



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARCIO CRISTIANO MONTEIRO

**TESE DE DOUTORADO**

**POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE CIANIDOFERRATOS E  
QUINAZOLINA APLICADOS NA CONSTRUÇÃO DE UM SENSOR  
ELETROQUÍMICO RACIOMÉTRICO**

FLORIANÓPOLIS

2023

Marcio Cristiano Monteiro

**Polímeros de coordenação de cianidoferratos e quinazolina aplicados na construção de um sensor eletroquímico raciométrico**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Szpoganicz

Coorientadora: Prof. Dra. Iolanda da Cruz Vieira

FLORIANÓPOLIS

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Monteiro, Marcio Cristiano

Polímeros de coordenação de cianidoferratos e quinazolina aplicados na construção de um sensor eletroquímico ratiométrico / Marcio Cristiano Monteiro ; orientador, Bruno Szpoganicz, coorientadora, Iolanda da Cruz Vieira, 2023.

183 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Química. 2. Complexos inorgânicos. I. Szpoganicz, Bruno. II. Vieira, Iolanda da Cruz. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Marcio Cristiano Monteiro

**Polímeros de coordenação de cianidoferratos e quinazolina aplicados na construção de um sensor eletroquímico raciométrico**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Daniele Cristiane Menezes, Dra.

Universidade Federal de Viçosa

Prof. Efraim Lázaro Reis, Dr.

Universidade Federal de Viçosa

Prof. Marlon de Souza Silva, Dr.

Universidade Federal do Amazonas

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Química obtido no Programa de Pós-Graduação em Química

---

Prof. Dr. Giovani Caramori

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química

---

Prof. Dr. Bruno Szpoganicz

Orientador

---

Profa. Dra. Iolanda da Cruz Vieira

Coorientadora

Florianópolis, 2023

À minha mãe, Efigênia, que não mediu esforços  
para que este título pudesse ser alcançado

## AGRADECIMENTOS

Os meus mais sinceros agradecimentos:

à minha mãe, que fez do impossível possível para que eu pudesse finalizar esta etapa. Principalmente, nestes inúmeros meses sem bolsa.

ao meu pai, pelo apoio a seu modo e pela maior presença em minha vida.

à minha irmã, que acompanha minhas vitórias e angústias em todos esses anos.

à minha avó, que sempre se preocupa comigo e me tem em suas orações.

ao meu Orientador, Bruno, pela oportunidade em poder fazer ciência.

à minha Coorientadora, Iolanda, que me resgatou já no período de prorrogação e me ajudou a fazer com que a conclusão deste trabalho fosse possível.

aos amigos, João e Edinho, que foram incrivelmente importantes e prestativos neste período de prorrogação, ajudando na publicação e na confecção desta Tese.

aos técnicos do Departamento de Química da UFSC, pelas análises.

à Professora Rosely, pelos ensinamentos e auxílios sempre que solicitada.

ao Professor Eduardo Chaves, pela grande ajuda e disposição.

aos colegas de laboratório, em especial, Thuany, Everton, Débora e Mônica, pela convivência, vivências, trocas científicas, risos e lamentações.

à Aime, por todo o suporte nesses mais de 10 anos de convivência.

aos demais amigos que se fizeram presentes em todos esses anos, em especial Carlos, Edinara, Elder, Gabi, Michele, Néia e Vini.

à Professora Dani, pelos ensinamentos nos primórdios de minha carreira como Químico e por fazer parte da Banca Avaliadora.

aos Professores Efraim, Marlon e Luiz pela disponibilidade e participação como membros da Banca Avaliadora.

ao CNPq pela bolsa de estudos.

*There're so many wars we fought  
There're so many things we're not  
But with what we have  
I promise you that  
We're marching on*

One Republic

## Resumo

Sensores eletroquímicos utilizam um eletrodo como elemento de transdução de sinal do analito e representam uma importante subclasse de sensores químicos. Como característica desses sistemas de detecção eletroquímica, tem-se a alta sensibilidade e seletividade, ampla faixa linear de trabalho, facilidade de uso *in situ* e baixo custo. De modo complementar, utilizar compostos com atividade redox como referência interna, os chamados sensores eletroquímicos ratiométricos, diminui fatores interferentes, resultando em um incremento de estabilidade, precisão e reprodutibilidade do sensor. Neste cenário, o azul da Prússia pode ser utilizado como referência interna, uma vez que possui um processo redox bastante estável. Modular a estrutura desse polímero inorgânico na criação de derivados e análogos do azul da Prússia permite a construção de novos sensores. Dentre os analitos estudados na literatura, a butralina apresenta poucos resultados com o uso de sensores eletroquímicos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar polímeros de coordenação de cianidoferratos e quinazolina para o desenvolvimento de um novo sensor eletroquímico ratiométrico aplicado na determinação de butralina. O trabalho descreve a síntese de pentacianido(quinazolina)ferrato(II) de sódio,  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{qnz})]$  (qnz = quinazolina), o seu derivado do azul da Prússia,  $\text{Na}_3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{qnz})]_2$  (PB-qnz), e seu análogo ao azul da Prússia,  $\text{Na}_4\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{qnz})]_2$  (ZnPB-qnz). As caracterizações dos compostos foram realizadas através das espectroscopias eletrônica (UV-Vis), vibracional (FTIR), de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e voltametria cíclica (CV). Análises eletroquímicas mostraram um aumento de potencial do centro metálico, devido a presença da quinazolina. O complexo se coordena pelos dois átomos de N disponíveis na qnz e sua substituição por dimetilsulfóxido ocorre por mecanismo dissociativo. Os complexos poliméricos apresentam características do complexo inicial e do azul da Prússia, tendo o PB-qnz uma proporção de 2:1 átomos de  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$ . Por sua vez, o ZnPB-qnz apresentou oxidação parcial de átomos de ferro, de acordo com as análises de FTIR, XPS e EPR. Para a determinação de butralina, um eletrodo de pasta de carbono modificado com ZnPB-qnz foi desenvolvido. O sinal estável da redução de íons férricos em +150 mV vs Ag/AgCl do ZnPB-qnz foi usado como referência interna para o sensor ratiométrico. O sensor apresentou um aumento na corrente gerada pela redução da butralina, comparado ao eletrodo de pasta de carbono não modificado. A curva de calibração para butralina foi obtida através da voltametria de onda quadrada na faixa de 0,5 a 30,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com um limite de detecção de 0,17  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . O sensor ratiométrico eletroquímico apresentou excelente precisão e exatidão, sendo aplicado para determinar butralina em amostras de alface e batata.

**Palavras-chave:** análogo do azul da Prússia; derivado do azul da Prússia; quinazolina; sensor ratiométrico; butralina.

## Abstract

Electrochemical sensors use an electrode as the analyte signal transduction element and represent an important subclass of chemical sensors. As a characteristic of these electrochemical detection systems, there is high sensitivity and selectivity, wide linear range, facility of use *in situ* and low cost. In a complementary way, by using compounds with redox activity as an internal reference, the so-called ratiometric electrochemical sensors, reduces interfering factors, resulting in an increase in stability, precision and reproducibility of the sensor. In this scenario, Prussian blue can be used as an internal reference, once it has a very stable redox process. Modulating this inorganic polymer's structure in the creation of derivatives and analogues of Prussian blue allows the development of new sensors. Among the analytes studied in the literature, butralin shows only a few results with the use of electrochemical sensors. That way, this work objective was to synthesize and characterize coordination polymers of cyanidoferrates and quinazoline for the development of a new ratiometric electrochemical sensor applied in the determination of butralin. The work describes the synthesis of sodium pentacyanido(quinazoline)ferrate(II),  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{qnz})]$  (qnz = quinazoline), its Prussian blue derivated,  $\text{Na}_3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{qnz})]_2$  (PB-qnz), and its Prussian blue analogue,  $\text{Na}_4\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{qnz})]_2$  (ZnPB-qnz). The characterizations of the compounds were performed out through electronic (UV-Vis), vibrational (FTIR), X-ray photoelectron (XPS) and electronic paramagnetic resonance spectroscopies (EPR) and cyclic voltammetry (CV). Electrochemical analysis showed an increase in the potential of the metallic center, due to the presence of quinazoline. The complex is coordinated by two atoms of N available at qnz and its replacement by dimethyl sulfoxide occurs by a dissociative mechanism. The polymeric complexes present characteristics of the initial complex and Prussian blue, having the PB-qnz a proportion of 2:1 atoms of  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$ . On the other hand, the ZnPB-qnz presented partial oxidation of iron atoms, according to the analyzes of FTIR, XPS and EPR. To determinate butraline, a carbon paste electrode modified with ZnPB-qnz was developed. The stable signal of the reduction of ferric ions at +150 mV vs Ag/AgCl of ZnPB-qnz was used as an internal reference for the ratiometric sensor. The sensor showed an increase in the current generated by the butraline reduction, compared to the bare carbon paste electrode. The calibration plot for butraline was obtained through square wave voltammetry in the range of 0.5 to 30.0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , with a limit of detection of 0.17  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . The electrochemical ratiometric sensor showed excellent precision and accuracy, being applied to determine butralin in lettuce and potato samples.

**Keywords:** Prussian blue analogue; Prussian blue derivated, quinazoline; ratiometric chemical sensor; butraline.

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>CAPÍTULO 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
1.1 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.....	16
1.2 CIANIDOFERRATOS.....	16
1.2.1 Hexacianidoferrato.....	17
1.2.2 Pentacianidoferrato .....	18
1.3 QUINAZOLINA.....	20
1.4 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO .....	21
1.4.1 Azul da Prússia.....	22
1.4.2 Derivados do azul da Prússia.....	25
1.4.3 Análogos do azul da Prússia .....	27
1.5 SENSORES ELETROQUÍMICOS.....	29
1.5.1 Sensores eletroquímicos ratiométricos .....	31
1.6 BUTRALINA .....	33
<b>CAPÍTULO 2 OBJETIVOS</b> .....	35
2.1 OBJETIVO GERAL .....	36
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	36
2.2.1 Síntese e caracterização do complexo precursor.....	36
2.2.2 Síntese e caracterização do complexo pentacianido(quinazolina)ferrato(II) de sódio .....	36
2.2.3 Síntese e caracterização do complexo polimérico pentacianido(quinazolina)ferrato férrico .....	37
2.2.4 Síntese e caracterização do complexo polimérico pentacianido(quinazolina)ferrato de zinco .....	37
2.2.5 Construção do sensor eletroquímico ratiométrico para determinação de butralina 37	
<b>CAPÍTULO 3 AMINOPENTACIANIDOFERRATO(II) DE SÓDIO</b> .....	38
3.1 INTRODUÇÃO .....	39
3.2 EXPERIMENTAL.....	39
3.2.1 Reagentes e soluções .....	39
3.2.2 Síntese do PCF-amin.....	39
3.2.3 Caracterização do PCF-amin.....	40
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
3.3.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	48
3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho .....	53
3.3.3 Voltametria cíclica .....	57
3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	62

<b>CAPÍTULO 4 PENTACIANIDO(QUINAZOLINA)FERRATO(II) DE SÓDIO</b> .....	64
4.1 INTRODUÇÃO .....	65
4.2 EXPERIMENTAL.....	65
4.2.1 Reagentes e soluções .....	65
4.2.2 Síntese do PCF-qnz .....	65
4.2.3 Caracterização do PCF-qnz .....	66
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	67
4.3.1 Quinazolina.....	67
4.3.2 Síntese do PCF-qnz .....	71
4.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	73
4.3.4 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	75
4.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho .....	78
4.3.6 Voltametria cíclica .....	80
4.3.7 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica .....	86
4.3.8 Cinética de substituição da quinazolina na presença de DMSO .....	87
4.3.9 Determinação da composição do PCF-qnz através do Método de Job.....	90
4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	92
<b>CAPÍTULO 5 PENTACIANIDO(QUINAZOLINA)FERRATO FÉRRICO</b> .....	93
5.1 INTRODUÇÃO .....	94
5.2 EXPERIMENTAL.....	94
5.2.1 Reagentes e soluções .....	94
5.2.2 Síntese do PB-qnz .....	94
5.2.3 Caracterização do PB-qnz.....	95
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	96
5.3.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	98
5.3.2 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	100
5.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho .....	102
5.3.4 Voltametria cíclica .....	103
5.3.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica .....	106
5.3.6 Determinação da composição do PB-qnz através do Método de Job .....	106
5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	108
<b>CAPÍTULO 6 PENTACIANIDO(QUINAZOLINA)FERRATO DE ZINCO</b> .....	110
6.1 INTRODUÇÃO .....	111
6.2 EXPERIMENTAL.....	111
6.2.1 Reagentes e soluções .....	111
6.2.2 Síntese do ZnPB-qnz.....	112

6.2.3 Caracterização do ZnPB-qnz.....	112
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	113
6.3.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	115
6.3.2 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	117
6.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho .....	118
6.3.4 Voltametria cíclica.....	120
6.3.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica .....	122
6.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	122
<b>CAPÍTULO 7 SENSOR ELETROQUÍMICO RACIOMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE BUTRALINA .....</b>	<b>123</b>
7.1 INTRODUÇÃO .....	124
7.2 EXPERIMENTAL.....	124
7.2.1 Reagentes e soluções .....	124
7.2.2 Construção do sensor eletroquímico .....	125
7.2.3 Medidas eletroquímicas.....	125
7.2.4 Determinação de BTL em amostras de alface e batata .....	126
7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	126
7.3.1 Características eletroquímicas do CPE/ZnPB-qnz .....	126
7.3.2 Avaliação da performance do sensor eletroquímico raciométrico para detecção de butralina .....	127
7.3.2.1 Avaliação analítica do sensor CPE/ZnPB-qnz .....	130
7.3.2.2 Efeito do pH no uso do sensor CPE/ZnPB-qnz .....	130
7.3.2.3 Curva de calibração para BTL .....	132
7.3.3 Ensaios de interferência e estabilidade .....	133
7.3.4 Quantificação de BTL em amostras de alface e batata .....	134
7.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	135
<b>CAPÍTULO 8 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>136</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>138</b>
<b>APÊNDICE A – Orbitais Moleculares Qualitativos.....</b>	<b>152</b>
A1. Cátion nitrosil.....	152
A2. Pentacianidoferratos .....	156
A2.1. Hexacianidoferrato(II).....	156
A2.2. Nitroprussiato .....	157
A2.3. PCF-amin .....	166
A2.4. PCF-qnz .....	174
<b>APÊNDICE B – Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível - CFT.....</b>	<b>178</b>

<b>APÊNDICE C – Espectroscopia na Região do Infravermelho .....</b>	<b>180</b>
C1. PCF-amin .....	180
C2. PCF-qnz.....	182

## INTRODUÇÃO

Os complexos denominados como pentacianidoferrato coordenados a grupos *N*-heterocíclicos ganharam notoriedade após estudos realizados por Toma e Malin. A alteração de um ligante cianido por grupos aromáticos implica em novas propriedades e aplicações destes compostos, sobretudo na formulação de derivados do azul da Prússia. O azul da Prússia (assim como seus derivados e análogos) são conhecidos pela capacidade de formar polímeros inorgânicos através da formação de uma ponte cianeto entre dois centros metálicos. Os centros metálicos, por suas vezes, exibem processos de oxirredução que permitem serem aplicados como sensores eletroquímicos, devido alta estabilidade destes processos redox.

Neste trabalho, utilizou-se a quinazolina como ligante *N*-heterocíclico para estudo e obtenção de dois polímeros inorgânicos e a possibilidade de aplicação como sensor eletroquímico ratiométrico para a determinação de butralina, um herbicida. A tese está estruturada em oito capítulos: o Capítulo 1 traz um referencial teórico dos principais temas abordados neste trabalho; o Capítulo 2 apresenta o objetivo geral e os específicos da pesquisa; o Capítulo 3 aborda a síntese e caracterização do complexo precursor (aminopentacianidoferrato(II) de sódio); o Capítulo 4 traz a síntese e caracterização do complexo pentacianido(quinazolina)ferrato(II) de sódio, utilizado para sintetizar os complexos poliméricos pentacianido(quinazolina)ferrato férrico e pentacianido(quinazolina)ferrato de zinco, discutidos nos Capítulos 5 e 6, respectivamente; o Capítulo 7 aborda os testes experimentais da aplicação do pentacianido(quinazolina)ferrato de zinco como sensor eletroquímico ratiométrico para a determinação de butralina; e o Capítulo 8 apresenta as considerações finais da tese.

# **CAPÍTULO 1**

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 1.1 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Dentro da grande classe de compostos de coordenação, o azul da Prússia (PB, do inglês, *Prussian blue*) foi o primeiro relatado em meios científicos, por Diesbach e Dippel, no início do século XVIII (SONG *et al.*, 2021). Mas, é preciso compreender estruturas mais simples até chegar no azul da Prússia. Estes compostos são formados por ligações de coordenação, ao qual os ligantes (moléculas ou íons independentes) compartilham um par de elétrons com um centro metálico. Numa visão ácido-base de Lewis, os ligantes atuam como uma base, doando par de elétrons, enquanto o metal atua como um ácido, recebendo par de elétrons, para formar um aduto ácido-base (PFENNIG, 2021).

Com o avanço dos estudos destes compostos inorgânicos, e demais campos da química, a teoria do campo cristalino (CFT, do inglês, *Crystal Field Theory*) e a teoria do orbital molecular (MOT, do inglês, *Molecular Orbital Theory*) foram combinadas por Griffith e Orgel, dando origem a teoria do campo ligante (LFT, do inglês, *Ligand Field Theory*).

Dentro dessa teoria, LFT, os compostos octaédricos são os mais estudados (e foco deste trabalho). Os ligantes podem interagir com metais através de interações diretas (interações  $\sigma$ ) ou interações laterais (interações  $\pi$ ) dos orbitais ocupados de maior energia (HOMO, do inglês, *High Occupied Molecular Orbital*), com os orbitais desocupados de menor energia (LUMO, do inglês, *Low Unoccupied Molecular Orbital*) (MIESSLER, 2008).

Com o intuito de descrever essas interações de forma mais relacionada ao trabalho, as seções seguintes se focam nos complexos cianidoferratos.

## 1.2 CIANIDOFERRATOS

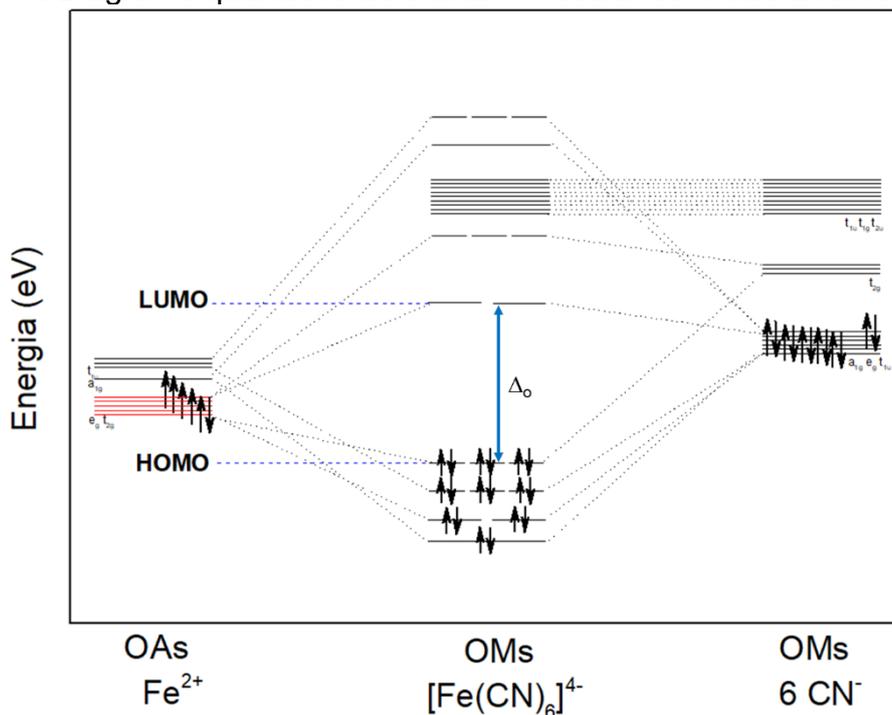
Complexos de ferro coordenados a grupos cianeto ( $\text{CN}^-$ ) têm sido extensamente estudados principalmente pela capacidade de construção de sistemas poliméricos com uma variedade de metais. Estes compostos são alvos de estudos relacionados à esfera externa, esfera interna, reações de transferência de elétrons fotoinduzidas, propriedades fotomagnéticas e eletroquímicas (MATIKOVÁ MALÁROVÁ *et al.*, 2019). Os complexos mais comuns desta categoria são os hexacianidoferratos (HCFs, do inglês,

*hexacyanidoferrates*) e os pentacianidoferratos (PCFs, do inglês, *pentacyanidoferrates*), descritos a seguir.

### 1.2.1 Hexacianidoferrato

Os íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  estão entre os complexos mais antigos conhecidos (principalmente pela relação com o PB) (MATIKOVÁ MAL'AROVÁ *et al.*, 2019). De acordo com a LFT, o ligante cianeto está à direita da série espectroquímica, caracterizando-o como um ligante de campo forte. Ligantes de campo forte contribuem com doações- $\sigma$  e retrodoação- $\pi$ . Um orbital de cada um dos seis  $\text{CN}^-$  contribuem com um par de elétrons para os seis orbitais moleculares de menor energia da **Figura 1**. Os elétrons de valência do ferro ocupam os orbitais  $t_{2g}$ , de caráter ligante (HOMO). Para o hexacianidoferrato(III), considera um elétron a menos em um dos HOMO.

**Figura 1.** Diagrama qualitativo do orbital molecular do hexacianidoferrato(II).



Fonte: Adaptado da referência (MIESSLER, 2008).

Ligantes fortes aceptores- $\pi$  contribuem com uma maior magnitude de  $\Delta_o$  (distância entre os orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$ , HOMO e LUMO, da **Figura 1**, respectivamente). No caso do cianeto, o HOMO é um orbital ligante  $\sigma$  que contém maior densidade eletrônica no átomo de carbono, responsável pela coordenação com o átomo de ferro. Já os LUMOs são orbitais  $\pi^*$  desocupados,

que podem se ligar ao metal através de uma ligação  $\pi$ . A sobreposição dos orbitais  $\pi^*$  do  $\text{CN}^-$  com os orbitais  $t_{2g}$  do ferro estabiliza os orbitais provenientes do metal, diminuindo a energia e, conseqüentemente, aumenta a magnitude de  $\Delta_o$  (MIESSLER, 2008).

As principais aplicações dos HCFs consistem no uso como sonda redox em processos eletroquímicos (WINIARSKI *et al.*, 2020), transferência eletrônica (NAGARAJ *et al.*, 2022) e na síntese de azul da Prússia (JIA *et al.*, 2017) e análogos ao azul da Prússia (RIZK; ATTALLAH; ALI, 2017).

### 1.2.2 Pentacianidoferrato

Ao substituir um cianeto, no HCF, por outro ligante qualquer, forma-se um pentacianidoferrato. Esta simples mudança influencia a densidade eletrônica sobre o átomo de ferro, alterando suas propriedades e, conseqüentemente, suas aplicações. A síntese destes complexos normalmente são a partir do hexacianidoferrato(II),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (IBARGÜEN-LÓPEZ *et al.*, 2021; JIANG; ACUNZO; KOCH, 2001), nitroprussiato,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  (CRESPO; ODIO; REGUERA, 2022) ou aminopentacianidoferrato(II),  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$  (KROTH *et al.*, 2020).

A estrutura geral destes compostos pode ser representada por  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ , cujo valor de  $n$  depende da carga do ligante  $L$  inserido na estrutura. De acordo com Toma, estes compostos podem ser classificados em quatro grupos principais: (i) complexos isoeletrônicos ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CN}^-$ ); (ii) complexos contendo  $\text{P}$ ,  $\text{As}$  ou  $\text{S}$  como átomos doadores; (iii) complexos com ligantes saturados; e (iv) complexos com ligantes aromáticos nitrogenados (TOMA, 1979b).

Os complexos do grupo isoeletrônico são os complexos mais estáveis dos pentacianidoferrato, justamente por serem ligantes localizados à direita da série espectroquímica. Dentro desse grupo, o HCF já foi mencionado. Devido à essa estabilidade, o  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]^{3-}$  pode ser utilizado para determinar a emissão de monóxido de carbono por automóveis (FERRADOZA BATALIOTO *et al.*, 2022). Já o complexo conhecido como nitroprussiato, além de utilizado na síntese do aminopentacianidoferrato(II), PCF-amin, o complexo também é utilizado como

vasodilatador (DA SILVA FILHO *et al.*, 2022). A síntese do PCF-amin, utilizando o nitroprussiato é de interesse deste trabalho e será abordada no **Capítulo 3**.

Dentro dos complexos que contém P, As ou S como átomos doadores, destaca-se o dimetilsulfóxidopentacianidoferrato(II). Este complexo é utilizado para elucidar aspectos cinéticos e até termodinâmicos de complexos PCFs que exibem transições eletrônicas na região do visível e que os ligantes sejam de campo mais fraco que o dimetilsulfóxido (DMSO, do inglês, *dimethyl sulfoxide*) (MORANDI PIRES *et al.*, 2014).

Nos complexos com ligantes saturados, o PCF-amin e o aquapentacianidoferrato(II) são os que merecem destaque. O primeiro, pela sua utilização na síntese dos demais complexos, como já mencionado (e utilizado neste trabalho) e o segundo, por se formar entre etapas de reações, como na descrição do mecanismo e em processos eletroquímicos (MONTEIRO *et al.*, 2017).

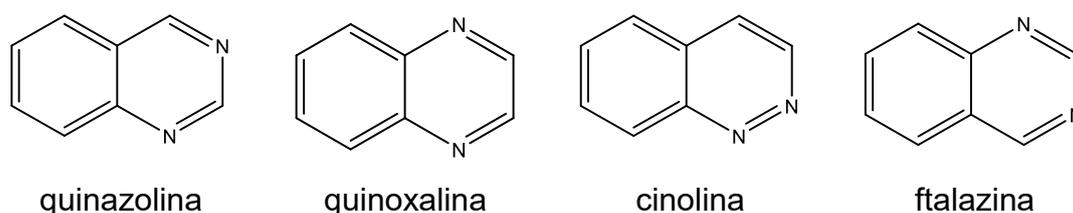
Por fim, os complexos pertencentes ao quarto grupo são de grande interesse nesta tese. Os pares eletrônicos dos átomos de nitrogênio presentes nos anéis aromáticos de diversos *N*-heterocíclicos se coordenam facilmente ao átomo de Fe(II), através de uma reação de substituição do grupo amônio do PCF-amin. Complexos desta classe foram extensivamente estudados por Toma (TOMA, 1979b) e são aplicados nas mais diversas áreas, como mecanismos miméticos de sistemas biológicos (ZHANG; LIPPARD, 2003), mecanismos fotoquímicos (TOMA; CREUTZ, 1977), mecanismo de transferência de elétrons (TOMA; BATISTA, 1984), carregador de fármaco (KROTH *et al.*, 2020), modificação de nanopartículas de ouro (TOMA *et al.*, 2007), estudos de DFT (FORMIGA; VANCOILLIE; PIERLOOT, 2013), produção de H<sub>2</sub> (PIRES *et al.*, 2020), capacidade de formar derivados do azul da Prússia (KROTH *et al.*, 2020; MATSUMOTO; TEMPERINI; TOMA, 1994; MONTEIRO *et al.*, 2017; MORANDI PIRES *et al.*, 2014), etc.

Com o objetivo de sintetizar um novo composto para estudo, a quinazolina (qnz) foi o ligante *N*-heterocíclico escolhido. Por esse motivo, a seção seguinte descreve sobre este potencial ligante de complexos pentacianidoferrato.

### 1.3 QUINAZOLINA

O composto 1,3-diazanaftaleno, mais conhecido como quinazolina (qnz) é uma molécula *N*-heterocíclica de fórmula molecular  $C_8H_6N_2$  formada por um anel benzênico fundido com um anel pirimidínico. É um composto de estrutura importante em diversos produtos naturais (CHEKE *et al.*, 2022; CHEN *et al.*, 2022) e contém três principais isômeros: quinoxalina, cinolina e ftalazina (**Figura 2**).

**Figura 2.** Estrutura da quinazolina e seus isômeros.



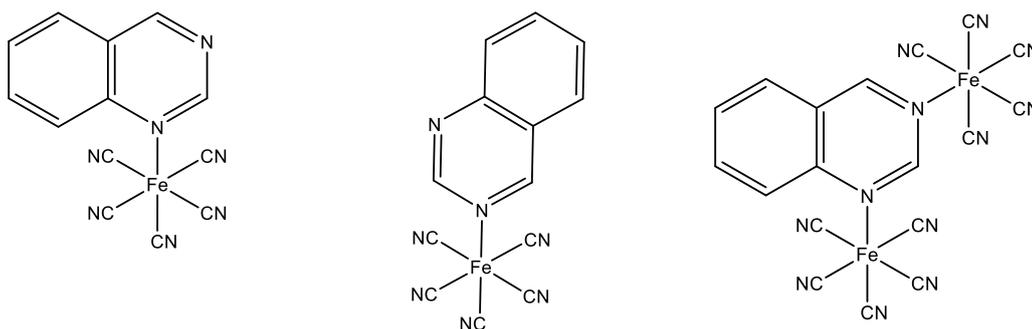
Fonte: elaborada pelo autor

Entre estes compostos, apenas a quinoxalina é reportada na literatura coordenada ao grupo PCF, mas apresenta certa instabilidade correlacionada a efeito estérico e conjugação dos anéis (ALSHEHRI *et al.*, 1993; COELHO; TOMA; MALIN, 1983).

A qnz é vastamente estudada como possível fármaco por possuir diversas atividades biológicas, como anticonvulsiva (CHEKE *et al.*, 2022), antimicrobiana (SANAD *et al.*, 2022), anestésica (HUANG *et al.*, 2022), anticâncer (HAIDER *et al.*, 2022), anti-hipertensiva (MOHAN *et al.*, 2022), contra Alzheimer (HAGHIGHIJOO *et al.*, 2022), analgésica e anti-inflamatória (ZAYED, 2022).

Além disso, a qnz e seus derivados formam compostos com vários metais de transição (CHAI *et al.*, 2022), podendo formar complexos coordenados através de um (AGAC *et al.*, 2016) ou dois dos nitrogênios do anel pirimidínico (GLIŠIĆ *et al.*, 2016). Logo, para a síntese do pentacianido(quinazolina)ferrato(II), PCF-qnz, três estruturas podem ser esperadas, conforme mostradas na **Figura 3**.

**Figura 3.** Possíveis estruturas para o pentacianido(quinazolina)ferrato(II).



Fonte: elaborada pelo autor.

A reação da qnz com o PCF-amin deve trazer uma mudança considerável na cor da solução, pois as reações envolvendo *N*-heterocíclicos resultam no surgimento de uma transição eletrônica na região do visível (TOMA, 2016). Isso significa que a presença do qnz na estrutura terá o orbital LUMO com energia inferior à energia dos orbitais *d* desocupados oriundos do átomo de ferro. Outro ponto importante é que os complexos PCFs atuam como  $\pi$ -receptores (FORMIGA; VANCOILLIE; PIERLOOT, 2013), o que contribui com a estabilização do átomo de ferro e altera as suas propriedades eletroquímicas, permitindo a aplicação como sensor eletroquímico. Mais detalhes acerca da quinazolina é discutido na **seção 4.3**.

Um ponto interessante desses complexos, tanto do HCF, quanto dos PCFs, são a possibilidade de se polimerizarem ao reagir com outros metais de transição. Assim, a seção seguinte descreve sobre esse tipo de composto inorgânico.

#### 1.4 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Materiais inorgânicos com composição definida, morfologia variada e estrutura monocristalina tem recebido atenção em diversas aplicações no campo da ciência dos materiais e engenharia. Neste cenário, os polímeros de coordenação porosos (PCPs, do inglês, *porous coordination polymers*) tem sido alvo de diversas pesquisas por possuírem uma rede infinita construídas por íons metálicos coordenados com ligantes orgânicos, ao qual são comumente chamados de estruturas metalorgânicas (MOFs, do inglês *metal-organic framework*) (KITAGAWA; MATSUDA, 2007). Estes compostos podem possuir propriedades interessantes como elevada área superficial, fluorescência,

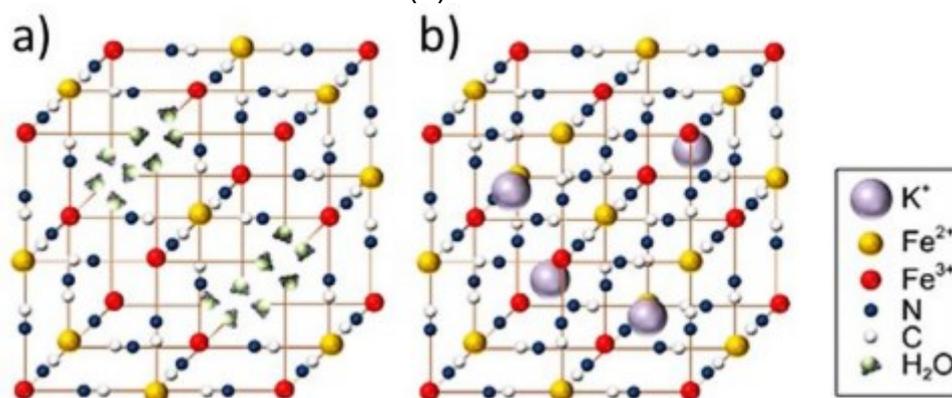
atividade eletroquímica, susceptibilidade magnética, adsorção e biocompatibilidade (AGAFONOV *et al.*, 2022). Dentre as diversas aplicações dos MOFs, tem-se catálise (AHMED *et al.*, 2023), transporte de fármacos (MALLAKPOUR; NIKKHOO; HUSSAIN, 2022), conversão e armazenamento de energia (SHAH *et al.*, 2023), sensor fluorescente (JIA; HE; WANG, 2023), sensor eletroquímico (DUAN *et al.*, 2023), síntese (BOUKAYOUHT; BAZZI; EL HANKARI, 2023), adsorção (PRASETYA *et al.*, 2023), etc. O azul da Prússia e os demais compostos dessa classe são considerados MOFs (SHAN *et al.*, 2022) e, por serem interesse deste trabalho, são descritos nas seções seguintes.

#### 1.4.1 Azul da Prússia

O PB é um polímero de coordenação que pode ser representado por  $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$  ou  $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ , os quais são denominados PB solúvel e PB insolúvel, respectivamente. Os termos solúvel e insolúvel são inapropriados e se referem à capacidade do PB formar uma suspensão coloidal ou precipitar, respectivamente (BAYZI ISFAHANI *et al.*, 2022).

Nesse composto inorgânico, íons de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  estão alternativamente distribuídos em uma estrutura cúbica de face centrada, coordenados com átomos de carbono e nitrogênio (**Figura 4**), respectivamente (ZAKARIA; CHIKYOW, 2017).

