

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA

Flávio Bastos Miguez

Obtenção e estudo das propriedades foto- e solvatocrômicas de
complexos de metais de transição com espiropiranos

Flávio Bastos Miguez

Obtenção e estudo das propriedades foto- e solvatocrômicas de
complexos de metais de transição com espiropiranos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais como requisito final para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa

Itajubá, 2019

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais por me apoiarem em todas as minhas decisões durante minha vida.

Ao meu irmão Breno. Aos meus avós que não estão mais entre nós, meus tios e primos.

Ao meu orientador professor Frederico, por toda confiança, incentivo, compreensão e orientação. Á todos do grupo LSPS.

Ao meu amigo Victor, que sempre foi alguém com quem pude contar desde minha adolescência. Á todos os meus amigos que conheci em Itajubá e têm me acompanhado nessa jornada, em especial, Daniel, Denillo, Leonardo e Jorge.

E à CAPES pela bolsa recebida durante o mestrado.

Resumo

No presente trabalho é documentada a síntese e a caracterização eletrônica e estrutural do espiropirano SPCOOH, sendo o mesmo investigado como ligante fotocrômico em complexos de coordenação com alguns metais de transição da primeira série como Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn. Mais ainda, os complexos de coordenação dos metais mencionados anteriormente foram obtidos utilizando como diferencial a precipitação induzida por radiação ultravioleta. A caracterização dos complexos sintetizados envolveu as técnicas de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis, espectroscopia vibracional, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, espectrometria de massas e espectroscopia de emissão, dependendo do complexo. Os resultados indicam que os sítios de ligação do ligante SPCOOH estão presentes na carbonila do grupo ácido carboxílico e no fenolato, também sendo mostrado uma estequiometria de 2:1 SPCOOH:metal para o complexo de Cobalto. Adicionalmente, foram estudadas as propriedades solvatocrômicas dos complexos em diversos solventes orgânicos, mostrando as absorções na região do visível de cada complexo variaram até 39 nm para um mesmo solvente. Esses resultados foram fundamentais para que a propriedade de fluorescência do complexo de Zinco fosse identificada. Foi executado um estudo de estabilidade do complexo de Cobalto em solução com diferentes solventes orgânicos, no qual ficou evidenciado a melhor estabilidade dele em metanol, com possibilidade de detecção do complexo por até 15 horas. Outra propriedade do complexo de Co^{2+} estudada foi sua capacidade de regenerar-se em ciclos alternados de radiação UV ou visível, demonstrando uma melhor eficiência em isopropanol, com uma perda de apenas 20 % da sua absorbância inicial, quando comparado com o tetrahidrofurano no qual após 50 ciclos o complexo não pôde ser regenerado.

Palavras-chaves: espiropirano; complexos de coordenação; cromismo; reversibilidade; estrutura eletrônica.

Abstract

Herein, the synthesis and the electronic and structural characterization of the SPCOOH spiropyran are documented, being investigated as a photochromic ligand in coordinating complexes with some transition metals of the first series as Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn. Moreover, the coordination complexes of the metals mentioned above were obtained using ultraviolet radiation-induced precipitation as a differential. The characterization of the synthesized complexes involved the techniques of electronic absorption spectroscopy in the UV-vis region, vibrational spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, mass spectrometry and emission spectroscopy depending of the complex. The results indicate that the binding sites of the SPCOOH ligand are present on the carbonyl of the carboxylic acid group and the phenolate, also showing a stoichiometry of 2:1 SPCOOH:metal for the Cobalt complex. Additionally, the solvatochromic properties of the complexes in various organic solvents were studied, showing the absorptions in the visible region of each complex varied up to 39 nm for the same solvent. These results were fundamental for the fluorescence property of the Zinc complex to be identified. A stability study of the Cobalt complex in solution in different organic solvents was carried out, in which the best stability in methanol was evidenced, with the possibility of detection of the same for up to 15 hours. Another property of the Co^{2+} complex studied was its ability to regenerate in alternating cycles of UV and visible radiation, demonstrating the best efficiency in isopropanol, with a loss of only 20 % of its initial absorbance when compared to tetrahydrofuran in which after 50 cycles the complex cannot be regenerated.

Keywords: spiropyran; coordination complexes; chromism; reversibility; electronic structure.

Lista de Figuras

Figura 1.1: Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível de um derivado espirobenzopirano e seu isômero.	2
Figura 1.2: Representação das cinco principais classes de moléculas fotocrômicas e alguns de seus isômeros.	4
Figura 1.3: Equilíbrios entre as possíveis formas de um espiropirano.	6
Figura 1.4: Estruturas de quatro compostos espiro-conjugados sintetizados por Maslak e Chopra com interações diferentes entre as partes doadora (1,3-indandiona) e aceptora (diferentes N,N-dimetil aminas) (MASLAK; CHOPRA, 1993).	7
Figura 1.5: Representação de possíveis sítios de ligação nas formas <i>off</i> e <i>on</i>	9
Figura 1.6: Esquema de conversão de um espiropirano dissolvido em solventes polares e apolares (de 1 a 4 metanol, etanol, n-hexano e éter de petróleo), induzido por radiação UV (365 nm), luz visível e armazenamento no escuro (TIAN; TIAN, 2014).	10
Figura 1.7: Representação estrutural do MBSP (DESHPANDE et al., 2018).	11
Figura 1.8: Soluções contendo $[M(H_2O)_6]^{n+}$. Sendo M da esquerda para a direita na foto Sc^{3+} (d^0), Cr^{3+} (d^3), Co^{2+} (d^7), Ni^{2+} (d^8), Cu^{2+} (d^9) e Zn^{2+} (d^{10}) (FLOWERS et al., 2015).	13
Figura 1.9: Representação estrutural do espiropirano SPCOOH na forma espiro (SP).	14
Figura 2.1: Reação da primeira etapa para obtenção do iodeto de 2,3,3-trimetil-1-propil-3H-indólio.	17
Figura 2.2: Reação da segunda etapa de síntese do SPCOOH.	18
Figura 2.3: Representação estrutural das formas espiro (SP) e merocianina (MC) do SPCOOH.	19
Figura 2.4: Representação da reação de síntese geral dos complexos metálicos com o espiropirano SPCOOH.	19
Figura 3.1: Espectro de absorção na região do infravermelho do SPCOOH.	26
Figura 3.2: Representação da fotoisomerização reversível da molécula SPCOOH em solução de THF. Região indólio marcada de coloração vermelha e região benzoespíro marcada de coloração azul.	26
Figura 3.3: Espectros de absorção na região do UV-vis do SPCOOH em THF.	27
Figura 3.4: Espectro de RMN de 1H do SPCOOH, a 400 MHz em acetonitrila- d_3	28

Figura 3.5: Espectro de RMN de ^{13}C do SPCOOH, a 400 MHz em acetonitrila- d_3	29
Figura 3.6: Da esquerda para a direita, imagens do vídeo do processo de precipitação do complexo CoMC, em 15", 32", 3'20" e 4'15".	31
Figura 3.7: Espectro de absorção na região do infravermelho do CoMC.....	32
Figura 3.8: Representação esquemática do modo de coordenação proposto para um ligante MC no complexo CoMC.....	33
Figura 3.9: Espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos CrMC, MnMC, NiMC, CuMC e ZnMC.	34
Figura 3.10: Espectros de absorção dos isômeros do SPCOOH, do CoMC antes e depois de ser irradiado por radiação visível, todos obtidos em solução de THF.	35
Figura 3.11: Espectros de absorção dos isômeros do SPCOOH, do sal de Cromo usado na reação de síntese do complexo e do CrMC, todos obtidos em solução de THF.....	36
Figura 3.12: Espectros de absorção dos isômeros do SPCOOH, do sal de Manganês usado na reação de síntese do complexo e do MnMC, todos obtidos em solução de THF.	37
Figura 3.13: Espectros de absorção dos isômeros do SPCOOH, do sal de Níquel usado na reação de síntese do complexo e do NiMC, todos obtidos em solução de THF.....	37
Figura 3.14: Espectros de absorção dos isômeros do SPCOOH, do sal de Cobre usado na reação de síntese do complexo e do CuMC, todos obtidos em solução de THF.	38
Figura 3.15: Espectros de absorção dos isômeros do SPCOOH, do sal de Zinco usado na reação de síntese do complexo e do ZnMC, todos obtidos em solução de THF.	38
Figura 3.16: Gráfico da relação entre variação de comprimentos de onda e configuração eletrônica dos metais de origem.....	39
Figura 3.17: Estrutura otimizada para o complexo ZnMC.	Erro! Indicador não definido.
Figura 3.18: Espectro de massas do complexo CoMC.	41
Figura 3.19: Espectro de (a) emissão do complexo ZnMC e do SPCOOH na forma MC em acetonitrila e de (b) absorção do complexo ZnMC em acetonitrila.....	43
Figura 3.20: Foto do complexo ZnMC em solução de acetonitrila na presença de radiação com comprimento de onda 365 nm.....	43
Figura 3.21: Espectro de RMN de ^1H do (a) SPCOOH e do (b) ZnMC no deslocamento químico entre 1,0 e 3,7.....	44

Figura 3.22: Espectro de RMN de ^1H do (a) SPCOOH e do (b) ZnMC no deslocamento químico entre 5,9 e 8,6.....	45
Figura 3.23: Espectro de RMN de ^{13}C em acetonitrila- d_3 do ZnMC.....	46
Figura 3.24: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o complexo CrMC.....	48
Figura 3.25: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o complexo MnMC.	48
Figura 3.26: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o complexo CoMC.	47
Figura 3.27: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o complexo NiMC.....	49
Figura 3.28: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o complexo CuMC.	49
Figura 3.29: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o complexo ZnMC.	50
Figura 3.30: Estudo solvatocrômico para o complexo CoMC a) após ser solubilizado e b) após as soluções serem irradiadas com luz na região do visível. Solventes da esquerda para a direita: MeOH, EtOH, IPA, DMSO, DMF, Ace, MEK e THF.	51
Figura 3.31: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em diferentes solventes.....	52
Figura 3.32: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CrMC em diferentes solventes.....	52
Figura 3.33: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo MnMC em diferentes solventes.....	53
Figura 3.34: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo NiMC em diferentes solventes.....	53
Figura 3.35: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CuMC em diferentes solventes.....	54
Figura 3.36: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo ZnMC em diferentes solventes.....	54
Figura 3.37: Absorbância em comprimentos de onda específico para o complexo CoMC em cada solvente em função do tempo de análise.	56
Figura 3.38: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em metanol e b) gráfico de absorbância máxima em 522 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos.....	57

Figura 3.39: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em etanol e b) gráfico de absorbância máxima em 534 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos. 57

Figura 3.40: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em isopropanol e b) gráfico de absorbância máxima em 524 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos. 58

Figura 3.41: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em DMSO e b) gráfico de absorbância máxima em 561 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos. 58

Figura 3.42: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em DMF e b) gráfico de absorbância máxima em 564 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos. 59

Figura 3.43: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em acetona e b) gráfico de absorbância máxima em 514 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos. 59

Figura 3.44: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em 2-butanona e b) gráfico de absorbância máxima em 413 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos. 60

Figura 3.45: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em THF e b) gráfico de absorbância máxima em 530 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos. 60

Figura 3.46: Representação do equilíbrio químico entre os isômeros SP e MC, e Co^{2+} e MC com o complexo CoMC. 61

Figura 3.47: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em metanol e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo. 62

Figura 3.48: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em etanol e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo. 63

Figura 3.49: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em isopropanol e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo. 63

Figura 3.50: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em DMSO e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo. 64

Figura 3.51: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em DMF e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo. 64

Figura 3.52: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em acetona e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo. 65

Figura 3.53: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em 2-butanona e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo. 65

Figura 3.54: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em THF e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo. 66

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Deslocamento químico para os hidrogênios da molécula de SPCOOH, a 400 MHz, em Acetonitrila- d_3	29
Tabela 3.2: Nomenclatura referente aos complexos sintetizados.	30
Tabela 3.3: Valores de número de onda para estiramentos de interesse nos demais complexos.	34
Tabela 3.4: Comprimento de onda máximo dos complexos e variação no deslocamento das bandas em comparação ao ligante livre na forma MC, em 585 nm.	39
Tabela 3.5: Valores dos picos de íon molecular encontrados para os demais complexos.	41
Tabela 3.6: Valores de comprimento de onda no máximo de absorção na região do visível para os 6 complexos sintetizados em 8 solventes diferentes.	55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	2
1.1 Cromismo	2
1.2 Espiropiranos	5
1.3 Metais de transição.....	12
1.4 Objetivos	14
1.4.1 Objetivos Gerais	14
1.4.2 Objetivos Específicos	14
2. MATERIAIS E MÉTODOS	17
2.1 Síntese do espiropirano.....	17
2.2 Síntese e caracterização dos complexos de metais de transição	19
2.3 Espectroscopia na região do infravermelho por Refletância total atenuada.....	20
2.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de Hidrogênio (^1H) e Carbono (^{13}C) do SPCOOH e do ZnMC.....	20
2.5 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do ultravioleta-visível (UV-vis) ...	20
2.6 Espectroscopia de Emissão do SPCOOH e do ZnMC	21
2.7 Espectrometria de Massas do CoMC	21
2.8 Análise Termogravimétricas	21
2.9 Propriedades dos complexos	22
2.9.1 Cinética de dissociação do CoMC.....	22
2.9.2 Estudo da propriedade solvatocrômica.....	22
2.9.3 Eficiência de reversibilidade	22
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
3.1 Síntese e caracterização do SPCOOH.....	25
3.1.1 Análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho	25

3.1.2	Análise de espectroscopia de absorção na região do UV-vis	26
3.1.3	Análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear	28
3.2	Síntese e caracterização dos complexos	29
3.2.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	31
3.2.2	Espectroscopia de absorção na região do UV-vis	34
3.2.3	Espectrometria de massas	40
3.2.4	Espectroscopia de emissão para o complexo ZnMC	42
3.2.5	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) para o complexo ZnMC	43
3.2.6	Análise Termogravimétrica	46
		48
3.3	Propriedades dos complexos	50
3.3.1	Solvatocromismo dos complexos	50
3.3.2	Cinética de dissociação do CoMC	55
3.3.3	Experimento de reversibilidade do CoMC	61
4.	CONCLUSÕES	68
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 Cromismo

O desenvolvimento de novos materiais é a base para o avanço das tecnologias, fundamental para a evolução humana, sendo que as aplicações desses materiais dependem diretamente de suas propriedades. Uma dessas possíveis propriedades é o cromismo, definindo-se o mesmo como o fenômeno, geralmente reversível, da mudança de cor induzida por estímulos externos. O cromismo é classificado de acordo com o tipo de estímulo que causa tal mudança, como os estímulos que englobam a radiação eletromagnética, chamado de fotocromismo. Compostos fotocromáticos podem passar por um processo químico no qual há uma mudança na sua estrutura, dando origem a uma nova entidade química com espectro de absorção distinto do original (Figura 1.1), independente do estado ou ambiente físico no qual o composto se apresenta (BAMFIELD; HUTCHINGS, 2010).

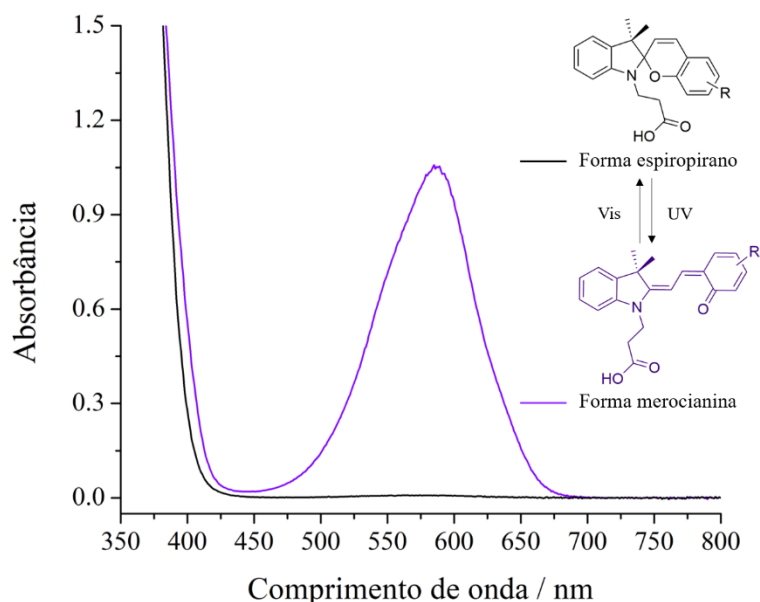


Figura 1.1: Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível de um derivado espirobenzopirano e seu isômero.

Para os compostos termocrômicos, há uma divisão entre dois grupos, os sistemas intrínsecos, em que o calor é a causa única da mudança de cor, e os sistemas indiretos, nos quais a variação

de cor envolve mudanças no ambiente ao redor do composto causadas pelo calor. Entretanto, para ambos, a temperatura necessária para se observar alguma mudança varia significativamente para cada molécula ou sistema (BAMFIELD; HUTCHINGS, 2010; SEEBOTH et al., 2014). No caso do solvatocromismo, existem vários fatores que podem influenciar a mudança de cor, sendo as principais, as forças de interação intermoleculares entre o solvente e o soluto, que alteram a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado da espécie contendo o cromóforo (REICHARDT; WELTON, 2010).

Compostos orgânicos fotocrômicos são moléculas de interesse considerável, tendo em vista o potencial que elas têm a oferecer para gerar novos materiais funcionais utilizando-se das alterações de suas geometrias, da polaridade e de propriedades físico-químicas em geral. Moléculas fotocrômicas podem ser utilizadas para produzir sistemas com comportamento adaptável nos quais a irradiação de luz pode ser usada para induzir transformações conformacionais reversíveis. As mudanças de cores induzidas pela foto irradiação permitem o seu uso em diversos tipos de dispositivos, como óculos sensíveis à luz (CRANO et al., 1996), dispositivos de liberação de íons metálicos controlado por luz (CANTO et al., 2012), *switches* moleculares (ZHU et al., 2006), detecção de íons metálicos específicos (DESHPANDE et al., 2018; NATALI; SOLDI; GIORDANI, 2010) entre outros.

As classes de compostos fotocrômicos mais conhecidas incluem os espirobenzopiranos, espiro-naftoxazinas, naftopiranos, diariletenos e furilfulgidos (Figura 1.2). Todas essas classes de moléculas fotocrômicas possuem comportamento de foto-isomerização reversível: um isômero pode ser transformado em outro, que por sua vez pode reverter-se à forma inicial na ausência de radiação eletromagnética ou sob irradiação de uma luz com comprimento de onda diferente do inicial (BAMFIELD; HUTCHINGS, 2010).

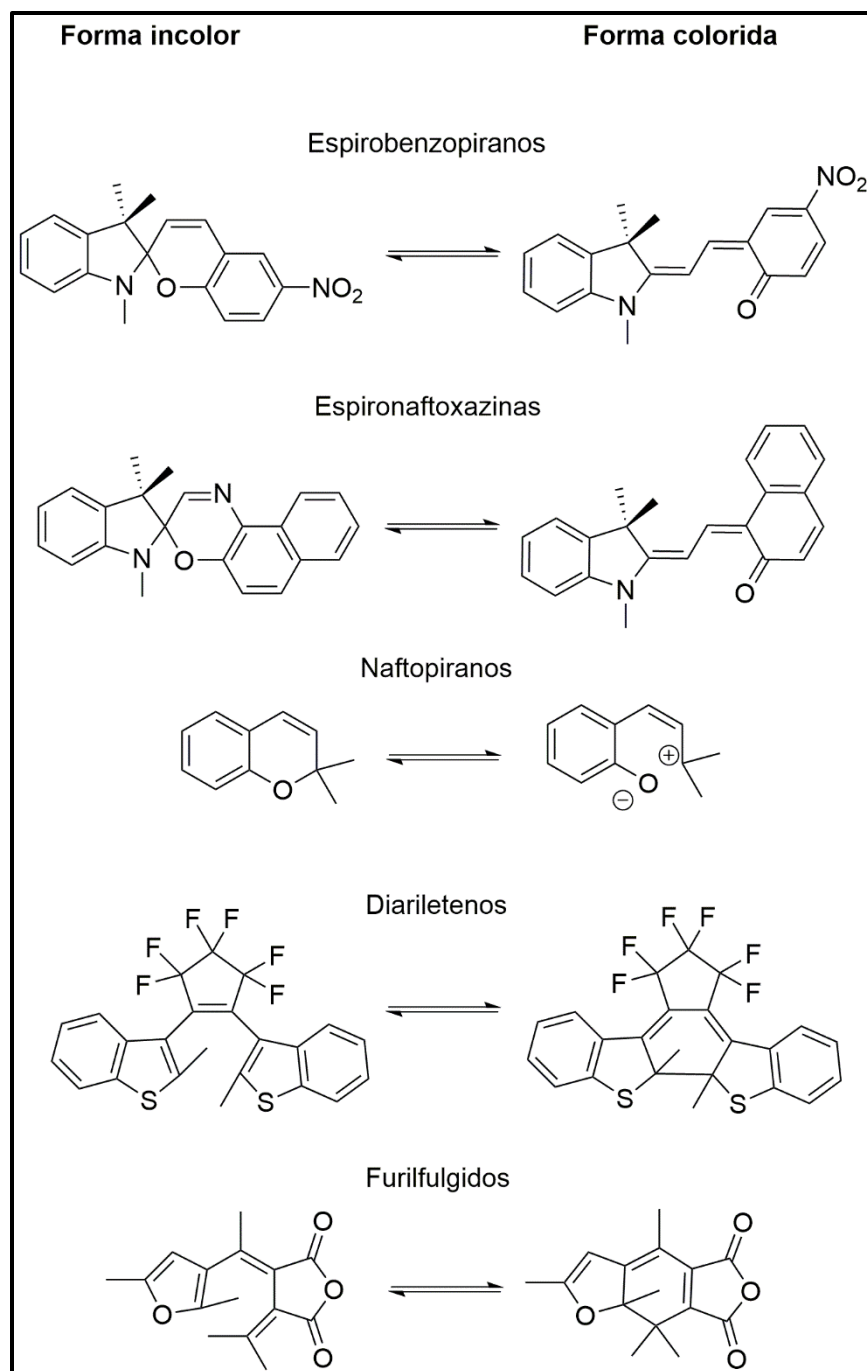


Figura 1.2: Representação das cinco principais classes de moléculas fotocrômicas e alguns de seus isômeros.

Estes compostos também representam sistemas moleculares biestáveis, que existem em duas formas moleculares estáveis que podem ser convertidas de uma à outra com uma ampla gama de potenciais aplicações nas áreas de computação, eletrônica e fotônica (MINKIN, 2004). Já foi

mostrado que *switches* de tamanho molecular incorporados em um circuito lógico em nano escala são capazes de detectar eventos e transmitir sinais em resposta a estímulos externos de luz (RAYMO et al., 2003).

Há também moléculas que apresentam mais de um tipo de cromismo, como os espiropiranos (espirobenzopiranos), já mencionados, que além de terem sua isomerização induzida por radiação, podem ser influenciados por diversos tipos de estímulos independentes, como temperatura (HOWLADER et al., 2018), pH (SEILER et al., 2018), forças mecânicas (MO et al., 2017), potencial redox (LI et al., 2017), e especificidades de solventes, especialmente polaridade de solventes (solvatocromismo) (ABDOLLAHI; ALINEJAD; MAHDAVIAN, 2017; TIAN; TIAN, 2014).

1.2 Espiropiranos

Os espiropiranos formam uma classe importante de moléculas orgânicas fotocromicas formadas por pelo menos dois ciclos interligados através de um átomo, normalmente um carbono quaternário. Eles são capazes de passar por uma isomerização estrutural reversível entre o isômero espiro (SP) incolor de anel fechado e o isômero colorido de anel aberto com um sistema extensivo de elétrons π conjugados, chamado merocianina (MC) (KLAJN, 2014), sendo que esse fenômeno é observado em solução. Na Figura 1.3 estão representados os equilíbrios de um espiropirano para os isômeros MC e SP.

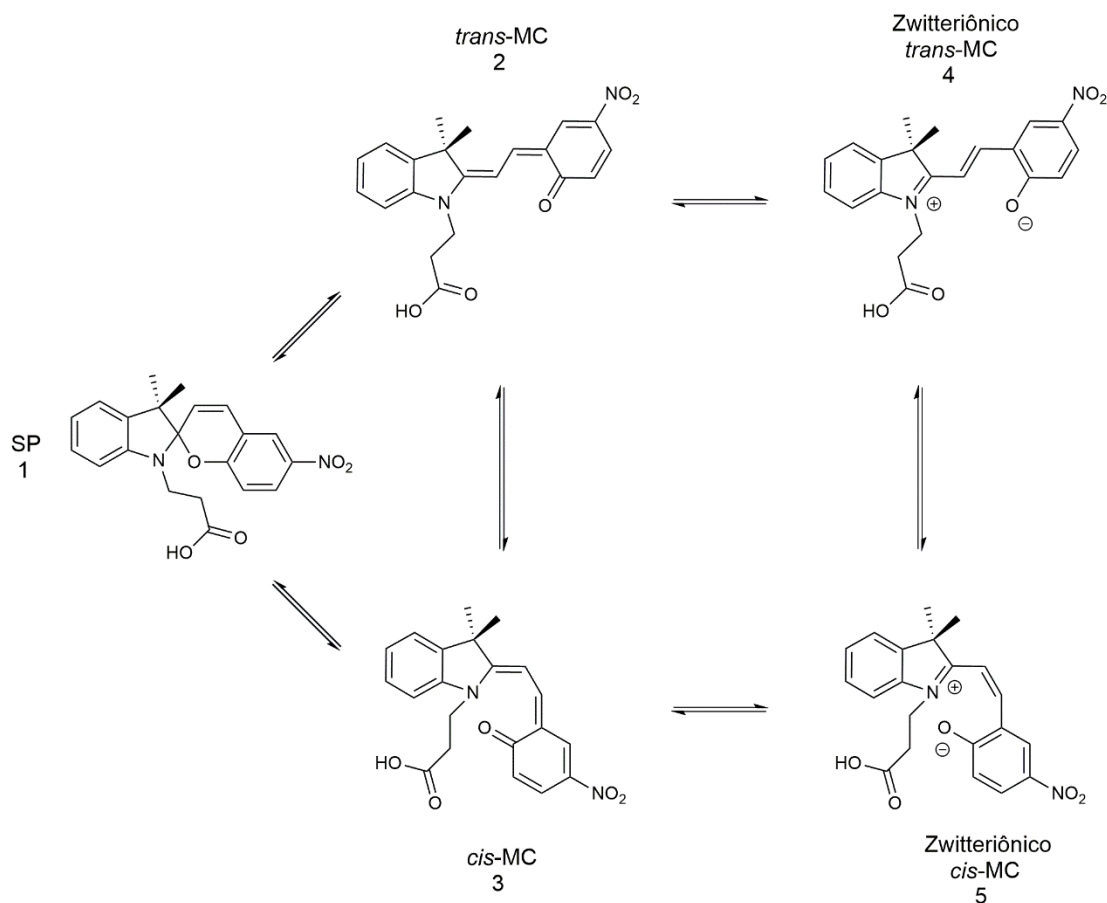


Figura 1.3: Equilíbrios entre as possíveis formas de um espiropirano.

