses polímeros.
 - Comparar os efeitos da temperatura e umidade.
- Obter cristais de sistemas nanométricos a partir de $[Cu(mb)_2(opba)]$ e Mn^{III} por uma rota direta e analisá-los por DRX por monocristal.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo são descritas as técnicas experimentais usadas na preparação dos compostos e as técnicas de caracterização que foram empregadas ao longo do trabalho. Na Figura 11 é apresentado um esquema do conteúdo que aparece neste capítulo, a seta representa interdependência entre seções enquanto as que aparecem isoladas são independentes.

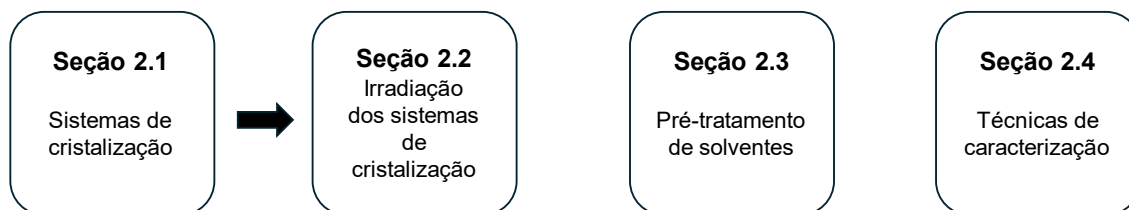


Figura 11 - Esquema ilustrativo da divisão do conteúdo do Capítulo 2.

2.1 Sistemas de cristalização

A obtenção de cristais é um objetivo almejado na pesquisa de quase qualquer substância no estado sólido. Na maior parte, isso se deve devido à grande quantidade de informações estruturais que podem ser extraídas usando a técnica de difração de raios X (DRX) de monocristais, porém para empregar esta técnica é necessário obter cristais que devem, idealmente, ser “bem formados” (com um tamanho razoável, sem defeitos, rachaduras, geminação ou quaisquer imperfeições). Apesar de a cristalografia moderna ser prontamente capaz de lidar com uma grande variedade de casos em que os cristais apresentam tendências distantes do ideal, analisar cristais inferiores implica em experimentos de difração mais longos, tratamento mais laborioso e resultados menos precisos²¹. Por esses motivos, é importante otimizar o crescimento de cristais de boa qualidade. Existe uma diversidade de técnicas que podem ser empregadas para esse fim²², dois que são usados extensamente neste trabalho são a adição lenta e a evaporação lenta.

Na adição lenta os precursores são solubilizados separadamente e depois são unidos de forma lenta (gota a gota), dessa forma, se evita que haja precipitação imediata de sólido policristalino. Após a automontagem em solução a formação de sólido acontece lentamente a partir de centros de nucleação, que podem ser imperfeições nos cristalizadores, partículas de poeira, ou surgirem aleatoriamente na solução. A partir dos núcleos iniciais, cada cristal cresce lentamente até atingir

grandes dimensões. Essa descrição, no entanto, trata do caso ideal para formação de monocristais. É muito mais comum que as forças responsáveis por formarem o sólido causem a precipitação imediata de pó ao invés de crescer cristais, por este motivo é importante entender como acontece o processo de formação dos cristais e escolher um solvente com as propriedades certas para cada sistema.

Para obter um bom cristal, inicialmente não deve haver precipitação, então o solvente escolhido precisa ser capaz de solubilizar bem os componentes e as concentrações de reagentes não podem ser altas. No entanto, se os precursores forem muito estabilizados em solução ou a concentração for baixa de mais o processo pode demorar excessivamente para ser plausível. Uma forma de acelerar o processo de formação de cristais é aumentar a concentração do meio reacional evaporando lentamente o solvente da solução. Isso pode ser feito simplesmente deixando os cristalizadores com solução mãe abertos para a atmosfera, permitindo que os solventes orgânicos evaporem. Ao empregar este método mais uma consideração é a volatilidade do solvente, quanto menor for o seu ponto de ebulição, mais rápida será a evaporação.

O processo de evaporação lenta também pode ser controlado mudando os aspectos físicos do sistema, por exemplo, usar um cristalizador com área superficial grande comparada ao volume facilita a evaporação. Cobrir o sistema com um filme plástico, por outro lado, pode impedir completamente a evaporação a depender do solvente, como é apresentado na Figura 12. Alternativamente, podem ser criados pequenos furos no filme para que o solvente escape lentamente.

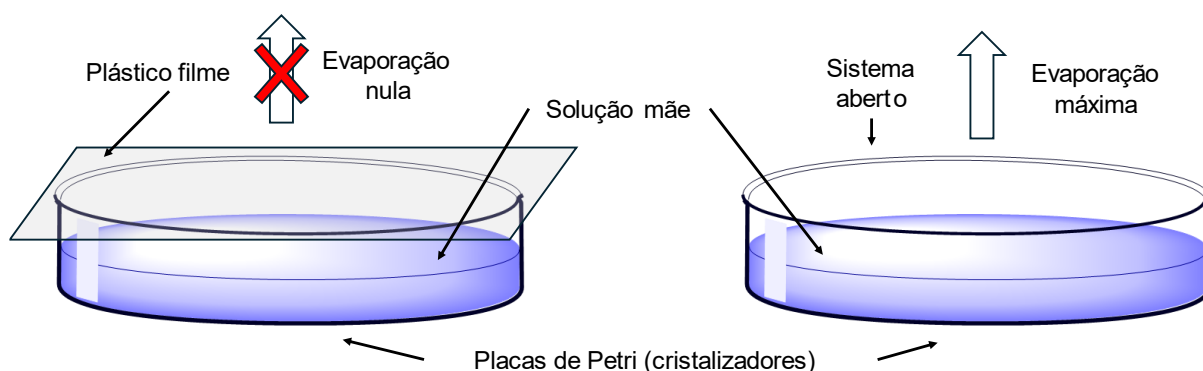


Figura 12 - Ilustração de um sistema de cristalização coberto com plástico filme mostrando a diferença na magnitude da evaporação de solvente observada.

O uso de plástico filme, no entanto, implica em não usar temperaturas elevadas ou solventes que sejam capazes de atravessar o filme. Além disso, se observou que para manter um selo efetivo o filme precisa ser substituído a cada vez que o sistema é aberto e leva consigo certa quantidade de solvente. Uma alternativa ao uso de plástico filme é usar cristalizadores maiores como “tampas” para cobrir outros menores (Figura 13), dessa forma os sistemas podem ser cobertos e descobertos mais facilmente para observação dos cristais no microscópio, além de terem uma estabilidade química frente a solventes orgânicos muito superior ao plástico. Nesse caso, com a tampa fechada, o sistema não fica selado completamente da atmosfera, uma pequena quantidade de solvente consegue escapar pela borda de contato entre as placas, e umidade do ambiente pode entrar na solução fazendo o caminho inverso.

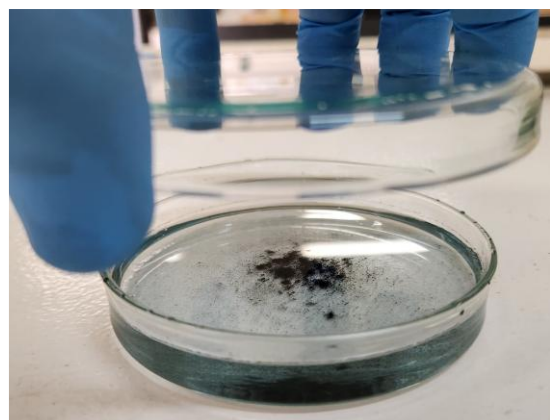
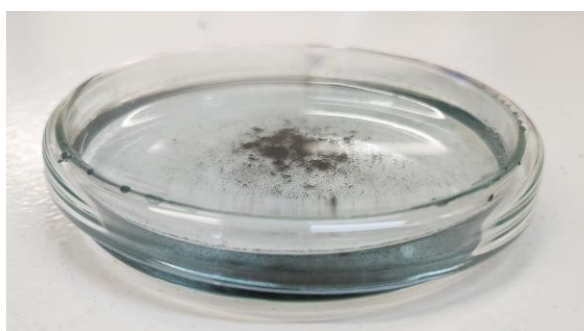


Figura 13 - Fotografias mostrando um sistema de cristalização tampado com placa de Petri.

Além da estabilidade do material que compõe os cristalizadores e a velocidade de evaporação do solvente, outra consideração importante em sistemas que podem ser afetados pela luz é a transparência dos cristalizadores, especialmente na região do UV. Na Figura 14 são apresentadas curvas de transmitância em função do comprimento de onda para alguns dos materiais que podem ser usados.

Dentre as opções de plástico filme amplamente disponíveis no mercado, duas das mais comuns são os filmes de policloreto de vinila (PVC) e de politereftalato de etileno (PET). Ambos têm estabilidade térmica e química comparável, porém as suas transparências na região do UV são bem diferentes, enquanto filmes de PVC apresentam transmitância superior a 50% para luz com comprimento de onda a partir de 214 nm os filmes de PET são opacos nessa região e só alcançam o mesmo nível de transmitância para luz com 324 nm de comprimento de onda ou mais.

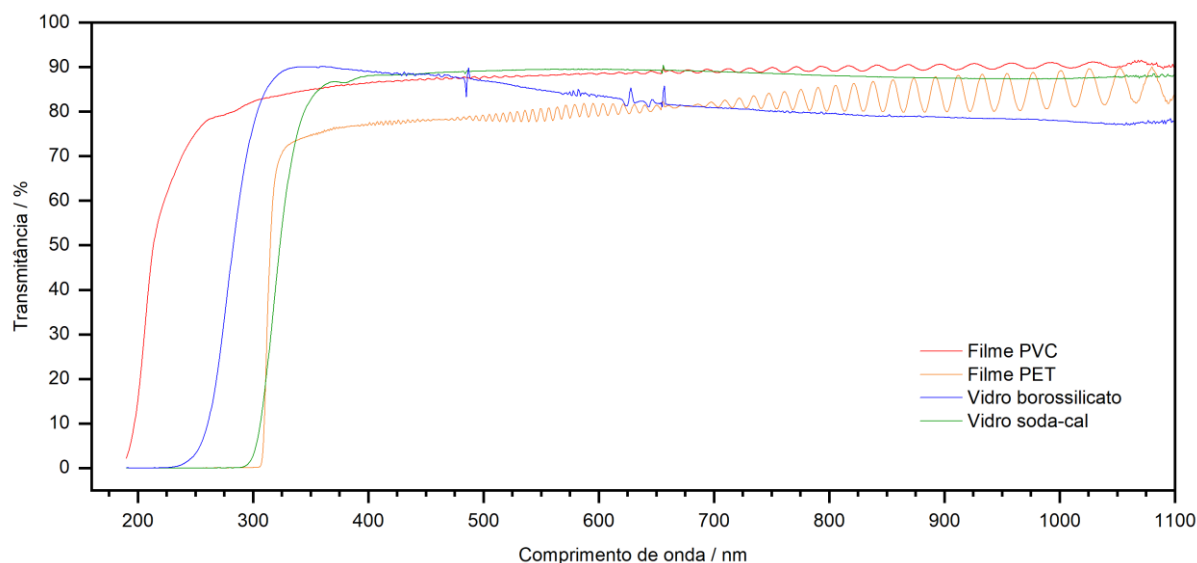


Figura 14 - Espectros de transmitância na região do UV-vis de alguns materiais que podem ser usados na montagem de sistemas de cristalização.

Usando a mesma métrica para comparar as opções de vidro comumente usadas na fabricação dos cristalizadores, vidro borossilicato e vidro soda-cal, se observa que as suas transmitâncias na região do UV também são bem diferentes. O vidro borossilicato apresenta transmitância maior do que 50% para luz a partir de 283 nm enquanto o vidro soda-cal só chega ao mesmo nível de transmitância para luz com comprimento de onda superior a 324 nm. Além da diferença na transmitância o borossilicato também apresenta estabilidade química superior e resiste melhor a choque térmico, a principal desvantagem deste material a ser pontuada é o seu custo superior.

Neste trabalho, todos os sistemas de cristalização que geraram monocristais foram montados usando placas de Petri com diâmetro de 10 cm de vidro borossilicato, que maximizam a área superficial para evaporação e para irradiação com UV. Esses sistemas foram tampados alternativamente com placas de Petri de vidro borossilicato ou filme PVC perfurado nos casos em que, respectivamente, se procurou minimizar ou maximizar a evaporação do solvente.

2.2 Irradiação dos sistemas de cristalização com luz UV-vis

Foram feitos testes expondo os sistemas à luz do sol indireta, simplesmente permitindo que a luz solar que reflete do ambiente atingisse os sistemas, e foram feitos testes usando iluminação artificial. Para iluminar as amostras artificialmente foram usados LEDs UV que emitem de forma combinada luz com comprimento de onda ao redor de 400 nm e de 275 nm simultaneamente. Esse tipo de LED é vendido em larga escala para aplicações em lâmpadas de esterilização ou cura de resinas UV sensíveis (Figura 15a).

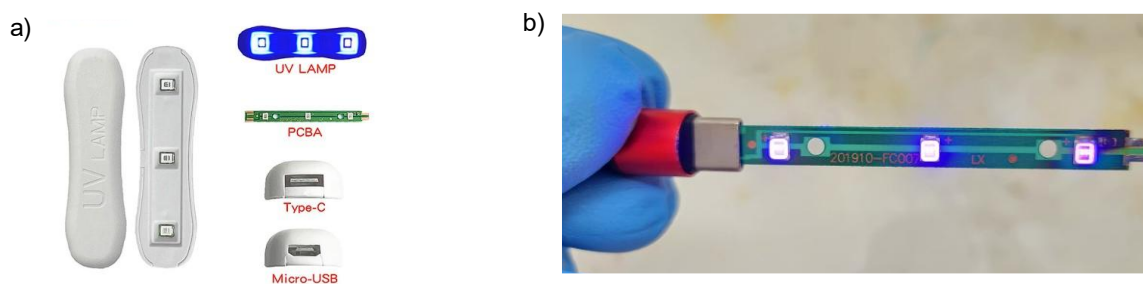


Figura 15 - a) Captura de tela em site de vendas na internet mostrando lâmpada UV montada e suas conexões USB. **b)** Fotografia de placa de circuito impresso mostrando LEDs combinados de 400 nm + 275 nm ligados.

A emissão de 400 nm, na faixa do azul, muitas vezes é incidental para as aplicações que este LED encontra no mercado, essa emissão na faixa da luz visível está presente porque caso contrário não seria imediatamente visível ao olho nu quando estão ligados, porém como fonte de luz para excitar reações químicas a faixa de 400 nm pode ser interessante pois corresponde a absorções observadas nos complexos estudados. Estes LEDs vêm instalados em trios em placas simples que podem ser conectadas à rede elétrica por qualquer uma das pontas (Figura 15b), quando ligada cada placa emite um total de 2,5 W de luz de 275 nm e 1 W de luz de 400 nm.

Para fazer os testes de exposição à LUZ usando LEDs foi fabricada uma câmara de irradiação adaptada a partir de uma caixa de papelão recoberta internamente com papel alumínio (Figura 16). A câmara de irradiação foi usada para comparar sistemas lado a lado e para fazer testes qualitativos com mais sistemas de cristalização juntos ou de pequenas quantidades de solução em lâminas de microscópio. Os LEDs foram instalados na tampa, a 12 cm de distância dos sistemas de cristalização e foram feitos furos de ventilação posicionados estrategicamente por detrás destes e na base da câmara, de forma que o ar pudesse circular, resfriando os

LEDs e removendo o solvente que evapora das soluções. Em todos os casos a câmara de irradiação foi usada na capela para conter quaisquer acidentes, mas no caso particular dos solventes muito voláteis, como a acetona, foi empregada a exaustão ativa para remover o vapor de solvente do ambiente confinado da câmara e mitigar o risco de incêndio ou explosão.

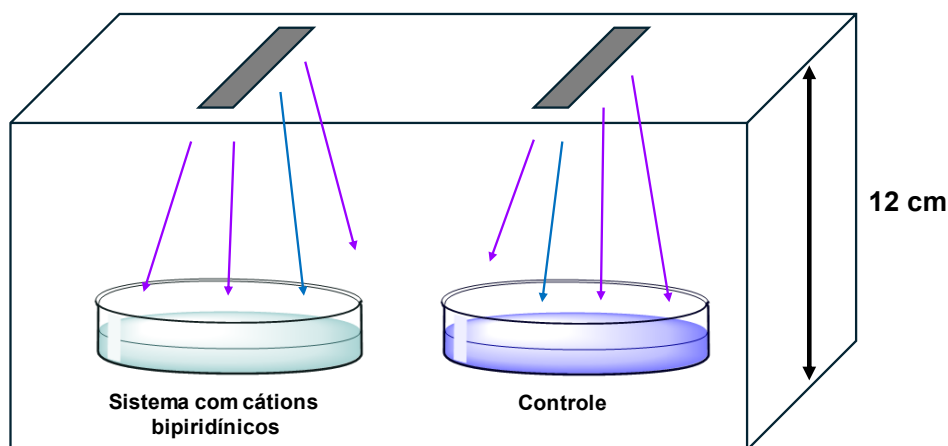


Figura 16 - Ilustração da câmara de irradiação fabricada para fazer testes com exposição controlada à radiação UV-Vis.

2.3 Pré-tratamento de solventes

Algumas das reações descritas são incompatíveis com a presença de água e oxigênio dissolvido, tornando necessário que alguns dos solventes e soluções fossem degaseificadas. O processo de degaseificação, que aparece algumas vezes ao longo do trabalho, consiste em sonicar o líquido em banho de ultrassom por 5 minutos, usando vácuo se a pressão de vapor permitir, e borbulhar argônio por 30 segundos no líquido para saturar a quantidade de gás dissolvido.

Para manter os solventes secos depois de abertos se adicionou-se peneiras moleculares 3A aos frascos, por este motivo os solventes precisaram ser filtrados antes de serem usados.

2.4 Técnicas de caracterização

2.4.1 Espectroscopia de transmissão na região do IV

Todos os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se pastilhas de iodeto de cério (CsI) ou brometo de potássio (KBr) como suporte. As medidas foram realizadas usando um espectrofotômetro Perkin-Elmer

FTIR spectrum GX na região de 370 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} (resolução espectral de 4 cm^{-1}) no Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

2.4.2 Espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia Raman foram realizadas em um equipamento Senterra da Bruker com detector CCD, acoplado a um microscópio ótico (OLYMPUS BX51) presente no Grupo de Tecnologias Ambientais (GRUTAM) no DQ/UFMG.

Nas medidas otimizadas, por padrão, um laser de comprimento de onda igual a 785 nm foi usado para excitar as amostras com uma potência de 10 mW, as medidas foram realizadas com acumulações de 10 segundos em 10 diferentes pontos da amostra e uma média dessas medidas foi usada para construir os espectros. Medidas em que as condições usadas são diferentes tem os parâmetros descritos junto dos respectivos espectros.

O laser de 785 nm foi escolhido dentre as opções disponíveis para evitar os efeitos de luminescência do cátion coordenante $(mb)^+$ ao ser irradiado com lasers de comprimento de onda menor e, no caso do complexo $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$, para minimizar a sua degradação.

2.4.3 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis

O espectro eletrônico de reflectância difusa do NCP foi obtido na faixa de 200 nm a 800 nm utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP).

2.4.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-vis

Os espectros de absorção foram obtidos usando um espectrofotômetro UV-Vis Hewlett Packard HP 8453 presente no Laboratório de Química dos Materiais Moleculares (LQMMol) no DQ/UFMG.

2.4.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

As análises de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética de Alta resolução (LAREMAR) do DQ/UFMG, utilizando o instrumento Bruker Avance III 400 MHz.

2.4.6 Análises elementares

Os teores de metais nos compostos foram determinados por absorção atômica utilizando-se um espectrômetro VARIAN AA240FS com atomizador por chama pelo Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica do DQ/UFMG.

As análises elementares de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHN/CHNS) foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), utilizando-se o equipamento Perkin-Elmer PE 2400 CHNS/O Elemental Analyser.

2.4.7 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas (TG, DTG e DTA) foram feitas em um analisador termogravimétrico Shimadzu - DTG60H, pelo Laboratório de Análise Térmica do DQ/UFMG. As análises foram realizadas utilizando-se um fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de ar sintético ou nitrogênio, a uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ em porta amostra de alumina.

2.4.8 Difração de raios X por pó

As análises de difração de raios X policristalina foram realizadas em um difratômetro Panalytical-Empyrean II pelo Laboratório de Cristalografia da UFMG (LabCri). A varredura (2θ) foi de 2° a 70° , passo de $0,02^\circ$, tempo de integração por ponto 400 s, com tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

2.4.9 Difração de raios X por monocristal

As medidas e a determinação das estruturas por difração de raios X por monocristal foram feitas pelo Prof. Dr. Willian Xerxes Coelho Oliveira no LabCri/UFMG com o difratômetro Synergy, da Rigaku Oxford Diffraction, que é um difratômetro à 4-círculos com fontes de radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) e $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

2.4.10 Ponto de fusão

As medidas de ponto de fusão foram feitas em um aparelho digital de ponto de fusão MQAPF-302 modelo 12038DV no LQMMol, DQ/UFMG.

2.4.11 Microscopia ótica e fotografias de cristais

As fotografias de microscopia ótica dos cristais apresentadas ao longo do texto foram obtidas usando um microscópio estéreo Olympus SZ40 com amplificação de 6.7x a 30x equipado com iluminador por fibra ótica modelo Cole-Parmer 41500-50 e um microscópio trilocular de fundo claro modelo Cole-Parmer MSU-600 com amplificação 4x/10x/40x, ambos presentes no LQMMol, as imagens foram capturadas usando *smartphones* Samsung Galaxy Note 9 e Galaxy S22.

2.4.12 Incubação de cristais

As incubadoras de cristais com temperatura controlada empregadas são do modelo Memmert IPP55 plus e estão presentes no LQMMol, DQ/UFMG.

3. SÍNTESE DE MONOCÁTIONS BIPIRIDÍNICOS

Neste capítulo são descritas as sínteses dos cátions bipyridínicos usados no trabalho em duas seções independentes. A caracterização do cátion coordenante $(mb)^+$ é discutida a fundo pois as mesmas técnicas de espectroscopia vibracional são usadas em todo o trabalho, especialmente na caracterização dos complexos em que ele aparece como contra íon. Por outro lado, a caracterização completa do cátion $2,2'$ - mb^+ foi relegada ao Apêndice pois não se obteve compostos com este cátion. Na Figura 17 é apresentada a divisão do conteúdo deste capítulo.

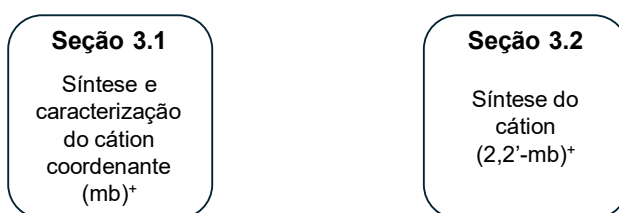


Figura 17 - Esquema ilustrativo da divisão do conteúdo do Capítulo 3.

3.1 Síntese e caracterização do cátion coordenante *N*-metil-4,4'-bipiridínio $(mb)^+$

A metilação da 4,4'-bipiridina é uma reação de substituição nucleofílica bimolecular na qual o nitrogênio de um dos anéis piridínicos age como nucleófilo atacando o substrato, iodometano, o produto formado, $(mb)^+$, então precipita da solução como $(mb)I$. É conhecida a possibilidade de que parte do produto continue em solução e aja como nucleófilo novamente, formando o *paraquat*, por este motivo os trabalhos que são encontrados na literatura, muitas vezes, requerem que seja feita uma recristalização antes que o $(mb)I$ possa ser usado^{15, 23} ou, alternativamente, são empregados métodos de separação em etapas posteriores que removem o dicátion de forma indireta^{17, 19}. Por este motivo se procurou tomar medidas para evitar a formação do dicátion e minimizar a necessidade de purificação, isto foi feito escolhendo um solvente apropriado e adicionando iodometano ao meio reacional na forma de uma solução diluída.

Diversos solventes polares apróticos podem ser usados para este tipo de reação, e dentre os testados, acetato de etila, acetona, acetonitrila, clorofórmio e thf, todos tiveram resultados comparáveis. A escolha de empregar acetona se deu pelo

seu impacto ambiental relativamente baixo comparado ao de outros solventes orgânicos²⁴. Na Figura 18 é apresentado o esquema da reação.

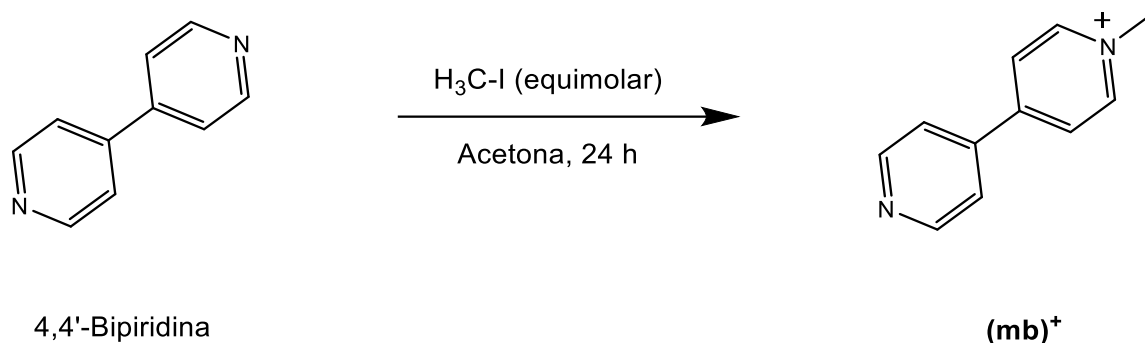


Figura 18 - Reação de síntese do cátion coordenante (mb)⁺.

Preparou-se uma solução de 6,420 g (0,040 mol) de 4,4'-bipiridina em 50 mL de acetona à temperatura ambiente em um balão de duas vias ao qual se acoplou um condensador de bolas. Foi preparada também uma solução de 2,58 mL (0,041 mol) de iodometano em 50 mL de acetona. Em seguida, essa segunda solução foi adicionada à primeira, sob agitação constante, por meio de funil de adição, gota a gota, ao longo de 30 min. À medida que a solução de iodometano foi adicionada, o meio reacional passou gradativamente de límpido a amarelo claro. O funil de adição foi substituído por uma tampa de vidro e o sistema foi então mantido sob refluxo a 40 °C durante 24h. Observou-se formação de sólido cor amarelo-ouro, que foi separado por filtragem a vácuo e lavado com 50 mL de acetona gelada, o sólido foi seco a vácuo por 24h e a massa final obtida foi de 8,110 g (0,027 mol), que corresponde a um rendimento de 66%. Caracterizou-se o produto por espectroscopia RMN de ¹H, ¹³C e DEPT-135, análise elementar de CHN, espectroscopia na região do IV e espectroscopia Raman.

Na Tabela 1, é apresentado o resultado de análise elementar de C, H e N comparado aos valores teóricos para (N-Metil-4,4'-bipiridínio)⁺I⁻, o produto de interesse, e o principal subproduto possível da síntese, o dicátion (N, N'-Dimetil-4,4'-bipiridínio)²⁺I₂⁻.

Tabela 1. Valores teóricos de C, H e N para (N, N'-Dimetil-4,4'-bipiridínio)I₂, (N-Metil-4,4'-bipiridínio)I e resultados experimentais do composto (mb)I.

Análise elementar	C (%)	H (%)	N (%)
(N,N'-Dimetil-4,4'-bipiridínio)I ₂	32,75	3,21	6,37
(N-Metil-4,4'-bipiridínio)I	44,32	3,72	9,40
Experimental	44,26	3,70	9,39

Foram obtidos espectros de RMN a partir de uma solução saturada do produto em dms_o-d₆ para confirmar a sua estrutura. Na Figura 19, em que é apresentado espectro de ¹H, é possível observar sinais referentes aos 5 ambientes químicos dos hidrogênios presentes na molécula. Os prótons metílicos aparecem em um pico com deslocamento químico igual a 4,43 ppm e integração igual a 3,08. Já os prótons ligados aos anéis aromáticos aparecem em dupletos com integração próxima de 2 e deslocamentos químicos entre 9,18 ppm e 8,06 ppm, as suas posições relativas são explicadas pela ressonância da carga positiva nos anéis. Nos espectros de RMN de ¹³C e DEPT-135 apresentados, respectivamente, na Figura 20 e na Figura 21, é possível observar os sete ambientes químicos dos átomos de carbono presentes na molécula, que foram enumerados de acordo com a sua posição no anel, além de septeto referente ao dms_o em 39,51 ppm.

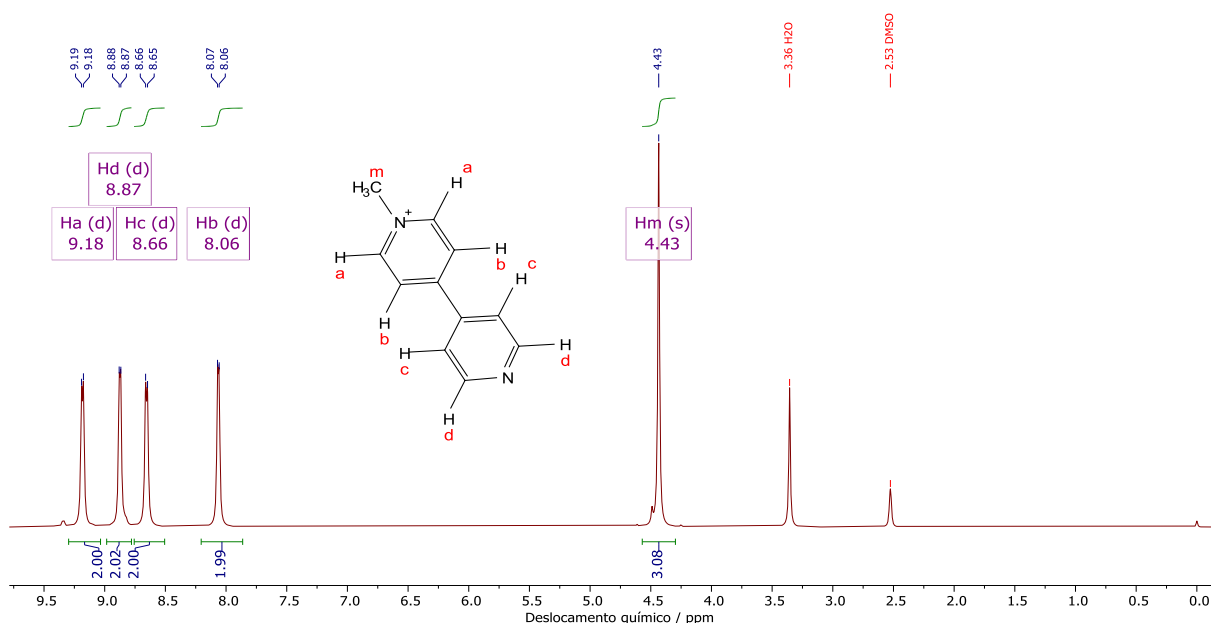


Figura 19 - Espectro de RMN de ¹H de (mb)I em dms_o-d₆.

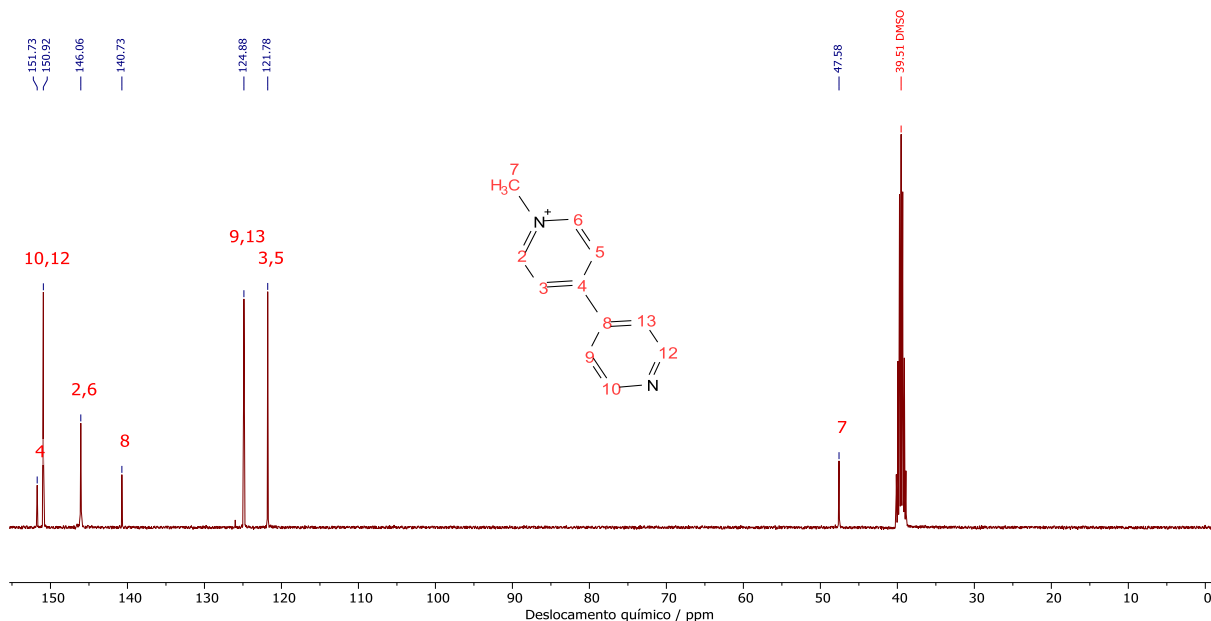


Figura 20 - Espectro de RMN de ^{13}C de (mb)I em dmsO-d_6 .

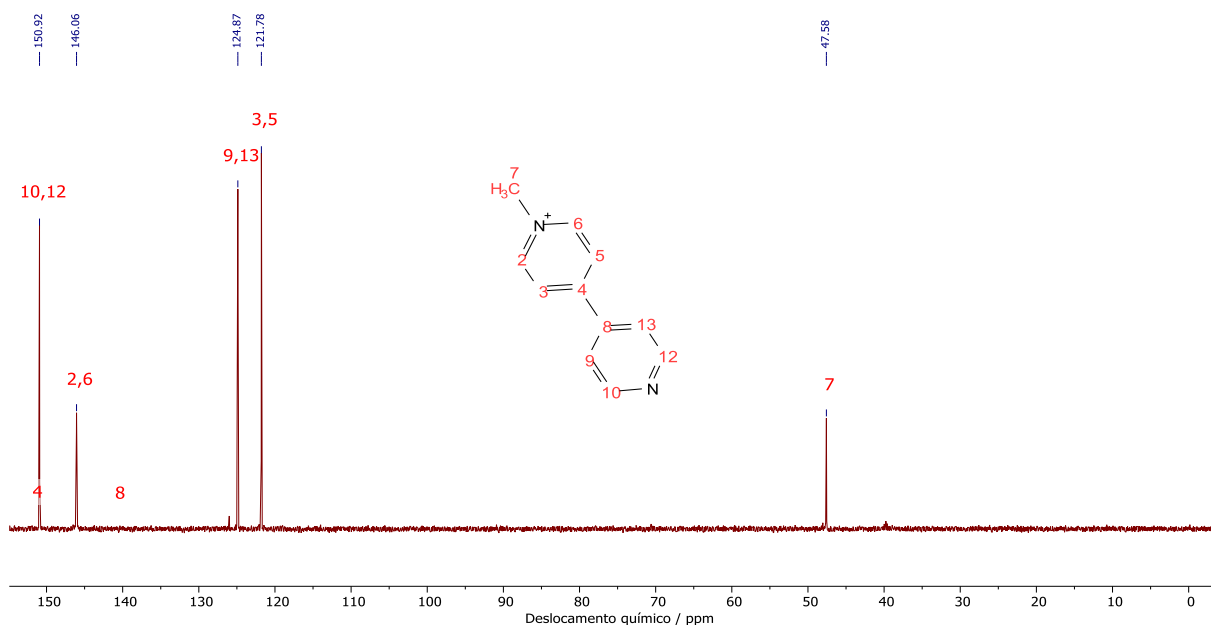


Figura 21 - Espectro de RMN DEPT-135 de (mb)I em dmsO-d_6 .

Espectroscopia vibracional na região do IV em pastilha de iodeto de cério (Csl), Figura 22, foi usada para confirmar a identidade do composto comparando com resultados da literatura¹⁵. O Csl foi escolhido pois tem uma transparência maior na região inferior a 500 cm^{-1} quando comparado a alternativas. Na Tabela 2 são apresentadas as atribuições com os valores de cada sinal. Logo acima 3000 cm^{-1} se observa estiramentos (ν) simétricos e assimétricos de C-H, enquanto os demais sinais aparecem na região da impressão digital do espectro, cuja expansão é apresentada na Figura 23.

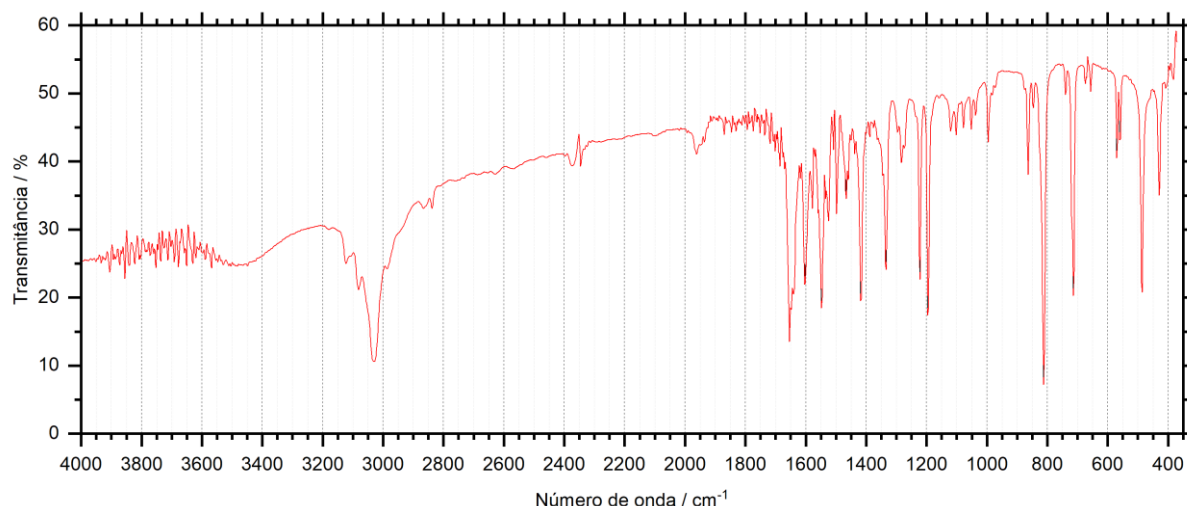


Figura 22 - Espectro na região do IV de (mb)I em pastilha de CsI.

A faixa de 1500 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} é sabidamente dominada por estiramentos dentro dos anéis piridínicos, entretanto, na literatura, há divergência de opiniões na atribuição de cada um desses sinais especificamente a $\nu(\text{C}=\text{C})$ ou $\nu(\text{C}=\text{N})$ ^{15, 25}. Por este motivo, na presente discussão as atribuições desses picos foram feitas como sendo de $\nu(\text{anel})$ de forma a deixar clara a ambiguidade.

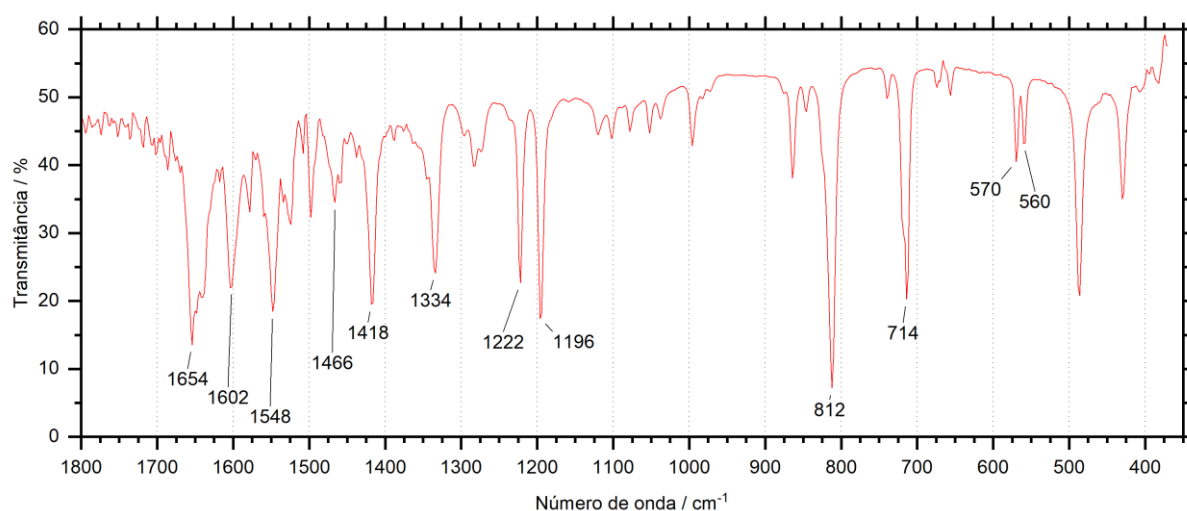


Figura 23 - Expansão do espectro na região do IV de (mb)I em pastilha de CsI.

Em 1334 cm^{-1} , 1222 cm^{-1} e 1196 cm^{-1} aparecem deformações angulares das ligações C-H no plano dos anéis (σ), já em 812 cm^{-1} e 714 cm^{-1} são observados dobramentos dessas mesmas ligações para fora do plano dos anéis (γ). O par de picos em 560 cm^{-1} e 570 cm^{-1} se deve ao dobramento dos anéis piridínicos.

Tabela 2. Interpretação dos dados de espectroscopia na região do IV de (mb)I.

Atribuições	Frequências / cm^{-1}
$\nu(\text{C-H})$	3124, 3080, 3030, 2984
$\nu(\text{anel})_{\text{mb}}$	1654, 1602, 1548, 1466, 1418
$\sigma(\text{C-H})$	1334, 1222, 1196
$\gamma(\text{C-H})$	812, 714
$\gamma(\text{anel})_{\text{mb}}$	570, 560

Estiramento (ν), deformação angular (σ), dobramento para fora do plano (γ)

Além da espectroscopia de transmissão na região do IV, o composto também foi analisado por espectroscopia Raman para que se pudesse acessar as vibrações de frequência mais baixa e, mais tarde, comparar os sinais provenientes do cátion coordenante isolado com os dos complexos sintetizados. Na Figura 24 é apresentado um espectro Raman do composto na região inferior a 1500 cm^{-1} . O único pico de intensidade razoável com frequência inferior a 380 cm^{-1} aparece em 302 cm^{-1} e é atribuído a dobramento nos anéis piridínicos.

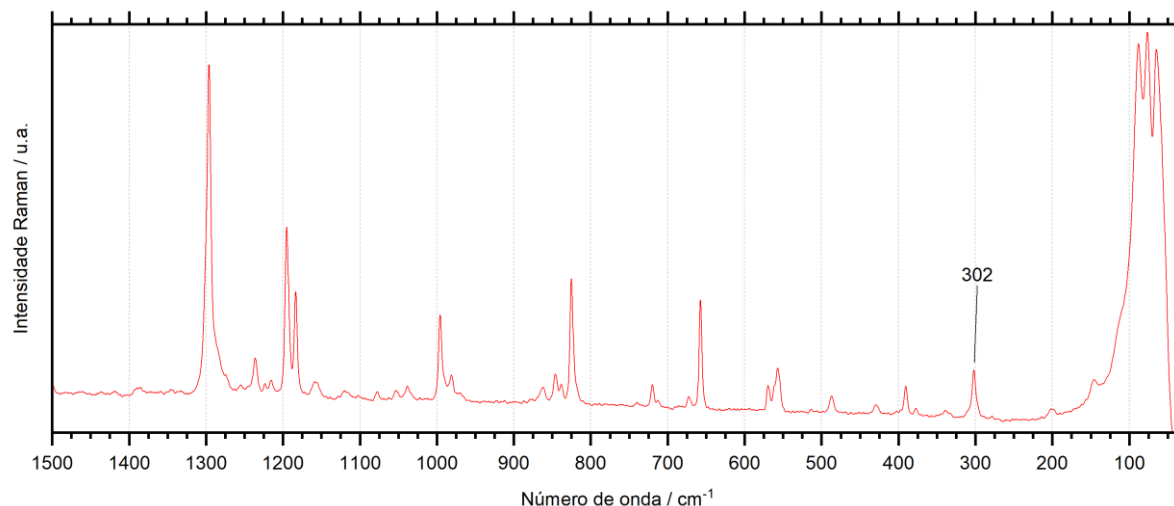


Figura 24 - Espectro Raman de (mb)I na faixa de 1500 cm^{-1} a 30 cm^{-1} usando laser de 785 nm, 5 mW de potência e 10 s de tempo de aquisição.

forma que os átomos de N fiquem do mesmo lado da molécula ou em lados opostos. Cada uma dessas conformações tem ambientes químicos e acoplamentos diferentes em seus H aromáticos, de forma que os sinais se tornem ainda mais complexos. A atribuição de cada um dos picos é feita no espectro de acordo com a numeração mostrada na molécula. Esta análise basta para identificar o produto formado, as demais caracterizações são apresentadas no Apêndice.

A partir dos espectros de RMN de ^{13}C e DEPT-135, que são apresentados com suas atribuições na Figura A1 e na Figura A2, respectivamente, cada um dos ambientes químicos dos carbonos na molécula foram identificados.

A caracterização estrutural foi complementada com espectroscopia vibracional na região do IV em pastilha de KBr, o espectro é apresentado por inteiro na Figura A3 e uma expansão na região de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} é apresentada na Figura A4. As atribuições são listadas na Tabela A1.

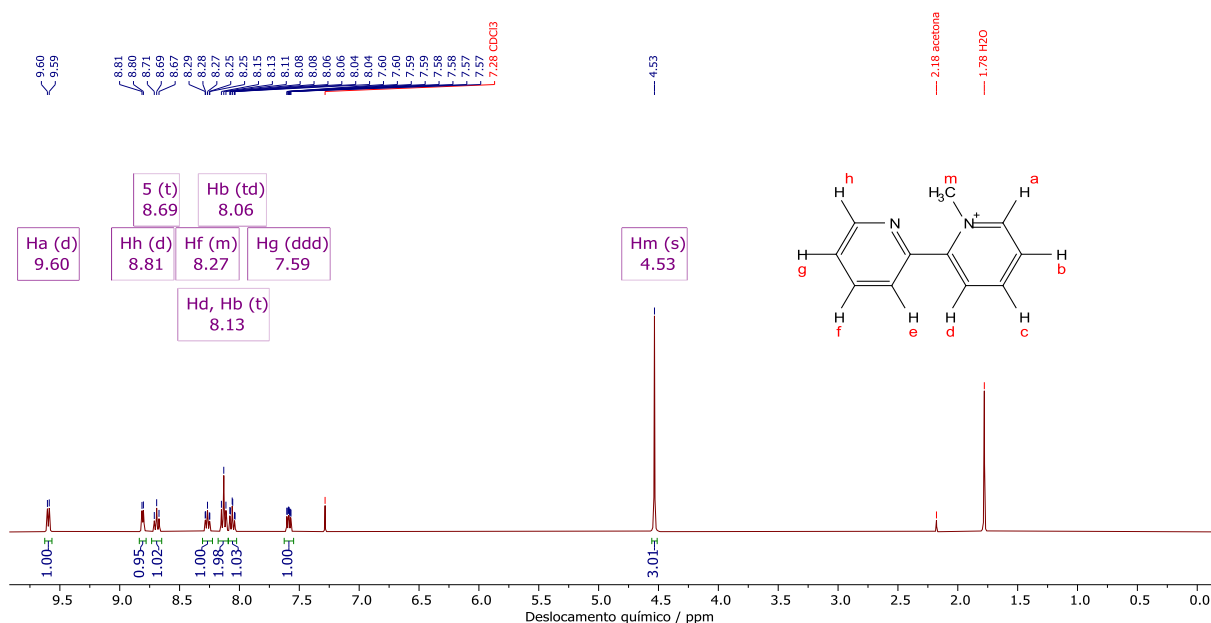


Figura 26 - Espectro de RMN de ^1H de (2,2'-mb)I em CDCl_3 .