**Figura 4.** Representação da célula unitária do azul da Prússia (a) insolúvel e (b) solúvel.



Fonte: extraído de (ZAKARIA; CHIKYOW, 2017).

Como está demonstrado na **Figura 4**, cátions de potássio e/ou férricos podem ocupar interstícios da estrutura, fazendo com que pesquisas acerca da

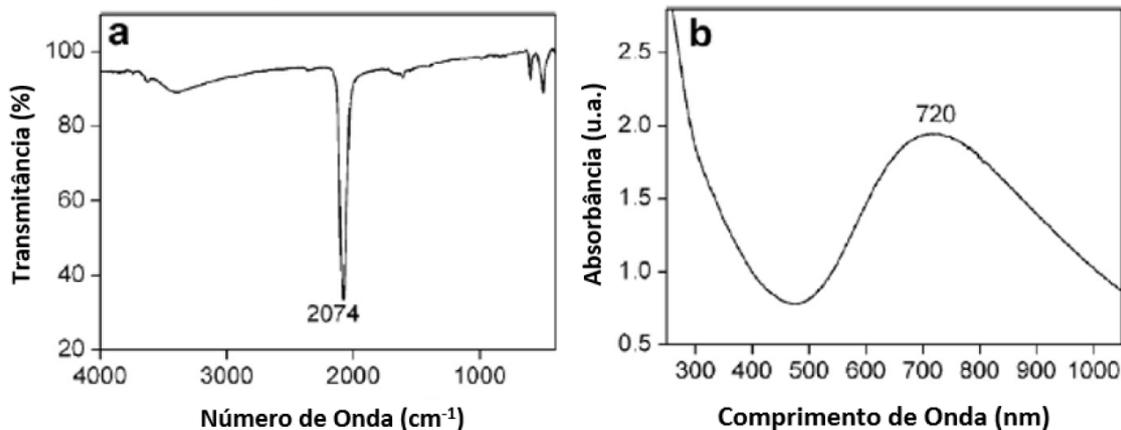
propriedade de adsorção do PB fossem realizadas. Trabalhos envolvendo o PB mostraram eficazes na remoção de tálio (OSORIO-RICO; SANTAMARIA; GALVÁN-ARZATE, 2017; YUMOTO *et al.*, 2017), rubídio (JIA *et al.*, 2017), céσιο (ATTALLAH *et al.*, 2018; JIA *et al.*, 2017), cobalto e molibdênio (ATTALLAH *et al.*, 2018), entre outros. Outros trabalhos apontam a importância dessas lacunas para a aplicação em sensores eletroquímicos (ABDULLAH; ALI; PERVAIZ, 2022; BLASQUES *et al.*, 2022).

Por outro lado, estudos apontam ausência de cátions férricos como contra íons na estrutura do PB, além de conter 14 a 15 moléculas de água em sua fórmula unitária (BUSER *et al.*, 1977). Estudos mais recentes mostram que o PB contém 14 moléculas de água, sendo seis coordenadas a átomos de Fe(III), enquanto as demais são de hidratação (MITRA *et al.*, 2015). Conseqüentemente, a estrutura do PB contém defeitos, podendo acarretar uma estequiometria variável, ocasionando dúvidas e levando à uma difícil obtenção de monocristal (AZHAR *et al.*, 2019).

Outro problema que instigou os pesquisadores foi o estado de oxidação dos átomos de ferro na estrutura do PB. Até meados do século XX, artigos apontavam duas fórmulas distintas: a reação entre sais de Fe(II) e ferricianido, formando azul de Turnbull (TB, do inglês, *Turnbull's blue*); e a reação entre sais de Fe(III) e ferrocianido, formando PB. Além disso, outros cientistas acreditavam que o número de oxidação dos átomos de ferro eram desconhecidos ou indistinguíveis. Em 1969, Hansen *et al.* mostraram três evidências confirmando o estado de oxidação dos metais: (i) avaliaram a frequência de estiramento C-N no PB. De acordo com os autores, o estiramento C-N para ferrocianidos ocorrem em números de onda mais baixos (2010-2120  $\text{cm}^{-1}$ ) do que em ferricianidos (2115-2176  $\text{cm}^{-1}$ ). Na **Figura 5a** é apresentado o espectro vibracional do PB, tendo o estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}$  um número de onda de 2074  $\text{cm}^{-1}$ ; (ii) a descrição da configuração eletrônica dos átomos de ferro no PB, utilizando a espectroscopia Mössbauer, mostrou uma forte interação quadrupolo, além da posição do pico determinar a coordenação do Fe(III) a átomos de nitrogênio, enquanto Fe(II) se coordena a átomos de carbono; (iii) o espectro eletrônico do PB (**Figura 5b**) apresenta uma transferência de carga de intervalência ( $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ ), responsável pela cor azul do composto. Desse modo, os átomos de ferro

possuem cargas distintas, descartando a possibilidade de os cátions metálicos da estrutura serem indistinguíveis (HANSEN; LITCHMAN; DAUB, 1969).

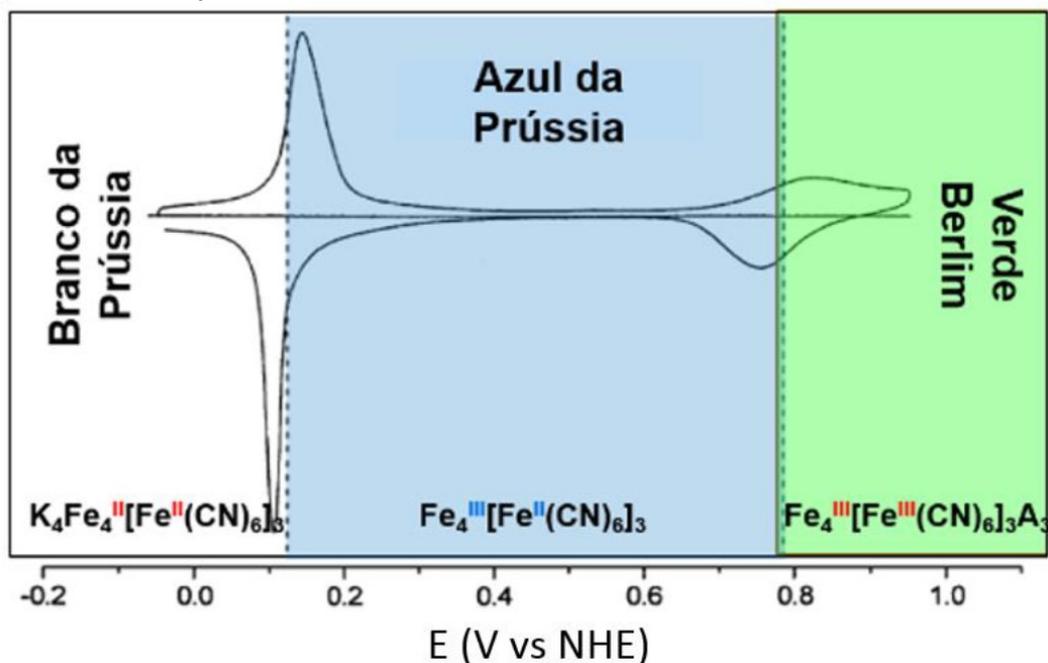
**Figura 5.** Espectro (a) vibracional na região do infravermelho e (b) eletrônico na região do ultravioleta e visível do azul da Prússia.



Fonte: adaptado de (SHEN *et al.*, 2014).

O PB pode apresentar ainda um comportamento electrocrômico, ou seja, uma mudança de cor como resultado de diferentes estados de oxidação dos átomos de ferro, ocasionada por uma descarga elétrica (TAO; LI; WANG, 2023). Tal propriedade pode ser observada através de um voltamograma cíclico característico do composto (**Figura 6**).

**Figura 6.** Voltamograma cíclico de eletrodo de carbono vítreo modificado com AP. Eletrodo referência de Ag/AgCl, contra eletrodo de platina, eletrólito suporte KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e velocidade de 40 mV s<sup>-1</sup>.



Fonte: adaptado de (SANTOS, 2015).

A forma totalmente reduzida é conhecida como branco da Prússia (PW, do inglês, *Prussian white*) e é produzida a partir da transferência de elétrons do eletrodo para o PB, sendo a carga compensada pelo aprisionamento de cátions na estrutura (**Equação 1.1**). Por outro lado, a forma totalmente oxidada é conhecida como verde de Berlim (BG, do inglês, Berlin Green) e envolve a captura de ânions presentes na solução eletrolítica (**Equação 1.2**) (SANTOS, 2015).



Apesar de ainda existirem dúvidas relacionadas à estrutura do AP, a sua aplicabilidade tem se mostrado vasta. Inicialmente, o AP foi utilizado como pigmento (SAMAIN *et al.*, 2013) e, após a observação de sua afinidade por cátions, o composto foi utilizado para captura de tálio e cério (FAUSTINO *et al.*, 2008). Propriedades eletroquímicas como eletrocromismo (TAO; LI; WANG, 2023), redução catalítica de peróxido de hidrogênio (SHEN *et al.*, 2014) e oxigênio molecular (ZHANG, G. *et al.*, 2020) e na área médica (LI, D. *et al.*, 2022) também são relatadas. Outros estudos utilizando esse composto possuem o foco em sensores eletroquímicos (KOMKOVA; KARYAKIN, 2022), células combustíveis (YANG *et al.*, 2019) e biocombustíveis (KAVALIAUSKAITĖ *et al.*, 2022) e baterias de sódio (JIANG *et al.*, 2016), além de se manter o estudo como sensor eletroquímico para diversos tipos de analitos (LI, R. *et al.*, 2022).

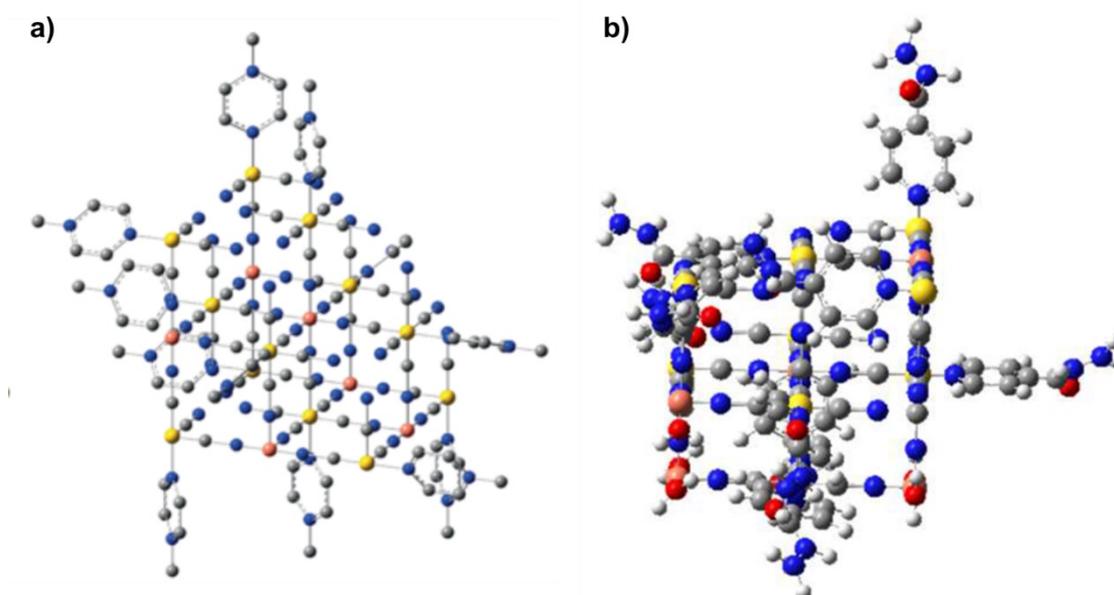
Se apenas o azul da Prússia tradicional trouxe tantos benefícios e aplicações para a ciência, a sua modificação amplia ainda mais os estudos. Ao trocar um ligante cianeto por um outro qualquer, mudanças estruturais e em suas propriedades são esperadas. Os polímeros inorgânicos com esta característica são aqui denominados de derivados do azul da Prússia (PBD, do inglês, *Prussian blue derivated*) e são descritos a seguir.

#### 1.4.2 Derivados do azul da Prússia

Com exceção ao nitroprussiato, devido ao seu caráter não inocente (LYUBIMOVA *et al.*, 2008), ao adicionar PCF em uma solução contendo  $\text{Fe}^{3+}$ , um PBD é comumente formado. Este tipo de composto pode ser representado

como  $\text{Fe}^{\text{III}}_x[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}^n]_y$ . A presença de um ligante que não contribui para a coordenação entre os átomos de ferro via ponte afeta a estrutura, inviabilizando as proporções de 1:1 de átomos de  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$ , como nas estruturas modeladas para os PBDs contendo os ligantes metilpirazínio (MONTEIRO *et al.*, 2017) e isoniazida (KROTH *et al.*, 2020). As estruturas propostas são apresentadas na **Figura 7**. Apesar de pouco se saber sobre a estrutura desta classe polimérica, a formação de nanopartículas cúbicas uniformes, em temperatura ambiente e meio aquoso, se mostrou eficaz sem a necessidade de adição de templates ou surfactantes (GHASDIAN *et al.*, 2013).

**Figura 7.** Modelos propostos das estruturas dos polímeros complexos: a) PB-mpz e b) PB-ish. (mpz = metilpirazínio; ish = isoniazida).



Fonte: adaptado das referências (KROTH *et al.*, 2020; MONTEIRO *et al.*, 2017).

Os complexos desta classe apresentam as transições de carga presentes no PCF, com um deslocamento para maiores energias, e exibem transições de intervalência, característica do azul da Prússia, produzindo efeitos metalocrômicos (MANGONI *et al.*, 2019; SHINOHARA *et al.*, 2019). Do ponto de vista eletroquímico, a presença de um ligante distinto ao cianeto também afeta o potencial de oxirredução dos átomos de ferro da estrutura, como no caso do PB-amin,  $\text{Fe}_x[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]_y$ , que reduz o potencial do processo  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  (BONACIN *et al.*, 2018) e o PB-mpz,  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{mpz})]_2$ , que aumenta o potencial deste mesmo processo de oxidação (MONTEIRO *et al.*, 2017).

Ainda na perspectiva eletroquímica, estes compostos, assim como o azul da Prússia, podem ser utilizados como sensores de diversos analitos, como ácido ascórbico (MORANDI PIRES *et al.*, 2014), cisteína (KALINKE *et al.*, 2022), peróxido de hidrogênio (MONTEIRO *et al.*, 2017), e na redução eletrocatalítica de oxigênio (PIRES; GALDINO; BONACIN, 2017). Da mesma forma que a alteração de um ligante traz implicações estruturais e nas propriedades estruturais, espectroscópicas e eletroquímicas, a troca de um dos centros metálicos por outro metal de transição trará consequências para a classe de polímeros inorgânicos. Esta troca de centro metálico forma os chamados análogos do azul da Prússia (PBA, do inglês, *Prussian blue analogue*), discutidos na seção seguinte.

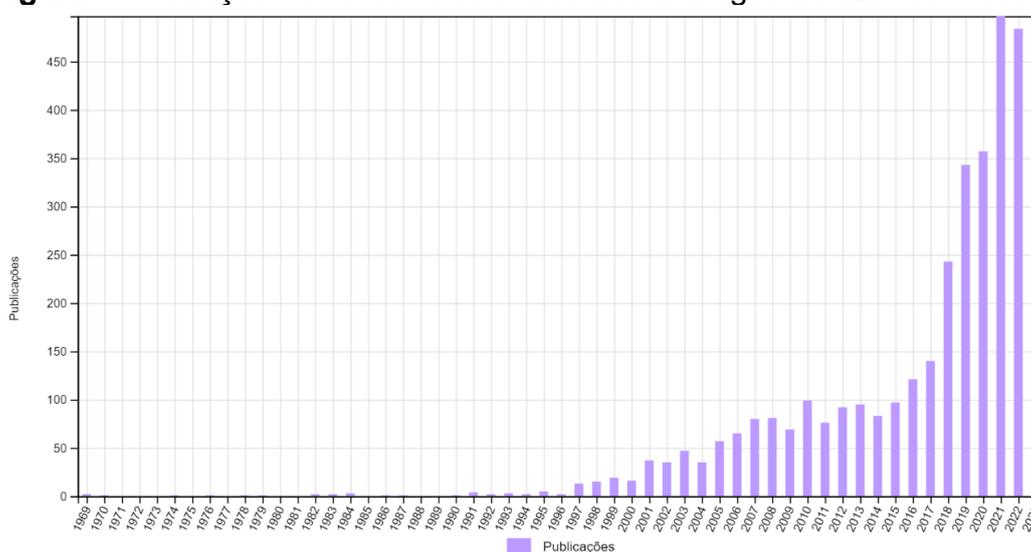
### **1.4.3 Análogos do azul da Prússia**

Os PBA são complexos de cianeto com a estrutura  $A_xT[M(CN)_6].nH_2O$ , onde A = íons alcalinos (Na, K, Rb, Cs); T = metal de transição (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd); e M = metal de transição com o máximo de seis elétrons ocupando os orbitais  $t_{2g}$  (Cr, Mn, Fe, Co, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, etc.) (LÓPEZ; ORTEGA; REGUERA, 2022). Compostos desta classe possuem alta capacidade de inserção de íons alcalinos e alcalinos terrosos, via reação reversível envolvendo dois elétrons, área superficial específica relativamente alta, baixo custo e fácil preparação (HURLBUTT *et al.*, 2018).

Pesquisas envolvendo os PBA vem se desenvolvendo desde 1969, com o seu crescimento acentuado a partir de 1997 (**Figura 8**), mostrando que esta classe de polímero inorgânico tem sido aplicada em diversas áreas, devido sua extensa flexibilidade e potencialidades. Dentre as aplicações, tem-se armazenamento de gases (KRAP *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2018), transporte de fármacos (BAI *et al.*, 2021; CHEN *et al.*, 2017), catálise e fotocatálise (GUO *et al.*, 2018; SINGH; PANDEY, 2020), remediação ambiental (ALI; SAMI; EL-SAYED, 2020; KIM *et al.*, 2021) e aplicações eletroquímicas (CHEN *et al.*, 2020; PIRES *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2021), incluindo sensores (BARETTA *et al.*, 2023; FENG *et al.*, 2023; LI, R. *et al.*, 2022; PSOTTA *et al.*, 2023; TONG *et al.*, 2023).

Além dos PBA, alguns autores pesquisaram sobre compostos análogos ao azul da Prússia, mas originados de espécies PCF, formando os MPBA-L, onde M é o metal substituinte do Fe<sup>III</sup> e L é o ligante pertencente ao PCF. Um estudo sobre o PB-phtpz e ZnPB-phtpz (phtpz = fenilterpirazina) identificou bandas de transferência de carga Fe → phtpz para os dois polímeros (característica do PCF-phtpz) e a presença de uma banda de intervalência apenas para o PB-phtpz (MANGONI *et al.*, 2019). No trabalho feito por Shinohara e colaboradores, diversos PBA-pyCN (pyCN = 4-cianopiridina) foram sintetizados. Além do PB-pyCN, o CuPB-pyCN exibiu transição de intervalência (SHINOHARA *et al.*, 2019).

**Figura 8.** Produção científica relacionada aos análogos do azul da Prússia.



Fonte: extraído da plataforma *Web of Science*, pesquisa por “*Prussian blue analogue*”.

Unido a mudança estrutural e hidrofiliçidade do BPA de cobalto, ocasionada pelo ligante brometo de decilpirazinium (decpz), o CoPCF-decpz foi utilizado na catálise de olefinas, apresentando uma baixa energia de ativação (LIU, L. *et al.*, 2022). Ainda acerca da estrutura, Hao e colaboradores sintetizaram dois polímeros complexos PBA-L utilizando Fe e Mn. Estes complexos revelaram uma estrutura unidimensional, indicando a influência estérica devido à presença dos ligantes bpy (2,2'-bipiridina) e mim (metilimidazol) (HAO *et al.*, 2020).

Com o foco nas mudanças eletroquímicas dos PBA-L, Pires e colaboradores compararam o efeito de diferentes CoPCFs com o CoHCF na oxidação da água. Os resultados indicaram que os polímeros de coordenação

provenientes dos PCFs apresentaram maiores correntes e menores potenciais, sugerindo que a relação entre a atividade catalítica e a substituição de ligantes é uma combinação de efeitos eletrônicos impostos tanto pela natureza do ligante, quanto pelos efeitos morfológicos, o que contribui para o aumento ou diminuição de sítios ativos expostos e o transporte de carga através do polímero inorgânico (PIRES *et al.*, 2020). Aksoy e colaboradores também avaliaram a oxidação da água através do polímero complexo CoPCF-vpy (vpy = vinilpiridina). Uma diminuição de 90 mV no processo catalítico foi observado, devido ao aumento do número de sítios catalíticos em cerca de sete vezes, comparado ao CoHCF (AKSOcY; NUNE; KARADAS, 2016).

Como descrito até aqui, os compostos PCF-L, PB-L e PBA-L podem ser utilizados em diversas aplicações, sobretudo nas de análises eletroquímicas. Assim, a seção seguinte dá ênfase aos principais tipos de sensores eletroquímicos para determinação de analitos.

## 1.5 SENSORES ELETROQUÍMICOS

Na preparação de eletrodos para sensoriamento de analitos, cinco pontos merecem atenção: o tipo de eletrodo de trabalho, o material eletroativo, a síntese do material na superfície do eletrodo (método de síntese), o método de determinação e a aplicação. Tendo como base compostos inorgânicos poliméricos de interesse deste trabalho, os dados referentes aos sensores estão sumarizados na **Tabela 1**.

**Tabela 1.** Sensores com base em PB, PBD e PBA. (mpz = metilpirazínio)

<b>Eletrodo</b>	<b>Técnicas Eletroativas</b>	<b>Método de síntese</b>	<b>Composto</b>	<b>Analitos</b>	<b>Referência</b>
ouro	cronoamperometria e pulso diferencial	eletrodeposição	YPB	ácido ascórbico	(HATAMIE <i>et al.</i> , 2019)
ouro	cronoamperometria e voltametria cíclica	eletrodeposição	PB	peróxido de hidrogênio	(HUANG <i>et al.</i> , 2019)
ITO	cronoamperometria e voltametria cíclica	eletrodeposição	CuPB	captopril	(ZHANG <i>et al.</i> , 2015)
carbono vítreo	cronoamperometria e voltametria cíclica	coprecipitação	PB-mpz	peróxido de hidrogênio	(MONTEIRO <i>et al.</i> , 2017)
carbono vítreo	voltametria de pulso diferencial	coprecipitação	MnPB	riboflavin	(SELVARAJAN; SUGANTHI; RAJARAJAN, 2018)
pasta de carbono	cronoamperometria	eletrodeposição	CoPB	sulfito e nitrito	(HELI <i>et al.</i> , 2012)
pasta de carbono	cronoamperometria e voltametria cíclica	coprecipitação	CuFePB	dopamina	(PANDEY; PANDAY, 2016)

Fonte: elaborada pelo autor

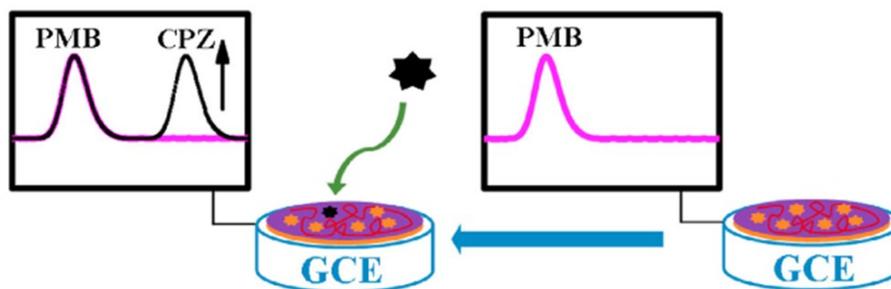
Dentre os métodos de síntese, o de eletrodeposição e coprecipitação são os mais comuns. A eletrodeposição consiste na aplicação de um potencial em uma solução ácida do eletrólito suporte contendo HCF ou PCF e o sal do metal de interesse, de modo que o potencial reduza um dos metais e a reação de formação do PBA ocorra na superfície do eletrodo, formando um filme fino de fácil controle (HUANG *et al.*, 2019). Este tipo de modificação do eletrodo é bastante comum nos eletrodos de trabalho de carbono vítreo, ouro, ITO (do inglês, *indium tin oxide*) e FTO (do inglês, *fluorine doped tin oxide*). Já o termo coprecipitação é utilizado quando o composto previamente sintetizado é adicionado ao eletrodo. Em eletrodos tradicionais, como o de carbono vítreo, uma suspensão do polímero inorgânico é gotejada na superfície do eletrodo e ele é deixado para secar em temperatura ambiente (SELVARAJAN; SUGANTHI; RAJARAJAN, 2018). Há também a possibilidade de fabricação do eletrodo contendo o PBA de interesse, como é realizado para eletrodos de pasta de carbono. A composição do eletrodo é de grafite em pó, um aglutinante, geralmente o Nujol e o composto de interesse, tendo a porcentagem dos compostos variadas conforme fabricações (HELI *et al.*, 2012; PANDEY; PANDAY, 2016).

Em todos os casos acima citados, os sensores eletroquímicos dependem da medida precisa de um único sinal de intensidade de corrente, o que pode ocasionar em baixa repetibilidade, confiabilidade e precisão, e as vezes até resultados falso-negativos (ZHANG *et al.*, 2022). Por este motivo, sensores eletroquímicos ratiométricos tem ganhado atenção nos últimos tempos e é descrito no tópico seguinte.

### 1.5.1 Sensores eletroquímicos ratiométricos

De forma geral, os sensores eletroquímicos ratiométricos (RECS, do inglês, *ratiometric electrochemical sensor*) exibem dois sinais: um sinal gerado pelo composto referência e o outro sinal gerado pelo analito (**Figura 9**). De acordo com a dependência dos sinais eletroquímicos dos analitos, os RECS podem ser divididos em duas estratégias. A primeira estratégia é quando apenas um sinal é dependente do analito, enquanto o outro sinal se mantém praticamente inalterado na presença ou ausência da molécula alvo. A segunda estratégia é quando os dois sinais se alteram de forma oposta em relação ao sinal do analito (ZHANG, W. *et al.*, 2020).

**Figura 9.** Esquema de resposta de um sensor eletroquímico ratiométrico.  
(PMB = polímero de azul de metileno; CPZ = clorpromazina)



Fonte: adaptado de (LIU, Y. *et al.*, 2022).

Na estratégia dependente de único sinal a introdução de compostos com atividade redox como referência diminui fatores interferentes provenientes do equipamento, do ambiente, das amostras e fatores pessoais, resultando num incremento da precisão, reprodutibilidade e estabilidade. Há duas formas de inserir o composto referência: adicionando-o ao eletrodo ou adicionando-o à solução. Modificar o eletrodo consiste em inserir o composto referência na superfície do eletrodo, através de adsorção física, ligação química (ZHANG; WANG; LI, 2019) ou preparo de eletrodo de pasta de carbono (FRANZOI *et al.*,

2009). Já a adição à solução simplifica o processo, pois o composto de referência é adicionado diretamente na solução eletrolítica e o eletrodo de trabalho pode ser utilizado sem modificações ou com modificações simples (ZHU *et al.*, 2020).

Já na estratégia dependente de dois sinais de referência há duas possibilidades: capturar ou liberar o composto referência; ou alterar a distância entre o composto referência e a superfície do eletrodo. Em ambos os casos o objetivo é fazer com que o sinal de um composto referência seja aumentado e o outro composto referência seja diminuído, devido ao aumento da concentração do analito. Esta estratégia aumenta a sensibilidade de detecção, evita interferências não relacionadas ao analito, como a alteração da área de superfície do eletrodo e a adsorção não específica de moléculas alvo. Utilizar a proporção de sinais de duas moléculas eletroativas na superfície do eletrodo como sinal de saída reduz a flutuação de sinal causada por amostras complexas, podendo melhorar a reprodutibilidade e a estabilidade (LI *et al.*, 2019). Compostos como o ferroceno, azul de metileno e tionina podem ser utilizados neste tipo de estratégia (ZHANG *et al.*, 2022).

Diversos RECS tem sido aplicados em sensores e biossensores para determinação de clorpromazina (LIU, Y. *et al.*, 2022), doxorrubicina (RONG *et al.*, 2022), micotoxinas (ZHU *et al.*, 2022), hidroxianisol butilado (XIAO *et al.*, 2022), dopamina (LUO; WANG; KAN, 2022), bisfenol (SHEN *et al.*, 2023), dentre outros.

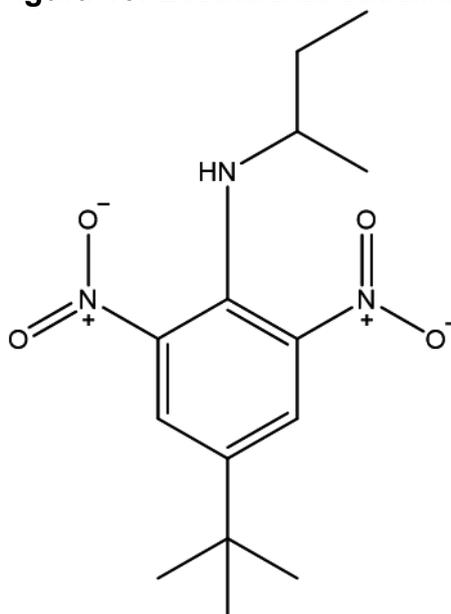
Levando em consideração a estabilidade do sinal eletroquímico do azul da Prússia e análogos, esse tipo de polímero de coordenação já se mostrou capaz de ser utilizado como referência interna em sensores eletroquímicos ratiométricos para determinação de imidacloprida (LIU *et al.*, 2021) e ocratoxina A (ZHOU *et al.*, 2023).

Nesta perspectiva, compostos que possam prejudicar o meio ambiente podem ser alvos de análises capazes de detectá-los com o intuito de evitar danos. Os RECS podem então serem utilizados na detecção e determinação de analitos eletroativos, como a butralina, descrita a seguir.

## 1.6 BUTRALINA

A determinação da butralina (BTL), *N*-sec-butil-4-terc-butil-2,6-dinitroanilina (**Figura 10**), é de grande importância, uma vez que a BTL é usada como herbicida pré-emergente em produtos agrícolas como algodão, girassol, arroz, amendoim, milho e hortaliças, aplicado diretamente no solo e na água (GERENT *et al.*, 2021; YANG, L. *et al.*, 2020). Os herbicidas da classe dinitroanilina são moléculas pouco solúveis em água e moderadamente persistente no solo, por serem adsorvidas por ácido húmico e matéria orgânica, tendo um tempo de meia-vida de 3 a 12 meses, apresentando um risco potencial para o meio ambiente e para a saúde humana (GHATGE *et al.*, 2021).

**Figura 10.** Estrutura da butralina.



Fonte: elaborada pelo autor.

O mecanismo de ação da BTL é baseado na inibição da divisão celular, inibindo o crescimento de raízes e brotos jovens, eventualmente levando a planta à morte (YANG, L. *et al.*, 2020). No Brasil, o uso da BTL é permitido apenas no cultivo de tabaco e na concentração máxima de 0,5 ppm (ANVISA, 2020). Já em testes realizados em ratos, a BTL pode causar um aumento significativo de enzimas da função hepática, peroxidação lipídica e espécies reativas de oxigênio (REFAIE *et al.*, 2020). No corpo humano, a BTL pode proporcionar distúrbios endocrinológicos ou imunológicos (POHANISH, 2017).

Pesquisas utilizando técnicas cromatográficas tem sido empregadas para a determinação deste herbicida em água superficial (WANG, X. *et al.*, 2022), folhas de tabaco (LIU *et al.*, 2004), ou mesmo em ensaios em tampão fosfato-salino (XU *et al.*, 2022).

Tratando-se de sensores eletroquímicos para a determinação de BTL, apenas dois trabalhos são encontrados na literatura. O primeiro desenvolveu um método polarográfico para determinação de BTL usando um eletrodo gotejante de mercúrio (SREEDHAR; REDDY, 2002) e o segundo utilizou um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas bimetálicas de Co-Ag estabilizadas em poli(vinilpirrolidona) (GERENT *et al.*, 2021).

Uma vez que o PB possui atividade eletroquímica estável e é utilizado para a determinação de diversos analitos, neste trabalho a motivação foi avaliar o uso de um complexo polimérico (e a influência da quinazolina) como padrão interno de um sensor eletroquímico ratiométrico para determinação da BTL.

# **CAPÍTULO 2**

## **OBJETIVOS**

## 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar polímeros de coordenação de cianidoferratos e quinazolina para o desenvolvimento de um novo sensor eletroquímico ratiométrico aplicado na determinação de butralina.

## 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

### 2.2.1 Síntese e caracterização do complexo precursor

- Sintetizar o complexo precursor, aminopentacianidoferrato(II) de sódio (PCF-amin);
- Compreender a reação de substituição do ligante NO por NH<sub>3</sub>;
- Caracterizar o complexo sintetizado através das técnicas de análise elementar, espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês, *Fourier-transform infra red spectroscopy*) e voltametria cíclica (CV, do inglês, *cyclic voltammetry*).

### 2.2.2 Síntese e caracterização do complexo pentacianido(quinazolina)ferrato(II) de sódio

- Sintetizar o complexo pentacianido(quinazolina)ferrato(II) de sódio (PCF-qnz);
- Caracterizar o complexo sintetizado através das técnicas de análise elementar, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês, *x-ray photoelectron spectroscopy*), UV-Vis, FTIR, CV e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR, do inglês, *electron paramagnetic resonance*);
- Compreender o mecanismo de reação de troca de ligante NH<sub>3</sub> por quinazolina (qnz);
- Determinar a proporção de ferro e quinazolina na estrutura do complexo.

### **2.2.3 Síntese e caracterização do complexo polimérico pentacianido(quinazolina)ferrato férrico**

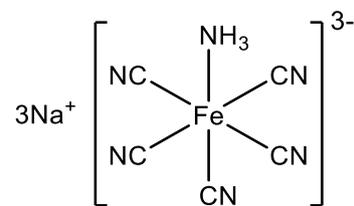
- Sintetizar o complexo polimérico pentacianido(quinazolina)ferrato férrico (PB-qnz);
- Caracterizar o polímero inorgânico sintetizado através das técnicas de XPS, UV-Vis, FTIR, CV e EPR;
- Determinar a proporção de ferro e PCF-qnz na estrutura do complexo polimérico.

### **2.2.4 Síntese e caracterização do complexo polimérico pentacianido(quinazolina)ferrato de zinco**

- Sintetizar o complexo polimérico pentacianido(quinazolina)ferrato de zinco (ZnPB-qnz);
- Caracterizar o polímero inorgânico sintetizado através das técnicas de XPS, UV-Vis, FTIR, CV e EPR.

### **2.2.5 Construção do sensor eletroquímico ratiométrico para determinação de butralina**

- Construir o sensor eletroquímico de pasta de carbono modificado com ZnPB-qnz e caracterizar por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês, *electrochemical impedance spectroscopy*) e CV;
- Avaliar a performance do sensor eletroquímico ratiométrico para detecção de butralina, através da técnica de voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês, *squarewave voltammetry*);
- Avaliar e otimizar o sensor eletroquímico ratiométrico;
- Aplicar o método proposto para a determinação de butralina em amostras de alface e batata.