O composto 1 é um espiropirano na forma SP (anel fechado), sendo que dependendo do tipo de estímulo aplicado e do ambiente em que ele se encontra, ele pode isomerizar para as formas *trans*-MC (2) ou *cis*-MC (3) de anel aberto. Dentre esses dois isômeros é mais comum encontrar o isômero *trans*-MC dado que seus sítios de ligação estão mais disponíveis para formar ligações com outras espécies. Porém ambos os isômeros MC (*cis* e *trans*) podem coexistir em equilíbrio em solução, sendo este deslocado de acordo com os estímulos aplicados, como mudanças no pH e polaridade do solvente. Há também o equilíbrio entre as formas neutras do isômero MC e as suas respectivas formas zwitteriônicas, de 2 para 4 e 3 para 5, esse equilíbrio é geralmente ditado por características específicas dos solventes nos quais o espiropirano está solubilizado, como polaridade e capacidade de formação de ligações de hidrogênio. A Figura 1.3 apresenta alguns dos possíveis equilíbrios existentes para os isômeros dessa molécula, entretanto, podem ser

encontrados outros equilíbrios que não estão representados acima, envolvendo por exemplo, formas protonadas do composto. (KLAJN, 2014; WOJTYK et al., 2007)

As propriedades fotocrômicas dos espiropiranos foram descobertas pela primeira vez por Hirshberg e Fischer em 1952 onde eles observaram que a irradiação de várias soluções de espiropiranos com luz UV causava uma mudança de cor nas soluções, sendo reversível por exposição das soluções a luz amarela.

Um interessante estudo sobre uma série de compostos espiro-conjugados foi feito por Maslak e Chopra: estas moléculas diferiram na estrutura dos sistemas π das duas metades da molécula conectadas através do carbono tetraédrico isolante comum. Eles nomearam uma metade como “aceptora” (metade indandiona, como na Figura 1.4, estrutura 1) e outra como “doadora” (diaminas substituídas, como na Figura 1.4, estrutura 4), e eles sintetizaram uma série de compostos espiro formados por combinações de diferentes diaminas e unidades indandionas, a fim de estudar a influência da estrutura molecular dos dois arranjos π no efeito de conjugação de espirros. O doador e o aceitador foram escolhidos com base na determinação da energia e da simetria de seus orbitais usando cálculos MOPAC (MINKIN, 2004).

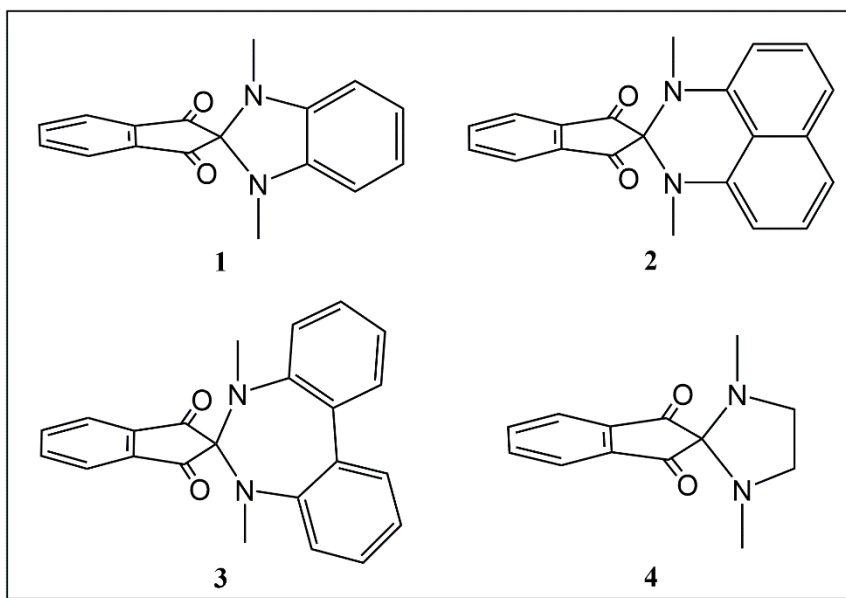


Figura 1.4: Estruturas de quatro compostos espiro-conjugados sintetizados por Maslak e Chopra com interações diferentes entre as partes doadora (1,3-indandiona) e aceitadora (diferentes N,N-dimetil aminas) (MASLAK; CHOPRA, 1993).

Somente aceptores com um LUMO antissimétrico e doadores com HOMO antissimétrico geraria interações, que dariam origem a novos orbitais espiro-conjugados ao longo de toda a molécula espiro. O novo HOMO corresponde a combinação de ligação entre as duas metades e o LUMO corresponde à combinação de antiligantes (MASLAK; CHOPRA, 1993).

Esse estudo demonstrou que a espiro-conjugação ocorre mais prontamente quando a simetria do LUMO do aceitor e um HOMO do doador são antissimétricos, de acordo com os planos moleculares da estrutura ortogonal do espiro. Quando essa condição é satisfeita, a energia do HOMO é reduzida em comparação com a parte doadora isolada e a energia do LUMO é aumentada em comparação com o receptor isolado, de modo que a diferença entre os dois níveis de energia é maior. Sendo assim, ocorre a sobreposição de orbitais e surgem novas bandas na região visível dos espectros de absorção, enquanto que ao considerar as duas moléculas isoladas que correspondem às duas metades do composto espiro eles não mostram qualquer banda significativa acima de 370 nm. (MASLAK et al., 1996)

Sendo assim a natureza intramolecular da transferência de carga é confirmada pelo fato de que as novas bandas na região do espectro visível seguem a lei de Lambert-Beer e que o valor de comprimento de onda (λ) máximo permanece constante ao longo da diluição. (MASLAK; CHOPRA, 1993)

Os compostos de espiro são constituídos de uma região 1,3-indandionas agindo como aceitor (mantido constante em todos eles) no qual o sistema π possui um LUMO antissimétrico, e uma parte N,N-dimetil aminas aromáticas e não aromáticas agindo como doador. Os compostos produzidos apresentam novas bandas de absorção na região do visível, embora a presença e o fenômeno da transferência de carga variam devido a conjugação de espiro, dependendo da simetria do orbital da parte doadora e aceptora. Essas moléculas sintetizadas por Maslak e colaboradores demonstraram como na parte espiro o fenômeno de transferência de carga depende tanto da simetria dos orbitais como da força do doador e do aceitor. (MASLAK; CHOPRA, 1993)

Dentre as já mencionadas principais famílias de moléculas fotocrômicos, os espiropiranos são os mais amplamente estudados devido à alta foto sensibilidade, mudança evidente de cor e cinética de isomerização rápida entre suas duas formas em solução. (GÖRNER; CHIBISOV,

1998) Quando o comportamento fotocromico é combinado com a possibilidade de ligação de substituintes, em princípio, o comportamento de ligação pode ser controlado como um interruptor *on* e *off* utilizando luz como estímulo externo. No estado *off*, os sítios de ligação são desligados, portanto a superfície é desativada, enquanto que no estado *on* os sítios de ligação da molécula estão ativados e disponíveis, essa propriedade está representada na Figura 1.5.

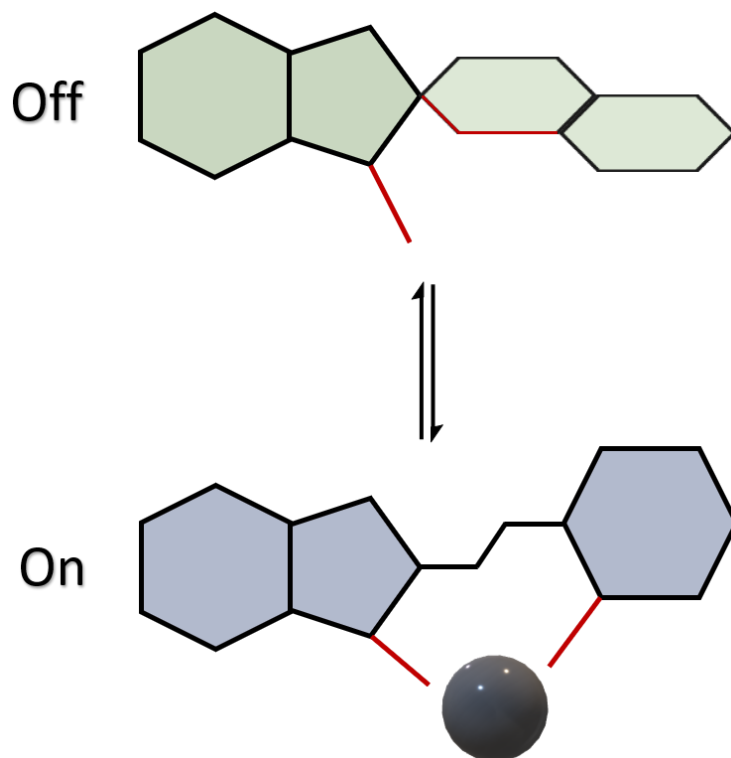


Figura 1.5: Representação de possíveis sítios de ligação nas formas *off* e *on*.

É bem conhecido que o isômero MC dos espiropiranos substituídos com grupo nitro (NO_2) exibem o chamado solvatocromismo negativo, o que significa que suas bandas de absorção na região visível do espectro sofrem um deslocamento hipsocrômico quando a polaridade do solvente no qual ele está solubilizado aumenta (KEUM et al., 1991). Estudos também mostraram que a natureza do solvente pode afetar a estrutura do isômero MC, que tende a permanecer em uma forma neutra, como cianina, em solventes muito pouco polares, e na forma zwitteriônica em solventes mais polares (MURUGAN; CHAKRABARTI; ÅGREN, 2011).

Em 2014, Tian e colaboradores realizaram uma vasta análise com relação ao fotocromismo e solvatocromismo de um espiropirano em diferentes solventes, revelando que os solventes em si

podem reverter o fotocromismo negativo ou positivo. Utilizando os parâmetros de Hansen de solubilidade, que engloba as energias de forças de dispersão entre moléculas, de forças intermoleculares e de ligações de hidrogênio, foi indicado que apenas os fatores de polaridade e ligação de hidrogênio predominam nos deslocamentos de λ máximo, enquanto que as forças de dispersão tem mais contribuição nas variações da absorbância, devido ao efeito de solvatação de MC. Pode-se observar na Figura 1.6 como a propriedade fotocrômica e solvatocrômica se apresenta para a molécula estudada no trabalho relatado.

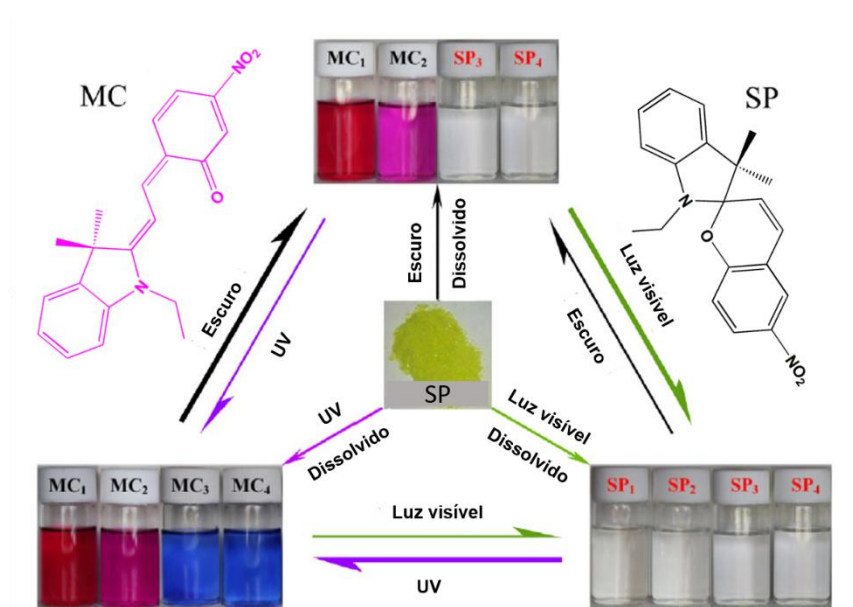


Figura 1.6: Esquema de conversão de um espiropirano dissolvido em solventes polares e apolares (de 1 a 4 metanol, etanol, n-hexano e éter de petróleo), induzido por radiação UV (365 nm), luz visível e armazenamento no escuro (TIAN; TIAN, 2014).

As razões que tornam os espiropiranos únicos entre as outras principais classes de moléculas fotocrômicas, como as apresentadas na seção anterior, são as propriedades físico-químicas extremamente diferentes de ambos os seus isômeros, SP e MC. Essas diferenças incluem um volume molecular mais elevado de MC, devido à significativa mudança estrutural (PANAIOTOV et al., 1991), um aumento considerável no momento dipolo elétrico, que está associado com a separação de carga quando SP isomeriza à MC (BLETZ et al., 2002; SHEN et al., 2009) e além de outras diferenças interessantes, é importante destacar a maior afinidade de MC a outros compostos zwitteriônicos e íons metálicos.

Essa afinidade elevada é geralmente atribuída à presença do grupo fenolato na forma MC, capaz de se ligar a íons metálicos, possuindo então, propriedades de coordenação que não estão presentes no isômero SP (similar ao apresentado na Figura 1.5), sendo que essa ligação metal-MC é foto-reversível: sobre radiação com luz do espectro visível o isômero MC libera o metal e retorna a forma SP (BYRNE; STITZEL; DIAMOND, 2006). Devido a essa propriedade alguns trabalhos têm sido realizados utilizando diferentes espiropiranos para a identificação de metais específicos em água, como mostrado recentemente por Deshpande e colaboradores em 2018 a síntese de um espiropirano inédito (Figura 1.7) e sua utilização como um sensor de íons Pb^{2+} em soluções aquosas.

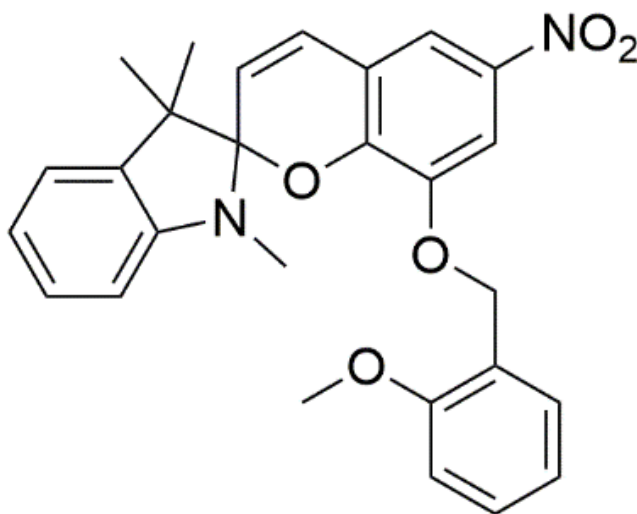


Figura 1.7: Representação estrutural do MBSP (DESHPANDE et al., 2018).

Muitas pesquisas tem sido realizadas para estudar potenciais aplicações das propriedades dos espiropiranos, tais como detecção de polaridade de solventes (FLOREA et al., 2013) e líquidos iônicos (WU et al., 2008), identificação de solventes típicos (XU et al., 2018) e sensores para identificação específica de metais, como o apresentado no parágrafo anterior e outros (KHO; SHIN, 2017; NATALI; SOLDI; GIORDANI, 2010). Ainda neste contexto, um estudo sobre a coordenação dos metais de transição na forma isomérica MC é de suma importância, tendo em vista a lacuna ainda presente na literatura atual, mesmo com possíveis aplicações sendo descritas.

1.3 Metais de transição

Elementos de transição ou metais de transição são elementos da Tabela Periódica cujos átomos possuem um subnível d incompleto ou que possa formar cátions com um subnível d incompleto. Os elementos de transição da primeira série, do Titânio até o Cobre, se diferenciam dos demais nas séries abaixo por duas razões principais: Em cada grupo (por exemplo Ni, Pd, Pt), o elemento da primeira série sempre difere substancialmente dos elementos mais pesados, e comparações entre eles tem uso limitado, e a química aquosa dos elementos da primeira série é muito mais simples, sendo que o uso da Teoria do Campo Ligante tem sido mais extenso para explicar tanto os espectros quanto propriedades magnéticas dos compostos contendo esses metais. Contudo, devido às similaridades das propriedades físico-químicas, o elemento Zinco também pode ser colocado junto a essa série de metais (COTTON et al., 1999).

Dentre as diversas características em comum que os metais de transição possuem, pode-se dar destaque as possibilidades de formarem complexos de coordenação estáveis, além de apresentarem altas temperaturas de fusão e ebulição. Os compostos formados por esses elementos são comumente paramagnéticos dependendo da estrutura, e podem ser utilizados em diversos tipos de reação por possuírem atividade catalítica. Muitas das propriedades atribuídas a esses elementos vem do fato de que os metais de transição podem se apresentar em diversos estados de oxidação, devido a baixa diferença de energia entre os estados de oxidação possíveis (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993; MATSUMOTO, 2009).

Podemos encontrar metais no dia-a-dia de diversas formas, a hemoglobina no sangue, a clorofila nas plantas verdes, a vitamina B-12 e o catalisador usado na produção de polietileno, todos contêm compostos de coordenação contendo, respectivamente os metais de transição Ferro, Magnésio, Cobalto e Titânio. Muitos desses compostos possuem cores fortes, como mostrado na Figura 1.8. Íons metálicos que contêm orbitais d parcialmente preenchidos normalmente formam complexos coloridos; íons com orbitais d vazios (d^0) ou totalmente preenchidos (d^{10}) normalmente formam complexos incolores (FLOWERS et al., 2015).



Figura 1.8: Soluções contendo $[M(H_2O)_6]^{n+}$. Sendo M da esquerda para a direita na foto Sc^{3+} (d^0), Cr^{3+} (d^3), Co^{2+} (d^7), Ni^{2+} (d^8), Cu^{2+} (d^9) e Zn^{2+} (d^{10}) (FLOWERS et al., 2015).

Complexos de coordenação exibem uma ampla variedade de aplicações em diferentes áreas, desempenhando papéis importantes na área de catálise (PERIS, 2017), em sistemas biológicos e biomédicos (RENFREW et al., 2018), no planejamento de novos materiais funcionais (MACDONALD et al., 2000; STOYANOV; TITOV; KRÁL, 2009), e até mesmo em transformações de moléculas orgânicas (CHE; HUANG, 2003). Propriedades específicas do complexo em si dependem ativamente das características do centro metálico, como o número de oxidação, sua polarizabilidade e volume.

Outros fatores que também podem influenciar as propriedades dos complexos incluem aspectos dos ligantes coordenados ao centro metálico, por exemplo, possíveis capacidades de formarem ligações em ponte, a estequiometria, o número de sítios de coordenação e composição química geral. A diversidade de substâncias que podem atuar como ligantes, ligando-se a centros metálicos, varia de compostos inorgânicos a íons, átomos e moléculas orgânicas com vários níveis de complexidades. Entre os ligantes menos investigados com propriedades valiosas, como a responsividade a múltiplos tipos de estímulos, estão os espiropiranos, abordados na seção anterior.

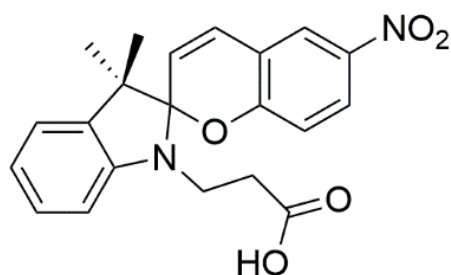
Apesar de alguns estudos relatarem a formação de complexos metálicos com espiropiranos (GUERCHAI; ORDRONNEAU; BOZEC, 2010), alguns aspectos das interações entre o centro metálico e os espiropiranos ainda se encontram um tanto quanto obscuros, como a geometria dos complexos em geral, características específicas de ligação, sítios de ligação e estabilidade do

complexo. Com isso em mente, neste trabalho é feito a busca por uma compreensão mais profunda dos complexos metálicos com ligantes espiropiranos.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivos Gerais

A partir do exposto anteriormente, objetiva-se neste trabalho sintetizar e caracterizar o espiropirano ácido 3',3'-dimetil-6-nitrospiro[2*H*-1-benzopirano-2,2'-[2*H*]indol]-1'(3'*H*)-propanóico (SPCOOH), representado na Figura 1.9, e os seus complexos com metais de transição da primeira série.



SPCOOH

Figura 1.9: Representação estrutural do espiropirano SPCOOH na forma espiro (SP).

1.4.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o espiropirano SPCOOH sintetizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR), espectroscopia eletrônica (UV-vis) e ressonância magnética nuclear (RMN de ^{13}C e ^1H).
- Realizar a reação de formação dos complexos utilizando o espiropirano com centros metálicos de: Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} .
- Caracterizar os complexos sintetizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR), espectroscopia eletrônica (UV-Vis), ressonância magnética nuclear (RMN de ^{13}C e ^1H), espectrometria de massas, análise termogravimétrica e espectroscopia de emissão (fluorescência).

- Realizar estudos de cinética de dissociação dos complexos para verificar a estabilidade dos compostos em solução.
- Realizar experimentos de reversibilidade em solução dos complexos utilizando radiação na região do espectro visível e ultravioleta para verificar a resistência à fotodegradação.
- Realizar estudos de solvatocromismo dos complexos utilizando diferentes solventes orgânicos para avaliar efeitos de solvente no deslocamento de bandas de absorção na região do UV-vis.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes e solventes citados nesse capítulo foram obtidos comercialmente e utilizados sem purificação prévia, a menos que indicado.

2.1 Síntese do espiropirano

A metodologia de síntese para o SPCOOH seguiu de acordo com a literatura (FISSI et al., 1995), sendo que a mesma é dividida em duas etapas.

A etapa inicial é caracterizada pela reação entre a 2,3,3-trimetilindoleína e o ácido iodopropan-3-oico, com razão molar 1:1, sob agitação, aquecimento a 100 °C e atmosfera de nitrogênio com duração de 3 horas (Figura 2.1), ao final da reação obtém-se um sólido de coloração violeta escura, sendo o mesmo dissolvido em água destilada e em seguida lavado com clorofórmio. A evaporação da água resulta em um sólido bege com nomenclatura Iodeto de 1-(2-carboxietil)-2,3,3-trimetil-3*H*-indólio, que será utilizado na segunda etapa sem necessidade de purificação adicional.

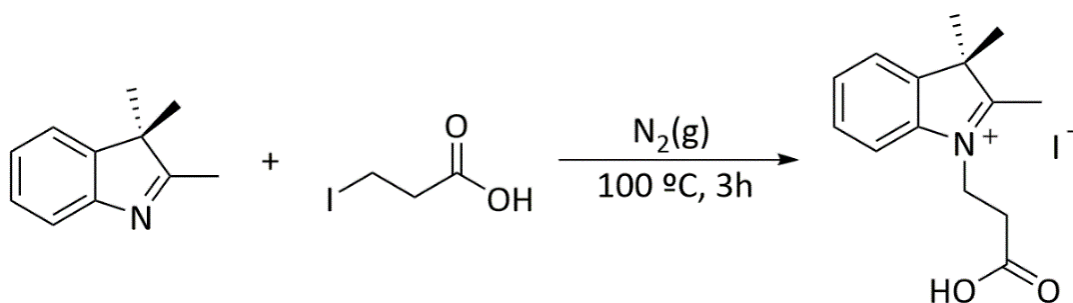


Figura 2.1: Reação da primeira etapa para obtenção do iodeto de 2,3,3-trimetil-1-propil-3*H*-indólio.

A segunda etapa consiste em reagir o produto da primeira etapa, o iodeto citado acima, e o 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído em presença de metil-piperidina com razão molar 1:1. Os três reagentes são dissolvidos em 2-butanona e a solução é colocada sob refluxo a 80 °C por 3 horas (Figura 2.2). Após esse período a solução foi deixada em repouso por 24 horas sendo observado a formação de cristais e precipitado na forma de pó, o mesmo é filtrado e lavado com metanol, obtendo-se o SPCOOH.