4. PREPARO DE NANOCOMPÓSITOS DE NITRETO DE CARBONO POLIMÉRICO (NCP) E $[\text{Ni}(\text{DMIT})_2]$

Neste capítulo são descritos os resultados referentes a síntese de materiais nanocompósitos a partir de $(\text{mb})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e NCP. Após uma introdução ao tema dos compostos de transferência de carga na Seção 4.1 são apresentados os resultados dos dois componentes usados para preparar nanocompósitos, a síntese do complexo que foi usado como revestimento é descrita na Seção 4.2 e a síntese do substrato de NCP é descrita na Seção 4.3. Na Seção 4.4 é descrito o método para obtenção de nanocompósitos e uma rota de síntese otimizada que gerou o material final que foi caracterizado. A seção final, Seção 4.5, recobra todos os resultados descritos neste capítulo. Na Figura 27 é apresentado um esquema do conteúdo do capítulo.

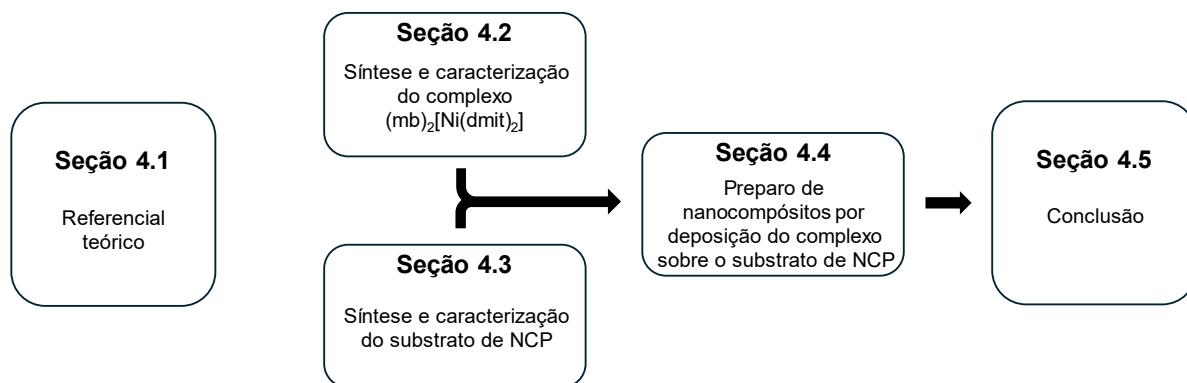


Figura 27 - Esquema ilustrativo da divisão do conteúdo do Capítulo 4.

4.1 Referencial teórico

Uma das características mais comuns usadas para diferenciar os compostos orgânicos dos metais é a capacidade que estes têm de conduzir eletricidade. Essa capacidade vem da existência de bandas incompletamente preenchidas na estrutura eletrônica dos metais, o que permite que elétrons possam ser facilmente promovidos a níveis de energia ligeiramente mais altos dentro da mesma banda e transitem pela estrutura do sólido.

Na Figura 28, como exemplo de um metal para ilustrar a formação de uma banda semipreenchida, foi usado o lítio, que tem configuração eletrônica $\text{Li}:[\text{He}]2s^1$. Se apenas dois átomos de lítio se unem, são formados dois orbitais moleculares, um ligante e um antiligante, sendo apenas o orbital inferior ocupado. Porém, na medida em que muitos átomos se unem, vão sendo adicionados mais orbitais, até que a

separação entre os orbitais superiores e inferiores seja quase inexistente, formando uma banda. Como há um número de elétrons suficiente para ocupar apenas metade do número de orbitais formados, a banda fica apenas parcialmente preenchida, ou seja, semipreenchida. É a partir dessa estrutura eletrônica que muitas das propriedades dos metais são explicadas, inclusive a condutividade²⁷.

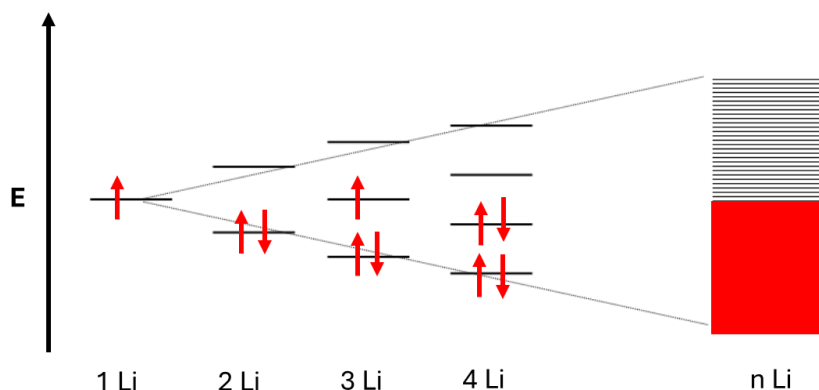


Figura 28 - Ilustração da formação de uma banda semipreenchida em um metal usando o Li como exemplo.

Já no caso da maior parte dos sólidos formados por moléculas orgânicas, as bandas formadas tendem a ser completamente vazias ou completamente preenchidas. Isso acontece devido à grande separação energética entre seus orbitais ocupados de mais alta energia (do inglês, *highest occupied molecular orbital*, HOMO) e seus orbitais vazios de mais baixa energia (do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO), que, no estado sólido, dão origem a bandas de condução e valência separadas por *band gaps* grandes (Figura 29).

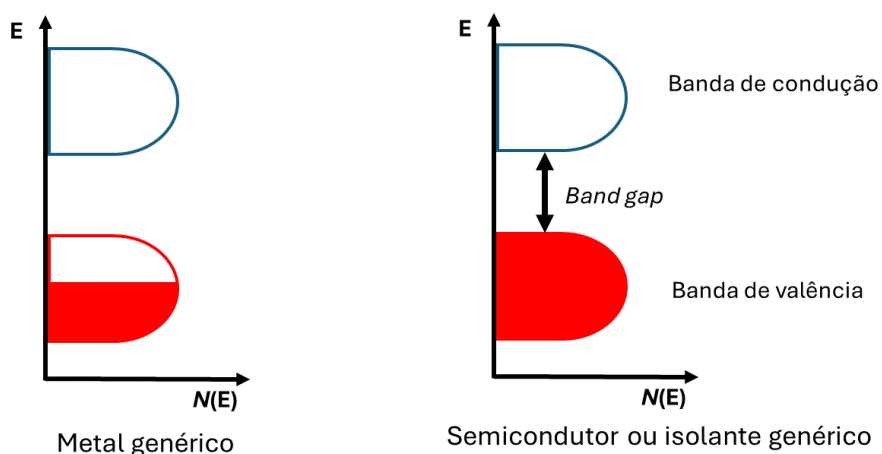


Figura 29 - Ilustração da estrutura de bandas de metais comparada à de semicondutores e isolantes.

O parâmetro que determina se um composto irá agir como um isolante ou um semicondutor é a magnitude do *band gap*. Quanto maior o *band gap*, mais isolante é

o material. Isso acontece porque, para que um semicondutor seja capaz de conduzir corrente elétrica, é necessário que elétrons vençam a barreira energética do *band gap* e sejam promovidos da banda de valência para a banda de condução graças à energia térmica ou absorção de luz, formando, assim, duas bandas semipreenchidas (Figura 30), uma que recebeu elétrons e outra que ficou com vacâncias eletrônicas (“buracos”) devido à remoção de elétrons²⁷. Devido ao *band gap* largo dos isolantes, essa promoção de elétrons para níveis superiores é mais difícil e, por consequência, a condutividade elétrica deles é mínima.

Apesar das substâncias orgânicas no estado sólido atuarem quase sempre como isolantes elétricos, com condutividades baixíssimas, da ordem de 10^{-9} S.cm⁻¹ a 10^{-15} S.cm⁻¹, desde o início do século XX se teorizava que pudessem existir moléculas orgânicas com condutividades muito mais altas. Essas teorias foram sendo comprovadas à medida que se descobriu classes de compostos orgânicos que são capazes de conduzir eletricidade bem, como a dos compostos de transferência de carga²⁸⁻³², polímeros condutores³³, das MOFs condutoras¹², que combinam ligantes orgânicos com metais. Com o estudo desses materiais, foi possível refinar as bases teóricas que explicam a condutividade elétrica em sistemas contendo moléculas orgânicas e aplicá-las de forma racional para sintetizar uma grande variedade de compostos orgânicos condutores, semicondutores e até supercondutores²⁸⁻³².

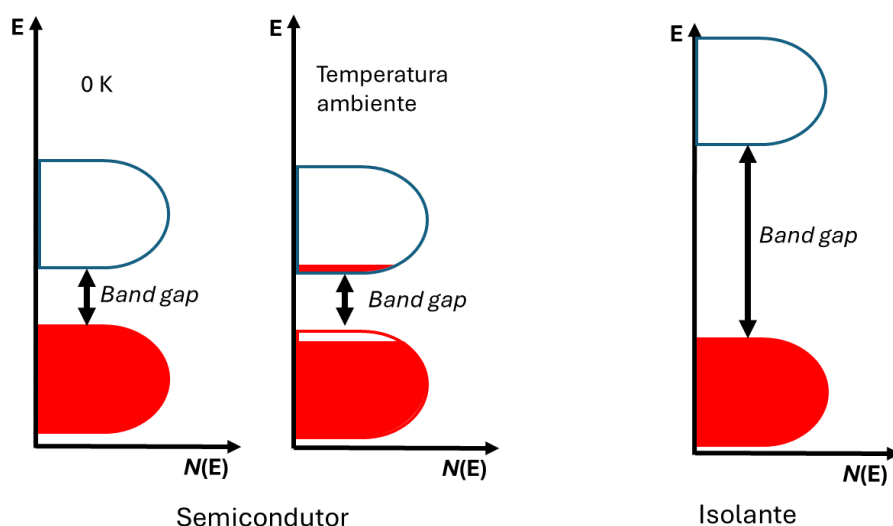


Figura 30 - Ilustração comparando as estruturas de bandas de um semicondutor a 0 K e à temperatura ambiente com a estrutura de bandas de um isolante.

O primeiro exemplo que aparece na literatura de uma substância com uma condutividade notadamente maior que o esperado para um composto orgânico com

estrutura conhecida é de 1954³⁴. Trata-se de um complexo entre perileno (Figura 28) e bromo, que tem uma condutividade da ordem de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Mais tarde, em 1960³⁵, foi preparada uma série de compostos de transferência de carga a partir da combinação entre tetracianoquinodimetano (TCNQ) (Figura 31) e vários cátions diferentes, formando compostos que chegam a alcançar condutividades de até 100 S.cm^{-1} .

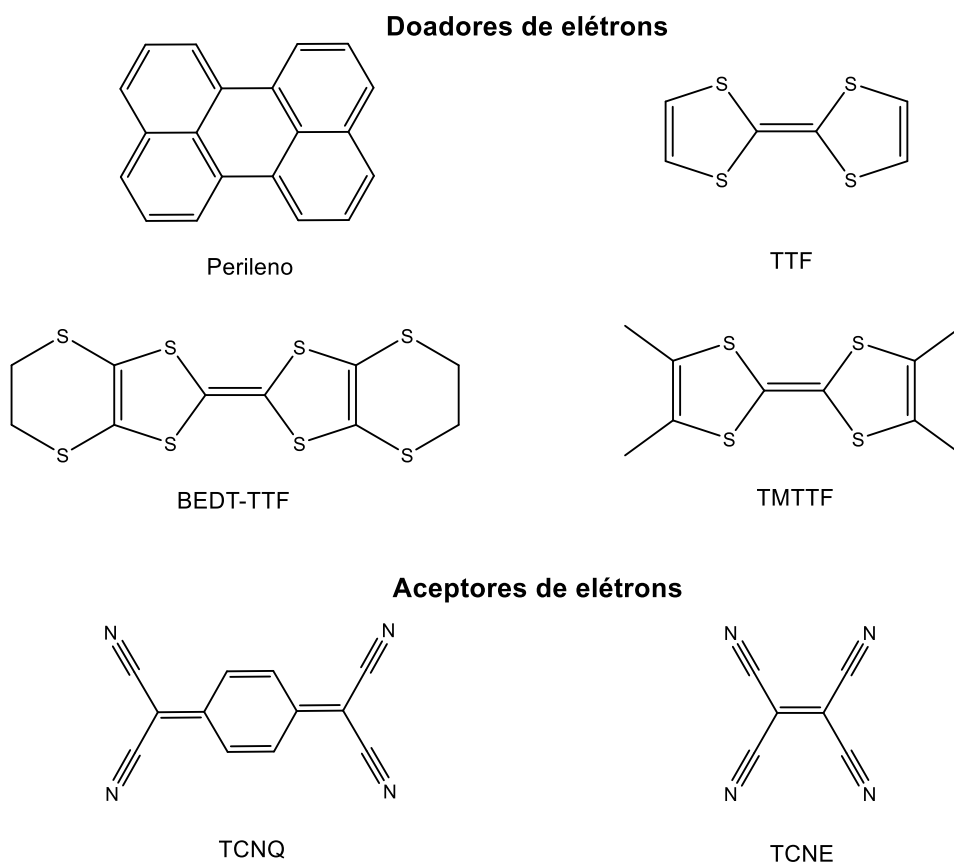


Figura 31 - Estrutura química de moléculas que compuseram alguns dos primeiros condutores moleculares, classificados em doadores e aceptores.

Ainda assim, mesmo com condutividades de ordens de magnitude maiores do que de um composto orgânico comum, esses materiais se comportam como semicondutores, ou seja, suas condutividades aumentam com a temperatura. O primeiro composto completamente orgânico que conduz eletricidade como um metal foi sintetizado pela primeira vez em 1973³⁶, o TTF-TCNQ, um composto de transferência de carga em que o TCNQ novamente aparece comoceptor de elétrons, agora em combinação com o tetratíafulvaleno (TTF) (Figura 31), que tem uma estrutura plana com quatro átomos de enxofre ligados diretamente a uma ligação dupla de carbonos. Esse foi o primeiro composto orgânico a ter uma condutividade

que aumente com a diminuição da temperatura e em dimensão realmente comparável com a condutividade de um metal, para efeito de comparação, enquanto o TTF-TCNQ tem condutividade máxima de até $1,5 \times 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$, o cobre metálico usado nas fiações elétricas que são onnipresentes na vida moderna tem condutividade da ordem de 10^5 S.cm^{-1} . Esse resultado surpreendente criou um grande entusiasmo com a área que, na época, ficou conhecida como a dos “metais sintéticos” ou “metais moleculares”²⁹⁻³¹.

Com a descoberta da condutividade excepcional do TTF-TCNQ, houve muito interesse em investigar este efeito e como cada parte da estrutura dessas moléculas afeta as propriedades do material final. Para isso, sintetizaram-se moléculas estruturalmente análogas às conhecidas, porém, com modificações em pontos chave da estrutura. A partir desses trabalhos, foram descobertas algumas das classes mais proeminentes de condutores e supercondutores orgânicos, como a dos derivados de bisetilenoditiotetratiafulvaleno (BEDT-TTF)³¹ e tetrametiltetratiafulvaleno (TMTTF)³⁷ (Figura 31). A química por trás das propriedades de todos esses condutores moleculares orgânicos é a mesma, a dos compostos de transferência de carga. Estes compostos são formados pela combinação de dois tipos de espécies químicas, uma doadora e outra aceptora de elétrons. Na formação do sólido, a espécie que doa elétrons interage por meio de seu HOMO, doando densidade eletrônica para o LUMO da espécie aceptora. Se essa interação for muito forte, há a transferência completa de carga e é formado um sal iônico com cargas localizadas. Por outro lado, se a transferência de densidade eletrônica for ineficiente, as espécies não interagem. Mesmo que a interação entre as espécies aconteça na medida certa, ainda assim não há garantia de que o material final será condutor, pois aspectos estruturais determinam se haverá a formação de caminhos de condução no sólido. A partir do estudo dos primeiros condutores moleculares bem-sucedidos, foram formuladas quatro diretrizes que norteiam a escolha de moléculas que tem potencial para compor condutores moleculares^{29, 38, 39}:

- I. Potenciais redox compatíveis.
- II. Estruturas planas.
- III. Sistema π conjugado.

IV. Presença de calcogênios.

A primeira diretriz trata do potencial redox porque, para que haja transferência de carga entre as espécies, a banda cheia advinda do HOMO de uma espécie deve se alinhar energeticamente com a banda advinda do LUMO de outra. Esse alinhamento pode ser previsto aproximadamente a partir do potencial de oxidação da espécie doadora e o potencial de redução da espécie aceptora, assim, caso esses valores não excedam uma diferença de 0,3 V, é provável que haja formação das bandas semipreenchidas, que são responsáveis pela condução (Figura 32).

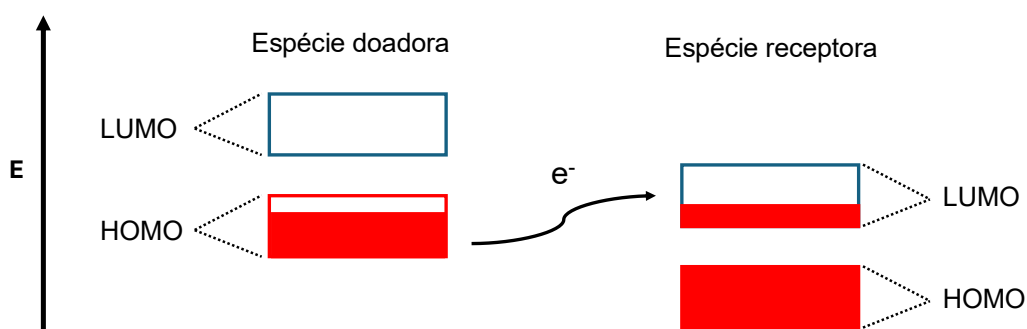


Figura 32 - Esquematisação da estrutura de bandas em um composto de transferência de carga do tipo doador-receptor após o processo de transferência.

Porém, a simples transferência de carga não é suficiente para que seja formado um condutor molecular, sendo necessário que o sólido apresente caminhos de condução para os elétrons. As demais diretrizes tratam de fatores que afetam a formação, ou não, desses caminhos. A planicidade permite que as moléculas se empilhem mais facilmente no estado sólido e seja criado assim um caminho de condução com as moléculas interagindo face a face. A presença de sistemas π conjugados é desejável pois a repulsão coulombiana entre elétrons em uma mesma molécula é menor quanto maior for a área pela qual eles estão dispersos e, junto disso, um sistema conjugado grande favorece interações do tipo empilhamento $\pi - \pi$. Ambos os fatores trabalham em conjunto para que a presença de um sistema π conjugado seja um dos critérios mais relevantes para que uma molécula possa ser usada em um condutor molecular. Por fim, a presença de calcogênios volumosos (S, Se e Te) também é benéfica para a condutividade, pois esses átomos atuam como pontos de contato entre as moléculas, em que pode acontecer a transferência de elétrons graças aos seus raios muito maiores do que os átomos de C, N, O e H, que são comuns nas moléculas orgânicas.

A partir dessas diretrizes, ainda na época do surgimento dos primeiros metais moleculares, selecionou-se uma diversidade de famílias de compostos já conhecidos para que se testasse seu potencial para aplicação na síntese de condutores moleculares, uma delas foi a dos complexos com fórmula geral $[M(\text{dmit})_2]$, em que $M = \text{Ni}$, Pd ou Pt , e $\text{dmit} = 1,3\text{-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato}$, por serem complexos planos, ricos em S e com sistema π estendido (Figura 33).

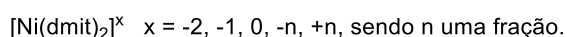
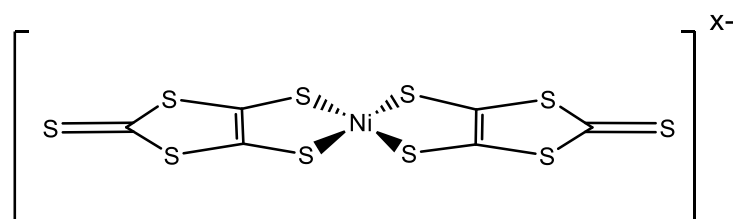


Figura 33 - Estrutura química do $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^x$.

O primeiro complexo dessa família, o $[\text{Ni}(\text{dmit})]$, foi sintetizado pela primeira vez em 1979⁴⁰ e, em 1983⁴¹, foi reportado o primeiro condutor dessa família, o $(\text{But}_4\text{N})_{0,29}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, esse foi o primeiro condutor molecular que teve um complexo metálico como bloco construtor. O $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ é um complexo que existe com as cargas -2, -1, 0 e valores fracionários tanto positivos quanto negativos. Os estados de oxidação inteiros são acessíveis em solução e o processo de oxirredução entre as espécies é reversível. Já as espécies com cargas fracionárias, por exemplo $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{-0,33}$, são obtidas por meios de síntese eletroquímica e os processos de oxirredução nem sempre são reversíveis. Devido a essa alta flexibilidade de estado de oxidação, o $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ é um bloco construtor capaz de formar condutores moleculares com uma diversidade de cátions orgânicos de camada aberta, que são aptos a receber elétrons, e com cátions de camada fechada, espécies que, em geral, não trocam elétrons, caso no qual podem ser formados condutores moleculares devido à transferência de elétrons interna⁴². A transferência interna de carga é possível nos complexos de $[\text{Ni}(\text{dmit})]^x$ por causa da pequena diferença de energia entre HOMO e LUMO dessas espécies (1 eV na média³²), devido a essa proximidade quando o complexo está no estado sólido, o orbital HOMO de uma molécula de complexo é capaz de interagir diretamente com o orbital LUMO de outra molécula estruturalmente igual a ela, mas cristalograficamente diferente no sólido, formando, assim, bandas combinadas HOMO-LUMO, que ficam semipreenchidas (Figura 34).

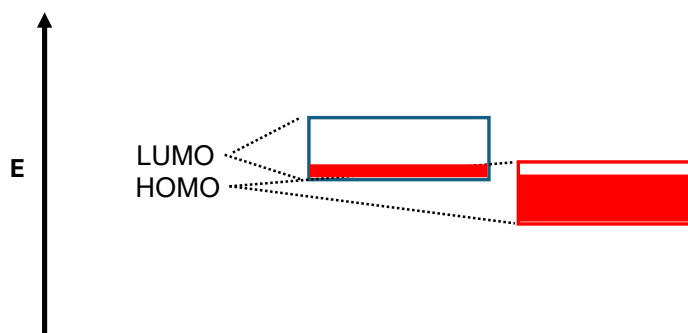


Figura 34 - Ilustração da formação de bandas combinadas HOMO-LUMO através de um processo de transferência interna a partir de uma espécie com orbitais HOMO e LUMO energeticamente próximos.

A combinação dessas duas propriedades, os vários estados de oxidação acessíveis e a pequena separação entre HOMO e LUMO, fez com que o $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ desse origem a diversos compostos de transferência de carga do tipo doador-aceptor. Dentre eles, um dos mais relevantes é o $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, que, além da condutividade metálica à pressão ambiente, se descobriu, em 1986, ser o primeiro composto de coordenação com a capacidade de se comportar como um supercondutor quando submetido à alta pressão, uma propriedade até então conhecida só em condutores moleculares puramente orgânicos^{31, 43}.

Aconteceram mais avanços além dos discutidos para ilustrar a concepção dos primeiros condutores moleculares, entretanto ainda existe uma série de desafios para a implementação desse tipo de material em circuitos eletrônicos, placas de energia solar e baterias. Dentre eles, dois dos maiores são a baixa solubilidade inerente à maior parte desses compostos e sua baixa pressão de vapor, fatores que dificultam o uso de técnicas usuais, como deposição de vapor (do inglês, *chemical vapor deposition*) e impressão de circuitos usando jato de tinta. Uma das estratégias desenvolvidas para sanar esses problemas foi a obtenção de nanossistemas de condutores moleculares que possam ser usados na forma de dispersões ou suspensões coloidais. Entretanto, este tipo de composto tende a formar agulhas e estruturas alongadas que não são estáveis em suspensão, fazendo com que fosse necessário o emprego de agentes estabilizantes, usualmente líquidos iônicos ou polímeros neutros, para modular o formato de partícula, aliados com temperaturas extremamente baixas, da ordem de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^{38, 39, 43, 44}, ou técnicas de deposição eletroquímica^{38, 45}, que em geral apresentam uma baixa eficiência pois densidades altas de corrente causam formação de cristais macroscópicos³⁹. Assim, uma

alternativa encontrada na literatura, que evita o uso de temperaturas extremamente baixas e não tem as desvantagens dos métodos de eletrodeposição, além de dispensar o uso de estabilizantes, é a moagem conjunta de nanopartículas de sílica e um condutor molecular. Por meio desse método, os autores⁴⁶ obtiveram agregados de nanopartículas que são constituídas de núcleos de sílica nanométrica revestidos por (BEDT-TTF)₂I₃, porém, esse material não pode ser facilmente dispersado sem destruir as nanopartículas, pois a interação entre o núcleo das nanopartículas e os seus recobrimentos é fraca, fazendo com que se desprenda facilmente.

A ideia que inspirou o trabalho discutido nessa dissertação foi a de usar como substrato (o núcleo das nanopartículas) um material que possa ser preparado na escala nanométrica e que interaja com o recobrimento de [Ni(dmit)₂] por meio de interações fortes, de forma que o material formado pudesse ser dispersado por ultrassom e depositado novamente sem lixiviar no solvente ou se desfazer. Como o recobrimento a ser usado é de um condutor molecular, é razoável usar os mesmos critérios discutidos anteriormente que maximizam a interação por transferência de carga (potenciais redox compatíveis, estruturas planas, sistema π conjugado e presença de calcogênios) ao escolher um substrato que maximize as interações com o recobrimento. Uma classe de material que potencialmente pode cumprir todos os critérios discutidos é a dos nitretos de carbono poliméricos (NCPs), um tipo de polímero orgânico composto de folhas de unidades de triazina ou heptazina (Figura 35).

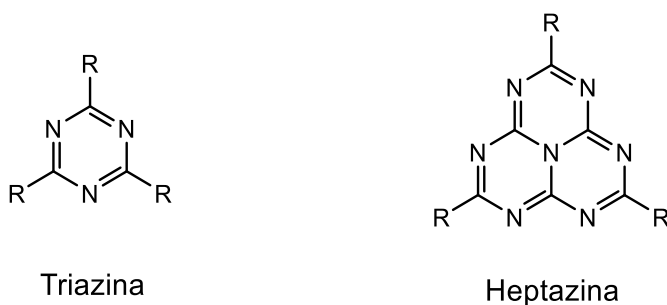


Figura 35 - Estrutura química de triazinas e heptazinas.

Os nitretos de carbono poliméricos são um dos polímeros mais antigos conhecidos, tendo sido sintetizado pela primeira vez em 1834, mas que tiveram uma ressurgência nas últimas décadas para uma série de aplicações tecnológicas, como fotocatalise⁴⁷⁻⁴⁹, dispositivos eletroquímicos⁵⁰, células solares⁵¹, LEDs⁵², e muitas mais^{53, 54}.

Os NCPs podem ser sintetizados a partir do aquecimento de precursores ricos em carbono e nitrogênio, como cianamidas, ureia e melamina, até temperaturas de 300 °C a 600 °C. Com o aquecimento, os precursores reagem entre si por condensação, formando unidades de heptazina ligadas umas às outras na forma de polímeros lineares (1D) nomeadas arbitrariamente *melon* quando foram sintetizadas pela primeira vez⁵⁴, ou estruturas em que folhas 2D empacotadas em um arranjo similar ao do grafite, que deu o nome a essas estruturas como nitretos de carbono grafíticos (g-C₃N₄ se a unidade básica for a triazina ou g-C₆N₈ caso seja a heptazina). Esses materiais como um todo podem ser preparados desde ligeiramente polimerizados até perfeitamente grafíticos e qualquer ponto entre esses extremos, o que gerou, ao longo dos anos, certa confusão quanto a como nomear esses compostos, um consenso proposto é de que os materiais dessa classe como um todo sejam chamados genericamente de NCPs e a nomenclatura de grafítico seja guardada para os materiais grafíticos cristalinos^{47, 50}. Na Figura 36 é apresentado um esquema que representa a formação de NCPs a partir de precursores nitrogenados.

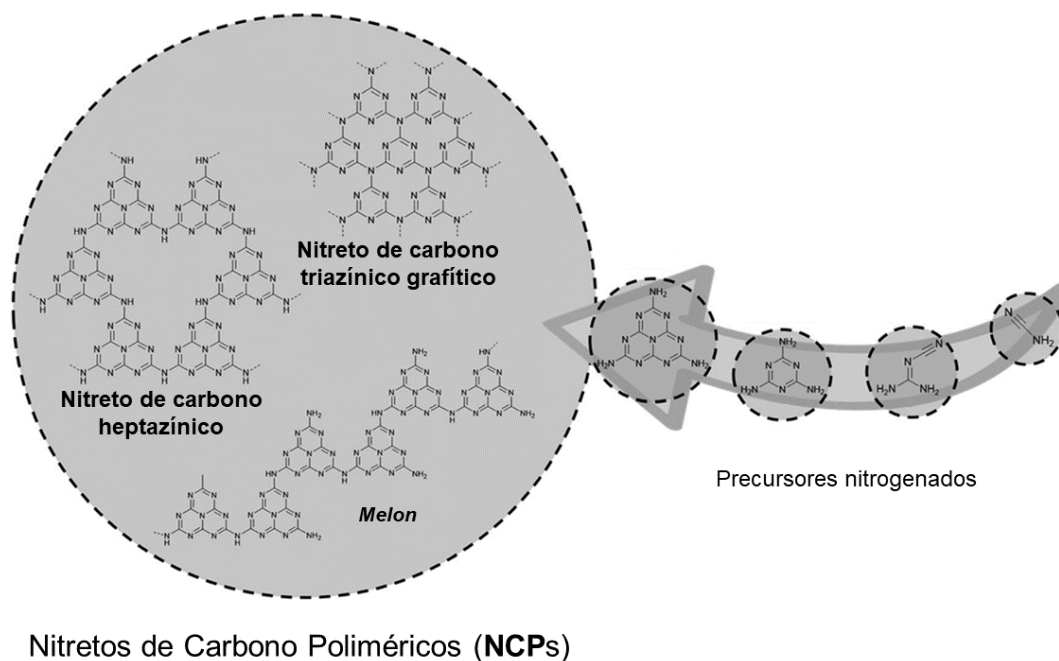


Figura 36 - Ilustração da formação de alguns dos materiais que fazem parte da família dos nitretos de carbono poliméricos a partir de precursores nitrogenados, adaptada da literatura⁴⁷.

Uma das vantagens dos NCPs é a possibilidade de poderem ser preparados com uma gama de sistemas no nível nanométrico (nanossistemas), como nanoesferas, nanobastões e nanofolhas de acordo com o tratamento feito (Figura 37).

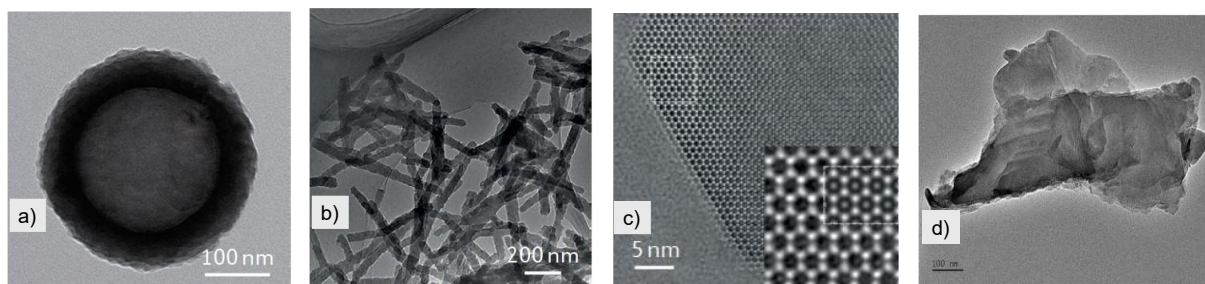


Figura 37 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) extraídas da literatura de nanossistemas de NCPs. **a)** nanoesfera de NCP obtida usando sílica nanométrica como molde.⁵⁵ **b)** nanobastões de NCP formados pela automontagem dos precursores.⁵⁶ **c)** nanofolha de NCP triazínico grafítico cristalino.⁵⁷ **d)** agregado nanométrico de folhas de NCP comum no sólido não tratado.⁵⁸

Cada formato de nanoestrutura é obtido de acordo com o método de síntese empregado, por exemplo, nanoesferas perfeitas como a apresentada na Figura 34a são feitas por meio de métodos que requerem o uso de alguma espécie coadjuvante que possa agir como molde, e nanobastões como os da Figura 37b são obtidos por meio de métodos de auto arranjo dos precursores. Nano folhas perfeitas como a que aparece na Figura 37c, por outro lado, são obtidas pela sonicação de NCP triazínico perfeitamente grafítico, usando-se um solvente apropriado e um ultrassom de alta potência. A forma mais comum que os NCP tomam, porém, é a que aparece na Figura 37d, de lâminas irregulares razoavelmente planares com larguras da ordem de 1000 nm que ficam empilhadas em agregados. Essas folhas podem, no entanto, ser separadas umas das outras ao serem dispersadas com ultrassom em um solvente, usualmente água, e depois recuperadas por centrifugação, como é apresentado na Figura 38. Esse processo pode ser feito usando intensidades de sonicação mais suaves, em banho de ultrassom, ou mais intensas, usando um sonicador de alta potência dentro da dispersão. Quanto mais suave e curta for a sonicação, maiores são as folhas obtidas do material, porém menor é o aproveitamento do processo pois poucas folhas separam do maciço. Usar uma potência mais alta desprende mais folhas, porém também às despedaça. A largura final varia muito com o processo exato empregado, quando isoladas umas das outras essas folhas chegam a ter espessuras monoatômicas (da ordem de 0,5 nm)^{47, 49, 50, 53, 59}.



Figura 38 - Ilustração do processo de esfoliação de um NCP assistida por ultrassom adaptada da literatura⁵⁰.

Discutindo agora das propriedades eletrônicas, só de observar a estrutura das unidades de heptazina que constituem quase todos os NCP é possível ver que duas das diretrizes para preparar um composto de transferência de carga são cumpridas, a da planicidade e a da presença de sistema π conjugado. Mas para julgar se há compatibilidade dos potenciais redox é preciso primeiro entender a natureza da interação doador-aceptor nesse sistema. Os NCP são semicondutores com banda de valência ao redor de +1,57 V (todos os potenciais sempre referentes ao eletrodo padrão de H) e banda de condução ao redor de -1,12 V⁴⁷ (Figura 39), as interações em que os NCP são doadores simples são regidas pela banda de valência e as interações em que são aceptores são regidas pela banda de condução. Se estiver em contato com uma espécie rica em elétrons com potencial de oxidação próximo de -1,12 V o NCP pode ser um aceptor de elétrons.

Para que o NCP seja um doador de elétrons, por outro lado, é preciso que a espécie receptora tenha um potencial de redução próximo de +1,57 V. Para colocar esses valores em perspectiva, Cl_2 gasoso tem potencial de redução de +1,36 V, ou seja, nem sequer uma substância tão oxidante quanto o Cl_2 é capaz de remover elétrons de um NCP. Isso se dá devido ao caráter elétron deficiente do anel heptazínico, de tal forma que é mais comum ver estruturas heptazínicas como aceptoras de elétrons⁶⁰. Uma exceção é quando o NCP é exposto à luz ultravioleta (UV), nesse caso elétrons são promovidos da banda de valência para a de condução e esse estado fotoexcitado é um excelente doador de elétrons fotogerados.

Uma propriedade que traz muita flexibilidade aos NCPs é a facilidade com que se pode modificar seus *band gaps* e os valores absolutos de energia das suas bandas. É possível variar o *band gap* desse tipo de material mudando a temperatura em que é feita a síntese⁶¹, e dopando com elementos como S, O, B, I e P, é possível, além de

mudar os *band gaps*, mudar também os níveis absolutos das bandas⁴⁷. Na Figura 39, é apresentado um diagrama de bandas comparando os valores de NCPs dopados.

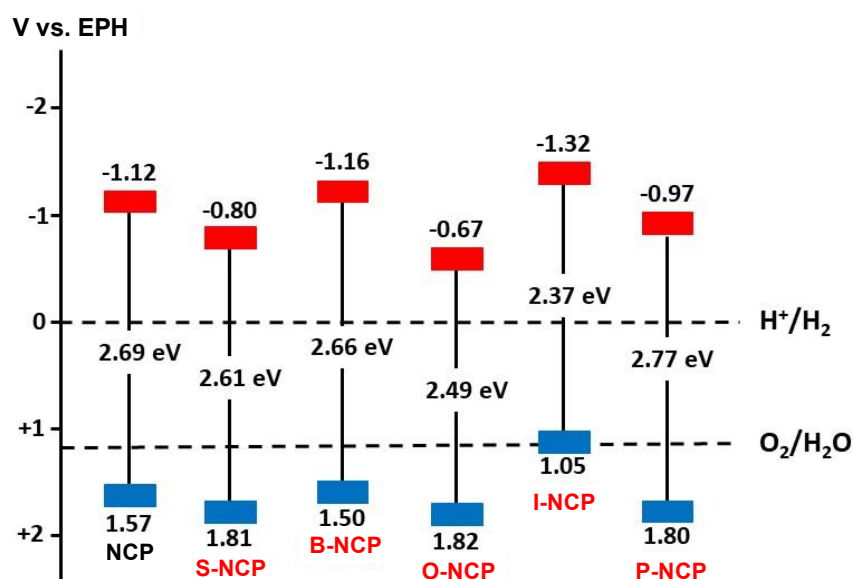


Figura 39 - Ilustração dos potenciais redox das bandas e os *band gaps* de um NCP puro comparado aos valores de NCPs dopados com S, B, O, I ou P adaptada da literatura.⁴⁷

No contexto usual para a maior parte dos semicondutores a palavra *dopagem* implica na substituição de um elemento por outro em uma etapa pós síntese, e isso também pode ser feito com nitretos de carbono, como no caso do O-NCP da Figura 39 em que a dopagem é feita usando peróxido de hidrogênio em um tratamento hidrotermal⁶². Porém, no contexto dos NCP, outra forma comum de dopagem consiste no uso de um precursor rico no elemento que se quer dopar. É possível obter, por exemplo, o S-NCP que também aparece na Figura 36 usando-se tioureia ao invés de ureia como precursor⁶³. Outra possibilidade é combinar um precursor comum como a ureia com outra substância rica em O, como o ácido oxálico⁶⁴. Essa estratégia de se projetar o *band gap* e alterar os níveis absolutos das bandas de valência e condução se apresenta como uma ferramenta para se conseguir alinhar energeticamente a banda de condução do NCP (que receberá densidade eletrônica no processo de transferência de carga) com o HOMO do revestimento de [Ni(dmit)₂].

O nível energético do HOMO das espécies de [Ni(dmit)₂] pode ser estimado pelos potenciais de oxidação de cada uma delas usando voltametria cíclica²⁹, os valores puderam ser encontrados na literatura^{65, 66} e são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Potenciais de oxidação em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) do complexo $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ de -2 até +x, sendo x um valor fracionário, em diclorometano com o But_4NPF_6 como eletrólito.⁶⁵

Pares redox do $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	Potencial de oxidação / V vs. EPH
-2 $\rightarrow$ -1	-0,03
-1 $\rightarrow$ 0	+0,46
0 $\rightarrow$ +x	+1,53

Dentre os pares de oxidação do $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, o primeiro, de -2 para -1, com potencial de oxidação igual a -0,03 V (em diclorometano), apresenta valor muito afastado do potencial de redução do NCP (-1,12 V⁴⁷) para que aconteça uma interação doador-aceptor. Em outros solventes o potencial de oxidação muda, chegando até a faixa ao redor de -0,15 V⁶⁶, que são valores mais próximos do NCP, porém ainda incompatíveis. Uma das ferramentas para remediar essa incompatibilidade é a dopagem. A inserção de átomos de O na estrutura do NCP permite criar defeitos na estrutura que tem potenciais de redução mais baixos (-0,67 V)⁴⁷. Esses pontos em que o oxigênio dopa a estrutura apresentam potenciais de oxidação mais compatíveis com o $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, criando a possibilidade que o complexo possa se ancorar ali, porém a diferença ainda excede o limite de -0,3 V que defendem Lydie e Tanaka²⁹. Por este motivo é necessário usar um cátion que possa atuar como um estabilizador da transferência de carga, interagindo simultaneamente com o substrato e o recobrimento das nanoestruturas, ou como um intermediador do processo, reagindo primeiro com uma espécie e em seguida com a outra.

Uma família de cátions famosa por ter a propriedade de mediar processos de transferência de elétrons que encontrou aplicações tanto com NCPs quanto com $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ é a dos *viologens*. Em uma aplicação de cátions dessa família com NCPs encontrada na literatura foi estudado o uso de três *viologens* como mediadores da transferência de elétrons em uma reação de fotocatalise⁶⁷. Em outro estudo, desta vez em combinação com o $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, um desses cátions foi usado para sintetizar um material que, no escuro, é um isolante, mas, quando irradiado com luz ultravioleta (UV), torna-se um condutor metálico paramagnético⁶⁸.

Na aplicação citada⁶⁷ em que *viologens* foram empregados para mediar a transferência de elétrons em uma reação de fotocatalise, os autores estudaram a

geração fotocatalítica de H_2 a partir da água usando um catalisador que consistiu de nanopartículas de platina depositadas em NCPs impregnados com *viologens*. Naquele trabalho, o NCP foi sintetizado por calcinação da ureia e impregnado com soluções aquosas (Figura 40) de três tipos de *viologens*.

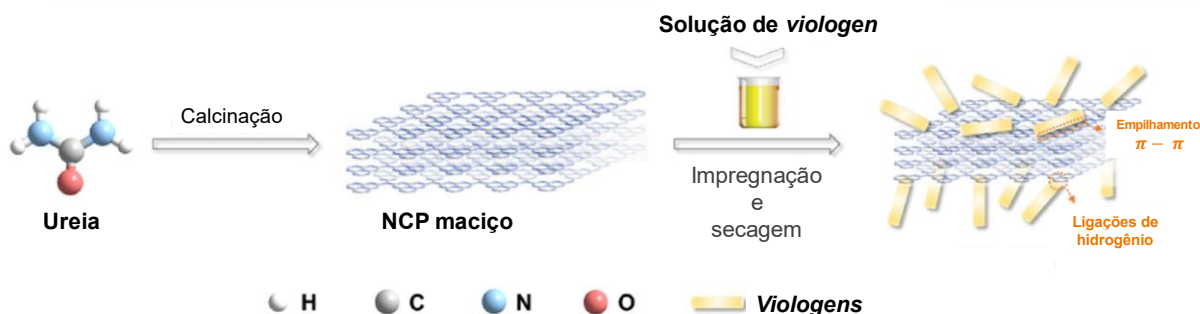


Figura 40 - Ilustração do processo de síntese de um NCP a partir de ureia e a impregnação da sua superfície com *viologens* que são mostrados interagindo por empilhamento $\pi - \pi$ ou ligações de hidrogênio, adaptada da literatura.⁶⁷

Cada um dos três *viologens* foi projetado com grupos substituintes de forma que tivessem potenciais de redução ligeiramente diferentes, como uma forma de modular a interação de empilhamento $\pi - \pi$ no sistema. Outro aspecto que foi estudado foi o uso de um substituinte capaz de fazer ligações de hidrogênio, assim foi possível comparar a importância desse tipo de interação com o empilhamento $\pi - \pi$ sozinho. As estruturas dos *viologens* testados são apresentadas na Figura 41a, acompanhadas dos potenciais de redução de cada uma das espécies. Durante o processo de impregnação, os autores notaram que os três *viologens* aderiram igualmente bem à superfície e que não houve uma interação mais forte com o *viologen* capaz de fazer ligações de hidrogênio. Após a impregnação da superfície de NCPs com cada um dos *viologens*, os autores testaram o efeito deles na produção fotocatalítica de hidrogênio. Os resultados obtidos mostraram que o catalisador é de 8 a 29 vezes mais eficiente quando algum dos *viologens* está presente no meio (Figura 41b), sendo o *viologen* que aumenta mais a eficiência catalítica o que tem o LUMO mais próximo da banda de condução do NCP.

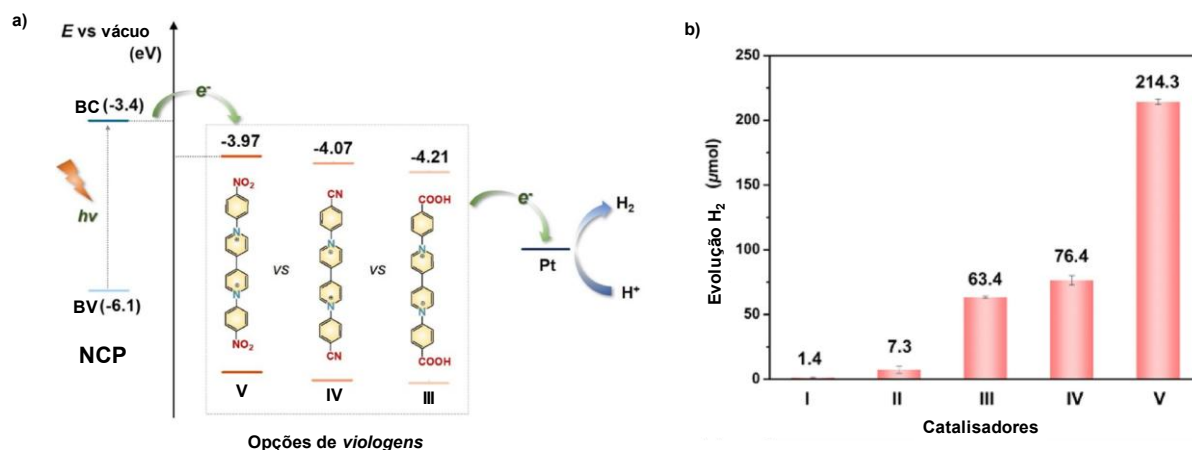


Figura 41 - a) Ilustração do processo de transferência de elétron fotogerado no NCP para um de três *viologens* com estruturas químicas e potenciais de diferentes. **b)** Gráfico mostrando a eficiência da evolução fotocatalítica de H₂ por cinco catalisadores diferentes, sendo, I: NCP puro, II: NCP+(nanopartículas de Pt), III a V: NCP+(nanopartículas de Pt)+(um *viologen* dentre III, IV ou V). Adaptado da literatura.⁶⁷

O mecanismo proposto para explicar o efeito observado foi que esses *viologens* sejam capazes de receber elétrons fotogerados no NCP e depositá-los nas nanopartículas de platina, onde acontece a reação. Os resultados que mostraram que a diferença de eficiência entre os *viologens* está relacionada com a proximidade energética do LUMO de cada espécie com a banda de condução dos nitretos evidenciaram como esse parâmetro pode ser alterado racionalmente para aplicar *viologens* em um sistema com NCP, esses resultados mostraram também que o empilhamento $\pi - \pi$ é a forma de interação mais importante para impregnar NCPs e *viologens* em geral interagem bem com a superfície planar.

No caso do material envolvendo *viologens* e [Ni(dmit)₂], os autores⁶⁸ usaram o *viologen* mais antigo, o *paraquat*, em combinação com [Ni(dmit)₂]⁻ para sintetizar um material que, no escuro, é um isolante, mas, quando irradiado especificamente com luz UV de 365 nm, torna-se um condutor metálico que tem simultaneamente *spins* localizados. Esse foi o primeiro material no qual se demonstrou que um processo causado pela luz pode transformar, de forma reversível, um material originalmente isolante em um condutor metálico (Figura 42).