# CAPÍTULO 3

## AMINOPENTACIANIDOFERRATO(II) DE SÓDIO

### 3.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo se objetiva a descrever a síntese e caracterização do complexo precursor aminopentacianidoferrato(II) de sódio (PCF-amin), utilizando o nitroprussiato como complexo de partida. Os resultados aqui descritos servem de base para a discussão do complexo pentacianido(quinazolina)ferrato(II) de sódio (PCF-qnz), o qual é utilizado para a formação do polímero complexo de interesse deste trabalho.

### 3.2 EXPERIMENTAL

#### 3.2.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados na síntese e caracterização do PCF-amin foram de grau analítico e não passaram por nenhum tratamento prévio. Os principais reagentes e solventes são mostrados na **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Principais reagentes e solventes utilizados para síntese e caracterização do PCF-amin.

Composto	Fórmula Química	Pureza (%)	MM (g mol <sup>-1</sup> )	Marca
Cloreto de potássio	KCl	99	74,56	Vetec
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	99,8	46,07	Neon
Hidróxido de amônio	NH <sub>4</sub> OH	27	35,05	Dinâmica
Iodeto de sódio	NaI	99,2	149,89	Neon
Nitroprussiato	Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO].2H <sub>2</sub> O	99,2	297,95	Neon

Fonte: elaborada pelo autor.

#### 3.2.2 Síntese do PCF-amin

Adicionou-se 6,00 g (20,00 mmol) de nitroprussiato em 40,00 mL (280,00 mmol) de hidróxido de amônio, num erlenmeyer de 250 mL. Manteve-se o frasco sob agitação até a completa solubilização do complexo. Após, cobriu-se o frasco com papel alumínio, para bloqueio da luz, e tampou-se a boca do frasco com algodão, para evitar a entrada de corpos estranhos e permitir a saída de gases formados (**Equação 2.1**). Manteve-se a solução sob agitação por 3 h,

observando-se uma coloração amarelo escuro, característica do complexo desejado. Logo após, adicionou-se 6,00 g (40,00 mmol) de iodeto de sódio, para precipitação do composto, seguida da adição lenta de 100,00 mL de etanol. Por fim, filtrou-se o sólido, com uma bomba de vácuo, lavando-o com etanol. O composto foi armazenado em um dessecador até a obtenção de massa constante.

### **3.2.3 Caracterização do PCF-amin**

A análise elementar do complexo precursor (PCF-amin) foi realizada usando um analisador elementar CHNOS modelo EA 1110 CHNS-O, da marca CE Instruments, com o objetivo de verificar a percentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio e, conseqüentemente, obter a fórmula molecular.

Os espectros eletrônicos foram obtidos através de um espectrofotômetro de UV-Vis modelo Lambda 35 UV/Vis Spectrometer, da marca Perkin Elmer, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, com uma varredura espectral de 200 a 1000 nm, com o objetivo de identificar os comprimentos de onda que ocorrem transições eletrônicas do complexo.

O espectro de infravermelho do PCF-amin foi coletado, utilizando pastilha de KBr, através de um espectrofotômetro de infravermelho modelo FTLA 2000, da marca ABB, com o objetivo de identificar o número de onda das principais vibrações atômicas do composto. Ao comparar os espectros de infravermelho com o nitroprussiato é possível confirmar que houve a coordenação, devido à ausência de bandas do ligante de saída e à presença de bandas do ligante de entrada.

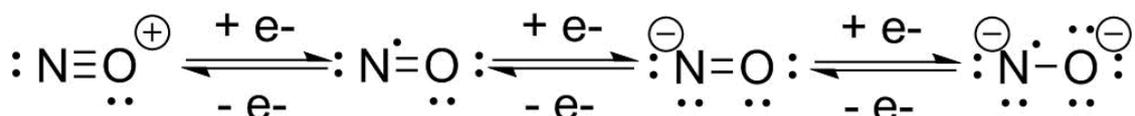
Os Voltamogramas cíclicos foram obtidos através de um potenciostato/galvanostato modelo VersaSTAT 3, da marca Princeton Applied Research, utilizando uma solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte em todas as medidas. Um eletrodo de carbono vítreo foi utilizado como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl (com solução de KCl 3 mol L<sup>-1</sup>) como eletrodo referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar. Para cada medida, soluções do complexo estavam numa concentração de 5,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> e foi purgado gás nitrogênio antes da análise. O objetivo desta técnica é verificar o potencial de

oxirredução do complexo, permitindo a confirmação da formação do composto de coordenação precursor, bem como elucidar o seu comportamento eletroquímico.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O complexo de partida para a formação do PCF-amin é conhecido como nitroprussiato de sódio ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Este composto apresenta o ligante nitrosil, que exibe um caráter não inocente, o que acarreta controvérsias referente ao estado de oxidação da espécie (WANNER *et al.*, 2001). Diversos estudos mostram que ligantes nitrosil podem se coordenar a metais na forma de  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}^\bullet$ ,  $\text{NO}^-$  e até mesmo  $\text{NO}^{2-}$  (**Figura 11**) (KAIM *et al.*, 2020).

**Figura 11.** Reações redox do  $\text{NO}^n$ .

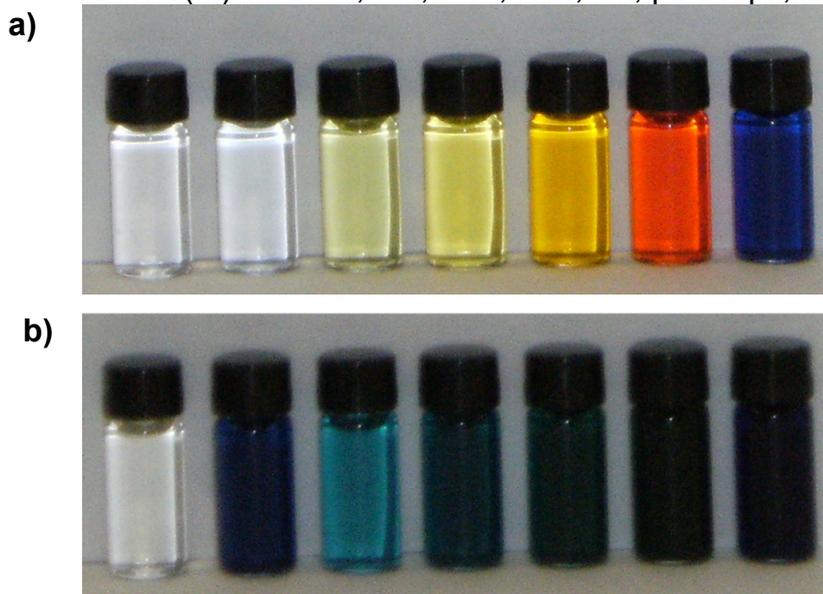


Fonte: Adaptado da referência (KAIM *et al.*, 2020).

Segundo Lebrero e colaboradores, estudos teóricos acerca do íon nitroprussiato estão de acordo com dados de raios X, tendo as distâncias de ligação ( $r_{\text{FeN}} = 1,621 \text{ \AA}$ ) e a geometria otimizada ( $\text{C}_{4v}$ ) coerentes com a coordenação  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NO}^+]$ . Quando o ligante nitrosil se apresenta na forma  $\text{N}\equiv\text{O}^+$ , tende a formar ligação linear com o metal e a ligação é mais próxima ao metal do que a forma  $\text{N}=\text{O}^-$  ( $r_{\text{FeN}=\text{O}} = 1,737 \text{ \AA}$ ). Além disso, os espectros na região do infravermelho ( $1932 \text{ cm}^{-1}$ ) e UV-Vis podem ser interpretados corretamente de acordo com os cálculos do trabalho. Devido a ligação tripla, a frequência de estiramento  $\nu(\text{NO})$  ocorre em número de ondas maiores ( $1610\text{-}1830 \text{ cm}^{-1}$ ) do que na forma  $\text{N}=\text{O}^-$  ( $1520\text{-}1720 \text{ cm}^{-1}$ ) (LEBRERO *et al.*, 2001; PFENNIG, 2021).

Apesar das informações descritas acima, ao misturar uma solução de cloreto de ferro(III) com nitroprussiato não ocorre a formação de um derivado do azul da Prússia, como acontece para os demais pentacianidoferrato(II) (BROWN, 1970). A **Figura 12** mostra soluções de nitroprussiato, hexacianidoferrato(II) e pentacianidoferrato(II) na presença e ausência de cloreto de ferro(III).

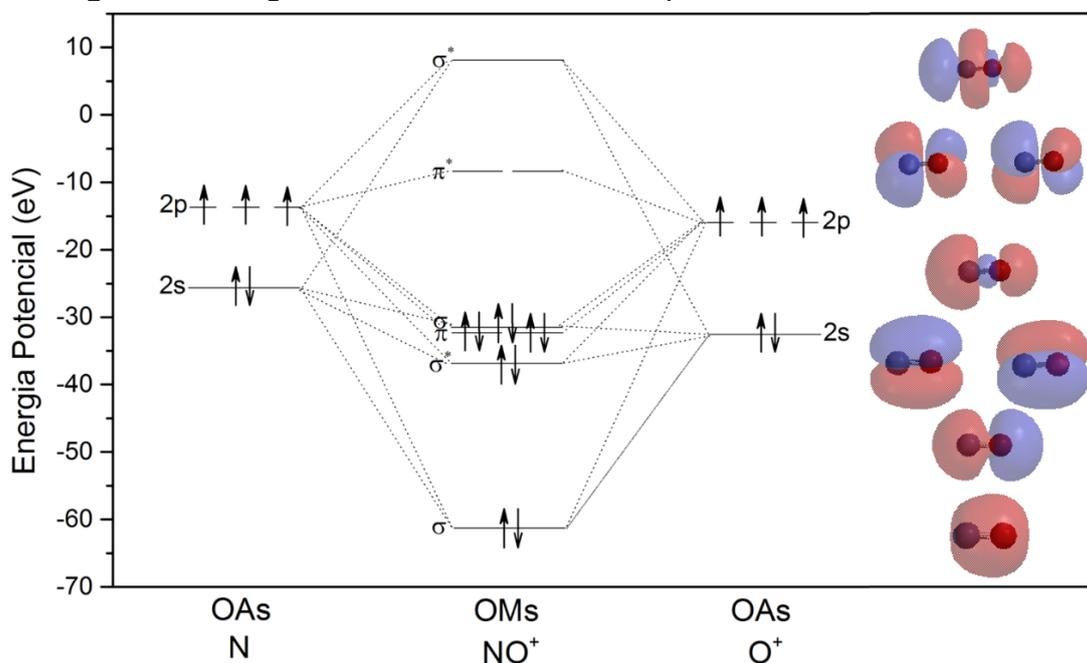
**Figura 12.** Soluções aquosas de  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}]^{n-}$ , na ausência (a) e presença (b) de cloreto de ferro(III). X = NO, CN, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, isn, pz e mpz, nesta ordem.



Fonte: elaborada pelo autor

Do ponto de vista reacional, o nitrogênio do  $\text{NO}^+$  pode sofrer um ataque nucleofílico, uma vez que os seus orbitais desocupados de menor energia (LUMO) apresentam maior probabilidade eletrônica (**Figura 13**).

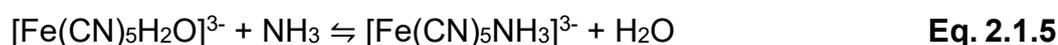
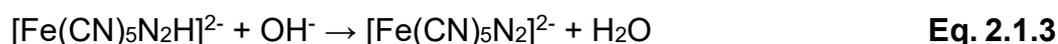
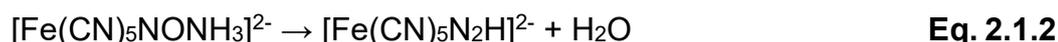
**Figura 13.** Diagrama de orbital molecular qualitativo do cátion nitrosil.



Fonte: elaborada pelo autor.

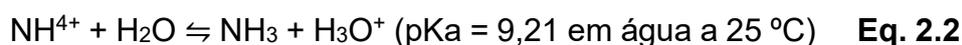
Para a formação do PCF-amin, a reação consiste em um ataque ao  $\text{NO}^+$  seguido da decomposição do aduto formado. Esta reação pode ocorrer por dois

caminhos distintos, a depender da concentração de amônia e do pH do meio (KATZ *et al.*, 1980). Em  $\text{pH} \geq 13,0$  ou com concentração de amônia superior a  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , a reação ocorre de acordo com a **Equação 2.1** (mecanismo descrito pelas **Equações 2.1.1-2.1.5**):



No âmbito cinético, a constante de formação de  $\text{NH}_3\text{NO}^+$  varia entre  $10^{-5}$ - $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , enquanto a formação de  $\text{NO}_2\text{H}$  varia entre  $10^{-2}$ - $10^{-4}$  (a depender do pH e concentração de amônia), fazendo do  $\text{NH}_3$  um nucleófilo mais fraco que o  $\text{OH}^-$  (KATZ *et al.*, 1980; MACIEJOWSKA *et al.*, 1999).

Como descrito na **seção 3.2.2**, a reação ocorreu numa mistura de 6,00 g de nitroprussiato em 40,00 mL de hidróxido de amônio ( $\text{pH} = 12,00$  e  $C \approx 7 \text{ mol L}^{-1}$ ). Além disso, o pH elevado favorece a formação dos produtos da **Equação 2.2**, garantindo uma alta concentração de amônia no meio reacional.



Sob estas condições, é possível ocorrer o ataque nucleófilo partindo da amônia, favorecendo a reação representada pela **Equação 2.1**. Olabe e Estiú realizaram cálculos teóricos para os intermediários  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{OH}]^{2-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2]^{3-}$  a partir da formação de  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NONH}_3]^{2-}$  (OLABE; ESTIÚ, 2003). As etapas para formação dos intermediários previstos foram baseadas no mecanismo de nitroação de aminas (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012), mas adaptadas para o meio básico. Assim, os orbitais HOMO ou LUMO (calculados qualitativamente com o programa Spartan '14) estão representados para melhor ilustrar as etapas.

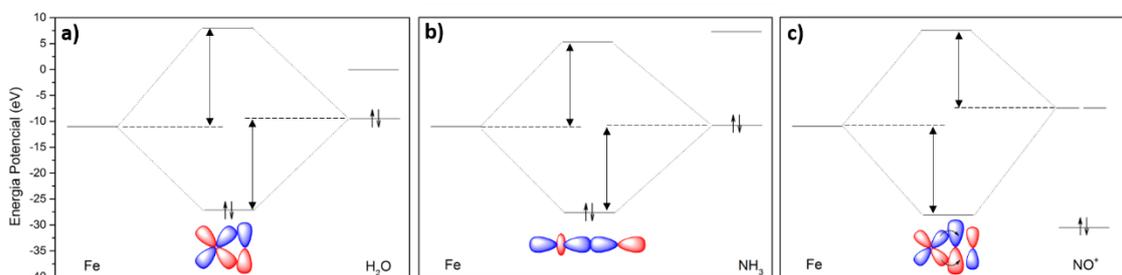
Como já mencionado anteriormente, o  $\text{NH}_3$  faz um ataque nucleofílico ao  $\text{NO}^+$ , formando o aduto  $\text{NONH}_3^+$ . Em seguida, devido ao meio básico,  $\text{OH}^-$  interage com o orbital LUMO equivalente ao do  $\text{NH}_3$ , tendo como produto água e a espécie  $\text{NH}_2\text{NO}$ . A nova espécie formada apresenta o HOMO com uma densidade eletrônica sobre o átomo de oxigênio maior que na espécie  $\text{NONH}_3^+$ , além de uma energia mais próxima do LUMO da água. Tais circunstâncias fazem com que  $\text{NH}_2\text{NO}$  aja como nucleófilo, atacando a molécula de água e formando  $\text{NH}_2\text{NOH}^+$ . O orbital LUMO do  $\text{NH}_2\text{NOH}^+$  possui uma maior probabilidade eletrônica no nitrogênio  $\text{NH}_2$ , e após um rearranjo eletrônico, o orbital p do oxigênio pode interagir com um próton do grupo  $\text{NH}_2$ . A formação da molécula de água tem como consequência uma melhor distribuição eletrônica entre os átomos de nitrogênio e sem a participação efetiva do oxigênio, permitindo a saída da água e formando o íon  $\text{N}_2\text{H}^+$ . O próton deste cátion é, então, atacado pela hidroxila, tendo como etapa final a formação de  $\text{N}_2$ . Todo este processo acarreta uma variação de entalpia de  $-20 \text{ kcal mol}^{-1}$ , ou seja, uma reação favorável (OLABE; ESTIÚ, 2003).

A etapa seguinte (**Equação 2.1.4**) é favorecida termodinamicamente, pois a liberação de  $\text{N}_2$  gasoso proporciona um ganho entrópico. Já a etapa representada pela **Equação 2.1.5** pode ser discutida com base no caráter da formação da ligação entre os ligantes ( $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$ ) e o metal (Fe), através do modelo de sobreposição angular (**Figura 14**). Embora o modelo seja limitado, focando-se apenas nos orbitais d do átomo central, ele serve qualitativamente para a discussão, pois os orbitais de fronteira de compostos de coordenação comumente possuem orbitais d do metal (sobretudo os pentacianidoferrato (FORMIGA; VANCOILLIE; PIERLOOT, 2013; LEBRERO *et al.*, 2001)). A eficiência da sobreposição depende fortemente de como os orbitais do metal e dos ligantes estão dispostos no espaço. Assim, um orbital molecular com grande contribuição do orbital d do ferro pode ser determinado somando-se os efeitos de cada ligante no orbital d do metal de origem. Uma vez que a única distinção dos complexos são os ligantes de entrada ( $\text{NH}_3$ ) e saída ( $\text{H}_2\text{O}$ ), pode-se comparar a sobreposição dos orbitais desses ligantes em relação aos orbitais d do átomo de ferro.

Para o ligante H<sub>2</sub>O, cujo orbital HOMO é um orbital p não-ligante proveniente do átomo de oxigênio, devido a sua orientação espacial, a interação possível para que haja a coordenação é de caráter  $\pi$ . A interação  $\pi$  mais forte ocorre entre o orbital  $d_{xz}$  do ferro com o orbital p do oxigênio. Dessa forma, o orbital molecular com maior contribuição do orbital d tem maior energia, enquanto o orbital molecular de menor energia é proveniente do orbital doador- $\pi$  (**Figura 14a**).

Para o ligante NH<sub>3</sub>, cujo orbital HOMO é um orbital p não-ligante proveniente do átomo de nitrogênio, devido a sua orientação espacial, a interação possível para que haja a ligação é de caráter  $\sigma$ . A interação  $\sigma$  mais forte é definida pela interação entre o orbital  $d_{z^2}$  do metal com o orbital p do nitrogênio. Neste caso, o orbital molecular com maior contribuição do orbital d também possui maior energia, enquanto o orbital molecular de menor energia é proveniente do orbital doador- $\sigma$  (**Figura 14b**) (MIESSLER, 2008).

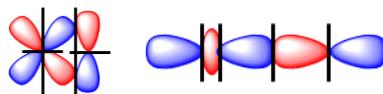
**Figura 14.** Modelo de sobreposição angular de caráter doador- $\pi$  (a), doador- $\sigma$  (b) e receptor- $\pi$  (c).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores das energias dos orbitais mostradas na **Figura 6** foram baseados na referência (MIESSLER, 2008), para o ferro, e no cálculo qualitativo realizado pelo programa Spartan 14', versão 1.1.4, para os orbitais moleculares da água, amônia e cátion nitrosil. Já os valores das energias dos orbitais moleculares resultantes são arbitrários. Embora as energias do HOMO da água (-8.4 eV) e da amônia (-10.6 eV) sejam bastante próximas da energia dos orbitais d do ferro livre (-11.7 eV), a sobreposição  $\pi$  desestabiliza mais que a sobreposição  $\sigma$ , pois o número de nódulos na primeira é maior que na segunda (**Figura 15**), sendo então o PCF-amin preferível como produto ao PCF-aqua [aquapentacianidoferrato(II)].

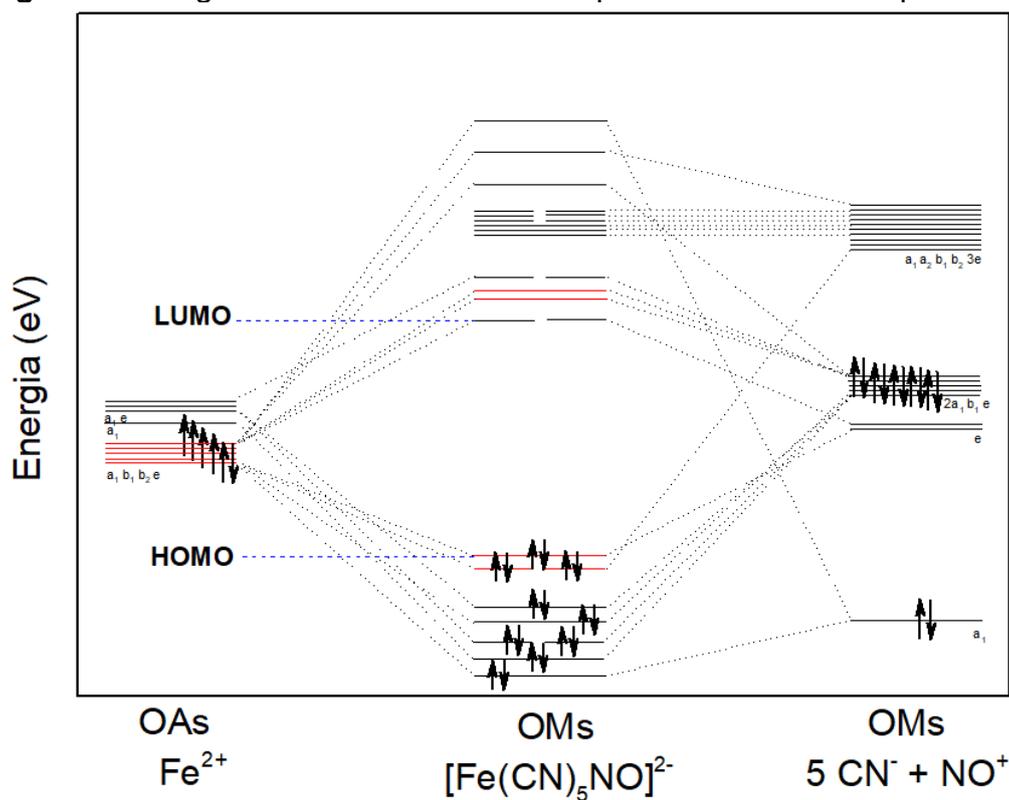
**Figura 15.** Orbitais antiligantes de sobreposição  $\pi$  (água), sete nódulos, e  $\sigma$  (amônia), quatro nódulos, com orbitais d do ferro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, a substituição do ligante  $\text{NO}^+$  por  $\text{NH}_3$  implica em uma mudança de simetria de  $C_{4v}$  para  $C_s$ , nesta ordem. Tais implicações, acrescida da forma de interação (inicialmente  $\pi$ -receptora para  $\sigma$ -doadora), acarretam uma mudança significativa nos orbitais moleculares ao compará-los entre si. A retrodoação ocasionada pela interação do LUMO do  $\text{NO}^+$  estabiliza os orbitais d de mesma simetria (**Figura 16**), enquanto que a interação do orbital HOMO do  $\text{NH}_3$  com o orbital d do ferro, de mesma simetria, aumenta a energia desse orbital d em questão (**Figura 17**).

**Figura 16.** Diagrama de orbital molecular qualitativo do íon nitroprussiato.

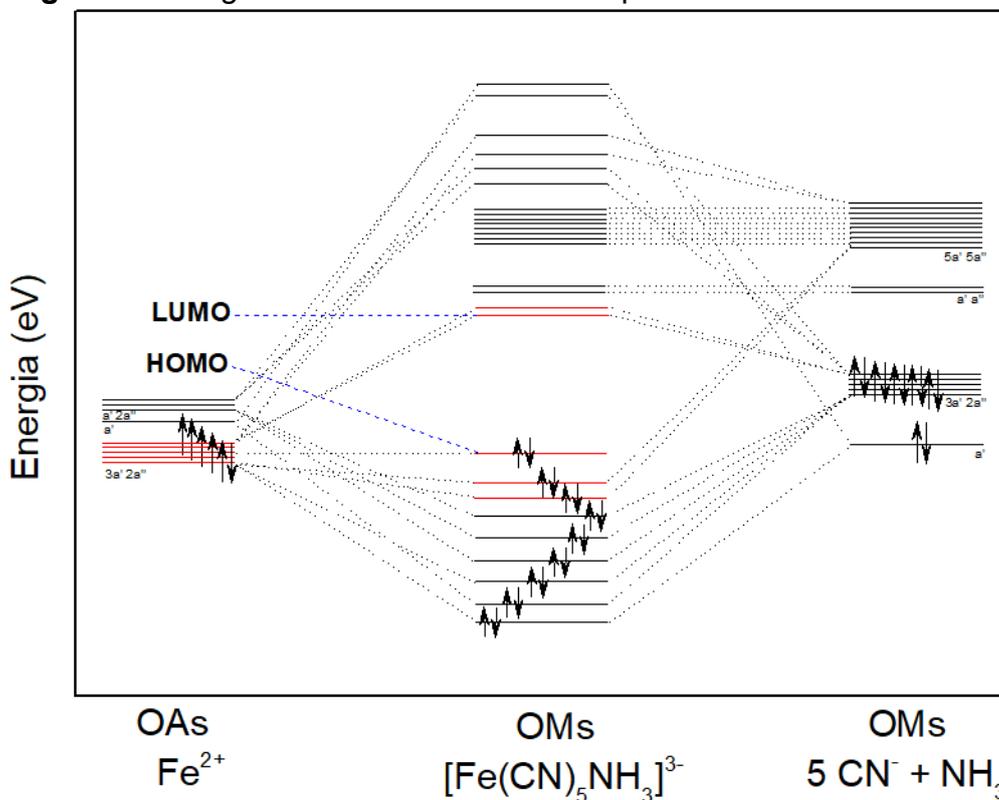


Fonte: Elaborada pelo autor.

Os cálculos para a construção dos orbitais qualitativos estão apresentados no **APÊNDICE A – Orbitais Moleculares Qualitativos**. Para o

nitroprussiato, a escolha de ordem de orbitais foram realizadas com dados da literatura (MANOHARAN; GRAY', 1965).

**Figura 17.** Diagrama de orbital molecular qualitativo do íon PCF-amin.



Fonte: Elaborada pelo autor.

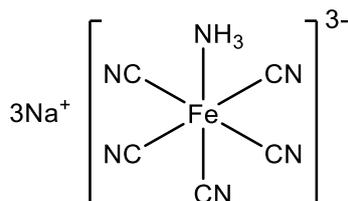
A análise elementar aponta os dados conforme a **Tabela 3**, remetendo a fórmula química para o sal do complexo  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e massa molar igual a  $325,98 \text{ g mol}^{-1}$ . A estrutura do PCF-amin é apresentada na **Figura 18**.

**Tabela 3.** Porcentagens de C, N e H do complexo PCF-amin.

	%C	%H	%N
<b>Experimental</b>	17,51	2,91	25,95
<b>Calculado</b>	18,42	2,78	25,78

Fonte: elaborada pelo autor.

**Figura 18.** Estrutura química do PCF-amin.



Fonte: elaborada pelo autor.

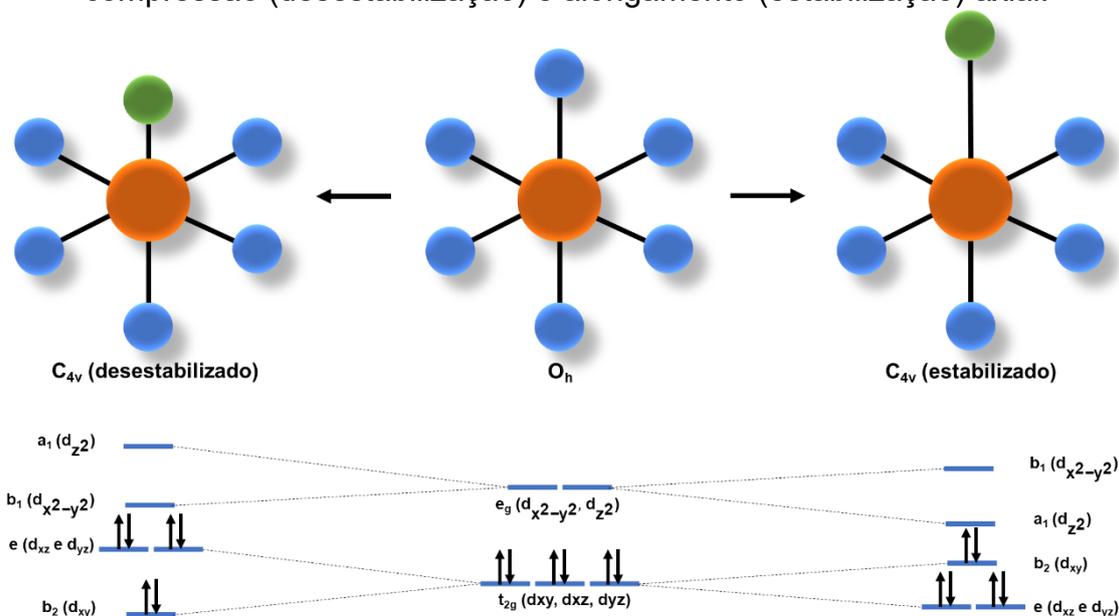
A importância deste complexo se dá ao fato de ter um ligante de fácil troca, permitindo ser utilizado como o complexo precursor de vários pentacianidoferrato. Uma prática bastante comum em trabalhos de pesquisa na área da Química consiste em utilizar técnicas para estudar os compostos sintetizados, sobretudo para comprovar o sucesso de síntese.

### 3.3.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

A presença dos ligantes cianidos torna os pentacianidoferrato compostos de campo forte, mantendo os elétrons emparelhados nos orbitais d de menor energia, de acordo com a Teoria do Campo Cristalino. Por sua vez, a diminuição de simetria  $O_h$  (ou seja, a substituição de um grupo  $CN^-$  do hexacianidoferrato por  $NO^+$ ) para  $C_{4v}$  ocasiona a quebra de degenerescência dos orbitais d do metal. Os orbitais inicialmente duplamente degenerados,  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ ), desdobram-se em  $b_1$  ( $d_{x^2-y^2}$ ) e  $a_1$  ( $d_{z^2}$ ), enquanto os orbitais triplamente degenerados,  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ), desdobram-se em  $b_2$  ( $d_{xy}$ ) e  $e$  ( $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ) –

**Figura 19.**

**Figura 19.** Diagrama de energia dos desdobramentos dos orbitais d do átomo de ferro em baixo spin  $d^6$  em campos de simetria octaédrica e tetragonal com compressão (desestabilização) e alongamento (estabilização) axial.



Fonte: elaborada pelo autor.

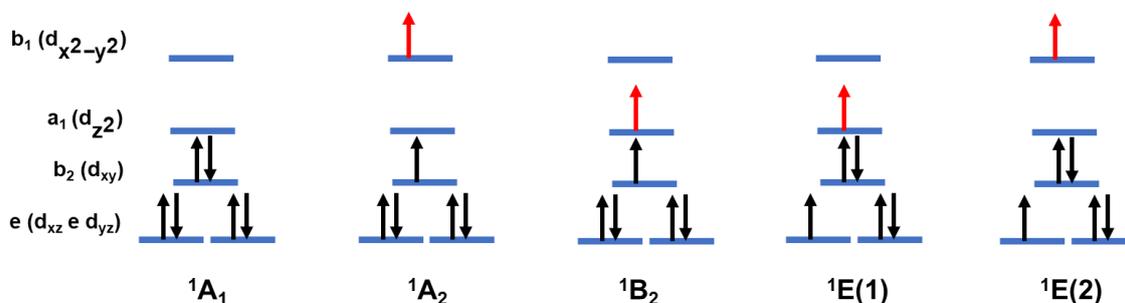
O próximo passo é entender a influência que o grupo  $NO^+$  causará na interação entre os seus orbitais e os orbitais d do metal. O ligante nitrosil é um

ligante de campo forte (mais forte que o próprio  $\text{CN}^-$  (TOMA, 1979b)) que se coordena fortemente com o átomo de ferro. Considerando a interação de cargas pontuais negativas, há uma repulsão entre os orbitais do eixo z, desestabilizando o complexo. Tal situação acarretará o desdobramento dos orbitais degenerados, abaixando a energia de orbitais independentes do eixo z e aumentando a energia dos orbitais dependentes do eixo z, como mostra a **Figura 19** (esquerda).

Substituindo o ligante  $\text{NO}^+$  pelo ligante  $\text{NH}_3$ , o inverso é esperado. Numa perspectiva mais simplificada, considerando apenas a simetria de ligação entre o centro metálico e os ligantes, temos uma simetria  $C_{4v}$  estabilizada **Figura 19** (direita). De acordo com a série espectroquímica (MIESSLER, 2008) o ligante amônio é um ligante intermediário, interagindo em menor intensidade que os ligantes nitrosil ou cianeto. Assim, os orbitais referentes ao eixo z possuem sua energia abaixada, enquanto os demais tem sua energia aumentada.

A partir do estado fundamental representado, pode-se identificar quatro possíveis estados de transições eletrônicas para o complexo PCF-amin, conforme ilustrado na **Figura 20**.

**Figura 20.** Diagrama de configuração eletrônica para o PCF-amin, com o respectivo termo espectroscópico (TOMA, 1979b).

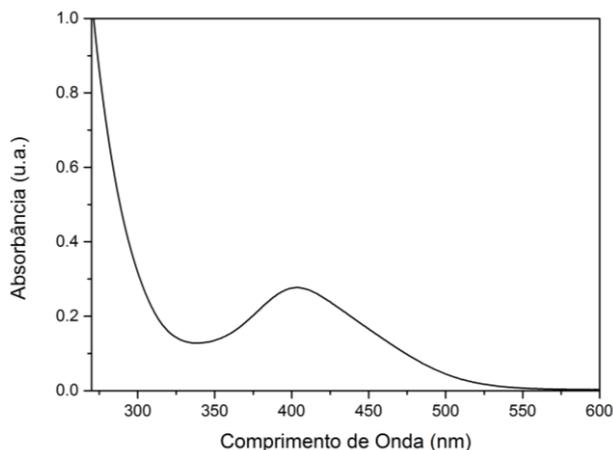


Fonte: elaborada pelo autor.