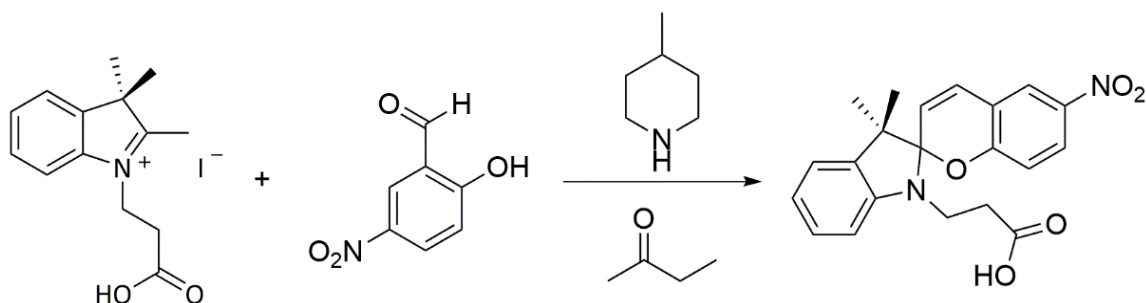


Figura 2.2: Reação da segunda etapa de síntese do SPCOOH.

Após a obtenção do composto, o mesmo foi caracterizado pelas técnicas especificadas nos objetivos a fim de elucidar sua estrutura e verificar a propriedade foto- e solvatocrômica do mesmo. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) fornece informações acerca dos grupos funcionais que podem estar presentes nas moléculas, tendo em vista que as absorções de cada tipo de ligação são encontradas, na maioria dos casos, em regiões específicas do espectro na região do infravermelho. Também foi realizado os experimentos de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio (RMN de ^{13}C e ^1H), contribuindo para a elucidação da estrutura do produto final.

A técnica de espectroscopia eletrônica, também conhecida como espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis) utiliza a absorção da radiação eletromagnética em comprimentos de onda e frequência específicos, fornecendo informações sobre transições eletrônicas entre níveis de energia da molécula estudada. A espectroscopia no UV-Vis é importante para o presente trabalho pois foi a ferramenta mais utilizada, tendo seu uso na verificação da propriedade fotocrômica e solvatocrômica dos espiropiranos, sendo esperado observar diferenças nos espectros de absorção do espiropirano entre a forma SP e MC (Figura 2.3) após a incidência de radiação ultravioleta (BAMFIELD; HUTCHINGS, 2010), assim como as diferenças em diversos solventes orgânicos.

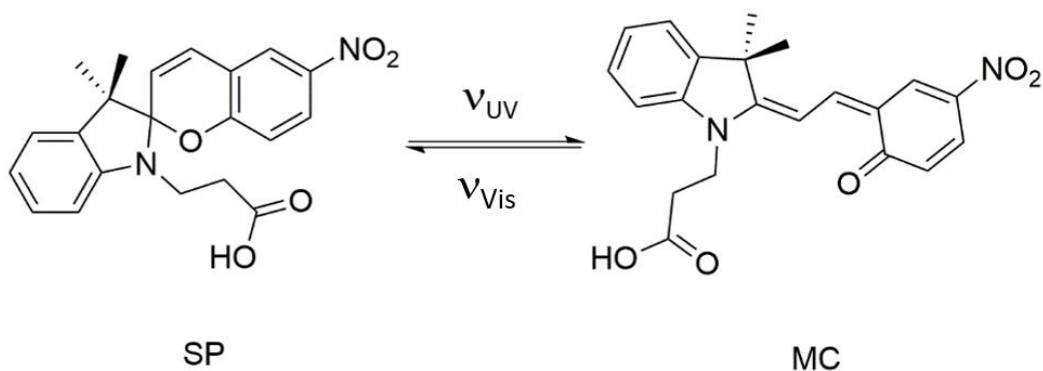


Figura 2.3: Representação estrutural das formas espiro (SP) e merocianina (MC) do SPCOOH.

2.2 Síntese e caracterização dos complexos de metais de transição

A síntese dos complexos necessita da utilização de atmosfera de nitrogênio e solventes anidros, pois a presença de água na reação diminui drasticamente o rendimento final do processo químico. A reação se dá entre o espiropirano (SPCOOH) e o sal do metal desejado (Cromo $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Manganês $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e Zinco $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), na razão molar 2:1, sob agitação, em atmosfera de nitrogênio com incidência de radiação UV (366 nm), tendo uma duração de 1 hora (Figura 2.4), sendo que o espiropirano precisa ser previamente solubilizado em THF anidro e deixado sob radiação UV por 5 minutos antes do início da reação.

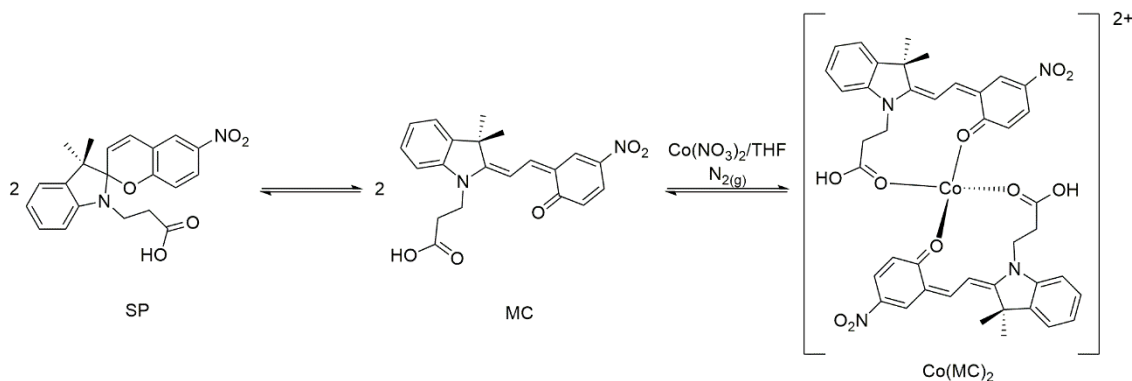


Figura 2.4: Representação da reação de síntese geral dos complexos metálicos com o espiropirano SPCOOH.

A precipitação dos complexos é realizada com sua adição em éter etílico anidro gelado na presença de radiação UV, sendo também deixada a solução na geladeira durante algumas horas com o intuito de maximizar o rendimento final. Esse processo é realizado sem alterações para a síntese de todos os complexos com os diferentes metais.

2.3 Espectroscopia na região do infravermelho por Refletância total atenuada

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos à temperatura ambiente utilizando um espectrofotômetro com transformada de Fourier acoplado com o acessório de refletância total atenuada (Perkin Elmer – Spectrum 100) para todos os complexos assim como do ligante. Foram feitas 32 leituras com uma resolução de 4 cm^{-1} , a temperatura ambiente fazendo a varredura na faixa de $4000\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$ para cada análise. Todas as medidas foram realizadas na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), e todas as amostras foram utilizadas no estado sólido, previamente secas para evitar influências de solventes.

2.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de Hidrogênio (^1H) e Carbono (^{13}C) do SPCOOH e do ZnMC

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX 400 AVANCE (400 MHz) do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais em Belo Horizonte (MG). Para o experimento as amostras de SPCOOH e ZnMC foram solubilizadas em acetonitrila- d_3 a temperatura de $27\text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados obtidos foram utilizados para fins de elucidação estrutural do espiropirano sintetizado e do modo de coordenação do complexo.

2.5 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do ultravioleta-visível (UV-vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos complexos e do ligante foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Varian do modelo Cary 50 Scan, com uma resolução de $1,5\text{ nm}$ e uma varredura na faixa de $200\text{ a }800\text{ nm}$. Todas as medidas foram realizadas na UNIFEI, utilizando cubetas de quartzo com capacidade de $1,0\text{ mL}$ e caminho ótico de 10 mm , sendo todas as amostras analisadas em solução.

2.6 Espectroscopia de Emissão do SPCOOH e do ZnMC

Os espectros de eletrônicos de emissão do ligante na forma MC e do completo ZnMC em solução foram ambos realizados em acetonitrila, obtidos em uma cubeta de quartzo com capacidade de 1,0 mL. Todos os espectros foram obtidos em um fluorímetro Cary Eclipse, localizado na Universidade Federal de Minas Gerais no Departamento de Química em Belo Horizonte (MG).

2.7 Espectrometria de Massas

Os complexos sintetizados foram submetidos a análise de espectrometria de massas em um Autoflex III Smartbeam MALDI TOF (Bruker Daltonics), na Universidade Federal de Minas Gerais no Instituto de Ciências Biológicas em Belo Horizonte (MG). As amostras foram suspensas em acetona e metanol, diluídos numa razão molar 1:1 na matriz ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico e colocados numa placa de aço polido MTP 384 (Bruker Daltonics). As soluções complexo-matriz foram co-cristalinizadas de acordo com a literatura (BEAVIS; CHAUDHARY; CHAIT, 1992). Calibração externa foi realizada homogeneizando o peptídeo de calibração padrão II (Bruker Daltonics) numa razão 1:1 na matriz ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico diretamente na mesma placa utilizada anteriormente. Os espectros de massas foram obtidos no modo positivo com 300 pulsos de laser e a aceleração de voltagem foi mantida em 15-20 kV.

2.8 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando um equipamento STA 449 F3 Jupiter. Para as análises foram utilizadas pequenas quantidades de cada complexo, entre 15 e 20 mg. Os complexos foram aquecidos até 1400 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C por minuto em atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 25 mL/min utilizando cadinho de alumina.

2.9 Propriedades dos complexos

2.9.1 Cinética de dissociação do CoMC

As cinéticas de dissociação do complexo de Cobalto com SPCOOH (CoMC) foram realizadas em solução utilizando oito solventes, com polaridades e características específicas diferentes: metanol (MeOH), etanol (EtOH), isopropanol (IPA), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), acetona (Ace), butanona (MEK) e tetrahidrofurano (THF). Para cada solvente a análise é realizada na ausência de radiação com duração total de 960 minutos (16 horas), em que as curvas de absorção foram obtidas com intervalos de tempo de 5 minutos, totalizando 193 medidas por amostra. Durante todas as análises as cubetas foram mantidas fechadas e a temperatura controlada em 20 ± 1 °C. Os experimentos foram realizados utilizando o espectrofotômetro de UV-vis na UNIFEI, descrito anteriormente.

2.9.2 Estudo da propriedade solvatocrômica

Realizou-se um estudo da propriedade solvatocrômica de todos os complexos metálicos obtidos: Cromo (CrMC), Manganês (MnMC), Cobalto (CoMC), Níquel (NiMC), Cobre (CuMC) e Zinco (ZnMC). Os solventes utilizados para a análise foram os mesmos do experimento de cinética de dissociação, detalhados na seção 2.8.1. Pequenas alíquotas de cada complexo foram colocadas em tubos de ensaio contendo os solventes escolhidos para o experimento e os espectros de absorção foram obtidos imediatamente após a solubilização, utilizando o espectrofotômetro de UV-vis na UNIFEI. Adicionalmente aos espectros eletrônicos obtidos, imagens das soluções foram obtidas assim que as amostras foram solubilizadas. É importante ressaltar que os complexos foram solúveis em todos os solventes utilizados, com exceção do complexo de Cobre que foi muito pouco solúvel em isopropanol.

2.9.3 Eficiência de reversibilidade

No experimento de avaliação da eficiência da reversibilidade do complexo CoMC foram utilizadas doses de radiação UV e luz branca de forma alternada. Neste experimento espectros de absorção na região do UV-vis foram obtidos de 30 em 30 segundos, totalizando 50 ciclos (1 ciclo consiste em 30 segundos de exposição a uma fonte de radiação seguido de 30 segundos de

exposição à outra fonte, obtendo espectros depois de cada exposição). Todas as análises foram feitas em solução, utilizando os mesmos solventes do experimento de cinética de dissociação, utilizando o espectrofotômetro UV-vis com cubetas lacradas a fim de evitar a evaporação dos solventes. Para a análise dos dados, foram feitos gráficos de absorbância máxima referente a banda de absorção presente na região do visível (oriunda da forma isomérica MC) versus ciclo de radiação.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Síntese e caracterização do SPCOOH

No final da primeira etapa de síntese do SPCOOH obteve-se um sólido cor de salmão com rendimento de 92 %, sendo o mesmo utilizado sem purificação prévia para a segunda etapa de síntese. O produto final, resultado da reação entre o intermediário da primeira etapa e o 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído, foi obtido como um sólido verde amarelado, característico do SPCOOH (FISSI et al., 1995), com um rendimento de 30 %, rendimento esse inferior ao relatado na literatura que é de cerca de 70 %. O sólido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR), espectroscopia de absorção na região do UV-vis e espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C .

3.1.1 Análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho correspondente ao SPCOOH pode ser observado na Figura 3.1, com as atribuições a serem feitas marcadas. Pode-se observar em 1708 cm^{-1} (1) uma banda característica de deformação axial (ν) da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) presente no ácido carboxílico, que junto ao fato de uma ausência de bandas na região de 3000 a 3600 cm^{-1} pode-se assumir que o SPCOOH forma dímeros através do ácido carboxílico da molécula. Essa formação de dímeros já foi descrita na literatura quando a molécula de espiropirano foi caracterizada por espectrometria de massas por MALD-TOF. (NATALI; GIORDANI, 2012) Em 1483 e 1324 cm^{-1} (2 e 3) constata-se a presença de bandas de estiramentos assimétrico (ν_{ass}) e simétrico (ν_{s}), respectivamente, referente ao grupo nitro ($-\text{NO}_2$). Verifica-se também duas bandas em 1271 e 1028 cm^{-1} (4 e 5) referentes aos estiramentos assimétrico (ν_{ass}) e simétrico (ν_{s}) do éter aromático ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Por último, duas bandas em 802 e 749 cm^{-1} (6 e 7) referentes aos estiramentos (ν) de dois hidrogênios adjacentes e quatro hidrogênios adjacentes ($\text{C}-\text{H}$) respectivamente, dos dois anéis aromáticos nos extremos da molécula. Esses resultados condizem com o esperado, como relatado na literatura (DE SOUSA et al., 2010).

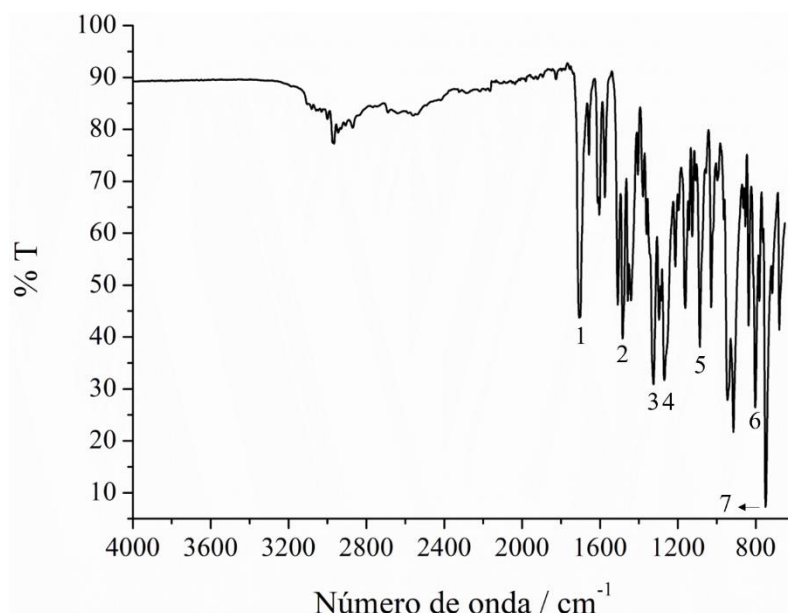


Figura 3.1: Espectro de absorção na região do infravermelho do SPCOOH.

3.1.2 Análise por espectroscopia de absorção na região do UV-vis

Os espectros eletrônicos foram utilizados para verificar variações nas bandas de transições eletrônicas do SPCOOH e caracterizar a propriedade fotocromica do mesmo. O fotocromismo dos espiropiranos se manifesta em solução pela quebra da ligação C-O do éter cíclico quando em presença de radiação UV ($\lambda = 365$ nm), isomerizando-se estruturalmente, gerando uma molécula com ligações duplas extensivamente conjugadas, podendo ser identificado pela mudança de cor (incolor para azul/roxo em solução de THF) como mostrado na Figura 3.2.

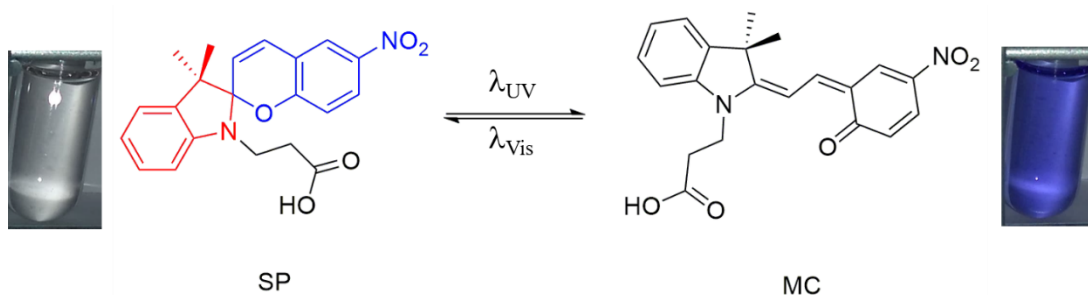


Figura 3.2: Representação da fotoisomerização reversível da molécula SPCOOH em solução de THF. Região indólio marcada com coloração vermelha e região benzoespíro marcada com coloração azul.

Espiropiranos, quando na sua forma de anel fechado (SP), são conhecidos por apresentar duas bandas de absorção na região do UV do espectro, que são atribuídas à transição eletrônica $\pi-\pi^*$ nas regiões indólio e benzoespíro da molécula (TYER; BECKER, 1970). No caso do isômero MC, as energias envolvidas nas transições eletrônicas entre os orbitais de fronteira (HOMO/LUMO), proveniente da extensa conjugação de ligações duplas mencionadas previamente, se apresentam no espectro de absorção como uma banda de menor intensidade na região do visível, podendo seu comprimento de onda máximo variar dependendo do meio solvente (solvatocromismo), como foi mencionado anteriormente na seção 1, Introdução.

Sendo a radiação UV cessada, ou incidindo luz branca, ocorre o processo reverso, formando a ligação C-O, em consequência o anel retorna a forma fechada, caracterizando a forma espiro (SP) da molécula. Ambos os comportamentos podem ser observados na Figura 3.3, referente aos espectros dos isômeros do SPCOOH em solução de THF. A propriedade fotocrômica do espiropirano sintetizado é evidenciada pelos dois espectros de absorção distintos, em preto o espectro referente ao isômero SP e em roxo referente ao isômero MC, exibindo a banda em 590 nm na região do espectro visível.

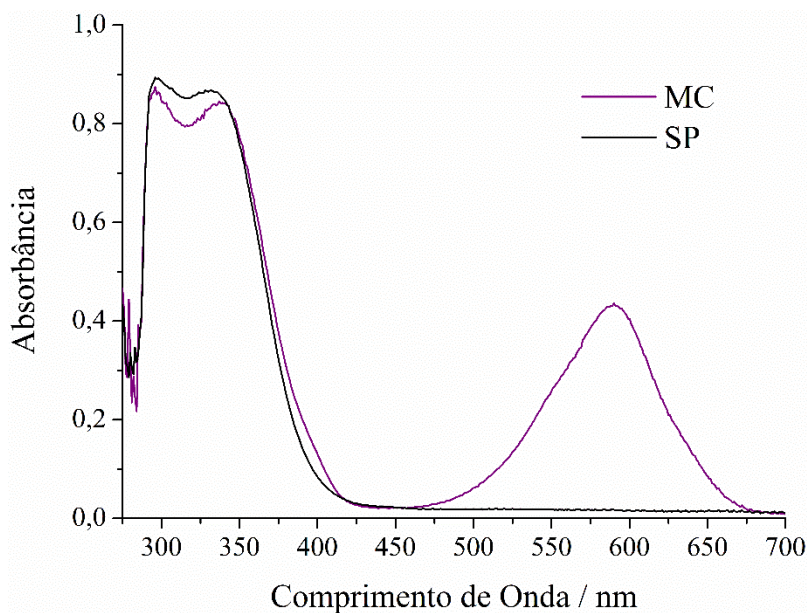


Figura 3.3: Espectros de absorção na região do UV-vis do SPCOOH em THF.

3.1.3 Análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A última análise estrutural para confirmar a síntese da molécula de SPCOOH foi RNM de ^1H e ^{13}C , realizados em acetonitrila deuterada (acetonitrila- d_3). A Figura 3.4 apresenta o espectro de RMN de ^1H para a molécula de SPCOOH, sendo que as atribuições de cada sinal podem ser encontradas na Tabela 3.1. Os sinais de hidrogênio para a molécula indicada estão em acordo com os resultados já relatados anteriormente na literatura (FISSI et al., 1995; KEUM et al., 2005) e corroboram com os resultados apresentados nas seções anteriores. Os sinais encontrados em 1,94 e 2,15 são relativos ao solvente utilizado e à presença de água (GOTTLIEB; KOTLYAR; NUDELMAN, 1997).

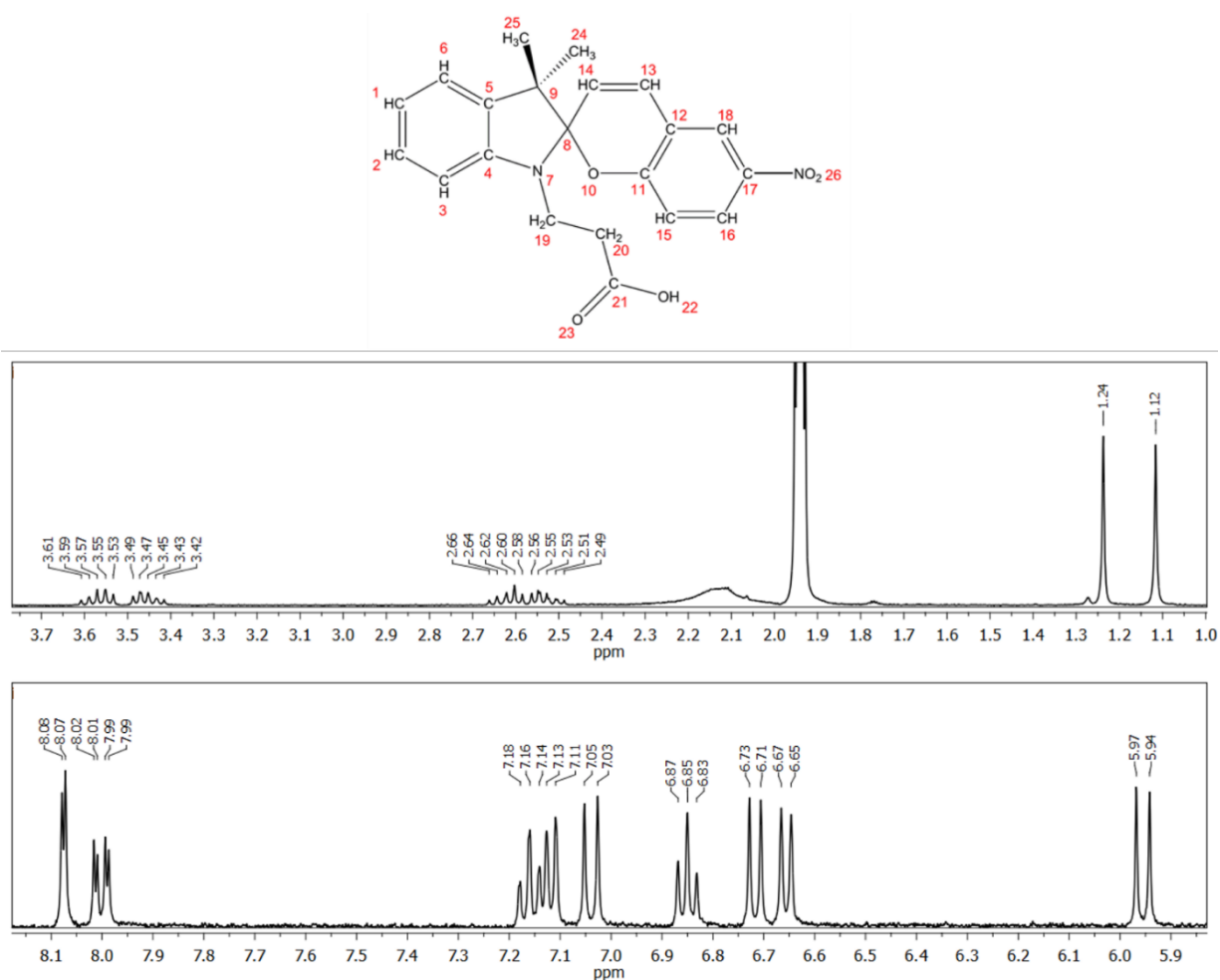


Figura 3.4: Espectro de RMN de ^1H do SPCOOH, a 400 MHz em acetonitrila- d_3 .

Tabela 3.1: Deslocamento químico para os hidrogênios da molécula de SPCOOH, a 400 MHz, em Acetonitrila- d_3 .

Hidrogênio	δ (ppm)	Hidrogênio	δ (ppm)
1	6,85	16	8,01
2	7,16	18	8,07
3	6,66	19	3,42 – 3,61
6	7,12	20	2,49 – 2,66
13	6,72	22	-
14	5,95	24	1,12
15	7,04	25	1,24

Na Figura 3.5 está apresentado o espectro de RMN de ^{13}C para a molécula de SPCOOH, devido à baixa solubilidade do composto, obteve-se um espectro com uma grande relação sinal/ruído e baixa resolução com relação aos sinais de carbono do SPCOOH. Os sinais de alta intensidade em 1,24 e 118,26 são ambos relativos à acetonitrila- d_3 (GOTTLIEB; KOTLYAR; NUDELMAN, 1997). O sinal encontrado em 173,83, apesar de ter baixa intensidade e estar próximo a linha de base, é um forte indicativo da presença de uma carbonila de ácido carboxílico (Carbono 21 da Figura 3.4) e pode ser usado como comparativo nos resultados de RMN de ^{13}C para o complexo ZnMC apresentado mais à frente no texto, sendo fundamental para indicar o modo de coordenação do metal ao ligante.