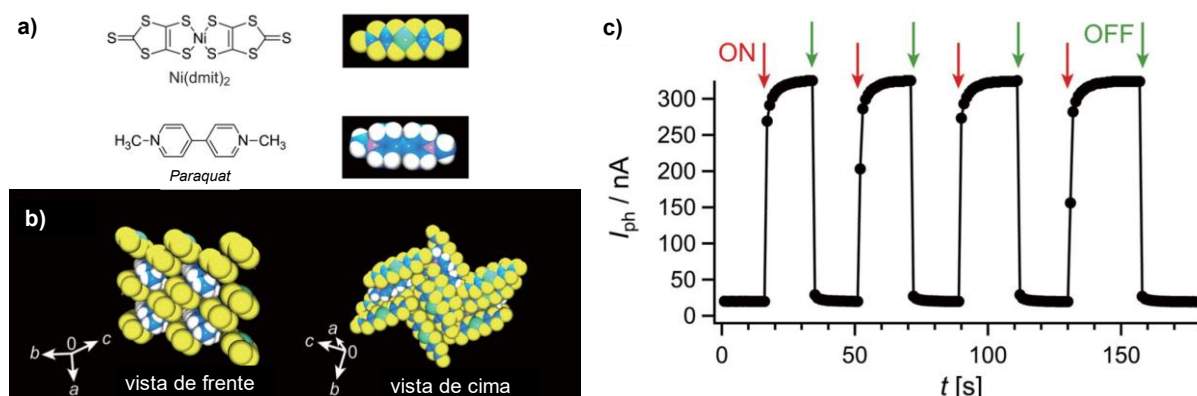


Figura 42 - a) Estruturas químicas do $[\text{Ni(dmit)}_2]$ e do *paraquat* com suas respectivas representações de esferas coloridas. **b)** Estrutura cristalina mostrando o empacotamento cristalino no $(\text{paraquat})[\text{Ni(dmit)}_2]_2$ com pontos de vista de frente e de cima em relação aos eixos cristalinos **c)** Gráfico da condutividade de um cristal de $(\text{paraquat})[\text{Ni(dmit)}_2]_2$ em função do tempo, nos pontos marcados ON o cristal é exposto a luz UV de 365 nm, nos pontos marcados OFF a iluminação é cessada. Adaptadas da literatura⁶⁸.

Essa mudança de propriedade no $(\text{paraquat})[\text{Ni(dmit)}_2]_2$ é explicada pela absorção de luz e subsequente transferência de carga do $[\text{Ni(dmit)}_2]^-$, que é oxidado a $[\text{Ni(dmit)}_2]^0$, para o *paraquat*, que é reduzido de 2+ a um cátion radical ($+•$). Os *spins* localizados responsáveis pelo paramagnetismo ficam no $\text{paraquat}^{+•}$, e a banda semipreenchida, responsável pela condução, é formada pela interação entre $[\text{Ni(dmit)}_2]^0$ e $[\text{Ni(dmit)}_2]^-$. As aplicações propostas para esse material foram de que ele fosse usado como um magneto que pode ser ligado com *input* de luz, por exemplo em transistores orgânicos^{32, 68}.

Nesse material, por envolver $[\text{Ni(dmit)}_2]^-$ que apresenta potencial de oxidação relativamente alto, é necessária incidência de luz para que aconteça transferência de carga, mostrando que a separação entre o HOMO do $[\text{Ni(dmit)}_2]^-$ e o LUMO do *paraquat* é equivalente a 365 nm, ou seja, 3,4 eV ao converter. Essa diferença pode ser diminuída se for usado $[\text{Ni(dmit)}_2]^{2-}$, e a estrutura do *paraquat* pode ser usada como inspiração para escolher um *viologen* compatível com o sistema. Para entender a dinâmica do processo de transferência de carga é preciso ter em mente os potenciais de redução do *paraquat*⁶⁹: a primeira redução, de +2 para $+•$, acontece em -0,44 e a segunda, de $+•$ para 0 acontece em -0,59 V, assim a espécie que tem LUMO mais próximo da banda de condução do O-NCP (-0,67 V) é o monocátion que é criado com a exposição à luz UV. Existe, porém, uma opção mais simples de monocátion que provavelmente tem um potencial de redução próximo dessa faixa, o *viologen* mais

simples, o $(mb)^+$, um cátion que é obtido pela metilação da 4,4'-bipiridina e pode ser reduzido a um radical neutro (Figura 43).

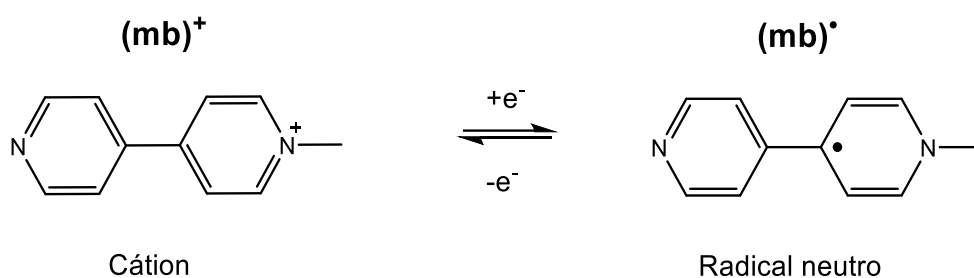


Figura 43 - Ilustração do equilíbrio redox no cátion coordenante $(mb)^+$.

Tais fatores mostram, então, que o $(mb)^+$ e cátions estruturalmente similares a ele tem potencial de atuarem como uma ponte capaz de unir um substrato de NCP a um revestimento de $[Ni(dmit)_2]^{2-}$ em um nanossistemas que pode ter um formato que depende, sobretudo, do tratamento ao qual se submete o NCP.

4.2 Síntese e caracterização do complexo (mb)₂[Ni(dmit)₂]

4.2.1 Síntese do ligante (dmit)²⁻ e isolamento na forma de (But₄N)₂[Zn(dmit)₂]

Devido à natureza radicalar do início da formação do ligante (dmit)²⁻, o contato com o oxigênio e a umidade do ar são os fatores que mais prejudicam o rendimento final, o que torna necessário realizar toda a síntese em atmosfera inerte. Entretanto, o produto (But₄N)₂[Zn(dmit)₂] é estável em contato com o ar e pode ser obtido em grande quantidade com alto rendimento. Na Figura 44, é apresentado o mecanismo de formação do ligante (dmit)²⁻.

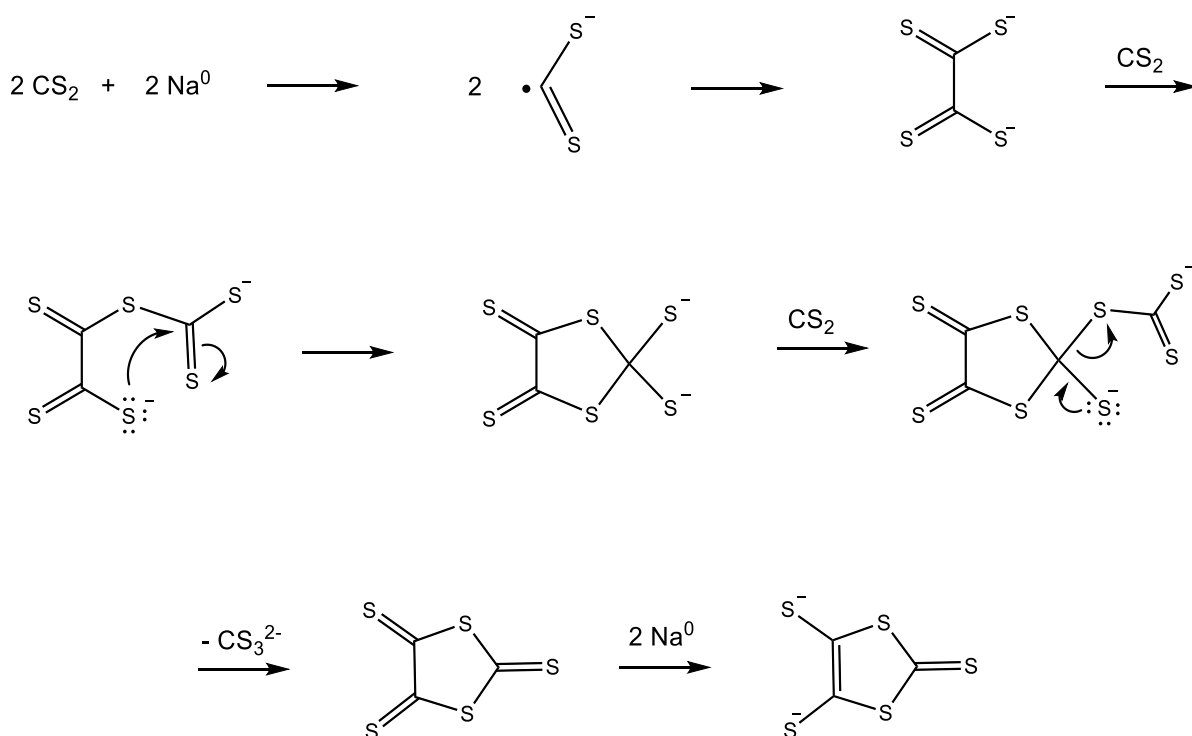


Figura 44 - Mecanismo de formação do ligante (dmit)²⁻, adaptado da literatura.⁷⁰

A primeira etapa do mecanismo consiste na formação de radical de sulfeto de carbono a partir da reação com Na⁰ e subsequente formação de tetratiooxalato (C₂S₄²⁻) pelo acoplamento de duas moléculas de $\cdot\text{CS}_2$. Todos os rearranjos e reações que seguem essa primeira etapa não envolvem radicais, o que faz dessa a etapa limitante na síntese, devido à reatividade inerente a espécies radicalares. Por si só, Na⁰ é capaz de iniciar a formação de radicais, porém são radicais com cinética de formação lenta. Além disso, a passivação da superfície do sódio metálico por compostos de enxofre leva a rendimentos extremamente baixos. O uso de dmf permite sobrepor ambas essas limitações. Sua capacidade de solubilizar precipitados de enxofre formados na

superfície do sódio acelera a reação e, além disso, a formação de radicais estáveis de dmf acontece prontamente⁷¹, o que facilita a propagação da reação. Observou-se, porém, que excesso de dmf ou adição rápida levam à formação de precipitado gelatinoso, produto impuro e baixo rendimento. Ao se adicionar o solvente gota a gota ao longo de algumas horas, com agitação constante, foi possível limitar esses efeitos.

A síntese do produto foi realizada usando um procedimento adaptado da literatura⁷², as etapas da reação são ilustradas na Figura 45.

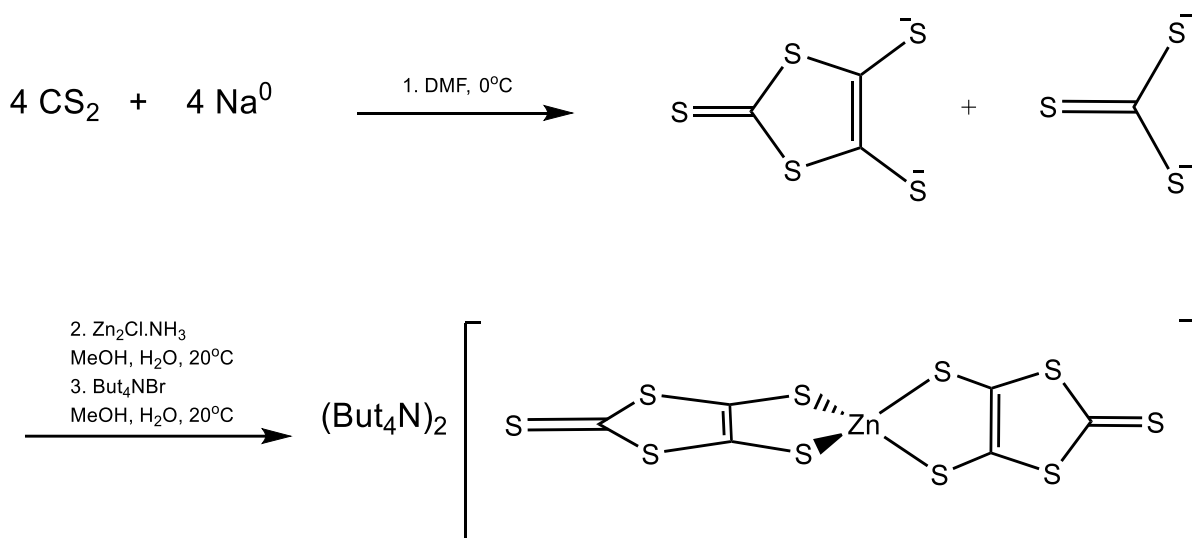


Figura 45 - Etapas da síntese do ligante (dmit)²⁻ e seu isolamento na forma de complexo de Zn (II).

Um balão de 1 L de três vias foi usado para fazer a reação; e outro menor, para transferir todos os reagentes na forma de líquidos ou soluções para o maior por meio de uma cânula usando pressão de argônio. Na Figura 46 é apresentada uma fotografia da montagem usada.

Nesse sistema foi usado um cilindro de argônio (Ar) como fonte do gás, conectado por meio de uma agulha a um primeiro balão de três vias, marcado com o número **1** na Figura 43 e na Figura 44a. O balão **1** tem uma bexiga de látex acoplada que serve como moduladora de pressão e uma cânula que se conecta ao meio reacional (Figura 47a), ao mergulhar a ponta desta cânula no líquido ou solução a pressão de Ar empurra o líquido até o meio reacional.

Para que a bexiga pudesse fazer o seu papel de manter a pressão positiva e um fluxo contínuo, foi acoplada uma agulha extremamente fina (usada normalmente para injetar insulina) ao septo de borracha que se comunica com o balão, e a bexiga

foi instalada por cima do septo. Desta forma todo o Ar preso na bexiga é forçado a passar através da agulha e o seu fluxo é modulado, assim o reservatório de Ar dentro da bexiga não se esvazia rapidamente e, além disso, serve como indicação visual da pressão atual.

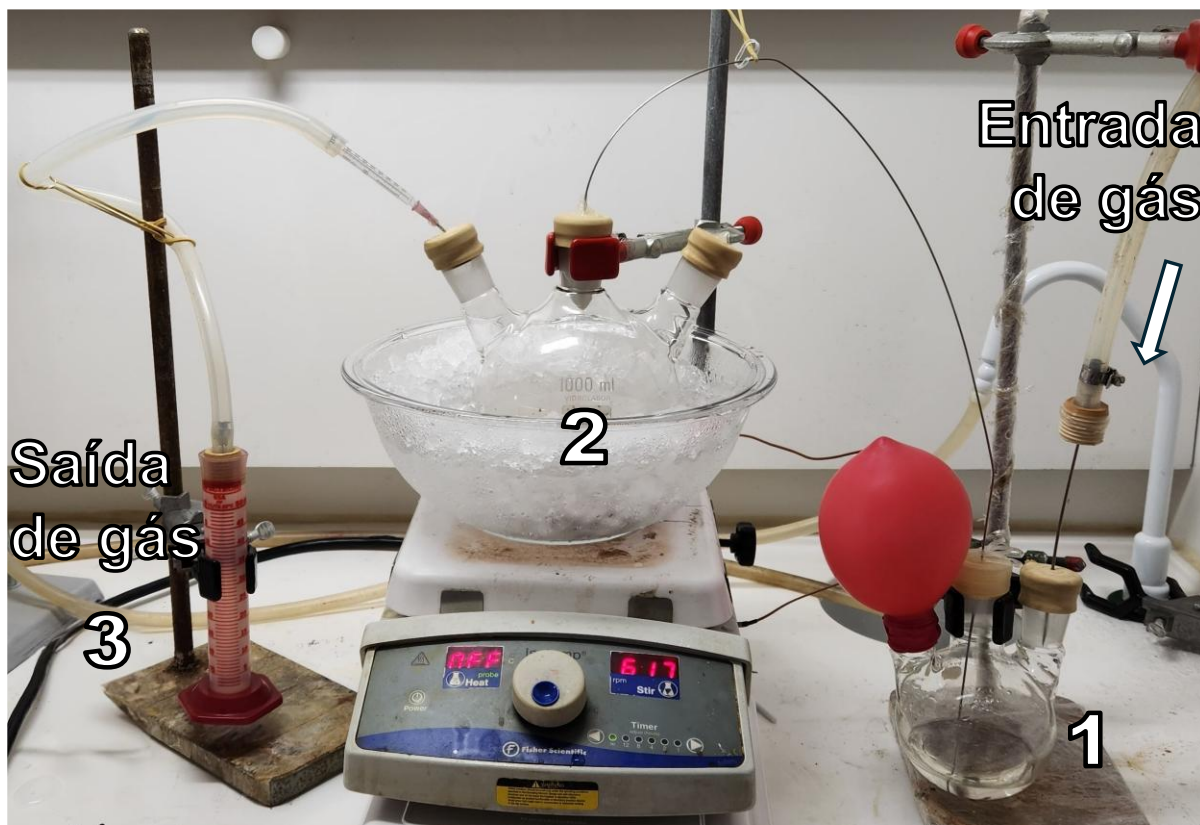


Figura 46 - Montagem para síntese de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$.

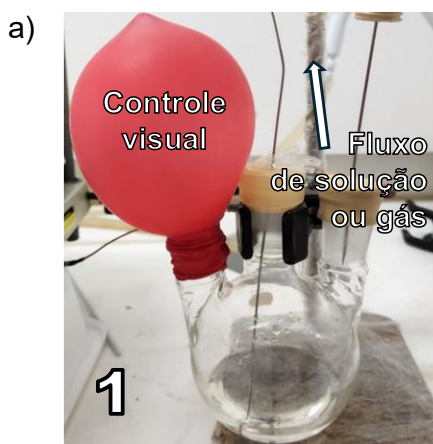


Figura 47 - a) Balão de três vias usado para introduzir líquidos ao meio reacional, marcado com o número 1. b) Balão de três vias usado como meio reacional marcado com o número 2, com cânula gotejando líquido.

De acordo com a pressão no balão **1** maior é o fluxo de solução pela cânula até o meio reacional (marcado com o número **2**), que pode ir desde gotas como é mostrado na Figura 47b até fluxos maiores, limitados pelo diâmetro interno da cânula. Na saída de gás do sistema, marcada com o número **3** na Figura 46 o Ar que fluiu pelo sistema é liberado para a capela por uma agulha mergulhada em óleo de silicone; quanto maior for o volume de óleo de silicone, maior é a pressão no meio reacional e menor é o fluxo admitido do balão **1** para o **2**, assim criando mais uma forma de controlar a admissão de reagentes.

Inicialmente, 13,846 g (0,60 mol) de sódio ralado foram adicionados ao balão **1**, em seguida, o sistema foi purgado com argônio e imerso em banho de gelo a 0 °C. Após isso, adicionou-se 30,00 mL (0,50 mol) de CS₂ usando o sistema de canulação e, na sequência, 80 mL de dmf ao longo de 4 h, enquanto se manteve o sistema a 0 °C por meio da reposição do banho de gelo. A velocidade do fluxo de líquidos pôde ser controlada pela variação da diferença de altura entre os balões, pelo controle da pressão no balão **1** e na saída **3**. Após o término da adição de dmf, permitiu-se que o sistema chegasse à temperatura ambiente e a agitação foi mantida por mais 20h, terminando a primeira etapa da síntese.

Após o fim da primeira etapa, o sistema, ainda sob agitação, foi resfriado novamente até 0 °C, e adicionou-se 100 mL de metanol seco e degaseificado para destruir quaisquer resquícios de sódio presentes. Na sequência, uma solução degaseificada de 140 mL de metanol e 160 mL de água foi adicionada ao sistema e o banho de gelo foi removido.

Em seguida, preparou-se uma solução de 160 mL de NH₄OH e 17,041 g (0,125 mol) de ZnCl₂ em 160 mL de metanol degaseificado, que foi adicionada ao meio reacional ao longo de 5 minutos. A adição de Zn^{II} permite separar (dmit)²⁻ do subproduto CS₃²⁻, que é formado em quantidade equimolar, graças a formação do complexo [Zn(dmit)₂]²⁻, que pode ser isolado do meio reacional facilmente. É necessário que essa adição seja feita na forma de uma solução amoniacal para evitar a precipitação de hidróxidos do metal em contato com o meio reacional.

Preparou-se, também, uma solução de 80,439 g (0,25 mol) de But₄NBr em 200 mL de água degaseificada. Essa solução foi adicionada, gota a gota, ao meio reacional durante 4 h, sob agitação constante, que foi mantida pelas 20 h seguintes.

Por fim, o sistema foi filtrado e o sólido vermelho-violeta obtido foi lavado com alíquotas de 30 mL de isopropanol até que o filtrado saísse límpido. O sólido foi então seco a vácuo, obtendo-se 113,15 g (0,12 mol) de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$, correspondendo a um rendimento de 96%. O produto obtido pôde ser usado sem purificação posterior e foi caracterizado por ponto de fusão, AA e espectroscopia IV. Observou-se um ponto de fusão de 163 °C para o produto, que concorda com a faixa de 162 °C a 164 °C descrita na literatura⁷³. Ademais, o valor de absorção atômica de Zn encontrado foi de 6,55% comparado a um valor teórico previsto de 6,94%. Na Figura 48a é apresentada uma fotografia do sistema de filtração, acompanhada de uma fotografia do produto na Figura 48b.

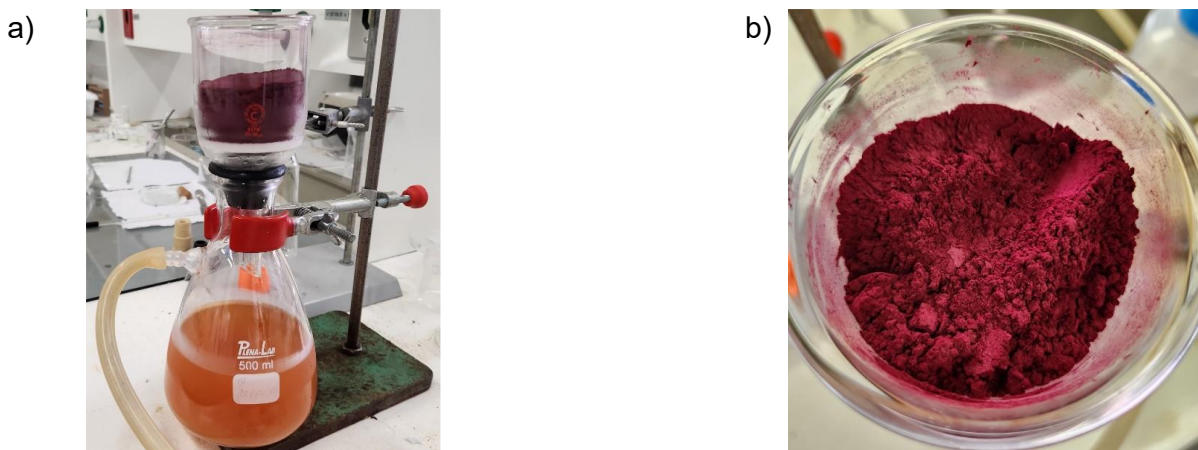


Figura 48 - a) Fotografia do sistema de filtração e **b)** fotografia do produto formado, $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$.

Foi obtido espectro na região do IV do composto em pastilha de KBr que é apresentado na Figura 46, acompanhado de uma expansão da região a partir de 1800 cm^{-1} na Figura 47. As atribuições do espectro são resumidas na Tabela 4.

Entre 2800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , há estiramentos de ligações C-H nas cadeias alifáticas do contra íon $(\text{But}_4\text{N})^+$, enquanto os sinais de interesse para determinar a formação do ligante $(\text{dmit})^{2-}$ aparecem em frequências mais baixas. Nessa região observa-se em 462 cm^{-1} pico referente à deformação angular das ligações S-C-S⁷⁴, em 526 cm^{-1} pico causado por modo vibracional de respiração do anel⁷⁴, e em 1056 cm^{-1} e 1032 cm^{-1} par de picos de estiramento da ligação C=S terminal. Esses sinais são os mais importantes para determinar a formação do anel de dmit^{74, 75}. Além disso, em 1412 cm^{-1} aparece estiramento da ligação C=C e em 890 cm^{-1} estiramento das ligações C-S.⁷⁴

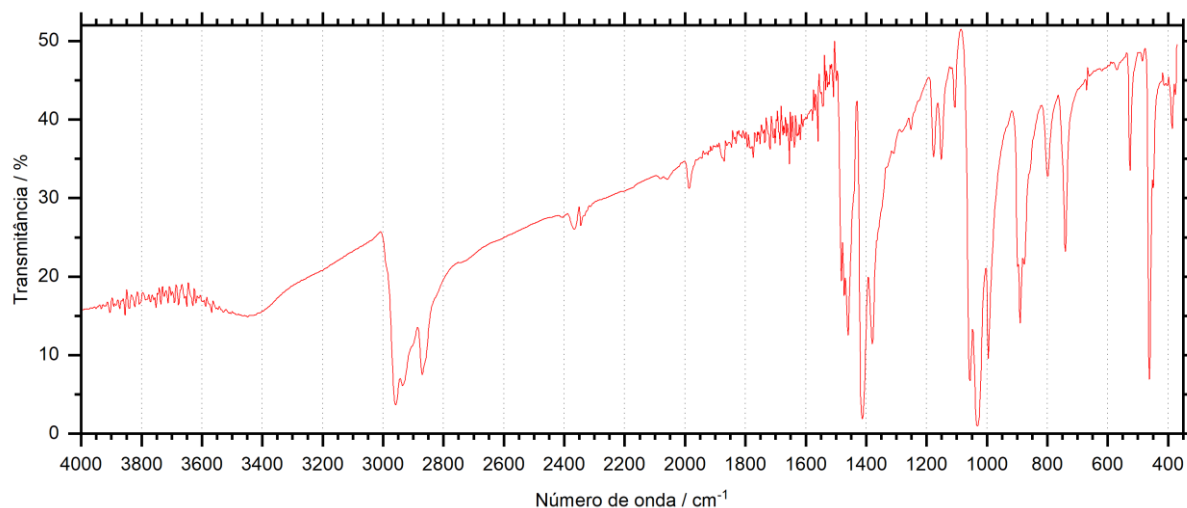


Figura 49 - Espectro na região do IV de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$.

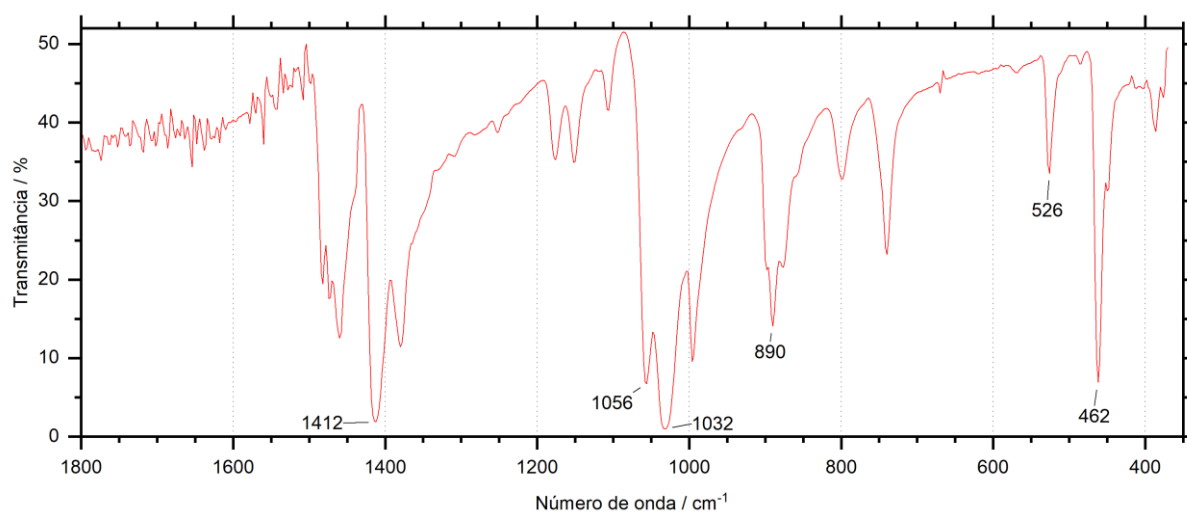


Figura 50 - Expansão da faixa de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} do espectro na região do IV de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$.

Tabela 4. Interpretação dos dados da espectroscopia na região do IV de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$.

Atribuições	Frequências / cm^{-1}
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{dmit}}$	1412
$\nu(\text{C}=\text{S})$	1056, 1032
$\nu(\text{C}-\text{S})$	526, 890
$\varphi(\text{dmit})$	526
$\sigma(\text{S}-\text{C}-\text{S})$	462

Estiramento (ν), modo de respiração (φ), deformação angular (σ)

4.2.2 Síntese do precursor (PhCO)₂dmit

Por meio da acilação do ligante no complexo (But₄N)₂[Zn(dmit)₂], foi possível obter o produto 4,5-bis(tiobenzoil)-1,3-ditiol-2-tiona ((PhCO)₂dmit) que foi, posteriormente, usado como precursor na síntese de complexos de Ni. Na Figura 51 é apresentado um esquema da reação.

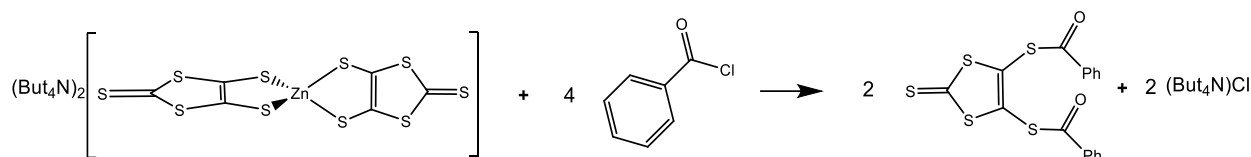


Figura 51 - Reação de acilação do ligante (dmit)²⁻ para formar (PhCO)₂dmit.

Seguiu-se rota adaptada da literatura⁷², a reação é ilustrada na Figura 48. Em um balão de fundo redondo de 250 mL solubilizou-se 20,000 g (0,02 mol) de (But₄N)₂[Zn(dmit)₂] em 150 mL de acetona sob agitação constante, formando solução com intensa coloração vermelho-escuro. Foram então adicionados 6,00 mL (0,05 mol) de cloreto de benzoíla, a solução mudou rapidamente de vermelho para amarelo e em seguida observou-se a formação de precipitado, após 1 hora o produto foi filtrado e lavado com pequena quantidade de acetona e em seguida água em abundância. O sólido foi então recristalizado no mínimo de acetona a quente, cristalizando de um dia para o outro na geladeira. Após filtrar e secar a vácuo por 24h foram obtidos 14,960 g (0,036 mol) de produto, referente a um rendimento total de 92%. O produto foi caracterizado por ponto de fusão, análise elementar (Tabela 5) e espectroscopia na região do IV.

O ponto de fusão do produto obtido foi de 144 °C, na literatura⁷² a faixa descrita é de 143 °C a 144 °C.

O espectro de absorção na região do IV do produto é apresentado no apêndice, na Figura A5 e na Figura A6.

Tabela 5. Análise elementar de 4,5-bis(tiobenzoil)-1,3-ditiol-2-tiona teórico e experimental.

Análise elementar	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Teórico	50,22	2,48	0	39,43
Experimental	50,21	2,46	0,02	39,21

4.2.3 Síntese do complexo precursor $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$

Foi utilizado, para essa reação, sistema análogo ao descrito previamente na seção referente à síntese de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$, com um balão de fundo redondo de três vias, no qual foi feita a reação, e outro menor, que foi usado para transferir soluções para o meio reacional sem contato com o ar. Na Figura 52 são ilustradas as etapas da reação.

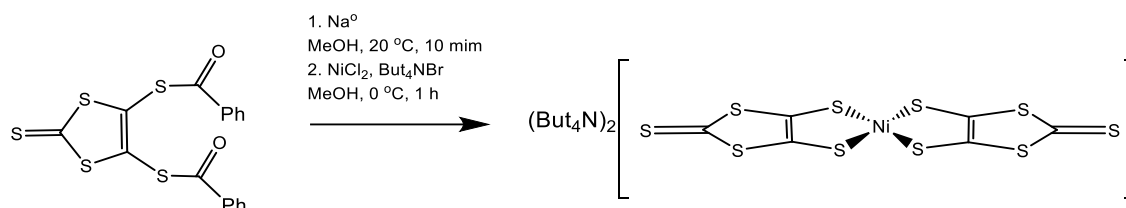


Figura 52 - Reações de síntese de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ a partir de $(\text{PhCO})_2\text{dmit}$.

Dispersou-se 5,000 g (0,012 mol) de $(\text{PhCO})_2\text{dmit}$ em 62 mL de metanol em um balão de fundo redondo de três vias de 250 mL. Em outro balão de fundo redondo de três vias de 100 mL, adicionou-se 62 mL de metanol, que foi então resfriado em banho de gelo, e adicionou-se 0,600 g (0,026 mol) de sódio metálico, com intuito de gerar metóxido de sódio. Os dois balões foram conectados com uma cânula, o sistema foi purgado usando argônio e, a seguir, a solução de metóxido de sódio, já resfriada, foi então transferida, por canulação, para o meio reacional, ao longo de 5 minutos, e a agitação foi mantida por mais 15 minutos após completar a transferência. Observou-se a mudança do meio reacional de uma dispersão de sólido amarelo para uma solução vermelho-escura. Preparou-se uma solução de 1,250 g (0,0052 mol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 41,7 mL de metanol em um novo balão de duas vias e, usando uma cânula limpa, adicionou-se essa solução ao meio reacional, ao longo de 5 minutos. Durante a adição da solução de Ni^{II} , o meio reacional muda de vermelho para roxo. Foi preparada uma solução de 33,500 g (0,010 mol) de $(\text{But}_4\text{N})\text{Br}$ em 62,5 mL de metanol, que foi adicionada ao sistema, ao longo de 15 minutos, usando a cânula já instalada. O sistema foi mantido sob agitação por 6 horas e, após esse período, foi levado ao congelador de um dia para o outro, com isso, uma grande quantidade de precipitado verde-escuro foi formado. Filtrou-se o precipitado em funil de Büchner, lavando o sólido primeiramente com álcool isopropílico, depois com água destilada e, por fim, com álcool isopropílico novamente, até que o filtrado se tornasse translúcido. O sólido obtido foi recristalizado em acetonitrila. Após filtração, foram obtidos

3,380 g (0,0036 mol) de sólido verde-escuro com aspecto de agulhas finas, que corresponde a um rendimento final de 69%. O produto foi caracterizado por análise elementar CHNS e AA, e espectroscopia na região do IV. A análise elementar de CHNS e o resultado de AA de Ni, Tabela 6, apresentam resultados próximos aos teóricos.

Tabela 6. Análise elementar de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ teórico e experimental.

Análise elementar	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Ni (%)
Teórico	48,74	7,75	2,99	34,25	6,27
Experimental	47,09	7,80	2,85	32,56	6,00

Obteve-se espectro IV do composto em pastilha de KBr, Figura 53. Entre 2800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , aparecem estiramentos de ligações C-H nos carbonos alifáticos do contra íon $(\text{But}_4\text{N})^+$, já os sinais de interesse para determinar a formação do complexo são observados com mais detalhes na expansão do espectro, apresentada na Figura 54, com atribuições apresentadas na Tabela 7.

Na faixa do IV, as vibrações mais relevantes para diferenciar entre as espécies que podem ser formadas são as de $\nu(\text{C}=\text{S})$ terminal e $\nu(\text{C}=\text{C})$. Enquanto $\nu(\text{C}=\text{S})$ causa formação de um padrão de dois picos que variam pouco, cerca de 10 cm^{-1} comparando $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ e $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ aparece como um pico único com uma variação de frequência muito maior, quase 100 cm^{-1} , fazendo desta a vibração mais útil para determinar o estado de oxidação do complexo. Enquanto em $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ $\nu(\text{C}=\text{C})$ aparece por volta de 1440 cm^{-1} , com o aumento do estado de oxidação do complexo, o sinal é deslocado para frequências mais baixas, 1353 cm^{-1} em $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$.⁷⁶ No produto obtido, é observado sinal marcante em 1436 cm^{-1} que, somado à concordância das frequências dos outros sinais, e junto das análises elementares, confirma a formação de $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$, o complexo de interesse.

O complexo $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ pode ser oxidado em solução, formando $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ primeiro e em seguida o complexo neutro $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. A versão completamente oxidada tem ponto de fusão bem diferente das demais, cristaliza em placas e tem solubilidade notadamente dissimilar, sendo facilmente discernível. Já as espécies carregadas têm pontos de fusão próximos e cristais em forma de agulha, o que torna necessário métodos espectroscópicos para identificar o produto obtido.

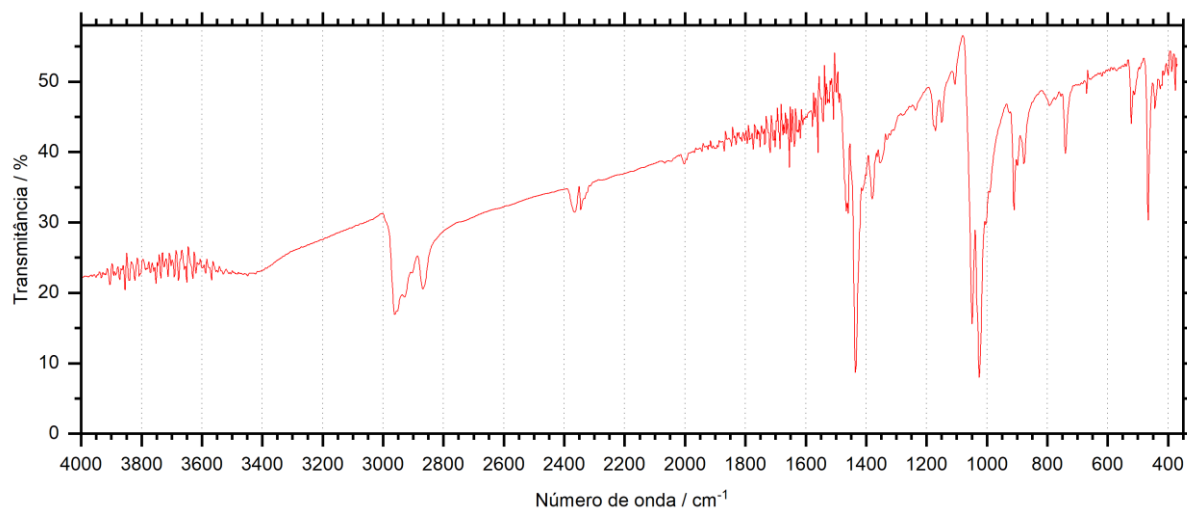


Figura 53 - Espectro na região do IV de $(\text{But}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

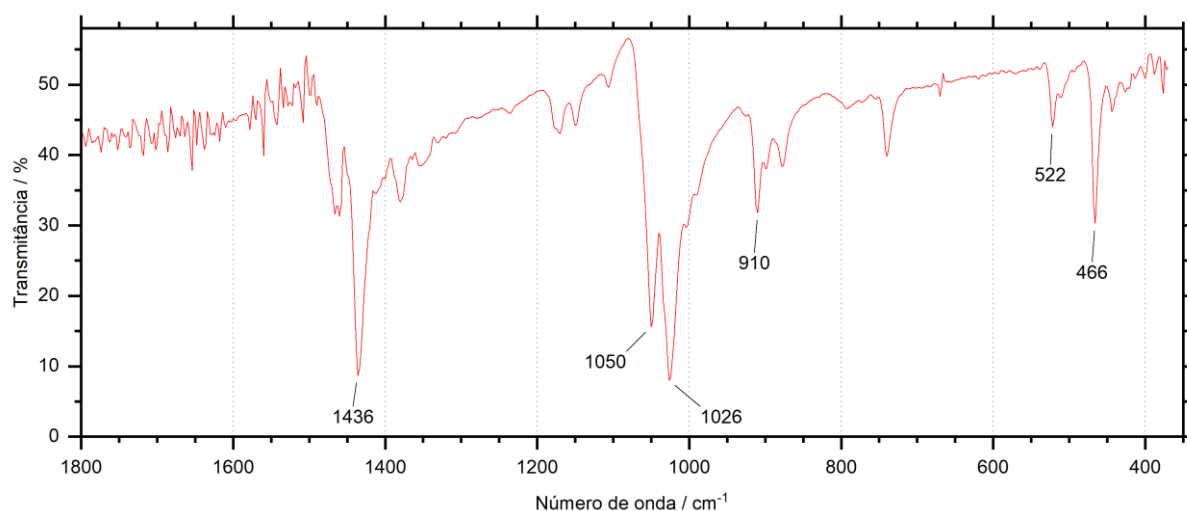


Figura 54 - Expansão da faixa de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} do espectro IV de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

Tabela 7. Interpretação dos dados de IV de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

Atribuições	Frequências / cm^{-1}
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{dmit}}$	1436
$\nu(\text{C}=\text{S})$	1050, 1026
$\nu(\text{C}-\text{S})$	910
$\varphi(\text{dmit})$	522
$\sigma(\text{S}-\text{C}-\text{S})$	466

Estiramento (ν), modo de respiração (φ), deformação angular (σ)

4.2.4 Troca de cátion e obtenção do complexo $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$

O primeiro fator a ser considerado no planejamento da síntese do complexo $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ foi a escolha dos solventes a serem usados devido a grande diferença de solubilidade dos reagentes. Enquanto o sal $(mb)I$ é pouco solúvel em solventes polares apróticos, o complexo $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2]$ é solúvel exclusivamente nesse tipo de solvente, sendo completamente insolúvel em solventes que façam ligação de hidrogênio. Inicialmente foram realizados testes usando apenas um solvente no meio reacional, compensando a baixa solubilidade dos reagentes com uma quantidade maior de solvente. Nos testes com acetonitrila, clorofórmio ou acetona as quantidades de produto obtido foram pequenas e com excesso de $(mb)I$, que precipitou do meio sem reagir. Usando dmso, um dos poucos solventes que solubilizam ambos os reagentes eficientemente, não foi possível separar o produto da solução.

Para sanar esse problema de diferença de solubilidade, após incontáveis testes, foi desenvolvida a seguinte estratégia de síntese: preparar uma solução diluída de $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2]$ em acetona e outra solução quase saturada de $(mb)I$ em água, depois misturar as duas (este esquema de relação é apresentado na Figura 55). Como o $(mb)I$ é muito solúvel em água é possível fazer uma solução bastante concentrada, de forma que a mistura posterior de água e acetona tenha uma proporção ínfima de água. Como todas as espécies são solúveis nessa mistura de solventes é possível obter uma solução homogênea. Com o contato entre $(mb)^+$ e $[Ni(dmit)_2]^{2-}$ começa a acontecer a formação de uma dispersão fina no meio reacional. Ao adicionar mais um pouco de água, é atingida uma fração molar acetona/água em que o produto de interesse, $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$, precipita seletivamente em grande quantidade. As concentrações e proporções usadas no procedimento de síntese descrito a seguir foram otimizadas experimentalmente neste trabalho.

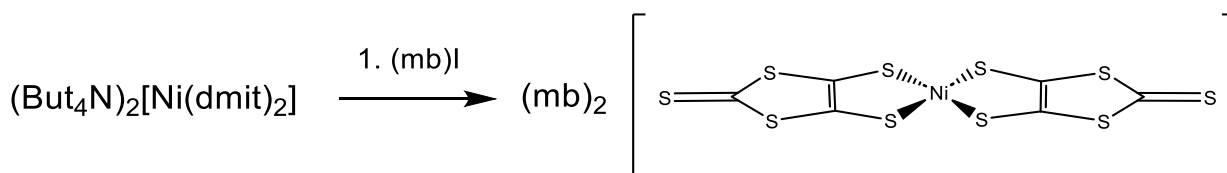


Figura 55 - Reação de formação do complexo $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ a partir dos precursores $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2]$ e $(mb)I$.

Solubilizou-se 0,468 g (0,50 mmol) de $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2]$ em 100 mL de acetona em um béquer, formando uma solução verde escura, e separadamente foi

preparada uma solução de (mb)I em água com a concentração de 3 mmol/mL, formando uma solução amarelo-clara. Usando uma bureta adicionou-se 0,35 mL da solução de (mb)I em água, equivalente a 1,05 mmol de (mb)I, sobre a solução de (But₄N)₂[Ni(dmit)₂] em acetona enquanto se manteve a agitação constante por 15 minutos. Com o contato das soluções o meio reacional passou de verde escuro para cinza claro, cor que se manteve durante o processo. Ao adicionar mais 10,00 mL de água o produto (mb)₂[Ni(dmit)₂] precipitou seletivamente na forma de um pó preto enquanto os outros sais se mantiveram em solução. Após filtragem, ser lavado com água e seco a vácuo por 48 h foram obtidos 0,239 g (0,30 mmol) de produto, equivalente a um rendimento de 60,2%. O produto foi caracterizado por análise elementar CHNS e AA, análise termogravimétrica TG/DTA, espectroscopia na região do IV, espectroscopia na região do UV-vis e DRX por pó.

Os resultados das análises elementares do produto são apresentados na Tabela 8, os valores encontrados estão em concordância com os previstos. Para eliminar completamente a possibilidade de contaminação com metais magnéticos foram feitas análises elementares de Fe, Mn e Co, os teores encontrados foram menores do que 0,02%, o limite de detecção do equipamento.

Tabela 8. Análise elementar de (mb)₂[Ni(dmit)₂] teórico e experimental.

Análise elementar	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Ni (%)
Teórico	42,36	2,79	7,06	40,39	7,39
Experimental	41,96	2,72	6,62	38,44	6,93

Foi feita análise termogravimétrica (TG) da amostra, com análise térmica diferencial (DTA) simultânea, partindo da temperatura ambiente até 600°C, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético. Os resultados são apresentados na Figura 56. Não foi observada a presença de solvente de cristalização, nem de evento endotérmico que indicaria processo de fusão. A decomposição do complexo se inicia ao redor de 170 °C. O primeiro evento exotérmico observado na curva da DTA é referente a uma perda de massa que equivale a duas unidades de (mb), em seguida o ligante é degradado continuamente, com dois eventos principais, um ao redor de 300 °C e outro por volta de 480 °C. As perdas de massa durante a decomposição do ligante não são facilmente identificáveis devido ao

grande número de espécies gasosas que o enxofre pode formar. O resíduo final tem 12,37% da massa original, o valor teórico previsto é de 11,43% para um resíduo consistindo de sulfeto de níquel(II) (NiS).

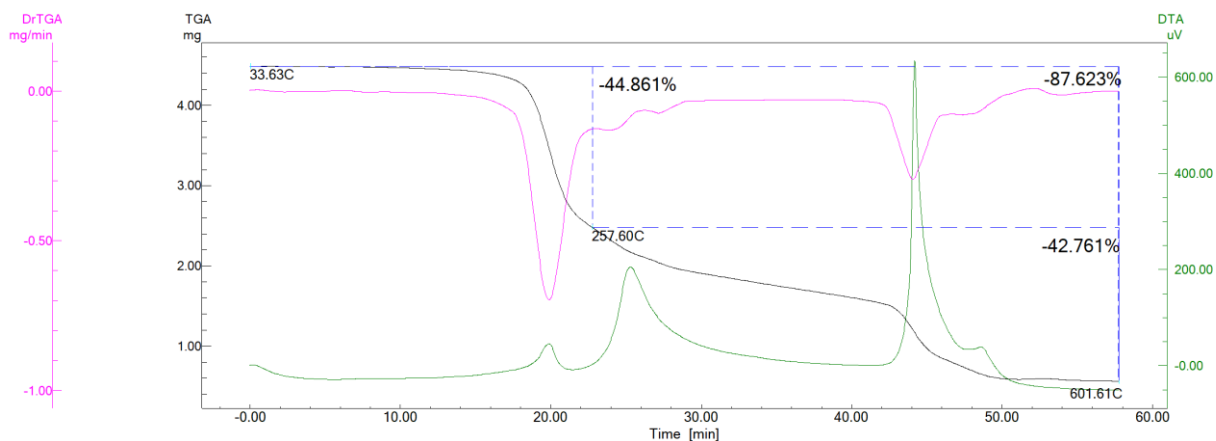


Figura 56 - Curvas de TG, DTG e DTA de $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ em atmosfera dinâmica de ar sintético.

Foram obtidos espectros de absorção na região do UV-vis de soluções do complexo em dmsO com concentrações variadas. A maior concentração usada foi de 0,0001 mmol/mL (0,0793 mg/mL), que levou a uma solução de cor verde, como fica evidente nas fotografias da cubeta que são apresentadas na Figura 57. Cada um dos espectros em seguida foi obtido a partir de soluções com concentrações dez vezes menores. As absorções principais foram em 615 nm e 416 nm. A solução é completamente opaca na região inferior a 350 nm. Essas absorções foram quase idênticas às observadas no precursor $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2]$ (Figura A7).