Apesar de todas serem permitidas por spin, as transições  $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$  e  $^1A_1 \rightarrow ^1B_2$  são proibidas por Laporte, considerando a simetria  $O_h$ . Uma transição é permitida por Laporte quando acompanhada por mudança de paridade (mudança de simetria de orbitais centro simétricos, g, para centros não-simétricos, u, e vice-versa) (MIESSLER, 2008). Entretanto, como já mencionado, a mudança do ligante  $\text{CN}^-$  por  $\text{NH}_3$  confere nova simetria para a molécula, mas ainda não se observa as transições provenientes da excitação dos elétrons nos orbitais  $d_{xy}$  para os demais orbitais d desocupados do pentacianidoferrato em

questão, provavelmente por estarem sobrepostas por outras transições mais intensas na região do ultravioleta (TOMA, 1979b). Por suas vezes, as transições  $^1A_1 \rightarrow ^1E$  são permitidas por Laporte. As absorções que aparecem com  $\lambda$  máximo em 404 nm (**Figura 21**) são referentes às transições  $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$ , com base nas interpretações de Gray e Ballhausen (GRAY; BALLHAUSEN, 1962).

**Figura 21.** Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível para o PCF-amin.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ainda tendo a simetria  $C_{4v}$  como referência para qualquer PCF, as transições de campo ligante para as transições  $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$  e  $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$  podem ter suas energias equacionadas pelas **Equações 2.2** e **2.3**:

$$E(^1a_1 \rightarrow ^1a_2) = 10Dq - C \quad \text{Eq. 2.2}$$

$$E(^1a_1 \rightarrow ^1E_1) = 10Dq - C - (35/4)Dt \quad \text{Eq. 2.3}$$

onde  $Dq$  é o parâmetro de desdobramento dos orbitais  $d$  em campo octaédrico,  $Dt$  é o parâmetro de distorção tetragonal e  $C$  é o parâmetro de repulsão eletrônica de Racah. Assumindo que  $Dt$  e  $Dq$  são característicos do ligante, o parâmetro  $Dt$  para um PCF pode ser expresso pela **Equação 2.4**:

$$Dt = 2/7(Dq_{CN} - Dq_L) \quad \text{Eq. 2.4}$$

onde  $Dq_{CN}$  é o valor de  $Dq$  para o  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  ( $3380 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $Dq_L$  é o valor de  $Dq$  referente a  $[Fe(CN)_5L]^{(3-n)-}$ , utilizando as **Equações 2.2** e **2.3** se pode obter o parâmetro  $Dq_L$  para diversos PCF, desde que se conheça os valores de energia das absorções das transições mencionadas. Todavia, algumas aproximações precisam ser feitas: (i) como a transição  $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$  normalmente não é

visualizada, assume-se que a energia desta é a média da energia da transição  $1a_{1g} \rightarrow 1T_{1g}$  para o HCF ( $31000 \text{ cm}^{-1}$ ) e da energia da transição  $1a_1 \rightarrow 1E(1)$  observada para o PCF (**Equação 2.5**); (ii) A influência trans ao longo do eixo NC-Fe-L contribuem de forma distinta para o valor de  $Dq_{CN(trans)}$ , necessitando de uma correção do coeficiente da **Equação 2.4**, mudando de  $2/7$  para  $0,628$  (MACARTNEY, 1988).

$$E(1a_1 \rightarrow 1a_2) \approx [E(1T_{1g} \rightarrow 1a_{1g}) + E(1a_1 \rightarrow 1E_1)]/2 \quad \text{Eq. 2.5}$$

De posse desses dados é possível obter os dados dispostos na **Tabela 4** abaixo para o HCF, nitroprussiato e PCF-amin. A forma detalhada do cálculo está disposta no **APÊNDICE B – Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível** - .

**Tabela 4.** Valores de absorção na região do ultravioleta e visível e energias envolvidas.

Ligante	$\lambda$ (nm)	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\varepsilon$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Dt ( $\text{cm}^{-1}$ )	Dq ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref.
CN <sup>-</sup>	323	31000	304	0	3380	(TOMA, 1979b)
		23700	4,7			
NO <sup>+</sup>	265	37700	900	-857	4740	(MACARTNEY, 1988)
		330	30300	40		
NH <sub>3</sub>	404	24752	447	357	2811	-

Fonte: elaborada pelo autor.

Através destes dados é possível observar que o procedimento de síntese obteve êxito na purificação do complexo PCF-amin, devido a inexistência de bandas do nitroprussiato.

É interessante notar que esses dados também permitem criar uma série espectroquímica para os complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{(3-n)-}$ . A série é discutida mais tarde, após introduzir os dados do complexo de interesse deste trabalho (**Seção 4.3.4**).

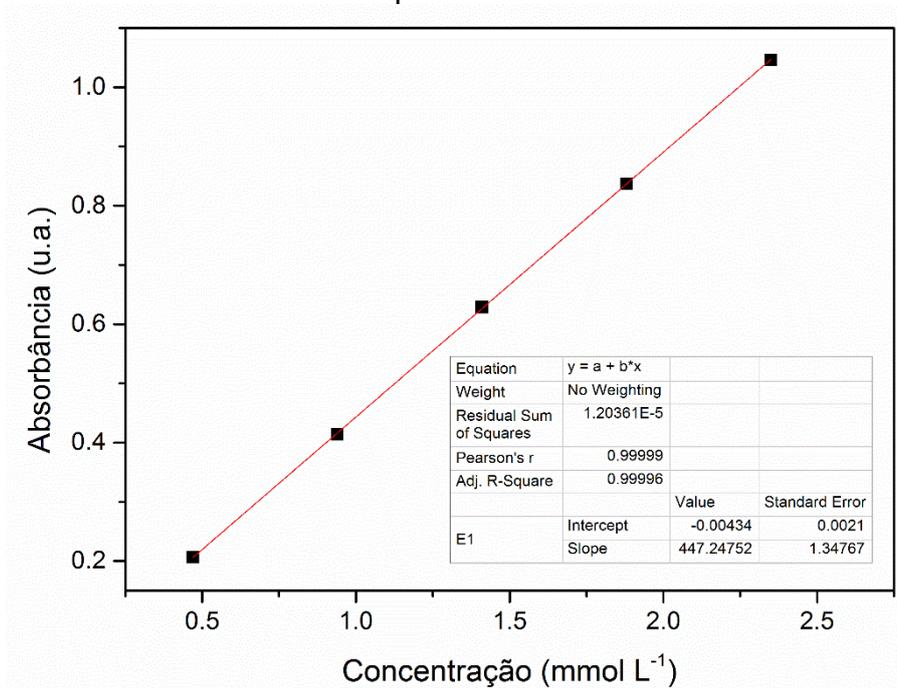
O coeficiente de absorvidade molar ( $\varepsilon$ ) do complexo PCF-amin foi determinado através da lei de Beer-Lambert (**Equação 2.6**):

$$A = \varepsilon l c \quad \text{Eq. 2.6}$$

onde  $A$  é a absorvância (u. a.),  $l$  é o caminho óptico da cubeta (cm) e  $c$  é a concentração da solução de PCF-amin ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

Conhecendo os valores de absorvância para soluções de concentrações também conhecidas, é possível estimar o valor de  $\varepsilon$  pelo coeficiente linear da reta obtida pela relação proporcional de  $A$  e  $c$  (**Figura 22**), ao qual resultou em  $447 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 22.** Valores de absorvância em função da concentração na região de 404 nm para o PCF-amin.



Fonte: elaborada pelo autor.

Além da transição de campo ligante, pode-se observar uma absorção intensa em valores inferiores à 300 nm (**Figura 21**). Tal transição corresponde à uma transição de transferência de carga metal-ligante (MLCT),  $\text{Fe}(d\pi) \rightarrow \text{CN}(\pi\pi^*)$ , cuja absorvidade molar é na ordem de  $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Transições dessa natureza ocorrem pela transferência de um elétron do orbital molecular de maior característica do centro metálico para um orbital molecular de maior característica de um ligante aceptor- $\pi$  (neste caso, o cianeto) (MIESSLER, 2008).

### 3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho

O segundo termo da Equação de Schrödinger dependente do tempo expandida com a aproximação de Born-Oppenheimer significa que, se a integral for diferente de zero, a absorção na região do infravermelho (IR) é permitida pelas regras da mecânica quântica. Tal fato ocorre apenas quando a absorção de radiação infravermelha causa mudanças no momento de dipolo permanente da molécula ou composto. Algumas regras por trás da simetria permitem identificar modos vibracionais: (i) há  $3N - 5$  modos vibracionais para moléculas lineares e  $3N - 6$  para as não-lineares; e (ii) um modo vibracional será ativo no IR se as representações irreduzíveis (IRR) corresponderem aos vetores unitários  $x$ ,  $y$  ou  $z$  na tabela de caracteres do referido composto.

Aplicando as operações de simetria para o grupo de ponto do composto avaliado, é possível determinar todos os  $3N$  graus de liberdade. Entretanto, pode-se simplificar o processo tendo em vista que apenas os elementos na diagonal principal da matriz contribuem de fato para a representação de  $\Gamma_{\text{dof}}$  e apenas os átomos que se mantêm nas posições (após aplicar a operação de simetria) terão valores diferentes de zero na diagonal. Todos os demais átomos que posicionarem fora da região inicial contribuirão com um valor nulo (PFENNIG, 2021). Cada átomo mantido na posição inicial contribuirá com os valores expressos na **Tabela 5**:

**Tabela 5.** Caracteres para a representação  $\Gamma_{\text{dof}}$ .

Operação de simetria	Valor
Identidade, E	3
Rotação própria, $C_n$	$1 + 2 \cos(2\pi/n)$
Reflexão, $\sigma$	1
Inversão, i	-3
Rotação imprópria, $S_n$	$-1 + 2 \cos(2\pi/n)$

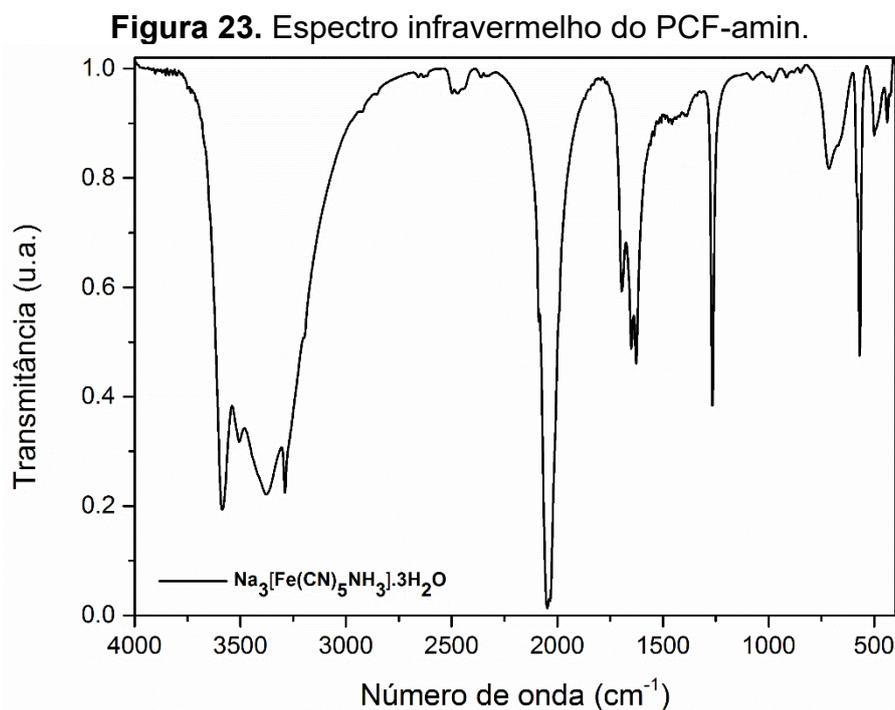
Fonte: extraído de (PFENNIG, 2021).

Determinando os caracteres para a representação  $\Gamma_{\text{dof}}$ , pode-se reduzir as representações usando o grande teorema da ortogonalidade, determinando, assim, as simetrias para os  $3N$  graus de liberdade. O passo seguinte é subtrair

as IRRs correspondentes aos eixos x, y e z (graus de liberdade translacionais) e os IRRs correspondentes às rotações  $R_x$ ,  $R_y$  e  $R_z$ , restando apenas os modos vibracionais.

Considerando o complexo PCF-amin:  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$  tem  $3N = 45$  graus de liberdade e é um composto não-linear. Assim, o PCF-amin pode exibir  $3N - 6 = 39$  modos vibracionais. Os cálculos são apresentados no **APÊNDICE C – Espectroscopia na Região do Infravermelho**. Todos esses modos vibracionais são ativos no IR.

O espectro de FTIR (**Figura 23**) pode trazer informações importantes, como o estado de oxidação do ferro, a geometria do complexo e a pureza do complexo. De modo geral, complexos  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}^{\eta}]^{n-3}$  apresentam  $\nu(\text{CN})$  em  $2080\text{-}2040\text{ cm}^{-1}$ , na forma de uma banda intensa e assimétrica, enquanto para complexos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a banda ocorre na região de  $2150\text{-}2090\text{ cm}^{-1}$  (SHARPE, 1976).



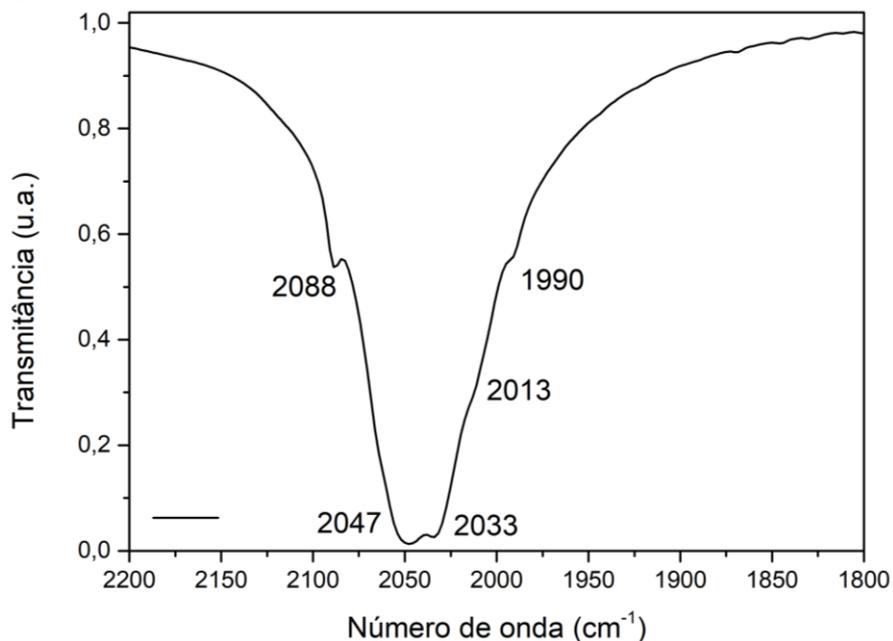
Fonte: elaborada pelo autor.

A coordenação do cianeto com o ferro acarreta uma doação- $\sigma$  ao qual transfere densidade eletrônica do orbital  $\sigma^*$  do  $\text{CN}^-$  para o átomo de ferro. Tal condição ocasiona num aumento da ordem de ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ , que por sua vez, aumenta a energia envolvida para ocorrer o  $\nu(\text{CN})$ . Por outro lado, os orbitais  $\pi^*$

dos cianetos possuem simetria e energia adequadas para uma sobreposição orbital com orbitais d do metal, removendo densidade eletrônica do ferro e aumentando a densidade eletrônica no  $\text{CN}^-$ , o que enfraquece a ordem de ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ , diminuindo a energia do  $\nu(\text{CN})$ . A consequência disso é um estiramento próximo ao valor do  $\text{CN}^-$  livre (NAKAMOTO, 2009). Todavia, se o metal se encontra como  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , o empobrecimento de elétrons debilita o efeito da recepção- $\pi$ , prevalecendo o efeito da doação- $\sigma$  e o consequente aumento do  $\nu(\text{CN})$ . Assim, a posição das bandas de  $\nu(\text{CN})$  para o PCF-amin mostra que o procedimento de síntese e purificação do complexo não causou a oxidação do metal.

Através da banda de  $\nu(\text{CN})$  se pode estimar a geometria do complexo. Espera-se que o PCF-amin seja um complexo “octaédrico” com grupo de ponto  $\text{C}_s$ . Entretanto, é comum utilizar a simetria  $\text{C}_{4v}$  para discutir dados relacionados aos PCF em geral, como foi abordado neste trabalho para a espectroscopia de UV-Vis na seção anterior. O número de bandas no espectro IR relativo aos  $\nu(\text{CN})$  é capaz de prever qual grupo de ponto pertence o composto (PFENNIG, 2021). De acordo com os cálculos apresentados no **APÊNDICE C – Espectroscopia na Região do Infravermelho**, para uma simetria  $\text{C}_s$ , o número de modos vibracionais  $\nu(\text{CN})$  deve ser 5, enquanto para a simetria  $\text{C}_{4v}$ , este valor deve ser 3.

Isto quer dizer que, se o complexo nitroprussiato possui simetria  $\text{C}_{4v}$ , ele deve, portanto, apresentar 3 bandas de estiramento CN, enquanto o PCF-amin deve apresentar 5 bandas (simetria  $\text{C}_s$ ). De acordo com Bates e Khana, o nitroprussiato possui  $\nu(\text{CN})$  nas regiões de 2173, 2162 e 2143  $\text{cm}^{-1}$  (BATES *et al.*, 1970), condizente com a simetria atribuída. Para verificar as bandas do PCF-amin, a **Figura 24** abaixo mostra a ampliação das bandas na região de 2200-1800  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 24.** Bandas ampliadas dos  $\nu(\text{CN})$  do complexo PCF-amin.

Fonte: elaborada pelo autor.

É possível observar 5 bandas nas regiões de 2088, 2047, 2033, 2013 e 1990  $\text{cm}^{-1}$ , coerente com o esperado pela previsão das representações de  $\Gamma_{\text{CN}}$  para o PCF-amin, sendo então classificado um composto “octaédrico” de simetria  $C_s$ .

Além de toda a discussão acerca da vibração do ligante  $\text{CN}^-$ , também pode-se observar deformações angulares para  $\text{Fe-CN}$ , as quais ocorrem em regiões de baixa energia: 581  $\text{cm}^{-1}$  [ $\delta(\text{FeCN})_{\text{trans}}$ ] e 569  $\text{cm}^{-1}$  [ $\delta(\text{FeCN})_{\text{cis}}$ ]. A presença do ligante  $\text{NH}_3$  afeta a ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  trans, pois contribui com uma baixa sobreposição  $\sigma$  com os orbitais d do metal. A densidade eletrônica doada ao ferro permite o aumento da retrodoação- $\pi$  ocasionada pelo  $\text{CN}_{\text{trans}}$ , aumentando a ordem de ligação e, conseqüentemente, a energia de vibração deste ligante (FORMIGA; VANCOILLIE; PIERLOOT, 2013). O estiramento  $\nu(\text{FeN})$  não é observado por ser apresentado em regiões inferiores a 400  $\text{cm}^{-1}$  (NAKAMOTO, 2009), região indetectável pelo equipamento utilizado.

Também são esperadas bandas referentes aos grupos  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratação. A amônia coordenada possui cinco modos vibracionais referentes ao estiramento assimétrico, simétrico, deformação angular degenerada, deformação angular simétrica e balanço, que ocorrem em 3377, 3196, 1650, 1266 e 713  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Por sua vez, as águas de hidratação

apresentam  $\nu(\text{OH})$  em 3587-3290  $\text{cm}^{-1}$  e  $\delta(\text{HOH})$  em 1697 e 1627  $\text{cm}^{-1}$  (MORANDI PIRES *et al.*, 2014). A **Tabela 6** sumariza as principais posições das bandas observadas e suas respectivas atribuições. Outro ponto importante que confirma o sucesso da síntese é a ausência do  $\nu(\text{NO})$ , o qual é presente na região de 1963  $\text{cm}^{-1}$  (BATES *et al.*, 1970).

**Tabela 6.** Frequências vibracionais do PCF-amin.

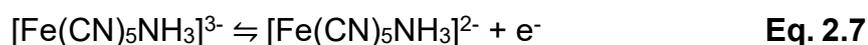
Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
<b>3587-3290</b>	$\nu(\text{OH})$	<b>1697, 1627</b>	$\delta(\text{HOH})$
<b>3377</b>	$\nu_a(\text{NH}_3)$	<b>1266</b>	$\delta_s(\text{NH}_3)$
<b>3196</b>	$\nu_s(\text{NH}_3)$	<b>713</b>	$\rho_r(\text{NH}_3)$
<b>2088-1990</b>	$\nu(\text{CN})$	<b>569</b>	$\delta(\text{FeCN})_{\text{cis}}$
<b>1650</b>	$\delta_d(\text{NH}_3)$	<b>581</b>	$\delta(\text{FeCN})_{\text{trans}}$

( $\nu$  – estiramento;  $a$  – assimétrico;  $s$  – simétrico;  $\delta$  – deformação angular;  $d$  – degenerada;  $\rho_r$  – balanço).

Fonte: elabora pelo autor.

### 3.3.3 Voltametria cíclica

Os complexos pentacianidoferrato comumente são sintetizados através do PCF-amin, que por sua vez é sintetizado pelo nitroprussiato. Como demonstrado na espectroscopia de IR, o átomo de ferro não sofre mudança de estado de oxidação durante a troca de ligante  $\text{NO}^+$  por  $\text{NH}_3$  (o mesmo é válido para as trocas de ligante  $\text{NH}_3$  por L (TOMA, HENRIQUE E; MALIN, 1973<sup>a</sup>)). Considerando uma solução de PCF-amin em contato com um eletrodo, a reação de oxirredução é representada pela **Equação 2.7**:



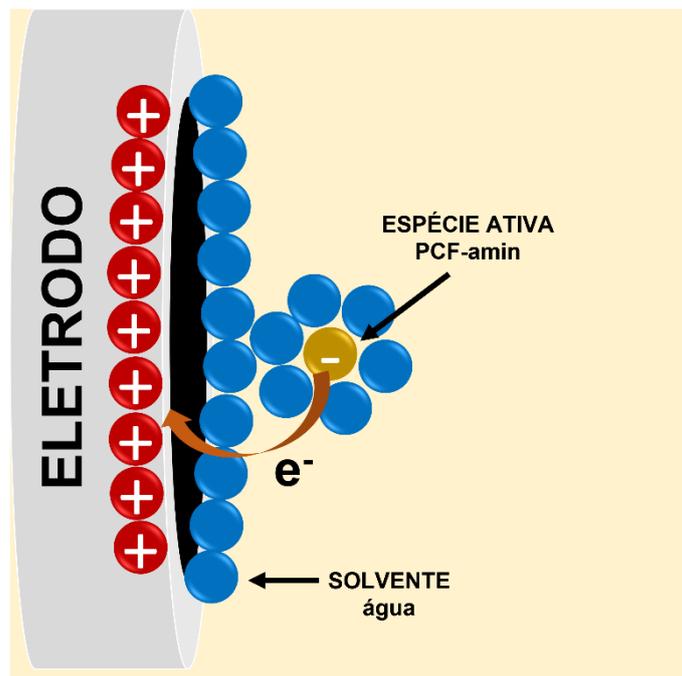
Todavia, para que reação de oxirredução ocorra, há algumas condições que devem ser analisadas: o orbital molecular da espécie e suas alterações pela oxirredução, o tipo de reação, o potencial envolvido no processo e a interação eletrodo-complexo.

As consequências estruturais da transferência de elétron são governadas pelo caráter de ligante, não-ligante ou antiligante dos orbitais de fronteira do complexo (ZANELLO; NERVI; DE BIANI, 2019). Para o PCF-amin, a remoção de um elétron não influenciará na ordem de ligação do complexo, pois o HOMO

tem caráter não-ligante (**Figura 17**). Isso significa que a redução do PCF-amin não ocasionará mudanças drásticas em sua geometria.

A reação representada pela **Equação 2.7** é uma reação de esfera externa que ocorre em uma fase heterogênea. Neste tipo de reação, a transferência de elétrons ocorre entre o eletrodo e o sítio ativo do complexo (neste caso, o átomo de ferro) através de uma camada de solvente que se encontra em contato direto com o eletrodo. Isso significa que o eletrodo e a espécie eletroativa não fazem contato direto. A **Figura 25** ilustra o processo de reação entre o complexo e o eletrodo. O fato das espécies que reagem (eletrodo/complexo) não fazerem contato é explicado pelo princípio de Franck-Condon: de modo simplificado, para que uma transferência de elétron ocorra, os reagentes devem ser ativados até que eles tenham energia para alcançar a região de interseção entre o estado inicial e final (PFENNIG, 2021; ZANELLO; NERVI; DE BIANI, 2019).

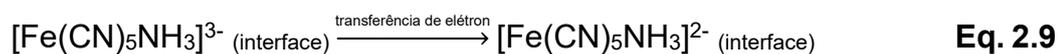
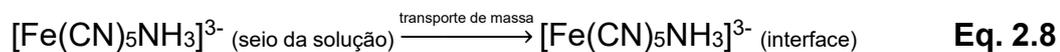
**Figura 25.** Representação esquemática de um processo de esfera externa na transferência de elétron sob um eletrodo carregado positivamente.



Fonte: adaptado de (ZANELLO; NERVI; DE BIANI, 2019).

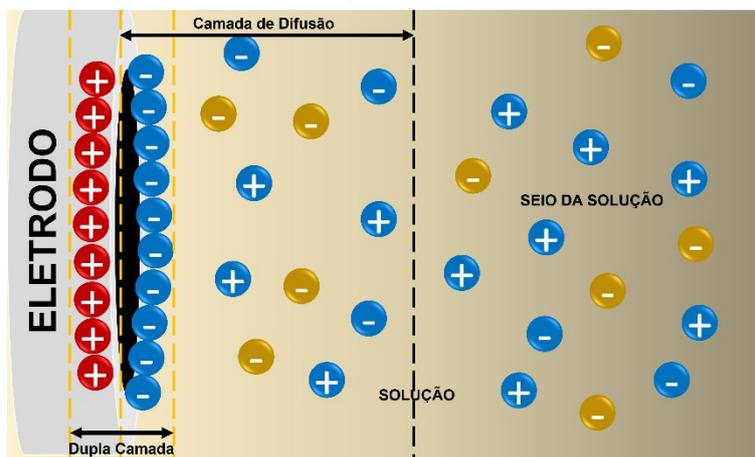
De modo simplificado, as **Equações 2.8-2.10** descrevem o processo de mecanismo de esfera externa: para que a oxidação do PCF-amin ocorra, é necessário que a região próxima à superfície do eletrodo receba continuamente a espécie na forma  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$  (**Equação 2.8**) Em seguida, o processo de

transferência eletrônica do complexo para o eletrodo ocorre (**Equação 2.9**) e os produtos formados movem-se em direção ao seio da solução (**Equação 2.10**), liberando espaço para que outros íons na forma  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$  possa passar pelo mesmo processo.



A interface eletrodo/solução representa uma região de distribuição de carga elétrica que é diferente do restante da solução por consequência da polarização do eletrodo. A carga oposta à do eletrodo permanece próxima a ele, formando duas regiões de importante papel nas reações de oxirredução por este método, a dupla camada e a camada de difusão (**Figura 26**). O eletrodo funciona como uma bomba eletrostática para espécies de cargas opostas, resultando num fluxo de carga do seio da solução (região eletricamente neutra) para próximo de sua superfície – assim ocorre o transporte de massa.

**Figura 26.** Regiões que caracterizam o sistema eletrodo/solução em um eletrodo carregado positivamente.



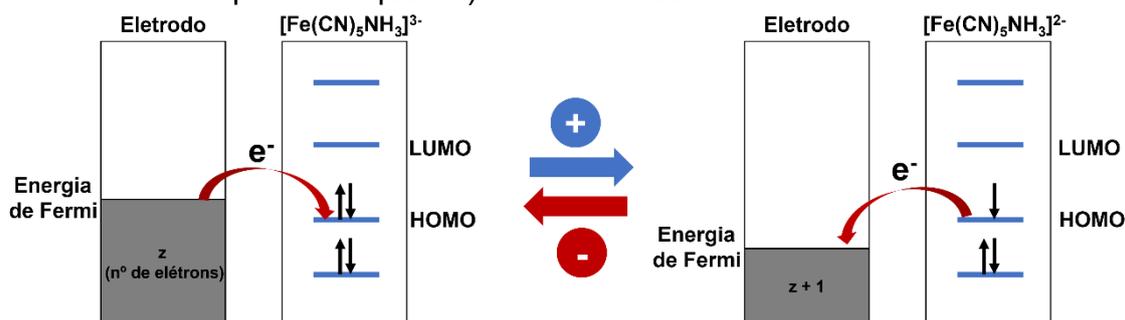
Fonte: adaptado de (ZANELLO; NERVI; DE BIANI, 2019).

Ao aplicar potenciais de varredura, partindo do potencial 0 mV e seguindo no sentido positivo, o íon complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$  se encontra em sua forma reduzida, não tendo ocorrido reação eletroquímica com a superfície do eletrodo. O aumento do potencial torna o eletrodo progressivamente mais positivo. À medida que a energia do elétron no eletrodo ( $E_{\text{fermi}}$ ) se aproxima da energia do

elétron do complexo, a dupla camada não compensa a carga do eletrodo e a transferência de elétrons de  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$  para o eletrodo vai se tornando cada vez mais favorecida e rápida, gerando a espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{2-}$  (**Figura 27**, sentido para a direita). Ao mesmo tempo, a transferência de elétrons do eletrodo para  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{2-}$  se torna cada vez menos favorável termodinamicamente. À medida que o potencial se aproxima de 271 mV (pico anódico) um aumento gradual da corrente é observada e, após este valor, começa a diminuir, pois a concentração de  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{2-}$  próxima ao eletrodo se torna cada vez maior. Isso gera um gradiente de concentração que induz a migração da espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{2-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$  em direção ao seio da solução e à superfície do eletrodo, nesta ordem. Entretanto, a velocidade de transporte de matéria é um processo relativamente lento, quando comparado à transferência eletrônica. Ao manter o sentido de varredura para valores ainda mais positivos, não se observa mudanças consideráveis nos valores de corrente e a dupla camada compensa a carga do eletrodo. Todavia, para os complexos PCF em geral, diversos estudos relatam o processo de transferência de massa e de transferência eletrônica como os determinantes da velocidade de reação, característica de processos quase-reversíveis (MONTEIRO *et al.*, 2017; MORANDI PIRES *et al.*, 2014).

O sentido de varredura foi invertido em 800 mV, tendo o potencial aplicado energia suficiente para manter as espécies próximas ao eletrodo na forma  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{2-}$  até que a corrente passe a ser alterada novamente, formando um pico catódico em 170 mV. O aumento de carga negativa na superfície do eletrodo faz o processo inverso: a energia dos elétrons no eletrodo se torna inferior à da espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{2-}$ , que é então reduzida e forma novamente a espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$  (**Figura 27**, sentido para a esquerda) (BARD ALLEN; FAULKNER LARRY, 2001; KISSINGER; HEINEMAN, 1983).

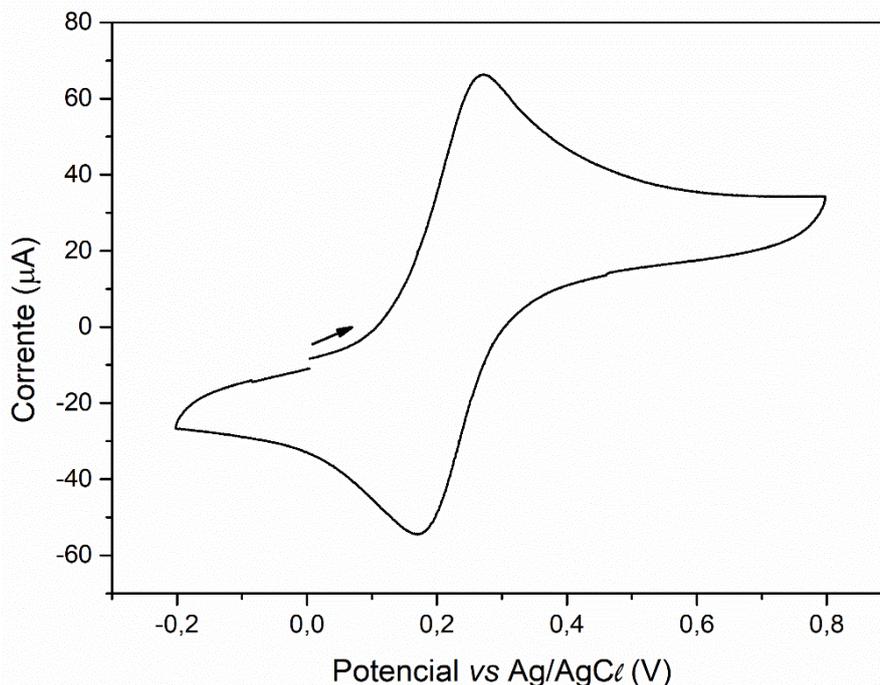
**Figura 27.** Processo de oxidação (sentido para a direita) e redução (sentido para a esquerda) entre eletrodo e o PCF-amin.



Fonte: adaptado de (ZANELLO; NERVI; DE BIANI, 2019).

A **Figura 28** apresenta o voltamograma do PCF-amin em meio aquoso e o processo redox descrito anteriormente teve seu valor de  $E_{1/2} = 220$  mV, consistente com a literatura (RODRIGUES *et al.*, 2000). Este valor é avaliado com o PCF-qnz e outros PCF da literatura, a fim de verificar a relação entre o potencial e as transições eletrônicas (**seção 4.3.6**). Os principais parâmetros estão representados na **Tabela 7**. A diferença entre os picos catódico e anódico ( $\Delta E = 101$  mV) indicam que o processo é quase-reversível, pois o valor se tornou maior que 59 mV em uma velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , uma vez que o processo envolve apenas um elétron. Uma ativação de sobrepotencial é necessária para que o processo inverso ocorra (neste caso, para a redução do ferro), afastando o valor do esperado (BARD ALLEN; FAULKNER LARRY, 2001). Fatores como a presença de monocamada de adsorventes não eletroativos ou problemas no controle da composição da superfície do eletrodo também podem ser o motivo da variação de potencial se afastar do valor teórico esperado (CHEN; FRYLING; MCCREERY, 1995).

**Figura 28.** Voltamograma do PCF-amin, com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução aquosa (eletrólito suporte KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).



Fonte: elaborada pelo autor.

A relação entre corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e corrente de pico catódico ( $I_{pc}$ ) distancia da unidade, o que pode estar relacionado à troca de ligante  $\text{NH}_3$  por  $\text{H}_2\text{O}$  durante os processos de oxirredução. A troca pode ocorrer sem mudança aparente do potencial no voltamograma (TOMA; CREUTZ, 1977).