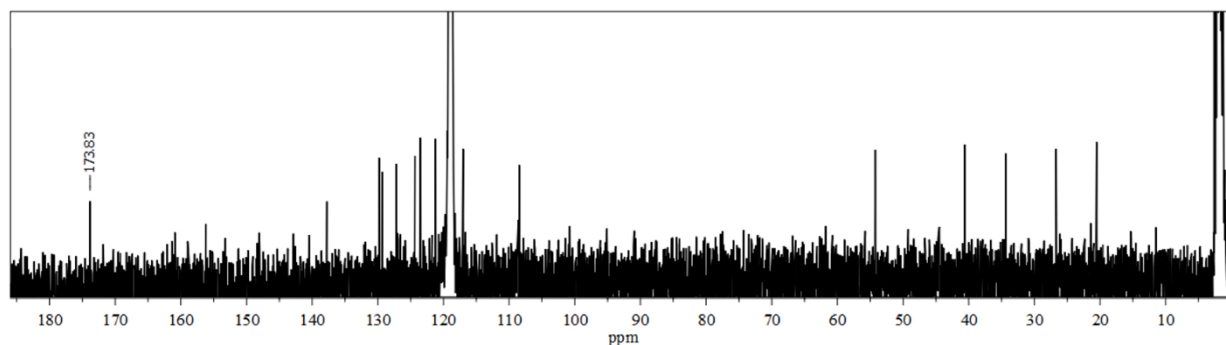


Figura 3.5: Espectro de RMN de ^{13}C do SPCOOH, a 400 MHz em acetonitrila- d_3 .

3.2 Síntese e caracterização dos complexos

A nomenclatura dos complexos foi feita pela junção do símbolo de cada metal com “MC”, referente a forma merocianina do espiropirano. A nomenclatura de cada complexo é apresentada na Tabela 3.2 abaixo.

Tabela 3.2: Nomenclatura referente aos complexos sintetizados.

Metal de transição	Configuração eletrônica do metal	Configuração eletrônica do íon metálico	Sigla dos complexos
Cromo	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	[Ar] 3d ³	CrMC
Manganês	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	[Ar] 3d ⁵	MnMC
Cobalto	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	[Ar] 3d ⁷	CoMC
Níquel	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	[Ar] 3d ⁸	NiMC
Cobre	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar] 3d ⁹	CuMC
Zinco	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	[Ar] 3d ¹⁰	ZnMC

O primeiro passo para a síntese dos complexos é solubilizar o ligante SPCOOH, obtido previamente, em THF anidro e isomerizar o mesmo para a forma MC sob radiação UV. Em seguida é feita a adição da solução do metal desejado, também utilizando THF anidro, com coloração que varia de incolor (Zn e Mn) à azul (Cu), verde (Cr e Ni) e rosa (Co), à solução do ligante, podendo observar a mudança de cor de azul/roxo para vermelho. Esse fenômeno macroscópico é observado para todos os metais, assim que as duas soluções são misturadas. Essa mudança de cor é um forte indicativo da ocorrência de uma reação química, em que se espera que tenha se dado a coordenação do SPCOOH ao íon metálico.

Os produtos das reações são isolados a partir da precipitação induzida por radiação UV (365 nm) em éter etílico anidro (rendimento para o CoMC = 80 %). Os primeiros minutos do processo de precipitação para o complexo CoMC foram filmados, na Figura 3.6 estão apresentadas imagens do vídeo em tempos diferentes. Esses sólidos, os quais foram centrifugados e lavados com éter etílico anidro, após secos, foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR), espectroscopia de absorção na região do UV-vis, por espectrometria de massas e análise termogravimétrica (TG e DTA).

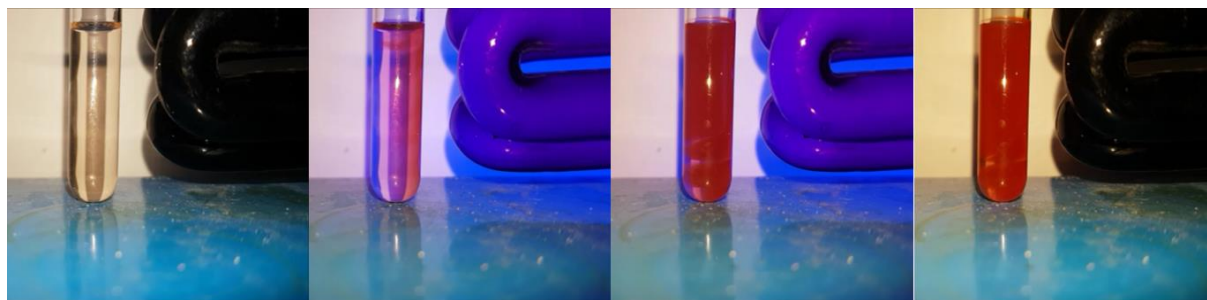


Figura 3.6: Da esquerda para a direita, imagens do vídeo do processo de precipitação do complexo CoMC, em 15", 32", 3'20" e 4'15".

3.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Foi utilizada a espectroscopia na região do infravermelho para verificar alterações nas bandas associadas aos grupos funcionais do ligante em comparação com os complexos metálicos ou o surgimento de novas bandas devido à coordenação. Sendo assim, foi possível obter informações sobre a coordenação que corroboram os dados obtidos dos espectros de absorção eletrônica na região do UV-vis e da técnica de espectrometria de massas.

A análise do espectro do complexo CoMC apresentado na Figura 3.7 mostra uma banda larga entre 3000 e 3500 cm^{-1} (1), podendo a mesma ser atribuída ao estiramento (ν) O-H de possíveis águas de hidratação (observadas na análise termogravimétrica, apresentadas posteriormente no texto) e também da região de ácido carboxílico da molécula do ligante (MC). Em 2 destaca-se o deslocamento batocrômico da banda referente deformação axial (ν) da carbonila (C=O), de 1708 cm^{-1} no espectro do SPCOOH para 1601 cm^{-1} no espectro do complexo, vale ressaltar a presença de uma banda de baixa intensidade em 1726 cm^{-1} , podendo ser referente a resquícios do SPCOOH da reação de complexação. Pode-se observar também em 3 e 4 bandas com um leve deslocamento para menores números de onda referentes aos estiramento assimétrico (ν_{ass}) e simétrico (ν_{s}), respectivamente, do grupo nitro ($-\text{NO}_2$) em 1460 e 1289 cm^{-1} (1483 e 1324 cm^{-1} no ligante), sendo que a banda de alta intensidade em 1300 cm^{-1} também pode ser atribuída a formação do íon fenolato e seu estiramento (C-O), que substitui as bandas do éter aromático (C-O-C) presentes no ligante. Por fim, as bandas em 810 e 749 cm^{-1} (5 e 6) referentes aos estiramentos (ν) de dois hidrogênios adjacentes e quatro hidrogênios adjacentes (C-H) respectivamente, dos dois anéis aromáticos em ambos os extremos da molécula, que se mantém praticamente sem alterações em relação ao ligante.

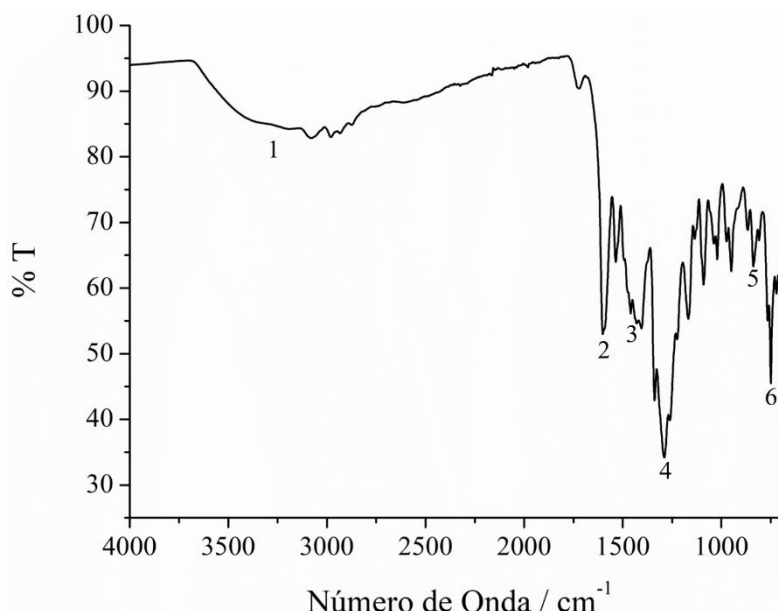


Figura 3.7: Espectro de absorção na região do infravermelho do CoMC.

As mudanças vistas no espectro do CoMC em comparação com o espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante são indicativas de que o SPCOOH se coordena por sítios diferentes (bidentado) ao metal, pela carbonila do ácido carboxílico e pelo íon fenolato (banda comumente encontrada próximo a 1300 cm^{-1} no 4-nitrofenol) gerado na isomerização do ligante para a forma MC. O deslocamento da banda de carbonila para números menores de comprimento de onda é algo esperado de acordo com a literatura, assim como o surgimento de uma nova banda na região descrita, referente ao grupo fenolato. (KITOS et al., 2017; TAVMAN et al., 2007) O modo de coordenação do complexo CoMC proposto é apresentado na Figura 3.8, outros trabalhos propuseram interações semelhantes entre íons metálicos e a forma zwitteriônica de merocianinas (FRIES et al., 2010; NATALI et al., 2010).

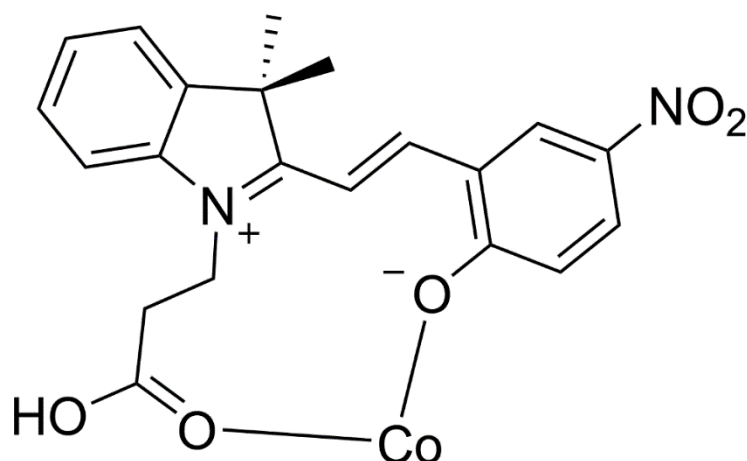


Figura 3.8: Representação esquemática do modo de coordenação proposto para um ligante MC no complexo CoMC.

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os demais complexos (CrMC, MnMC, NiMC, CuMC e ZnMC) podem ser vistos na Figura 3.9. Os deslocamentos das bandas observadas para os complexos, relativo ao ligante livre, são semelhantes aos já discutidos anteriormente para o complexo de Cobalto (CoMC), no qual a principal diferença foi observada para as bandas de 1601 e 1300 cm^{-1} em contraste aos valores de estiramento 1708 e 1271 cm^{-1} para o ligante livre. Com exceção de variações nas intensidades das bandas, não há nenhuma mudança significativa entre os espectros observados apresentados na Figura 3.9 e o apresentado na Figura 3.7, sendo isso esperado, pois não há mudança no ligante orgânico, apenas no centro metálico, e possíveis variações no espectro seriam observadas abaixo de 650 cm^{-1} , relativas as ligações metal-ligante. Os valores de número de onda para as principais bandas de interesse dos demais complexos estão apresentadas na Tabela 3.3.

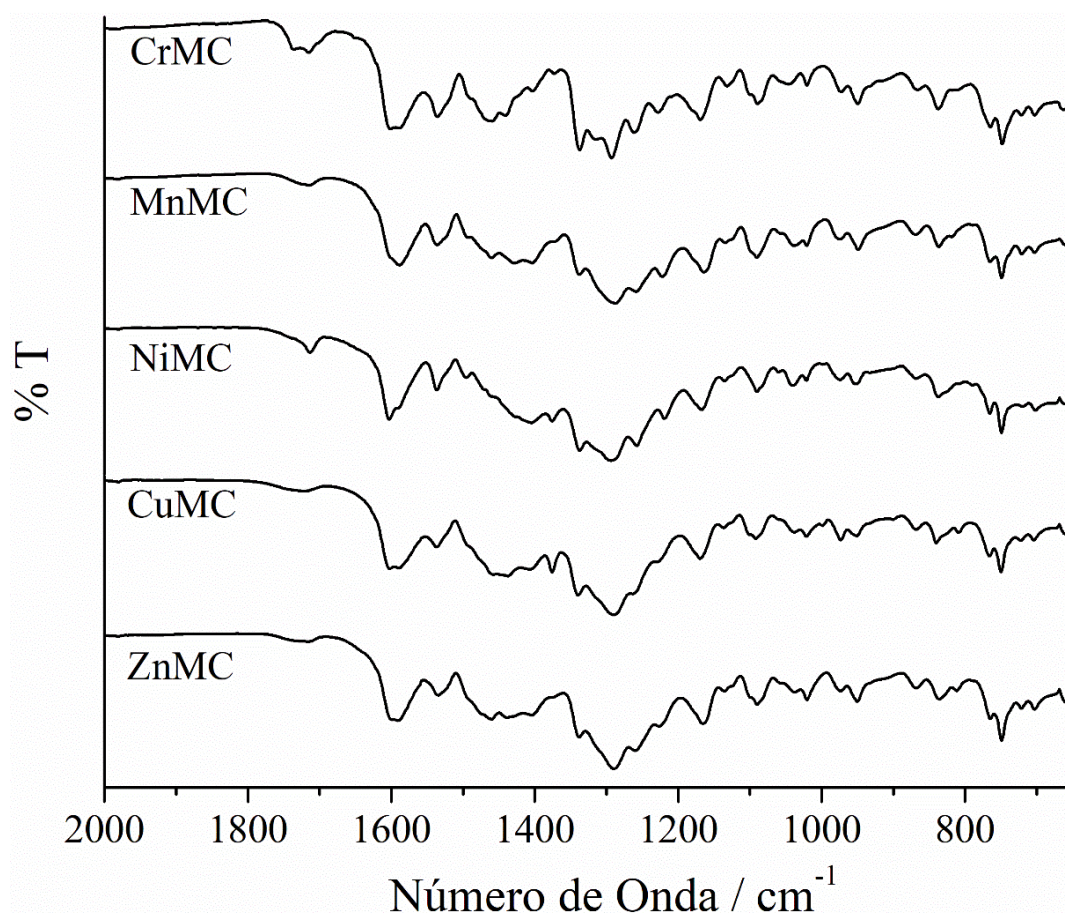


Figura 3.9: Espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos CrMC, MnMC, NiMC, CuMC e ZnMC.

Tabela 3.3: Valores de número de onda para estiramentos de interesse nos demais complexos.

Complexo	$\nu(\text{C=O}) (\text{cm}^{-1})$	ν_{ass} e $\nu_{\text{s}} (-\text{NO}_2) (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{C-O}) (\text{cm}^{-1})$
CrMC	1601	1459 e 1293	1230
MnMC	1604	1459 e 1288	1221
NiMC	1606	1460 e 1292	1219
CuMC	1603	1460 e 1290	1220
ZnMC	1599	1460 e 1290	1225

3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do UV-vis

Além da análise em estado sólido descrita anteriormente, a espectroscopia de absorção na região do UV-vis é comumente utilizada para determinação quantitativa de metais de transição, compostos orgânicos extensivamente conjugados e outras macromoléculas. Mais ainda, essa técnica também pode fornecer informações sobre a formação de complexos de coordenação e

aspectos da ligação metal-ligante, a partir de comparações entre os máximos das principais bandas de absorção dos compostos estudados. Destaca-se o deslocamento das bandas de absorção dos complexos em relação ao ligante livre na forma MC. O espectro do complexo CoMC é apresentado na Figura 3.10 adicionalmente aos espectros das outras espécies químicas.

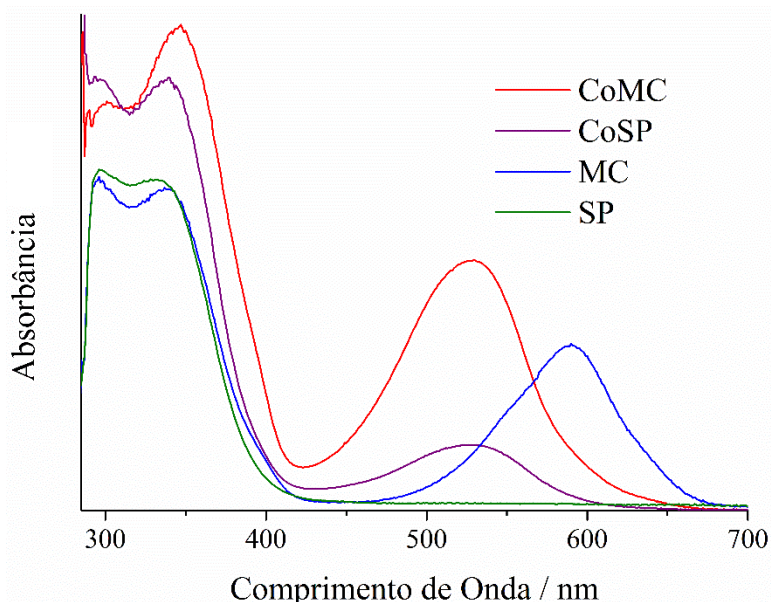


Figura 3.10: Espectros de absorção dos isômeros do SPCOOH, do CoMC antes e depois de ser irradiado por radiação visível, todos obtidos em solução de THF.

Há uma grande diferença nas bandas de absorção entre MC (espectro azul) e CoMC (espectro vermelho, um deslocamento hipsocrômico de 55 nm referente a banda de absorção na região do visível, sendo esse outro indicativo de que a reação de complexação de fato ocorreu. No espectro roxo, é possível observar a diminuição da absorbância da banda na região do visível do complexo após ser irradiado por luz visível, implicando que parte do complexo se dissocia em solução de THF. Na curva verde da Figura 3.10 está o espectro do SPCOOH na forma SP, em que não se observa bandas na região do visível, porém, verifica-se a presença de bandas na região do UV, também observadas no espectro de MC, comumente atribuídas à parte indólio da molécula, que não é alterada na isomerização.

As mesmas comparações feitas para o complexo CoMC podem ser observadas nos espectros de absorção na região do UV-vis para os demais complexos sintetizados nas Figuras 3.12 a 3.16. Destaca-se o mesmo tipo de variação na região do espectro visível, deslocamentos

hipsocrômicos da banda dos complexos quando essas são comparadas ao espectro do ligante na forma MC, com pequenas alterações nos deslocamentos de acordo com cada centro metálico, mas todos para menores valores de comprimento de onda. Em todos os espectros dos complexos pode-se observar um ombro nas bandas da região do visível, sendo que o mesmo possui o mesmo comprimento de onda da banda do ligante livre. Esse ombro pode ser atribuído a resquícios do ligante proveniente da reação de complexação que não se coordenou ao centro metálico. Essa evidência será observada especificamente para o complexo ZnMC com base nos resultados de RMN de ^1H apresentados posteriormente.

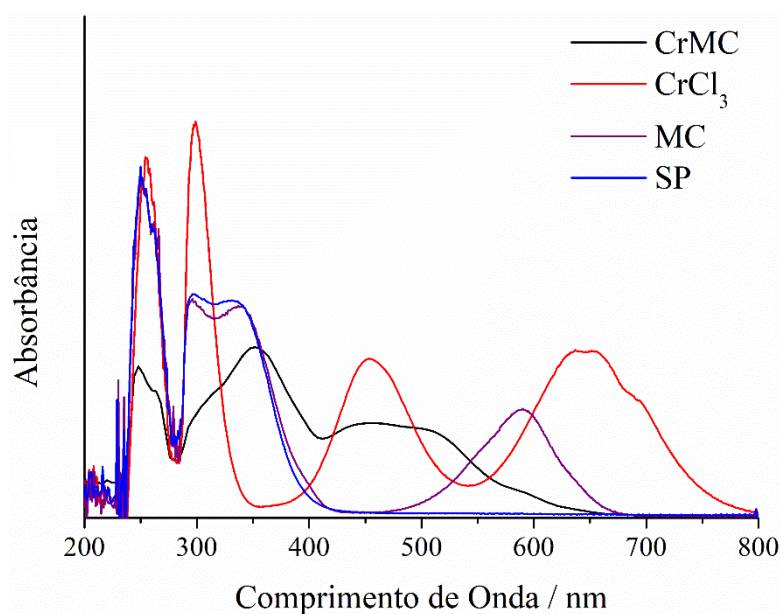


Figura 3.11: Espectros de absorção dos isômeros do SPCOOH, do sal de Cromo usado na reação de síntese do complexo e do CrMC, todos obtidos em solução de THF.

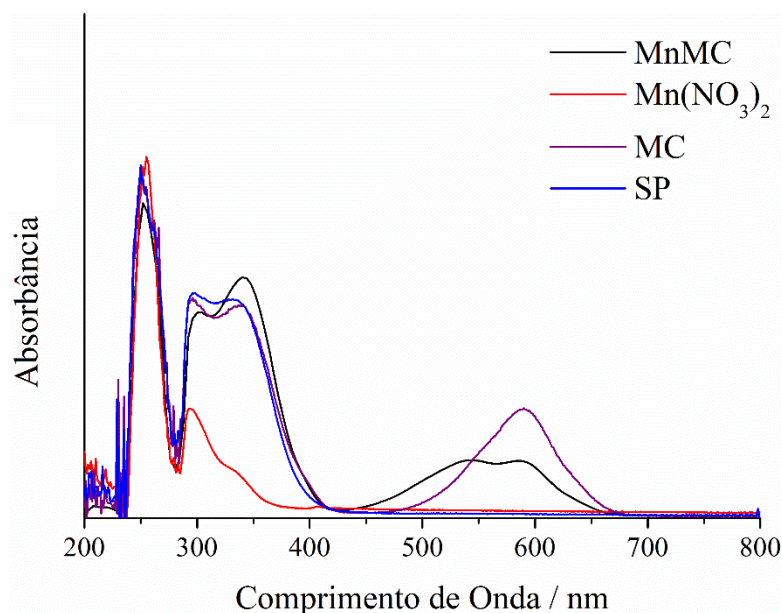


Figura 3.12: Espectros de absorção dos isômeros do SPCOOH, do sal de Manganês usado na reação de síntese do complexo e do MnMC, todos obtidos em solução de THF.

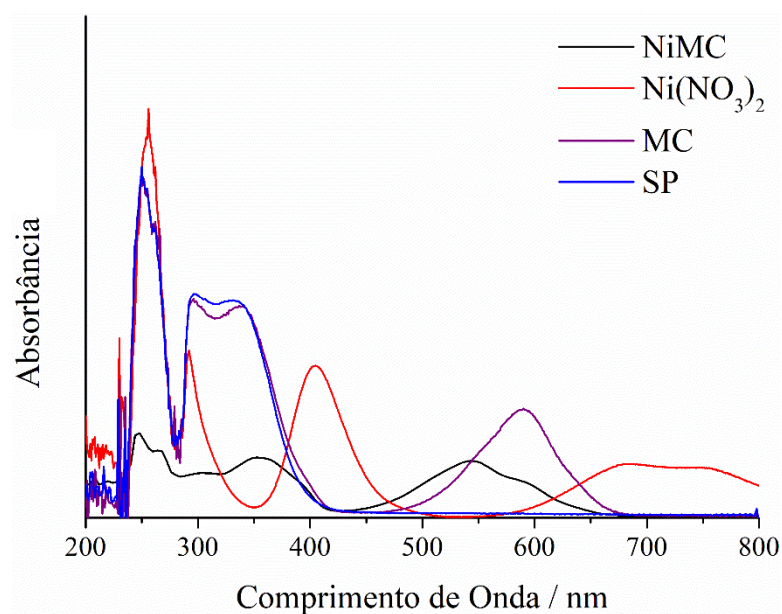


Figura 3.13: Espectros de absorção dos isômeros do SPCOOH, do sal de Níquel usado na reação de síntese do complexo e do NiMC, todos obtidos em solução de THF.

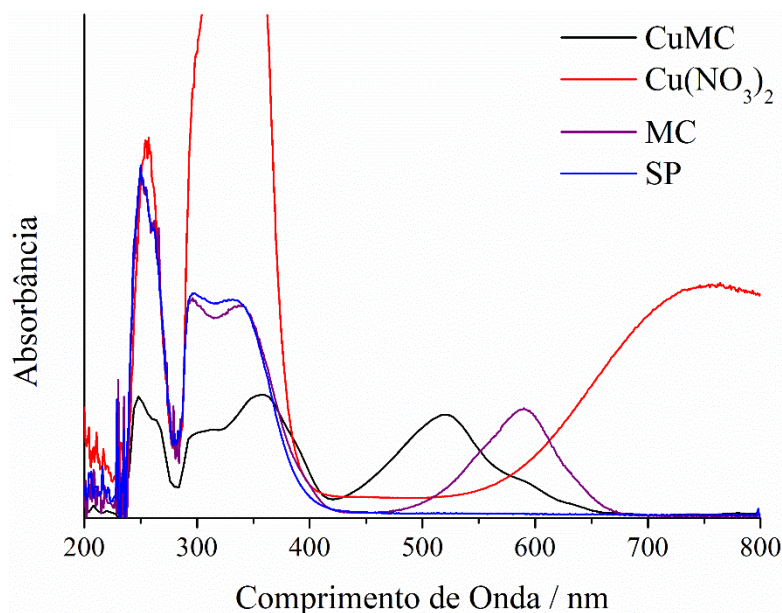


Figura 3.14: Espectros de absorção dos isômeros do SPCOOH, do sal de Cobre usado na reação de síntese do complexo e do CuMC, todos obtidos em solução de THF.