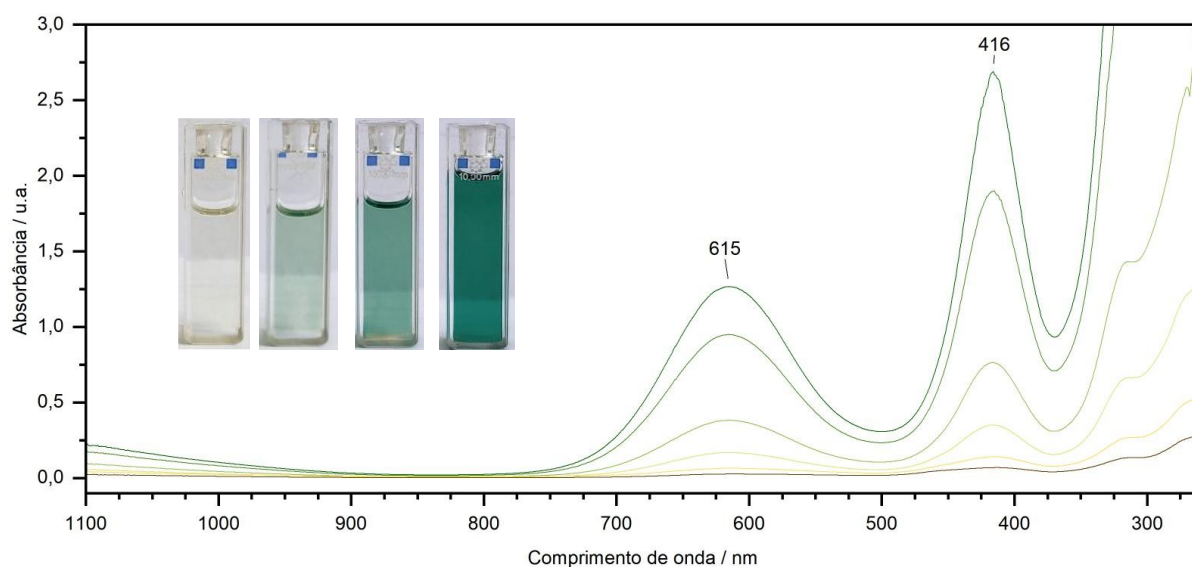


Figura 57 - Espectros de absorção na região do UV-vis de soluções do complexo $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ em dmsO.

A partir do espectro de IV do produto em pastilha de KBr, apresentado na Figura 55, foi possível confirmar o sucesso da troca de cátion estudando os sinais entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} . Enquanto no complexo $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ eram observados sinais de $\nu(\text{C-H})$ com frequência inferior a 3000 cm^{-1} , característicos de carbonos alifáticos, em $(\text{mb})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ os sinais de estiramentos aparecem em frequências mais altas, evidenciando presença de $\nu(\text{C-H})$ de aromáticos, que são referentes ao cátion $(\text{mb})^+$. Na Figura 58 é apresentado o espectro completo do complexo.

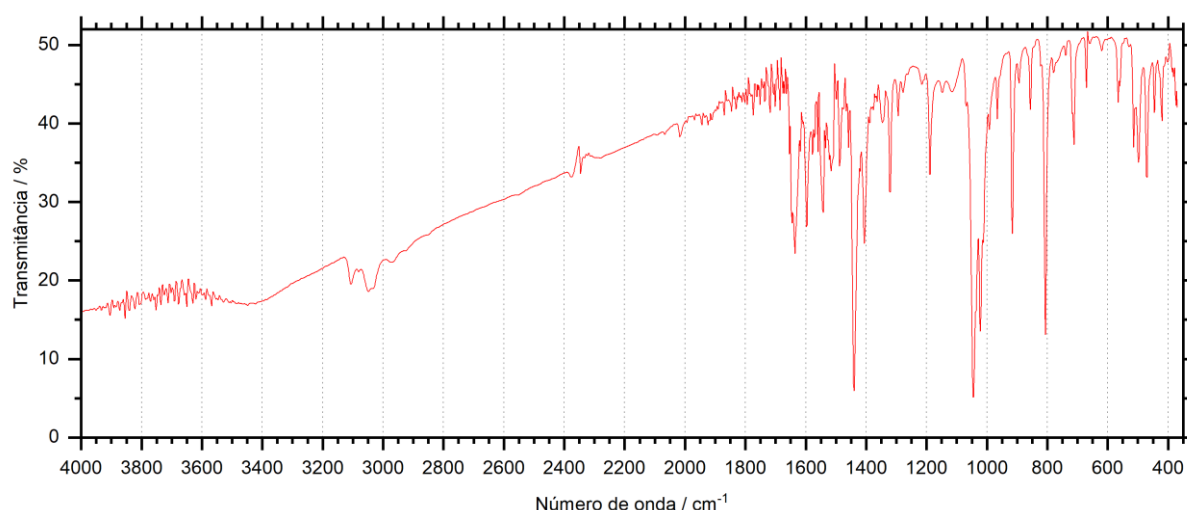


Figura 58 - Espectro na região do IV do complexo $(\text{mb})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ em pastilha de KBr.

Na Figura 59 é apresentada uma expansão da região de impressão digital do espectro e a comparação com $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. O pico observado em 1440 cm^{-1} advém de $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{dmit}}$ e é característico de $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ podendo, assim, ser usado para confirmar que não houve oxidação em larga escala⁷⁶. Em 1044 cm^{-1} e 1022 cm^{-1} aparece padrão de picos causado por $\nu(\text{C}=\text{S})$, esses picos têm frequências definidas primariamente pelo estado de oxidação do complexo, mas intensidades relativas que mudam de acordo com o contra íon⁷⁵. Também é possível observar o modo de respiração do anel de dmit, em 514 cm^{-1} , e o modo de deformação angular S-C-S, em 470 cm^{-1} , esses sinais têm menor intensidade e aparecem em uma área populada por vibrações do cátion sendo, por tanto, mais difíceis de se distinguir. Os sinais do cátion também estão presentes. As atribuições completas são apresentadas na Tabela 9.

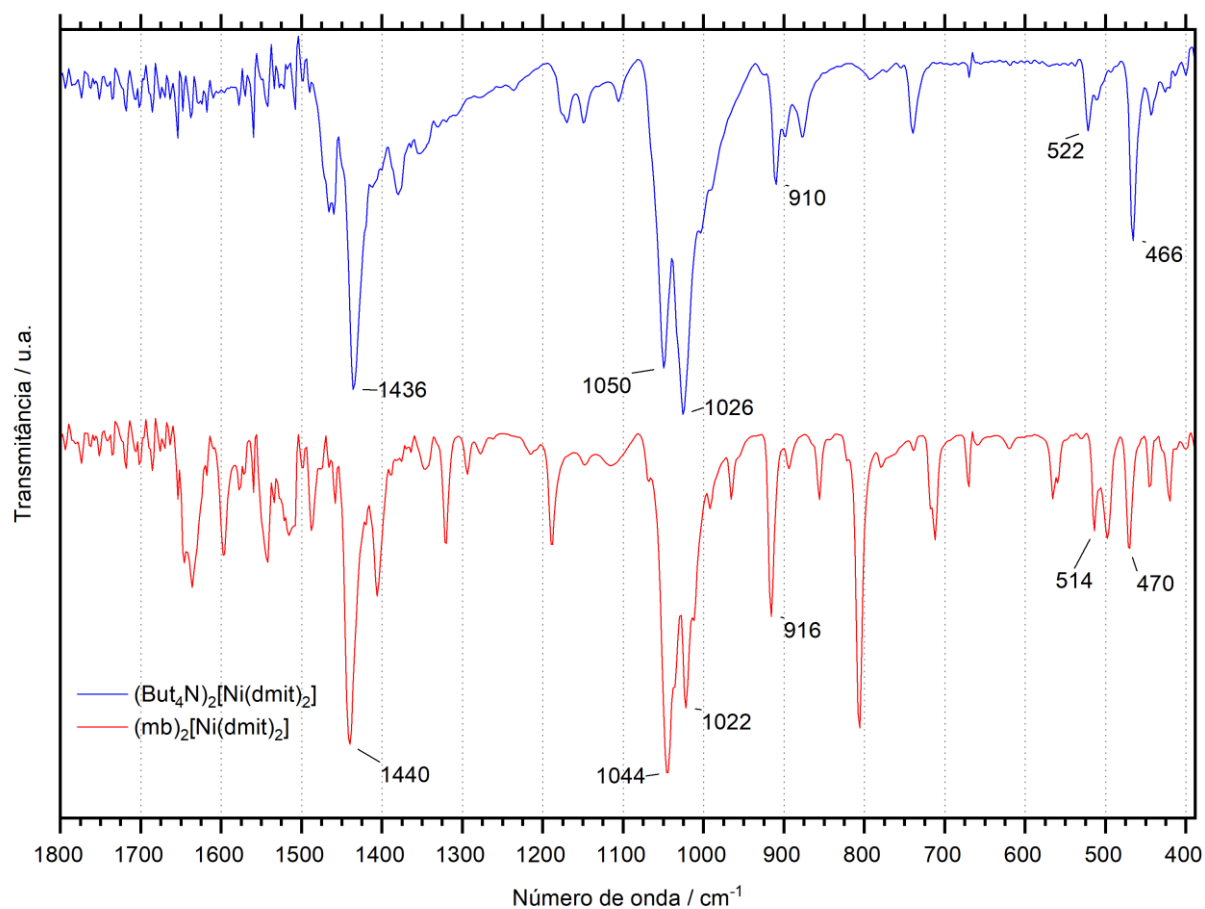


Figura 59 - Expansão de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} comparando os espectros IV dos complexos $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e $(\text{mb})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

Tabela 9. Interpretação dos dados de IV de $(\text{mb})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

Atribuições	Frequências / cm^{-1}
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{dmit}}$	1440
$\nu(\text{C}=\text{S})$	1044, 1022
$\nu(\text{C}-\text{S})$	916
$\varphi(\text{dmit})$	514
$\sigma(\text{S}-\text{C}-\text{S})$	470
$\nu(\text{anel})_{\text{mb}}$	1654, 1598, 1542, 1418, 1406
$\sigma(\text{C}-\text{H})$	1190
$\gamma(\text{C}-\text{H})$	812, 714
$\gamma(\text{anel})_{\text{mb}}$	566, 560

Estiramento (ν), modo de respiração (φ), deformação angular (σ), dobramento para fora do plano (γ)

A espectroscopia Raman foi usada para investigar os sinais presentes na área de frequências mais baixas, que é inacessível em pastilha de KBr ou CsI. Na Figura 60 é apresentada uma expansão do espectro Raman do composto. Na Figura A8 é apresentado o espectro completo. Obteve-se espectros Raman do complexo usando um laser de 785 nm na menor potência disponível, 1 mW e tempos de aquisição curtos, de 5 s. É necessário tomar essas precauções, em especial usar lasers com comprimentos de onda grandes para analisar complexos pois é comum que estes complexos sejam degradados pelos lasers^{74, 77}.

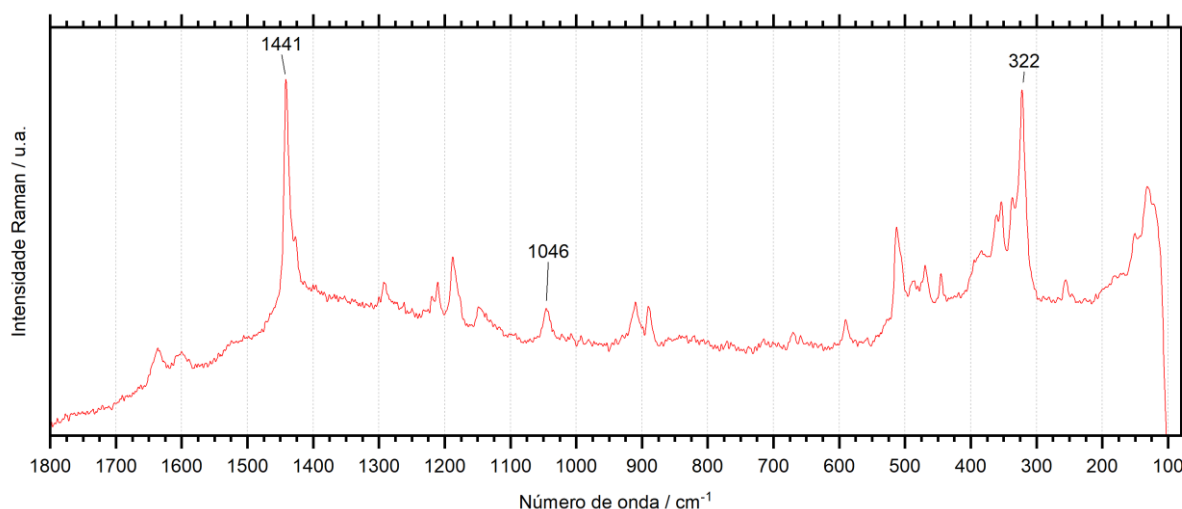


Figura 60 - Espectro Raman do complexo $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ na faixa de 1800 cm^{-1} a 80 cm^{-1} usando laser de 785 nm, 1 mW de potência e 5 s de tempo de aquisição.

Na faixa de comprimento de onda em comum com a espectroscopia IV de transmissão, a partir do espectro Raman do complexo é possível observar que o pico referente a $\nu(C=C)_{dmit}$ característico de $[Ni(dmit)_2]^{2-}$ aparece novamente em 1440 cm^{-1} . Já $\nu(C=S)$ gera agora um sinal simples em 1046 cm^{-1} . Resultados que mais uma vez confirmam o estado de oxidação do complexo. Além destes sinais em frequências altas, na região de baixa frequência é possível observar um padrão com intensidade máxima em 322 cm^{-1} . Este padrão é criado pela combinação de $\nu(Ni-S)$ com sinais em multipletos que são causados por deformações angulares no ligante^{74, 77}.

O difratograma de DRX por pó do complexo é apresentado na Figura A9. Este resultado não teve papel na caracterização direta do complexo, mas serviu para identificar se houve mudança na fase do complexo ao ser usado para materiais híbridos.

4.3 Síntese e caracterização do substrato de NCP

A síntese do nitreto de carbono polimérico (NCP) foi iniciada dispersando 3,000 g (23,8 mmol) de melamina em 25 mL de água deionizada em um reator de Teflon. Essa suspensão foi mantida sob agitação constante por 4 horas a 90 °C. Durante esse processo foram adicionadas periodicamente alíquotas de 5 mL de água deionizada para manter o volume total da dispersão aproximadamente constante, compensando a evaporação do solvente. À medida que o meio foi aquecido, começou a acontecer liberação de amônia devido à substituição de grupos NH_2 da melamina por OH (Figura 61). Ao fim do processo, permitiu-se que a suspensão evaporasse até a secura completa. Foram obtidos 2,982 g de um pó branco, homogêneo e finamente dividido, correspondendo a um rendimento de 99%.

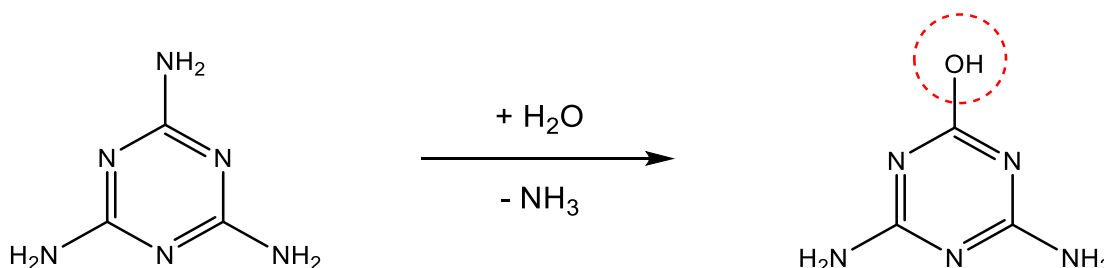


Figura 61 - Reação de solvólise da melamina em água.

Esta reação de solvólise parcial do precursor gera uma certa quantidade de melamina substituída com OH, como essa espécie não é capaz de se polimerizar completamente durante a próxima etapa de síntese são criados defeitos na estrutura do NCP que tem átomos de O ligados à estrutura. Essa é a etapa responsável pela “dopagem” com oxigênio. Quanto maior o tempo de solvólise em água mais dopado é o material final e, por consequência, maior é o número pontos em que o complexo poderá se ancorar nos nanossistemas compósitos feitos usando este NCP.

Na segunda etapa acontece a formação da estrutura polimérica do NCP. Em um cadinho de porcelana parcialmente tampado, usando uma mufla, aqueceu-se 2,982 g da melamina solvolisada até 550 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e essa temperatura final foi, então, mantida por 30 minutos. Em seguida, a mufla foi aberta para resfriar o sistema até a temperatura ambiente. Após o completo resfriamento foi removida a tampa do cadinho e se observou a formação de 1,247 g de um sólido amarelo-claro, correspondendo a um rendimento de 43%. O produto foi caracterizado por análise elementar CHN, difração de raios X por pó, TG,

espectroscopia na região do IV e espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis.

Nessa reação de polimerização que forma o NCP, o ponto inicial é a melamina, que é rica em N e H. Ao iniciar o processo, com o aumento da temperatura, unidades de melamina condensam umas com as outras formando oligômeros curtos, que em uma temperatura crítica colapsam junto da melamina restante formando heptazina, espécie que formará, então, diversas formas de NCP (Figura 62).

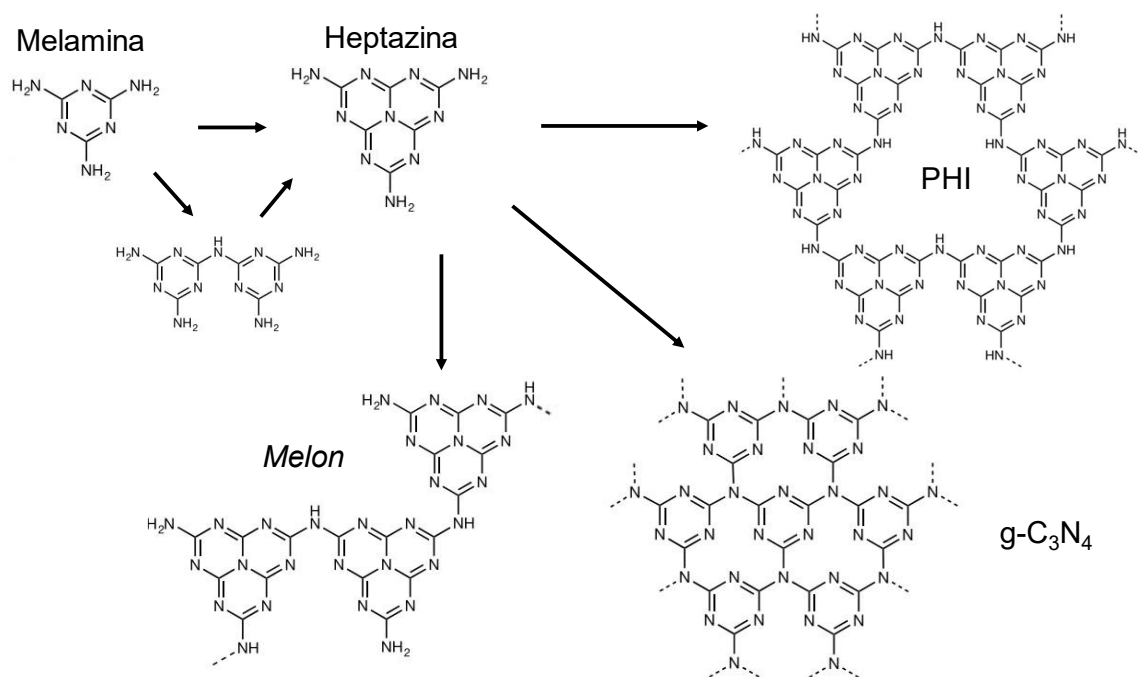


Figura 62 - Comparação entre os arranjos atômicos de três tipos de NCP que podem ser sintetizados a partir de melamina. Sendo estes, *melon*, g-C₃N₄ e poli(heptazina imida) (PHI).

Na medida que o processo segue, são formadas cadeias 1D de heptazinas, o *melon*, e sistemas planares como da poli(heptazina imida). Este processo desde o início acontece com a liberação de NH₃ e formação de estruturas que tem cada vez menos H presente. Caso a polimerização fosse completa, seria formado um material gráfico, como o g-C₃N₄, que não tem H algum presente. Outra contribuição do processo de solvólise da melamina empregado no início da síntese é que parte dos grupos NH₂ da melamina são substituídos por O, que, dentre outras coisas, promove tamanhos de partícula menores e materiais menos densos, pois essa substituição dificulta a policondensação completa de cadeias de melamina 1D no processo de síntese, além de garantir que haverá H presente devido aos átomos de O que dopam a estrutura. Outro fator que afeta o processo de polimerização é a atmosfera usada.

Usar ar estático, como foi feito neste caso, tende a formar sólidos compostos com relativamente poucas folhas atômicas comparando com outros gases ou vácuo⁷⁸.

Na Tabela 10 são apresentados os valores teóricos das proporções de C, H e N calculados para melamina, nitretos de carbono poliméricos (*melon*) e nitretos de carbono perfeitamente grafiticos (*g-C₃N₄*), comparados aos valores experimentais encontrados no produto.

Tabela 10. Proporções teóricas de C, H e N para melamina, *melon*, *g-C₃N₄* comparadas com os resultados experimentais do produto.

Análise elementar	C (%)	H (%)	N (%)	C/N (molar)
Melamina	28,57	4,80	66,64	0,50
<i>Melon</i>	35,83	1,50	62,67	0,66
<i>g-C₃N₄</i>	39,14	0	60,86	0,74
Experimental	33,95	1,92	59,00	0,67

Um material ideal perfeitamente grafitico não teria H na estrutura, em materiais reais, porém, há certa proporção de H nas bordas das folhas e em defeitos estruturais internos. Usando o teor de H e a razão entre C e N é possível julgar quão completa foi a reação de policondensação e qual é a prevalência de defeitos estruturais no material⁵⁰. Esses parâmetros são importantes de se levar em consideração devido à sua imensa relevância para prever as propriedades dos nitretos de carbono. Enquanto em materiais predominantemente grafiticos as interações dominantes são do tipo π - π , que acontecem entre folhas, quão maior for a proporção de H mais relevantes se tornam as ligações de hidrogênio⁵⁰ e mais fracas são as interações entre folhas devido à dificuldade de empacotamento e à quebra de aromaticidade⁷⁹. Tais fatores são exacerbados com a presença de O na estrutura. Não foi possível analisar o teor de O na amostra de NCP, porém os teores de C, H e N e a razão C/N encontrados mostram que sua natureza é distante de um material grafitico perfeito e bem próximo do que se espera para nitretos de carbono poliméricos, evidenciando o sucesso da estratégia de síntese.

Outra técnica que pode ser usada para julgar o nível de polimerização do material é a difração de raios X por pó. Os principais sinais usados para julgar a formação de nitretos de carbono aparecem ao redor de 13° e 27°, ambos são úteis

por não aparecerem no precursor. Ao sintetizar nitretos de carbono poliméricos, quando é usada uma temperatura relativamente baixa, ao redor de 400 °C, a formação de anéis heptazínicos acontece prontamente, mas a interconexão entre eles não ocorre em larga escala, gerando materiais amorfos cujos difratogramas tem uma banda em 13° como o sinal mais intenso e uma banda larga e pouco intensa na região dos 27°⁵⁹. Usando-se temperaturas mais altas, acima de 500 °C, e tempos de reação mais longos, são obtidos materiais mais cristalinos, nos quais a interconexão entre anéis heptazínicos é maior e o empilhamento dos anéis é mais compacto. Os difratogramas desses materiais apresentam um pico fino e intenso ao redor 27° ao invés de uma banda larga⁵⁹. O difratograma obtido a partir do produto é apresentado na Figura 63.

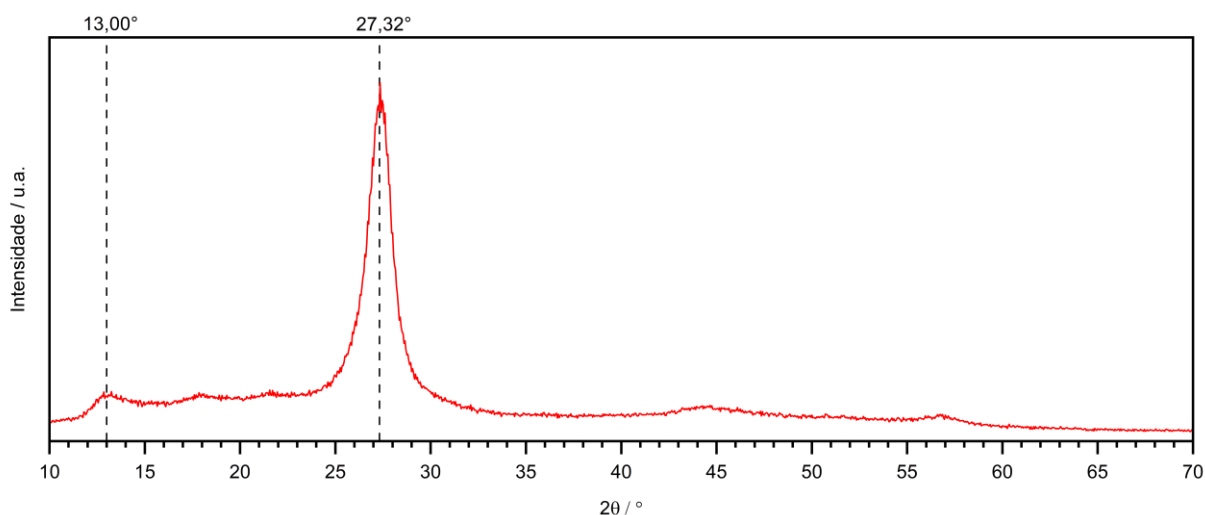


Figura 63 - Difração de raios X de pó do NCP sintetizado.

No material obtido, o primeiro pico em 13,0° é caracteristicamente largo, tem pequena intensidade e é atribuído especificamente à repetição de anéis heptazínicos⁵⁹. Já o segundo, em 27,4°, corresponde ao plano de difração (002), tem intensidade muito maior, e aparece em uma área característica de empilhamento $\pi - \pi$ de anéis aromáticos em vários materiais de carbono, como grafite e grafeno, além dos nitretos de carbono^{47, 59}. A partir da largura deste pico é possível julgar a cristalinidade e, indiretamente, o nível de polimerização do material. Quanto mais largo e menos intenso é o pico, menos cristalino é o material e menor é o seu nível de polimerização^{59, 80}. Para mensurar a cristalinidade do material é usada a equação de Scherrer (Equação 1), que considera a largura do pico inversamente proporcional a uma grandeza denominada “tamanho de cristalito” (T_{cris})^{81, 82}. Cristalitos são definidos

como domínios dentro do sólido que difratam raios X coerentemente⁸². Cada partícula de sólido, nessa aproximação, é composta por grãos que são, por sua vez, formados por cristalitos (Figura 64). O tamanho de cristalito não serve para prever o tamanho de partícula, mas sim para comparar o nível de cristalinidade de materiais amorfos ou policristalinos. Um tamanho de cristalito maior significa que dentro de um material há domínios maiores que difratam raios X de forma coerente, no caso dos NCP essa grandeza serve também para julgar quão extensiva foi a polimerização do material.

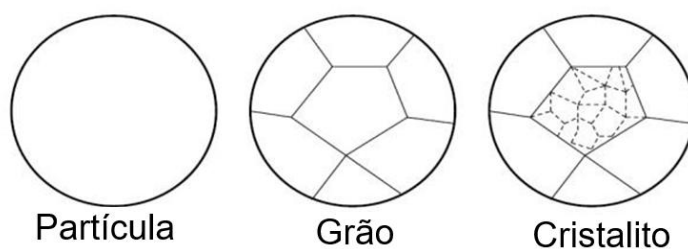


Figura 64 - Ilustração representativa das dimensões de uma partícula, os grãos que a compõe e o tamanho relativo dos cristalitos.

Se sabe que a largura do pico é afetada por outros fatores além do tamanho de cristalito, como, por exemplo, defeitos cristalinos, tensão estrutural e fatores instrumentais. É possível usar mais de um pico para diminuir a influência de alguns desses efeitos⁸¹, porém no caso dos nitretos de carbono poliméricos usualmente não são obtidos difratogramas que tenham mais de um pico com definição boa o suficiente, sendo, portanto, comum o uso da equação de Scherrer a partir de um só pico⁸⁰.

$$T_{cris} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 1}$$

Na equação de Scherrer (Equação 1), T_{cris} é o tamanho médio de cristalito. k é uma constante de proporcionalidade que está relacionada ao formato dos cristalitos, seu valor tende a 1, mas pode variar de 0,68 a 2,08 em casos extremos⁸¹; o valor de 0,9 é uma aproximação razoável quando o formato dos cristalitos é desconhecido⁸¹,⁸². λ é o comprimento de onda dos raios X, neste experimento foi usado um tubo de cobre, que tem $K_{\alpha} = 0,154178$ nm. β é a largura do pico na metade da intensidade (*full width at half maximum*) em radianos, que foi calculada usando o programa

OriginLab Pro para ajustar os resultados experimentais a uma curva Lorentziana, Figura 65.

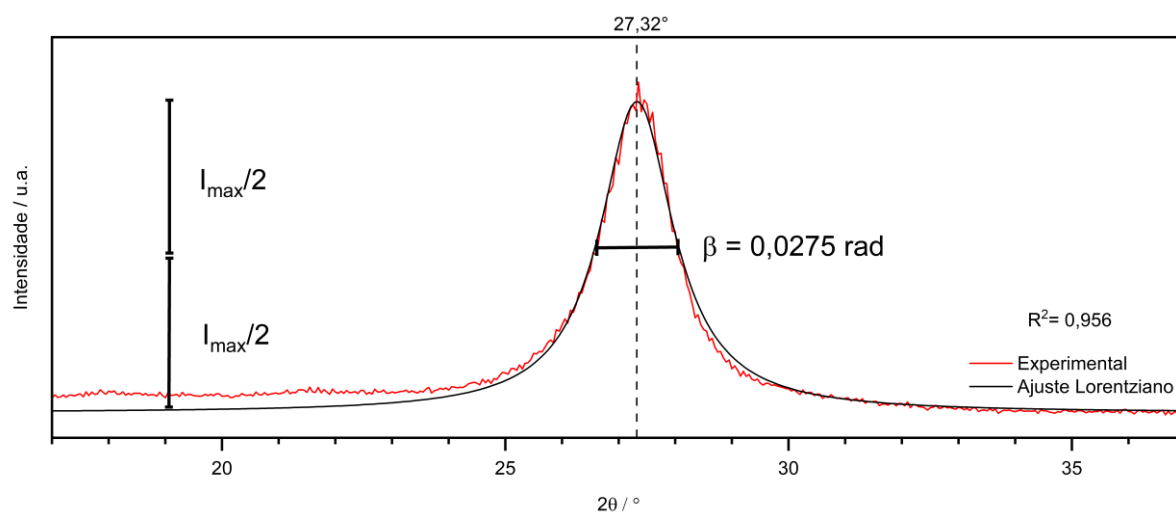


Figura 65 - Obtenção dos parâmetros de Scherrer para cálculo do tamanho de cristalito a partir da DRX de pó.

Os valores de cada um dos parâmetros de Scherrer e o valor calculado do tamanho de cristalito são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros de Scherrer e tamanho médio de cristalitos de NCP.

Parâmetros de Scherrer e T_{cris}				
k	λ / nm	β / rad	Θ / °	T_{cris} / nm
0,90	0,154178	0,027504	13,66	5,19

O resultado obtido para tamanho de cristalito indica formação de NCP com caráter intermediário entre o *melon* e uma poli(heptazina imida)^{49, 59, 80}.

Objetivando estudar as características de absorção ótica do material foi obtido um espectro eletrônico de reflectância difusa de 200 nm a 800 nm e o seu *bandgap* foi estimado usando o método de Tauc⁸³⁻⁸⁵. Neste método a absorção de luz pelo material é descrita através de um coeficiente de absorção $\alpha(E)$ que é expresso pela Equação 2.

$$(\alpha(E) * h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g)$$

Equação 2

Na Equação 2, ν é a frequência do fóton, h é a constante de Planck, E_g é a energia do *bandgap*; o fator γ está associado ao tipo de transição eletrônica considerada e B é uma constante. No caso de transições eletrônicas diretas, que não envolvem fônons, $\gamma = 1/2$ e o *bandgap* calculado é o direto. Já no caso de transições eletrônicas indiretas, que requerem interação com ao menos um fônon para preservar o momento total do processo, $\gamma = 2$ e o *bandgap* calculado é o indireto (Figura 66).

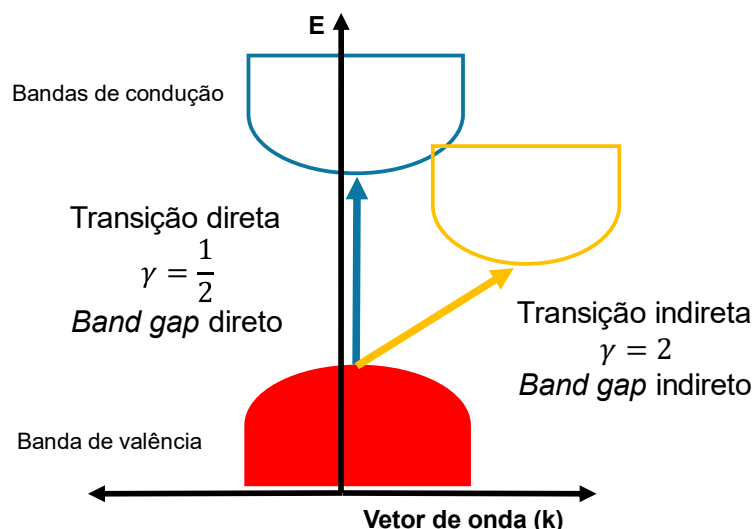


Figura 66 - Ilustração de transições eletrônicas diretas e indiretas com os fatores γ e *band gaps* associados a cada tipo.

Para calcular α a partir dos resultados de reflectância difusa usou-se uma versão modificada da equação de Kubelka-Munk⁸⁴⁻⁸⁶ (Equação 3).

$$\alpha(E) = \frac{(1-R(E))^2}{2R(E)} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo $R(E)$ a reflectância de acordo com a frequência da luz incidente.

A teoria de Kubelka-Munk foi desenvolvida inicialmente na década de 1930 com o intuito de explicar as características de tintas que dispersam a luz intensamente; ao longo dos anos foram feitas modificações no modelo original para que a teoria pudesse ser aplicada a diversos fins, sendo um deles o cálculo do *bandgap* de semicondutores amorfos usando resultados de reflectância difusa⁸⁴⁻⁸⁶.

Para estimar o *bandgap* do material, foram plotadas curvas de $(\alpha * h\nu)^{1/\gamma}$ versus $h\nu$ (Figura 67) usando valores de γ para transições eletrônicas diretas (curva vermelha) e indiretas (curva azul). O método de Tauc consiste em traçar uma reta passando pela parte linear da curva e extrapolar sua continuação até cruzar a linha de base, desta forma estimando o *bandgap* ótico real do material ao ignorar efeitos que causam absorções com energia menor⁸³⁻⁸⁵. Porém, para aplicar esse método corretamente é necessário que a linha de base esteja próxima de zero^{83, 85}, senão os valores encontrados tendem a afastar-se dos reais. Nesses casos uma modificação⁸⁵ do método que permite obter valores mais razoáveis é traçar mais uma reta pela parte inicial da curva e usar a interseção entre esta e a reta principal para estimar o *bandgap*.

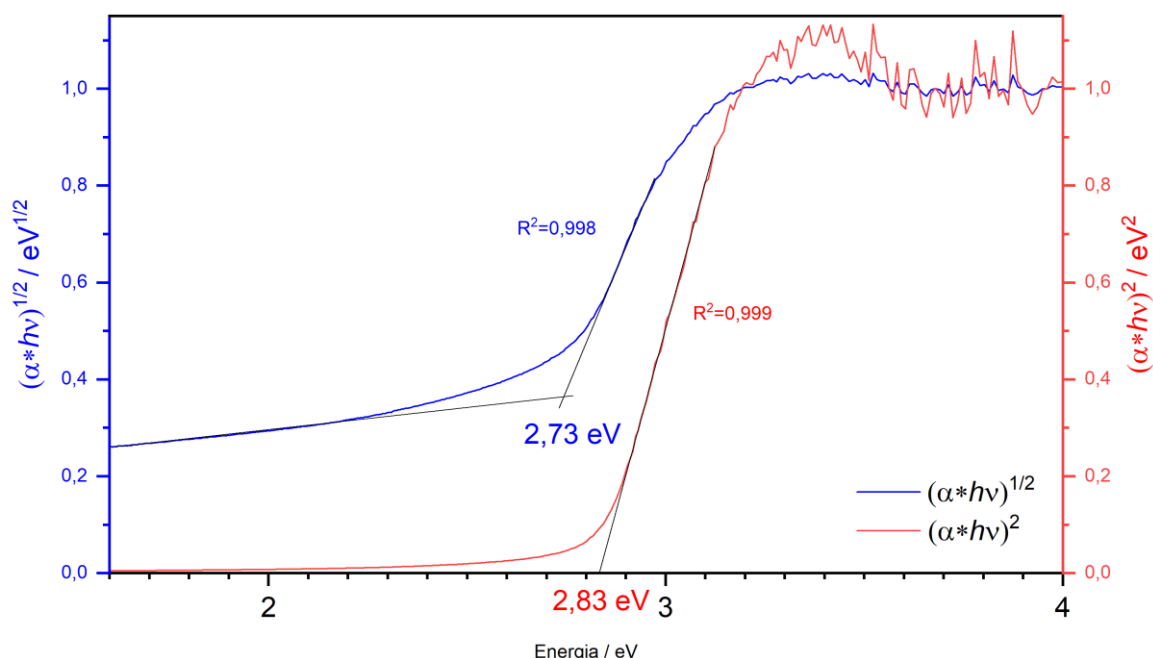


Figura 67 - Cálculo do *band gap* do NCP usando-se as aproximações para transições diretas (em vermelho) e indiretas (em azul) aplicando o método gráfico de Tauc.

Existem grandes discordâncias na aplicação do método de Tauc⁸³ e da equação de Kubelka-Munk⁸⁶ para determinação de *bandgaps* a partir de resultados de reflectância difusa devido às grandes variações de resultado que podem ser obtidas de acordo com a regressão linear aplicada e qual tipo de transição eletrônica é considerada nos cálculos. Para evitar o mau uso das teorias, procurou-se aplicar as regressões lineares de forma conservadora, escolhendo tracejados que maximizassem o coeficiente de determinação R^2 . No caso do material obtido, NCP, o cálculo do *bandgap* direto foi feito usando-se o método de Tauc diretamente. O valor encontrado foi de 2,83 eV, que corresponde à absorção de luz na região do violeta e

condiz com a cor amarelada do produto. Já para calcular o *bandgap* indireto foi necessário traçar uma reta para compensar a linha de base distante de zero, o valor encontrado foi de 2,73 eV, que corresponde à absorção na faixa do azul e uma cor complementar perto do laranja. Apesar do ajuste da curva ser melhor considerando transições diretas, foi necessário calcular o *bandgap* indireto do material para efeito de comparação porque essa é a grandeza reportada na literatura^{47, 50, 59, 79, 80}. O valor encontrado cai na faixa esperada, ao redor de 2,7 eV.

Para visualizar o comportamento de absorbância do material na faixa completa de 200 nm a 800 nm, foi plotado um gráfico de α versus comprimento de onda (Figura 68).

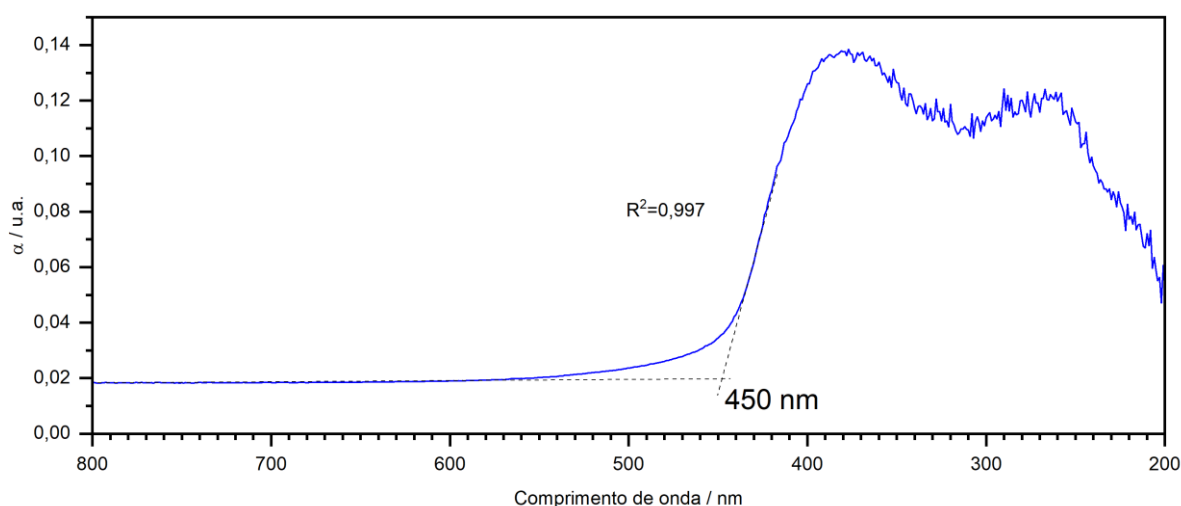


Figura 68 - Gráfico do fator de absorbância α vs. comprimento de onda calculado a partir da reflectância difusa do NCP na região do UV-Vis.

A grandeza α calculada a partir da reflectância usando-se a equação de Kubelka-Munk permite entender como o material absorve luz, entretanto não pode ser estritamente chamada de absorbância⁸⁶; ainda assim, especialmente em referências mais antigas na literatura, é comum ver gráficos dessa grandeza com o título de absorbância^{50, 59}.

Foram obtidos espectros IV de NCP em pastilhas de KBr (Figura 69). As atribuições são resumidas na Tabela 12. Na região ao redor de 3200 cm^{-1} é observada banda causada por estiramentos de O-H e N-H. A presença de sinais nessa região evidência a formação de um produto que não é de caráter gráfitico, que não teria presença desse tipo de ligação. A aparição de sinais com formato de banda ao invés de picos nessa região é característica desse tipo de material, podendo ser usada para

demonstrar que houve formação de nitreto de carbono polimérico e consumo completo da melamina precursora⁵⁹. Já o padrão de vários picos finos sobrepostos entre 1150 cm⁻¹ e 1700 cm⁻¹ se deve a $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ e $\sigma(\text{C}-\text{N})$ no plano dos anéis heptazínicos. Essa região também é útil na determinação da formação do produto de interesse pois no espectro da melamina se observa uma quantidade menor de sinais⁵⁹. O último sinal marcante no espectro, que aparece em 808 cm⁻¹, é característico de diversos sistemas que contêm anéis aromáticos e pode ser atribuído a $\gamma(\text{C}-\text{H})$ ou $\gamma(\text{N}-\text{H})$.

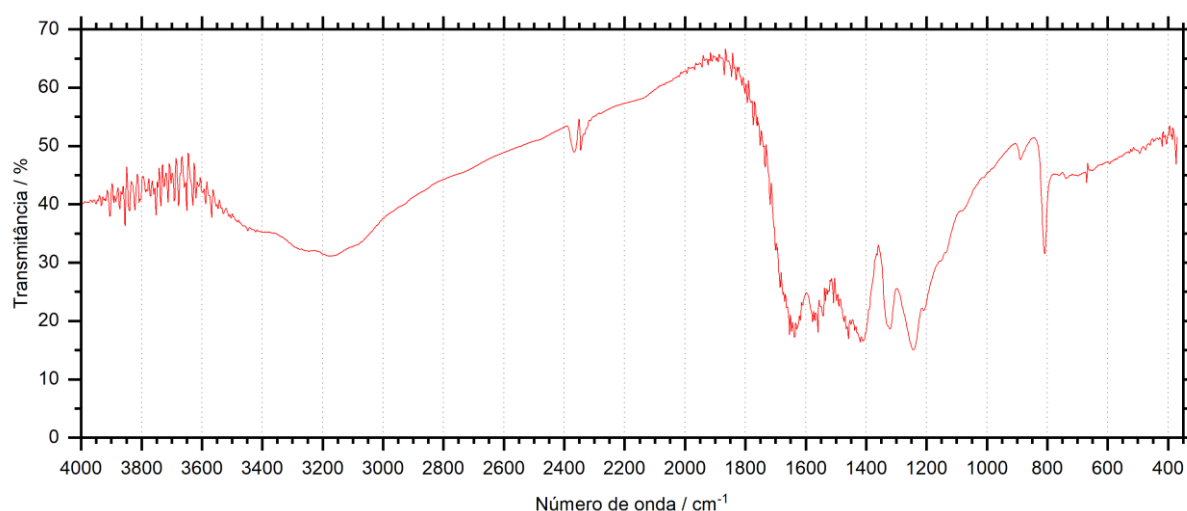


Figura 69 - Espectro na região do IV de NCP em pastilha de KBr.

Tabela 12. Interpretação dos dados de IV de NCP.

Atribuições	Frequências / cm ⁻¹
$\nu(\text{N}-\text{H})$ e $\nu(\text{O}-\text{H})$	3000 a 3400
$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N}) + \sigma(\text{C}-\text{N})$	1150 a 1700
$\gamma(\text{C}-\text{H})$	808

Estiramento (ν), deformação angular (σ), dobramento para fora do plano (γ)

Foi realizada análise termogravimétrica (TG) da amostra, com análise térmica diferencial (DTA) simultânea, partindo da temperatura ambiente até 900°C, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético; os resultados são apresentados na Figura A10. Após pequena perda de massa até 100 °C, referente à umidade presente na amostra, o produto se mostrou estável até cerca de 450 °C, temperatura a partir da qual houve sublimação e degradação completa, em uma única perda de massa, ao final da qual o resíduo restante foi de 0,078% da massa original.

4.4 Preparo de nanocompósitos por deposição do complexo sobre o substrato de NCP

4.4.1 Demonstração do princípio de formação dos compósitos

Um teste inicial que demonstra a necessidade da presença do $(mb)^+$ no meio reacional para que o $[Ni(dmit)_2]^{2-}$ interaja eficientemente com o substrato de NCP é comparar $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ e $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2]$ lado a lado. Preparou-se soluções de cada um dos complexos em acetona e adicionou-se NCP às soluções, em seguida pingou-se gotas das misturas de sólido e solução em uma lâmina de microscópio (Figura 70a). Enquanto no caso do $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2]$ a solução não muda de cor, a solução de $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ fica quase incolor, evidenciando que a quantidade de complexo livre em solução diminuiu. Na Figura 70b são mostradas as duas gotas depois de secar ao ar livre e novas gotas no papel branco, que mostram a diferença de cor das soluções e do sólido no meio da mancha. Além disso, nas gotas secas na placa é possível observar que não precipitou sólido algum fora do limite de NCP no caso da solução que tem $(mb)^+$ livre, enquanto na solução de $(But_4N)^+$ há claramente complexo e NCP segregados. Ao adicionar acetona novamente às gotas secas não há ressolubilização significativa do complexo com $(mb)^+$ como cátion, mas já o que tem $(But_4N)^+$ é lavado completamente.

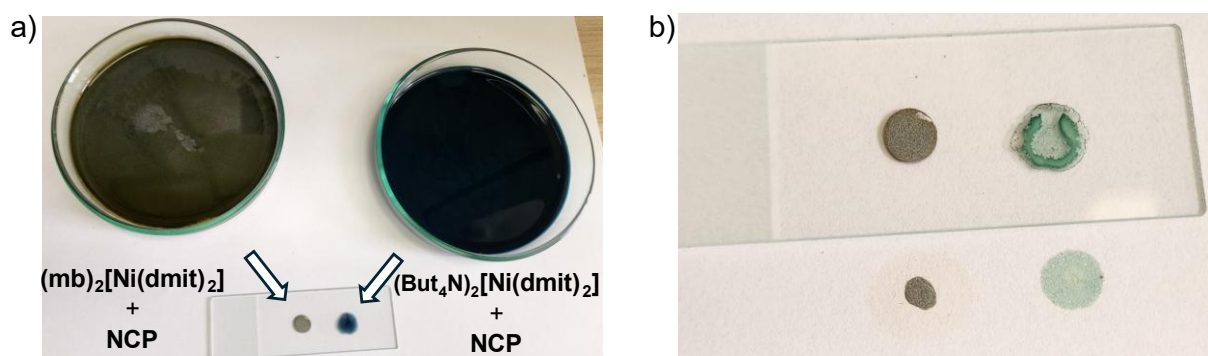


Figura 70 - a) Placas de Petri com dispersões de NCP em soluções de $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ e $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2]$ em acetona, e lâmina de microscopia com gotas de cada dispersão lado a lado. **b)** Lâmina de microscopia com gotas, agora secas, mostrando as diferenças no sólido formado e gotas secas em papel branco com sólido no centro, mostrando a cor das soluções.