**Tabela 7.** Parâmetros eletroquímicos do PCF-amin.

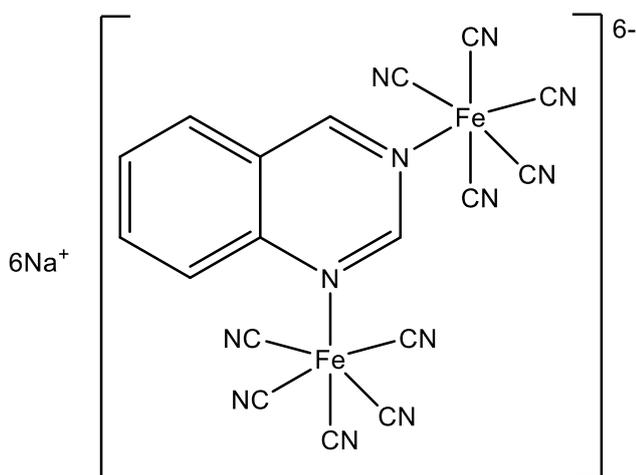
V ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$E_{pa}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)	$I_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_{pc}/I_{pa}$
100	271	170	220	101	66,2	-54,5	0,82

Fonte: elaborada pelo autor.

### 3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

O complexo PCF-amin pode ser sintetizado a partir do nitroprussiato. A troca do ligante  $\text{NO}^+$  por  $\text{NH}_3$  extinguiu a possibilidade de transições eletrônicas do tipo MLCT entre o metal e o ligante não-cianeto e acarretou numa diminuição do valor de  $Dq$ , uma vez que a amônia é um ligante de campo intermediário, enquanto o ligante nitrosil é um ligante de campo forte. A ausência de vibrações referentes ao nitrosil e a presença das vibrações referentes à amônia confirmou a síntese do complexo precursor, além da confirmação através da banda de

estiramento dos grupos cianetos. Por fim, a voltametria cíclica permitiu compreender o comportamento eletroquímico do PCF-amin e esses valores serão utilizados como comparativo do comportamento eletroquímico do PCF-qnz, no capítulo seguinte.



# CAPÍTULO 4

## PENTACIANIDO(QUINAZOLINA)FERRATO(II) DE SÓDIO

## 4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo há a descrição da síntese e caracterização do complexo pentacianido(quinazolina)ferrato(II) de sódio (PCF-qnz), partindo do PCF-amin. Os resultados aqui descritos são feitos com base na literatura de diversos complexos pentacianidoferrato e servem para sintetizar e descrever os complexos poliméricos dos capítulos seguintes.

## 4.2 EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados na síntese e caracterização do PCF-qnz, com exceção do PCF-amin, foram de grau analítico e não passaram por nenhum tratamento prévio. Os principais reagentes e solventes são mostrados na **Tabela 8**.

**Tabela 8.** Principais reagentes e solventes utilizados para síntese e caracterização do PCF-qnz.

Composto	Fórmula Química	Pureza (%)	MM (g mol <sup>-1</sup> )	Marca
Ácido clorídrico	HCl	37	36,46	Merck
Cloreto de potássio	KCl	99	74,56	Vetec
Cloreto de sódio	NaCl	99	58,44	Nuclear
Dimetilsulfóxido	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	99,9	73,09	Nuclear
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	99,8	46,07	Neon
Iodeto de sódio	NaI	99,2	149,89	Neon
Aminopentacianido ferrato(II) de sódio	Na <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> ].3H <sub>2</sub> O	99	325,98	-
Quinazolina	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	99	130,15	Sigma Aldrich

Fonte: elaborada pelo autor.

### 4.2.2 Síntese do PCF-qnz

Solubilizou-se 0,20 g de PCF-amin (0,58 mmol) em 1 mL de água destilada e foi adicionado 1 mL de solução aquosa contendo 0,038 g de quinazolina (0,29 mmol). A solução reacional é mantida sob agitação, fora do alcance da luz e em banho de gelo, por 30 min (**Equação 4.1**). Após a reação,

1,00 g (0,67 mmol) de iodeto de sódio foi adicionado e, seguido à solubilização, 30 mL de etanol foram adicionados lentamente. O sólido precipitado foi filtrado em uma bomba de vácuo, lavado com etanol e mantido em um dessecador até a obtenção de massa constante.

#### **4.2.3 Caracterização do PCF-qnz**

A análise elementar do complexo PCF-qnz foi realizada usando um analisador elementar CHNOS modelo EA 1110 CHNS-O, da marca CE Instruments, com o objetivo de verificar a percentagem da constituição de carbono, hidrogênio e nitrogênio e, conseqüentemente, obter a fórmula molecular.

Os espectros de fotoelétrons excitados por raios X foram obtidos em um analisador esférico VSW HA-100 e radiação  $K\alpha\text{Al}$  ( $h\nu = 1486,6$  eV), com a pressão base de  $2 \times 10^{-8}$  mbar. Os espectros de alta resolução foram medidos com energia de passagem constante no analisador de 20 eV, que produz uma largura à meia-máxima (FWHM) de 0,025 eV para o Au ( $4f_{7/2}$ ). As amostras foram depositadas sobre uma superfície de índio recém cortada. A análise teve como o objetivo de identificar as ligações químicas envolvidas no complexo.

Os espectros eletrônicos foram obtidos através de um espectrofotômetro de UV-Vis modelo Lambda 35 UV/Vis Spectrometer, da marca Perkin Elmer, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, com uma varredura espectral de 200 a 1000 nm, com o objetivo de identificar os comprimentos de onda que ocorrem transições eletrônicas do complexo.

O espectro de infravermelho do PCF-qnz foi coletado, utilizando pastilha de KBr, através de um espectrofotômetro de infravermelho modelo FTLA 2000, da marca ABB, com o objetivo de identificar o número de onda das principais vibrações atômicas do composto. Ao comparar os espectros de infravermelho com o PCF-amin e com a quinazolina livre é possível confirmar que houve a coordenação, devido à ausência de bandas do ligante de saída e à presença de bandas do ligante de entrada.

Os Voltamogramas cíclicos foram obtidos através de um potenciostato modelo Autolab PGSTAT128N, da marca Metrohm Autolab B.V., utilizando uma

solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte em todas as medidas. Um eletrodo de carbono vítreo foi utilizado como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl (com solução de KCl 3 mol L<sup>-1</sup>) como eletrodo referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar. Para cada medida, soluções do complexo estavam numa concentração de 5,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> e foram purgadas com gás nitrogênio antes da análise. O objetivo desta técnica é verificar o potencial de oxirredução do complexo, permitindo a confirmação da formação do composto de coordenação, bem como elucidar o seu comportamento eletroquímico.

Os espectros de ressonância paramagnética nuclear foram coletados utilizando um capilar contendo a amostra de PCF-qnz através de um espectrofotômetro de ressonância paramagnética nuclear eletrônica modelo ELEXSYS E 500, da marca BRUKER, operando na Banda X (9 GHz), a 290 K, com 5 mW de potência de micro-ondas, amplitude de modulação de 5 G e frequência de modulação de 100 kHz.

Os experimentos de cinética de substituição da quinazolina por DMSO foram realizados utilizando o espectrofotômetro de UV-Vis previamente descrito nesta seção. Após adicionar 0,3 mL de DMSO em uma cubeta contendo 2,7 mL de solução de PCF-qnz e NaCl (1,0 mol L<sup>-1</sup>), os espectros foram coletados a cada 30 s, por 1 h. O objetivo deste experimento é verificar a labilidade do ligante e entender o mecanismo de reação.

A determinação da proporção Fe:qnz foi realizada através do método de Job, com auxílio do espectrofotômetro de UV-Vis previamente descrito nesta seção. Absorbância da mistura equimolar (solução ácida, 0,25 mmol L<sup>-1</sup> de PCF-amin e qnz), com volume final constante de 3,0 mL.

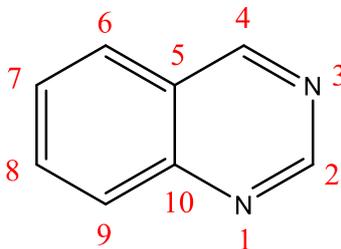
## **4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.3.1 Quinazolina**

Compostos *N*-heterocíclicos têm sido estudados devido sua alta afinidade eletrônica (TOMA, 1979a). Este fato e a possibilidade de coordenação com diversos metais, através do átomo de nitrogênio, permitem a investigação de processos de transferência de elétrons (TOMA; MALIN, 1973b) e mecanismos de reações (ALSHEHRI *et al.*, 1995) envolvendo esta classe de compostos. A

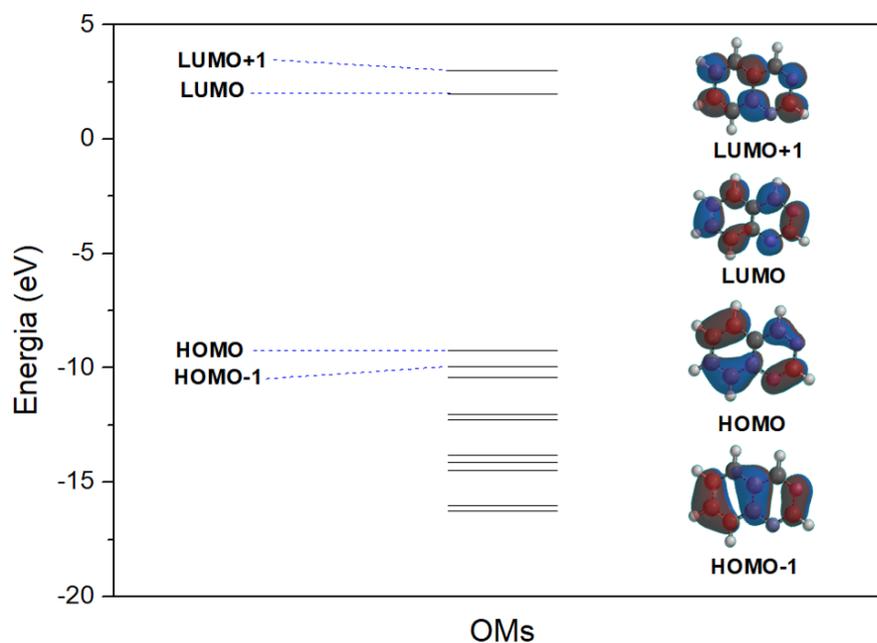
quinazolina (qnz, **Figura 29**) é uma classe de *N*-heterocíclico fundido que altera as propriedades do anel pirimidínico consideravelmente.

**Figura 29.** Estrutura química da quinazolina.



Fonte: elaborada pelo autor.

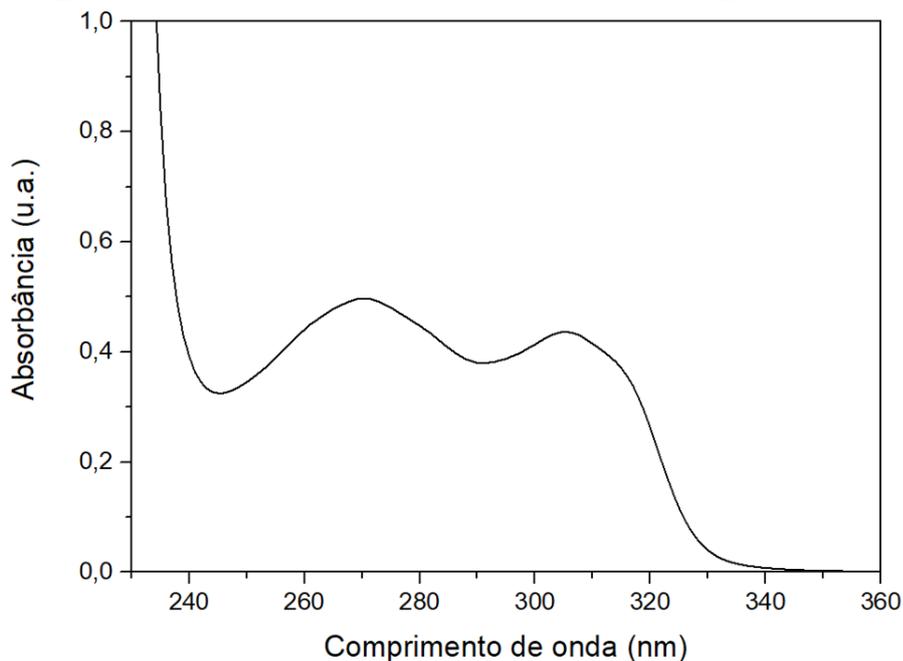
Os dois átomos de nitrogênio não são equivalentes e a polarização da ligação dupla 3,4 reflete sua reação frente a reagentes nucleofílicos (ARMAREGO, 1967). Entretanto, tratando-se de compostos de coordenação, os átomos de nitrogênio servem como sítios de ligação. Os orbitais ocupados de maior energia possuem densidade eletrônica nos átomos de nitrogênio que permitem atuarem como base, além da densidade eletrônica proveniente do anel benzênico, que favorece a estabilização da molécula (**Figura 30**). A função de onda que descreve o HOMO ocupa maior região do N1 do que do N3, enquanto a função de onda descritiva do HOMO-1 ocupa região considerável apenas do átomo N3. Isso significa que a molécula de quinazolina pode atuar como base pelos dois nitrogênios e formar um complexo bimetálico, desde que a energia do LUMO do metal envolvido seja inferior (e relativamente próxima) a energia do HOMO-1 e que tenha simetria apropriada para a sobreposição.

**Figura 30.** Orbital molecular qualitativo da quinazolina.

Fonte: elaborada pelo autor.

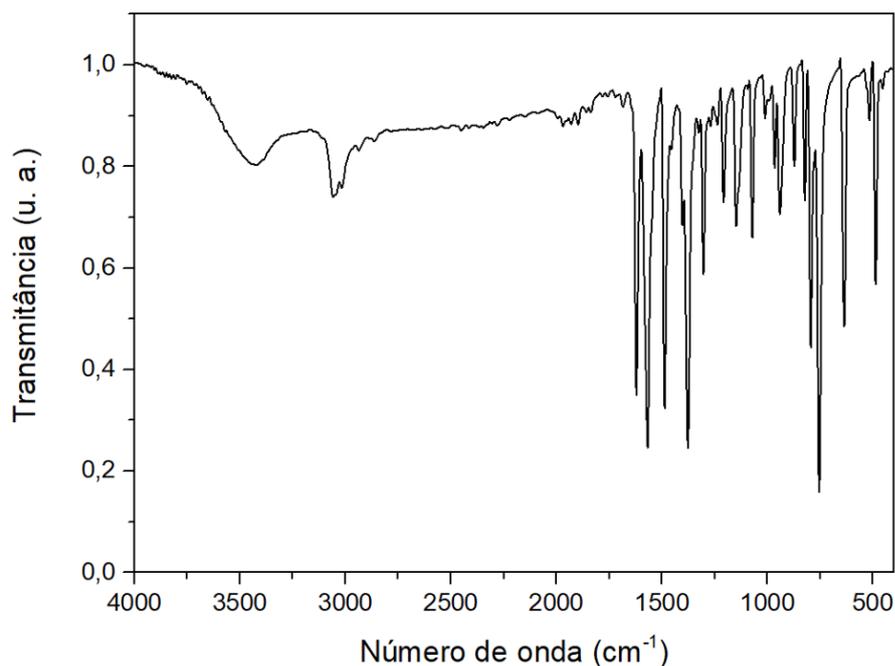
Uma forma de confirmar a coordenação da quinazolina é através do conhecimento prévio do seu comportamento sob efeito de radiação eletromagnética, como nas técnicas de UV-Vis e FTIR.

O espectro ultravioleta da quinazolina em água (**Figura 31**) consiste em três principais bandas e é bem semelhante ao espectro do naftaleno. A banda mais energética e muito intensa possui  $\lambda_{\text{máx}}$  em 222 nm, ao qual não é mostrada por limitações do equipamento. A segunda banda em ordem de energia tem  $\lambda_{\text{máx}}$  em 271 nm, enquanto a terceira banda possui  $\lambda_{\text{máx}}$  em 305 nm. Todas as bandas citadas são atribuídas como transições  $\pi-\pi^*$ . Pode-se, também, observar um ombro em 317 nm, sendo a transição eletrônica atribuída a orbitais  $n-\pi^*$  (ARMAREGO, 1967; KATRITZKY; BOULTON, 1979). Ao coordenar, é esperado que ocorra uma estabilização da quinazolina, resultando em um deslocamento das transições da molécula para comprimento de ondas maiores (ou seja, menor energia), podendo ser um indicativo de que a reação ocorreu.

**Figura 31.** Espectro UV-Vis da quinazolina em água.

Fonte: elaborada pelo autor.

Por sua vez, o espectro de infravermelho da quinazolina (**Figura 32**) é bastante similar ao espectro do naftaleno. É difícil atribuir as bandas individuais da molécula, sendo identificadas por conjuntos de bandas: a região de  $1000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  é atribuída como modos de deformações dos grupos CH dos anéis, fora do plano, enquanto as deformações CH no plano são observadas na região de  $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ; e a região de  $1700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibrações de estiramento CH, também no plano dos anéis. A região de  $1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  também é conhecida como “região de dupla ligação” e possui bandas referentes a relaxação dos anéis (ARMAREGO, 1967; CULBERTSON; DECIUS; CHRISTENSEN, 1952). Quando a coordenação entre a quinazolina e um metal ocorre, é possível observar bandas de vibrações referentes a ligação de coordenação M-N, assim como bandas vibracionais da própria quinazolina e demais grupos que possam estar coordenados ao metal.

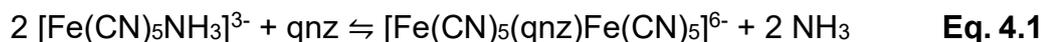
**Figura 32.** Espectro FTIR da quinazolina.

Fonte: elaborada pelo autor.

De posse desses dados, pode-se avaliar a síntese e caracterização do complexo pentacianido(quinazolina)ferrato(II) de sódio (PCF-qnz), as quais serão abordadas no tópico seguinte.

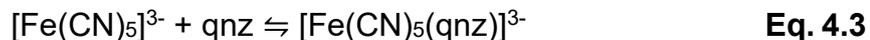
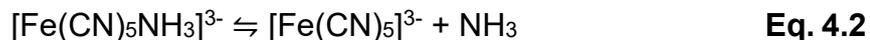
#### 4.3.2 Síntese do PCF-qnz

A reação de formação do PCF-qnz através do PCF-amin ocorre de acordo com a **Equação 4.1** abaixo:



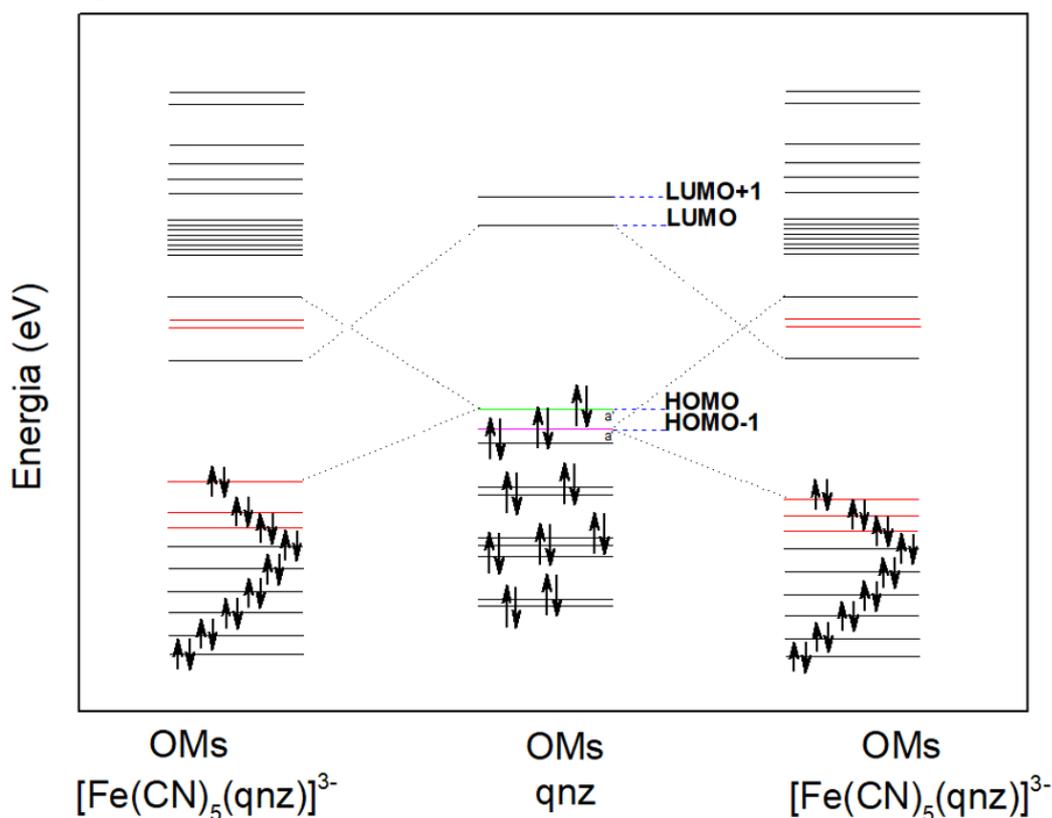
Esta reação pode ser descrita pelo mecanismo de substituição do tipo dissociativo: comparado à ligantes *N*-heterocíclicos, o ligante  $\text{NH}_3$  é relativamente lábil, ocasionando uma troca rápida com ligantes mais à direita da série espectroquímica (ou seja, ligantes que apresentam retrodoação, como o caso da quinazolina). Conseqüentemente, ocorre a perda do  $\text{NH}_3$  para formar um intermediário com número de coordenação igual a cinco (**Equação 4.2**). A presença da quinazolina livre e em excesso na solução reage com o intermediário, formando uma nova espécie intermediária (**Equação 4.3**). Essa nova espécie é capaz de reagir com o intermediário de coordenação igual a

cinco, resultando no complexo PCF-qnz (**Equação 4.4**) (MIESSLER, 2008; TOMA, 2016). Mais detalhes sobre o mecanismo está descrito na **seção 4.3.8**.



A quinazolina possui LUMO com caráter  $\pi$  nos dois átomos de nitrogênio (**Figura 30**), o que contribuem para uma coordenação  $\pi$ -receptora. Tal condição ocasiona mudanças significativas nos orbitais moleculares do complexo, estabilizando os átomos de ferro coordenados. O diagrama qualitativo foi feito com base no orbital molecular do PCF-amin (**APÊNDICE A – Orbitais Moleculares Qualitativos**) e é representado na **Figura 33**.

**Figura 33.** Diagrama qualitativo do orbital molecular do PCF-qnz.



Fonte: elaborada pelo autor.

O diagrama sugere duas MLCTs distintas para o complexo, uma vez que a sobreposição entre o HOMO e o HOMO-1 com o ferro partem de energias diferentes. Estas e outras análises são discutidas na seção seguinte.

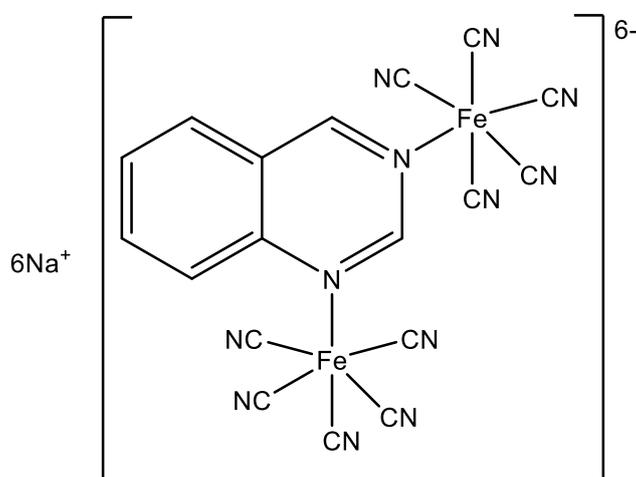
A análise elementar aponta os dados conforme a **Tabela 9**, remetendo a fórmula química para o sal do complexo  $\text{Na}_6[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{qnz})\text{Fe}(\text{CN})_5] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  e massa molar igual a  $838,12 \text{ g mol}^{-1}$ . A estrutura química proposta para o PCF-qnz é apresentada na **Figura 34**

**Tabela 9.** Porcentagens de C, N e H do complexo PCF-qnz.

	%C	%H	%N
<b>Experimental</b>	25,81	3,37	20,05
<b>Calculado</b>	25,79	3,38	19,69

Fonte: elaborada pelo autor.

**Figura 34.** Estrutura química proposta do PCF-qnz.



Fonte: elaborada pelo autor.

De acordo com a análise elementar, o complexo de fato apresenta dois centros metálicos, entretanto, pode-se confirmar essa coordenação com outras análises, como através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) (**seção 4.3.3**) e pelo método de job (**seção 4.3.9**).

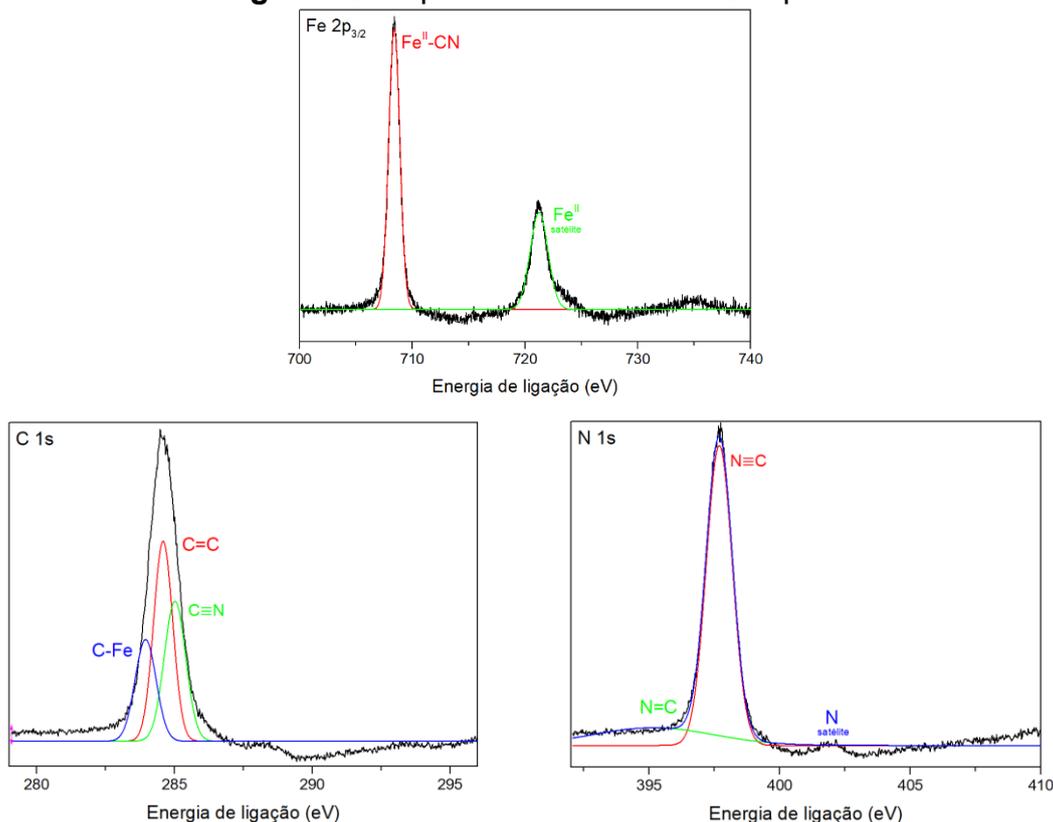
#### **4.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X**

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é amplamente empregada para caracterizar diversos compostos e materiais, podendo, dentre outras aplicações, identificar as ligações químicas envolvidas na espécie analisada.

A **Figura 35** abaixo mostra os espectros de XPS das espécies atômicas envolvidas no complexo PCF-qnz. O pico mais intenso observado para a energia

de ligação do Fe  $2p_{3/2}$  é de 708,3 eV, 0,2 eV acima do valor encontrado para o HCF (708,1 eV) (CANO *et al.*, 2019a). Esta variação corresponde a uma relativa diminuição na densidade eletrônica no metal do PCF-qnz, provavelmente pela menor contribuição de doação- $\sigma$  e recepção- $\pi$  da qnz, comparada ao cianeto (FORMIGA; VANCOILLIE; PIERLOOT, 2013).

**Figura 35.** Espectros de XPS do PCF-qnz.



Fonte: elaborada pelo autor.

Os picos referentes ao C 1s se sobrepõem. O valor de 284,6 eV é atribuído aos anéis aromáticos da qnz, podendo se sobrepor com o valor atribuído a ligação CN (285 eV) (LE NORMAND *et al.*, 2001) e até mesmo à ligação Fe-C (283,9 eV) (CANO *et al.*, 2019b).

Já em relação aos picos do N 1s, o pico relacionado aos CN do PCF-qnz (397,7 eV) se mostrou mais positivo que no HCF (397,2 eV) (CANO *et al.*, 2019a), tendo a mesma justificativa que a do ferro: menor contribuição eletrônica dos N da qnz, em relação ao CN, ocasionando uma diferença de 0,5 eV. A energia de ligação C=N no anel pirimidínico foi de 395,1 eV, um aumento de densidade eletrônica comparado ao anel piridínico (399,3 eV) não coordenado

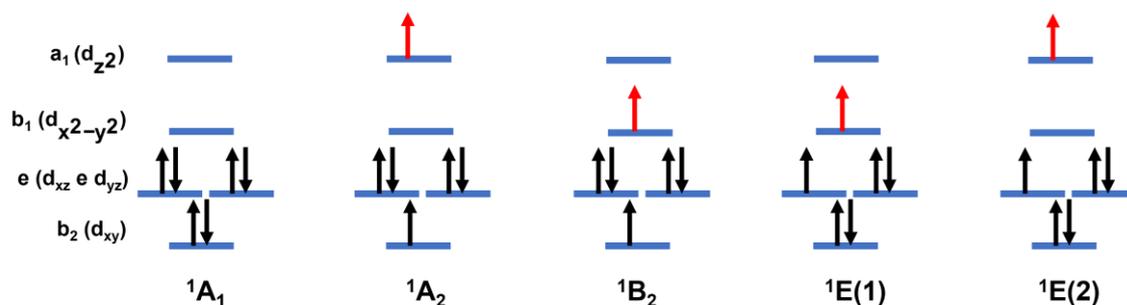
(LE NORMAND *et al.*, 2001). Este aumento de densidade se dá devido à retrodoação- $\pi$ , ocasionada pela coordenação com o átomo de Fe.

#### 4.3.4 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Como já discutido na **seção 3.3.1**, a presença de um ligante diferente de CN<sup>-</sup> torna o complexo pertencente a um grupo menos simétrico que o grupo O<sub>h</sub>. Com o objetivo de simplificar o estudo, o PCF-qnz, de simetria C<sub>s</sub>, também foi considerado como pertencente ao grupo C<sub>4v</sub>. Ligantes N-heterocíclicos são ligantes de campo forte, o que faz com que os orbitais d do ferro percam a degenerescência num formato similar ao que ocorre com o nitroprussiato [C<sub>4v</sub> (desestabilizado), **Figura 19**].

Considerando o estado fundamental representado na **Figura 36**, quatro possíveis estados de transições eletrônicas podem ser esperados para o PCF-qnz.

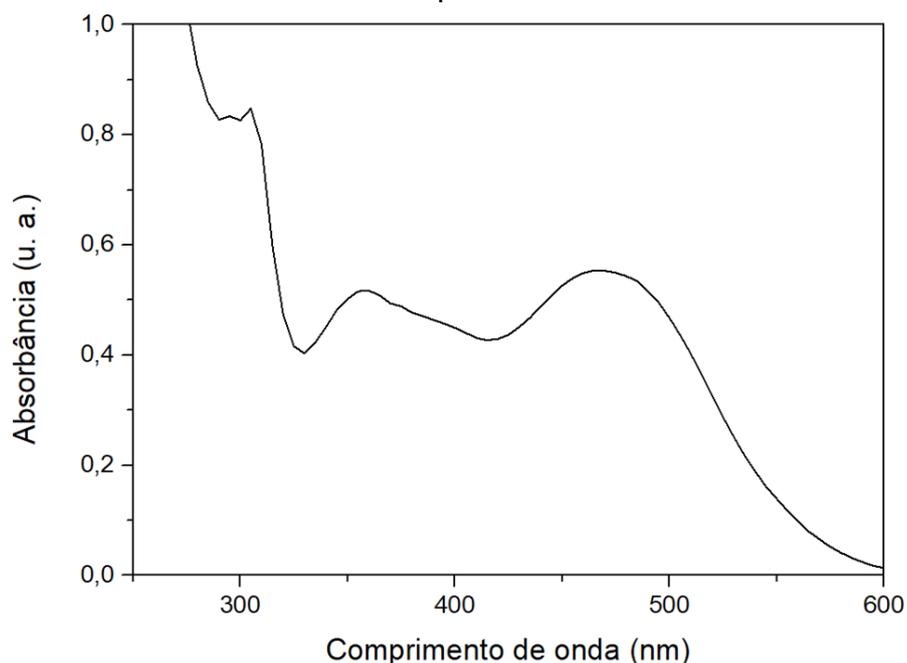
**Figura 36.** Diagrama de configuração eletrônica para o PCF-qnz, com o respectivo termo espectroscópico.



Fonte: elaborada pelo autor.

Todavia, todas as transições referentes aos orbitais d estão sobrepostas por outras transições mais intensas que aparecem na região do ultravioleta (**Figura 37**). Por este motivo, as transições  $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$ , foram estimadas de acordo com valores comumente encontrados para ligantes N-heterocíclicos, sendo estabelecido na região de 377 nm. Por ser uma transição proibida por Laporte, a absorvidade molar esperada é na ordem de  $10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (TOMA, 1979b).

**Figura 37.** Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível para o PCF-qnz.



Fonte: elaborada pelo autor.

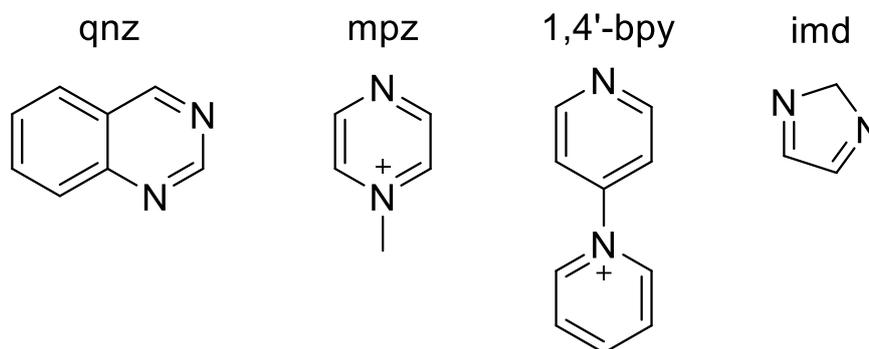
A **Tabela 10** abaixo sumariza as transições d-d de diversos cianidoferratos, assim como energias teóricas envolvidas (calculadas a partir do descrito no **APÊNDICE B – Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível** - ). O valor de 377 nm foi escolhido por ser um valor entre a transição d-d do complexo que contém o metilpirazínio e a 1,4'-bipiridina. Dentro dos pentacianidos coordenados com ligantes *N*-heterocíclicos, o que contém o ligante metilpirazínio é o que possui maior contribuição  $\pi$ -receptora (FORMIGA; VANCOILLIE; PIERLOOT, 2013) e, portanto, é o que ocasiona o maior desdobramento do campo cristalino. A carga positiva no nitrogênio metilado é compensada pela retrodoação que estabiliza o anel. No caso da 1,4'-bipiridínio, a compensação não é tão acentuada, uma vez que a molécula possui dois anéis capazes de compensar a carga positiva presente. A quinazolina, por sua vez, não possui carga positiva e se coordena pelos dois átomos de nitrogênio, tendo duas contribuições de retrodoação, o que faz ser razoável o valor de comprimento de onda escolhido pela transição d-d, isto é, contribui de forma mais efetiva no desdobramento dos orbitais d, quando comparada ao 1,4'-bipiridínio, e de forma menos efetiva que o ligante mpz. As estruturas dos ligantes *N*-heterocíclicos estão representadas na **Figura 38**.