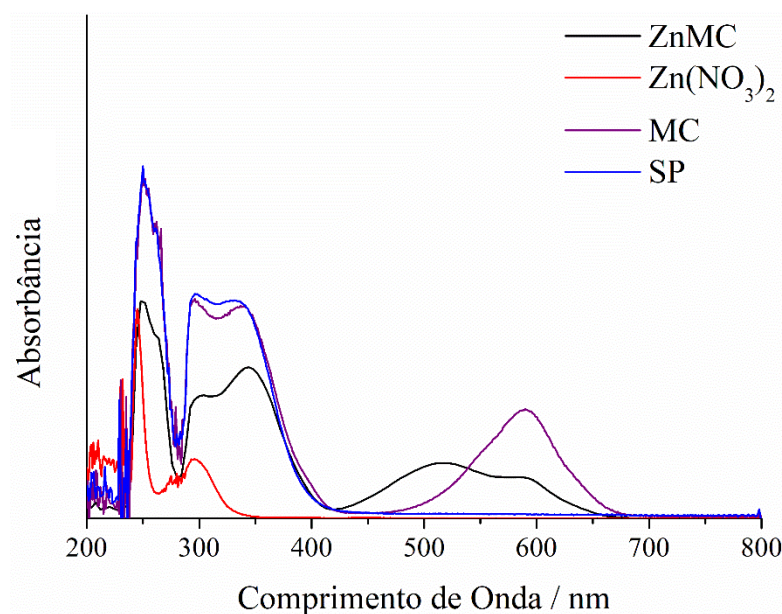


Figura 3.15: Espectros de absorção dos isômeros do SPCOOH, do sal de Zinco usado na reação de síntese do complexo e do ZnMC, todos obtidos em solução de THF.

É válido destacar que nenhuma das bandas na região do visível dos sais de partida utilizados na síntese de cada complexo é observada no espectro dos respectivos complexos, indicando

também a ocorrência da reação. A Tabela 3.4 mostra as diferenças no comprimento de onda máximo para cada um dos complexos, incluindo o CoMC, em comparação com o ligante utilizando como solvente o THF.

Tabela 3.4: Comprimento de onda máximo dos complexos e variação no deslocamento das bandas em comparação ao ligante livre na forma MC, em 585 nm.

Complexos	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	Variação / nm
CrMC	500	85
MnMC	544	41
CoMC	530	55
NiMC	540	45
CuMC	520	65
ZnMC	516	69

Na Figura 3.16 é apresentado um gráfico da relação entre a variação do comprimento de onda máximo entre os complexos e o isômero MC e a configuração eletrônica dos metais de cada complexo.

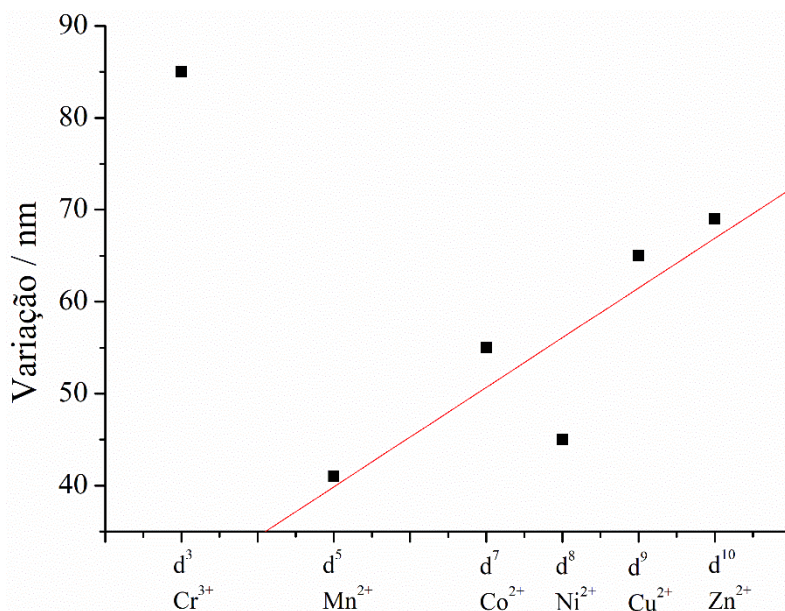


Figura 3.16: Gráfico da relação entre variação de comprimentos de onda e configuração eletrônica dos metais de origem.

Com exceção do complexo de Cromo (d^3), foi feito um ajuste linear dos pontos obtidos, resultando em um $r^2 = 0,96$, o que indica uma tendência dos deslocamentos das bandas na região do visível dos complexos com a configuração eletrônica do metal de origem. A partir dos resultados de otimização de estrutura, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectrometria de massas, foi possível inferir sobre o número de coordenação e a geometria dos complexos de cobalto (MIGUEZ et al., 2019) e de zinco, sendo essa tetraédrica. Tendo em vista que os metais da série de transição estudados apresentam pequena variação do raio iônico (de 55 a 67 pm) (ATKINS et al., 2008) e que o ligante utilizado (MC) é volumoso e o mesmo para todos os complexos, podemos sugerir que a estrutura dos demais complexos é semelhante. Sendo assim, podemos indicar uma correlação entre a variação do máximo de absorbância com a configuração eletrônica, sendo observado que o comprimento de onda das respectivas bandas na região do visível diminui de acordo com o preenchimento dos orbitais d dos centros metálicos.

3.2.3 Espectrometria de massas

O espectro de massas do complexo CoMC está apresentado na Figura 3.17 onde estão destacados os fragmentos de maior relevância para a análise. Um pico de íon molecular M-1 pode ser encontrado em 818,1, sendo esse pico é comumente encontrado em moléculas contendo aminas cíclicas, que é o caso do SPCOOH, devido à quebra da ligação C-H do Carbono diretamente ligado ao átomo de Nitrogênio. O pico de 759,2 se refere a perda do Cobalto e a formação de dímero do SPCOOH, característico de moléculas contendo ácidos carboxílicos em sua estrutura. Os resultados obtidos pela espectrometria de massas corroboram os dados estruturais obtidos tanto para o ligante livre como para o complexo, e é um forte indicativo de que o complexo CoMC é composto por duas moléculas de SPCOOH e um íon Co^{2+} na razão molar de 2:1 ligante:metal, sendo que complexos de coordenação com espiropiranos podem ser encontrados na literatura com essa estequiometria e padrão de fragmentação (BALDRIGHI et al., 2016; CARDANO; DEL CANTO; GIORDANI, 2019).

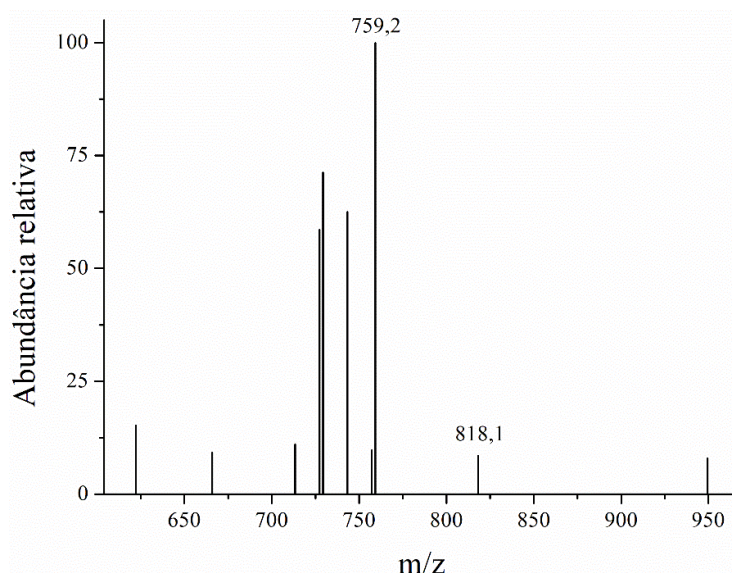


Figura 3.17: Espectro de massas do complexo CoMC.

A análise também foi realizada para os demais complexos utilizando os mesmos parâmetros para o complexo CoMC. Na Tabela 3.5 apresenta os valores de razão m/z para os complexos de Cromo, Manganês e Zinco. Os resultados obtidos para os complexos de Níquel e Cobre não foram conclusivos.

Tabela 3.5: Valores dos picos de íon molecular encontrados para os demais complexos.

Complexo	Pico íon molecular / m/z	Outros sinais / m/z
CrMC	810,1 (CrMC_2^{2+})	-
MnMC	814,1 (MnMC_2^{2+})	-
ZnMC	823,1 (ZnMC_2^+)	885,0 ($\text{ZnMC}_2\text{NO}_3^+$)

Os resultados para os complexos CrMC e MnMC indicam estruturas semelhantes ao que foi encontrado para o complexo CoMC, detalhado acima. Entretanto, para o complexo ZnMC foram encontrados dois sinais, indicando a possibilidade de complexos com número de coordenação 4 e 6. Nesse contexto, foram realizados cálculos computacionais de otimização de estrutura para ambas as duas possibilidades, o complexo de Zinco com geometrias tetraédricas e octaédricas está representado na Figura 3.18. É constatado que a energia associada ao complexo tetraédrico é significativamente menor do que para o complexo octaédrico, o que entra em

acordo referente a intensidade dos sinais encontrados no espectro do ZnMC, sendo esperado que a geometria tetraédrica fosse mais estável.

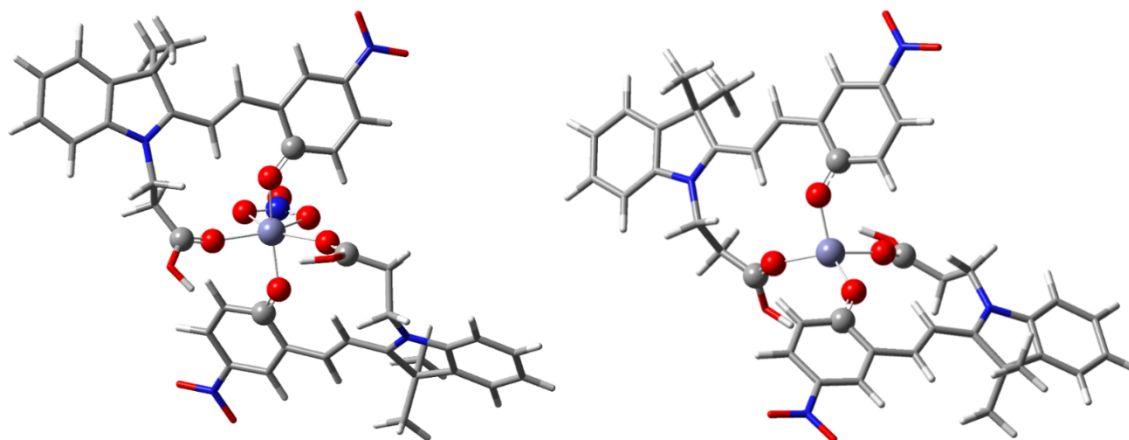


Figura 3.18: Estruturas otimizadas para o complexo de Zinco com geometrias octaédrica (esquerda) e tetraédricas (direita). Funcional B3LYP, conjunto de bases 6-31G (d).

3.2.4 Espectroscopia de emissão para o complexo ZnMC

Uma das propriedades que foram observadas durante as análises foi a fluorescência do complexo de Zinco (ZnMC) na presença de radiação UV. A Figura 3.19a mostra o espectro de emissão do complexo ZnMC (curva em vermelho) com intensidade máxima em 639 nm e do ligante na forma MC (curva em azul) com intensidade máxima em 625 nm. Para a obtenção dessas curvas, primeiramente foi feita uma varredura do comprimento de onda de excitação, variando de 350 até 550 nm, sendo observado que a emissão máxima ocorreu quando os compostos foram excitados com radiação em 470 nm (uma pequena divergência em comparação com o espectro de absorção obtido na UNIFEI, Figura 3.19b, devido a varredura do espectrofotômetro de fluorescência ser realizada de 10 em 10 nm). Com base na literatura sabe-se que a molécula de MC apresenta baixa intensidade na fluorescência (WINKLER; BOWEN; MICHELET, 1998), quase imperceptível a olho nu. Entretanto, para o complexo ZnMC, mesmo não utilizando a excitação máxima, consegue-se observar sua emissão com uma coloração laranja, como apresentado na Figura 3.20. Um dos fatores associados ao aumento da intensidade da fluorescência está relacionado a imobilização da MC, que restringe sua flexibilidade

conformacional e protege os fluoróforos de supressão por processos não-radiativos (KLAJN, 2014).

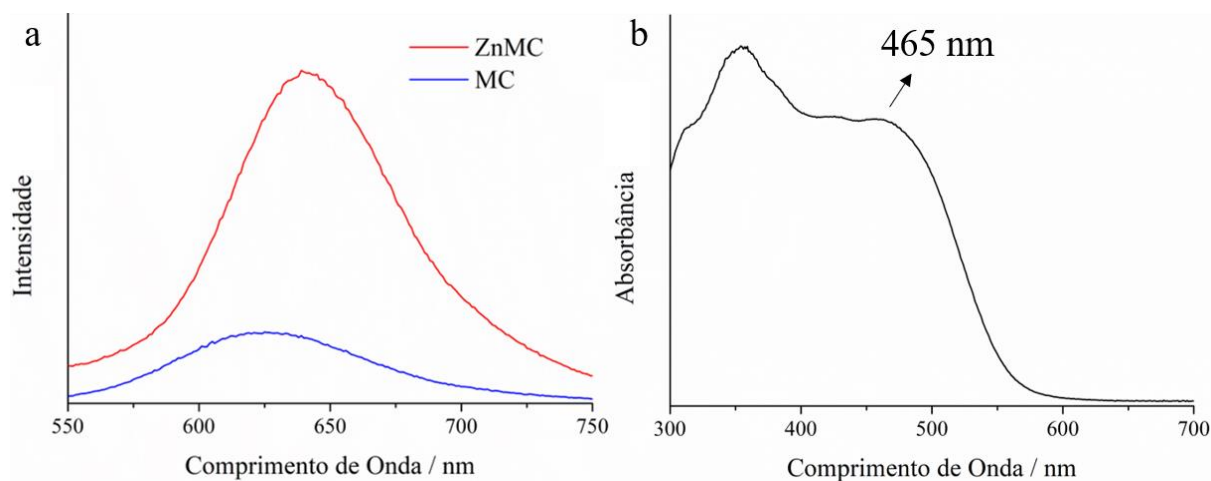


Figura 3.19: Espectro de (a) emissão do complexo ZnMC e do SPCOOH na forma MC em acetonitrila e de (b) absorção do complexo ZnMC em acetonitrila.

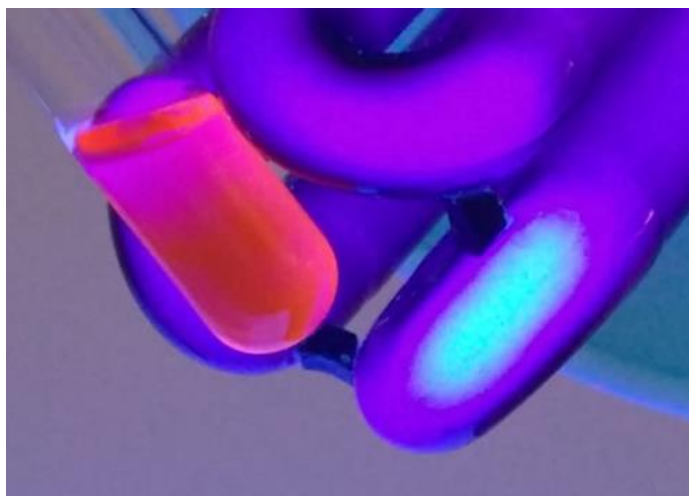


Figura 3.20: Foto do complexo ZnMC em solução de acetonitrila na presença de radiação com comprimento de onda 365 nm.

3.2.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) para o complexo ZnMC

Foi utilizada a espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C também para o complexo de Zinco (d^{10}), realizado em acetonitrila- d_3 , nas Figura 3.21 e Figura 3.22 estão apresentados os espectros de RMN de ^1H tanto do SPCOOH quanto do ZnMC nas mesmas regiões.

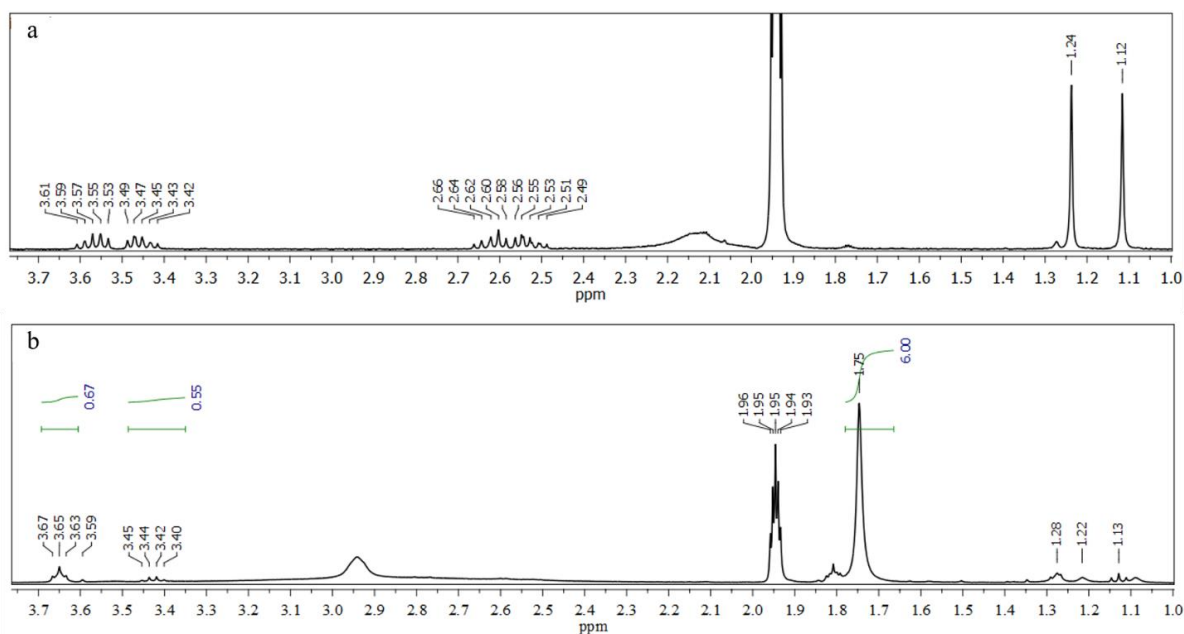


Figura 3.21: Espectro de RMN de ^1H do (a) SPCOOH e do (b) ZnMC no deslocamento químico entre 1,0 e 3,7 ppm.

No espectro do ZnMC foram encontrados sinais equivalentes ao ligante livre que serão discutidos a frente. O sinal em 1,75 observado no espectro do ZnMC (Figura 3.21b) foi atribuído aos hidrogênios metílicos, que foram usados como referência para a integração dos demais sinais, e foram fixados como equivalente a 6 hidrogênios. Os dois sinais na região entre 3,7 e 3,4 podem ser atribuídos aos 2 grupos de hidrogênios metilênicos do ligante livre SPCOOH, sendo que a integração de ambos pode estar superestimada devido a integração não otimizada dos seus sinais. Já os hidrogênios metilênicos do complexo em si, podem ser atribuídos ao sinal muito largo na região entre 3,2 e 2,5, que não puderam ser integrados. Na Figura 3.22a e 3.22b estão apresentados os sinais referentes à região de hidrogênios aromáticos da molécula de espiropirano.

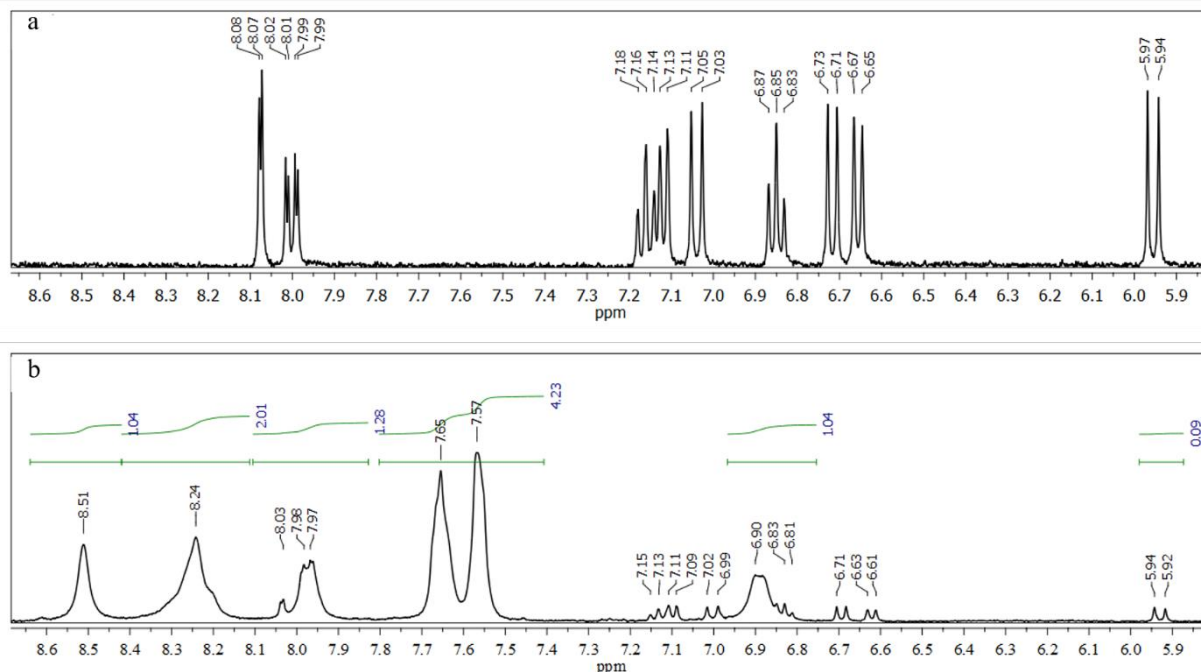


Figura 3.22: Espectro de RMN de ^1H do (a) SPCOOH e do (b) ZnMC no deslocamento químico entre 5,9 e 8,6 ppm.

Todos os sinais que foram integrados na Figura 3.22b entre 6,5 e 8,6 são referentes aos hidrogênios dos anéis encontrados no espiropirano e a soma das suas integrações é compatível com o número esperado (9 hidrogênios). Os demais sinais encontrados nessa mesma região podem ser atribuídos ao ligante SPCOOH livre, esse resultado pode ser confirmado pelo deslocamento químico compatível com aqueles observados na Figura 3.22a, mais ainda os sinais próximo a 8,0 podem estar encobertos pelo sinal do complexo ZnMC. Foi integrado o sinal em 5,93 do espectro do ZnMC, que no ligante é referente a 1 hidrogênio (H-14), relatando um valor aproximado de 0,1. Ao comparar sua integração com aquele referente aos sinais equivalentes a 1 hidrogênio, pode-se inferir que a proporção de ligante livre na amostra de ZnMC é de aproximadamente 10 %. A presença desse ligante pode estar correlacionada com o equilíbrio entre as formas coordenada e livre que podem coexistir em equilíbrio em solução, mesmo quando esse é mantido na ausência de radiação.

Na Figura 3.23 está apresentado o espectro de RMN de ^{13}C para o complexo ZnMC. Devido à baixa solubilidade do complexo em acetonitrila deuterada a principal evidência que pode ser destacada no RMN de ^{13}C para o complexo é a variação do sinal referente a carbonila que era de

173,83 no ligante livre e é observada no complexo em 184,7, sendo esse outro indicativo de que um dos sítios de ligação metal-ligante se encontra na carbonila do ácido carboxílico. Os sinais do ligante livre que são presentes nos espectros de ^1H (Figura 3.21b e Figura 3.22b) não são encontrados na comparação dos espectros de ^{13}C , isso pode ser explicado devido a baixo intensidade dos sinais na análise do complexo. Mais ainda, uma comparação entre os demais sinais de carbono para o complexo com relação ao ligante livre demandará uma análise em equipamento de maior frequência.

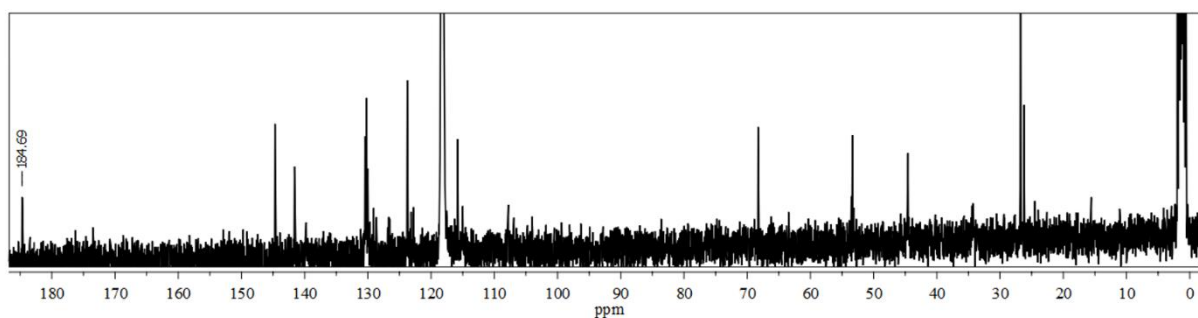


Figura 3.23: Espectro de RMN de ^{13}C em acetoneitrila- d_3 do ZnMC.

3.2.6 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas para verificar a presença de possíveis águas de hidratação ou coordenação nos complexos analisados, assim como avaliar a formação dos óxidos metálicos com fins de elucidar a fórmula molecular de cada complexo.