Para entender melhor como ocorre essa interação foram realizados mais testes, desta vez usando quatro combinações, na Figura 71 são mostradas as gotas depois de secas. Novamente todas as soluções foram feitas em acetona e depois se adicionou NCP.

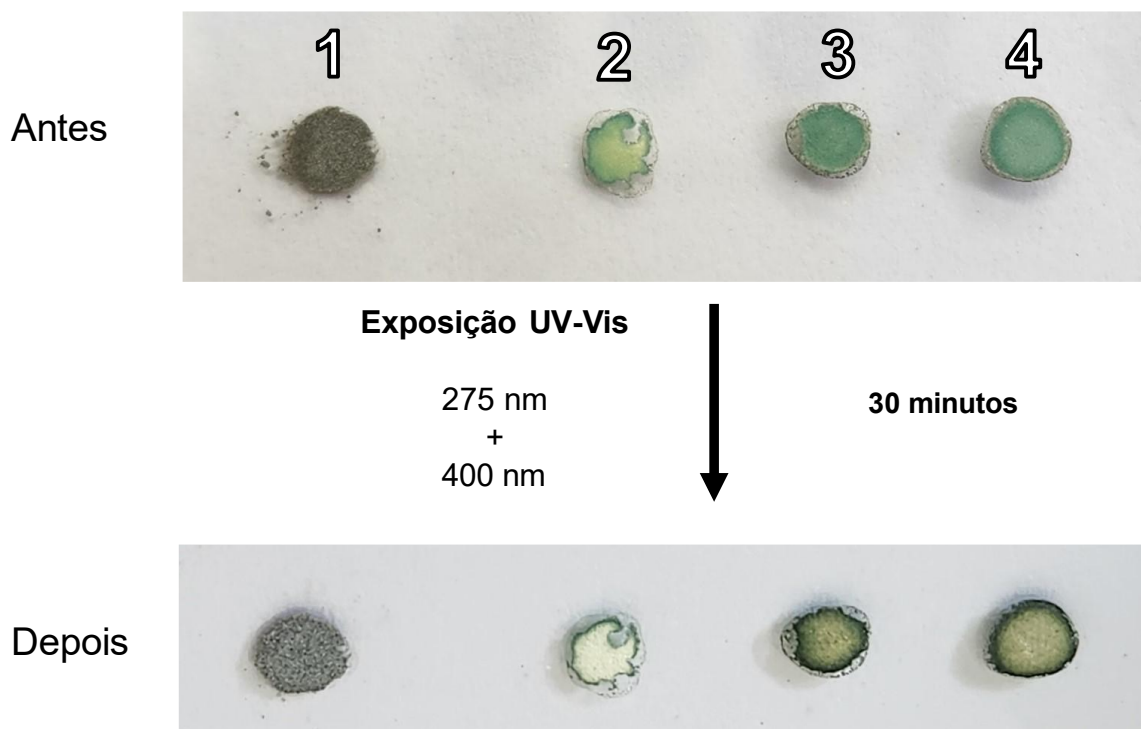


Figura 71 - Lâmina de microscópio com comparação lado a lado de quatro gotas secas de dispersões de NCP em soluções de: 1: $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$, 2: $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2]$, 3: $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2] + (mb)I$, 4: $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2] + (2,2'-mb)I$, antes e depois de serem expostas à luz UV por 30 minutos.

Na gota marcada número **1** foi preparada uma solução de $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$, na **2** uma solução de $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2]$, na **3** a solução usada foi de $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2]$ com a adição de $(mb)I$ e na solução **4** foi usado o $(But_4N)_2[Ni(dmit)_2]$ em combinação com o cátion biperidínico $(2,2'-mb)^+$, cuja síntese é descrita no Capítulo 3.

O comportamento observado nos compósitos **1** e **2** foi o mesmo do teste anterior. A adição de $(mb)I$ no teste **3** foi feita para testar se haveria formação do mesmo tipo de material cinza observado em **1** apesar da presença de $(But_4N)^+$ no meio, o que não aconteceu. Em **4** o uso de $(2,2'-mb)^+$ permitiu testar se a capacidade do $(mb)^+$ de se coordenar à metais seria relevante, pois apesar de não terem essa capacidade em comum ambos os cátions têm propriedades eletrônicas similares, tendo inclusive máximos de absorção bem próximos. Tanto em **3** quanto em **4** houve formação de um precipitado preto grãos separados e um recobrimento verde homogêneo sobre o NCP. Usando acetona para testar a solubilidade desses compósitos em outras instâncias deste teste o único material que não teve o complexo removido completamente foi **1**.

Ao realizar o mesmo teste com NCPs sintetizados com ureia, melamina virgem ao invés da solvolisada e tioureia foi possível observar qualitativamente que o mesmo tipo de reação que forma o material **1** também acontece nesses NCPs, porém em diferentes escalas. Usando melamina virgem ou ureia a quantidade de complexo que adere à superfície é negligenciável, provavelmente porque há poucos defeitos no sólido com energia compatível para interagir com o complexo. Já o NCP de tioureia foi capaz de remover da solução uma quantidade de complexo equivalente a cerca de 50% que o NCP de melamina solvolisada. Um fator em comum com todos esses NCPs, independente do precursor foi que, ao dispersar em água usando ultrassom, aumentou significativamente a capacidade deles de reagir com o complexo. Isso se dá porque o ultrassom causa a esfoliação do material, expondo mais da sua área superficial, e são criados defeitos oxigenados nas bordas das folhas de nitreto na medida que são despedaçadas pelo ultrassom.

Mais uma hipótese investigada foi a de que a luz pudesse causar a adesão das camadas de NCP e $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ ao promover transferências de carga que mudassem o equilíbrio de cargas na superfície. Para isso foi usada a montagem para irradiação com UV-vis descrita na seção 2.2.

Após a exposição com UV por 30 min não há reação visível que aconteça em **1**. Já em **2** toda superfície que estava em contato com NCP fica completamente descorada. Em **3** e **4** os resultados foram bastante parecidos entre si, houve uma descoloração parcial com precipitação de sólido preto. Em testes mais longos o processo segue até que esses pontos também descorem completamente depois de algumas horas, mas em todo caso o sólido que precipita não se adere à superfície e é lavado facilmente com acetona. Ficou assim demonstrado que para conseguir uma interação eficiente no compósito é necessário remover completamente o $(\text{But}_4\text{N})^+$ do meio e a interação não pode ser forçada usando luz UV. Além disso, só o material **1** não teve o recobrimento de complexo completamente degradado pela superfície do NCP exposta.

Apesar de não haver lixiviação significativa de complexo de **1** em contato com acetona, o sólido formado claramente não é homogêneo, sendo observada a formação de uma mistura com vários tons entre cinza claro e escuro. Ao raspar o sólido e sonicar em acetona usando um banho de ultrassom é possível dispersar o

compósito, porém parte dos agregados se solubilizam durante o processo. Se observou, porém, que ao se repetir este ciclo mais vezes eventualmente o material resultante para de lixiviar complexo na solução e o sólido deixa de ter variações visíveis de tonalidade. Essa estratégia pôde então ser empregada para um material híbrido estável. Nas seções a seguir são descritas a síntese e a caracterização do compósito otimizado que é resultado deste trabalho.

4.4.2 Síntese otimizada e caracterização do nanocompósito (mb)-Ni(dmit)-NCP

O preparo do compósito é iniciado com a homogeneização do tamanho de partícula do NCP e a separação das folhas que compõe o seu maciço para maximizar a área superficial que pode interagir. Separou-se 1,000 g de NCP, que é obtido na forma de um sólido granuloso, e, usando almofariz e pistilo de porcelana, moeu-se o sólido até formar um pó homogêneo. Este pó foi então disperso em 30 mL de água em um béquer e sonicado usando-se um ultrassom de ponteira *Omni Sonic Ruptor 400* por 2 horas no modo de pulsação 50%, que ativa o ultrassom em pulsos de 2 segundos alternados com pausas de 2 segundos, no nível de potência 20. Ao fim deste processo é possível observar que o sólido resultante tem uma fração que tende a precipitar rapidamente enquanto o restante fica disperso no solvente por mais tempo devido à diferença do tamanho de partícula. Para selecionar uma fração do material com partículas menores foram realizadas duas etapas consecutivas de centrifugação. Na primeira, a mistura inicial foi agitada, dividida entre dois tubos Falcon® de 15 mL e centrifugada por 5 minutos a 2000 rpm. A suspensão sobrenadante obtida na primeira etapa foi separada do sólido, transferida para tubos de micro centrífuga e centrifugada novamente por 10 minutos a 11000 rpm. Nesta segunda etapa de centrifugação a solução sobrenadante ficou completamente límpida e o sólido obtido é o que foi usado no preparo do compósito, sendo esta fração denominada de NCP-S. A fase aquosa foi descartada. Após secagem a vácuo por 48 horas a uma temperatura de 60 °C obteve-se 269,11 mg de sólido, que corresponde a um rendimento de 27%.

Dispersou-se 200,00 mg de NCP-S em 20,00 mL de acetona em béquer usando-se banho de ultrassom. Separadamente, foi preparada uma solução de 200,00 mg de (mb)₂[Ni(dmit)₂] em 10,00 mL de acetona. A solução de complexo foi vertida rapidamente sobre a dispersão de NCP-S enquanto se manteve agitação constante; mais duas alíquotas de 5,00 mL de acetona foram usadas para garantir

que todos os resquícios da solução de complexo fossem removidos do recipiente e transferidas para o meio reacional, totalizando 40,00 mL de acetona utilizados. Inicialmente a solução de complexo é verde-escura e o NCP-S dispersado é amarelo-claro. Ao se adicionar a solução de complexo à dispersão, o sólido imediatamente precipita e se torna cinza, formando o compósito; enquanto a solução passa de verde-escuro para verde-claro. A mistura de solução e compósito foi submetida a banho de ultrassom até que o volume de solvente no meio reacional diminuísse de 40 mL para 8 mL; a cor da solução não se intensificou durante este processo. Essa mistura foi então transferida para quatro tubos de centrifuga e centrifugada a 11000 rpm por 5 minutos. A solução foi descartada, adicionou-se mais 2,00 mL de acetona à cada tubo e todos foram sonicados em banho de ultrassom por 2 minutos para solubilizar a quantidade de complexo que não interagiu bem com o substrato; ao fazê-lo é formada uma solução verde-clara. Este processo de centrifugação, remoção da solução, adição de acetona e sonicação foi repetido até que o solvente não mudasse de cor ao ser adicionado; foram necessárias 8 lavagens para tal. Ao ter finalizado o preparo do material é possível observar que a etapa de sonicação forma uma dispersão cinza que pode ser precipitada com centrifugação, mas o solvente não muda de cor, evidenciando a que o complexo presente está completamente aderido à superfície do NCP-S. Após secar o material a vácuo, obteve-se 339,41 mg de um sólido cinza-escuro, homogêneo e finamente disperso, este resultado corresponde a 84% da massa somada de NCP-S e complexo usada no preparo do compósito.

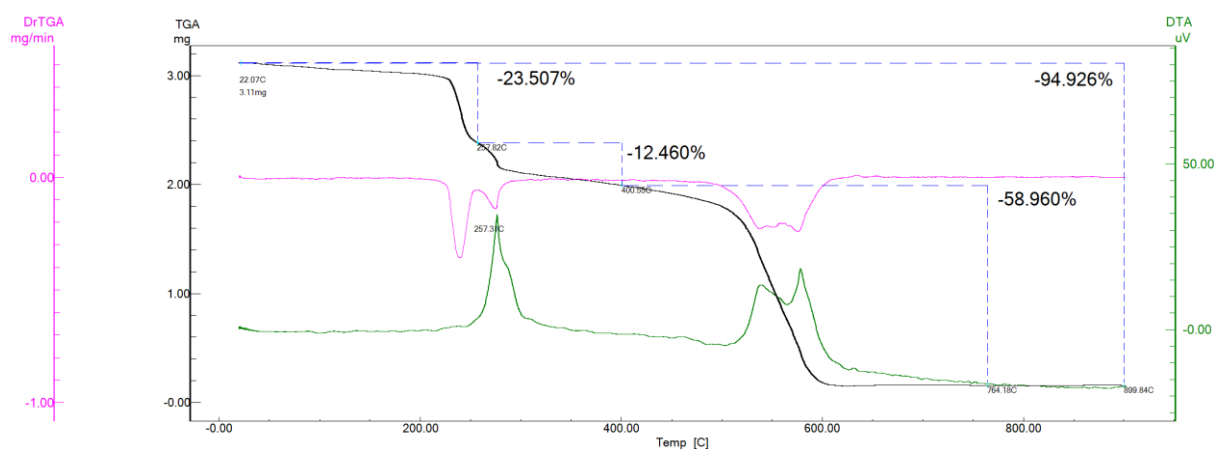
O compósito foi caracterizado por uma combinação de técnicas. A análise elementar de CHNS e A.A. de Ni, junto das análises térmicas, serviram para calcular a quantidade de complexo que se aderiu ao substrato de NCP, a espectroscopia na região do IV foi usada para confirmar o estado de oxidação do $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ no material e a DRX por pó foi usada para comparar as fases do complexo isolado e do compósito.

O resultado de A.A. mostrou uma proporção de Ni de 3,27%, este valor é equivalente a 94,5% do máximo que poderia ser obtido, 3,46% considerando o complexo $[\text{Ni}(\text{dmit})]^{2-}$ caso nenhuma quantidade de complexo fosse perdida durante as etapas de lavagem. As análises elementares são resumidas na Tabela 13.

Tabela 13. Análise elementar do compósito.

Análise elementar	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Ni (%)
Máximo possível	37,95	2,32	32,81	19,22	3,46
Experimental	37,13	1,98	45,52	17,99	3,27

A análise termogravimétrica do material (Figura 72) em atmosfera dinâmica de ar sintético teve resíduo final de 5,07%, o valor máximo que poderia ser obtido caso não houvesse perda de complexo na preparação do compósito seria de 5,71% considerando um resíduo composto de NiS.

**Figura 72** - Curvas de TG, DTG e DTA do compósito (mb)-Ni(dmit)-NCP em atmosfera dinâmica de ar sintético

Foi obtido um espectro do compósito na região do IV, em pastilha de KBr, para confirmar a presença de $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{x-}$ e identificar o seu estado de oxidação. Na Figura 73 é apresentado o espectro do compósito na faixa de 4500 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , e na Figura 74 é apresentada uma expansão deste espectro, na faixa de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com comparação ao espectro do NCP usado como base do compósito.

O compósito apresenta as bandas do NCP com a adição de picos característicos de $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$. Em 1440 cm^{-1} é possível observar pico de $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{dmit}}$ em $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$, em 1044 cm^{-1} e 1022 cm^{-1} se observa picos de $\nu(\text{C}=\text{S})$, e em 916 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{S})$. Enquanto alguns dos modos vibracionais mais significativos do complexo puderam ser facilmente identificados, não se pode dizer o mesmo para os modos vibracionais do $(\text{mb})^+$ devido às suas similaridades estruturais com o NCP. Na Tabela 14 são resumidas as atribuições do espectro.

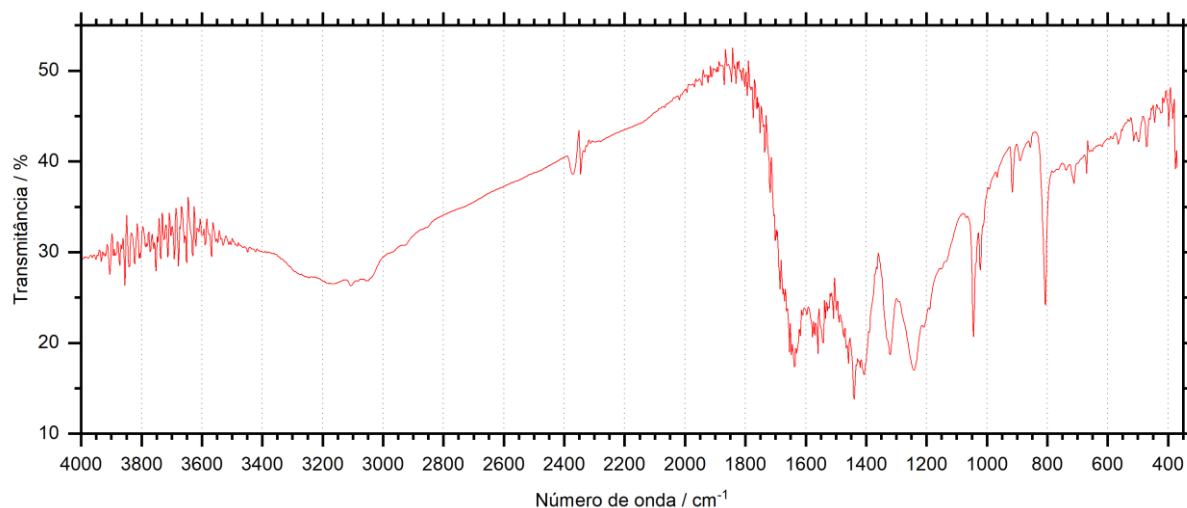


Figura 73 - Espectro na região do IV do composto (mb)-Ni(dmit)-NCP em pastilha de KBr.

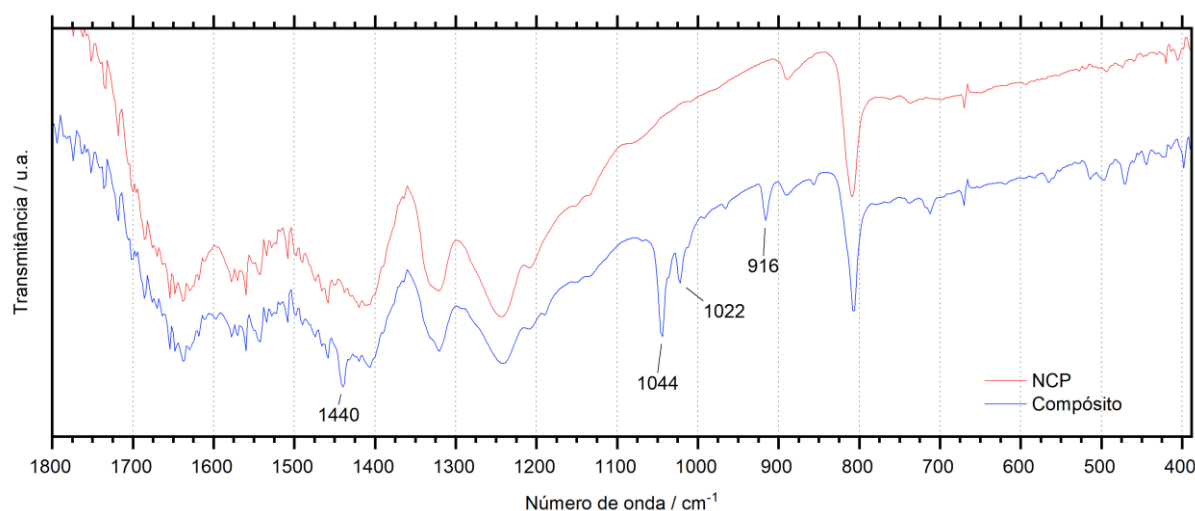


Figura 74 - Comparação entre espectros vibracionais em pastilha de KBr do NCP e do composto (mb)-Ni(dmit)-NCP, na região de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

Tabela 14. Interpretação dos dados de IV do composto de $(\text{mb})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e NCP.

Atribuições	Frequências / cm^{-1}
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{dmit}}$	1440
$\nu(\text{C}=\text{S})$	1044, 1022
$\nu(\text{C}-\text{S})$	916
$\nu(\text{N}-\text{H})$	3000 a 3400
$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N}) + \sigma(\text{C}-\text{N})$	1150 a 1700
$\gamma(\text{C}-\text{H})$	808

Estiramento (ν), deformação angular (σ), dobramento para fora do plano (γ)

A espectroscopia Raman não pôde ser usada para estudar o material pois os lasers disponíveis causam efeitos de luminescência que ofuscam os demais sinais quase completamente e, por tanto, não são compatíveis para a caracterização de materiais com NCPs. Na Figura A20 é apresentado um exemplo de espectro obtido a partir do material usando um laser de 785 nm.

Outra técnica que confirma a fase presente no compósito é a DRX por pó. Na Figura 75 são apresentados os difratogramas comparados do NCP, do $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ e do compósito. Todos os picos do complexo são observados no compósito sem alterações significativas do padrão de difração, exceto pelo pico que aparece em $26,3^\circ$ no difratograma do complexo, mas no compósito são encontrados dois picos ao redor deste ângulo. Confirma-se assim que a fase observada no complexo isolado é a mesma do compósito. A contribuição do NCP para o difratograma se limita a alargar os picos ao redor de $27,3^\circ$, uma vez que este material difrata pouco intensamente quando comparado aos outros componentes.

Usando o programa *Match!* (software para identificação de fases a partir de resultados de DRX de pó) comparou-se os difratogramas tanto do complexo isolado quanto do compósito com os padrões de diversos óxidos e sulfetos de Ni, uma vez que essas espécies poderiam ter sido formadas durante a síntese. Não foram encontradas evidências para oxidação ou degradação do $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$.

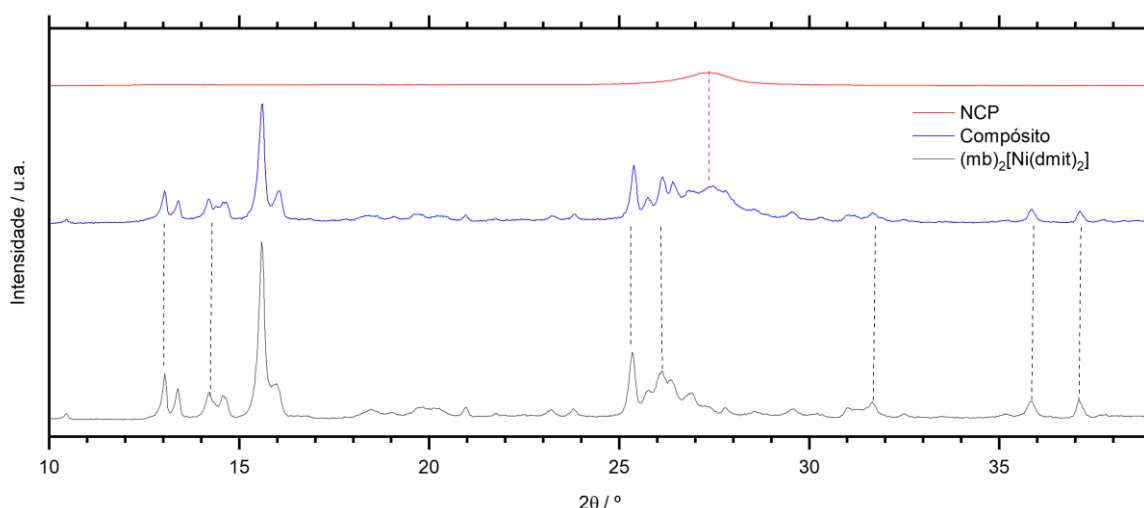


Figura 75 - Comparação dos difratogramas de DRX do NCP, do compósito e do complexo $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$ isolado com linhas pontilhadas ligando alguns dos picos principais de cada componente às suas contrapartes no compósito.

4.5 Conclusão

Dentre os resultados descritos neste capítulo os dois principais são a síntese de um complexo metálico inédito na literatura, o **(mb)₂[Ni(dmit)₂]**, e a descrição pela primeira vez de uma interação entre [Ni(dmit)₂] e nitretos de carbono polimérico (NCPs) mediada por (mb)⁺ que pode ser usada para preparar materiais híbridos nanocompósitos desses componentes. Que foi usado para preparar o nanomaterial híbrido **(mb)-Ni(dmit)-NCP**.

Durante o desenvolvimento do processo de síntese do (mb)₂[Ni(dmit)₂] a rota de síntese do ligante (dmit)²⁻ adaptada da literatura foi otimizada para que pudesse obter quantidades copiosas do ligante.

Os testes feitos usando NCPs sintetizados com precursores diferentes demonstraram que, nas condições de tratamento térmico testadas, a ureia e a melamina não originam NCPs que formam compósitos com (mb)₂[Ni(dmit)₂], mas os NCPs de tioureia e a melamina solvolisada em água a quente reagem prontamente com o complexo e precipitam, formando um compósito que cria suspensões estáveis ao ser disperso em ultrassom. Por meio da esfoliação do NCP em água foi possível obter um material finamente disperso de tamanho nanométrico, característica evidenciada pela estabilidade das suspensões formadas, que são estáveis por meses.

O complexo presente no compósito foi identificado como tendo [Ni(dmit)₂]²⁻ como espécie aniônica, na mesma fase cristalina que o complexo isolado. Não foi identificada mudança do estado de oxidação nem da esfera de coordenação do Ni durante o processo de deposição de complexo sobre o NCP por meio das técnicas espectroscópicas empregadas.

Testes da irradiação do compósito e tentativas falhas de recobrir NCP com luz nas faixas combinadas UV-Vis de 275 nm e 400 nm mostraram que o nanocompósito bem-sucedido descrito é estável durante o teste, mas nos materiais com áreas em que o NCP está exposto o complexo é degradado, indicando que a estrutura molecular do compósito pode envolver o recobrimento das nanofolhas de NCP.

5. FABRICAÇÃO SUPRAMOLECULAR DE MATERIAIS MOLECULARES MAGNÉTICOS A PARTIR DO SISTEMA MONONUCLEAR [Cu(MB)₂(OPBA)]

Neste capítulo, após uma introdução ao assunto na seção 5.1, é descrita a síntese e a caracterização do bloco construtor [Cu(mb)₂(opba)] e os seus precursores na seção 5.2. Na seção 5.3 é descrito o processo de fabricação usando a luz que deu origem ao trinuclear mbMnCu₂. Na Seção 5.4 se descreve como a cadeia de trinucleares 1D-(mbMnCu₂) foi obtido em uma síntese direta. Na Seção 5.5 todos os resultados descritos neste capítulo são colocados em contexto. A estrutura do conteúdo neste capítulo é ilustrada na Figura 76.

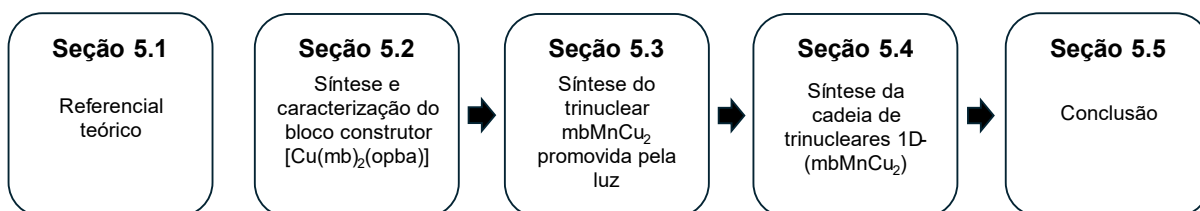


Figura 76 - Esquema ilustrativo da divisão do conteúdo do Capítulo 5.

5.1 Referencial teórico

A importância do estudo do magnetismo e dos materiais magnéticos para o avanço tecnológico da sociedade é indiscutível. Essa afirmação pode ser suportada simplesmente ao se observar quão prevalente é essa área em todos os aspectos da vida moderna, de forma direta e indireta. Por exemplo, magnetômetros estão presentes em grande parte dos *smartphones*, sensores de efeito Hall são usados nos sistemas de frenagem e de ignição eletrônica dos carros, ímãs de alta eficiência compõe motores elétricos usados para propulsão e para geração de energia elétrica, ligas metálicas de alta permeabilidade magnética são essenciais para fabricar transformadores de tensão eficientes, e inúmeros outros.

Apesar de terem aplicações bem diferentes, os materiais usados em todas as aplicações citadas têm alguns aspectos em comum: são sólidos maciços, opacos e insolúveis; cujas propriedades são determinadas, sobretudo, pela sua composição atômica. Essas são algumas das propriedades mais comuns nos materiais usados no magnetismo clássico, e que trazem consigo limitações inerentes para aplicações em potencial que requerem transparência ótica ou processamento desses materiais em solução.

O magnetismo molecular, por outro lado, estuda sistemas que são formados pela automontagem de moléculas (neutras ou carregadas), cujas propriedades se devem, sobretudo, ao arranjo supramolecular criado durante o processo de automontagem dos blocos construtores usados. Esses blocos construtores usualmente são solúveis, podem ser moléculas puramente orgânicas, sendo os portadores de *spin* nesses sistemas radicais com elétrons desemparelhados em orbitais do tipo *p*, e podem também ser compostos de coordenação, com elétrons desemparelhados em orbitais *d* ou *f*.⁸⁷⁻⁹¹

As propriedades dos sistemas supramoleculares podem ser facilmente modificadas ao controlar as condições de síntese, um bloco construtor que se mostrou particularmente versátil é o $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ (Figura 77).

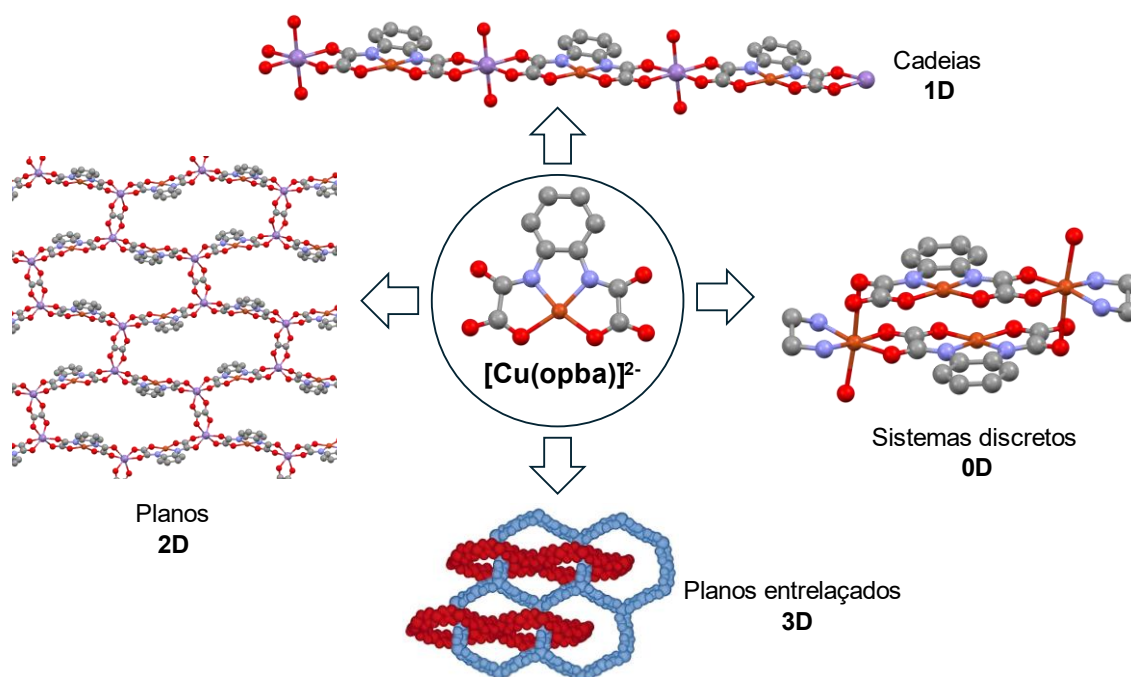


Figura 77 - Ilustração mostrando a estrutura química do bloco construtor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ e exemplos de sistemas supramoleculares de diversas dimensionalidades que podem ser construídos. Ilustração de planos entrelaçados (3D) adaptada da literatura^{92, 93}. Estruturas cristalinas extraídas da literatura, 2D⁹⁴, 1D⁹⁵, 0D⁹⁶. Hidrogênios omitidos para maior clareza.
 ● Cu^{II} ● Mn^{II/III} ● C ● O ● N

O $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ é um complexo planar em que o átomo central de Cu^{II} se encontra coordenado ao ligante (opba)⁴⁻ (*orto*-fenilenobisoxamato). A versatilidade deste complexo nasce da combinação de uma alta estabilidade com a capacidade de se coordenar a outros metais para formar estruturas poliméricas. Isso se deve à estrutura do ligante, que por suas pontes oxamato é capaz de estabilizar o átomo central pelo efeito quelato ao se coordenar pelo lado interno e, simultaneamente, é

também capaz de se coordenar a outros centros metálicos pelo lado externo. Essas características permitiram que este bloco construtor fosse empregado na estratégia “complexo como ligante” em combinação com metais de transição e terras raras para construir uma grande variedade de arquiteturas supramoleculares^{90, 91}.

Nessa estratégia é possível usar o $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ como um ligante em ponte que une outros centros metálicos para formar estruturas poliméricas. Ao reagir com metais como Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} e Cu^{II} na proporção 1:1 são formadas cadeias 1D e na proporção 3:2 são formados planos 2D em que, essencialmente, cadeias são conectadas por pontes formadas pelo próprio bloco construtor, formando um padrão hexagonal com folhas empilhadas, de forma similar ao do grafite^{90, 91}. Alternativamente, planos moleculares podem ser construídos usando o bloco construtor em combinação com Mn^{III} na proporção 1:1 ao se adicionar outro componente que possa conectar as cadeias, como o oxalato⁹⁴.

Cada dimensionalidade que pode ser obtida tem características magnéticas bem diferentes entre si; a descoberta da magnetização espontânea observada em estruturas 3D formadas por planos entrelaçados incitou grande interesse nesse tipo de sistema^{87, 91-93}. Neste arranjo, a estrutura básica de cada um dos planos é a mesma que se observa nos materiais 2D, com hexágonos cujos vértices são ocupados por Mn^{II} (Figura 78a) ou Co^{II} .

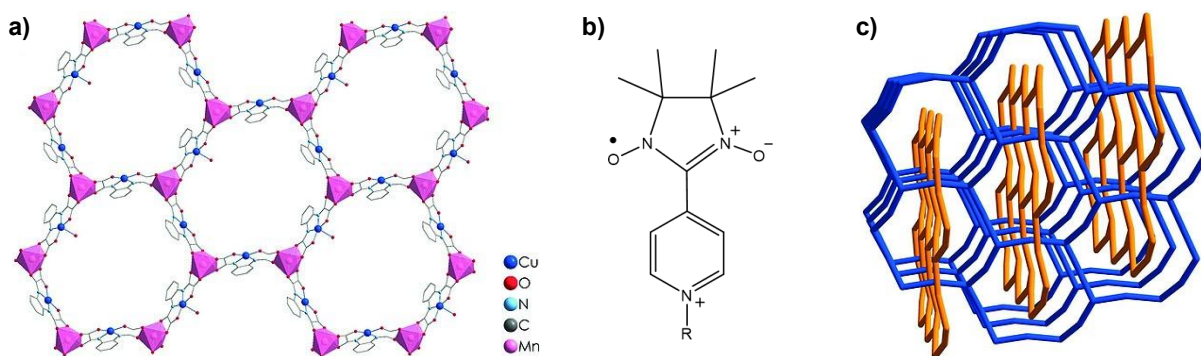


Figura 78 - a) Estrutura química de um plano isolado. **b)** Estrutura química de um cátion coordenante da família nitronil-nitróxido. **c)** Ilustração da estrutura supramolecular concatenada mostrando planos empilhados e perpendiculares. Adaptada da literatura⁸⁷.

A diferença chave nesses sistemas que leva ao arranjo supramolecular 3D é a presença de um tipo de cátion que é capaz de se coordenar simultaneamente a dois planos adjacentes, como é o caso dos cátions nitronil-nitróxido (Figura 78b), que se coordenam pelos oxigênios dos grupos N-O a duas unidades do $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ em

planos perpendiculares entre si, assim criando a estrutura 3D concatenada em que se observa, simultaneamente, planos empilhados e perpendiculares que se entrelaçam (Figura 78c).

As diferenças observadas nas propriedades magnéticas de cada um desses sistemas de acordo com a dimensionalidade se devem às diferenças nas geometrias moleculares e distâncias envolvidas, que geram grandes mudanças nos ambientes químicos em que os centros metálicos se encontram. Além da gama variada de dimensionalidades que se pode obter, outra característica dos sistemas construídos com $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ que se prestou a criar uma grande variedade de materiais é a facilidade com que se pode causar grandes mudanças na estrutura supramolecular dos materiais fazendo modificações simples nas condições de síntese, sem a necessidade de trocar os componentes básicos do sistema.

Essa flexibilidade estrutural associada a grandes variações nas propriedades finais pode ser ilustrada pela formação de cadeias heterobimetálicas em solventes diferentes. Ao combinar $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ e Mn^{II} na proporção 1:1 em dmsO anidro são formados cristais azuis prismáticos referentes a uma cadeia cuja estrutura é apresentada na Figura 79a, nesse arranjo a esfera de coordenação dos íons de Mn^{II} é ocupada pelo dmsO, uma molécula volumosa que força a organização da cadeia em zigue-zague⁹⁵.

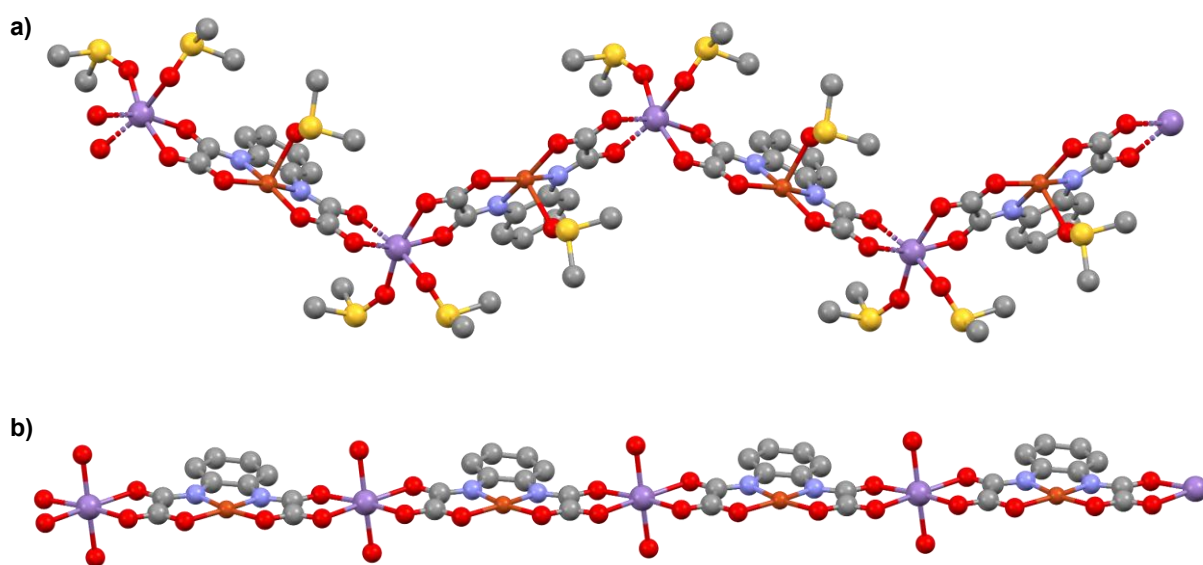


Figura 79 - Estruturas cristalinas de cadeias poliméricas 1D, hidrogênios omitidos para melhor visualização. **a)** Cadeia zigue-zague $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{opba})(\text{dmsO})_3$.⁹⁵ **b)** Cadeia linear $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})_2$.⁹⁷ ● Cu^{II} ● Mn^{II} ● C ● O ● N ● S

No entanto, se forem adicionadas algumas gotas de água ao solvente, moléculas de H_2O (muito menos volumosas que as de dmsO) se coordenam aos Mn^{II} e permitem a formação de uma cadeia essencialmente linear (Figura 79b), cujos cristais são avermelhados com hábito tabular⁹⁷.

Ao combinar o bloco construtor com metais em solução há a tendência de sejam formadas estruturas poliméricas com uma alta dimensionalidade, como é o caso das estruturas que foram discutidas. Para a obtenção de sistemas com dimensionalidade controlada foram desenvolvidas estratégias em que a esfera de coordenação dos metais adicionados é ocupada parcialmente por ligantes neutros que impedem o crescimento da estrutura, os chamados ligantes terminais ou ligantes de terminação (do inglês, *capping ligands*), como a etilenodiamina⁹⁶, derivados da 1,10-fenantrolina⁹⁸ e a tris(2-piridilmetil)amina (tpa)⁹⁹ (Figura 80).

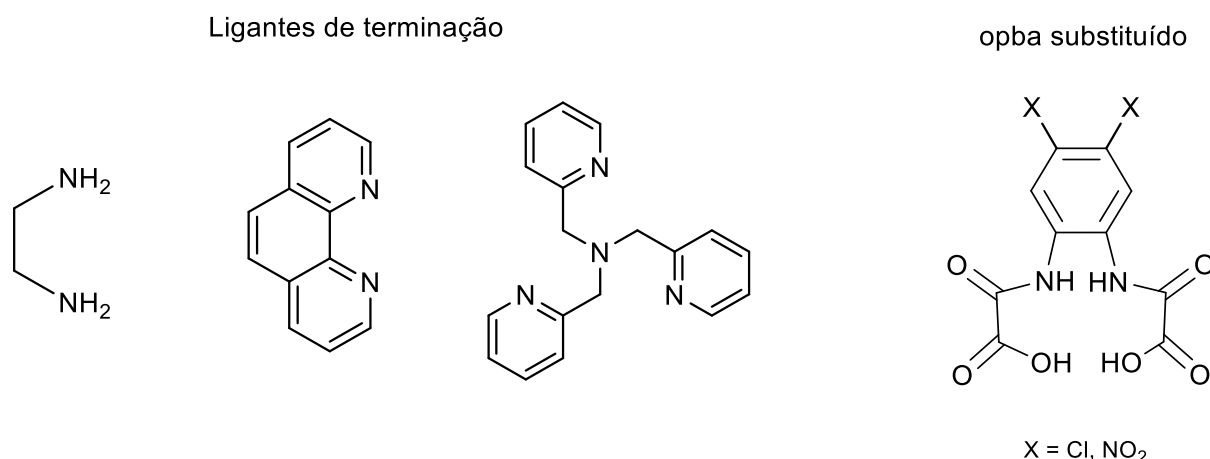


Figura 80 - Estruturas químicas de alguns ligantes de terminação e do ligante (X_2 -opba), que são comumente usados em estratégias para se obter sistemas com dimensionalidade controlada.

Além do emprego de ligantes de terminação, outra estratégia usada para obter sistemas discretos consiste em substituir átomos de H do anel benzênico do opba com grupos retiradores de densidade eletrônica, como NO_2 e Cl (Figura 80), para criar blocos construtores com uma tendência menor de formarem polímeros de coordenação. Na Figura 81a é apresentada a estrutura cristalina de um tetranuclear em que o tpa foi usado como ligante terminal para completar a esfera de coordenação do Ni^{II} , e na Figura 82b é apresentada a estrutura cristalina de um trinuclear de Cu^{II} em que se usou o opba substituído com Cl.

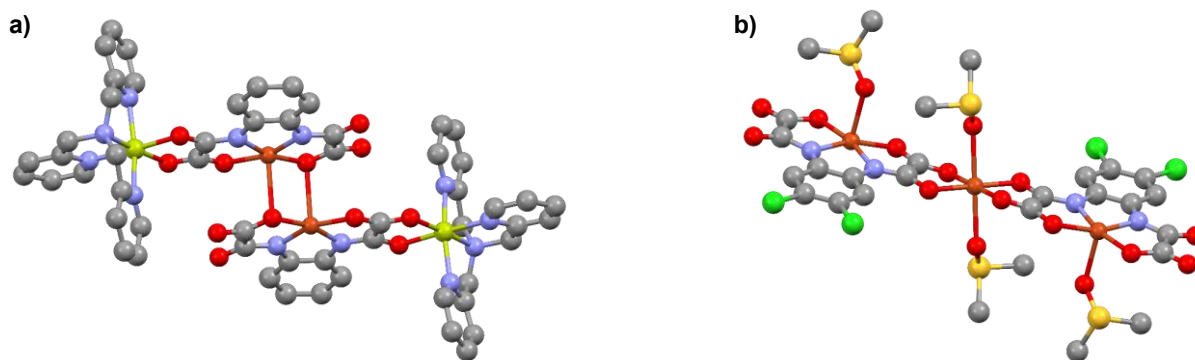


Figura 81 - Estruturas cristalinas de sistemas com dimensionalidade controlada, hidrogênios omitidos para melhor visualização. **a)** Tetranuclear de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}$ em que o tpa foi usado como ligante de terminação⁹⁹. **b)** Trinuclear de Cu^{II} usando o ligante $\text{Cl}_2\text{-opba}$ ¹⁰⁰.
 ● Cu^{II} ● Ni^{II} ● C ● O ● N ● S ● Cl

Ambos os métodos para obtenção de sistemas discretos discutidos se tratam de estratégias *bottom-up*, em que os precursores moleculares são modificados e então usados para construir sistemas supramoleculares. Alternativamente, estratégias *top-down* tem como objetivo “desconstruir” estruturas supramoleculares de maior dimensionalidade para obter sistemas mais simples. O cátion coordenante $(\text{mb})^+$, a princípio, tem propriedades que o tornam apto a ser usado em ambas as abordagens.

Em abordagens *bottom-up*, a coordenação do cátion aos precursores tem potencial para ser usada diretamente para modificar a reatividade e direcionar os processos de automontagem. Em estratégias *top-down* essa mesma propriedade pode ser usada para modificar a organização dos sistemas uma vez que a coordenação do cátion afeta os outros ligantes na esfera de coordenação do metal e perturba o equilíbrio de cargas em estruturas neutras (como é o caso das cadeias que aparecem na Figura 79). Além da capacidade de se coordenar a centros metálicos, outra propriedade deste cátion coordenante que pode afetar a organização supramolecular dos sistemas é a capacidade dele de mediar transferências de elétrons, promovidas pela luz ou não.

5.2 Síntese e caracterização do bloco construtor [Cu(mb)₂(opba)]

5.2.1 Síntese do pré-ligante Et₂H₂opba

A rota seguida foi adaptada da literatura⁹³, o esquema da reação é apresentado na Figura 82.

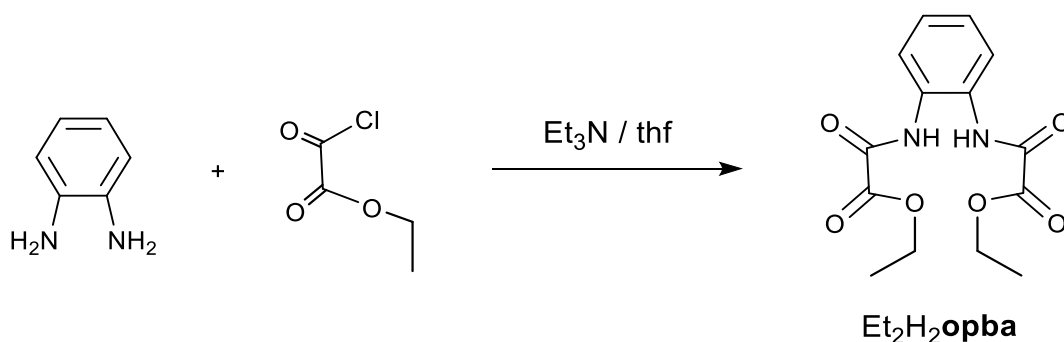


Figura 82 - Reação de síntese do pré-ligante Et₂H₂opba.

Foi preparada uma solução de 5,407 g (0,050 mol) de 1,2-diaminobenzeno e 7,28 mL (0,100 mol) de trietilamina em 250 mL de thf em um balão de fundo redondo. A solução foi resfriada até -5 °C em banho de gelo e adicionou-se a ela, sob agitação constante, um volume de 8,73 mL (0,100 mol) de cloreto de etiloxalila gota a gota. Cada gota reage vigorosamente ao entrar em contato com o meio reacional e forma uma suspensão esbranquiçada. Após a adição completa, acoplou-se um condensador de bolas, o sistema foi aquecido até 70 °C e mantido sob refluxo por 1 hora. Durante o refluxo o sólido que formava a suspensão foi solubilizado quase completamente, essa nova solução foi filtrada a quente para remover resquícios insolúveis formados pela polimerização dos reagentes. O filtrado teve, então, o seu volume reduzido em evaporador rotatório até perto da secura, quando se formou uma solução viscosa. A essa solução adicionou-se 200 mL de água destilada lentamente, formando um sólido branco que foi filtrado, lavado com mais 200 mL de água destilada para remover os resquícios de Et₃NCl e seco a vácuo. Foram obtidos 13,256 g (0,043 mol) de produto, que equivale a um rendimento de 86%. O produto apresentou ponto de fusão de 163,5 °C e foi caracterizado por espectroscopia na região do IV (Figura A15) e espectroscopia de RMN de ¹H (Figura A11), ¹³C (Figura A12), DEPT-45 (Figura A14) e DEPT-135 (Figura A13).