**Tabela 10.** Valores de absorção de transições d-d na região do ultravioleta e energias envolvidas.

Ligante	Comprimento de onda (nm)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Absortividade molar (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Dt (cm <sup>-1</sup> )	Dq (cm <sup>-1</sup> )	Ref.
CN <sup>-</sup>	323	31000	304	0	3380	(MACARTNEY, 1988)
NO <sup>+</sup>	265	37700	900	-857	4740	
NH <sub>3</sub>	404	24752	447	357	2811	-
qnz*	377	26500	10 <sup>2</sup>	257	2970	
mpz	375	26700	550	245	2988	(TOMA; MALIN, 1973b)
1,4'-bpy	380	26300	10 <sup>2</sup>	268	2952	
imd	383	26100	430	280	2934	

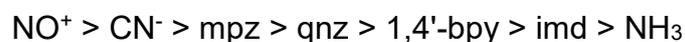
(qnz = quinazolina; mpz = metilpirazíneo; 1,4'-bpy = 1,4'-bipiridíneo; imd = imidazol) \*estimado

Fonte: elaborada pelo autor.

**Figura 38.** Estruturas químicas dos N-heterocíclicos apresentados na Tabela 8.

Fonte: elaborada pelo autor.

Através dos dados representados pela **Tabela 10**, pode-se estabelecer uma série espectroquímica desses compostos: quanto menor o comprimento de onda, maior a energia da transição e, por consequência, maior o valor de Dq. Como os valores de Dt se referem ao parâmetro de distorção tetragonal, quanto menores os valores, mais próximos estão os ligantes do centro metálico, maior é a sobreposição dos orbitais e maior o desdobramento dos orbitais d. Dessa forma, a série espectroquímica pode ser escrita da seguinte maneira:



Apesar da transição d-d ser sobreposta, o PCF-qnz exibe outras transições que auxiliam na caracterização deste complexo: MLCT (Fe → CN), as transições intraligante e as MLCTs (Fe → qnz). Essas transições estão sumarizadas na **Tabela 11** abaixo:

**Tabela 11.** Valores máximos de comprimentos de onda das transições do PCF-qnz.

Ligante/Transição	intraligante	MLCT
CN <sup>-</sup>	-	220 nm
qnz	295 nm	355 nm
	304 nm	475 nm

Fonte: elaborada pelo autor.

A transição referente à MLCT Fe(dπ) → CN(pπ\*) é vista parcialmente na extrema esquerda da **Figura 37**. As transições intraligante da quinazolina podem ser observadas em 295 nm (que era 271 nm na quinazolina livre), indicando ser transições referentes ao anel pirimidínico, estabilizadas após a coordenação; e em 304 nm, que indica ser do anel benzênico, pois praticamente não sofreu alteração do comprimento de onda. A presença de duas MLCTs Fe(dπ) → qnz(pπ\*) em 355 nm ( $\epsilon = 2141 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e 475 nm ( $\epsilon = 2746 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) indicam a coordenação por dois centros metálicos. Considerando as energias, como o HOMO-1 possui energia menor que o HOMO, a sua sobreposição com os orbitais d do metal são mais efetivas e aumenta a distância entre o HOMO e LUMO do complexo, portanto o HOMO-1 pode estar relacionado à MLCT na região de 355 nm, enquanto o HOMO se relaciona à MLCT na região de 475 nm.

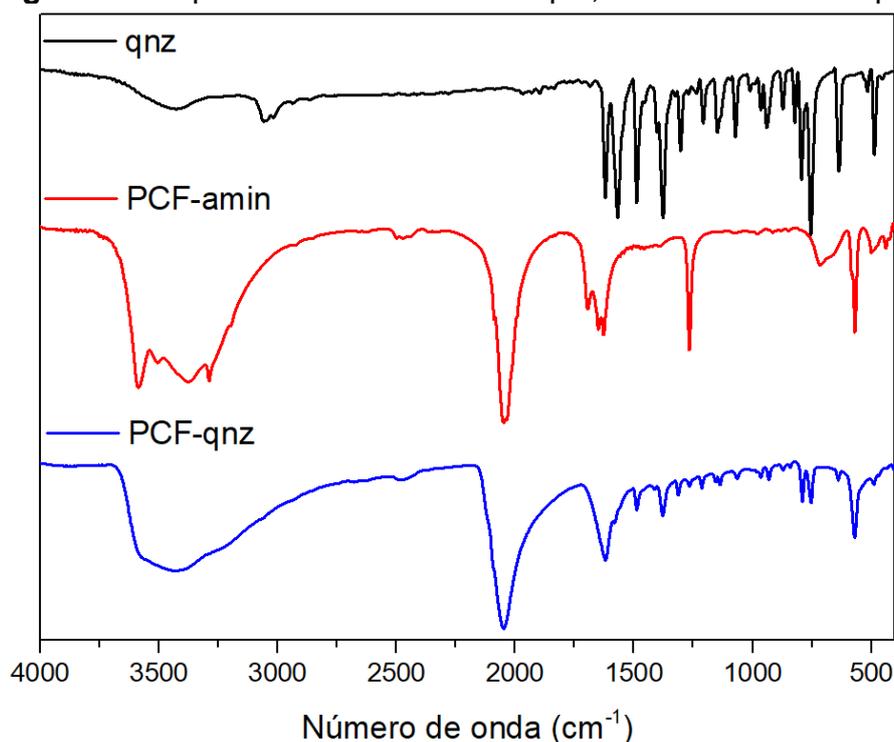
#### 4.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho

O PCF-qnz possui  $3N = 114$  graus de liberdade, exibindo  $3N - 6 = 108$  modos vibracionais, todos ativos no IR. Os cálculos são apresentados no **APÊNDICE C – Espectroscopia na Região do Infravermelho**.

O espectro de FTIR (**Figura 39**) apresenta o  $\nu(\text{CN})$  com máximo em  $2047 \text{ cm}^{-1}$ , condizente com o estado de oxidação do ferro igual a +2. Seguindo o mesmo raciocínio descrito para o complexo PCF-amin (**seção 3.3.2**), a síntese e purificação do complexo ocorre sem alterar o estado de oxidação do metal. Considerando a simetria do complexo como  $C_s$ , são esperados 10 modos

vibracionais para  $\nu(\text{CN})$ . Entretanto, devido sobreposições, vários modos estão ocultos na região de  $2168\text{-}1721\text{ cm}^{-1}$  (com máximo em  $2051\text{ cm}^{-1}$ ). Conforme a estrutura química do PCF-qnz (**Figura 34**), a simetria  $C_{4v}$  se torna improvável, uma vez que o complexo sofre mudança de posições espaciais dos átomos ao realizar uma operação de rotação  $C_4$ ,  $C_2$  ou até mesmo  $\sigma_d$ .

**Figura 39.** Espectro infravermelho da qnz, PCF-amin e PCF-qnz.



Fonte: elaborada pelo autor.

Tendo como foco a deformação angular do Fe-CN (**Tabela 12**), alguns detalhes são observados em relação ao PCF-amin: a  $\delta_d(\text{Fe-CN})_{\text{cis}}$  apresenta número de onda praticamente igual ao PCF-amin ( $568\text{ cm}^{-1}$ ), enquanto  $\delta_d(\text{Fe-CN})_{\text{trans}}$  tem o número de onda deslocado para valor menor no PCF-qnz (em relação ao cis) e deslocado para valor maior no PCF-amin (também em relação ao cis). O ligante qnz implica numa contribuição de densidade eletrônica para o metal com uma contribuição sigma maior que o ligante  $\text{NH}_3$ . Apesar de haver contribuição por retrodoação pi, o valor de contribuição sigma ainda é superior, com base em cálculos para outros PCF coordenados a *N*-heterocíclicos (FORMIGA; VANCOILLIE; PIERLOOT, 2013). Como consequência, a distância Fe-CN<sub>trans</sub> é maior ( $544$  e  $536\text{ cm}^{-1}$ ), resultando em uma deformação em número de onda menor (COE *et al.*, 2009; DUNBAR; HEINTZ, 1997). Foram atribuídas

duas  $\delta_d(\text{Fe-CN})_{\text{trans}}$ , devido a distinção dos nitrogênios coordenados da qnz (**Figura 33**). O valor de  $544 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao N1, por haver menor sobreposição com os orbitais d do metal, enquanto o valor de  $536 \text{ cm}^{-1}$  é referente ao N3, por ter maior sobreposição orbital ligante-metal.

**Tabela 12.** Frequências vibracionais do PCF-qnz e PCF-amin (para comparação).

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Atribuição
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]$	$\text{Na}_6[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{qnz})\text{Fe}(\text{CN})_5]$	
3587-3290	3568-3285	$\nu(\text{OH})$
3377-3196	-	$\nu(\text{NH}_3)$
2088-1990	2168-1721	$\nu(\text{CN})$
1697	1695	$\delta(\text{HOH})$
1650	-	$\delta_d(\text{NH}_3)$
1627	1619	$\delta(\text{HOH})$
	1487-1311	relaxação dos anéis
1266	1264	$\delta(\text{HOH})$
	1213-638	$\nu(\text{CH})_{\text{anel}}$
713	-	$\rho_r(\text{NH}_3)$
581	544, 536	$\delta(\text{FeCN})_{\text{cis}}$
569	568	$\delta(\text{FeCN})_{\text{trans}}$

( $\nu$  – estiramento;  $\delta$  – deformação angular; d – degenerada;  $\rho_r$  – balanço).

Fonte: elaborada pelo autor.

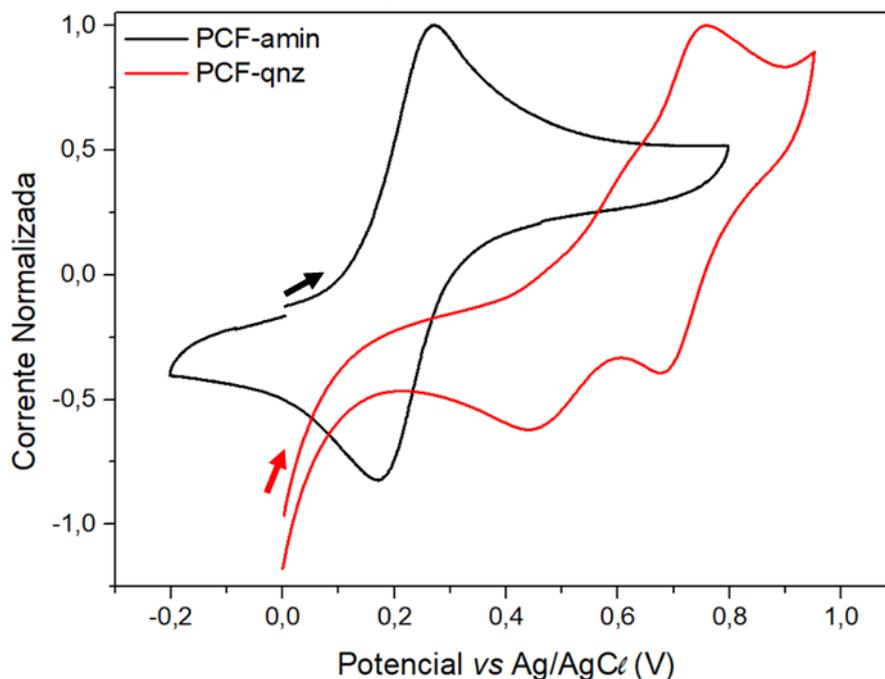
Outro ponto importante a ser avaliado consiste na presença de vibrações referentes aos anéis aromáticos e vibrações CH, da quinazolina, além da ausência de vibrações relativas ao grupo amônia. As vibrações na região de  $1487\text{-}1311 \text{ cm}^{-1}$  referentes às relaxações dos anéis e na região de  $1213\text{-}638 \text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento  $\nu(\text{CH})_{\text{anel}}$  estão presentes no espectro FTIR do PCF-qnz. Por fim, a ausência de vibrações do grupo amônio confirmam o sucesso da síntese do complexo de interesse.

#### 4.3.6 Voltametria cíclica

Embora a quinazolina não apresente processos de oxirredução na faixa de potencial estudada, a sua presença altera o potencial de oxirredução do centro metálico do PCF-qnz. Como consequência, pode-se confirmar a

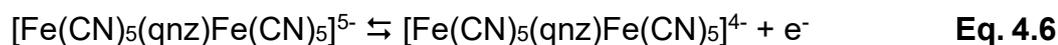
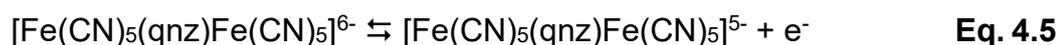
coordenação do ligante. Os voltamogramas dos complexos PCF-amin e PCF-qnz são mostrados na **Figura 40**.

**Figura 40.** Voltamogramas normalizados do PCF-qnz e PCF-amin (para comparação), com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução aquosa (eletrólito suporte  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).



Fonte: elaborada pelo autor.

O voltamograma do PCF-qnz exibe dois processos de oxirredução, cujos potenciais de meia-onda são iguais a 536 e 719 mV vs Ag/AgCl e podem ser atribuídos aos processos das **Equações 4.5 e 4.6**, respectivamente:



De acordo com a **Figura 30**, o primeiro processo de oxirredução (**Equação 4.5**) pode ser referente ao PCF coordenado ao N1 e o segundo processo de oxirredução (**Equação 4.6**) ao PCF coordenado ao N3. Partindo a varredura do potencial 0 mV (e considerando o PCF-qnz totalmente reduzido), o aumento de carga positiva na superfície do eletrodo favorece a transferência de elétron da espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{qnz})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{6-}$  para o eletrodo, gerando a espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{qnz})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{5-}$ . Como a energia do orbital HOMO da coordenação feita através do N1 possui energia maior, a transferência inicial do elétron ocorre desta região do PCF a partir do momento que o  $E_{\text{fermi}}$  se torna inferior à energia

do HOMO. Ao continuar aumentando o potencial, a energia de Fermi se torna menor que a energia do HOMO do PCF coordenado ao N3 e o segundo processo de oxidação ocorre. De modo análogo, os processos de redução ocorrem após inverter o sentido de varredura.

Os principais parâmetros eletroquímicos de pentacianidoferratos estão representados na **Tabela 13**. Os potenciais de meia-onda podem se relacionar diretamente com a energia de transição eletrônica para a maioria dos PCFs. O NH<sub>3</sub> contribui apenas com uma pequena sobreposição sigma (**Figura 17**), o que aumenta a carga negativa no centro metálico e, conseqüentemente, facilita a sua oxidação ( $E_{1/2} = 220$  mV). Os compostos *N*-heterocíclicos contribuem com uma interação  $\sigma$ -doadora e  $\pi$ -receptora. Quanto maior a contribuição dos orbitais, maior a estabilização ocasionada (maior o abaixamento de energia dos orbitais ocupados do metal) e maior será a energia necessária para realizar a retirada do elétron. Este fato faz com que a relação menor energia (ou maior comprimento de onda) da MLCT, maior o potencial de meia-onda do PCF. Assim, a ordem esperada dos potenciais seria:



Entretanto, o observado é:



Para o ligante qnz, o anel benzênico e a coordenação por dois sítios parecem contribuir de modo sinérgico para o aumento do potencial de tanto de qnz (2) quanto de qnz (1): os grupos PCF coordenados atuam como grupo elétron-doador para o anel benzênico, o que aumenta o potencial ao oxidar qnz (1) ( $E_{1/2} = 544$  mV). Após a oxidação de qnz (1), o anel benzênico pode suprir a carga perdida pela retrodoação no N1, ao mesmo tempo que N3 também aumenta a retrodoação, reduzindo a densidade de carga no ferro que ainda se mantém no estado reduzido. Como conseqüência, a energia exigida para retirar o elétron do metal é ainda maior ( $E_{1/2} = 717$  mV).

**Tabela 13.** Parâmetros eletroquímicos e comprimento de onda de MLCT de alguns pentacianidoferratos.

PCF-L	v (mV s <sup>-1</sup> )	E <sub>pa</sub> (mV)	E <sub>pc</sub> (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	I <sub>pc</sub> (μA)	I <sub>pc</sub> /I <sub>pa</sub>	MLCT (nm)	Ref.
NH <sub>3</sub>	100	271	170	220	101	66,2	-54,5	0,82	-	-
qnz (1)	100	637	452	544	185	4,04	-4,37	1,08	355	-
qnz (2)	100	749	684	717	65	7,50	-2,64	0,35	475	-
mpz	100	600	524	562	80	7,35	-5,08	0,69	661	(MONTEIRO <i>et al.</i> , 2017)
isn	100	551	406	479	145	60,4	-62,0	0,97	418	(KROTH <i>et al.</i> , 2020)

(qnz = quinazolina; mpz = metilpirazíni; isn = isonicotinato).

Fonte: elaborada pelo autor.

A fim de identificar o tipo de processo do eletrodo, a **Tabela 14** apresenta os dados referentes apenas aos processos eletroquímicos do PCF-qnz, obtidos da **Figura 41**. O primeiro processo [qnz (1)] se torna mais definido em baixas velocidades, o que significa que a transferência de elétrons é a etapa limitante da reação em relação ao ΔE<sub>p</sub> (ZANELLO; NERVI; DE BIANI, 2019). As variações dos potenciais de pico não trazem conclusões apropriadas e o valor do E<sub>pa</sub> na velocidade de 200 mV s<sup>-1</sup> pode estar sobreposto pelo segundo processo [qnz (2)]. A relação entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura apresenta um comportamento linear, característico de um processo controlado por difusão (**Figura 42A**). A razão entre os picos catódicos e anódicos, com exceção da velocidade mais lenta, é próxima da unidade, caracterizando um processo de transferência de massa controlado por difusão. Como consequência, o processo característico da primeira reação redox é considerado como quase-reversível. O segundo processo [qnz (2)] aumenta o valor do potencial de meia-onda à medida que a velocidade também aumenta e o ΔE<sub>p</sub> se aproxima de 60 mV à medida que a velocidade decresce e aumenta quando a velocidade cresce, característico de um processo quase-reversível (ZANELLO; NERVI; DE BIANI, 2019). A relação entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura também apresenta um comportamento linear, característico de um processo controlado por difusão (**Figura 42B**). A razão entre os picos catódicos e anódicos, é distante da unidade e pode estar

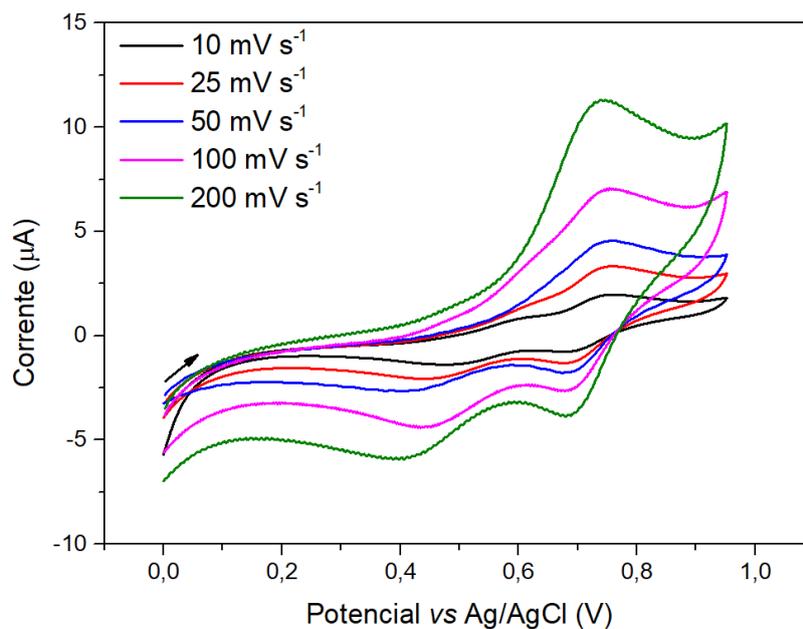
relacionado ao fato de a espécie totalmente oxidada ser trocada pela água lentamente, sem mudança aparente no potencial medido (TOMA; CREUTZ, 1977).

**Tabela 14.** Parâmetros eletroquímicos calculados para o PCF-qnz.

PCF-L	v (mV s <sup>-1</sup> )	E <sub>pa</sub> (mV)	E <sub>pc</sub> (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	I <sub>pc</sub> (μA)	I <sub>pc</sub> /I <sub>pa</sub>
	200	-	405	-	-	-	-5,93	-
qnz (1)	100	637	452	544	185	4,04	-4,37	1,08
	50	662	417	540	245	2,80	-2,62	0,93
	25	615	403	509	212	1,46	-1,73	1,18
	10	608	478	543	130	0,85	-1,38	1,62
	200	740	686	713	54	11,3	-3,80	0,34
qnz (2)	100	749	684	717	65	7,50	-2,64	0,35
	50	754	688	721	66	4,56	-1,72	0,38
	25	757	686	722	71	3,33	-1,29	0,39
	10	752	691	722	61	1,97	-0,74	0,38

Fonte: elaborada pelo autor.

**Figura 41.** Voltamogramas do PCF-qnz em solução aquosa e em diferentes velocidades de varredura (eletrodo de trabalho: GCE; eletrólito suporte KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>)



Fonte: elaborada pelo autor.

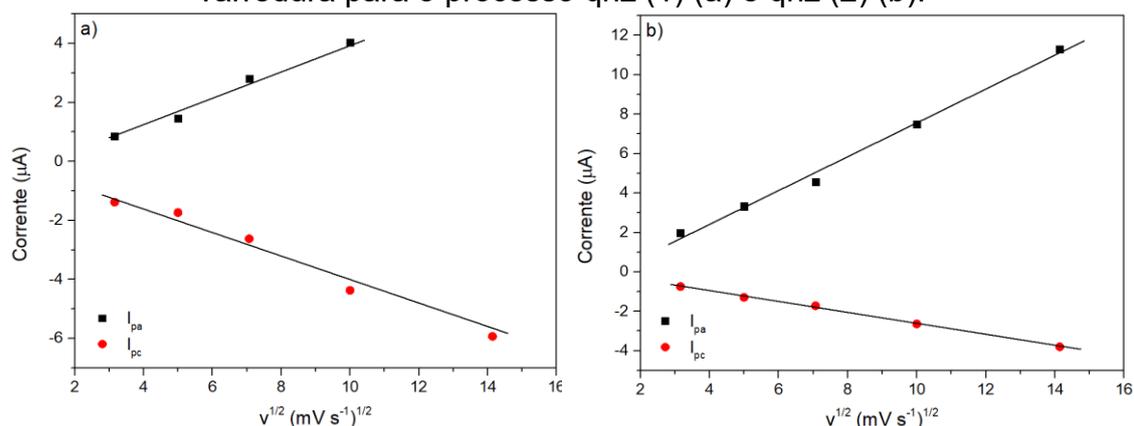
Através da **Figura 42** também é possível calcular o coeficiente de difusão das espécies, pelo coeficiente angular da reta, de acordo com a equação de Randles-Sevcik (**Equação 4.7**):

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Eq. 4.7}$$

onde  $I_p$  é a corrente de pico,  $n$  é o número de elétrons envolvido no processo redox,  $A$  é a área do eletrodo,  $D$  é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa,  $C$  é a concentração da solução e  $v$  é a velocidade de varredura.

Uma vez que cada etapa ocorre apenas a transferência de um elétron, a área do eletrodo e a concentração da solução são constantes, o coeficiente angular das retas remetem ao valor do coeficiente de difusão de cada uma das espécies (sumarizadas na **Tabela 15**).

**Figura 42.** Relação entre a corrente de pico e a raiz da velocidade de varredura para o processo qnz (1) (a) e qnz (2) (b).



Fonte: elaborada pelo autor.

Os valores mostram que o processo de oxidação da segunda etapa (**Equação 4.6**, sentido direto) é a etapa mais rápida, enquanto a redução da primeira etapa (**Equação 4.5**, sentido inverso) é a etapa mais lenta. Tal resultado pode estar em concordância com a possibilidade de a espécie totalmente oxidada sofrer substituição por moléculas de água (TOMA; CREUTZ, 1977), diminuindo o número total de espécies presentes próximas à superfície do eletrodo para que ocorra os dois processos de redução e possa retornar para a formação da espécie totalmente reduzida.

**Tabela 15.** Coeficientes de difusão das espécies eletroativas do PCF-qnz.

Processo	Espécie eletroativa	Coefficiente de difusão (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
Oxidação	[Fe(CN) <sub>5</sub> (qnz)Fe(CN) <sub>5</sub> ] <sup>6-</sup>	4,83 x 10 <sup>-6</sup>
	[Fe(CN) <sub>5</sub> (qnz)Fe(CN) <sub>5</sub> ] <sup>5-</sup>	8,57 x 10 <sup>-6</sup>
Redução	[Fe(CN) <sub>5</sub> (qnz)Fe(CN) <sub>5</sub> ] <sup>4-</sup>	4,39 x 10 <sup>-6</sup>
	[Fe(CN) <sub>5</sub> (qnz)Fe(CN) <sub>5</sub> ] <sup>5-</sup>	2,78 x 10 <sup>-6</sup>

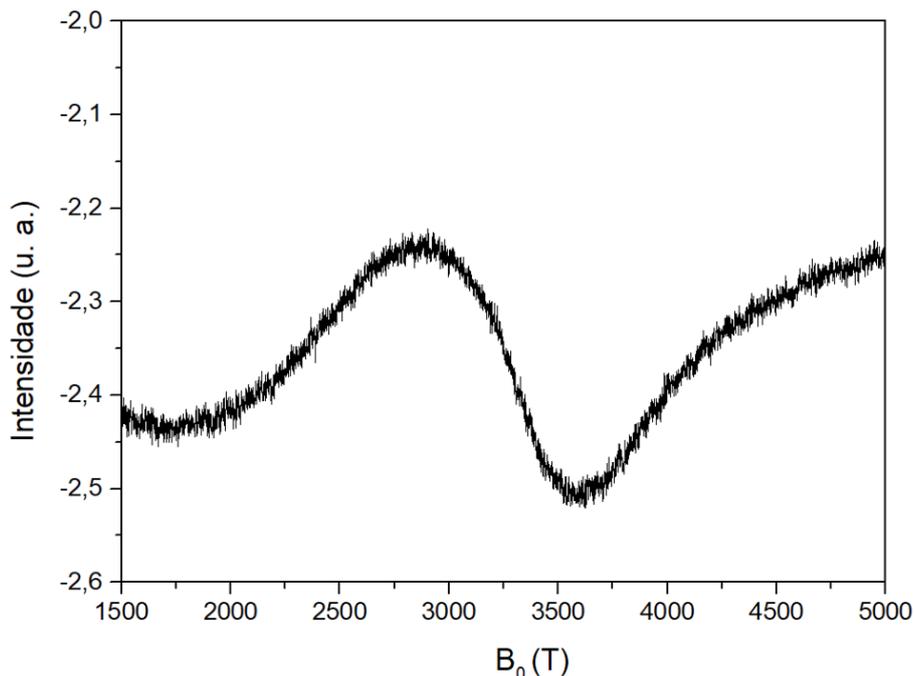
Fonte: elaborada pelo autor.

#### 4.3.7 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Através da Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), é possível identificar o estado de oxidação do centro metálico. Embora os compostos PCF apresentem átomos de ferro com o estado de oxidação 2+ e sejam diamagnéticos, a ocorrência de transições eletrônicas fazem com que esses compostos possam se encontrar em condições paramagnéticas e a técnica possa ser utilizada.

Um valor de g superior ao de g<sub>e</sub> (2,0023) é esperado para compostos contendo metais com 6 elétrons nos orbitais d (PARISH, 1990). A interação magnética entre íons de ferro sugere uma interação Fe-Fe (spin-spin), conseqüentemente elevando o valor de g (~2,021). O espectro de EPR da banda X medido à temperatura ambiente revela um perfil semelhante ao EPR do PCF-amin (~2,2-2,3) (GHOBADI *et al.*, 2021). A troca do ligante NH<sub>3</sub> por qnz, e a conseqüente diminuição de g, sugere que o aumento do campo favorece o processo da MLCT [Fe(dπ) → qnz(pπ\*)]. O espectro de EPR do PCF-qnz está representado na **Figura 43**.

**Figura 43.** Espectro de EPR na banda X, em temperatura de 290 K, do PCF-qnz.



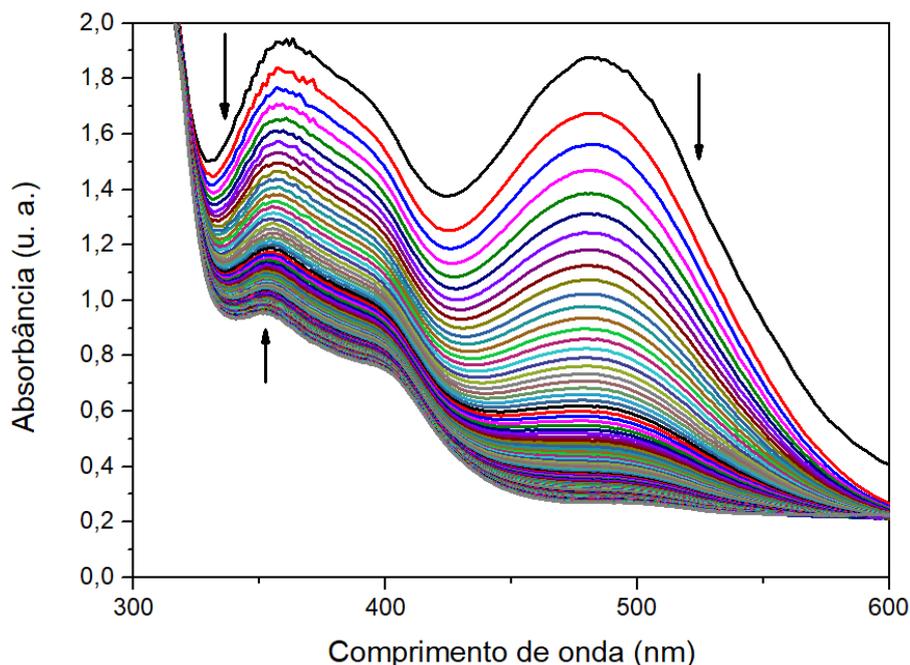
Fonte: elaborada pelo autor.

#### 4.3.8 Cinética de substituição da quinazolina na presença de DMSO

A substituição do ligante qnz por DMSO traz como informação o mecanismo de reação da substituição de um ligante em complexos pentacianidoferratos(II) (TOMA; MALIN, 1973a). Embora neste caso, a troca ocorra com a saída da quinazolina e a entrada do DMSO, o mesmo raciocínio é válido para a troca do  $\text{NH}_3$  por qnz, na síntese descrita no início da **seção** deste capítulo.

O Complexo PCF-DMSO é formado pela coordenação do átomo de enxofre ao ferro. Este complexo não exibe MLCT, contendo apenas transições na região UV [sendo a de menor energia uma transição d-d em 352 nm (MONTEIRO *et al.*, 2017)]. Assim, o desaparecimento da MLCT de complexos PCF coordenados a *N*-heterocíclicos e o aparecimento da transição de campo ligante do PCF-DMSO permitem calcular a constante cinética de substituição. No caso do PCF-qnz, é possível observar apenas a diminuição das MLCTs, uma vez que a MLCT de maior energia sobrepõe a região de surgimento da transição d-d do PCF-DMSO (**Figura 44**).

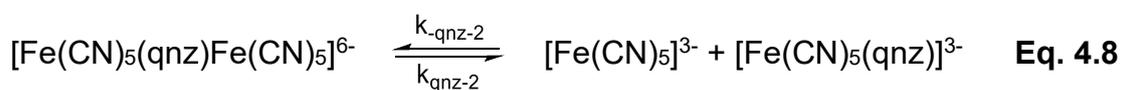
**Figura 44.** Espectros de absorção na região do UV-Vis do PCF-qnz em solução de DMSO.



Fonte: elaborada pelo autor.

Através da **Figura 44** é possível observar que os decaimentos das duas transições são relativamente iguais. Entretanto, como a transição d-d do PCF-DMSO se forma na região da MLCT mais energética (TOMA; MALIN; GIESBRECHT, 1973), há uma falsa percepção de diminuição do decaimento.

O mecanismo de substituição de ligantes em PCFs já foram extensamente estudados (TOMA *et al.*, 2007) e são definidos como de mecanismo dissociativo, descritos pelas **Equações 4.8-4.11**. No complexo PCF-qnz, o valor da constante de substituição do ligante qnz é independente do ligante DMSO, uma vez que as constantes de substituição variam para demais PCF-L.



Uma vez que há dois sítios de coordenação, foram estudadas a liberação de ambos os nitrogênios da quinazolina. De acordo com o proposto, é esperado que o N1 seja liberado primeiramente (**Equação 4.8**), pois o mesmo tem o HOMO com energia maior. Em seguida, o N3 deixa de se coordenar com o outro grupo PCF (**Equação 4.9**), ficando a qnz totalmente livre. Quando o ligante de saída e o de entrada são nucleófilos mais fortes que a água, o PCF-H<sub>2</sub>O formado (**Equação 4.10**) se encontra em concentrações desprezíveis e não afeta o mecanismo. A alta concentração de DMSO na solução se encontra com as espécies [Fe(CN)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> e se coordenada (**Equação 4.11**). De acordo com a **Equação 4.12**, é possível obter o valor de K<sub>obs</sub>:

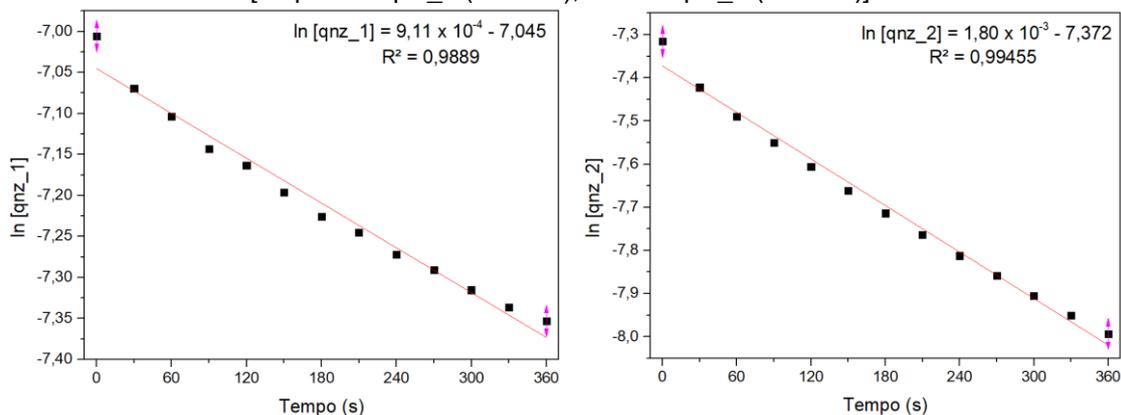
$$K_{obs} = \frac{K_{-qnz}K_{DMSO}[DMSO]}{K_{qnz}[qnz] + K_{DMSO}[DMSO]} \quad \text{Eq. 4.12}$$

Ao utilizar um excesso de DMSO a condição de pseudo-primeira ordem é estabelecida para os minutos iniciais de reação, pois se pode considerar que a concentração de DMSO é infinitamente maior que a concentração de qnz, fazendo com que a **Equação 4.12** possa ser simplificada na forma da **Equação 4.13**:

$$K_{obs} = K_{-qnz} \quad \text{Eq. 4.13}$$

Ao descoordenar, cada sítio libera um grupo PCF e, portanto, K<sub>-qnz</sub> representa tanto a saída de N1, quanto de N3. Como consequência, o valor de K<sub>obs</sub> pode ser obtido através do coeficiente linear das retas (**Figura 45**).