Nas Figura 3.24 a 3.29 está representado os resultados da das análises termogravimétricas realizadas para todos os complexos sintetizados. As curvas contínuas são referentes às perdas de % de massa em relação a temperatura, e as curvas pontilhadas referentes às derivadas dos eventos térmicos observados em cada análise. Na Figura 3.24 está apresentada a curva de decomposição do complexo CoMC, podendo ser observado um evento térmico na faixa de temperatura 25 - 105 °C, possuindo uma perda de massa de 5,4%. Essa perda de massa ocorre devido a evaporação de moléculas de H_2O de hidratação do complexo, sendo equivalente a uma estequiometria de 3:1 $\text{H}_2\text{O}:[\text{Co}(\text{MC})_2](\text{NO}_3)_2$. Outro evento de interesse está relacionado à degradação de matéria orgânica, o ligante espiropirano e contra-íon nitrato, na faixa de temperatura de 105 a 700 °C, com perda de 85,3 % de massa. Após 700 °C começa a se observar a formação de óxidos de cobalto, sendo o principal deles o CoO , sendo equivalente a 9,3 % da

massa inicial ao final da análise, em 1400 °C. Esse valor possui um erro de 1,3 % associado ao valor que seria esperado da formação de óxido, logo, podemos estimar a fórmula molecular do complexo CoMC como $[\text{Co}(\text{MC})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Comportamentos similares com relação a perda de água são observados para os demais complexos, entretanto, o início dos eventos relativos a formação dos óxidos varia para cada complexo, e nas respectivas análises não há uma estabilização da porcentagem de massa perdida ao final da análise, o que impossibilita a definição do óxido formado, e consequentemente, as fórmulas moleculares.

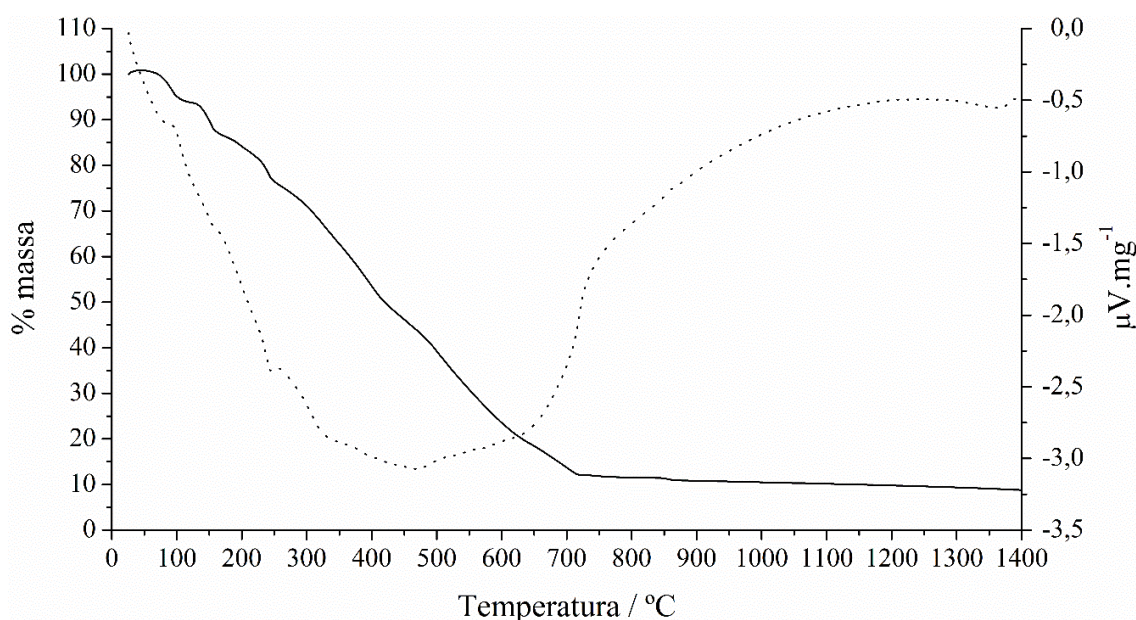


Figura 3.24: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o complexo CoMC.

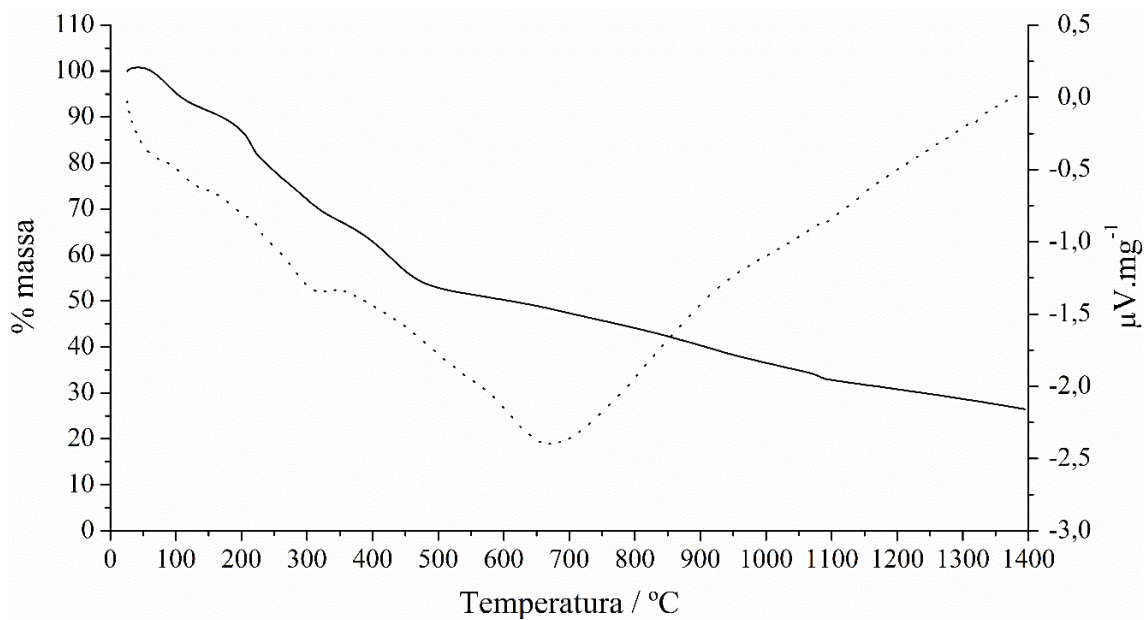


Figura 3.25: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o complexo CrMC.

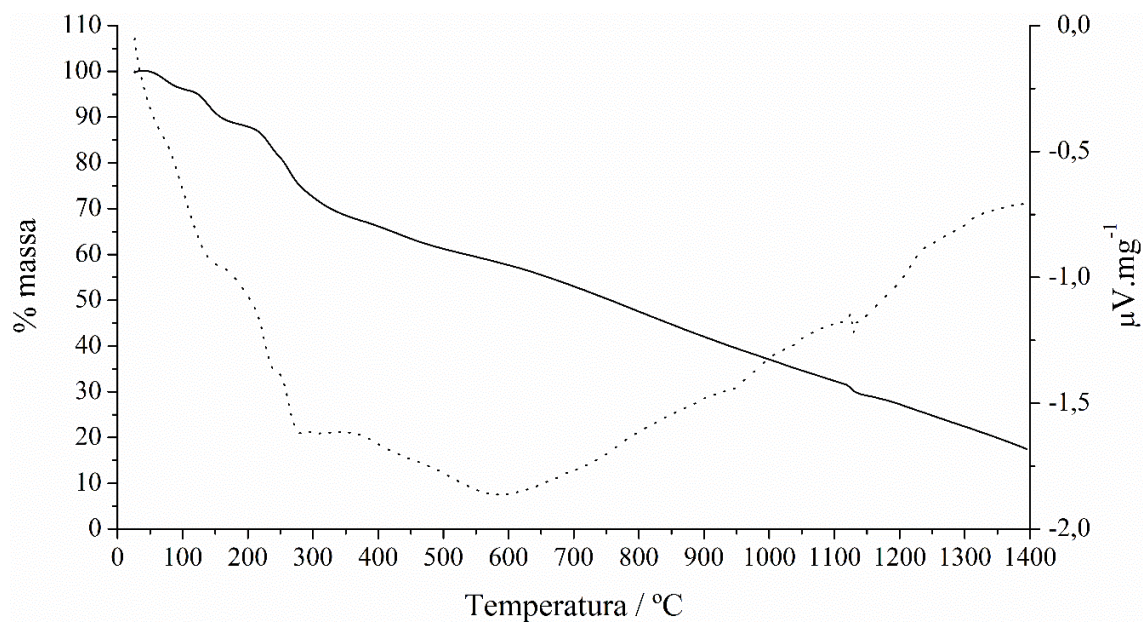


Figura 3.26: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o complexo MnMC.

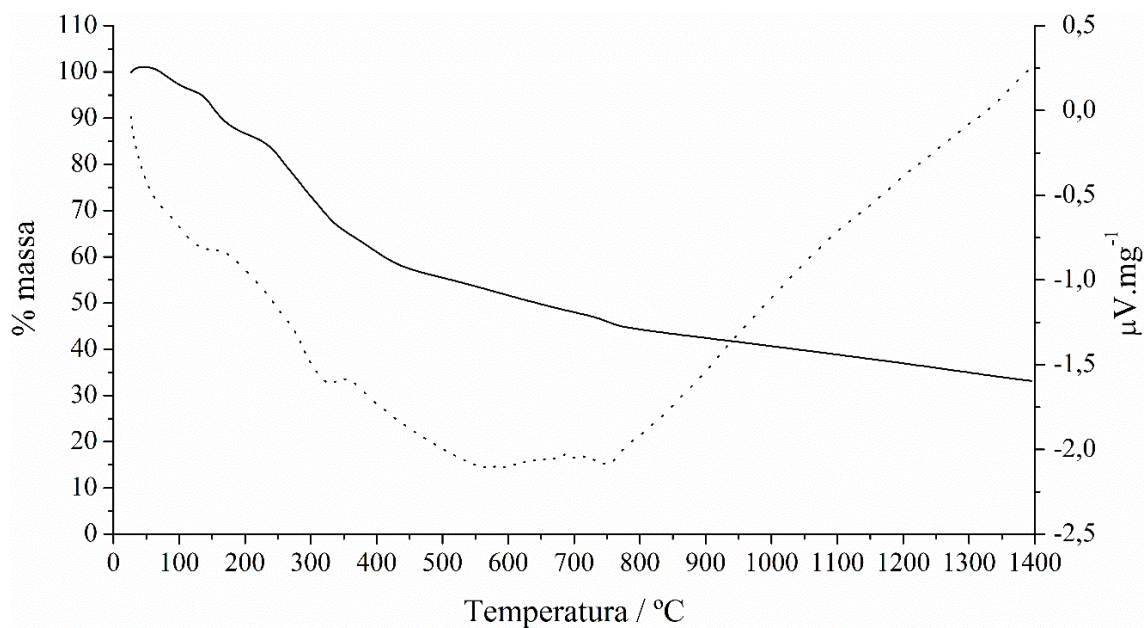


Figura 3.27: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o complexo NiMC.

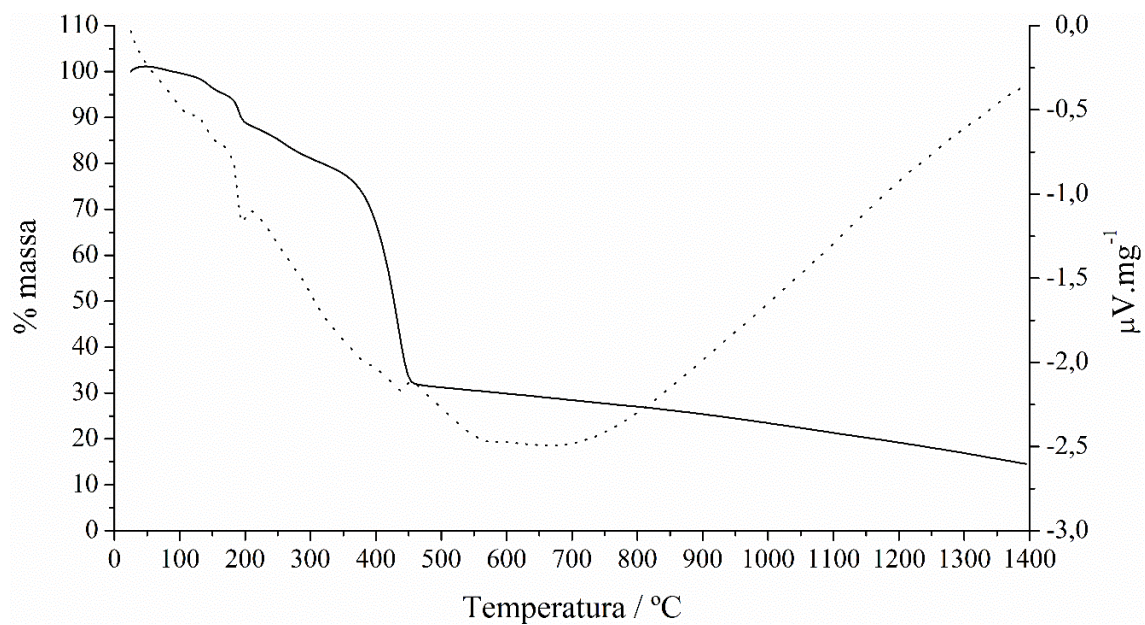


Figura 3.28: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o complexo CuMC.

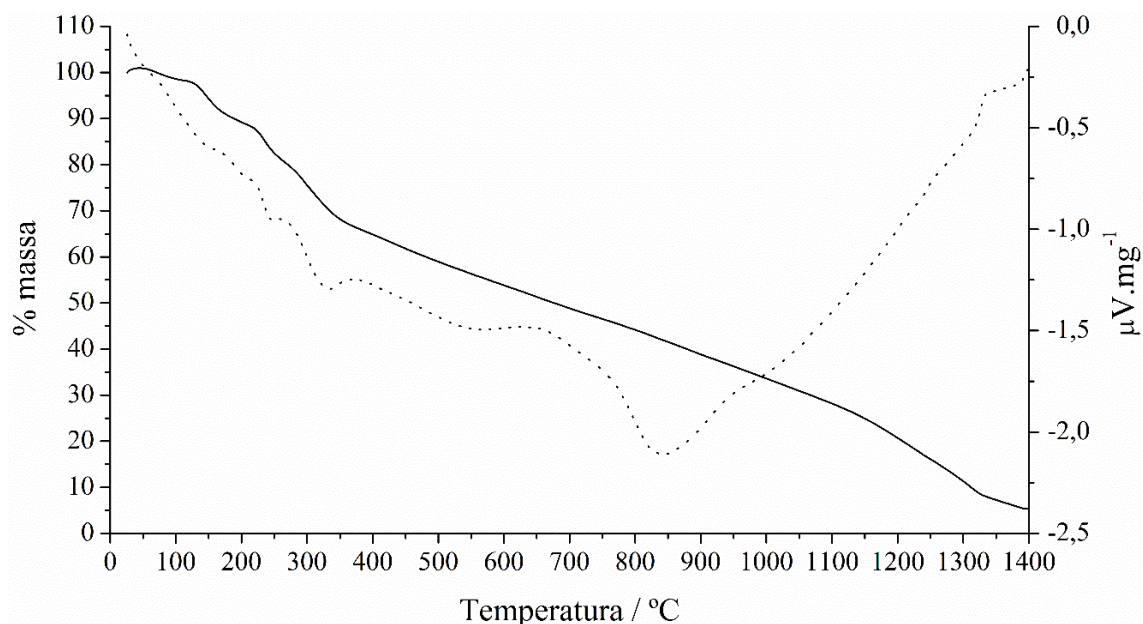


Figura 3.29: Curva TG (contínua) e dTG (pontilhado) para o complexo ZnMC.

3.3 Propriedades dos complexos

3.3.1 Solvatocromismo dos complexos

Como já mencionado anteriormente no texto, os espiropiranos apresentam a propriedade solvatocrômica, ou seja, apresentam mudança na sua cor ao ser solubilizado em diferentes solventes. Os fatores que mais influenciam nessa propriedade são as capacidades doadoras e receptoras de hidrogênio e a polaridade do solvente. (REICHARDT, 1994; REICHARDT; WELTON, 2010) Assim como o SPCOOH, os complexos utilizando o mesmo como ligante, também apresentam essa propriedade. O estudo foi realizado em oito solventes (Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), Isopropanol (IPA), Dimetilsulfóxido (DMSO), Dimetilformamida (DMF), Acetona (Ace), 2-Butanona (MEK), Tetrahydrofurano (THF)) para os seis complexos sintetizados. Na Figura 3.30 está apresentada uma foto do complexo CoMC solubilizado nos solventes citados.



Figura 3.30: Estudo solvatocrômico para o complexo CoMC a) após ser solubilizado e b) após as soluções serem irradiadas com luz na região do visível. Solventes da esquerda para a direita: MeOH, EtOH, IPA, DMSO, DMF, Ace, MEK e THF.

Também é importante destacar que nenhuma das soluções de complexos necessitou de exposição à radiação UV para apresentar cor, e que todas as medições foram realizadas imediatamente após a solubilização de cada respectivo complexo, sendo esse também um indicativo de que os centros metálicos coordenam ao isômero MC do SPCOOH. São apresentados todos os espectros de cada complexo nos oito solventes citados anteriormente, nas Figura 3.31 a 3.36.

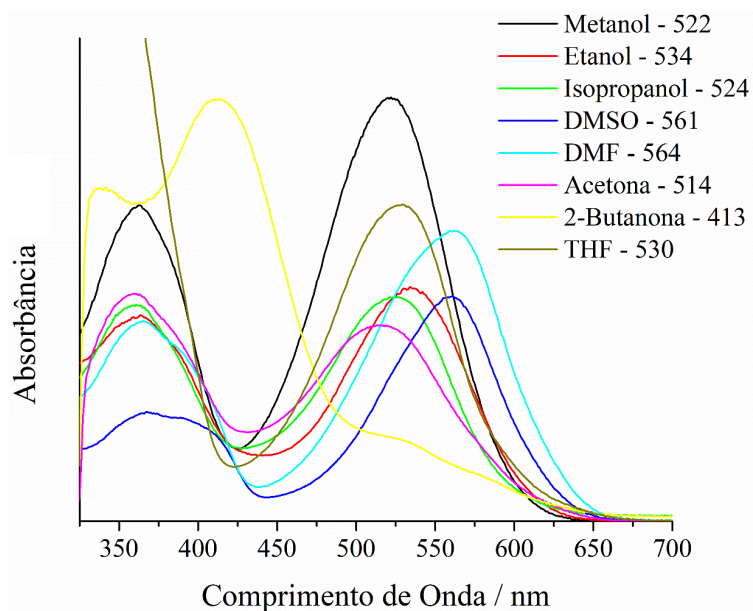


Figura 3.31: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em diferentes solventes.

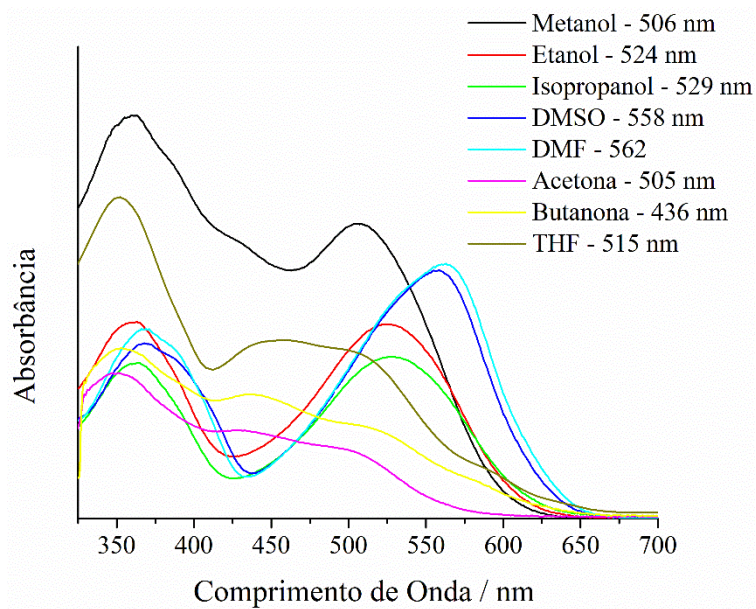


Figura 3.32: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CrMC em diferentes solventes.

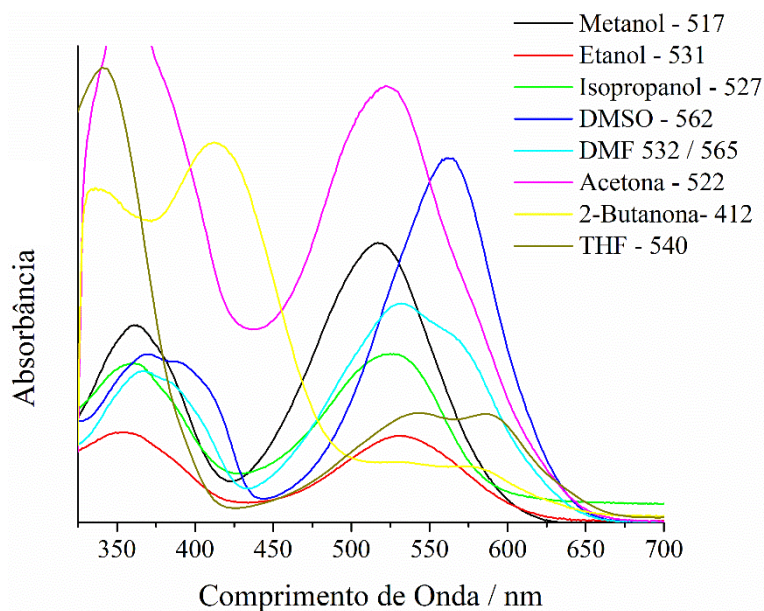


Figura 3.33: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo MnMC em diferentes solventes.

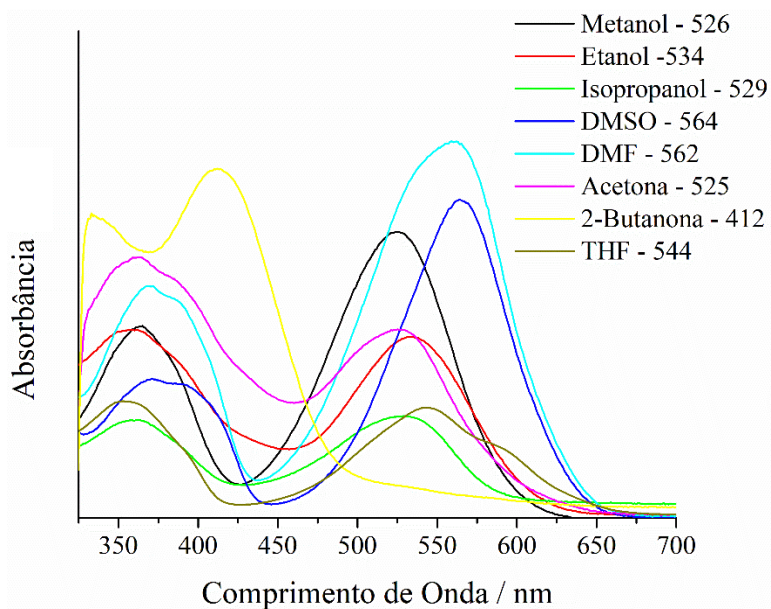


Figura 3.34: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo NiMC em diferentes solventes.

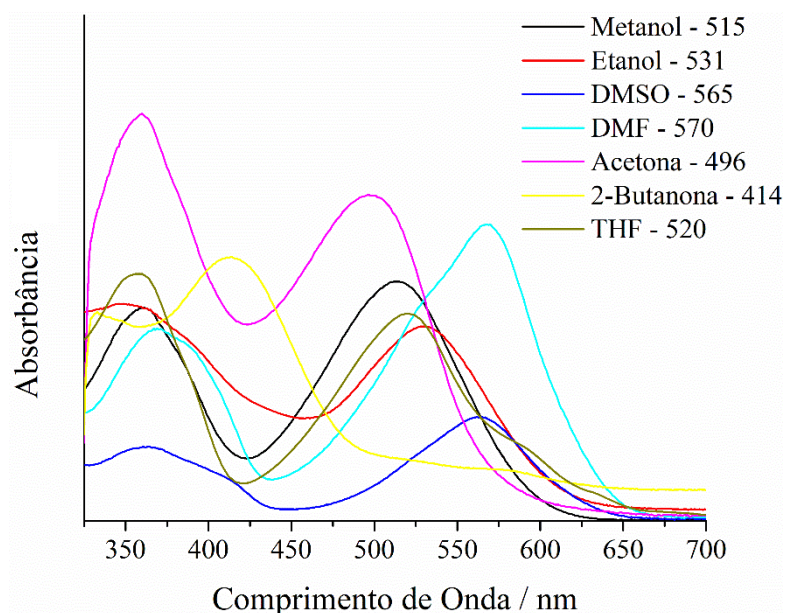


Figura 3.35: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CuMC em diferentes solventes.