5.2.2 Síntese do precursor $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$

A rota seguida foi adaptada da literatura⁹³, o esquema da reação é apresentado na Figura 83.

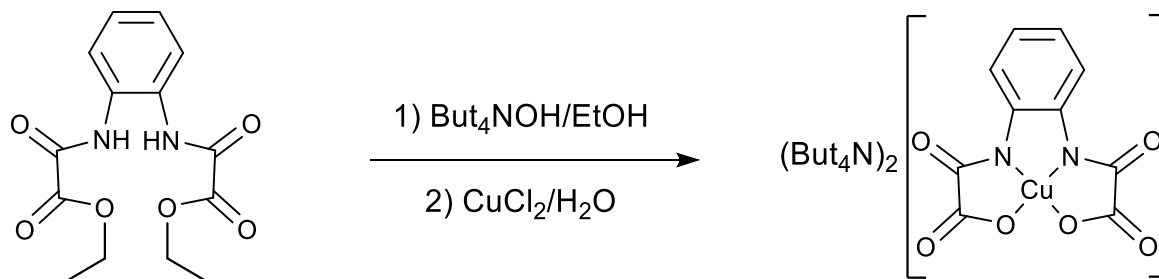


Figura 83 - Etapas da reação de síntese do complexo precursor $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$.

Preparou-se uma suspensão de 3,080 g (0,010 mol) de $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ em uma solução de 24 mL de etanol e 100 mL de água destilada. Aqueceu-se a suspensão até 70 °C e, sob agitação vigorosa, adicionou-se 26,00 mL de uma solução de $(\text{But}_4\text{N})\text{OH}$ 40% v/v, contendo 0,040 mol da base. Após 30 minutos, a solução foi resfriada até a temperatura ambiente e adicionou-se, mantendo a agitação, uma solução de 1,700 g (0,010 mol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 20 mL de água gota a gota ao longo de 40 minutos. A solução roxa obtida teve seu volume reduzido em evaporador rotatório até a formação de uma graxa viscosa. Adicionou-se 100 mL de diclorometano sob agitação até a graxa ser solubilizada, formando uma solução roxa-escura. Que foi filtrada e em seguida submetida à extração líquido-líquido com água para remover os íons Cl^- da solução, foram usadas alíquotas de 5 mL de água até que a fase aquosa usada na extração desse negativo em teste de precipitação com AgCl . Após ter sido completada a extração líquido-líquido a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada completamente em evaporador rotatório, formando um sólido roxo escuro. Depois de seco a vácuo por 48 horas o sólido foi pesado, foram obtidos 7,249 g (0,009 mol) de produto, que equivale a um rendimento de 91%. O produto foi caracterizado por espectroscopia na região do IV (Figura A16), e teve seu teor de Cu medido por absorção atômica, o valor encontrado foi de 7,33%, sendo 7,98% o teor previsto teoricamente.

5.2.3 Troca de cátion e obtenção de $[\text{Cu}(\text{mb})_2(\text{opba})]$

Devido à baixa solubilidade do (mb)I na maior parte dos solventes orgânicos foi necessário desenvolver uma estratégia de síntese dividida em duas etapas, dessa forma foi possível evitar que este precursor precipitasse do meio sem reagir. A estratégia desenvolvida consiste em unir os precursores em uma solução de dmso a quente na primeira etapa e em seguida precipitar o produto de interesse seletivamente ao adicionar um grande volume de acetona ao meio. O procedimento descrito a seguir foi otimizado experimentalmente para que nas concentrações usadas todos os subprodutos fossem mantidos em solução. Na Figura 84 é apresentado o esquema da reação.

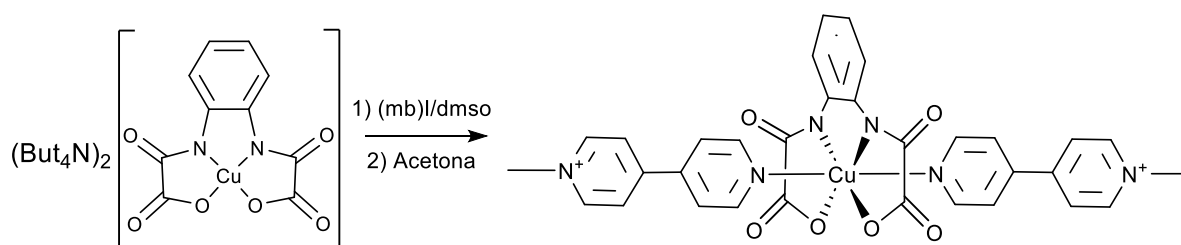


Figura 84 - Etapas da reação de síntese de $[\text{Cu}(\text{mb})_2(\text{opba})]$.

Preparou-se inicialmente uma solução de 3,980 g (0,005 mol) de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ em 8 mL de dmso a 70 °C, que é a quantidade mínima de solvente necessária para solubilizar o complexo, formando uma solução roxa-escura, que é a cor característica do $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$. Separadamente, preparou-se uma solução de 3,279 g (0,011 mol) de (mb)I em 3 mL de dmso a 70 °C, formando uma solução amarelo-ouro de cor intensa. A solução de (mb)I então foi vertida sobre a de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$, ao misturar as soluções a cor roxa-escura da solução de complexo é a única observada no meio reacional. O sistema foi então mantido sob agitação enquanto resfriava até a temperatura ambiente e a seguir adicionou-se lentamente 100 mL de acetona sob agitação constante. Inicialmente a solução se manteve roxa até que ao alcançar cerca de 30 mL de acetona adicionada houve uma mudança repentina da cor, que se tornou verde-oliva, ao continuar a adição de acetona se iniciou a precipitação de um sólido de cor verde-oliva e a solução se tornou mais límpida até alcançar um tom claro de amarelo, devido ao ligeiro excesso de (mb)I usado na reação. O produto foi filtrado, lavado com 100 mL de acetona e seco em estufa a vácuo por 48 horas. Foram obtidas 2,863 g (0,004 mol), que equivale a um rendimento de 83%. O produto decompõe a 210 °C sem fundir e foi caracterizado por

análise elementar CHN e AA, espectroscopia na região do IV, espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção na região do UV-visível e TG/DTA.

As curvas de TG e DTA do complexo são apresentadas na Figura 85 (atmosfera de nitrogênio) e na Figura 86 (atmosfera dinâmica de ar).

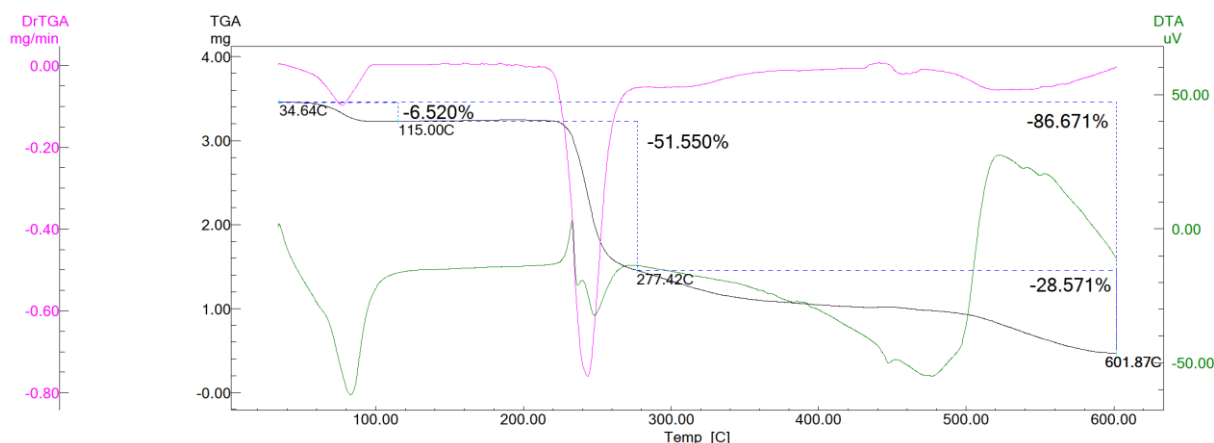


Figura 85 - Curvas de TG, DTG e DTA de $[\text{Cu}(\text{mb})_2(\text{opba})]$ em atmosfera de N_2 .

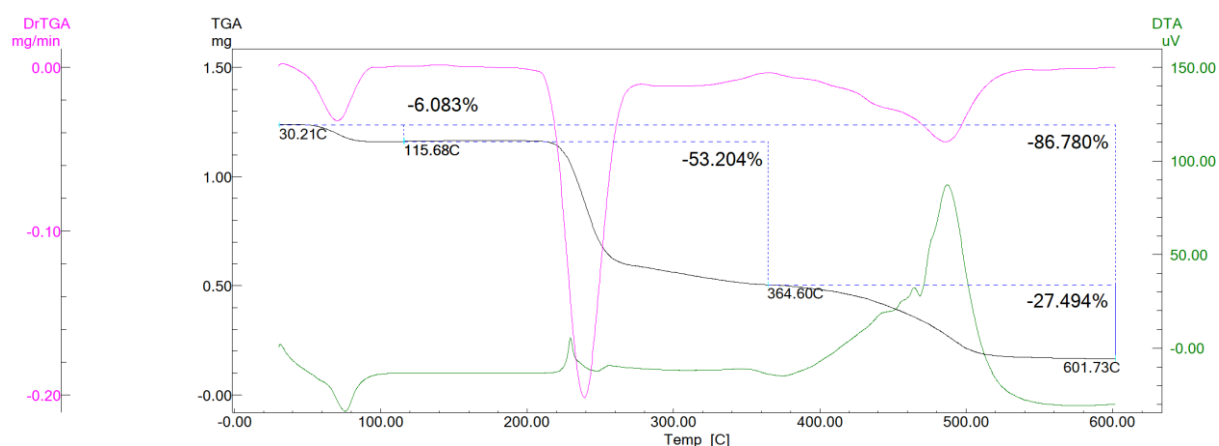


Figura 86 - Curvas de TG, DTG e DTA de $[\text{Cu}(\text{mb})_2(\text{opba})]$ em atmosfera dinâmica de ar sintético.

O primeiro evento observado nas análises de TG acontece antes dos 115 °C e é referente a perda de cerca de 2,5 moléculas de água de hidratação. A decomposição do complexo em ambos os casos se inicia ao redor 210 °C e acontece em duas partes, uma inicial predominantemente endotérmica e uma segunda exotérmica, que se sobrepõe parcialmente.

Na análise feita em atmosfera de N_2 a curva de DTG não volta à linha de base, por este motivo a curva DTA foi usada para delimitar o fim da primeira perda, esta perda de massa de 51,55% é referente a duas moléculas de $(\text{mb})^+$ e um átomo de O. Já na análise feita em atmosfera dinâmica de ar a curva DTG vai a zero antes do próximo evento observado na DTA, mostrando que o processo que causa a primeira

perda de massa se completa naquele ponto. Essa perda de 53,20% da massa original equivale a duas moléculas de $(mb)^+$ e dois átomos de O. Em ambas as análises a primeira perda tem um caráter predominantemente endotérmico, mas com uma componente exotérmica que causa o formato misto observado nas curvas de DTA. Essa componente exotérmica pode ser facilmente explicada pela reação com os oxigênios do próprio composto, mesmo em atmosfera de N_2 . A componente endotérmica, por outro lado, é mais complexa. O processo de fusão do composto explica em parte o calor absorvido pela amostra, porém o formato em dois picos levanta a possibilidade de que haja mais fatores envolvidos; uma possibilidade que foi investigada posteriormente é a coordenação do $(mb)^+$ ao centro metálico.

Após a perda dos cátions a pirólise do restante da molécula acontece por um processo que passa por uma fase endotérmica seguida de outra exotérmica, como pode ser observado na curva de DTA. Já em atmosfera dinâmica de ar, a combustão exotérmica do ligante $(opba)^{2-}$ domina o processo após uma transição de fase inicial. Chegando a 600 °C os resíduos finais encontrados em ambas as atmosferas foram, respectivamente, 13,29% e 13,22% das massas originais, valores que se encontram dentro da faixa esperada para um resíduo de CuO (12,23% teoricamente).

Com o valor encontrado para o número de águas de hidratação no complexo foi calculada a fórmula molecular teórica do complexo, que na Tabela 15 é comparada aos resultados experimentais dos teores de CHN e Cu encontrados.

Tabela 15. Análise elementar de $[Cu(mb)_2(opba)] \cdot 2,5(H_2O)$ comparando resultados teóricos e experimentais.

Análise elementar	C (%)	H (%)	N (%)	Cu (%)
Teórico	54,48	4,46	12,02	9,09
Experimental	52,10	4,35	11,23	8,53

A partir dos resultados de TG e análises elementares é possível comprovar a fórmula mínima provável no complexo, que informa a proporção entre cátions $(mb)^+$ e ânions $[Cu(opba)]^{2-}$, porém essas técnicas não são suficientes para julgar se houve coordenação entre o cátion e o centro metálico ou se é formado um sal simples. Para tal, foram usadas técnicas espectroscópicas que permitiram investigar como as ligações no bloco construtor e no cátion coordenante foram afetadas pela formação

do complexo e se houve formação de ligação Cu-(mb)⁺. Antes disso, de forma qualitativa, algumas propriedades do complexo, como a sua cor e sua solubilidade em alguns solventes, deram pistas de que a coordenação é provável.

As cores mais comuns dos sais de [Cu(opba)]²⁻ no estado sólido são roxo-escuro nos complexos anidros, como é o caso nos sais de amônio e de metais alcalinos, e azul-escuro quando há coordenação do complexo com água, como nos sais hidratados de Na e K. Já o [Cu(mb)₂(opba)] por outro lado tem uma cor verde-oliva no estado sólido. O único outro sal de [Cu(opba)]²⁻ reportado na literatura até então que também tem uma cor fora do padrão de roxo ou azul envolve a coordenação de um cátion ao Cu⁹³.

Testou-se a solubilidade do produto e do precursor, (But₄N)₂[Cu(opba)], nos solventes listados na Tabela 16 e comparou-se as cores das soluções formadas.

Tabela 16. Testes de solubilidade de [Cu(mb)₂(opba)] e do precursor (But₄N)₂[Cu(opba)] em solventes diversos, (-) insolúvel, (+) pouco solúvel, (+ +) solúvel, (+ + +) muito solúvel.

Solvente	(But ₄ N) ₂ [Cu(opba)]		[Cu(mb) ₂ (opba)]	
	Solubilidade	Cor da solução	Solubilidade	Cor da solução
Acetona	+ +	Roxa	-	
Acetonitrila	+ +	Roxa	-	
Água	+ + +	Azul	+ + +	Verde
Clorofórmio	++	Roxa	-	
Diclorometano	++	Roxa	-	
DMF	+ + +	Roxa	+ +	Roxa
dmso	+ + +	Roxa	+ + +	Roxa
Etanol	+ + +	Azul	-	
Metanol	+ + +	Azul	+	Verde

As cores das soluções são úteis para avaliar se há coordenação do cátion com o metal pois cada uma delas é indicativa da esfera de coordenação do [Cu(opba)]²⁻. No caso do precursor, que é solúvel em todos os solventes testados, a cor roxa

aparece nos solventes em que as posições axiais do metal estão livres e muda para azul em solventes oxigenados que se coordenam ao metal, como água e álcoois. Já o produto, por outro lado, só é solúvel nos solventes mais polares, formando soluções roxas em dmsO e dmf, e soluções de cor verde-oliva em água e metanol. O aparecimento da cor verde nas soluções do complexo é mais uma evidência de que uma mudança na esfera de coordenação do Cu comparando o produto ao precursor.

A proposta estrutural de que haja coordenação do cátion ao metal explica qualitativamente as diferenças de solubilidade e as cores das soluções, porém é preciso diferenciar as três possibilidades de arranjo entre espécies: um sal simples, um sal de complexo em que o $(mb)^+$ está coordenado ou um sistema mononuclear neutro com ambos os cátions coordenados. As estruturas possíveis são apresentadas na Figura 87.

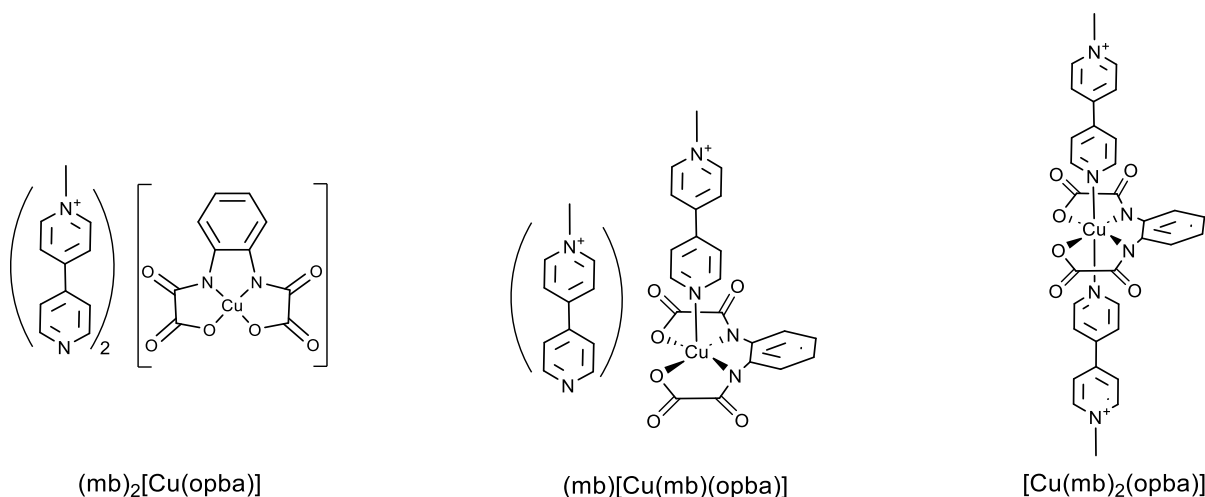


Figura 87 - Propostas estruturais para os sistemas entre $(mb)^+$ e $[Cu(opba)]^{2-}$.

A diferença das cores entre o precursor e o produto foi estudada usando a espectroscopia de absorção na região do UV-visível, para tal foram obtidos os espectros de absorção de cada um deles em soluções com concentrações que diminuem por um fator de 1/3 a cada espectro, partindo de concentrações iniciais 0,01 mmol de cada complexo em 3 mL de água destilada. Os espectros com fotografias das cubetas, mostrando a cor das soluções de concentração máxima, são apresentados na Figura 88a (precursor) e na Figura 88b (produto).

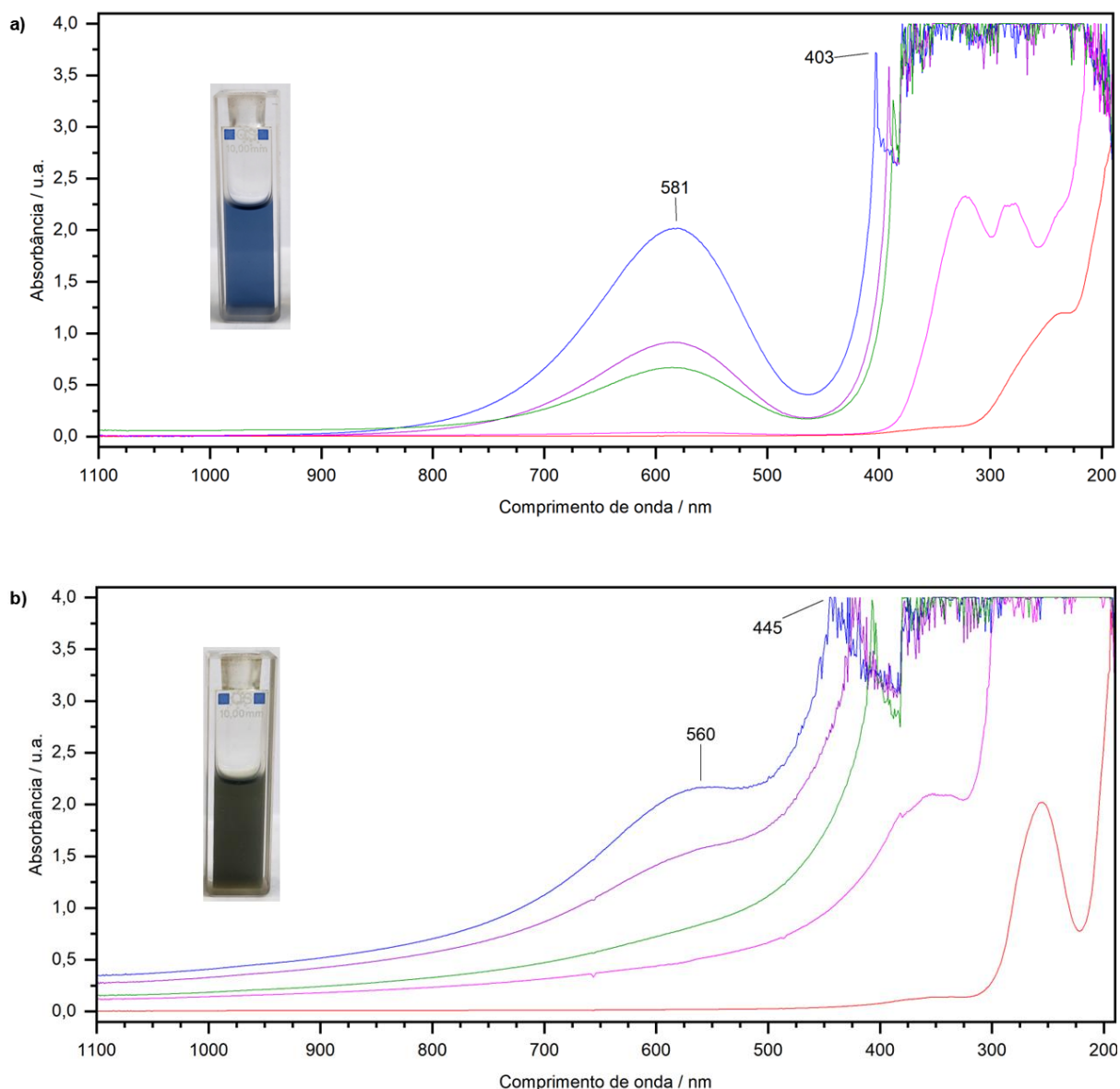


Figura 88 - a) Espectros de absorção na região do UV-vis do precursor $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ e **b)** do complexo $[\text{Cu}(\text{mb})_2(\text{opba})]$, em soluções com concentrações variadas.

No espectro do precursor marcado na Figura 88a são observadas duas transições na região do visível, em 581 nm e 403 nm, que são responsáveis pela cor azul da solução. No espectro do produto, Figura 88b, a diferença de energia entre essas transições diminui, a primeira transição sofre um deslocamento hipsocrômico para 560 nm e a segunda passa por um deslocamento batocrômico para 445 nm. Além da mudança de energia das transições eletrônicas, acontece também o alargamento e o aumento da intensidade da absorção em 445 nm, que leva ao tom intenso de verde-oliva da solução.

Nenhuma das duas soluções concentradas pode ser estudada na região do UV pois nessas condições os dois complexos absorvem essencialmente toda a luz com

comprimento de onda menor do que 400 nm, porém ao diluir as soluções se observou que as transições nessa região também são afetadas pela coordenação do cátion.

Considerando as evidências de complexação do $(mb)^+$, a espectroscopia vibracional na região do IV foi usada para avaliar como as ligações químicas nos precursores foram afetadas pela formação do complexo, o espectro do composto em pastilha de CsI é apresentado na Figura 84. Uma expansão da região de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} comparando o espectro do composto aos dos seus precursores, $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ e $(\text{mb})\text{I}$, é apresentada na Figura 89.

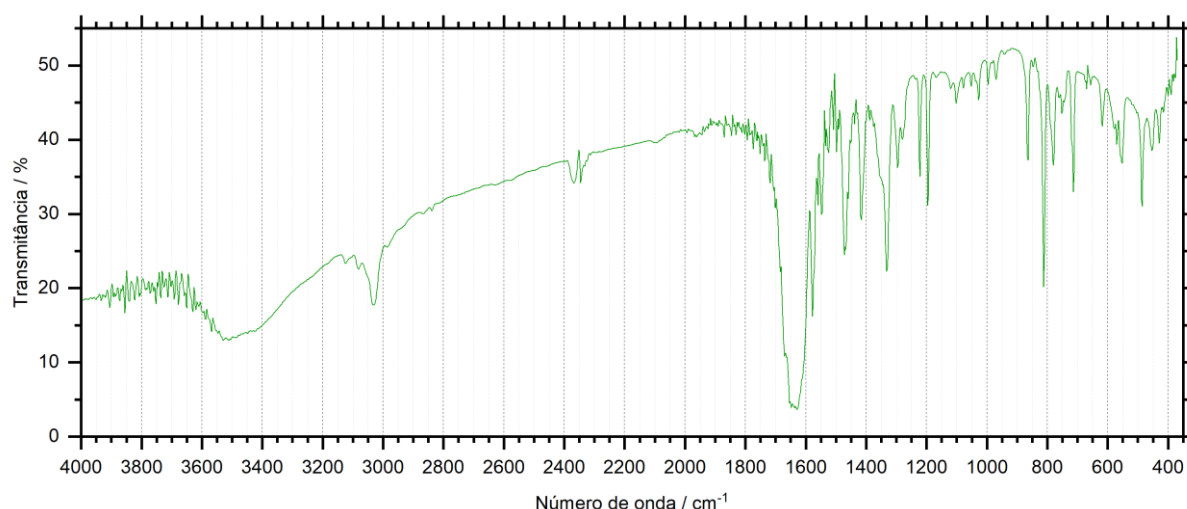


Figura 89 - Espectro na região do IV de $[\text{Cu}(\text{mb})_2(\text{opba})]$ em pastilha de CsI.

Na expansão do espectro de $[\text{Cu}(\text{mb})_2(\text{opba})]$ apresentada na Figura 90 se observa que os picos referentes ao ligante $(\text{opba})^{2-}$ são preservados com pouca alteração comparando ao precursor. É de se esperar que haja pouca alteração porque o ligante força uma geometria planar antes e depois da coordenação, e por consequência disto as vibrações responsáveis pelos sinais mais intensos no $(\text{opba})^{2-}$, $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{opba}}$ e $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{opba}}$, são pouquíssimo afetadas.

Ao comparar os sinais do $(\text{mb})\text{I}$ e do complexo em busca de evidências de coordenação as vibrações que deveriam ser mais afetadas são as que envolvem as ligações C-H próximas ao N que se coordena ao metal. Se observou, no entanto, que todos os sinais referentes a $\nu(\text{C-H})_{\text{mb}}$ foram preservados e dentre os sinais causados por $\sigma(\text{C-H})_{\text{mb}}$ a maioria dos sinais também foi preservada, a única mudança visível aconteceu com o sinal em 1296 cm^{-1} , um sinal que não pode ser usado com confiança para caracterizar o cátion pois aparece em uma área em que há sobreposição com sinais do ligante $(\text{opba})^{2-}$.

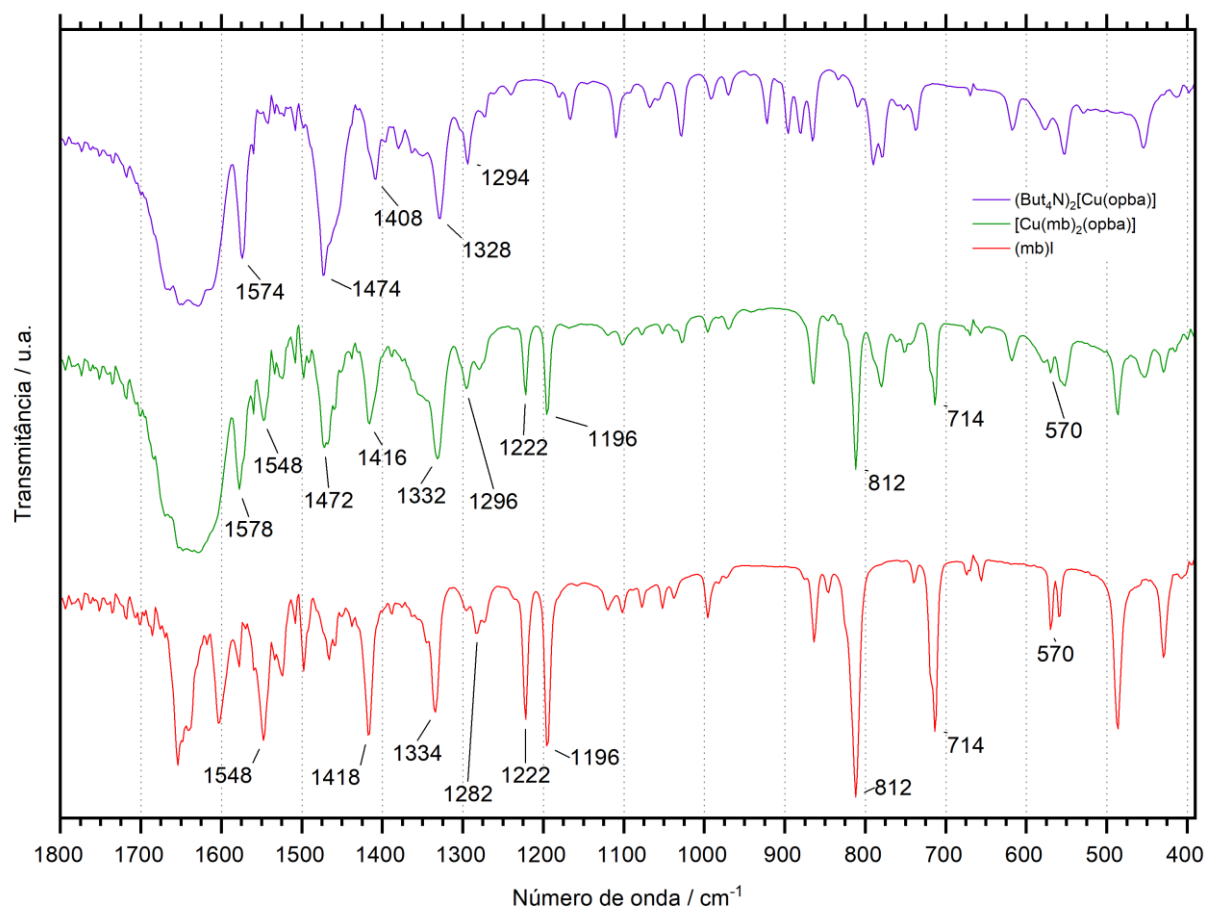


Figura 90 - Expansão de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} comparando os espectros na região do IV do complexo [Cu(mb)₂(opba)] e os seus precursores, (But₄N)₂[Cu(opba)] e (mb)I.

As atribuições dos picos principais são resumidas na Tabela 17.

Tabela 17. Interpretação dos dados de IV de [Cu(mb)₂(opba)].

Atribuições	Frequências / cm^{-1}
$\nu(\text{C-H})_{\text{mb}}$	3124, 3082, 3034, 2986
$\nu(\text{C=O})_{\text{opba}}$	1650
$\nu(\text{C=C})_{\text{opba}}$	1578, 1472
$\nu(\text{C=C})_{\text{mb}}$	1548, 1418
$\sigma(\text{C-H})_{\text{opba}}$	1296
$\sigma(\text{C-H})_{\text{mb}}$	1416, 1332, 1222, 1196
$\gamma(\text{C-H})_{\text{mb}}$	812, 714
$\gamma(\text{anel})_{\text{mb}}$	570

Estiramento (ν), deformação angular (σ), dobramento para fora do plano (γ)

Apesar da espectroscopia vibracional na região do IV não mostrar evidências de que aconteça coordenação com o metal, ao investigar frequências mais baixas usando espectroscopia Raman é possível estudar vibrações com frequências inferiores a 400 cm^{-1} , na região em são encontrados os sinais característicos de vibrações metal-ligante¹⁰¹. O espectro Raman do complexo é apresentado na Figura 91. Foi usado um laser de 785 nm com uma potência relativamente baixa, de 10 mW, essas condições são necessárias para observar as vibrações que aparecem em frequências baixas; caso contrário esses sinais são ofuscados pela fluorescência do cátion ao ser excitado por lasers com comprimento de onda menor. Os sinais marcados no espectro são os mais relevantes para entender a esfera de coordenação do metal. Nessa região aparecem os sinais referentes à coordenação do ligante (opba)²⁻ ao metal, $\nu(\text{Cu-O})_{\text{opba}}$, $\sigma(\text{O-Cu-N})_{\text{opba}}$ e $\sigma(\text{N-Cu-N})_{\text{opba}}$ de 266 cm^{-1} a 332 cm^{-1} , e um sinal em 234 cm^{-1} , que está presente no $[\text{Cu}(\text{mb})_2(\text{opba})]$ mas desaparece em outros sistemas em que o $(\text{mb})^+$ não se encontra coordenado ao centro metálico (esses sistemas serão discutidos na próxima seção). Por este motivo a vibração em 234 cm^{-1} foi atribuída ao $\nu(\text{Cu-N})$ da ligação $\text{Cu}-(\text{mb})^+$ no complexo.

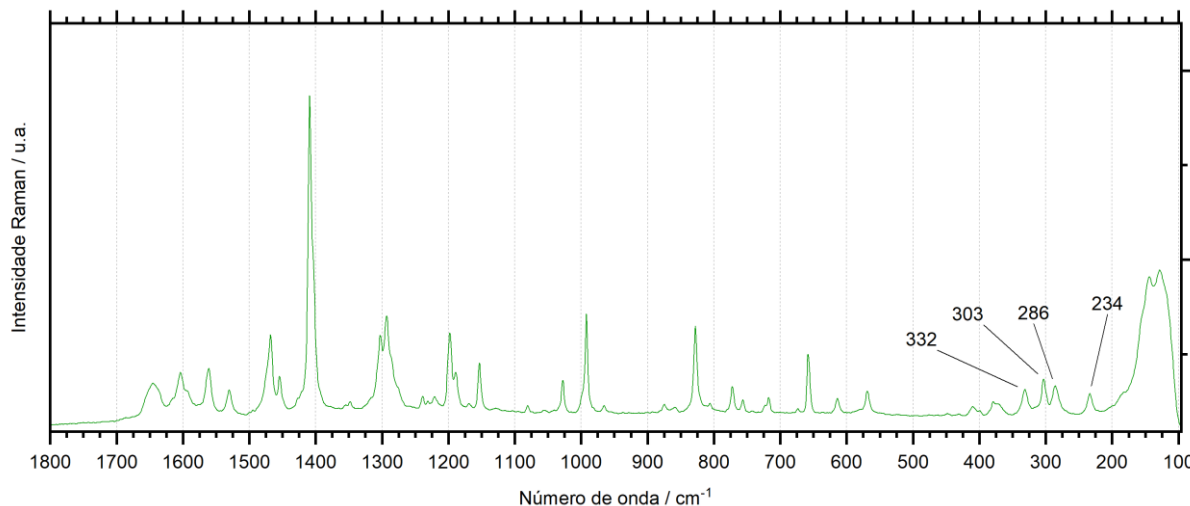


Figura 91 - Espectro Raman do complexo $[\text{Cu}(\text{mb})_2(\text{opba})]$ na faixa de 1800 cm^{-1} a 100 cm^{-1} usando laser de 785 nm, 10 mW de potência e 10 s de tempo de aquisição.

Considerando as evidências obtidas pela espectroscopia Raman e pela espectroscopia de absorção na região do UV-vis é possível confirmar a hipótese de que há coordenação do cátion $(\text{mb})^+$ com o centro metálico, e devido preservação dos sinais do ligante (opba)²⁻ no complexo se propôs que o arranjo dos cátions que mantém a maior simetria na esfera de coordenação, com dois cátions nas posições axiais do complexo.

5.3 Síntese do trinuclear mbMnCu_2 promovida pela luz

Foi sintetizado um nanoimã 0D inédito a partir da reorganização supramolecular promovida pelo calor e a luz de um polímero de coordenação 1D conhecido da literatura, que consiste em uma cadeia polimérica formada por unidades de $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ e Mn^{II} que se alternam indefinidamente.⁹⁵ A mesma forma de cadeia polimérica foi obtida usando-se duas fontes de $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ diferentes, em um sistema de cristalização foi usado o sal $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ e, em outro, usou-se $[\text{Cu}(\text{mb})_2(\text{opba})]$. Desta forma foi possível comparar a evolução dos sistemas ao serem expostos à luz e o efeito da presença dos cátions nos arranjos supramoleculares formados.

Para tal, foram preparadas duas soluções, cada uma com 19,79 mg (0,10 mmol) de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 40,00 mL de dmsO anidro a 50 °C. Sob agitação constante, se adicionou 87,63 mg (0,11 mmol) de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ à primeira solução e 76,90 mg (0,11 mmol) de $[\text{Cu}(\text{mb})_2(\text{opba})]$ à segunda. Após 15 minutos sob agitação, as soluções foram vertidas sobre placas de Petri, que foram tampadas usando outras placas de vidro borossilicato. Esses sistemas de cristalização foram marcados com os números **1** (sistema com But_4N^+) e **2** (sistema com $(\text{mb})^+$), e então foram mantidos no escuro, sem perturbação, em um armário. As soluções formadas tiveram cores marcadamente diferentes, enquanto no sistema **1** foi formada uma solução de cor azul, o sistema **2** formou uma solução verde-musgo (Figura 92).

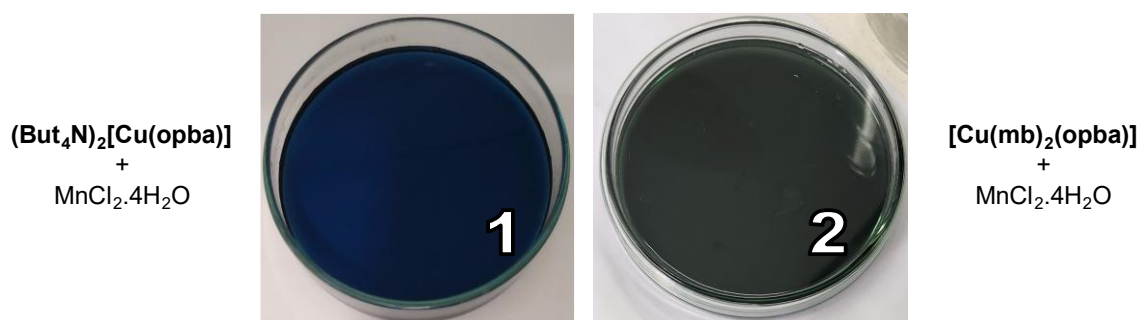


Figura 92 - Fotografias de sistemas de cristalização mostrando a diferença entre as cores das soluções mãe, $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ (sistema **1**) e $[\text{Cu}(\text{mb})_2(\text{opba})]$ (sistema **2**).

Após 24 horas, se observou o início da formação de precipitado e após 14 dias, com a evolução dos sistemas, foram formados cristais azuis de formato prismático em ambos (Figura 93a e Figura 94a). Apesar do aspecto diferente dos agregados de

cristais em cada um dos sistemas, medidas rápidas de DRX por monocristal mostraram que os cristais em ambos têm os mesmos parâmetros de rede e se tratam da cadeia zigue-zague que é formada em soluções de dmso anidro⁹⁵.



Figura 93 - Imagens de microscopia ótica dos cristais formados no sistema **1** antes e depois da exposição indireta à luz do sol.

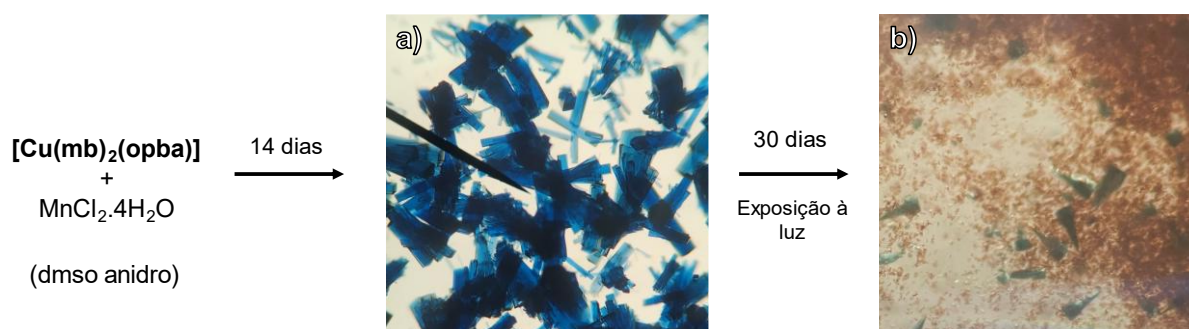


Figura 94 - Imagens de microscopia ótica dos cristais formados no sistema **2** antes e depois da exposição indireta à luz do sol.

Após o período inicial de 14 dias em que os cristais azuis se formaram, os sistemas foram então retirados do escuro e transferidos para o topo da bancada, de forma que a luz do sol indireta que reflete do ambiente pudesse atingi-los.

Nessas condições, se observou que ao longo de 30 dias os cristais do sistema **1** se converteram em dois tipos diferentes (Figura 93b). Os parâmetros de rede desses cristais foram medidos e mostraram que ambos são de estruturas conhecidas da literatura: os cristais avermelhados com formato tabular são de uma cadeia linear⁹⁵ de $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{opba})$ em que apenas moléculas de H_2O se encontram coordenadas aos metais, já os novos cristais azuis são de outro arranjo de cadeia em que há moléculas de dmso e H_2O coordenadas⁹⁷.

Durante esse mesmo intervalo, se observou que os cristais no sistema **2** também não são estáveis, porém ao invés de se desproporcionarem os cristais foram consumidos parcialmente e um pó de aspecto amarronzado se formou (Figura 94b).

Os sistemas foram então irradiados com luz UV-vis por 72 horas na câmara de irradiação descrita no Capítulo 2. Durante este processo a temperatura interna da câmara foi registrada, chegando a 52 °C após 4 horas, patamar que se manteve razoavelmente estável até o fim do período de 72 horas.

Após a irradiação, se observou que alguns dos cristais no sistema **1** se partiram, mas não houve mudança visível na composição do sistema. Já no sistema **2** a mudança observada foi muito maior, os cristais azuis foram completamente convertidos em pó marrom e não se observou mais a presença de quaisquer cristais. Em seguida, os sistemas foram transferidos de volta para o ambiente escuro do armário e, ao longo de 90 dias, o pó se converteu parcialmente em cristais lamelares de cor marrom-esverdeada (Figura 95a).



Figura 95 - a) Imagem de microscopia ótica do sistema mostrando agregados de cristais. **b)** Imagem de microscopia ótica do sistema mostrando parte do pó que não se converteu em cristais.

Neste sistema apenas parte do pó se converteu em cristais, a parte que não cristalizou permaneceu no fundo do cristalizador (Figura 95b) e os cristais se formaram na superfície da solução mãe. Os cristais formados têm uma forma lamelar e se agregaram em pilhas com diversas espessuras, tendo alguns desses agregados precipitado enquanto outros permaneceram na superfície. Ao perturbar os agregados na tentativa de remover monocristais, a maior parte se despedaçou, porém ainda assim foi possível encontrar cristais que, apesar de imperfeitos, têm qualidade suficiente para o experimento de DRX por monocristal. As principais informações sobre as condições da coleta de dados e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na Tabela 18.

A estrutura obtida se trata de um sistema discreto trinuclear em que um Mn^{III} central se encontra coordenado a duas unidades de $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ e duas moléculas de água, com a carga da estrutura sendo balanceada pela presença de uma unidade do

cátion coordenante (mb)⁺, referente à fórmula molecular (mb)[Mn^{III}{Cu^{II}(opba)}₂(OH₂)₂], que ganhou o código **mbMnCu₂**.

Na Figura 96 é apresentada uma imagem do trinuclear junto dos eixos cristalinos da célula unitária.

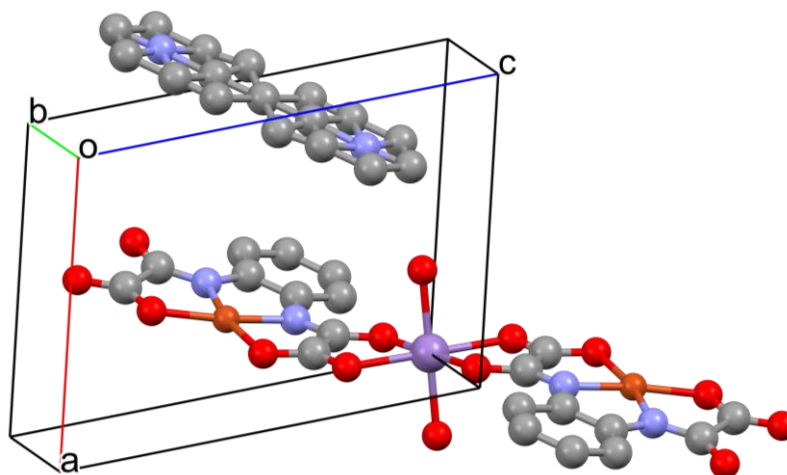


Figura 96 - Estrutura cristalina do trinuclear **mbMnCu₂** de fórmula molecular, os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. ● Cu^{II} ● Mn^{III} ● C ● O ● N

Tabela 18. Resumo dos dados de refinamento da estrutura do trinuclear **mbMnCu₂**.

Fórmula	C ₃₁ H ₂₃ Cu ₂ Mn N ₆ O ₁₄
Comprimento de onda / Å	CuKα = 1,5418
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P 1
Eixos da célula / Å	a 8,1819(8) b 9,9759(11) c 10,9266(9)
Ângulos da célula / Å	α 105,077(9) β 101,659(8) γ 109,102(10)
V / Å ³	772,365
Z	2
Z'	1
T / K	293

Na Figura 97 é apresentado o empacotamento cristalino desta estrutura, em que se observa a presença de um trinuclear em cada um dos vértices da célula.

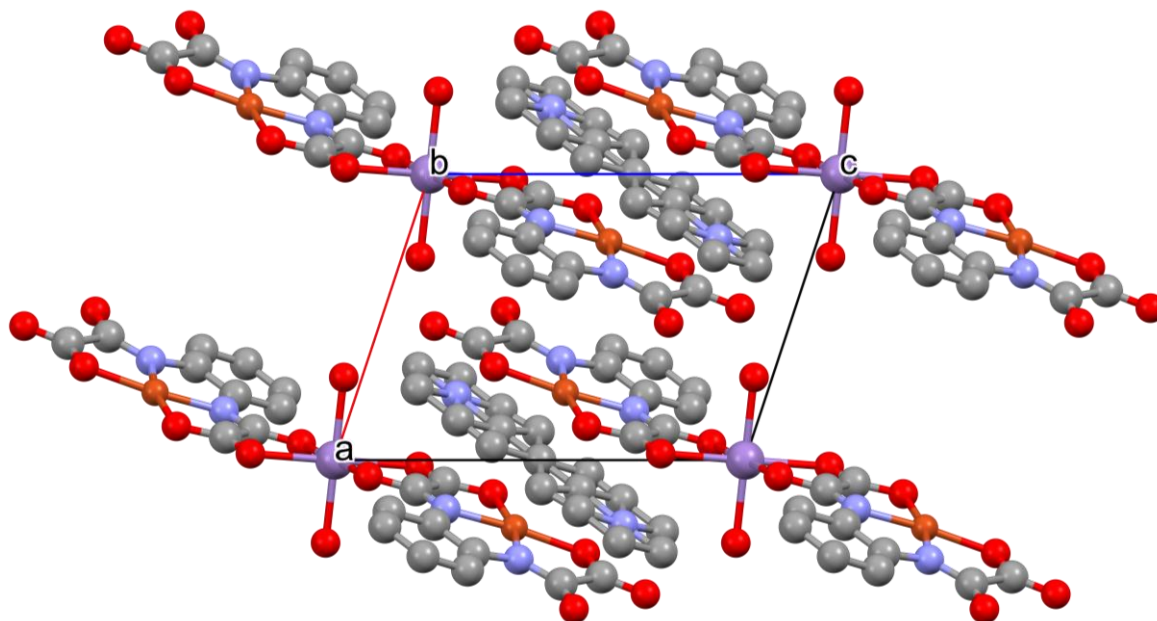


Figura 97 - Visualização ao longo do eixo b do empacotamento cristalino do trinuclear **mbMnCu₂**, os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. ● Cu^{II} ● Mn^{III} ● C ● O ● N

A formação deste composto foi causada pela oxidação do Mn^{II} que constituía a cadeia ziguezague para Mn^{III}. Devido a esse processo oxidativo, o equilíbrio de cargas que permitia a formação daquela cadeia neutra (sem a presença de cátions) foi perturbado e o sistema se reorganizou, tomando a forma de trinucleares carregados negativamente [Mn^{III}{Cu^{II}(opba)}₂(OH₂)₂]⁻ com o cátion coordenante (mb)⁺ como contraíon.

Pela comparação entre os sistemas contendo (But₄N)⁺ ou (mb)⁺ que formaram a mesma cadeia zigue-zague, foi possível determinar que a presença de (mb)⁺ no meio é necessária para que ocorra o processo oxidativo que leva à desconstrução da cadeia. Observando como este processo foi acelerado pela irradiação na câmara UV-vis, a princípio, a luz parece ser o fator fundamental para que ocorra. No entanto, além da exposição à luz, outras condições do meio reacional também foram alteradas durante o processo que levou a formação do trinuclear **mbMnCu₂**: o sistema de cristalização absorveu água da atmosfera devido ao caráter higroscópico do dmso e foi submetido a aquecimento devido ao calor gerado pelos LEDs. Por estes motivos, foi necessário realizar mais testes em que o sistema pudesse ser aquecido na presença de umidade antes de determinar se o mecanismo pelo qual ocorre a desconstrução da cadeia zigue-zague se deve à propriedade do (mb)⁺ de mediar processos de transferência de elétrons quando irradiado.

5.3.1 Comparação qualitativa da reorganização do sistema sem exposição à luz

Neste teste, preparou-se uma solução de 19,79 mg (0,10 mmol) de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 40,00 mL de dmsO anidro a 50 °C, adicionou-se a ela outra solução de 76,90 mg (0,11 mmol) de $[\text{Cu}(\text{mb})_2(\text{opba})]$ em 40,00 mL de dmsO anidro também a 50 °C, manteve-se a agitação constante durante 15 minutos e verteu-se a solução sobre uma placa de Petri que foi então selada com plástico filme de PVC para impedir completamente a saída de solvente e a entrada de umidade, e armazenada no escuro, sem perturbação, em um armário. Ao longo de um período de 14 dias formaram-se cristais azuis com formato prismático (Figura 98a).

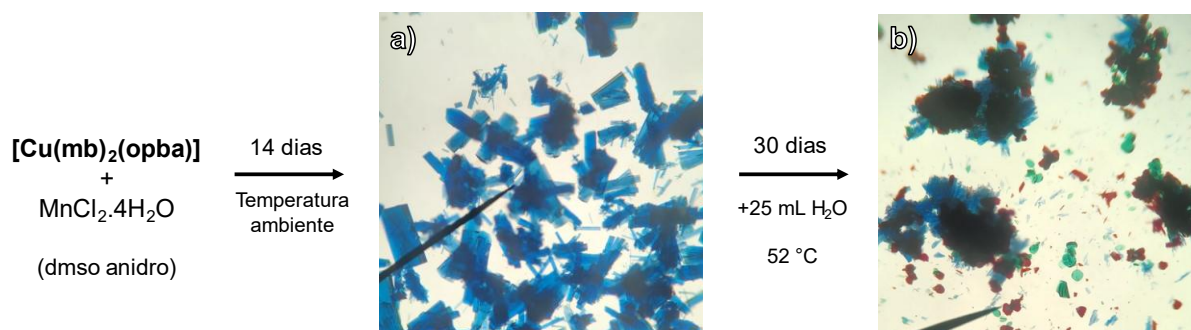


Figura 98 - Imagens de microscopia ótica dos cristais formados no sistema antes (a) do aquecimento e adição de água, e depois (b).

Após essa etapa inicial, adicionou-se 25 mL de H_2O e o sistema foi aquecido até 52 °C em uma incubadora de cristais, temperatura que foi mantida por 30 dias. Após esse período os cristais azuis foram consumidos em parte e deram origem a dois novos cristais: marrons, que se tratam da cadeia linear que é formada pela coordenação da água⁹⁵, e verdes circulares, que não puderam ser identificados pois se decompõe ao serem removidos da solução.

Um teste final realizado com este sistema foi aquecê-lo até 70 °C em uma chapa de aquecimento, após remover o filme PVC que o cobria, por 60 minutos, período no qual o volume da solução mãe diminuiu por evaporação até cerca da metade do volume original. A cor observada a olho nu foi usada como indicação para determinar que o processo de conversão terminou. Na Figura 99a é apresentada uma fotografia que mostra um panorama dos cristais formados neste sistema, mostrando que os cristais azuis foram completamente consumidos, e na Figura 99b é apresentada uma expansão com foco nos cristais verdes circulares que se formaram.



Figura 99 - Imagens de microscopia ótica dos cristais formados no sistema após a evaporação da solução mãe.

Apesar de não poderem ter sido identificados por DRX por monocristal, a cor verde observada nos cristais verdes é uma indicação de que há coordenação de centros metálicos com o cátion coordenante $(mb)^+$ ou com a espécie neutra 4,4'-bipy que é gerada pela reação do cátion com a água no meio.

A formação desses dois cristais ao invés da oxidação da cadeia, que foi observada nos testes em que o sistema foi exposto à luz, são mais um indício de que a o mecanismo de desconstrução da cadeia zigue-zague que forma o trinuclear **mbMnCu₂** requer o emprego da luz.

5.4 Síntese e caracterização da cadeia de trinucleares **1D-(mbMnCu₂)**

Um novo sistema contendo o trinuclear mbMnCu₂ foi obtido através de uma estratégia que não requer exposição à luz. Para tal, empregou-se um sal de Mn^{III} em combinação com o bloco construtor [Cu(mb)₂(opba)] na mistura de solventes ideal para obtenção de uma só estrutura.

Para a obtenção desta estrutura preparou-se uma solução de 392,48 mg (0,600 mmol) de [Cu(mb)₂(opba)] em 20,00 mL de uma mistura 3:1 de dmso e água destilada a 50 °C, e separadamente, se preparou uma solução de 51,09 mg (0,190 mmol) de Mn(Ac)₃·2H₂O em 20,00 mL de dmso. A solução de Mn^{III} foi vertida sobre a de complexo e manteve-se a agitação constante durante 15 minutos. Em seguida a solução mãe foi vertida sobre uma placa de Petri que foi tampada usando outra placa de vidro. O sistema foi então transferido para um armário onde foi mantido no escuro e sem perturbação por 14 dias. Após este período, se formaram cristais marrons do composto **1D-(mbMnCu₂)** (na Figura 100 são apresentadas fotografias do sistema de cristalização e dos cristais formados).



Figura 100 - a) Fotografia do sistema de cristalização sendo iluminado por baixo. **b)** Imagem de microscopia ótica do sistema mostrando dois agregados de cristais.

Os cristais obtidos foram analisados usando DRX por monocristal e tiveram a sua estrutura cristalina resolvida. Após a análise de um dos monocristais, filtrou-se o sistema de cristalização completamente para separar todo o sólido formado e secou-se o filtrado em uma estufa a vácuo a 70 °C por 24 horas. A massa total obtida após a secagem foi de 143,67 mg (0,159 mmol), que corresponde a um rendimento de 84%.

As principais informações sobre as condições da coleta de dados e do refinamento da estrutura proposta podem ser visualizadas na Tabela 19.

A unidade molecular primária que se repete na estrutura de **1D-(mbMnCu₂)** é o trinuclear de fórmula (mb)[Mn^{III}{Cu^{II}(opba)}(OH₂)].H₂O (Figura 101).

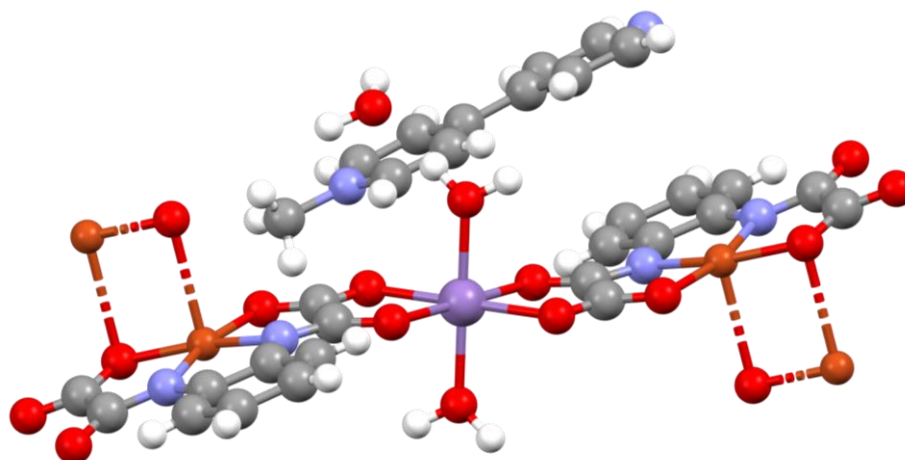


Figura 101 - Unidade que se repete para formar a cadeia de trinucleares **1D-(mbMnCu₂)**.
● Cu^{II} ● Mn^{III} ● C ● O ● N ● H

Tabela 19. Resumo dos dados de refinamento da cadeia de trinucleares **1D-(mbMnCu₂)**.

Fórmula	C ₃₁ H ₂₅ Cu ₂ Mn N ₆ O ₁₅
Comprimento de onda / Å	CuKα = 1,5418
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$
Eixos da célula / Å	a 9,9107(3) b 10,3003(3) c 11,9239(3)
Ângulos da célula / Å	α 101,456(2) β 106,039(2) γ 107,874(3)
V / Å ³	1058.59
T / K	293

Estas unidades se acoplam umas às outras por meio de interações supramoleculares envolvendo as ligações Cu-O no bloco construtor [Cu(opba)]²⁻ para formar cadeias poliméricas 1D (Figura 102). Na média, as distâncias de ligação Cu-O dentro de cada trinuclear é igual a 1,964 Å, enquanto as ligações Cu-O inter-trinucleares tem o comprimento de 2,713 Å.

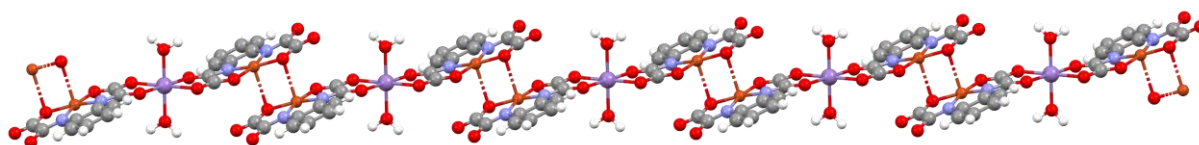


Figura 102 - Visualização do arranjo supramolecular em que trinucleares se organizam para formar cadeia polimérica no composto **1D-(mbMnCu₂)**. Os cátions foram omitidos para maior clareza. ● Cu^{II} ● Mn^{III} ● C ● O ● N ● H

A organização final dessas cadeias no estado sólido é regida pelas ligações de hidrogênio entre as moléculas de H₂O coordenadas aos centros metálicos nas cadeias, as moléculas de H₂O de hidratação e as ligações C-O dos grupos oxamato (Figura 103).

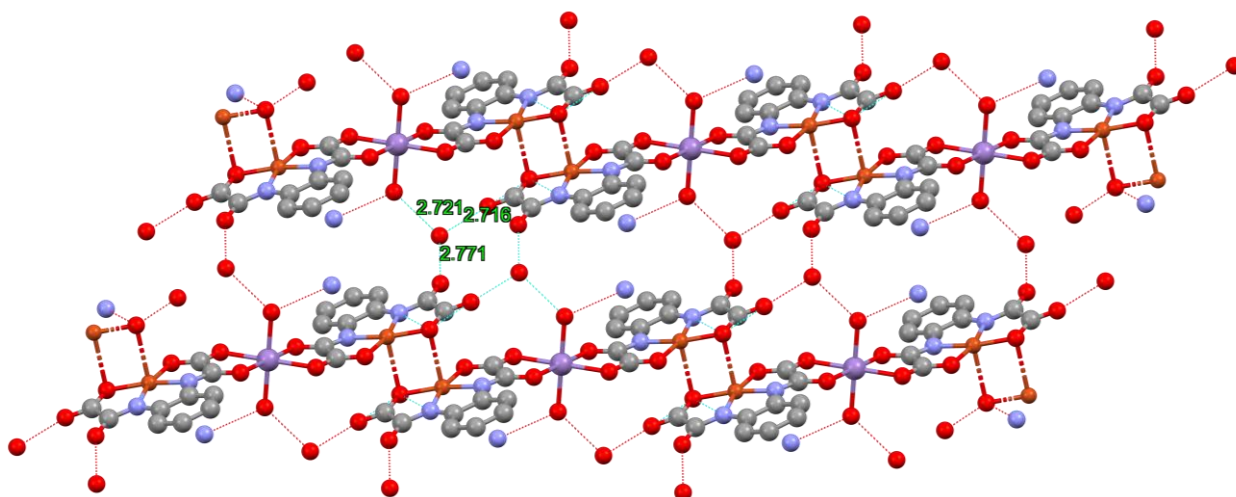


Figura 103 - Empacotamento cristalino de **1D-(mbMnCu₂)**; os átomos de hidrogênio são omitidos para maior clareza.

Todo o sólido, pó e cristais, que foi obtido do sistema foi macerado em conjunto, depois de seco pelo processo descrito anteriormente, e analisado por DRX de pó. Na Figura 104 é apresentado o difratograma experimental do sólido comparado ao padrão simulado a partir dos dados da DRX de monocristal. O resultado da DRX de pó mostrou que há, essencialmente, apenas uma estrutura que se formou no sistema.

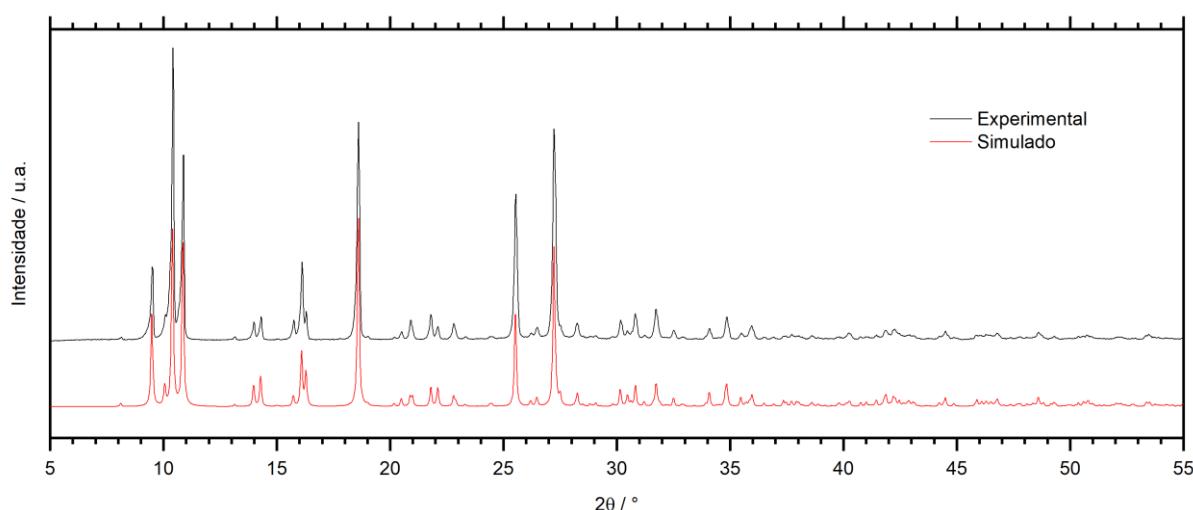


Figura 104 - Comparação entre os difratogramas de DRX por pó simulado e experimental do composto **1D-(mbMnCu₂)**.

O produto foi analisado por espectroscopia na região IV (Figura A17 e Figura A18), que não mostrou sinais de interesse para a caracterização da estrutura, e por espectroscopia Raman, que foi usada para investigar a região de mais baixa frequência, que está associada a estiramentos M-L. Na Figura 105 é apresentada uma comparação dos espectros Raman de **1D-(mbMnCu₂)** e do precursor [Cu(mb)₂(opba)] na região de 700 cm⁻¹ a 100 cm⁻¹. O espectro completo é apresentado na Figura A19.

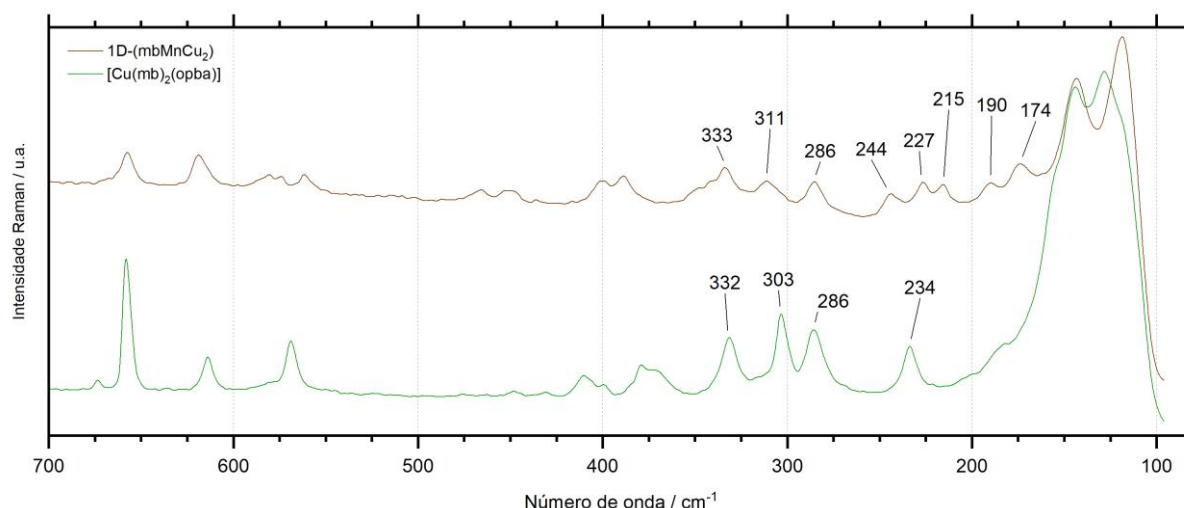


Figura 105 - Comparação dos espectros Raman de **1D-(mbMnCu₂)** (curva em marrom) e do precursor [Cu(mb)₂(opba)] (curva em verde) em baixas frequências.

Por meio da espectroscopia Raman foi possível observar que os sinais advindos do bloco construtor [Cu(opba)]²⁻ que se observa entre 332 cm⁻¹ e 286 cm⁻¹ são preservados, enquanto o pico em 234 cm⁻¹ que se atribuiu à coordenação do cátion coordenante (mb)⁺ ao bloco construtor desapareceu. Além disso, nessa mesma região são observados novos picos causados por estiramentos M-L na estrutura da cadeia.

5.5 Conclusão

Na parte do trabalho descrita neste capítulo, abordou-se a síntese do bloco construtor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ usando métodos descritos na literatura e desenvolveu-se uma rota de síntese para a preparação do precursor inédito **$[\text{Cu}(\text{mb})(\text{opba})]$** . Este precursor foi caracterizado e se demonstrou que a capacidade do cátion coordenante $(\text{mb})^+$ de se coordenar ao centro metálico pode ser comprovada por técnicas espectroscópicas e, além disso, testes (negativos) usando o cátion 2,2'-mb⁺ mostraram que essa propriedade é essencial para a formação do complexo.

O precursor $[\text{Cu}(\text{mb})(\text{opba})]$ foi usado para sintetizar o trinuclear inédito **mbMnCu_2** por meio de uma estratégia em que um polímero de coordenação teve a sua dimensionalidade reduzida pela oxidação promovida pela luz do Mn^{II} para Mn^{III} no sistema. Se demonstrou que a presença do cátion coordenante $(\text{mb})^+$ no meio é necessária para que ocorra a oxidação e que este é um processo que requer a exposição à luz. Desta forma, afirma-se o uso do cátion coordenante $(\text{mb})^+$ como uma ferramenta que pode ser aplicada em combinação com a luz para criar novos sistemas com baixa dimensionalidade a partir de estruturas supramoleculares já conhecidas.

Também foi possível gerar o trinuclear *in situ* sem a necessidade de exposição à luz ao usar um sal de Mn^{III} como precursor. Nessa estrutura, do composto **$1\text{D}-(\text{mbMnCu}_2)$** , os trinucleares se organizam em cadeias supramoleculares. O que demonstra a possibilidade de que este trinuclear pode vir a ser um novo bloco construtor para diversas estruturas com dimensionalidades variadas.

Ficam como perspectivas para a continuação do trabalho a aplicação do cátion coordenante $(\text{mb})^+$ para a modificação de outros polímeros de coordenação formados pelo $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ e a síntese de novos sistemas supramoleculares a partir do trinuclear **mbMnCu_2** .

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Este trabalho foi bem-sucedido em desenvolver sínteses eficientes para obter os complexos usados, que procuram minimizar o uso de solventes tóxicos e ambientalmente danosos, e que permitiram obter esses blocos construtores em grandes quantidades. As propriedades observadas nestes complexos demonstraram como o cátion coordenante fotoativo $(mb)^+$ pode ser usado de maneiras radicalmente diferentes em estratégias para obtenção de nanomateriais.

Em combinação com $[Ni(dmit)_2]^{2-}$, demonstrou-se que o $(mb)^+$ tem a função de intermediar uma reação com NCPs dopados, porém a natureza exata da interação que causa a formação do nanocompósito ainda requer mais investigação. Assim, dois dos passos principais para dar continuidade a esta parte do trabalho são estudos dos espectros Raman do material usando lasers com comprimento de onda apropriado para analisar NCPs e análises de microscopia eletrônica, para que se possa observar diretamente como o material se organiza a nível nanométrico. A partir destes resultados, será possível entender a aplicabilidade deste nanocompósito nas áreas de catálise e spintrônica. Ainda assim, demonstrou-se que esta nova rota tem potencial para dar origem a uma grande variedade de nanomateriais ao usar NCPs como o núcleo de nanopartículas híbridas recobertas pelo complexo.

As propriedades fotoativas do $(mb)^+$ puderam ser aproveitadas para modificar MOFs formadas pelo bloco construtor $[Cu(opba)]^{2-}$ e Mn^{II} , demonstrando que esta é uma rota viável para se aplicar a MOFs que envolvem outros metais. Além disso, a obtenção do composto 1D- $(mbMnCu_2)$ foi bem-sucedida em demonstrar que o mesmo trinuclear pode ser obtido de forma direta, ainda que em um arranjo supramolecular diferente, tendo agora como passo seguinte para o avanço desta linha de pesquisa o estudo das propriedades magnéticas e fotônicas deste sistema.

Em todos os materiais que envolvem o $(mb)^+$, uma possibilidade que incita a imaginação é se ele é capaz de intermediar algum processo reversível de fotorredução/foto-oxidação no material, pois a capacidade de se controlar o estado eletrônico no sistema a partir de estímulos externos é uma das condições primárias para criar um *bit* quântico; este que é um dos maiores desafios tecnológicos da atualidade e que tem nos materiais moleculares uma promessa para a sua solução⁸⁸,

REFERÊNCIAS

- (1) Williams, G. T.; Haynes, C. J. E.; Fares, M.; Caltagirone, C.; Hiscock, J. R.; Gale, P. A. Advances in applied supramolecular technologies. *Chemical Society Reviews* **2021**, 50 (4), 2737-2763, 10.1039/D0CS00948B. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/D0CS00948B>.
- (2) Mattia, E.; Otto, S. Supramolecular systems chemistry. *Nature Nanotechnology* **2015**, 10 (2), 111-119. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.337>.
- (3) Lehn, J. M. Cryptates: inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules. *Pure and Applied Chemistry* **1978**, 50 (9-10), 871-892. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac197850090871>.
- (4) Morimoto, M.; Bierschenk, S. M.; Xia, K. T.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N.; Toste, F. D. Advances in supramolecular host-mediated reactivity. *Nature Catalysis* **2020**, 3 (12), 969-984. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00528-3>.
- (5) Diederich, F. 40 Years of Supramolecular Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46 (1-2), 68-69. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200602704>.
- (6) Brown, C. J.; Toste, F. D.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. Supramolecular Catalysis in Metal-Ligand Cluster Hosts. *Chemical Reviews* **2015**, 115 (9), 3012-3035. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr4001226>.
- (7) Paul Beer, T. B., Jason Lim. *Supramolecular Chemistry: Fundamentals and Applications*; OUP Oxford, 2022.
- (8) Pedersen, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, 89 (26), 7017-7036. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01002a035>.
- (9) Yusuf, V. F.; Malek, N. I.; Kailasa, S. K. Review on Metal-Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment. *ACS Omega* **2022**, 7 (49), 44507-44531. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05310>. Jiao, L.; Seow, J. Y. R.; Skinner, W. S.; Wang, Z. U.; Jiang, H.-L. Metal-organic frameworks: Structures and functional applications. *Materials Today* **2019**, 27, 43-68. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.038>.
- (10) Mendes, R. F.; Almeida Paz, F. A. Transforming metal-organic frameworks into functional materials. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2015**, 2 (6), 495-509, 10.1039/C4QI00222A. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C4QI00222A>.
- (11) Cook, T. R.; Zheng, Y.-R.; Stang, P. J. Metal-Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal-Organic Materials. *Chemical Reviews* **2013**, 113 (1), 734-777. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr3002824>.
- (12) Xie, L. S.; Skorupskii, G.; Dincă, M. Electrically Conductive Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews* **2020**, 120 (16), 8536-8580. DOI: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.9b00766>.
- (13) Gomez-Romero, P.; Pokhriyal, A.; Rueda-García, D.; Bengoa, L. N.; González-Gil, R. M. Hybrid Materials: A Metareview. *Chemistry of Materials* **2024**, 36 (1), 8-27. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01878>.
- (14) Baroncini, M.; Groppi, J.; Corra, S.; Silvi, S.; Credi, A. Light-Responsive (Supra)Molecular Architectures: Recent Advances. *Advanced Optical Materials* **2019**, 7 (16), 1900392. DOI: <https://doi.org/10.1002/adom.201900392>.
- (15) Jordão, N.; Cabrita, L.; Pina, F.; Branco, L. C. Novel Bipyridinium Ionic Liquids as Liquid Electrochromic Devices. *Chemistry – A European Journal* **2014**, 20 (14), 3982-3988. DOI: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201304451>.

- (16) Striepe, L.; Baumgartner, T. Viologens and Their Application as Functional Materials. *Chemistry – A European Journal* **2017**, 23 (67), 16924-16940. DOI: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201703348>.
- (17) Bhosale, M.; Schmidt, C.; Penert, P.; Studer, G.; Esser, B. Anion-Rocking Chair Batteries with Tuneable Voltage using Viologen- and Phenothiazine Polymer-based Electrodes**. *ChemSusChem* **2024**, 17 (5). DOI: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.202301143>.
- (18) Ding, J.; Zheng, C.; Wang, L.; Lu, C.; Zhang, B.; Chen, Y.; Li, M.; Zhai, G.; Zhuang, X. Viologen-inspired functional materials: synthetic strategies and applications. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7 (41), 23337-23360. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9TA01724K>. Sui, Q.; Ren, X.-T.; Dai, Y.-X.; Wang, K.; Li, W.-T.; Gong, T.; Fang, J.-J.; Zou, B.; Gao, E.-Q.; Wang, L. Piezochromism and hydrochromism through electron transfer: new stories for viologen materials. *Chemical Science* **2017**, 8 (4), 2758-2768. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6SC04579K>.
- (19) Zhou, Y.; Jia, X.; Pang, D.; Jiang, S.; Zhu, M.; Lu, G.; Tian, Y.; Wang, C.; Chao, D.; Wallace, G. An integrated Mg battery-powered iontophoresis patch for efficient and controllable transdermal drug delivery. *Nature Communications* **2023**, 14 (1), 297-297. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-023-35990-7>.
- (20) Yu, X.-Q.; Sun, C.; Liu, B.-W.; Wang, M.-S.; Guo, G.-C. Directed self-assembly of viologen-based 2D semiconductors with intrinsic UV–SWIR photoresponse after photo/thermo activation. *Nature Communications* **2020**, 11 (1), 1179. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14986-7>.
- (21) Newman, J. A.; Iuzzolino, L.; Tan, M.; Orth, P.; Bruhn, J.; Lee, A. Y. From Powders to Single Crystals: A Crystallographer's Toolbox for Small-Molecule Structure Determination. *Molecular Pharmaceutics* **2022**, 19 (7), 2133-2141. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.2c00020>.
- (22) I. Tarjan and M. Matrai, A. K. Laboratory manual on crystal growth. *Journal of Molecular Structure* **1973**, 17 (2), 449. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(73\)85212-3](https://doi.org/10.1016/0022-2860(73)85212-3).
- (23) Zhu, N.; Zhang, Y.; Cheng, J.; Mao, Y.; Kang, K.; Li, G.; Yi, Q.; Wu, Y. Immuno-affinitive supramolecular magnetic nanoparticles incorporating cucurbit[8]uril-mediated ternary host-guest complexation structures for high-efficient small extracellular vesicle enrichment. *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, 611, 462-471. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.109>.
- (24) Prat, D.; Wells, A.; Hayler, J.; Sneddon, H.; McElroy, C. R.; Abou-Shehade, S.; Dunn, P. J. CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents. *Green Chemistry* **2016**, 18 (1), 288-296. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5GC01008J>.
- (25) Barker, D. J.; Buckleton, J. S.; Clark, G. R.; Cooney, R. P.; Rickard, C. E. F. Crystal structure and anion-dependent variations in the vibrational spectra of 4,4'-bipyridinium cations. *Journal of Molecular Structure* **1990**, 239, 249-255. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(90\)80218-9](https://doi.org/10.1016/0022-2860(90)80218-9). Munshi, M. U.; Martens, J.; Berden, G.; Oomens, J. Vibrational Spectra of the Ruthenium–Tris-Bipyridine Dication and Its Reduced Form in Vacuo. *The Journal of Physical Chemistry A* **2020**, 124 (12), 2449-2459. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c00888.
- (26) Böttger, M.; Wiegmann, B.; Schaumburg, S.; Jones, P. G.; Kowalsky, W.; Johannes, H.-H. Synthesis of new pyrrole–pyridine-based ligands using an in situ Suzuki coupling method. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2012**, 8, 1037-1047. DOI: <https://doi.org/10.3762/bjoc.8.116>.
- (27) Toma, H. E. O Estado Sólido. In *Nanotecnologia Molecular - Materiais e Dispositivos*, 1 ed.; Blucher Ed.; Coleção de Química Conceitual, Vol. 6; Blucher, 2016; pp 103-124.
- (28) Yue, Y.; Zhang, B. Organic Semiconductors, Conductors, and Superconductors. 2015; pp 1-22.
- (29) Valade, L.; Tanaka, H. Molecular Inorganic Conductors and Superconductors. In *Molecular Materials*, Wiley, 2010; pp 211-280.

- (30) Bryce, M. R.; Murphy, L. C. Organic metals. *Nature* **1984**, 309 (5964), 119-126. DOI: <https://doi.org/10.1038/309119a0>.
- (31) Williams, J. M.; Emge, T. J.; Wang, H. H.; Beno, M. A.; Copps, P. T.; Hall, L. N.; Carlson, K. D.; Crabtree, G. W. Synthetic metals based on bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF): synthesis, structure, and ambient-pressure superconductivity in (BEDT-TTF)₂I₃. *Inorganic Chemistry* **1984**, 23 (17), 2558-2560. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00185a002>.
- (32) Naito, T. Modern History of Organic Conductors: An Overview. *Crystals* **2021**, 11 (7), 838-838. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst11070838>.
- (33) Guo, X.; Facchetti, A. The journey of conducting polymers from discovery to application. *Nature Materials* **2020**, 19 (9), 922-928. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0778-5>.
- (34) Akamatu, H.; Inokuchi, H.; Matsunaga, Y. Electrical Conductivity of the Perylene–Bromine Complex. *Nature* **1954**, 173 (4395), 168-169. DOI: <https://doi.org/10.1038/173168a0>.
- (35) Kepler, R. G.; Bierstedt, P. E.; Merrifield, R. E. Electronic Conduction and Exchange Interaction in a New Class of Conductive Organic Solids. *Physical Review Letters* **1960**, 5 (11), 503-504. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.5.503>.
- (36) Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V.; Perlstein, J. H. Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, 95 (3), 948-949. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00784a066>.
- (37) Kistenmacher, T. J.; Phillips, T. E.; Cowan, D. O.; Ferraris, J. P.; Bloch, A. N.; Poehler, T. O. Crystal structure and diffuse X-ray scattering of the 1.3:2 salt of 4,4',5,5'-tetramethyl-[Delta]2,2-bis-1,3-dithiole [TMTTF] and 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane [TCNQ], a nonstoichiometric quasi one-dimensional organic conductor. *Acta Crystallographica Section B* **1976**, 32 (2), 539-547. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567740876003385>.
- (38) de Caro, D.; Valade, L.; Faulmann, C.; Jacob, K.; Van Dorsselaer, D.; Chtioui, I.; Salmon, L.; Sabbar, A.; El Hajjaji, S.; Pérez, E.; et al. Nanoparticles of molecule-based conductors. *New Journal of Chemistry* **2013**, 37 (11), 3331-3331. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3nj00555k>.
- (39) Jacob, K.; de Caro, D.; Faulmann, C.; Valade, L. Nanoparticles of Molecular Conductors and Superconductors: Progress Over the Last Ten Years. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2020**, 2020 (45), 4237-4246. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.202000761>.
- (40) Steimecke, G.; Sieler, H.-J.; Kirmse, R.; Hoyer, E. 1,3-DITHIOL-2-THION-4,5-DITHIOLAT AUS SCHWEFELKOHLENSTOFF UND ALKALIMETALL. *Phosphorous and Sulfur and the Related Elements* **1979**, 7 (1), 49-55. DOI: <https://doi.org/10.1080/03086647808069922>.
- (41) Valade, L.; Bousseau, M.; Gleizes, A.; Cassoux, P. A new two-dimensional conducting mixed valence compound derived from a nickel bisdithiolato-complex. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, (3), 110-110. DOI: <https://doi.org/10.1039/C39830000110>.
- (42) Pullen, A. E.; Olk, R.-M. The coordination chemistry of 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (dmit) and isologs. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 188 (1), 211-262. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00031-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00031-4).
- (43) Valade, L.; de Caro, D.; Faulmann, C.; Jacob, K. TTF[Ni(dmit)₂]₂: From single-crystals to thin layers, nanowires, and nanoparticles. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, 308, 433-444. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.05.014>.
- (44) Foulal, S.; El Hajjaji, S.; Trif, L.; Sabbar, A.; Chtioui, I.; De Caro, D.; Faulmann, C.; De Caro, P. Molecular conductors as nanoparticles in the presence of long-chain alkyl imidazolium salts or amphiphilic molecules. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2017**, 127 (3), 1879-1888. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5858-z>.

- (45) de Caro, D.; Faulmann, C.; Valade, L.; Jacob, K.; Chtioui, I.; Foulal, S.; de Caro, P.; Bergez-Lacoste, M.; Fraxedas, J.; Ballesteros, B.; et al. Four Molecular Superconductors Isolated as Nanoparticles. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 2014 (24), 4010-4016. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201402007>.
- (46) Funabiki, A.; Sugiyama, H.; Mochida, T.; Ichimura, K.; Okubo, T.; Furukawa, K.; Nakamura, T. Physical properties of a molecular conductor (BEDT-TTF)₂I₃ nanohybridized with silicananoparticles by dry grinding. *RSC Adv.* **2012**, 2 (3), 1055-1060. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1RA00590A>.
- (47) Teixeira, I. F.; Barbosa, E. C. M.; Tsang, S. C. E.; Camargo, P. H. C. Carbon nitrides and metal nanoparticles: from controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis. *Chemical Society Reviews* **2018**, 47 (20), 7783-7817. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CS00479J>.
- (48) Wang, H.; Li, M.; Li, H.; Lu, Q.; Zhang, Y.; Yao, S. Porous graphitic carbon nitride with controllable nitrogen vacancies: As promising catalyst for enhanced degradation of pollutant under visible light. *Materials & Design* **2019**, 162, 210-218. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.11.049>.
- (49) Zhao, Z.; Ma, Y.; Fan, J.; Xue, Y.; Chang, H.; Masubuchi, Y.; Yin, S. Synthesis of graphitic carbon nitride from different precursors by fractional thermal polymerization method and their visible light induced photocatalytic activities. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, 735, 1297-1305. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.033>.
- (50) Kessler, F. K.; Zheng, Y.; Schwarz, D.; Merschjann, C.; Schnick, W.; Wang, X.; Bojdys, M. J. Functional carbon nitride materials — design strategies for electrochemical devices. *Nature Reviews Materials* **2017**, 2 (6), 17030-17030. DOI: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.30>.
- (51) Muchuweni, E.; Mombeshora, E. T.; Martincigh, B. S.; Nyamori, V. O. Graphitic carbon nitride-based new-generation solar cells: Critical challenges, recent breakthroughs and future prospects. *Solar Energy* **2022**, 239, 74-87. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.04.039>.
- (52) Wang, A.; Wang, C.; Fu, L.; Wong-Ng, W.; Lan, Y. Recent Advances of Graphitic Carbon Nitride-Based Structures and Applications in Catalyst, Sensing, Imaging, and LEDs. *Nano-Micro Letters* **2017**, 9 (4), 47-47. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-017-0148-2>.
- (53) Fidan, T.; Torabfam, M.; Saleem, Q.; Wang, C.; Kurt, H.; Yüce, M.; Tang, J.; Bayazit, M. K. Functionalized Graphitic Carbon Nitrides for Environmental and Sensing Applications. *Advanced Energy and Sustainability Research* **2021**, 2 (3). DOI: <https://doi.org/10.1002/aesr.202000073>.
- (54) Talukdar, M.; Deb, P. Recent progress in research on multifunctional graphitic carbon nitride: An emerging wonder material beyond catalyst. *Carbon* **2022**, 192, 308-331. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.02.060>.
- (55) Sun, J.; Zhang, J.; Zhang, M.; Antonietti, M.; Fu, X.; Wang, X. Bioinspired hollow semiconductor nanospheres as photosynthetic nanoparticles. *Nature Communications* **2012**, 3 (1), 1139-1139. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms2152>.
- (56) Cui, Y.; Ding, Z.; Fu, X.; Wang, X. Construction of Conjugated Carbon Nitride Nanoarchitectures in Solution at Low Temperatures for Photoredox Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51 (47), 11814-11818. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201206534>.
- (57) Schwinghammer, K.; Mesch, M. B.; Duppel, V.; Ziegler, C.; Senker, J.; Lotsch, B. V. Crystalline Carbon Nitride Nanosheets for Improved Visible-Light Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136 (5), 1730-1733. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja411321s>.
- (58) Material, A. C. S. Technical Data Sheet ACS Material Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄). 2024.

- (59) Miller, T. S.; Jorge, A. B.; Suter, T. M.; Sella, A.; Corà, F.; McMillan, P. F. Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19* (24), 15613-15638. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CP02711G>.
- (60) Xie, Z.; Wang, W.; Ke, X.; Cai, X.; Chen, X.; Wang, S.; Lin, W.; Wang, X. A heptazine-based polymer photocatalyst with donor-acceptor configuration to promote exciton dissociation and charge separation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2023**, *325*, 122312-122312. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122312>.
- (61) Lan, Y.; Li, Z.; Li, D.; Yan, G.; Yang, Z.; Guo, S. Graphitic carbon nitride synthesized at different temperatures for enhanced visible-light photodegradation of 2-naphthol. *Applied Surface Science* **2019**, *467-468*, 411-422. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.152>.
- (62) Li, J.; Shen, B.; Hong, Z.; Lin, B.; Gao, B.; Chen, Y. A facile approach to synthesize novel oxygen-doped g-C₃N₄ with superior visible-light photoreactivity. *Chemical Communications* **2012**, *48* (98), 12017-12017. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2cc35862j>.
- (63) Hong, J.; Xia, X.; Wang, Y.; Xu, R. Mesoporous carbon nitride with in situ sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (30), 15006-15006. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2jm32053c>.
- (64) Long, X.; Feng, C.; Yang, S.; Ding, D.; Feng, J.; Liu, M.; Chen, Y.; Tan, J.; Peng, X.; Shi, J.; Chen, R. Oxygen doped graphitic carbon nitride with regulatable local electron density and band structure for improved photocatalytic degradation of bisphenol A. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *435*, 134835-134835. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134835>.
- (65) Anyfantis, G. C.; Papavassiliou, G. C.; Assimomytis, N.; Terzis, A.; Psycharis, V.; Raptopoulou, C. P.; Kyritsis, P.; Thoma, V.; Koutselas, I. B. Some unsymmetrical nickel 1,2-dithiolene complexes as candidate materials for optics and electronics. *Solid State Sciences* **2008**, *10* (12), 1729-1733. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.03.012>.
- (66) Sabiri, A.; Ebel, M.; Le Coustumer, G.; Sauve, J. P. Solvent electrical properties effects on oxidation potentials of [(dmit)₂M] (NBu₄)₂; M=Ni, Pt. *Synthetic Metals* **1991**, *42* (1-2), 1929-1937. DOI: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(91\)91984-I](https://doi.org/10.1016/0379-6779(91)91984-I).
- (67) Sui, Q.; Li, R.; Zhang, Y.; Huang, M.; Wang, T.; Yang, M.; Cao, M.; Hong, X.; Li, B. High-efficient C₃N₄-viologen charge transfer systems for promoting photocatalytic H₂ evolution through band engineering. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, *48* (43), 16330-16340. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.177>.
- (68) Naito, T.; Karasudani, T.; Ohara, K.; Takano, T.; Takahashi, Y.; Inabe, T.; Furukawa, K.; Nakamura, T. Simultaneous Control of Carriers and Localized Spins with Light in Organic Materials. *Advanced Materials* **2012**, *24* (46), 6153-6157. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201203153>.
- (69) Bockman, T. M.; Kochi, J. K. Isolation and oxidation-reduction of methylviologen cation radicals. Novel disproportionation in charge-transfer salts by x-ray crystallography. *The Journal of Organic Chemistry* **1990**, *55* (13), 4127-4135. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo00300a033>.
- (70) Svenstrup, N.; Becher, J. The Organic Chemistry of 1,3-Dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (DMIT). *Synthesis* **1995**, *1995* (03), 215-235. DOI: <https://doi.org/10.1055/s-1995-3910>.
- (71) Øpstad, C. L.; Melø, T.-B.; Sliwka, H.-R.; Partali, V. Formation of DMSO and DMF radicals with minute amounts of base. *Tetrahedron* **2009**, *65* (36), 7616-7619. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.06.109>.
- (72) Thomas, K. H.; Jan, B.; Tine, J.; Varma, K. S.; Rajesh, K.; Michael, P. C. 4,5-DIBENZOYL-1,3-DITHIOLE-1-THIONE. *Organic Syntheses* **1996**, *73*, 270-270. DOI: <https://doi.org/10.15227/orgsyn.073.0270>.

- (73) Comerlato, N. M.; Harrison, W. T. A.; Howie, R. A.; Low, J. N.; Silvino, A. C.; Wardell, J. L.; Wardell, S. M. S. V. Bis(tetra-n-butylammonium) (a redetermination at 150 K) and bis(tetraphenylarsonium) bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)zinc(II) (at 300 K). *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **2002**, 58 (2), m105-m108. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108270101018534>.
- (74) Ferreira, G. B.; Comerlato, N. M.; Wardell, J. L.; Hollauer, E. Vibrational spectra of bis(dmit) complexes of main group metals: IR, Raman and ab initio calculations. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2004**, 15 (6), 951-963. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532004000600025>.
- (75) Liu, G.; Fang, Q.; Xu, W.; Chen, H.; Wang, C. Vibration assignment of carbon–sulfur bond in 2-thione-1,3-dithiole-4,5-dithiolate derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2004**, 60 (3), 541-550. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00260-9](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00260-9).
- (76) Hirose, T.; Imai, H.; Naito, T.; Inabe, T. Charge Carrier Doping in the Ni(dmit)₂ Simple Salts by Hydrogen-Bonding Pyridinium Cations (dmit=1,3-dithiol-2thione-4,5-dithiolate). *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, 168 (2), 535-546. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9751>.
- (77) Pokhodnya, K. I.; Faulmann, C.; Malfant, I.; Andreu-Solano, R.; Cassoux, P.; Mlayah, A.; Smirnov, D.; Leotin, J. Infrared and Raman properties of [M(dmit)₂] (M=Ni, Pd) based compounds. *Synthetic Metals* **1999**, 103 (1), 2016-2019. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00287-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00287-2).
- (78) Jiménez-Calvo, P.; Marchal, C.; Cottineau, T.; Caps, V.; Keller, V. Influence of the gas atmosphere during the synthesis of g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic H₂ production from water on Au/g-C₃N₄ composites. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7 (24), 14849-14863. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9TA01734H>.
- (79) Tang, J.-Y.; Kong, X. Y.; Ng, B.-J.; Chew, Y.-H.; Mohamed, A. R.; Chai, S.-P. Midgap-state-mediated two-step photoexcitation in nitrogen defect-modified g-C₃N₄ atomic layers for superior photocatalytic CO₂ reduction. *Catalysis Science & Technology* **2019**, 9 (9), 2335-2343. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9CY00449A>.
- (80) Xu, H.-Y.; Wu, L.-C.; Zhao, H.; Jin, L.-G.; Qi, S.-Y. Synergic Effect between Adsorption and Photocatalysis of Metal-Free g-C₃N₄ Derived from Different Precursors. *PLOS ONE* **2015**, 10 (11), e0142616-e0142616. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0142616>.
- (81) Monshi, A.; Foroughi, M. R.; Monshi, M. R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering* **2012**, 02 (03), 154-160. DOI: <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>.
- (82) Holzwarth, U.; Gibson, N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature Nanotechnology* **2011**, 6 (9), 534-534. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.145>.
- (83) Klein, J.; Kampermann, L.; Mockenhaupt, B.; Behrens, M.; Strunk, J.; Bacher, G. Limitations of the Tauc Plot Method. *Advanced Functional Materials* **2023**, 33 (47). DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202304523>.
- (84) Zanatta, A. R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. *Scientific Reports* **2019**, 9 (1), 11225-11225. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47670-y>.
- (85) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, 9 (23), 6814-6817. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892>.
- (86) Landi, S.; Segundo, I. R.; Freitas, E.; Vasilevskiy, M.; Carneiro, J.; Tavares, C. J. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications* **2022**, 341, 114573-114573. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573>.