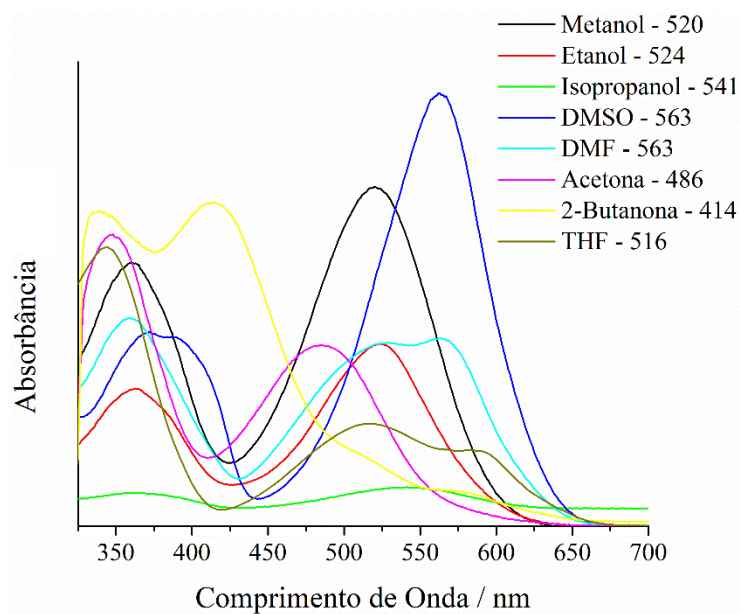


Figura 3.36: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo ZnMC em diferentes solventes.

Na Tabela 3.6 abaixo estão apresentados todos os valores de comprimento de onda para todos os complexos em solventes diferentes, para uma melhor visualização.

Tabela 3.6: Valores de comprimento de onda no máximo de absorção na região do visível para os 6 complexos sintetizados em 8 solventes diferentes.

	Metanol (nm)	Etanol (nm)	Isopropanol (nm)	DMSO (nm)	DMF (nm)	Acetona (nm)	2- Butanona (nm)	THF (nm)
CrMC	506	524	529	558	562	505	436	515
MnMC	517	531	527	562	565	522	412	540
CoMC	522	534	524	561	564	514	413	530
NiMC	526	534	529	564	562	525	412	544
CuMC	515	531	Insolúvel	565	570	496	414	520
ZnMC	520	524	541	564	563	486	414	516

Sabe-se da literatura que espiropiranos contendo um substituinte nitro ($-\text{NO}_2$) usualmente apresentam o solvatocromismo negativo (TIAN; TIAN, 2014), ou seja, conforme a polaridade do solvente aumenta, o deslocamento da banda de absorção na região do visível vai para menores valores de comprimento de onda. Esse comportamento foi confirmado para o SPCOOH em outros trabalhos (dados não publicados do grupo de pesquisa LSPS). As interações intermoleculares entre MC e cada solvente afeta as diferenças de energias entre os estados fundamental e excitado da molécula, que não parece ser o mesmo para nenhum dos complexos sintetizados, uma vez que os orbitais *d* dos centros metálicos interagem com os orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO) do isômero MC. Além disso, outras propriedades físicas e químicas particulares de cada solvente, como por exemplo, constante dielétrica, capacidades aceptoras e doadoras de ligação de hidrogênio também foram analisadas com o intuito de se encontrar um padrão nas variações dos comprimentos de onda, porém, nenhuma correlação foi encontrada.

3.3.2 Cinética de dissociação do CoMC

Durante os experimentos de solvatocromismo, notou-se a descoloração das soluções de complexo CoMC mesmo sem influência da radiação. Para avaliar a estabilidade dos complexos em solução, realizou-se então um experimento de cinética de dissociação nos mesmos solventes usados para o estudo de solvatocromismo. Para todas as soluções, a absorbância em um comprimento de onda fixo na região do visível diminuiu em função do tempo, sendo que para cada solvente fixou-se um comprimento de onda específico. Tendo esse comprimento de onda

fixo, foi possível plotar um gráfico desse parâmetro em função do tempo, obtendo curvas exponenciais, nas quais o ajuste matemático fornece funções exponenciais do seguinte tipo:

$$y = A_1 \cdot e^{-x/t_1} + y_0 \quad (\text{Equação 1})$$

Esse tipo de equação é comumente encontrado em estudos de transientes elétricos em sistemas de energia, sendo que elas possuem uma constante de tempo característica, representada pela letra τ . Define-se essa constante como o valor que deve ser assumido por x na equação para tornar o expoente da exponencial igual a -1 (GREENWOOD, 1991). Para isso, é necessário que se substitua t_1 por τ na Equação 1. Analisando a função para valores múltiplos de τ , percebe-se que quanto maior o valor de τ , mais a função se aproxima de seu valor final, que para a Equação 1, é y_0 . Obteve-se que cinco vezes o valor de τ se aproxima em 97,7 % do valor final, sendo esse valor razoável para a conclusão do tempo necessário para o complexo se dissociar completamente em solução, ou seja, adotou-se que $x_{\text{final}} = 5\tau = 5t_1$. Foi utilizado o parâmetro de 960 minutos de análise no escuro com a obtenção de 1 espectro a cada 5 minutos para todos os solventes. Na Figura 3.37 está apresentado o resultado de tempo obtido para todos os solventes, e nas Figura 3.38 a 3.45 pode-se observar todos os espectros obtidos individualmente e os ajustes matemáticos para cada um dos 8 solventes.

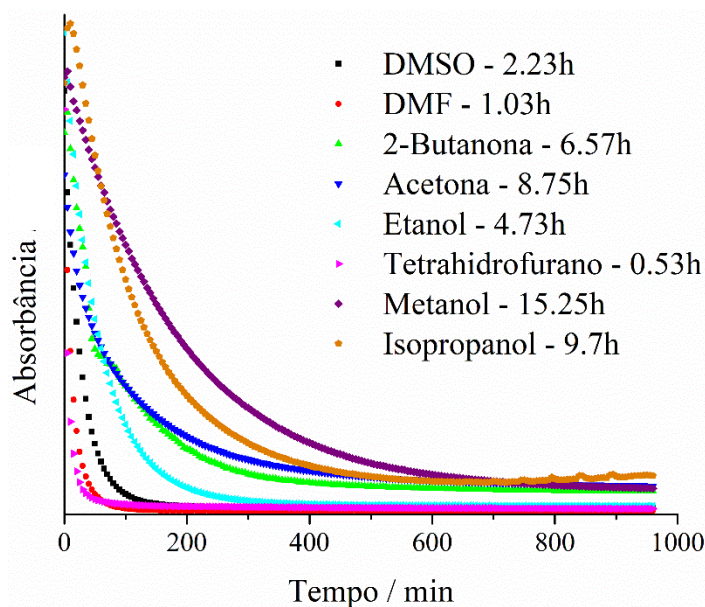


Figura 3.37: Absorbância em comprimentos de onda específico para o complexo CoMC em cada solvente em função do tempo de análise.

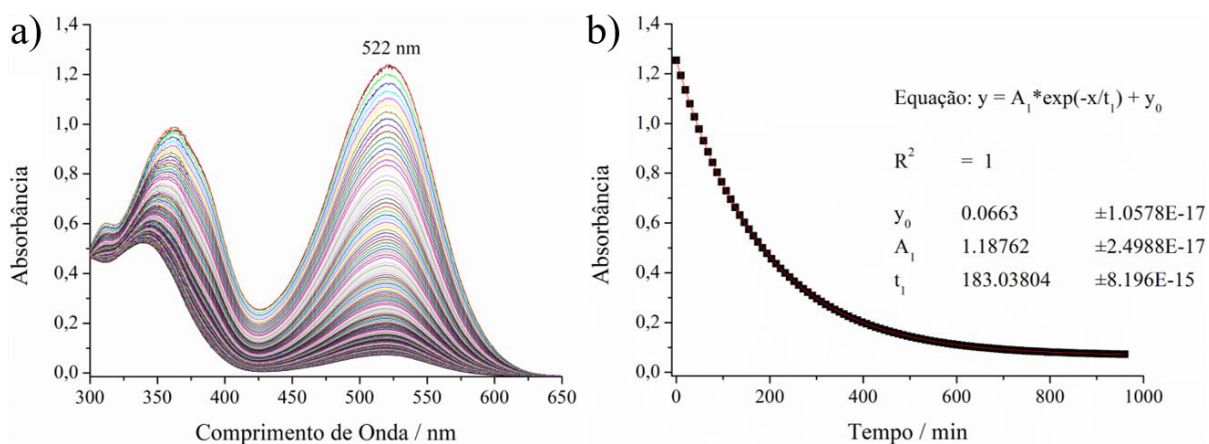


Figura 3.38: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em metanol e b) gráfico de absorbância máxima em 522 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos.

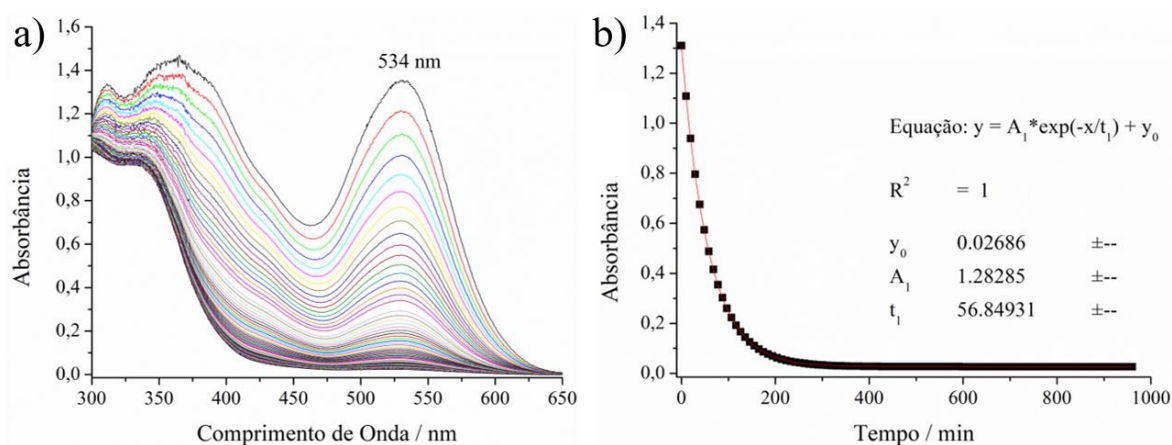


Figura 3.39: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em etanol e b) gráfico de absorbância máxima em 534 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos.

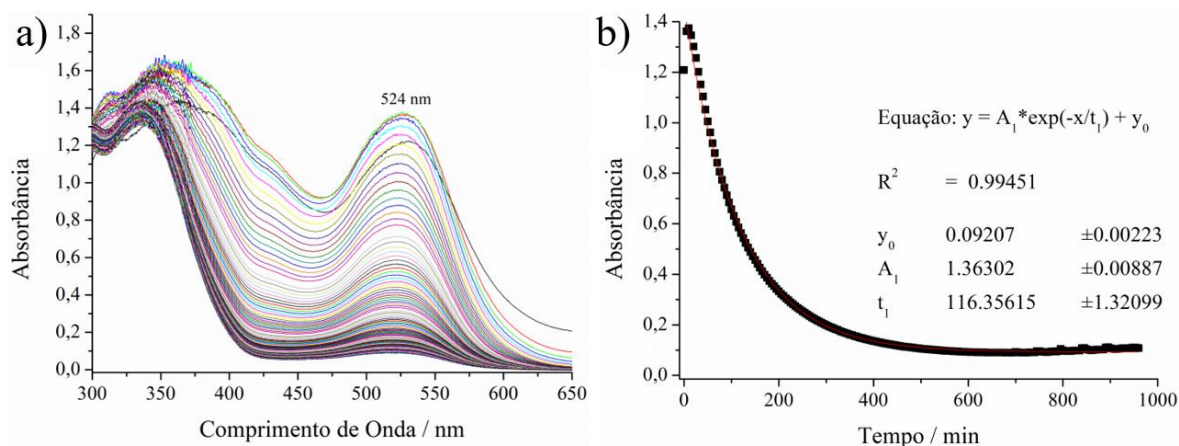


Figura 3.40: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em isopropanol e b) gráfico de absorbância máxima em 524 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos.

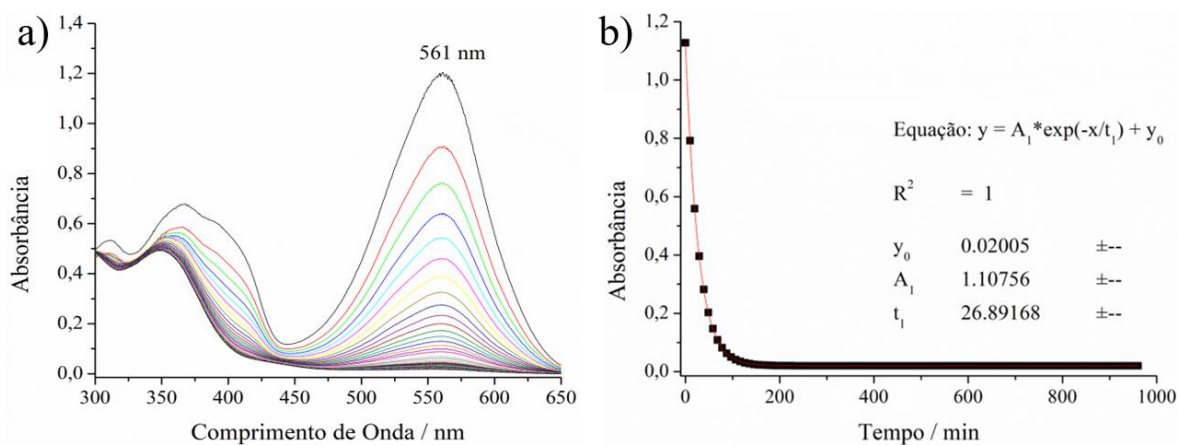


Figura 3.41: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em DMSO e b) gráfico de absorbância máxima em 561 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos.

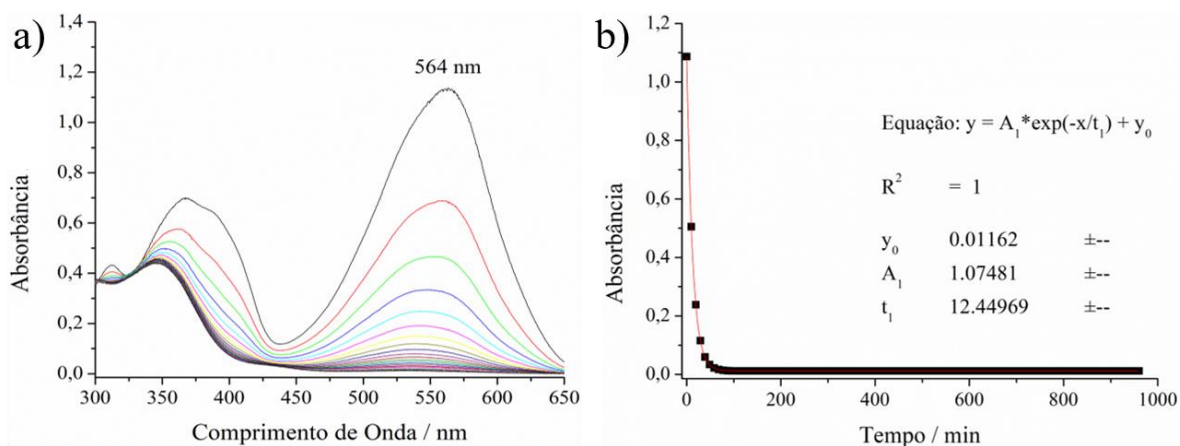


Figura 3.42: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em DMF e b) gráfico de absorbância máxima em 564 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos.

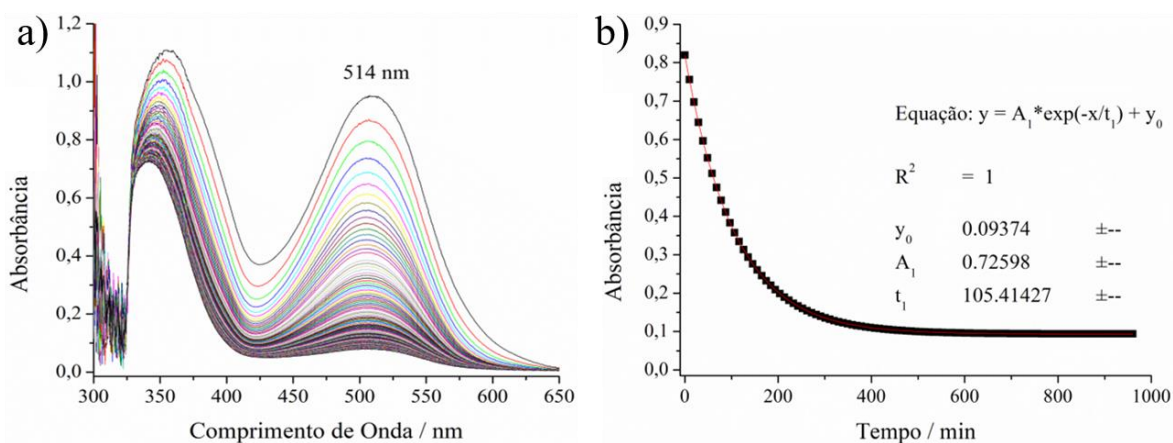


Figura 3.43: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em acetona e b) gráfico de absorbância máxima em 514 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos.

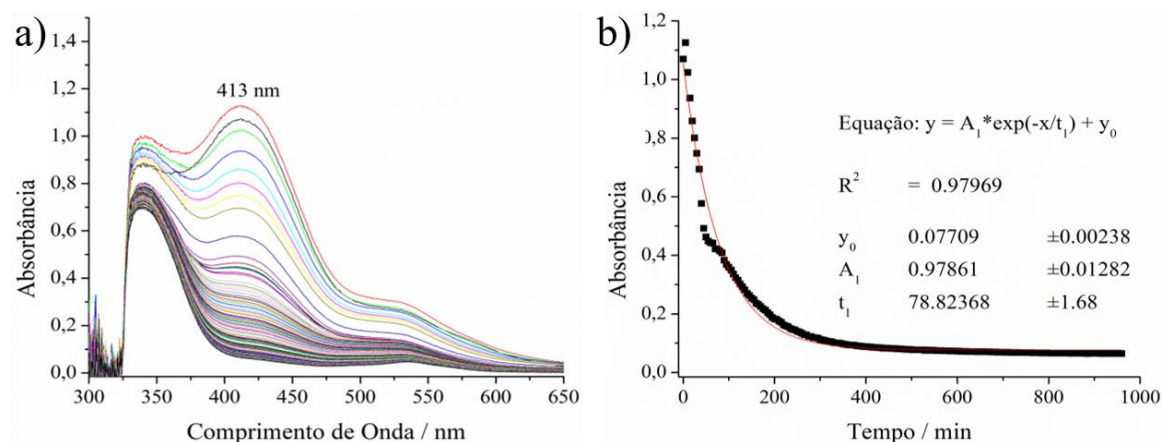


Figura 3.44: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em 2-butanona e b) gráfico de absorbância máxima em 413 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos.

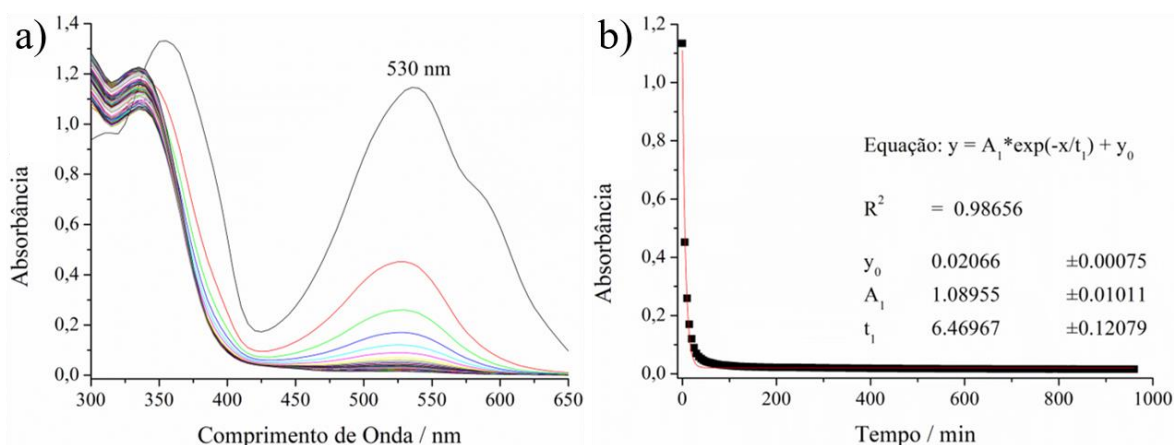


Figura 3.45: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CoMC em THF e b) gráfico de absorbância máxima em 530 nm em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos.

Avaliando apenas os tempos de dissociação total, constata-se que o complexo CoMC possui uma maior estabilidade em metanol, com um tempo de dissociação de pouco mais de 15 horas e é mais instável em THF, com um tempo de dissociação de aproximadamente meia hora. Não se sabe ao certo porque ocorre a descoordenação do centro metálico, nem qual é a exata influência dos solventes nesse processo. Uma das possibilidades é o excesso do solvente em relação ao complexo, que pode substituir o ligante MC e conseqüentemente geraria um novo complexo entre o metal e o solvente, e a banda do ligante MC poderia estar encoberta pela banda do complexo ou apareceria como um ombro (observado no espectro do THF por exemplo), podendo

também isomerizar à forma SP e não ser observado bandas na região do visível. Entretanto, se esse fosse o caso, seria esperado observar o surgimento de novas bandas na região do visível devido a formação de um novo complexo, sendo esse fenômeno não constatado.

Outra possibilidade está relacionada com o equilíbrio entre o complexo e os isômeros do SPCOOH, como mostrado na Figura 3.46. No escuro, o complexo tende a se dissociar, liberando o isômero MC em solução, que por sua vez pode retornar a forma SP. Como já relatado anteriormente, o isômero SP não apresenta bandas na região do visível do espectro de absorção, logo, a diminuição da absorbância das bandas originais do complexo e o não surgimento de novas bandas nessa região, é um indicativo da formação desse isômero.

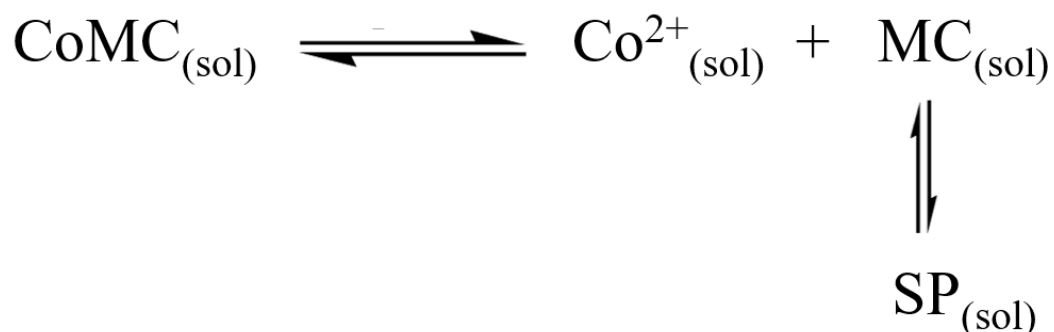


Figura 3.46: Representação do equilíbrio químico entre os isômeros SP e MC, e Co^{2+} e MC com o complexo CoMC.

Posteriormente às análises apresentadas acima, foi descoberto que alguns complexos de espiropiranos tem uma alta estabilidade em acetonitrila, foi então realizado um teste qualitativo para todos os complexos em acetonitrila, preparando soluções de baixas concentrações dos seis complexos sintetizados e mantendo as soluções na ausência de radiação em tubos lacrados. Notou-se que apenas a solução do complexo ZnMC apresentava coloração intensa, por esse motivo as análises de RMN foram realizadas apenas para esse complexo e nesse solvente específico, assim como a análise de fluorescência.

3.3.3 Experimento de reversibilidade do CoMC

Uma característica bem relatada na literatura dos espiropiranos em geral é a fotodegradação (KLAJN, 2014; RADU et al., 2009), é um fenômeno que limita certas aplicações dos espiropiranos, como por exemplo em sensores reversíveis. A fotodegradação ocorre quando

compostos fotocrômicos são repetidamente isomerizados entre as duas formas ao longo de um certo número de vezes, e é na maioria das vezes causado pela exposição prolongada a radiação UV. Tendo isso em vista, é válido qualificar a resistência dos complexos à radiação, com o intuito de avaliar a viabilidade de futuras aplicações.

O experimento foi realizado apenas para o complexo CoMC nos mesmos 8 solventes utilizados para o solvatocromismo. A eficiência da reversibilidade foi avaliada medindo a variação da absorbância em um comprimento de onda fixo para as soluções de CoMC após 50 ciclos, um ciclo é caracterizado como 30 segundos de irradiação com luz UV seguido de 30 segundos de exposição a luz visível. Nas Figura 3.47 a 3.54 estão apresentados os gráficos da absorbância da solução em função do tempo e os espectros das soluções obtidos no primeiro ciclo de cada análise.

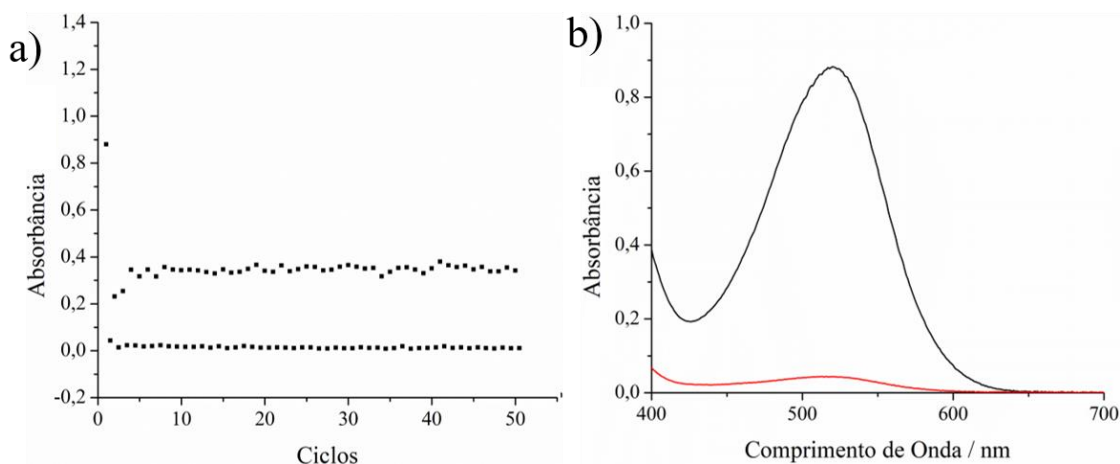


Figura 3.47: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em metanol e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo.