- (87) Journaux, Y.; Ferrando-Soria, J.; Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Li, Y.; Lisnard, L.; Yu, P.; et al. Design of Magnetic Coordination Polymers Built from Polyoxalamide Ligands: A Thirty Year Story. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, 2018 (3-4), 228-247. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201700984>.
- (88) Coronado, E. Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices. *Nature Reviews Materials* **2020**, 5 (2), 87-104. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0146-8>.
- (89) Dul, M.-C.; Pardo, E.; Lescouëzec, R.; Journaux, Y.; Ferrando-Soria, J.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cangussu, D.; et al. Supramolecular coordination chemistry of aromatic polyoxalamide ligands: A metallosupramolecular approach toward functional magnetic materials. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254 (19), 2281-2296. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.03.003>.
- (90) Guedes, G. P.; Allão, R. A.; Mercante, L. A.; Vaz, M. G. F.; Novak, M. A. Compostos magnéticos moleculares: o desenvolvimento de novos materiais magnéticos nanoestruturados. *Química Nova* **2010**, 33. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000800024>
- (91) Kahn, O. Chemistry and Physics of Supramolecular Magnetic Materials. *Accounts of Chemical Research* **2000**, 33 (10), 647-657. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar9703138>.
- (92) Vaz, M. G. F.; Pinheiro, L. M. M.; Stumpf, H. O.; Alcântara, A. F. C.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Cador, O.; Mathonière, C.; Kahn, O. Soft and Hard Molecule-Based Magnets of Formula [(Etrad)2M2{Cu(opba)}3]·S [Etrad+=Radical Cation, MII=MnII or CoII, opba=Ortho-phenylenebis(oxamato), S=Solvent Molecules], with a Fully Interlocked Structure. *Chemistry – A European Journal* **1999**, 5 (5), 1486-1495. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19990503\)5:5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990503)5:5).
- (93) Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Ouahab, L.; Grandjean, D. A Molecular-Based Magnet with a Fully Interlocked Three-Dimensional Structure. *Science* **1993**, 261 (5120), 447-449. DOI: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.261.5120.447>.
- (94) Marinho, M. V.; Simões, T. R. G.; Ribeiro, M. A.; Pereira, C. L. M.; Machado, F. C.; Pinheiro, C. B.; Stumpf, H. O.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M. A Two-Dimensional Oxamate- and Oxalate-Bridged CuIIMnII Motif: Crystal Structure and Magnetic Properties of (Bu4N)2[Mn2{Cu(opba)}2ox]. *Inorganic Chemistry* **2013**, 52 (15), 8812-8819. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic401038c>.
- (95) Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Ouahab, L.; Le Berre, F.; Coddjovi, E.; Kahn, O. Crystal structure and metamagnetic behavior of the ferrimagnetic chain compound MnCu(opba)(H2O)2.cntdot.DMSO (opba = o-phenylenebis(oxamato) and DMSO = dimethyl sulfoxide). *Inorganic Chemistry* **1993**, 32 (25), 5687-5691. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00077a007>.
- (96) Simões, T. R. G.; do Pim, W. D.; Metz, K. C.; Ribeiro, M. A.; Valente, D. C. A.; Cardozo, T. M.; Pinheiro, C. B.; Pedroso, E. F.; Horta, B. A. C.; Pereira, C. L. M.; et al. Dinuclear copper(II) complexes containing oxamate and blocking ligands: crystal structure, magnetic properties, and DFT calculations. *New Journal of Chemistry* **2020**, 44 (6), 2597-2608, 10.1039/C9NJ05584C. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C9NJ05584C>.
- (97) Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. Dimensionality of manganese(II)-copper(II) bimetallic compounds and design of molecular-based magnets. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115 (15), 6738-6745. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00068a034>.
- (98) Simões, T. R. G.; Marinho, M. V.; Pasán, J.; Stumpf, H. O.; Moliner, N.; Lloret, F.; Julve, M. On the magneto-structural role of the coordinating anion in oxamate-bridged copper(II) derivatives. *Dalton Transactions* **2019**, 48 (27), 10260-10274. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C9DT01277J>.
- (99) Reis, N. V.; Barros, W. P.; Oliveira, W. X. C.; Pereira, C. L. M.; Rocha, W. R.; Pinheiro, C. B.; Lloret, F.; Julve, M.; Stumpf, H. O. Crystal Structure and Magnetic Properties of an Oxamate-Bridged

Heterobimetallic Tetranuclear [NiII CuII]₂ Complex of the Rack Type. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, 2018 (3-4), 477-484. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201700821>.

(100) Barros, W. P.; da Silva, B. C.; Reis, N. V.; Pereira, C. L. M.; Doriguetto, A. C.; Cano, J.; Pirola, K. R.; Pedroso, E. F.; Julve, M.; Stumpf, H. O. Discrete trinuclear copper(II) compounds as building blocks: the influence of the peripheral substituents on the magnetic coupling in oxamato-bridged complexes. *Dalton Transactions* **2014**, 43 (39), 14586-14595. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C4DT01180E>.

(101) Suffren, Y.; Rollet, F.-G.; Reber, C. Raman spectroscopy of transition metal complexes: molecular vibrational frequencies, phase transitions, isomers and electronic structure. *Comments on Inorganic Chemistry* **2011**, 32 (5-6), 246-276. DOI: <https://doi.org/10.1080/02603594.2012.659776>. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc., 2008. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470405840>.

(102) Gaita-Ariño, A.; Luis, F.; Hill, S.; Coronado, E. Molecular spins for quantum computation. *Nature Chemistry* **2019**, 11 (4), 301-309. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0232-y>.

APÊNDICE — Análises e caracterizações suplementares

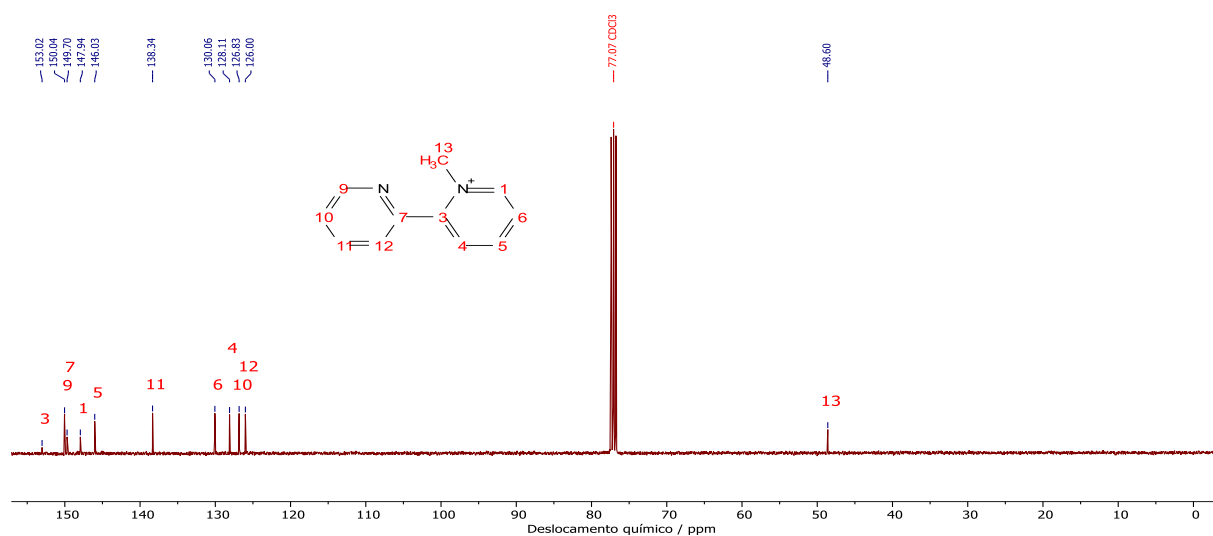


Figura A1 - Espectro de RMN de ^{13}C de (2,2'-mb)I em CDCl_3 .

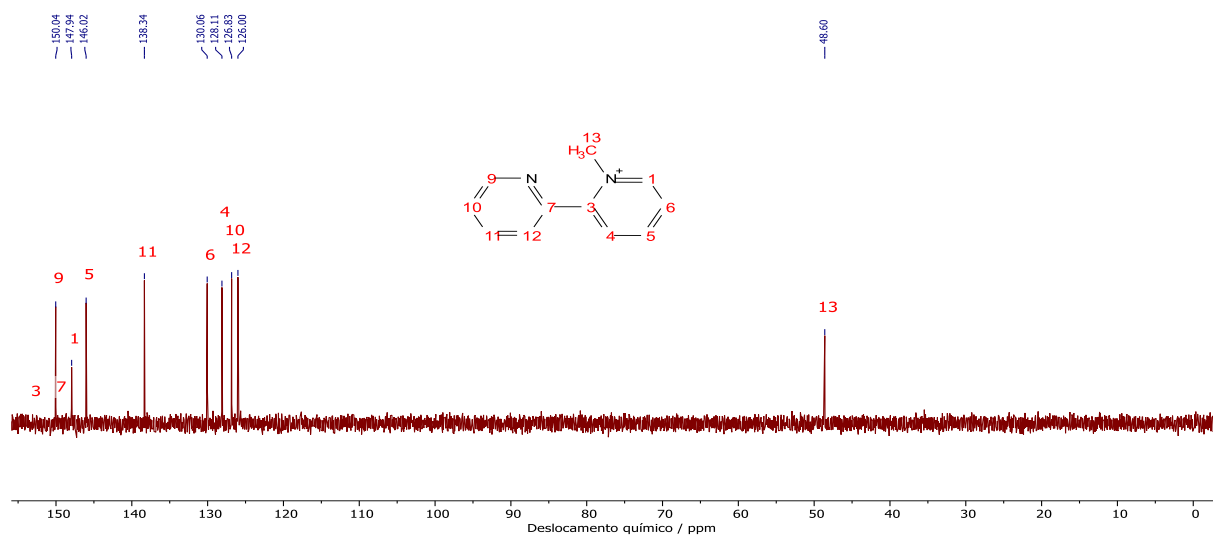


Figura A2 - Espectro de RMN DEPT-135 de (2,2'-mb)I em CDCl_3 .

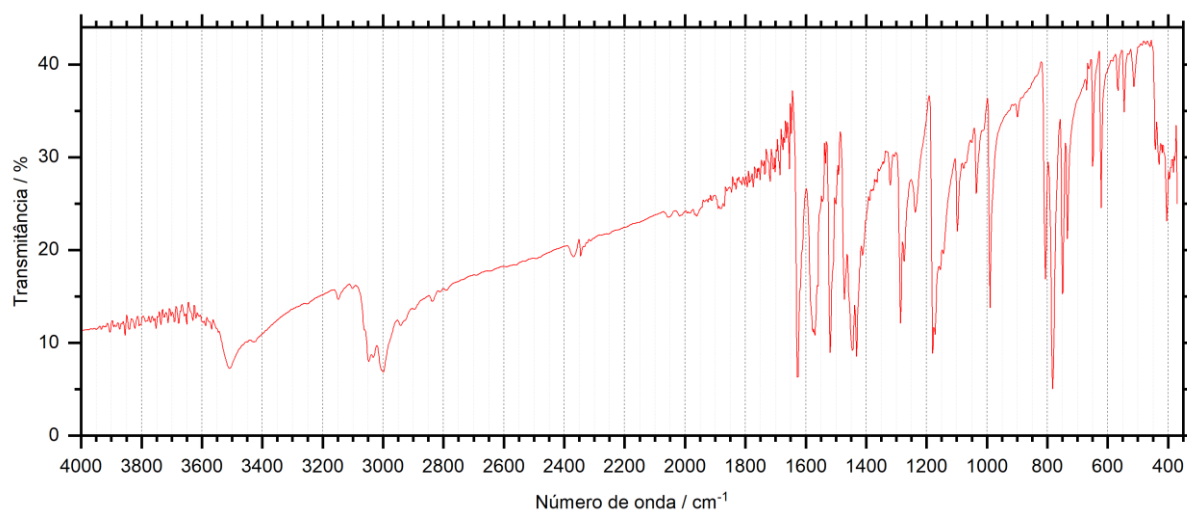


Figura A3 - Espectro na região do IV de (2,2'-mb)I em pastilha de KBr.

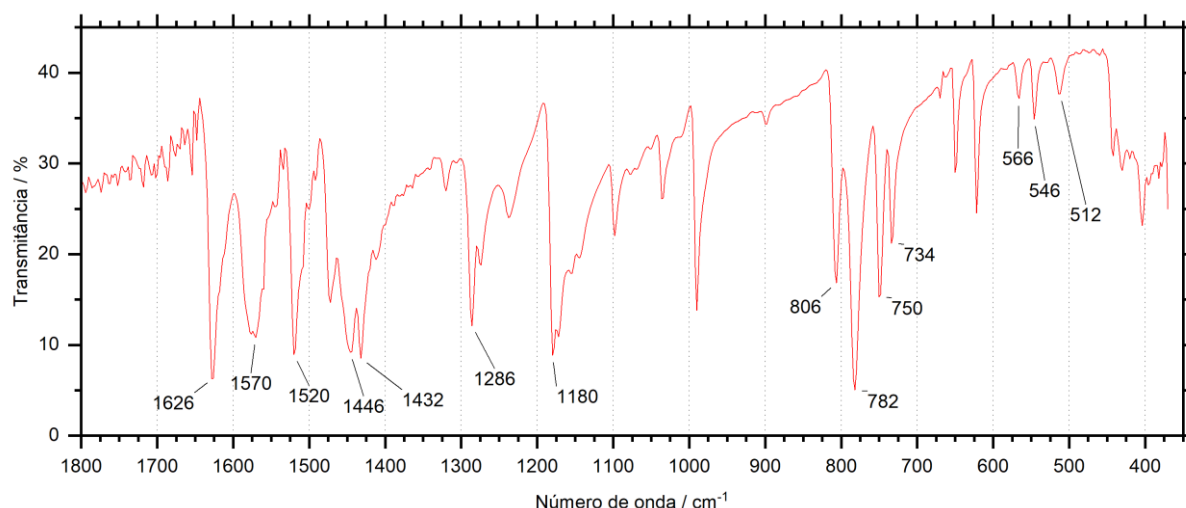


Figura A4 - Expansão do espectro na região do IV de (2,2'-mb)I em pastilha de KBr

Tabela A1 - Interpretação dos dados de espectroscopia na região do IV de (2,2'-mb)I.

Atribuições	Frequências / cm^{-1}
$\nu(\text{O-H})$	3510
$\nu(\text{C-H})$	3000
$\nu(\text{anel})_{2,2'\text{-mb}}$	1626, 1570, 1520, 1446, 1432
$\sigma(\text{C-H})$	1286, 1180
$\gamma(\text{C-H})$	806, 782, 750, 734
$\gamma(\text{anel})_{2,2'\text{-mb}}$	566, 546, 512

Estiramento (ν), deformação angular (σ), dobramento para fora do plano (γ)

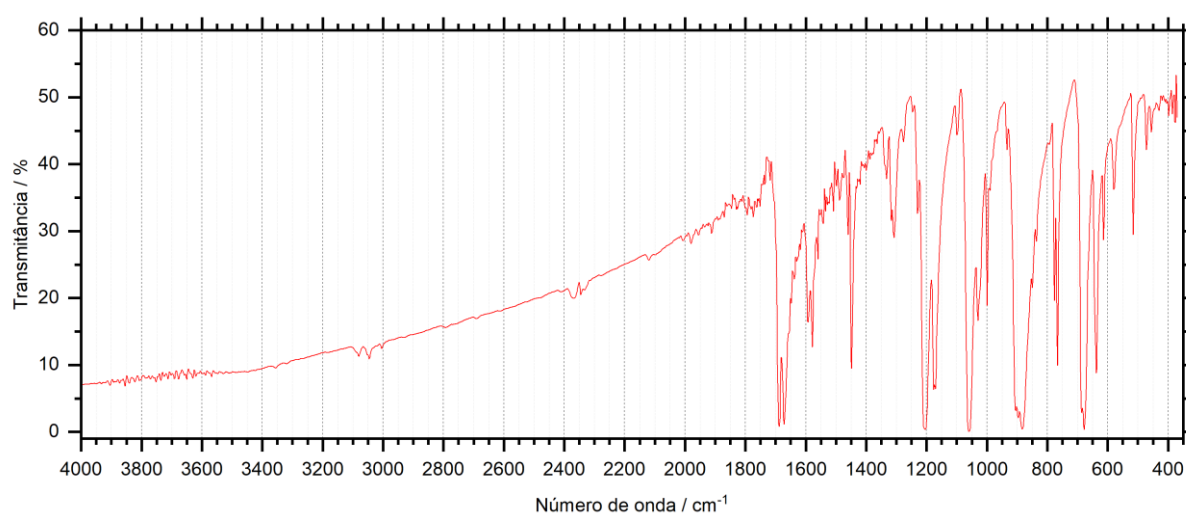


Figura A5 - Espectro na região do IV de (PhCO)₂dmit em pastilha de KBr, 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

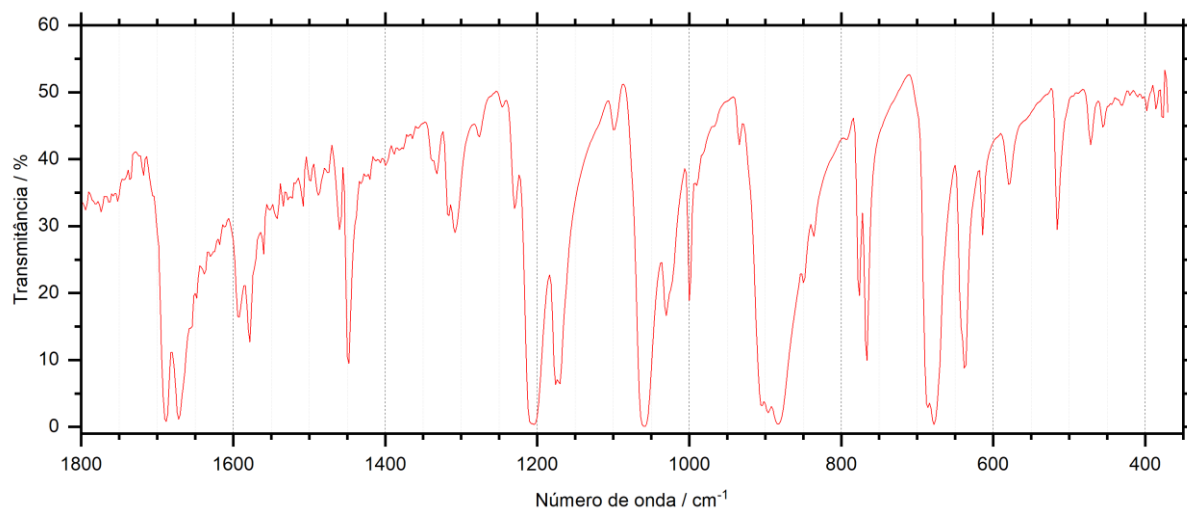


Figura A6 - Espectro na região do IV de $(\text{PhCO})_2\text{dmit}$ em pastilha de KBr, 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

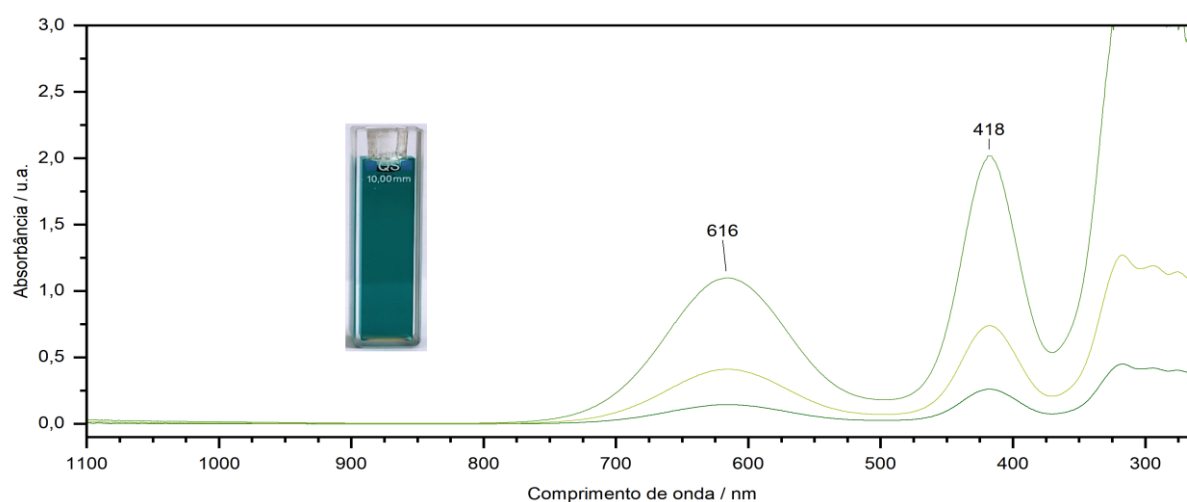


Figura A7 - Espectros de absorção na região do UV-vis de soluções do complexo $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ em dmsol.

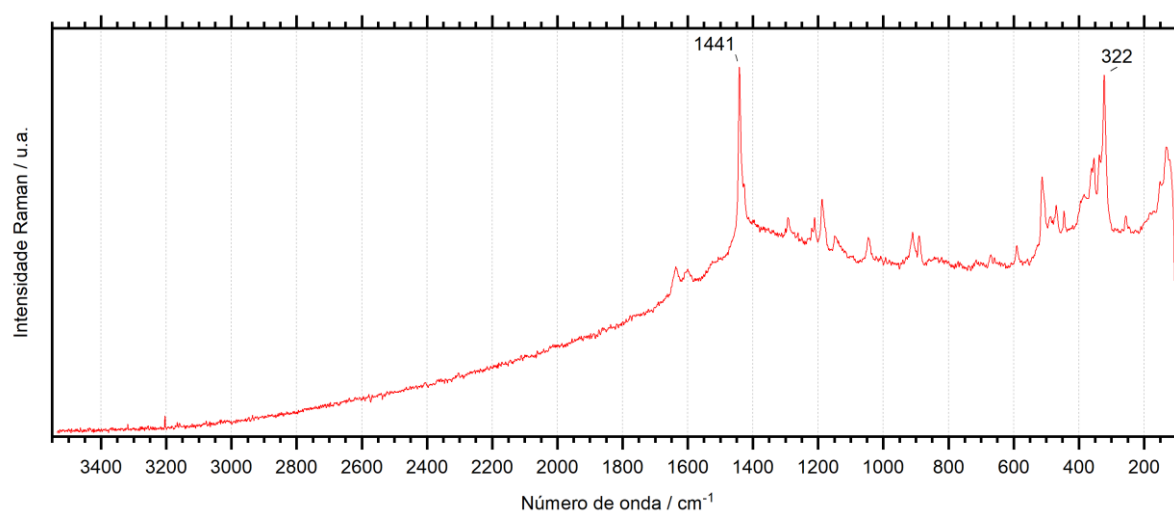


Figura A8 - Espectro Raman do complexo $(\text{mb})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ na faixa de 3500 cm^{-1} a 100 cm^{-1} usando laser de 785 nm , 1 mW de potência e 5 s de tempo de aquisição.

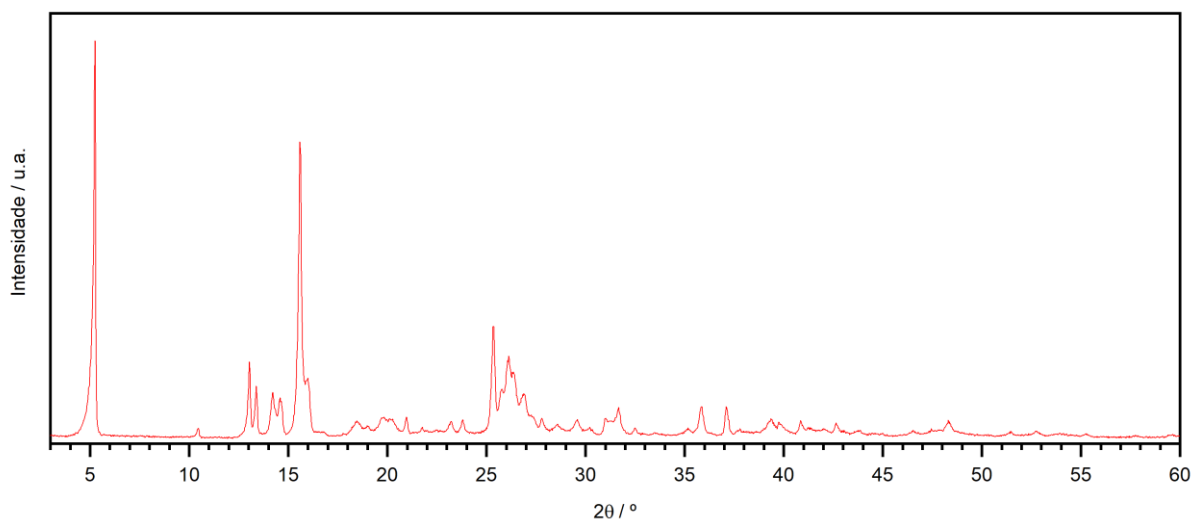


Figura A9 - Difratoograma de DRX por pó do complexo $(mb)_2[Ni(dmit)_2]$.

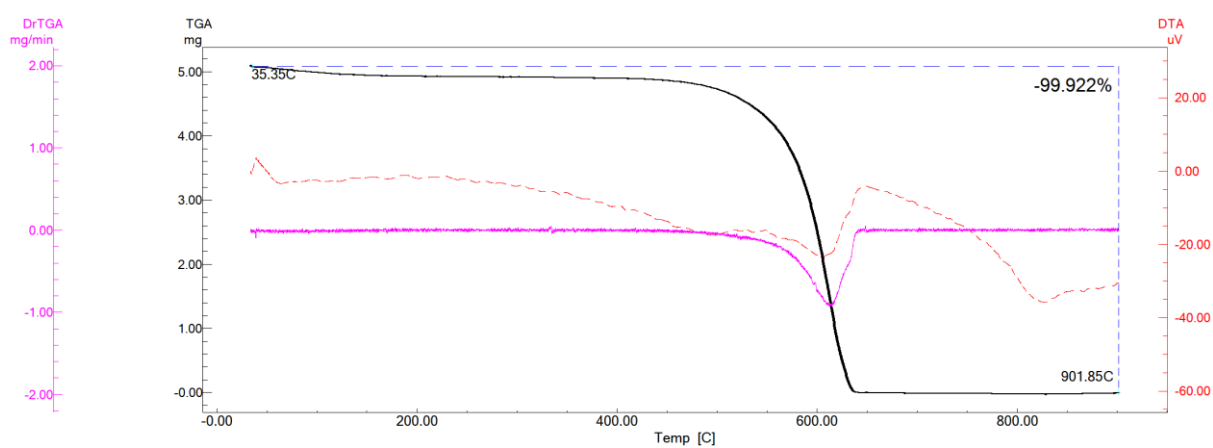


Figura A10 - TG NCP ar sintético, 10°C/min.

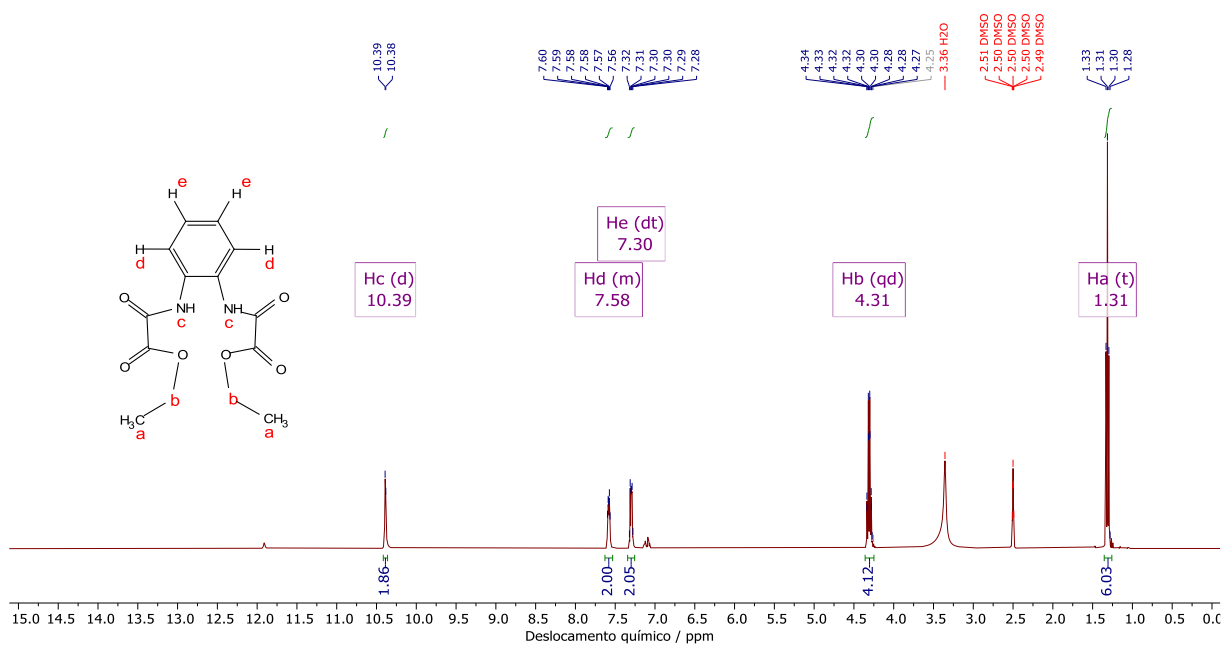


Figura A11 - Espectro de RMN de 1H de Et_2H_2opba em $dmsO-d_6$.

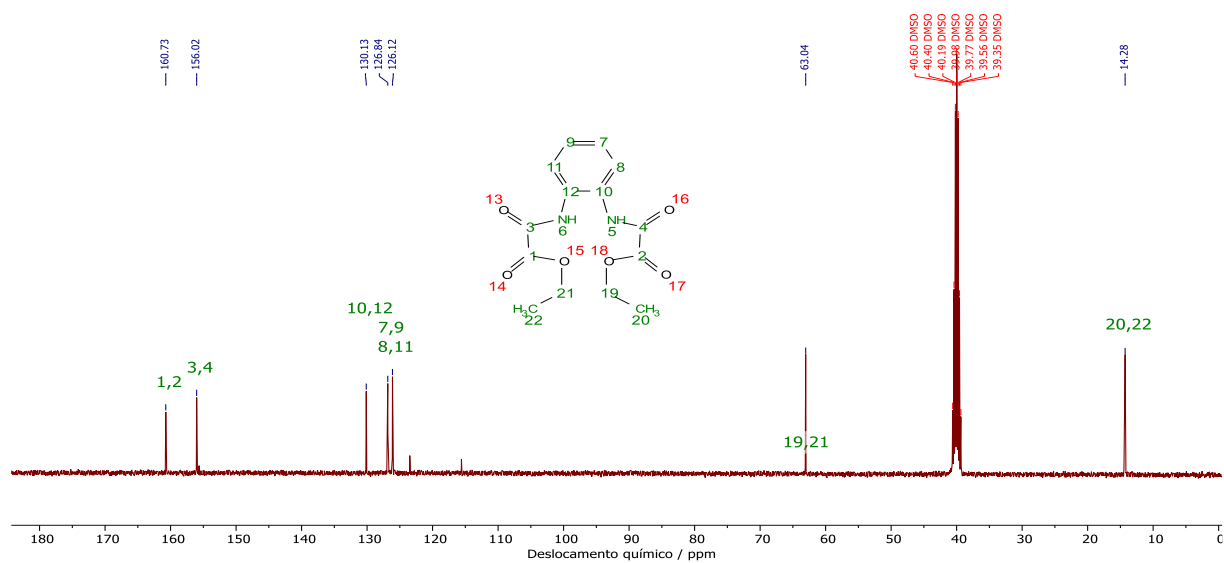


Figura A12 - Espectro de RMN de ^{13}C de $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ em dmsd-d_6 .

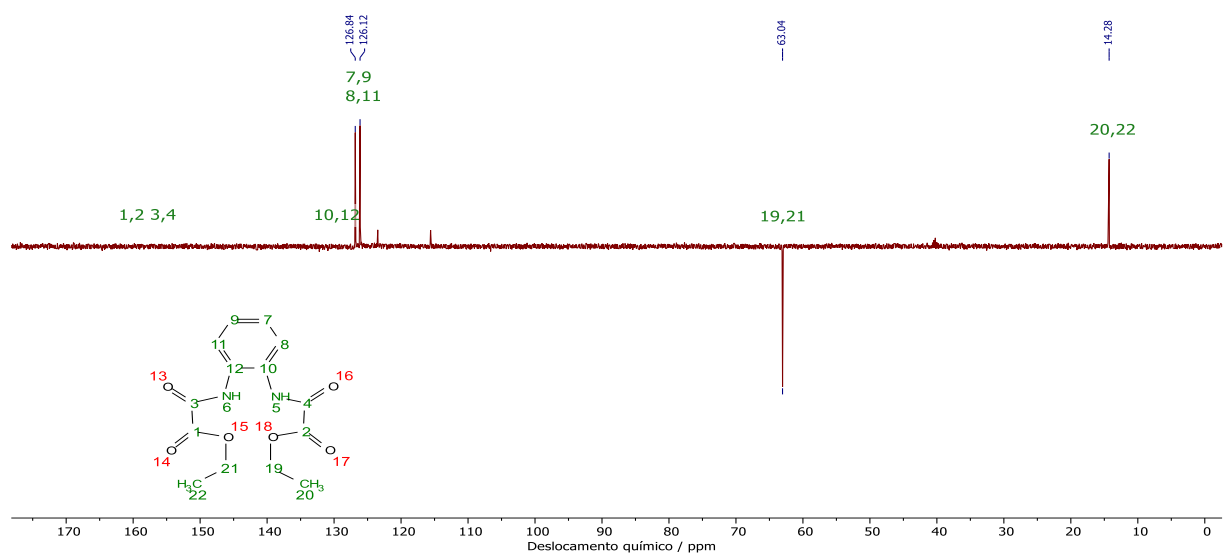


Figura A13 - Espectro de RMN DEPT-135 de $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ em dmsd-d_6 .

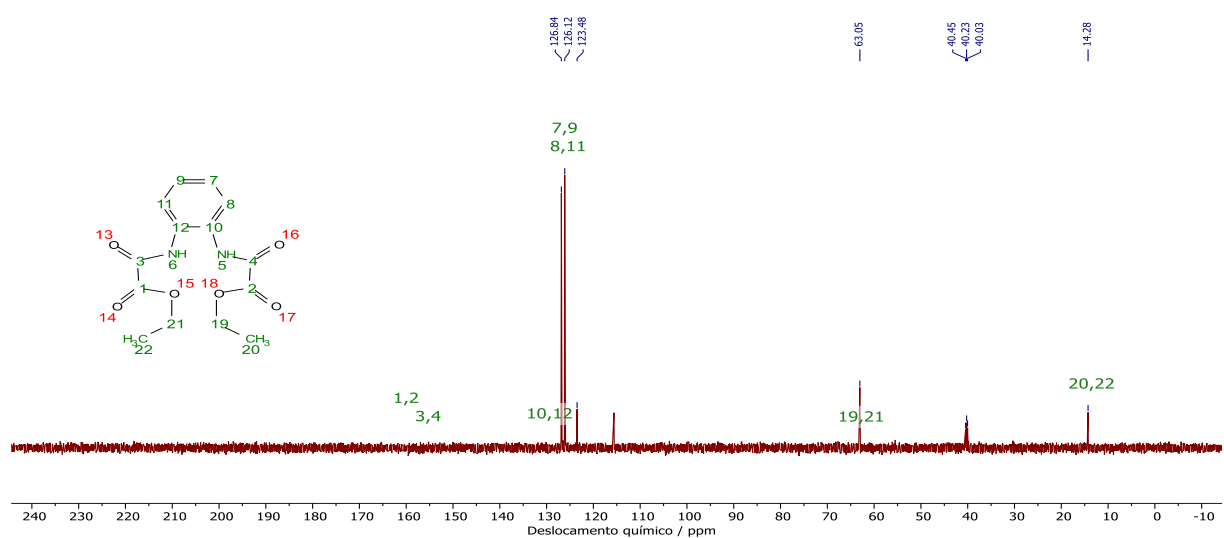


Figura A14 - Espectro de RMN DEPT-45 de $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ em dmsd-d_6 .

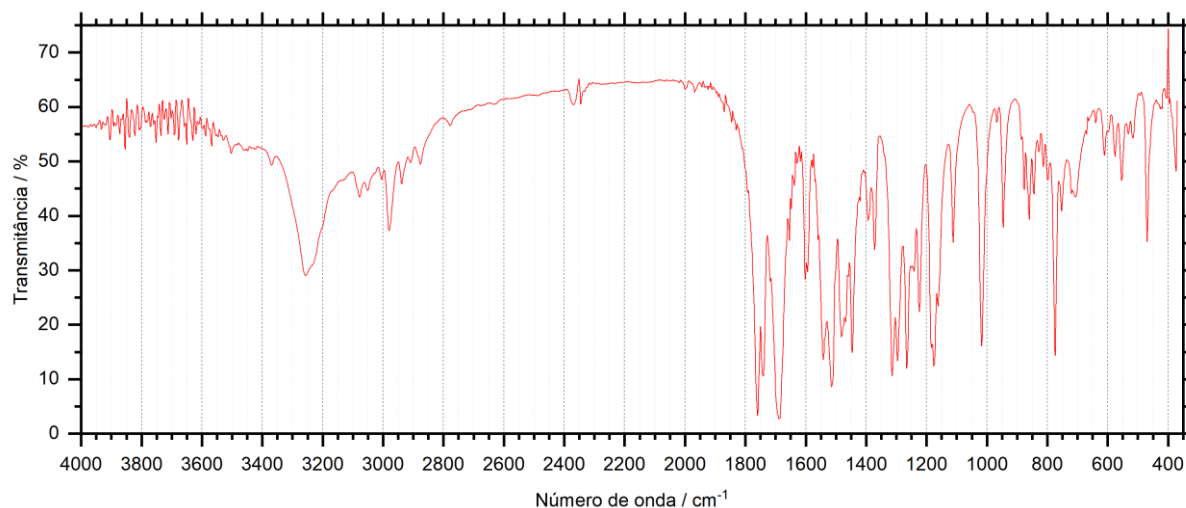


Figura A15 - Espectro na região do IV de Et₂H₂opba em pastilha de KBr.

Tabela A2 - Interpretação dos dados de espectroscopia na região do IV de Et₂H₂opba.

Atribuições	Frequências / cm ⁻¹
$\nu(\text{N-H})$	3256
$\nu(\text{C-H})$	2850 a 3050
$\nu(\text{C=O})$	1760
$\nu(\text{C=C})$	1602
$\nu(\text{C-N})$	1314, 1296, 1266
$\nu(\text{C-O})$	1176, 1018
$\gamma(\text{C-H})$	774

Estiramento (ν), dobramento para fora do plano (γ)

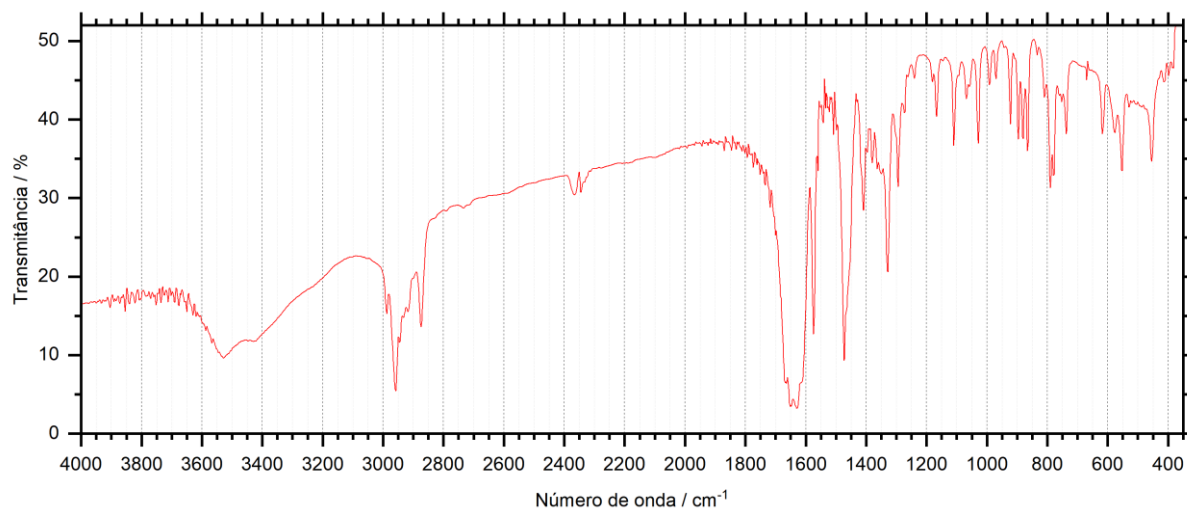


Figura A16 - Espectro na região do IV de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$ em pastilha de KBr.

Tabela A3 - Interpretação dos dados de espectroscopia na região do IV de $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{opba})]$.

Atribuições	Frequências / cm^{-1}
$\nu(\text{N-H})$ e $\nu(\text{O-H})$	3400 a 3600
$\nu(\text{C-H})$	2800 a 3000
$\nu(\text{C=O})$	1600 a 1640
$\nu(\text{C=C})$	1574, 1474

Estiramento (ν)

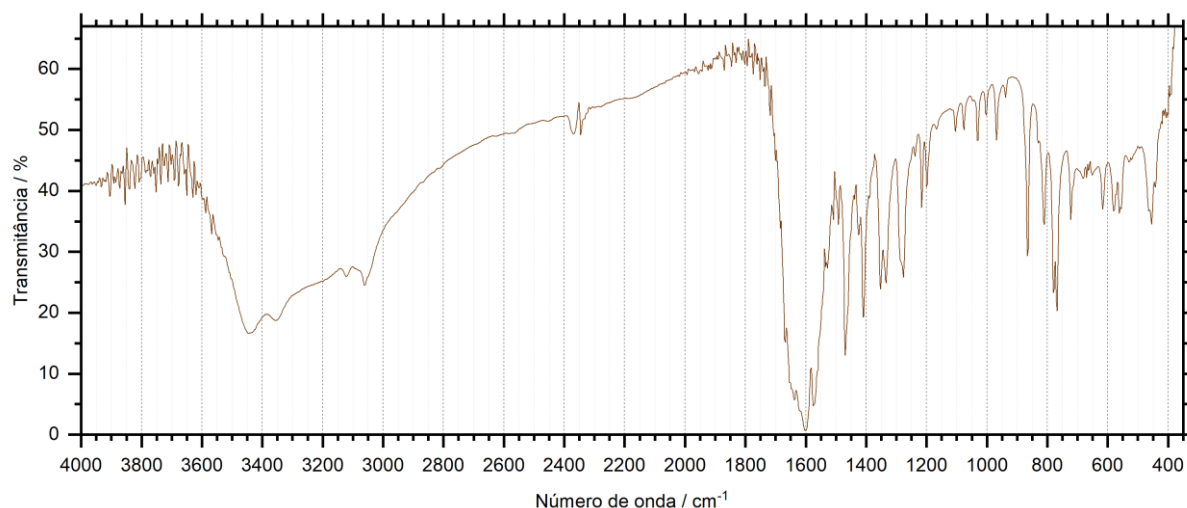


Figura A17 - Espectro na região do IV de **1D-(mbMnCu₂)** em pastilha de KBr de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

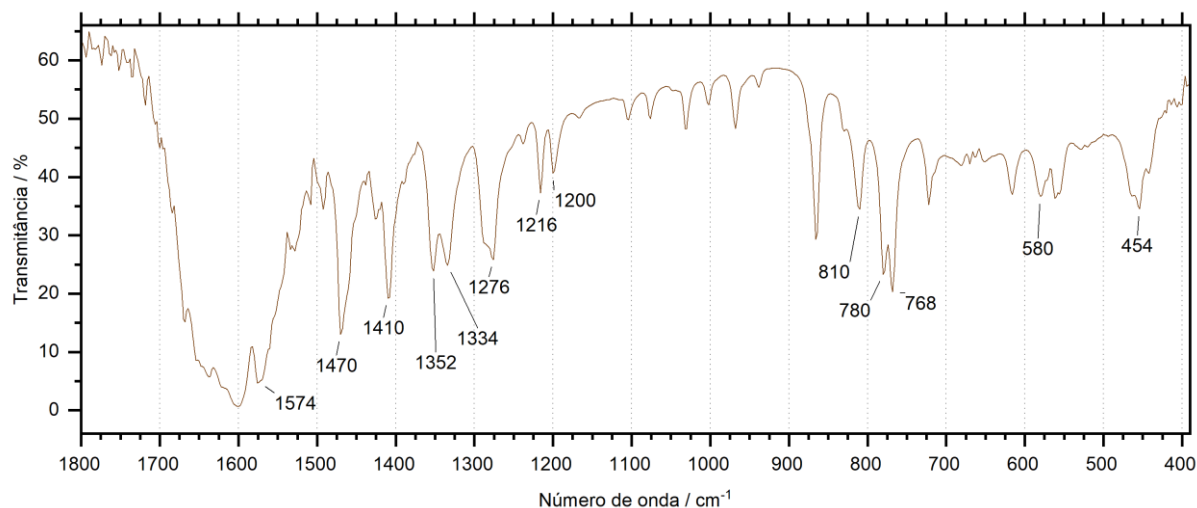


Figura A18 - Espectro na região do IV de **1D-(mbMnCu₂)** em pastilha de KBr de 1800 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹.

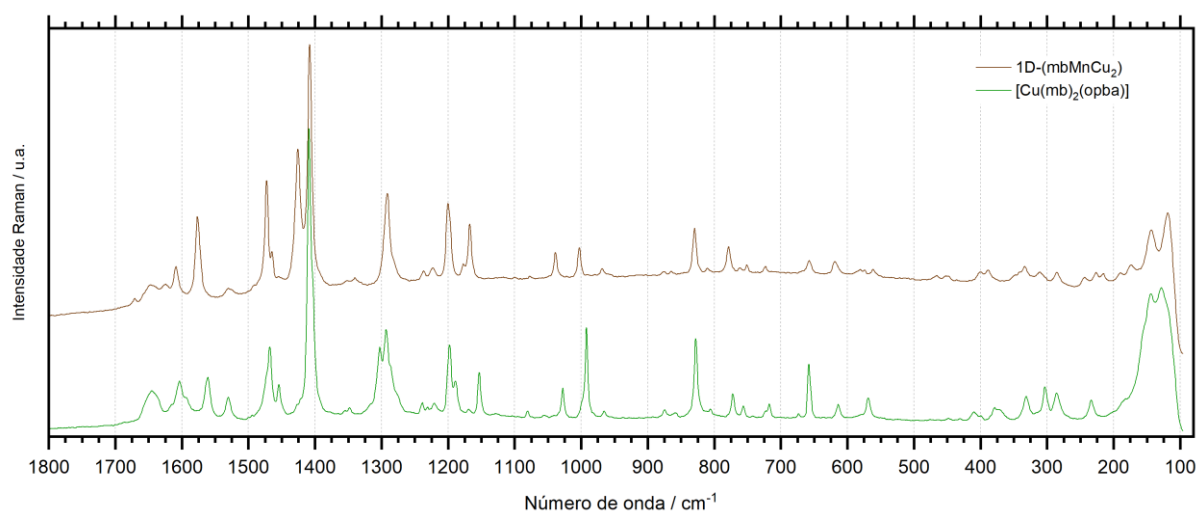


Figura A19 - Comparação dos espectros Raman de **1D-(mbMnCu₂)** (curva em marrom) e do precursor **[Cu(mb)₂(opba)]** (curva em verde).

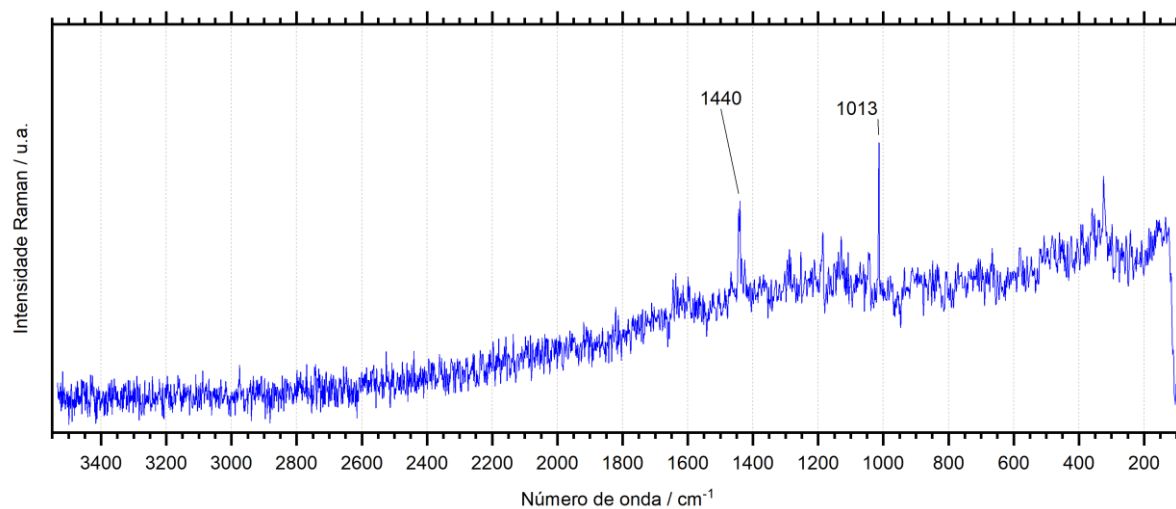


Figura A20 - Espectro Raman do nanocompósito (mb)-Ni(dmit)-NCP na faixa de 3500 cm⁻¹ a 100 cm⁻¹ usando laser de 785 nm.