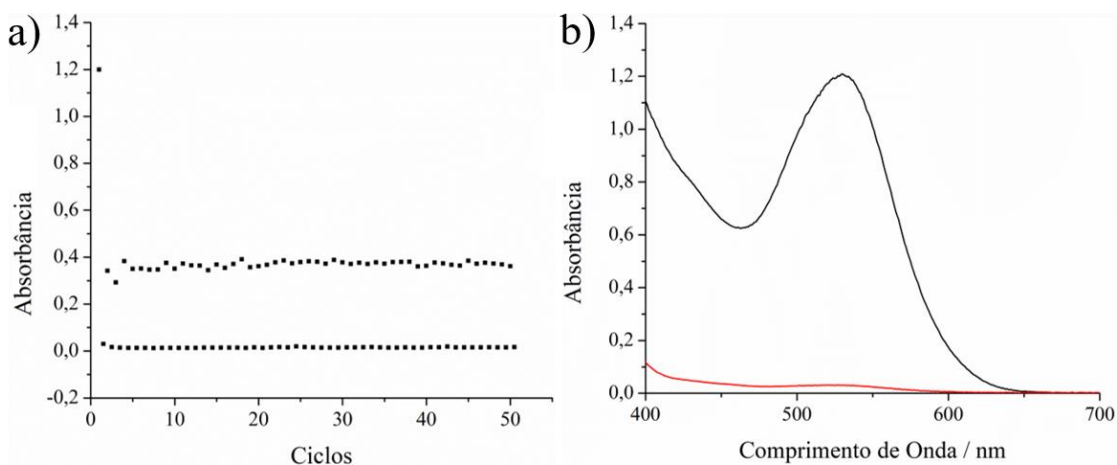


Figura 3.48: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em etanol e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo.

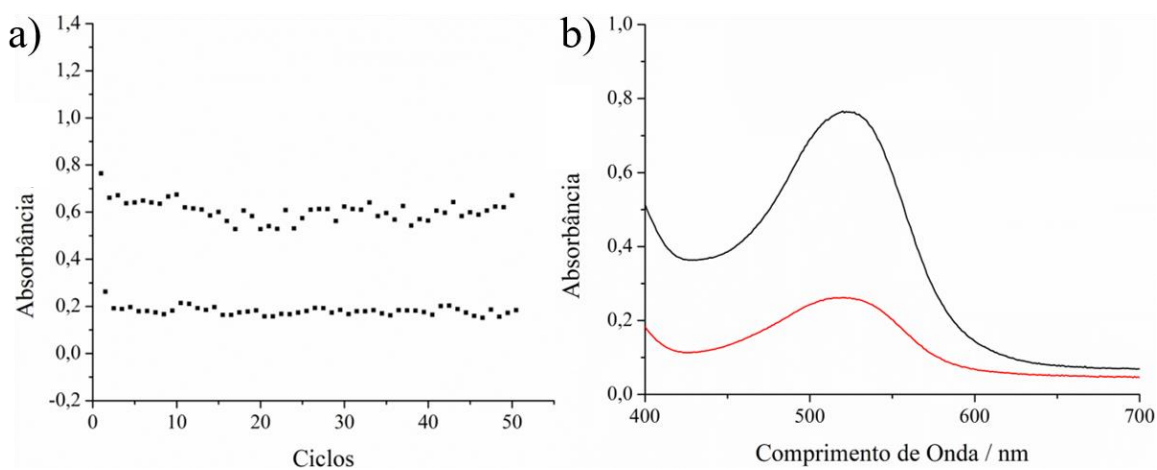


Figura 3.49: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em isopropanol e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo.

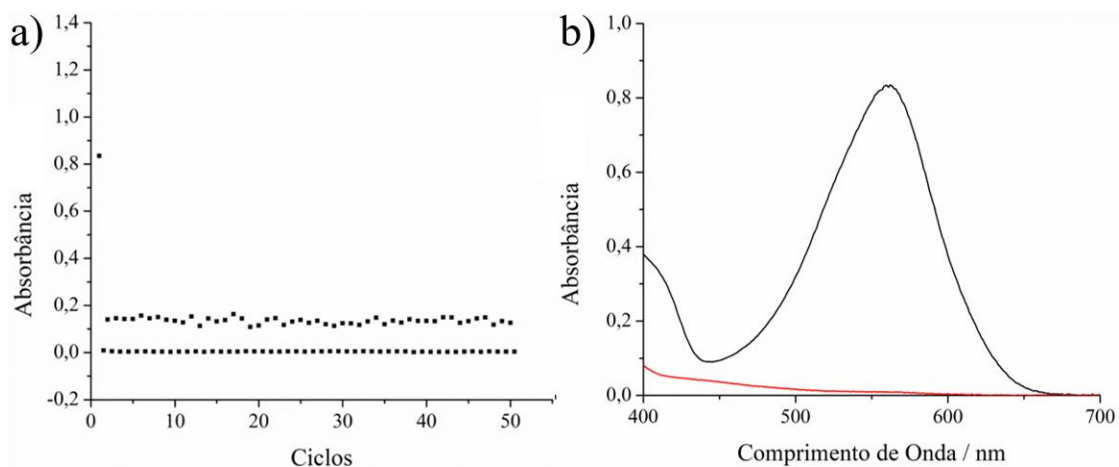


Figura 3.50: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em DMSO e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo.

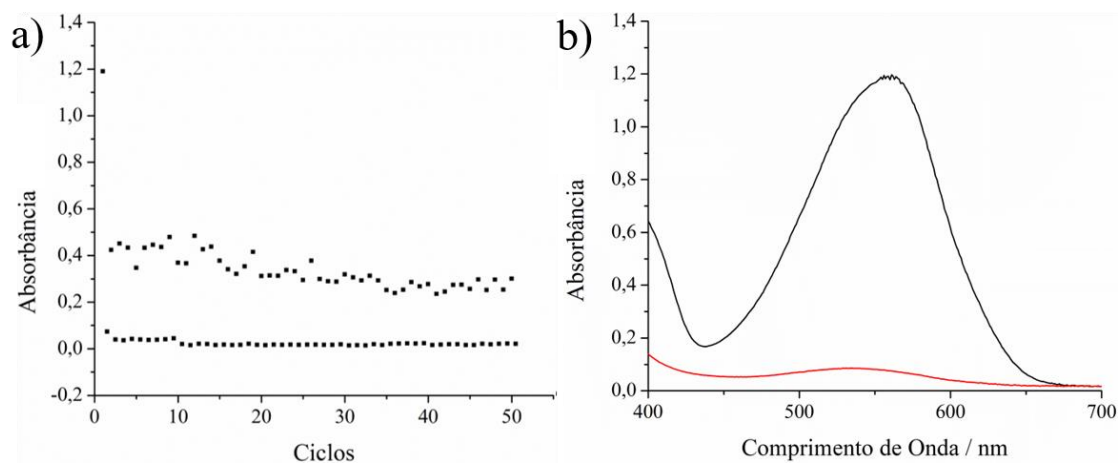


Figura 3.51: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em DMF e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo.

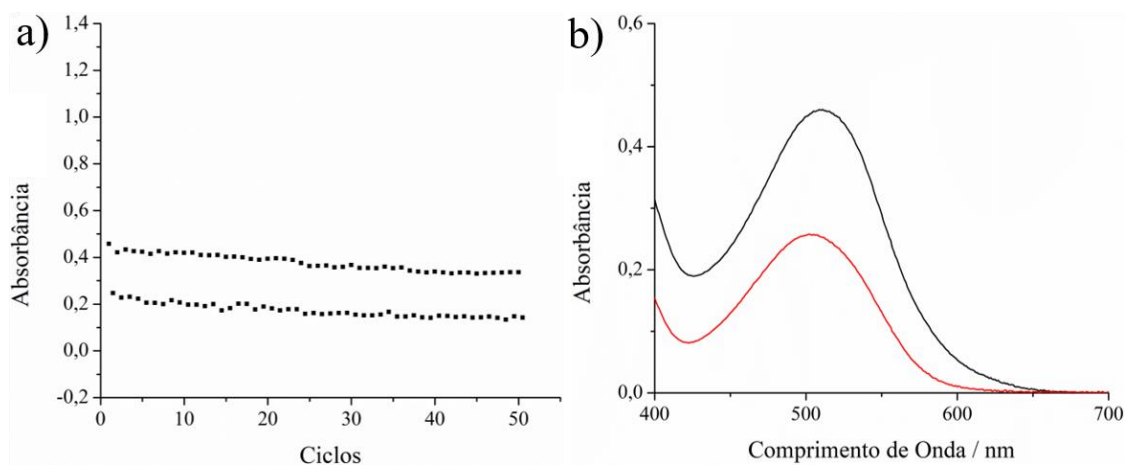


Figura 3.52: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em acetona e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo.

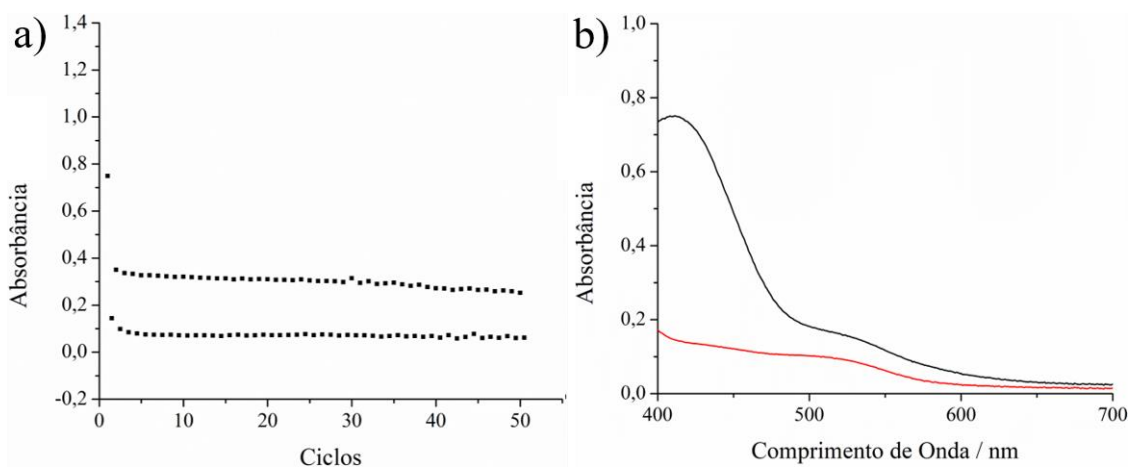


Figura 3.53: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em 2-butanona e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo.

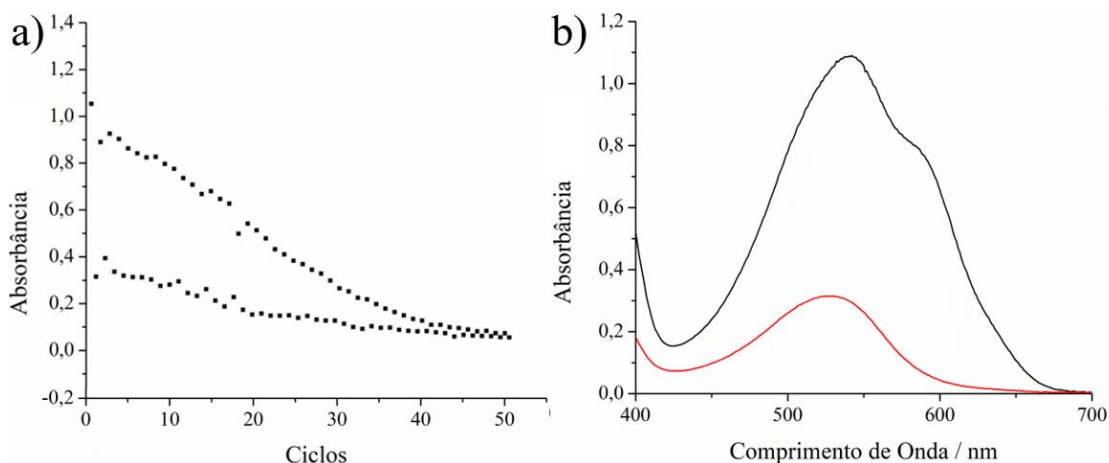


Figura 3.54: a) gráfico dos ciclos de reversibilidade para o complexo CoMC em THF e b) espectros obtidos para a solução no primeiro ciclo.

Resultados satisfatórios foram encontrados para a eficiência do complexo em isopropanol, que sofreu um decréscimo de 20 % em relação à primeira medição do valor de absorbância, e manteve-se constante durante todos os 50 ciclos. Para a acetona, a absorbância decaiu lentamente durante a análise, chegando a uma marca de aproximadamente 75 % de eficiência no último ciclo. Com respeito aos demais solventes, a eficiência perdida variou de 55 a 95 %, sendo THF o menos eficiente de todos no final dos 50 ciclos. Considerando que o tempo de exposição à radiação foi o mesmo para todos os solventes, isopropanol é de longe o solvente mais ideal nesse aspecto, uma vez que a dissociação acontece rapidamente, no entanto, a absorbância retorna a valores próximos ao inicial depois de ser exposto a um tempo curto de radiação UV.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir que a síntese do SPCOOH foi realizada com êxito, sendo o mesmo caracterizado pelas técnicas de espectroscopia de absorção na região do UV-vis, do infravermelho, e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C com a finalidade de confirmar a pureza e estrutura da molécula.

A formação dos complexos foi evidenciada nas diferenças relatadas nos espectros de absorção UV-vis e FTIR-ATR em comparação com o ligante livre. A análise de espectrometria de massas para o complexo CoMC forneceu informações quanto a estequiometria do complexo, sendo apontada uma razão molar 2:1 SPCOOH:metal, sendo que resultados obtidos para os demais complexos indicam a mesma razão molar, com exceção dos complexos NiMC e CuMC, os quais encontraram resultados inconclusivos. Resultados de termogravimetria mostraram que para o complexo CoMC há a presença de 3 águas de hidratação na sua estrutura sendo assim possível definir sua fórmula molecular, enquanto que o mesmo não pode ser afirmado para os outros complexos. As análises de FTIR-ATR para todos os complexos e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C do complexo ZnMC deram indícios de que o modo de coordenação entre os centros metálicos e o ligante se dá pela carbonila da parte ácida e pelo íon fenolato formado no isômero MC.

Foi confirmada a propriedade solvatocrômica para todos os complexos, sendo observada variações de até 39 nm nas bandas dos espectros de absorção UV-vis para os diferentes complexos em um mesmo solvente. Para todos os complexos foi possível constatar suas instabilidades em solução, quantitativamente (CoMC) e qualitativamente (CrMC, MnMC, NiMC, CuMC e ZnMC), sendo que o complexo ZnMC tem alta estabilidade em acetonitrila na ausência de radiação visível. O experimento de reversibilidade baseado em ciclos alternados de radiação visível e UV mostrou que o complexo CoMC apresenta uma alta eficiência em isopropanol e acetona, e uma baixa eficiência nos demais solventes analisados, que foi evidenciado por espectroscopia eletrônica UV-vis, sendo observado uma diminuição na absorbância no decorrer da análise.

Com os resultados obtidos no presente trabalho, espera-se que certas lacunas possam ser preenchidas com relação a elucidação estrutural e características eletrônicas de complexos de coordenação com ligantes espiropiranos, tendo em vista o baixo número de estudos nessa área.

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLLAHI, A.; ALINEJAD, Z.; MAHDAVIAN, A. R. Facile and fast photosensing of polarity by stimuli-responsive materials based on spiropyran for reusable sensors : a physico-chemical study on the interactions †. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, p. 6588–6600, 2017.

ATKINS, P. W. et al. **Química Inorgânica**. 4. ed. São Paulo: Bookman, 2008.

BAKER, E. H. et al. Notes. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 4518, 1952.

BALDRIGHI, M. et al. Probing Metal Ion Complexation of Ligands with Multiple Metal Binding Sites: The Case of Spiropyrans. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 39, p. 13976–13984, 2016.

BAMFIELD, P.; HUTCHINGS, M. G. **Chromic Phenomena: Technological applications of colour chemistry**. 2nd. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010.

BEAVIS, R. C.; CHAUDHARY, T.; CHAIT, B. T. α -Cyano-4hydroxycinnamic Acid as a Matrix for Matrix- assisted Laser Desorption Mass-Spectrometry. **Organic Mass Spectrometry**, v. 27, n. December 1991, p. 156–158, 1992.

BLETZ, M. et al. Ground-and first-excited-singlet-state electric dipole moments of some photochromic spirobenzopyrans in their spiropyran and merocyanine form. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 10, p. 2232–2236, 2002.

BYRNE, R. J.; STITZEL, S. E.; DIAMOND, D. Photo-regenerable surface with potential for optical sensing. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 14, p. 1332–1337, 2006.

CANTO, E. DEL et al. Photo-controlled release of zinc metal ions by spiropyran receptors anchored to single-walled carbon nanotubes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 17, p. 6034, 2012.

CARDANO, F.; DEL CANTO, E.; GIORDANI, S. Spiropyrans for light-controlled drug delivery. **Dalton Transactions**, 2019.

CHE, C. M.; HUANG, J. S. Metal complexes of chiral binaphthyl Schiff-base ligands and their application in stereoselective organic transformations. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 242, n. 1–2, p. 97–113, 2003.

COTTON, F. A. et al. **Advanced Inorganic Chemistry**. 6th. ed. New York: Wiley, 1999.

CRANO, J. C. et al. Photochromic compounds: Chemistry and application in ophthalmic lenses. **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 7, p. 1395–1398, 1996.

DE SOUSA, F. B. et al. Photo-response behavior of electrospun nanofibers based on spiropyran-cyclodextrin modified polymer. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 44, p. 9910–9917, 2010.

DESHPANDE, S. S. et al. A simple substituted spiropyran acting as a photo reversible switch for the detection of lead (Pb²⁺) ions. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 258, p. 648–656, 2018.

FISSI, A. et al. Photoresponsive Polymers. Photomodulation of the Macromolecular Structure in Poly(L-lysine) Containing Spiropyran Units. **Macromolecules**, v. 28, n. 1, p. 302–309, 1995.

FLOREA, L. et al. Spiropyran polymeric microcapillary coatings for photodetection of solvent polarity. **Langmuir**, v. 29, n. 8, p. 2790–2797, 2013.

FLOWERS, P. et al. **Chemistry**. 1st. ed. Houston: OpenStax, 2015.

FRIES, K. H. et al. Spectroscopic analysis of metal ion binding in spiropyran containing copolymer thin films. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 8, p. 3306–3314, 2010.

GÖRNER, H.; CHIBISOV, A. K. Complexes of spiropyran-derived merocyanines with metal ions Thermally activated and light-induced processes. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, n. 17, p. 2557–2564, 1998.

GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 62, n. 21, p. 7512–7515, out. 1997.

GREENWOOD, A. **Electrical Transients in Power Systems**. 2nd. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 1991.

GUERCHAIS, V.; ORDRONNEAU, L.; BOZEC, H. LE. Recent developments in the field of metal complexes containing photochromic ligands : Modulation of linear and nonlinear optical properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, p. 2533–2545, 2010.

HOWLADER, P. et al. Self-Assembled Pd(II) Barrels as Containers for Transient Merocyanine Form and Reverse Thermochromism of Spiropyran. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 25, p. 7952–7960, 2018.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity (4th Edition)**. [s.l: s.n.].

KEUM, S. R. et al. Thermo- and photochromic dyes: indolino-benzospiropyrans. Part.

Canadian Journal of Chemistry, v. 69, n. 17, p. 1940–1947, 1991.

KEUM, S. R. et al. Complete ^1H and ^{13}C NMR spectral assignment of symmetric and asymmetric bis-spiropyran derivatives. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 43, n. 10, p. 873–876, 2005.

KHO, Y. M.; SHIN, E. J. Spiropyran-isoquinoline dyad as a dual chemosensor for Co(II) and in(III) detection. **Molecules**, v. 22, n. 9, p. 2236, 2017.

KITOS, A. A. et al. Binding of ligands containing carbonyl and phenol groups to iron(Fe^{3+}): new Fe_6 , Fe_{10} and Fe_{12} coordination clusters. **Dalton Trans.**, v. 46, n. 10, p. 3240–3251, 2017.

KLAJN, R. Spiropyran-based dynamic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 148–184, 2014.

LI, Z. et al. A switchable electrochromism and electrochemiluminescence bifunctional sensor based on the electro-triggered isomerization of spiropyran/layered double hydroxides. **Chemical Communications**, v. 53, n. 63, p. 8862–8865, 2017.

MACDONALD, J. C. et al. Design of Layered Crystalline Materials Using Coordination Chemistry and Hydrogen Bonds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 9, p. 11692–11702, 2000.

MASLAK, P. et al. Optical properties of spiroconjugated charge-transfer dyes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 6, p. 1471–1481, 1996.

MASLAK, P.; CHOPRA, A. Spiroconjugated Intramolecular Charge-Transfer Dyes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 20, p. 9331–9332, 1993.

MATSUMOTO, P. S. Trends in Ionization Energy of Transition-Metal Elements. **Journal of Chemical Education**, v. 82, n. 11, p. 1660, 2009.

MIGUEZ, F. B. et al. Electronic investigation of light-induced reversible coordination of Co(II)/spiropyran complex. **Dyes and Pigments**, n. 11, p. 107757, 2019.

MINKIN, V. I. Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 5, p. 2751–2776, 2004.

MO, S. et al. Tunable Mechanoresponsive Self-Assembly of an Amide-Linked Dyad with Dual Sensitivity of Photochromism and Mechanochromism. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 28, p. 1–9, 2017.

MURUGAN, N. A.; CHAKRABARTI, S.; ÅGREN, H. Solvent dependence of structure,

charge distribution, and absorption spectrum in the photochromic merocyanine-spiropyran pair. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 14, p. 4025–4032, 2011.

NATALI, M. et al. The role of metal ions and counterions in the switching behavior of a carboxylic acid functionalized spiropyran. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 35, p. 8269, 2010.

NATALI, M.; GIORDANI, S. Interaction studies between photochromic spiropyrans and transition metal cations : the curious case of copper $\dagger$. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 10, p. 1162–1171, 2012.

NATALI, M.; SOLDI, L.; GIORDANI, S. A photoswitchable Zn (II) selective spiropyran-based sensor. **Tetrahedron**, v. 66, n. 38, p. 7612–7617, 2010.

PANAIOTOV, I. et al. Photoinduced Dilatational Motion in Monolayers of Poly(methyl methacrylate) Having Benzospiropyran Side Groups. **Macromolecules**, v. 24, p. 4250–4254, 1991.

PERIS, E. Smart N - Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 118, p. 9988–10031, 2017.

RADU, A. et al. Spiropyran-based reversible, light-modulated sensing with reduced photofatigue. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 206, n. 2–3, p. 109–115, 2009.

RAYMO, F. M. et al. Digital processing with a three-state molecular switch. **Journal of Organic Chemistry**, v. 68, n. 11, p. 4158–4169, 2003.

REICHARDT, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 8, p. 2319–2358, 1994.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. 4th. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.

RENFREW, A. K. et al. Harnessing the properties of cobalt coordination complexes for biological application. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 375, p. 221–233, 2018.

SEEBOTH, A. et al. Thermochromic polymers - Function by design. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 5, p. 3037–3068, 2014.

SEILER, V. K. et al. Acidochromic spiropyran-merocyanine stabilisation in the solid state. **CrystEngComm**, v. 20, n. 24, p. 3318–3327, 2018.

SHEN, Q. et al. Conformation-Induced Electrostatic Gating of the Conduction of Spiropyran-Coated Organic Thin-Film Transistors. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 10807–

10812, 2009.

STOYANOV, S. R.; TITOV, A. V; KRÁL, P. Transition metal and nitrogen doped carbon nanostructures. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 2852–2871, 2009.

TAVMAN, A. et al. Investigation of Raman, FT-IR, EPR spectra and antimicrobial activity of 2-(5-H/Me/Cl-1H-benzimidazol-2-yl)-phenol ligands and their $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ complexes. **Transition Metal Chemistry**, v. 32, n. 2, p. 172–179, 2007.

TIAN, W.; TIAN, J. An insight into the solvent effect on photo-, solvato-chromism of spiropyran through the perspective of intermolecular interactions. **Dyes and Pigments**, v. 105, p. 66–74, 2014.

TYER, N. W.; BECKER, R. S. Photochromic Spiropyrans. I. Absorption Spectra and Evaluation of the π -Electron Orthogonality of the Constituent Halves. **Journal of the American Chemical Society**, v. 92, n. 5, p. 1289–1294, 1970.

WINKLER, J. D.; BOWEN, C. M.; MICHELET, V. Photodynamic fluorescent metal ion sensors with parts per billion sensitivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 13, p. 3237–3242, 1998.

WOJTYK, J. T. C. et al. Elucidating the mechanisms of acidochromic spiropyran-merocyanine interconversion. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 13, p. 2511–2516, 2007.

WU, Y. et al. Interactions between Spiropyrans and Room-Temperature Ionic Liquids : Photochromism and Solvatochromism. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 30, p. 7530–7536, 2008.

XU, Z. et al. Spiropyran-azobenzene-DBU system as solvent indicator. **Tetrahedron Letters**, v. 59, n. 43, p. 3829–3832, 2018.

ZHU, M. Q. et al. Spiropyran-based photochromic polymer nanoparticles with optically switchable luminescence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 13, p. 4303–4309, 2006.