**Figura 45.** Relação linear do ln [qnz] nos 600 s iniciais.  
[esquerda: qnz\_1 (355 nm); direita: qnz\_2 (475 nm)].



Fonte: elaborada pelo autor.

Os valores obtidos foram de  $9,11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para a MLCT de maior energia (355 nm) e  $1,80 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para a MLCT de menor energia (475 nm). Isso significa que a coordenação no sítio N1 é perdida primeiramente que a coordenação com o sítio N3, como discutido inicialmente.

#### **4.3.9 Determinação da composição do PCF-qnz através do Método de Job**

Conseguir um monocristal do PCF-qnz resolveria diversos problemas acerca da estrutura e propriedades deste composto. Entretanto, compostos dessa classe apresentam grande desordem estrutural. As variações nas distâncias de ligação, pelo ligante diferente, pelas interações iônicas e pelas ligações de hidrogênio no retículo cristalino, dificultam a resolução da estrutura dos cianoferratos (TOMA, 1979b). Todavia, baseando-se em outros PCF e a possibilidade de coordenação com o ligante qnz, é esperado que se forme um complexo com um ou dois sítios metálicos. Até o momento, todos os dados corroboraram para uma estrutura bimetálica. Através do método de Job, pode-se identificar a proporção Fe:qnz (GIL; OLIVEIRA, 1990; WOLDBYE, 1955).

Para avaliar a proporção, duas soluções equimolares de PCF-amin ( $C_{\text{PCF-amin}}$ ) e qnz ( $C_{\text{qnz}}$ ) são misturadas de forma a manter a concentração analítica inalterada ( $k$ ), variando apenas a proporção ferro:quinazolina (**Equação 4.14**).

$$C_{\text{PCF-amin}} + C_{\text{qnz}} = k \quad \text{Eq. 4.14}$$

Para a análise, escolheu-se os valores de absorvância em 475 nm. Nesta região o PCF-qnz apresenta  $\lambda_{\text{máx}}$  da MLCT de menor energia, enquanto tanto a qnz quanto o PCF-amin não exibem transições na região visível acima de 420 nm. De todo modo, os dados são expressos consoante a absorvância corrigida ( $Y$ ) em função da fração molar do PCF-amin ( $X_{\text{PCF-amin}}$ ) ou da qnz ( $X_{\text{qnz}}$ ). O valor máximo de  $Y$  confere a taxa metal:ligante do complexo. A **Equação 4.15** define a absorção corrigida:

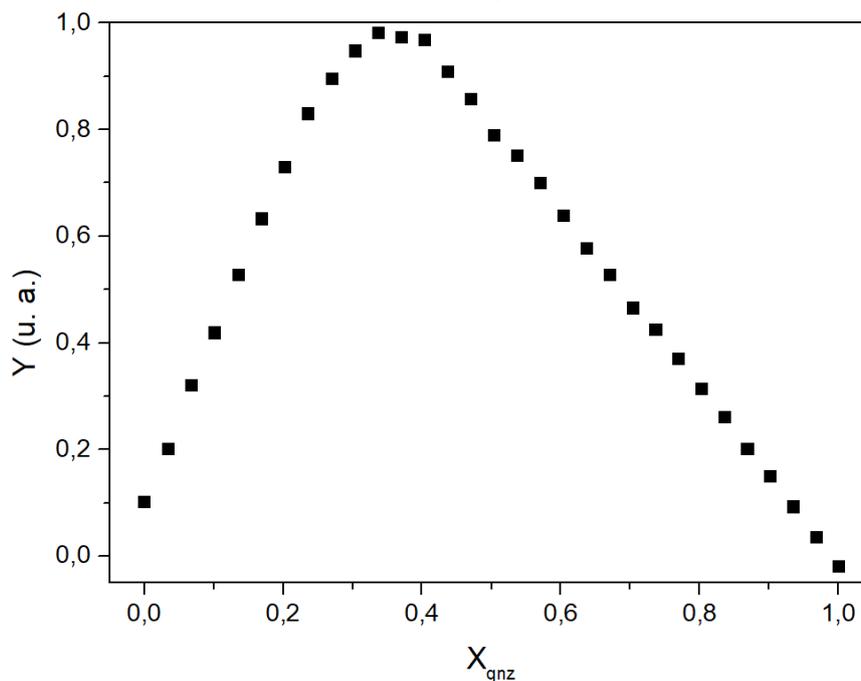
$$Y = A - (\epsilon_{\text{PCF-amin}}C_{\text{PCF-amin}} + \epsilon_{\text{qnz}}C_{\text{qnz}})b \quad \text{Eq. 4.15}$$

onde  $A$  é absorvância medida,  $\varepsilon_{\text{PCF-amin}}$  e  $\varepsilon_{\text{qnz}}$  é coeficiente de absorvância do PCF-amin e qnz, respectivamente, e  $b$  é o caminho óptico da cubeta. A fração molar em função da qnz é dada pela **Equação 4.16** abaixo:

$$X_{\text{qnz}} = \frac{C_{\text{qnz}}}{C_{\text{qnz}} + C_{\text{PCF-amin}}} \quad \text{Eq. 4.16}$$

A **Figura 46** mostra o gráfico da absorvância corrigida versus a fração molar de qnz. De acordo com a lei de Beer-Lambert (**Equação 2.11**), o valor máximo de uma curva significa mais alta concentração do produto. O resultado mostra que o valor máximo ocorre em  $X_{\text{qnz}} = 0,33$ , indicando 33% da composição sendo quinazolina, ou seja, uma proporção 2:1 de Fe:qnz. De acordo com o método de Job, a linearidade dos seguimentos indica a formação de complexos estáveis (GIL; OLIVEIRA, 1990).

**Figura 46.** Gráfico de Job obtido da transição MLCT do PCF-qnz em 475 nm.

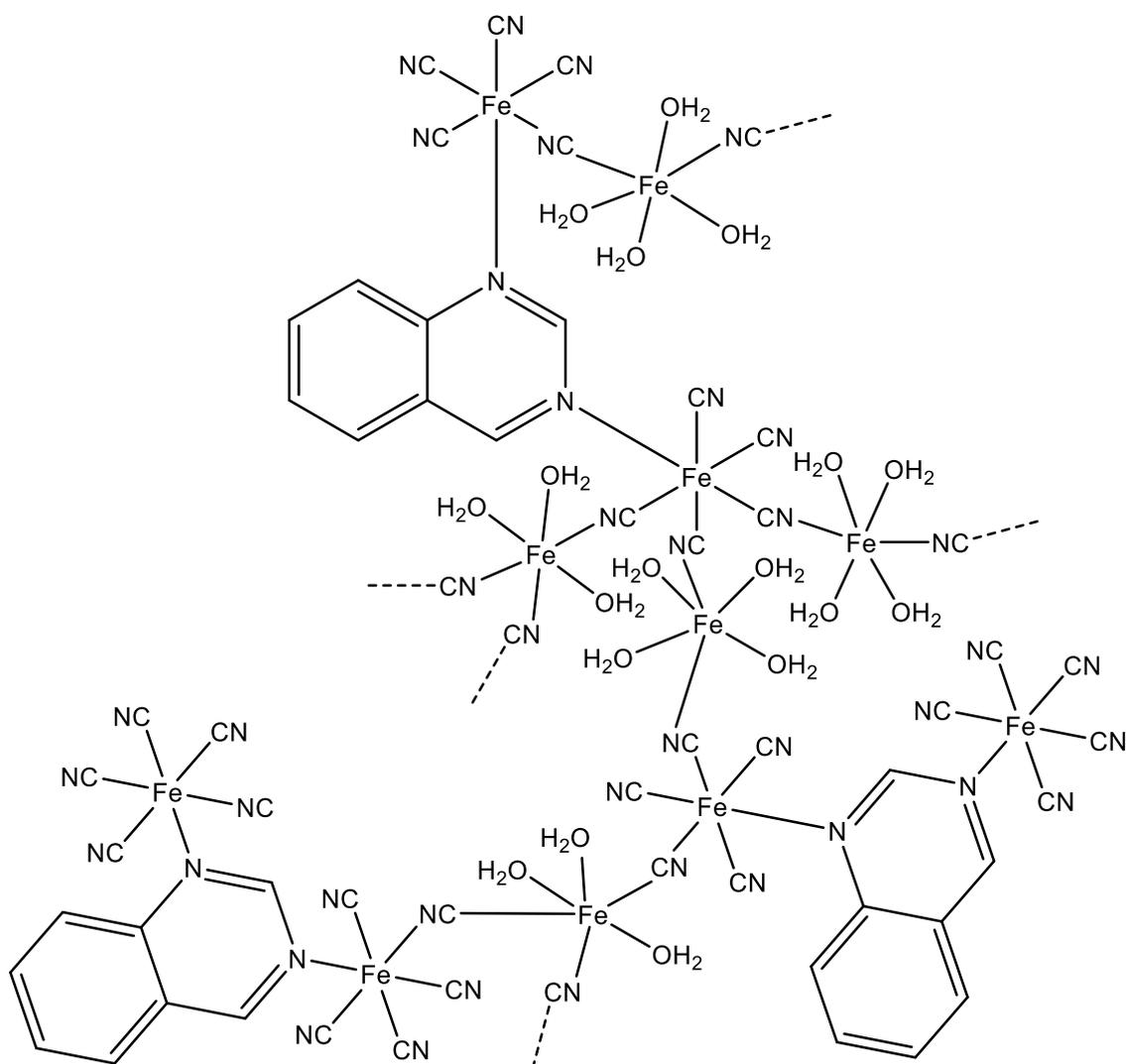


Fonte: elaborada pelo autor.

Considerando os dados acima, a estrutura prevista para o PCF-qnz corroboram com as demais discussões deste capítulo e pode ser expressa pela **Figura 34**.

#### 4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

A quinazolina dispõe de dois N que podem ser coordenar ao grupo PCF, através da troca do ligante  $\text{NH}_3$ . Os dados de CHN e o método de Job identificou que ocorre coordenação por ambos os átomos de nitrogênio. A troca do ligante  $\text{NH}_3$  pela qnz trouxe o surgimento de duas MLCTs entre o ferro e a qnz, indicando um maior valor de  $Dq$ . A ausência de vibrações referentes à amônia e a presença de vibrações de grupos aromáticos confirmou a síntese do complexo. Os dados de XPS, FTIR e EPR resultaram em átomos de ferro com estado de oxidação +2. A voltametria cíclica permitiu compreender o comportamento eletroquímico do PCF-qnz, cujos potenciais se mostraram superiores aos do PCF-amin. Por fim, a cinética de substituição da qnz por DMSO resultou em valores de  $9,11 \times 10^{-4}$  e  $1,80 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , sendo um mecanismo dissociativo.



## CAPÍTULO 5

### PENTACIANIDO(QUINAZOLINA)FERRATO FÉRRICO

## 5.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo se objetiva a descrever a síntese e caracterização do complexo polimérico pentacianido(quinazolina)ferrato férrico, um derivado do azul da Prússia (PB-qnz). Compostos semelhantes ao azul da Prússia, cuja diferença é de um ligante (ou seja, foi originado de um PCF) é nomeado derivado do azul da Prússia. Os resultados aqui descritos foram baseados na literatura do azul da Prússia e de diversos derivados do azul da Prússia e servem de base para discutir os dados do análogo do azul da Prússia, no capítulo seguinte.

## 5.2 EXPERIMENTAL

### 5.2.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados na síntese e caracterização do PB-qnz, com exceção do PCF-qnz, foram de grau analítico e não passaram por nenhum tratamento prévio. Os principais reagentes e solventes são mostrados na **Tabela 16**.

**Tabela 16.** Principais reagentes e solventes utilizados para síntese e caracterização do PB-qnz.

Composto	Fórmula Química	Pureza (%)	MM (g mol <sup>-1</sup> )	Marca
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	99,6	58,08	Neon
Ácido clorídrico	HCl	37	36,46	Merck
Cloreto de Ferro	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	97	270,30	Synth
Cloreto de potássio	KCl	99	74,56	Vetec
Cloreto de sódio	NaCl	99	58,44	Nuclear
Pentacianido(quinazolina)ferrato(II) de sódio	Na <sub>6</sub> {[Fe(CN) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> qnz}.11H <sub>2</sub> O	99	838,12	-

Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.2.2 Síntese do PB-qnz

O polímero complexo (PB-qnz) foi sintetizado pelo método direto (SAMAIN *et al.*, 2013), que consiste na mistura de uma solução aquosa de cloreto de ferro(III) em excesso (0,40 mmol) com uma solução aquosa de PCF-qnz (0,10 mmol), sob agitação (**Equação 5.1**). Após 15 min o sólido foi precipitado com acetona e isolado por centrifugação.

### 5.2.3 Caracterização do PB-qnz

Os espectros de fotoelétrons excitados por raios X foram obtidos em um analisador esférico VSW HA-100 e radiação  $K\alpha\text{Al}$  ( $h\nu = 1486,6$  eV), com a pressão base de  $2 \times 10^{-8}$  mbar. Os espectros de alta resolução foram medidos com energia de passagem constante no analisador de 20 eV, que produz uma largura à meia-máxima (FWHM) de 0,025 eV para o Au ( $4f_{7/2}$ ). As amostras foram depositadas sobre uma superfície de índio recém cortada. Com a análise teve como o objetivo de identificar as ligações químicas envolvidas no polímero complexo.

Os espectros eletrônicos foram obtidos através de um espectrofotômetro de UV-Vis modelo Lambda 35 UV/Vis Spectrometer, da marca Perkin Elmer, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, com uma varredura espectral de 200 a 1000 nm, com o objetivo de identificar os comprimentos de onda que ocorrem transições eletrônicas do complexo.

O espectro de infravermelho do PB-qnz foi coletado, utilizando pastilha de KBr, através de um espectrofotômetro de infravermelho modelo FTLA 2000, da marca ABB, com o objetivo de identificar o número de onda das principais vibrações atômicas do composto. Ao comparar os espectros de infravermelho com o PCF-qnz e com o azul da Prússia é possível confirmar que houve a coordenação, devido à presença de bandas características desses dois complexos de comparação.

O eletrodo de pasta de carbono modificado com PB-qnz foi fabricado através do seguinte procedimento: a pasta de carbono foi obtida homogeneizando pó de grafite (135 mg; 75% m/m) e o PB-qnz (18 mg; 10% m/m), macerados por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se Nujol (27 mg; 15% m/m) à pasta, misturando novamente por mais 20 minutos (FRANZOI *et al.*, 2009). A pasta foi adicionada em uma seringa de 5 mL e um fio de cobre foi utilizado para contato elétrico.

Os Voltamogramas cíclicos foram obtidos através de um potenciostato modelo Autolab PGSTAT128N, da marca Metrohm Autolab B.V., utilizando uma solução de KCl  $0,1$  mol  $L^{-1}$  como eletrólito suporte em todas as medidas. Um

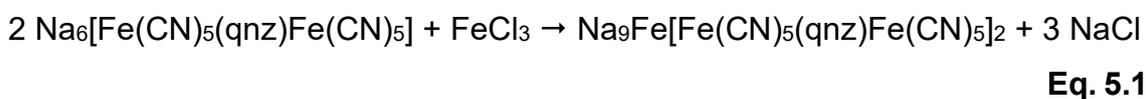
eletrodo de pasta de carbono foi utilizado como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl (com solução de KCl 3 mol L<sup>-1</sup>) como eletrodo referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar. Para cada medida, soluções de KCl foram purgadas com gás nitrogênio antes da análise. O objetivo desta técnica é verificar o potencial de oxirredução do complexo, permitindo a confirmação da formação do composto de coordenação, bem como elucidar o seu comportamento eletroquímico.

Os espectros de ressonância paramagnética nuclear foram coletados utilizando um capilar contendo a amostra de PB-qnz através de um espectrofotômetro de ressonância paramagnética nuclear eletrônica modelo ELEXSYS E 500, da marca BRUKER, operando na Banda X (9 GHz), temperatura de 290 K, com uma cavidade cilíndrica altamente sensível, com 5 mW de potência de micro-ondas, amplitude de modulação de 5 G e frequência de modulação de 100 kHz.

A determinação da proporção PCF-qnz:Fe foi realizada através do método de Job, com auxílio do espectrofotômetro de UV-Vis previamente descrito nesta seção. Absorbância da mistura equimolar (solução ácida, 0,25 mmol L<sup>-1</sup> de PCF-qnz e FeCl<sub>3</sub>), com volume final constante de 3,0 mL.

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O contato direto de uma solução de PCF-qnz com FeCl<sub>3</sub> torna a solução instantaneamente verde escura, devido à formação do PB-qnz, conforme a **Equação 5.1** abaixo:

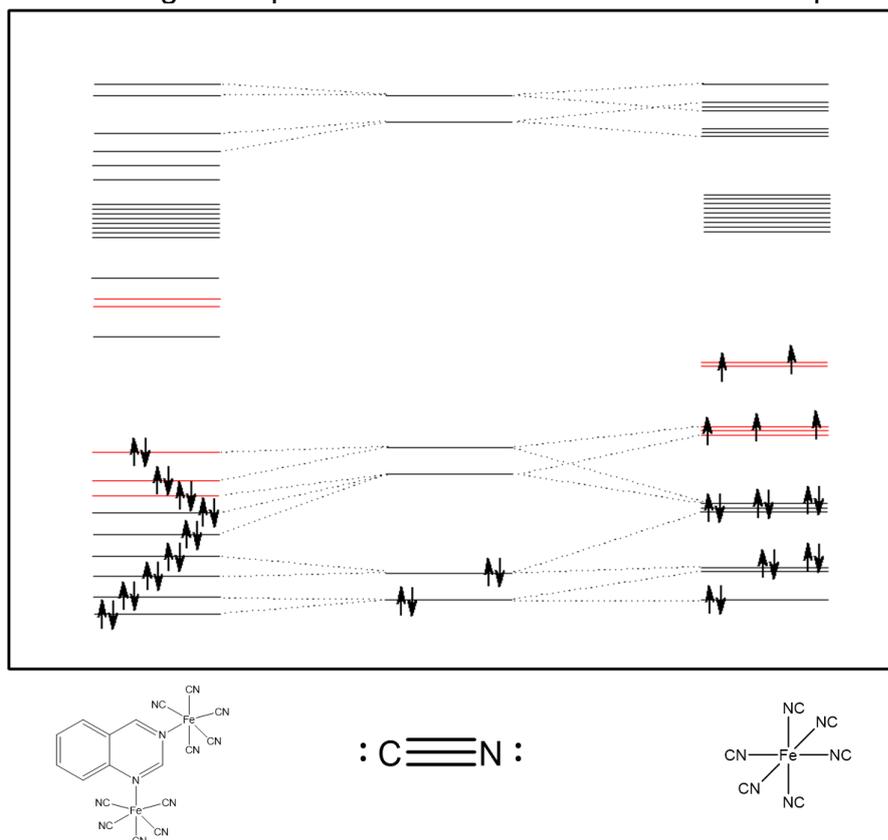


A coordenação de íons férricos traz novas propriedades em relação à espécie PCF-qnz isolada, como a transição de intervalência e propriedades semicondutoras, características do azul da Prússia tradicional (VIEHBECK; DEBERRY, 1985). Complexos de valência mista se baseiam no grau de deslocalização eletrônica entre os centros metálicos (ROBIN; DAY, 1968), neste caso, Fe<sup>II</sup> e Fe<sup>III</sup>. A função de onda do estado fundamental ( $\psi_0$ ) pode ser escrita pela **Equação 5.2**:

$$\psi_0 = \frac{1}{N} \left\{ \sqrt{1-\alpha^2} \psi_{\text{Fe}^{II}} + \alpha \sum_j C_j \psi_{\text{Fe}^{III},j} \right\} \quad \text{Eq. 5.2}$$

onde N é o fator de normalização,  $\alpha$  é o coeficiente de mistura,  $C_j$  é o coeficiente de normalização apropriado para a simetria do centro de  $\text{Fe}^{III}$ ,  $\psi_{\text{Fe}^{II}}$  é a função de onda do  $\text{Fe}^{II}$  e,  $\psi_{\text{Fe}^{III}}$  é a função de onda do  $\text{Fe}^{III}$ .

Cálculos para a formulação teórica dos orbitais moleculares para esse tipo de complexo são difíceis, principalmente pela dificuldade de definição estrutural. Por este motivo, as discussões seguintes se baseiam no orbital molecular proposto para o azul da Prússia tradicional (INCORPORATED; HILL; JERSEY, 1962). A **Figura 47** mostra o diagrama qualitativo do orbital molecular de coordenação entre um dos grupos PCF do PCF-qnz com HCF conectados através de um grupo  $\text{CN}^-$ . O orbital sofre mudanças a depender tanto do grupo PCF (coordenados ao N1 ou N3), quanto do número de ligantes que são  $\text{CN}^-$ , uma vez que a estrutura pode ter uma diversidade de átomos férricos coordenados a diferentes números de cianetos e água, a depender da proporção entre  $\text{Fe}^{II}$  e  $\text{Fe}^{III}$  presentes na estrutura. Mais detalhes acerca dessa proporção podem ser vistos na **seção 5.3.6**. Todavia, as discussões referentes às propriedades do polímero inorgânico, de modo geral, serão com base no diagrama mostrado na **Figura 47**. Se o valor de  $\alpha$  na **Equação 5.2** for diferente de zero, significa que é possível ocorrer transferência eletrônica entre o PCF-amin e o HCF da estrutura (TOMA, 1979b).

**Figura 47.** Diagrama qualitativo do orbital molecular do PB-qnz.

Fonte: elaborada pelo autor.

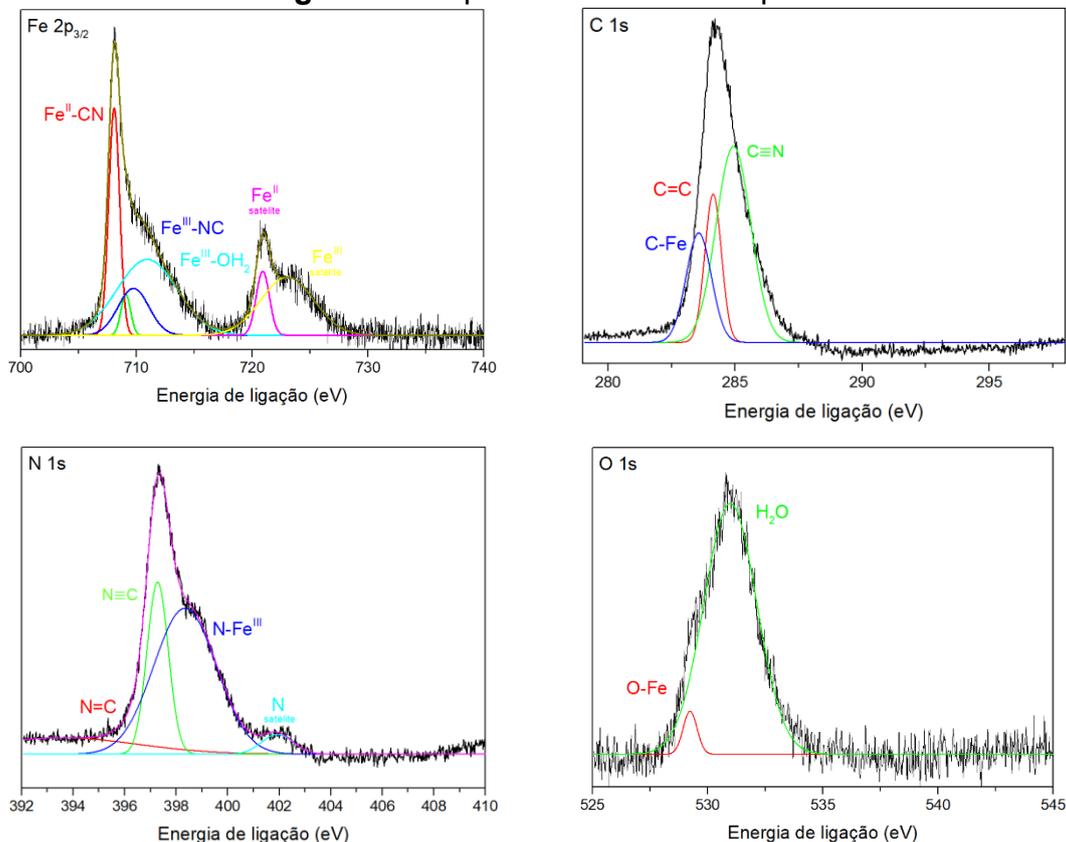
Com o objetivo de caracterizar o composto, as análises de XPS, UV-Vis, FTIR, CV e EPR foram utilizadas e são descritas nas seções seguintes. A análise elementar não foi realizada, uma vez que a estrutura pode diferenciar em número de águas de coordenação (TOMA, 1979b).

### 5.3.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A **Figura 48** apresenta os espectros de XPS dos átomos envolvidos na estrutura do PB-qnz. É possível observar ombros nos espectros de Fe 2p<sub>3/2</sub>, característicos da presença de Fe<sup>III</sup> na estrutura. Os valores de energia de ligação do Fe<sup>II</sup> e do Fe<sup>III</sup> é de 708,4 eV e 710,1 eV, respectivamente, para o azul da Prússia. O pico localizado na região de 720-727 eV, atribuída como pico satélite, é reportada como o resultado de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) em complexos octaédricos de metais da primeira série de transição (GERBER; ERASMUS, 2018).

Os picos referentes ao C 1s permanecem com o mesmo disposto para o PCF-qnz: as energias de ligações se sobrepõem, tendo os seus valores entre 280 e 287 eV.

**Figura 48.** Espectros XPS do PB-qnz.



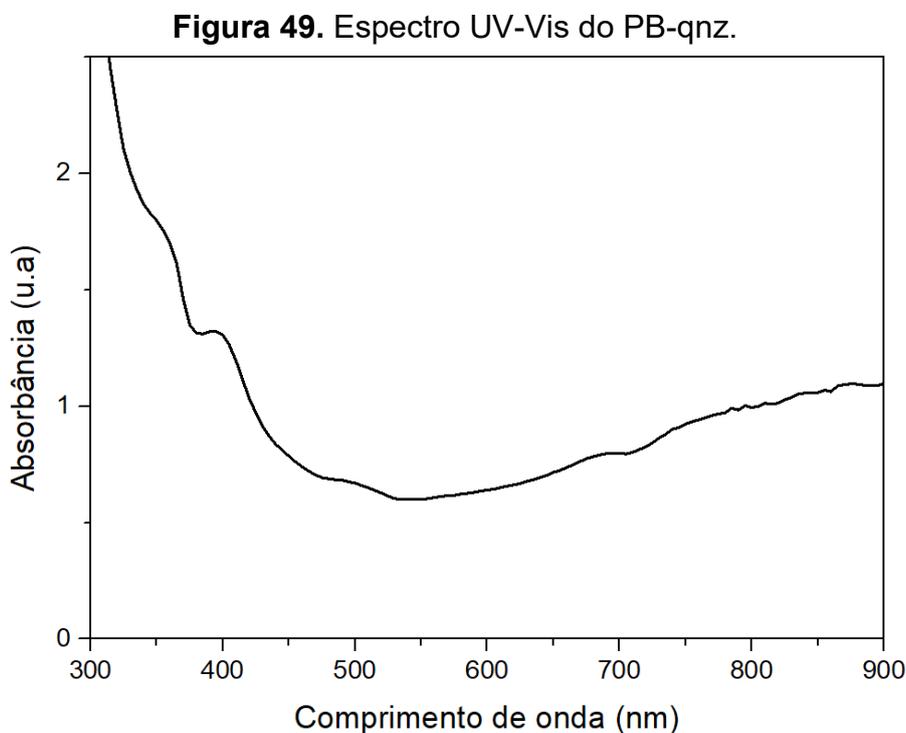
Fonte: elaborada pelo autor.

Entretanto, o espectro de N 1s teve mudanças consideráveis. É possível observar um ombro referente a ligação de coordenação com o ferro, sendo então atribuída à ligação N-Fe<sup>III</sup> resultante da reação PCF-qnz e FeCl<sub>3</sub> (CANO *et al.*, 2019a).

Além desses picos, também é possível observar picos de O 1s. A presença de água de coordenação é atribuída à energia de ligação O-Fe em torno de 533,5 eV (PERRON *et al.*, 2007), enquanto as águas de hidratação têm energia de ligação O-H de 531 eV (SPITZER; LÜTH, 1985).

### 5.3.2 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

O espectro UV-Vis do PB-qnz (**Figura 49**) exibe um novo tipo de transição eletrônica: a intervalência. A **Tabela 17** resume as transições do PCF-qnz, PB-qnz e PB, para comparação.



Fonte: elaborada pelo autor.

**Tabela 17.** Comprimento de onda máximo de transições de cianidoferratos.

Complexo/Transição	IL	MLCT	LFT	IT
PCF-qnz	295 nm	220 nm	377*	-
	304 nm	355 nm 475 nm		
AP	-	220 nm	#	401 nm
		717 nm		
PB-qnz	#'	220 nm	#''	500 nm
		355 nm		690 nm
		395 nm		805 nm

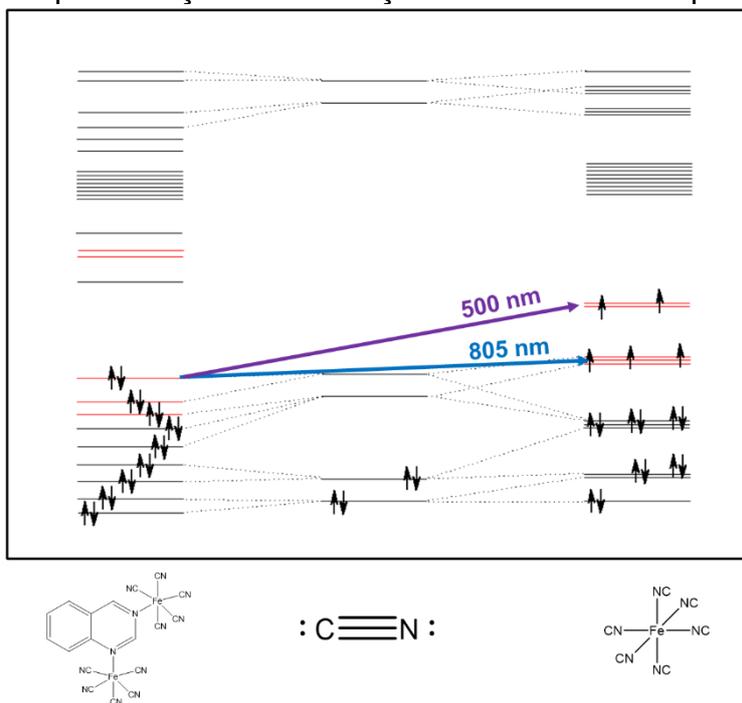
(IL = intraligante; MLCT – transferência de carga metal-ligante; LFT – transição de campo ligante; IT – intervalência, # - transições possivelmente sobrepostas).

Fonte: elaborada pelo autor.

Embora não seja possível visualizar, devido limitação do equipamento, a forte transição proveniente da MLCT  $\text{Fe}(d\pi) \rightarrow \text{CN}(p\pi^*)$  tem seu ombro presente na extrema esquerda do espectro. Devido ao deslocamento das MLCTs  $\text{Fe}(d\pi) \rightarrow \text{qnz}(p\pi^*)$ , as transições intraligantes da qnz estão sobrepostas e não é

possível atribuir comprimentos de onda. Além disso, é possível ver três outras transições, atribuídas como transições de intervalência. A **Figura 50** representa possíveis transições de intervalência do PB-qnz. A transição de menor energia se dá pela transferência de elétron entre o Fe<sup>II</sup> do PCF para os orbitais  $t_{2g}$  do Fe<sup>III</sup> do HCF. A forma de coordenação, pelos átomos de nitrogênio do grupo cianeto, confere ao HCF do polímero spin alto (ROBIN; DAY, 1968). Devido a diferença de energia entre os orbitais HOMO dos grupos PCF, uma leve diferença entre o comprimento de onda das transições é esperada, o que pode justificar a absorção em 500 nm e em 805 nm. Para o azul da Prússia tradicional, a transição ocorre em torno de 717 nm. Uma outra transição é atribuída em 500 nm como de intervalência. Desta vez o elétron do átomo de Fe<sup>II</sup> do PCF-qnz é transferido para os orbitais  $e_g$  do HCF, enquanto no azul da Prússia a transição ocorre em 401 nm. As transições de alta intensidade em 395 nm, juntamente com a transição de 805 nm conferem ao complexo a emissão de cores amarelo e azul, respectivamente. A mistura dessas cores justifica a cor verde escuro do PB-qnz.

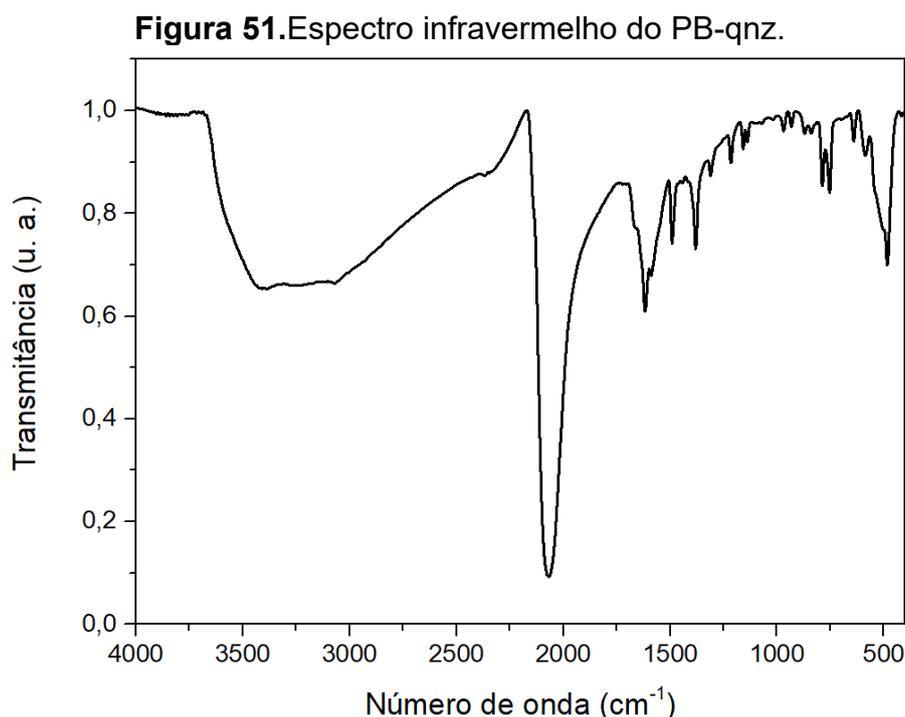
**Figura 50.** Representação das transições de intervalência para o PB-qnz.



Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Como o PB-qnz é um polímero desorganizado, não se pode identificar o número de graus de liberdade. Entretanto, a falta de simetria fará do complexo polimérico pertencente ao grupo  $C_1$  e todos os modos são ativos no IR. O espectro infravermelho do PB-qnz é apresentado na **Figura 51**. Neste caso, utilizou-se a mesma estratégia para discussão dos dados: comparou-se os espectros FTIR do PCF-qnz, PB e PB-qnz (**Tabela 18**).



Fonte: elaborada pelo autor.

**Tabela 18.** Bandas de infravermelho observadas de cianidoferratos.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )			Atribuição
PCF-qnz	PB	PB-qnz	
3568-3285	3402	3415-3065	$\nu(\text{OH})$
2051	2080	2063	$\nu(\text{CN})$
1695	1602	1617	$\delta(\text{H-O-H})$
1487-1311	-	1490-1309	deformação do anel
544 <sup>c*</sup> , 536 <sup>c*</sup> , 568 <sup>t*</sup>	600, 502	540, 519, 501, 483	$\delta(\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Fe}^{\text{III}})$

( $\nu$  – estiramento,  $\delta$  – deformação; t –  $\nu(\text{CN})_{\text{trans}}$ , c –  $\nu(\text{CN})_{\text{cis}}$ ; \* - para o PCF-qnz a atribuição é  $\delta(\text{Fe-CN})$ ).

Fonte: elaborada pelo autor.

A presença da deformação do anel, presente no PCF-qnz, no PB-qnz pode ser observada na região de 1490-1309  $\text{cm}^{-1}$ , assim como o  $\nu(\text{CN})$  em 2063

$\text{cm}^{-1}$  e  $\delta(\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}})$  entre 540-483  $\text{cm}^{-1}$ . Essas vibrações condizem com a formação do complexo polimérico.

Um fato interessante a ser detalhado é sobre as bandas de estiramento CN dos compostos presentes na **Tabela 18**. A ordem das frequências dessas bandas são: PB (2080  $\text{cm}^{-1}$ ) > PB-qnz (2063  $\text{cm}^{-1}$ ) > PCF-qnz (2051  $\text{cm}^{-1}$ ). O aumento da frequência significa maior energia para que a vibração ocorra. O azul da Prússia possui maior quantidade de pontes cianeto, o que torna a vibração mais difícil, necessitando de mais energia. O PB-qnz contém maior irregularidades na estrutura e, conseqüentemente, menos pontes de cianeto, remetendo num abaixamento de energia para que a vibração ocorra (mais detalhes na **seção 5.3.6**). Por fim, o PCF-qnz não possui pontes entre cianetos, fazendo com que os estiramentos CN sejam apresentados em comprimentos de onda menores (DUNBAR; HEINTZ, 1997). A presença de água é devido a moléculas de hidratação e coordenação.

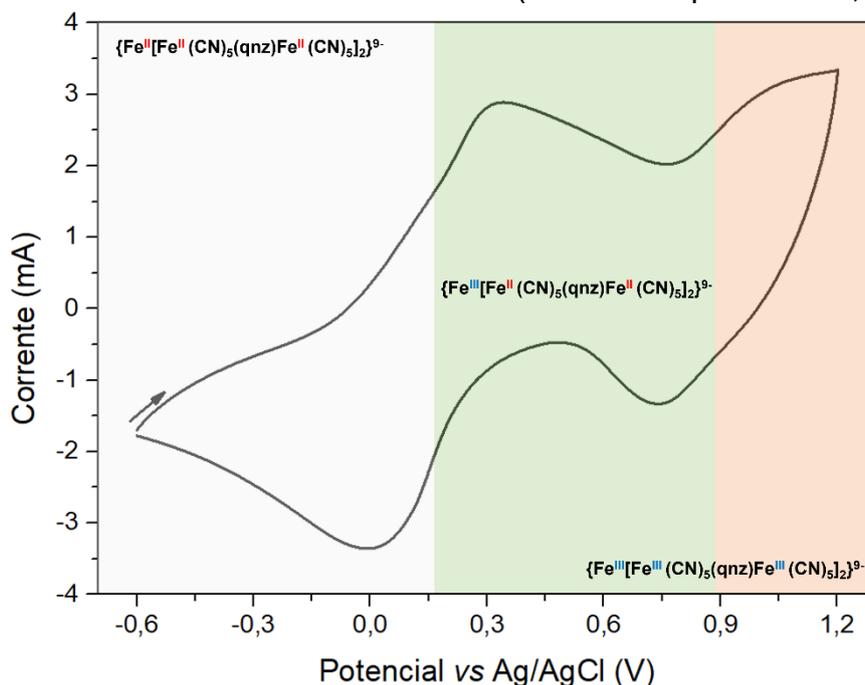
As deformações entre os metais e o cianeto em ponte ocorre em regiões de baixa frequência. Para o PB-qnz, é possível observar ombros e bandas (região de 540-483  $\text{cm}^{-1}$ ), podendo ser atribuídas de forma distinta pela diferença entre os grupos PCF do PCF-qnz e conseqüente os grupos CN cis e trans. Quanto menor a sobreposição entre o orbital do nitrogênio com o átomo de ferro, menor a interferência na ligação  $\text{Fe-CN}_{\text{trans}}$  e maior será a energia envolvida e vice-versa.

#### **5.3.4 Voltametria cíclica**

O comportamento eletroquímico do PB-qnz foi medido de forma distinta aos PCF-amin e PCF-qnz. O polímero precipita ao ser formado, impossibilitando a detecção do processo de oxirredução em solução. Dessa forma, foi preciso fixar o composto na superfície do eletrodo e o método escolhido foi através da fabricação do eletrodo de pasta de carbono contendo o PB-qnz em sua composição. A pasta de carbono atua como um eletrodo de trabalho convencional: uma corrente elétrica é gerada entre o eletrodo de pasta de carbono e o eletrodo auxiliar ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de pasta de carbono e o eletrodo de referência. Com a adição de PB-qnz à composição do eletrodo de pasta de carbono, uma alteração na corrente

gerada é realizada, pois a espécie eletroativa contida do eletrodo recebe ou doa elétrons, à medida que a varredura de potencial acontece. Desta forma é possível identificar os potenciais referentes às reações de oxirredução do PB-qnz que estão em contato com a interface superfície/eletrodo. O voltamograma do eletrodo contendo PB-qnz é mostrado na **Figura 52**. Os parâmetros eletroquímicos do PCF-qnz, azul da Prússia e PB-qnz estão representados na **Tabela 19**.

**Figura 52.** Voltamograma do eletrodo de pasta de carbono contendo PB-qnz com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (eletrólito suporte KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).



Fonte: elaborada pelo autor.

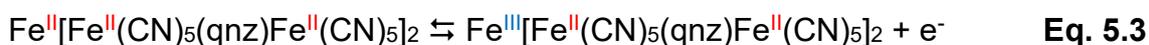
**Tabela 19.** Parâmetros eletroquímicos de cianidoferratos numa velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Processo	Parâmetros	PCF-qnz	PB	PB-qnz
O1	$E_{pa}$ (mV)	637	211	335
	$E_{pc}$ (mV)	452	181	-007
	$E_{1/2}$ (mV)	544	196	164
	$\Delta E_p$ (mV)	185	30	342
O2	$E_{pa}$ (mV)	749	906	1075
	$E_{pc}$ (mV)	684	836	738
	$E_{1/2}$ (mV)	717	871	906
	$\Delta E_p$ (mV)	65	70	337

Fonte: elaborada pelo autor.

Em potenciais negativos até próximo de  $E_{1/2} = 164 \text{ mV}$ , o PB-qnz se encontra em sua forma totalmente reduzida, o menor valor, quando comparado

ao PCF-qnz ( $E_{1/2} = 544$  mV) ou até mesmo ao AP ( $E_{1/2} = 196$  mV). Isso significa que átomos de Fe do PB-qnz são mais susceptíveis a se oxidar. Enquanto o PCF-qnz possui apenas átomos de Fe de campo forte, os polímeros complexos apresentam átomos de Fe coordenados pelo nitrogênio do grupo CN e são de campo fraco. Isso significa que, devido ao desdobramento do campo cristalino ser menor, a energia dos elétrons no HOMO terá maior energia, sendo então mais fácil remover um elétron do orbital. A presença da quinazolina (e de águas de coordenação) contribui com menor estabilização que o grupo cianeto e por isso o PB-qnz acaba por ter uma energia do HOMO maior, o que facilita a remoção do elétron. A **Equação 5.3** representa o processo de oxidação O1.



Outro ponto importante é a distância entre os picos anódico e catódico referentes a este primeiro processo. O valor é o maior entre os três compostos ( $\Delta E = 342$  mV) e corroboram com a distinção dos sítios de coordenação do Fe. O número de grupos CN e de H<sub>2</sub>O interferem na contribuição de densidade eletrônica no átomo central, variando o potencial para que a reação de oxirredução ocorra, podendo ocorrer sobreposições de múltiplos picos (MATSUMOTO; TEMPERINI; TOMA, 1994). Compreender a proporção de PCF-qnz:Fe<sup>III</sup> complementa a discussão sobre os sítios de coordenação (**seção 5.3.6**).

Prosseguindo para potenciais mais positivos, as demais espécies presentes começam a se oxidar, sendo o PB-qnz o complexo com maior potencial do processo O2 ( $E_{1/2} = 1075$  mV). O processo resulta na espécie totalmente oxidada (**Equação 5.4 e 5.5**). Os processos de oxidação dos dois centros metálicos se tornam próximos e são indistinguíveis no voltamograma. Além disso, não foi possível fazer a varredura para a formação completa do pico, pois valores ainda mais positivos começam a oxidar a água (BARNETT; GOLDBERG; MAYER, 2012). A presença do centro metálico de alto spin diminui a densidade de carga dos centros metálicos com baixo spin, estabilizando-os e dificultando a retirada de elétrons.

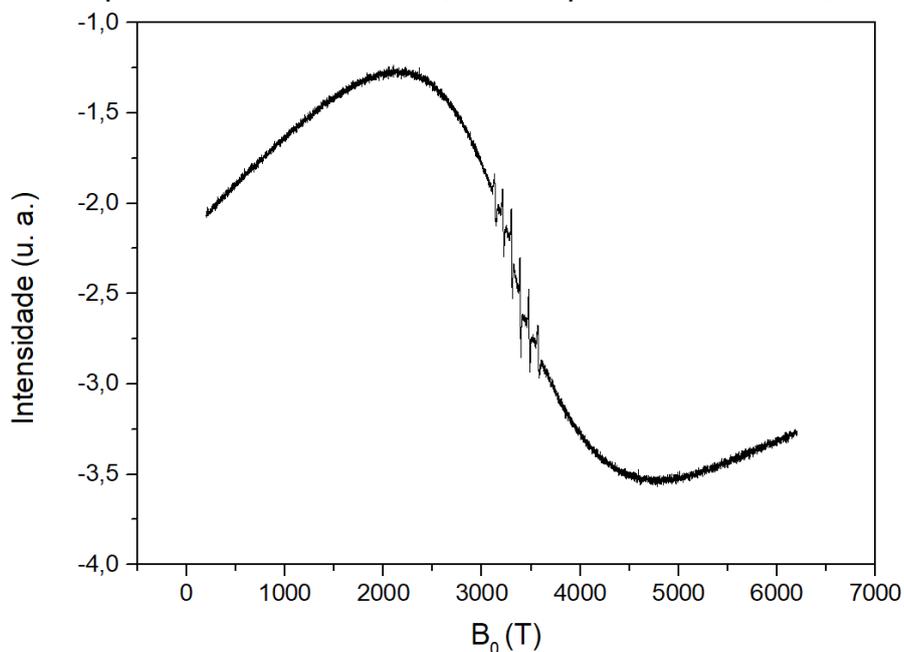


A distância entre os picos de oxidação e redução ( $\Delta E = 337$  mV) seguem o mesmo tipo de raciocínio do processo O1. A variedade de número de pontes de cianeto com o PCF-qnz tornam os potenciais distintos, alargando o sinal.

### 5.3.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

O espectro de EPR do complexo polimérico PB-qnz (**Figura 53**) exibe um sinal intenso e semelhante ao PCF-qnz, em torno de  $g \sim 2,009$ , valor próximo ao do elétron livre, o que sugere uma facilidade de transição eletrônica, provavelmente a de intervalência (menor energia). Pequenos sinais ao centro do espectro sugerem uma mistura de estados de valência, com  $g$  entre  $\sim 1,863$  e  $\sim 2,118$  (LI *et al.*, 2021). A mistura de estados se deve aos diferentes ligantes coordenados ao  $Fe^{III}$ .

**Figura 53.** Espectro EPR na banda X, em temperatura de 290 K, do PB-qnz.



Fonte: elaborada pelo autor.

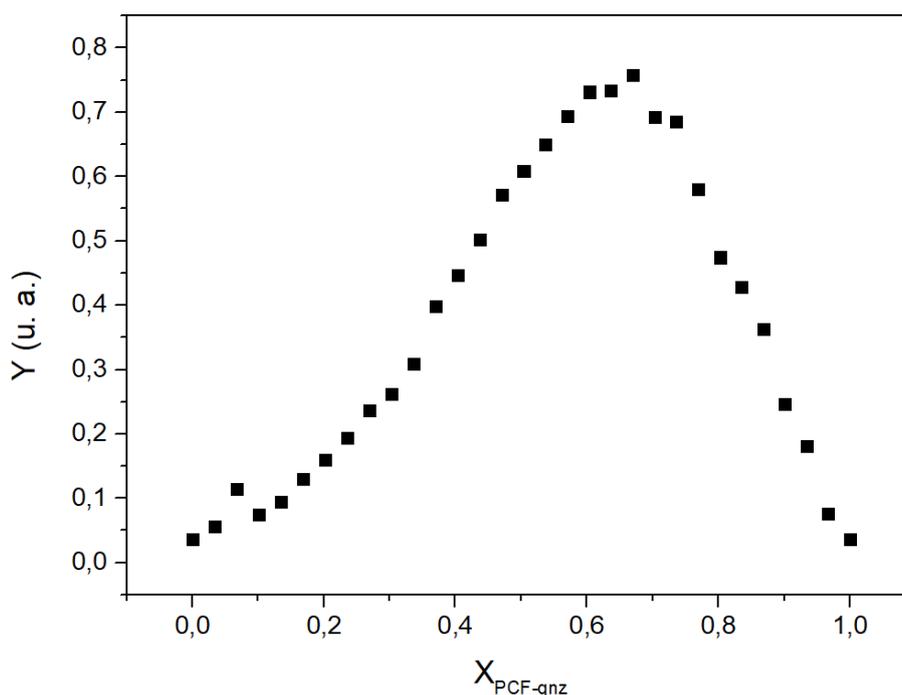
### 5.3.6 Determinação da composição do PB-qnz através do Método de Job

O problema de obtenção de monocristal para os compostos da classe azul da Prússia também é uma verdade. Por este motivo, utilizou-se do método de Job para determinar a proporção entre PCF-qnz: $Fe^{III}$ . O mesmo processo foi realizado (**seção 4.3.9**), apenas alterando PCF-amin para PCF-qnz, qnz para  $Fe^{III}$  e valores de absorvância na região de 800 nm. Assim, a fração molar em função do PCF-qnz é dada pela **Equação 5.6** abaixo:

$$X_{\text{PCF-qnz}} = \frac{C_{\text{PCF-qnz}}}{C_{\text{PCF-qnz}} + C_{\text{Fe}^{\text{III}}}} \quad \text{Eq. 5.6}$$

A **Figura 54** mostra a relação entre o gráfico da absorvância corrigida e a fração molar de PCF-qnz. O valor máximo obtido corresponde a  $X_{\text{PCF-qnz}} = 0,67$ , indicando que 67% da composição do PB-qnz é o composto PCF-qnz, ou seja, a proporção é de 2:1 PCF-qnz:Fe<sup>III</sup>.

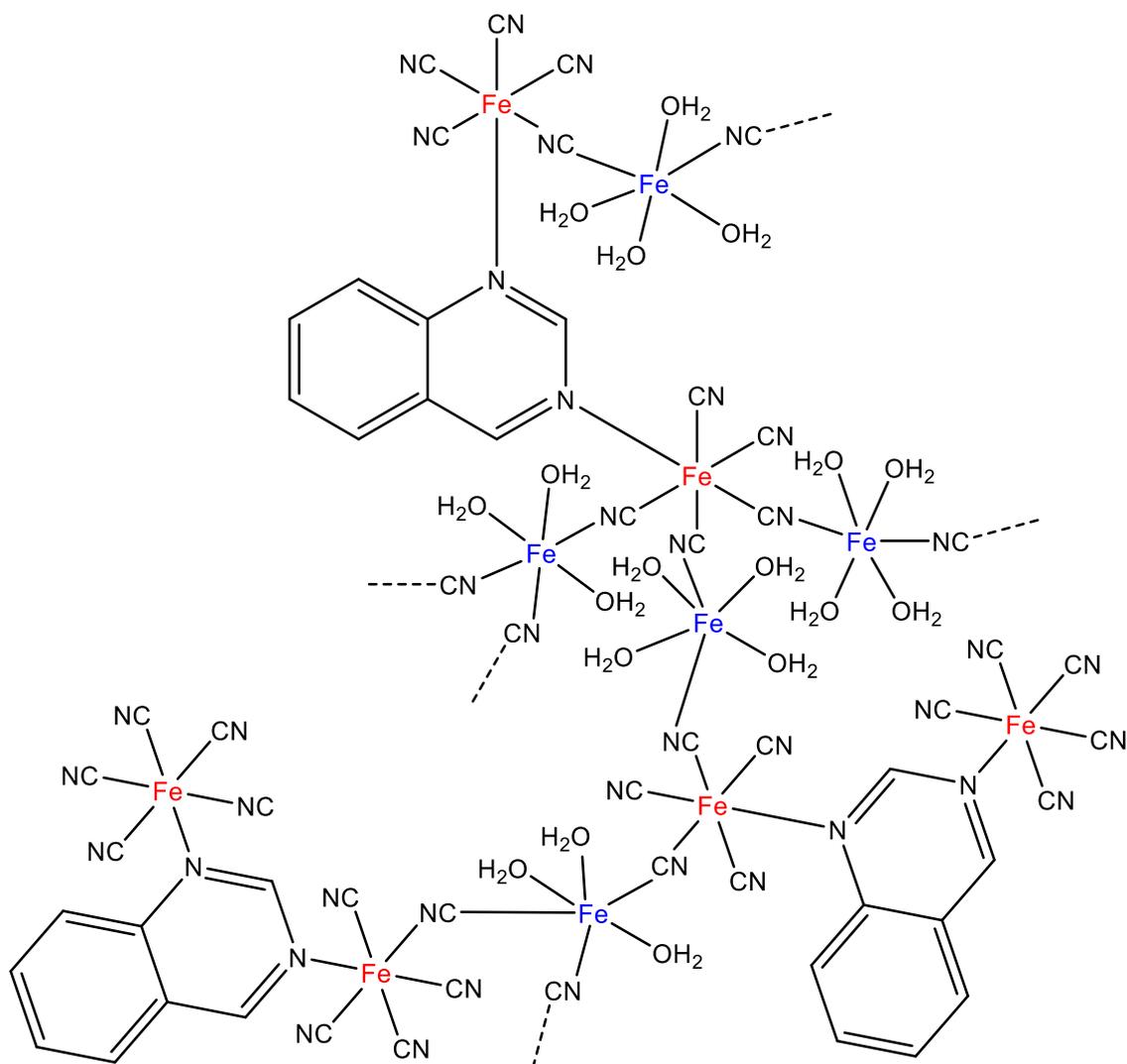
**Figura 54.** Gráfico de Job obtido da transição de intervalência do PB-qnz em 800 nm.



Fonte: elaborada pelo autor.

A proporção definida justifica a fórmula mínima expressa na **Equação 5.1**. Além disso, essa proporção também condiz com a variação de coordenação entre solvente (água) e PCF-qnz com os átomos de Fe<sup>III</sup>, conforme discutido nas seções anteriores. Considerando os resultados desta análise, uma estrutura foi proposta e está representada pela **Figura 55**. Pode-se observar uma grande quantidade de defeitos estruturais (ausência de pontes de cianeto e presença de águas de coordenação, nas mais variadas proporções). Essas diferenças de coordenação com o átomo de Fe<sup>III</sup> refletem nas propriedades discutidas nas seções anteriores.

**Figura 55.** Estrutura proposta para o PB-qnz de acordo com o método de Job. As ligações em pontilhado representam ligações de coordenação com outros grupos PCF-qnz. (Fe = Fe<sup>II</sup>, Fe = Fe<sup>III</sup>).

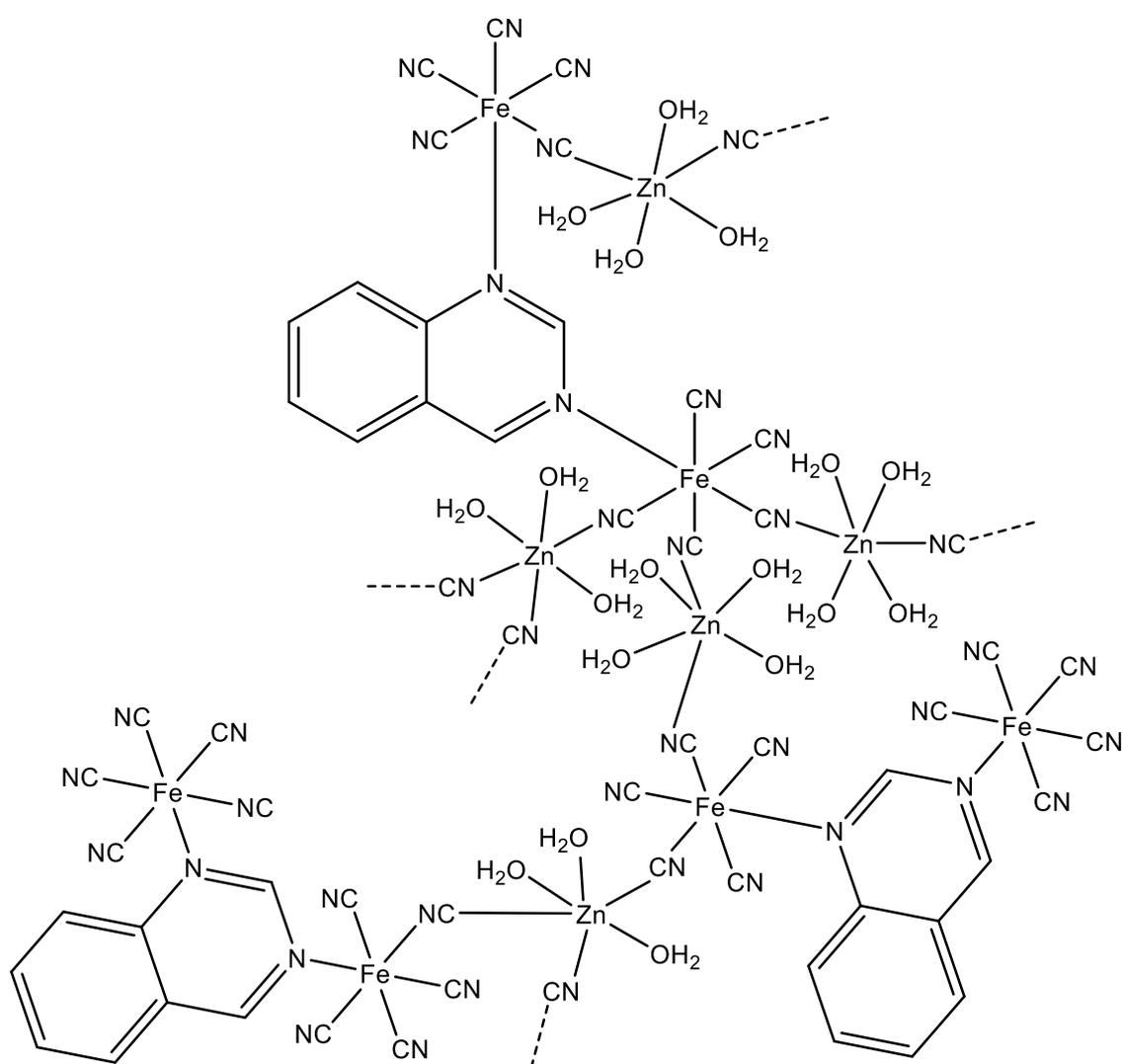


Fonte: elaborada pelo autor.

#### 5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

A reação direta do PCF-qnz com FeCl<sub>3</sub> resultou no PB-qnz, cuja proporção PCF-qnz:Fe<sup>III</sup> foi de 2:1. Os dados de XPS, FTIR e EPR indicam a presença de átomos de ferro no estado de oxidação +2 e +3. A ponte de cianeto pode ser descrita através das análises de XPS, pelas energias de ligações, FTIR,

pela banda de vibração Fe-CN-Fe, e UV-Vis, pela transição de intervalência. A voltametria cíclica elucidou os potenciais de oxidação e redução para os dois grupos metálicos da estrutura. Todas as técnicas exibiram características tanto do PCF-qnz, quanto do PB, corroborando para a descrição do novo complexo polimérico.



## CAPÍTULO 6

### PENTACIANIDO(QUINAZOLINA)FERRATO DE ZINCO

## 6.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo está a descrição de síntese e caracterização do complexo polimérico pentacianido(quinazolina)ferrato de zinco, um análogo do derivado do azul da Prússia (ZnPB-qnz). Compostos semelhantes ao azul da Prússia, cuja diferença é de um ou ambos os grupos metálicos são chamados de análogo do azul da Prússia. Apesar deste complexo também possuir um ligante diferente (o que também o classificaria como um derivado do azul da Prússia), aqui será chamado apenas de análogo ao azul da Prússia, pela troca de Fe por Zn. Os resultados aqui descritos foram baseados na literatura do azul da Prússia, de diversos derivados do azul da Prússia e análogos do azul da Prússia, além dos dados referentes ao capítulo anterior.

## 6.2 EXPERIMENTAL

### 6.2.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados na síntese e caracterização do ZnPB-qnz, com exceção do PCF-qnz, foram de grau analítico e não passaram por nenhum tratamento prévio. Os principais reagentes e solventes são mostrados na **Tabela 20**.

**Tabela 20.** Principais reagentes e solventes utilizados para síntese e caracterização do ZnPB-qnz.

Composto	Fórmula Química	Pureza (%)	MM (g mol <sup>-1</sup> )	Marca
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	99,6	58,08	Neon
Ácido clorídrico	HCl	37	36,46	Merck
Cloreto de Zinco	ZnCl <sub>2</sub>	98	136,29	Sigma Aldrich
Cloreto de potássio	KCl	99	74,56	Vetec
Cloreto de sódio	NaCl	99	58,44	Nuclear
Pentacianido(quinazolina)ferrato(II) de sódio	Na <sub>6</sub> {[Fe(CN) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> qnz}.11H <sub>2</sub> O	99	838,12	-

Fonte: elaborada pelo autor.

### 6.2.2 Síntese do ZnPB-qnz

O polímero complexo (ZnPB-qnz) foi sintetizado pelo método direto (SAMAIN *et al.*, 2013), que consiste na mistura de uma solução aquosa de cloreto de zinco em excesso (0,40 mmol) com uma solução aquosa de PCF-qnz (0,10 mmol), sob agitação (**Equação 6.1**). Após 15 min o sólido foi precipitado com acetona e isolado por centrifugação.

### 6.2.3 Caracterização do ZnPB-qnz

Os espectros de fotoelétrons excitados por raios X foram obtidos em um analisador esférico VSW HA-100 e radiação  $K\alpha\text{Al}$  ( $h\nu = 1486,6$  eV), com a pressão base de  $2 \times 10^{-8}$  mbar. Os espectros de alta resolução foram medidos com energia de passagem constante no analisador de 20 eV, que produz uma largura à meia-máxima (FWHM) de 0,025 eV para o Au ( $4f_{7/2}$ ). As amostras foram depositadas sobre uma superfície de índio recém cortada. A análise teve como o objetivo de identificar as ligações químicas envolvidas no polímero complexo.

Os espectros eletrônicos foram obtidos através de um espectrofotômetro de UV-Vis modelo Lambda 35 UV/Vis Spectrometer, da marca Perkin Elmer, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, com uma varredura espectral de 200 a 1000 nm, com o objetivo de identificar os comprimentos de onda que ocorrem transições eletrônicas do complexo.

O espectro de infravermelho do ZnPB-qnz foi coletado, utilizando pastilha de KBr, através de um espectrofotômetro de infravermelho modelo FTLA 2000, da marca ABB, com o objetivo de identificar o número de onda das principais vibrações atômicas do composto. Ao comparar os espectros de infravermelho com PB-qnz é possível confirmar que houve a coordenação, devido à presença de bandas características dos complexos.

O eletrodo de pasta de carbono modificado com ZnPB-qnz foi fabricado através do seguinte procedimento: a pasta de carbono foi obtida homogeneizando pó de grafite (135 mg; 75% m/m) e o ZnPB-qnz (18 mg; 10% m/m), macerados por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se Nujol (27 mg; 15% m/m) à pasta, misturando novamente por mais 20 minutos (FRANZOI *et al.*,

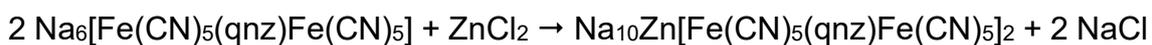
2009). A pasta foi adicionada em uma seringa de 5 mL e um fio de cobre foi utilizado para contato elétrico.

Os Voltamogramas cíclicos foram obtidos através de um potenciostato modelo Autolab PGSTAT128N, da marca Metrohm Autolab B.V., utilizando uma solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte em todas as medidas. Um eletrodo de pasta de carbono foi utilizado como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl (com solução de KCl 3 mol L<sup>-1</sup>) como eletrodo referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar. Para cada medida, soluções de KCl foram purgadas com gás nitrogênio antes da análise. O objetivo desta técnica é verificar o potencial de oxirredução do complexo, permitindo a confirmação da formação do composto de coordenação, bem como elucidar o seu comportamento eletroquímico.

Os espectros de ressonância paramagnética nuclear foram coletados utilizando um capilar contendo a amostra de ZnPB-qnz através de um espectrofotômetro de ressonância paramagnética nuclear eletrônica modelo ELEXSYS E 500, da marca BRUKER, operando na Banda X (9 GHz), temperatura de 290 K, com uma cavidade cilíndrica altamente sensível, com 5 mW de potência de micro-ondas, amplitude de modulação de 5 G e frequência de modulação de 100 kHz.

### 6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese do análogo ao azul da Prússia (ZnPB-qnz), partindo do PCF-qnz, é similar a síntese do derivado do azul da Prússia (PB-qnz), com a única diferença do sal utilizado: troca-se o cloreto de ferro(III) por cloreto de zinco. Dessa forma, a síntese pode ser descrita conforme a **Equação 6.1** abaixo:

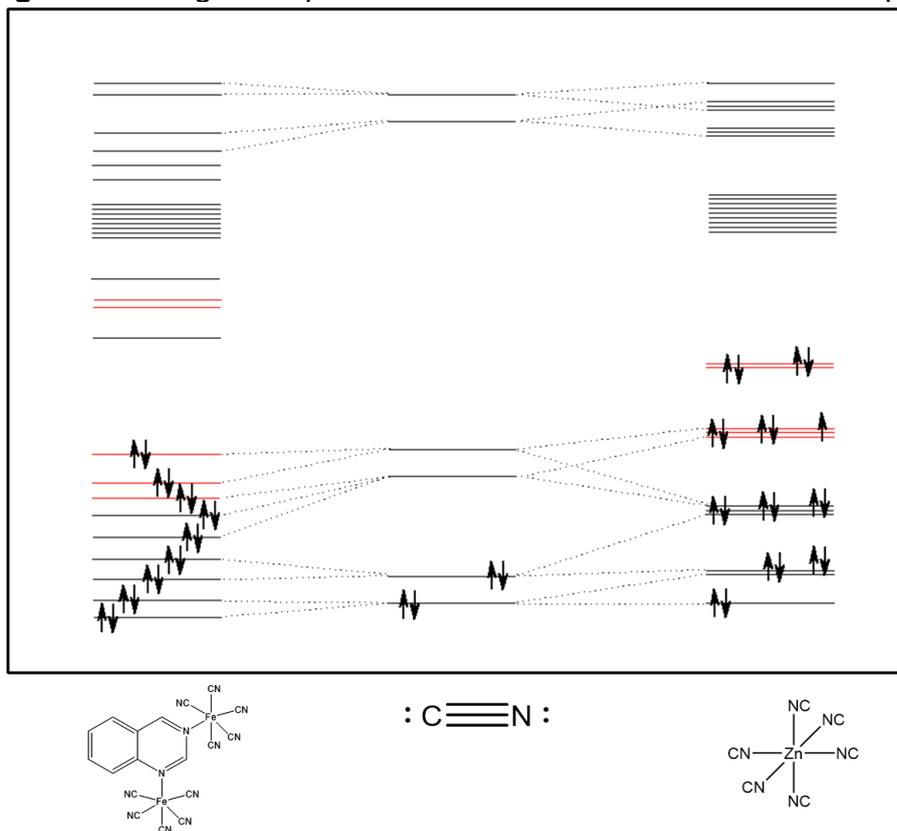


**Eq. 6.1**

A coordenação de íons de zinco implica em novas mudanças nas propriedades do composto (em relação ao PB-qnz ou PCF-qnz). Por exemplo, a transferência de elétrons do Fe<sup>II</sup> para o Zn<sup>II</sup> não é mais esperada que ocorra, pois os orbitais d do Zn são completamente preenchidos. A **Figura 56** mostra o diagrama qualitativo do orbital molecular de coordenação entre um dos grupos

PCF do PCF-qnz com o hexacianido de zinco  $[Zn(CN)_6]$ , conectados através de grupo(s)  $CN^-$ . Considerando a mesma proporção estabelecida para o PB-qnz, haverá diferentes proporções de CN e  $H_2O$  coordenados ao zinco.

**Figura 56.** Diagrama qualitativo do orbital molecular do ZnPB-qnz.

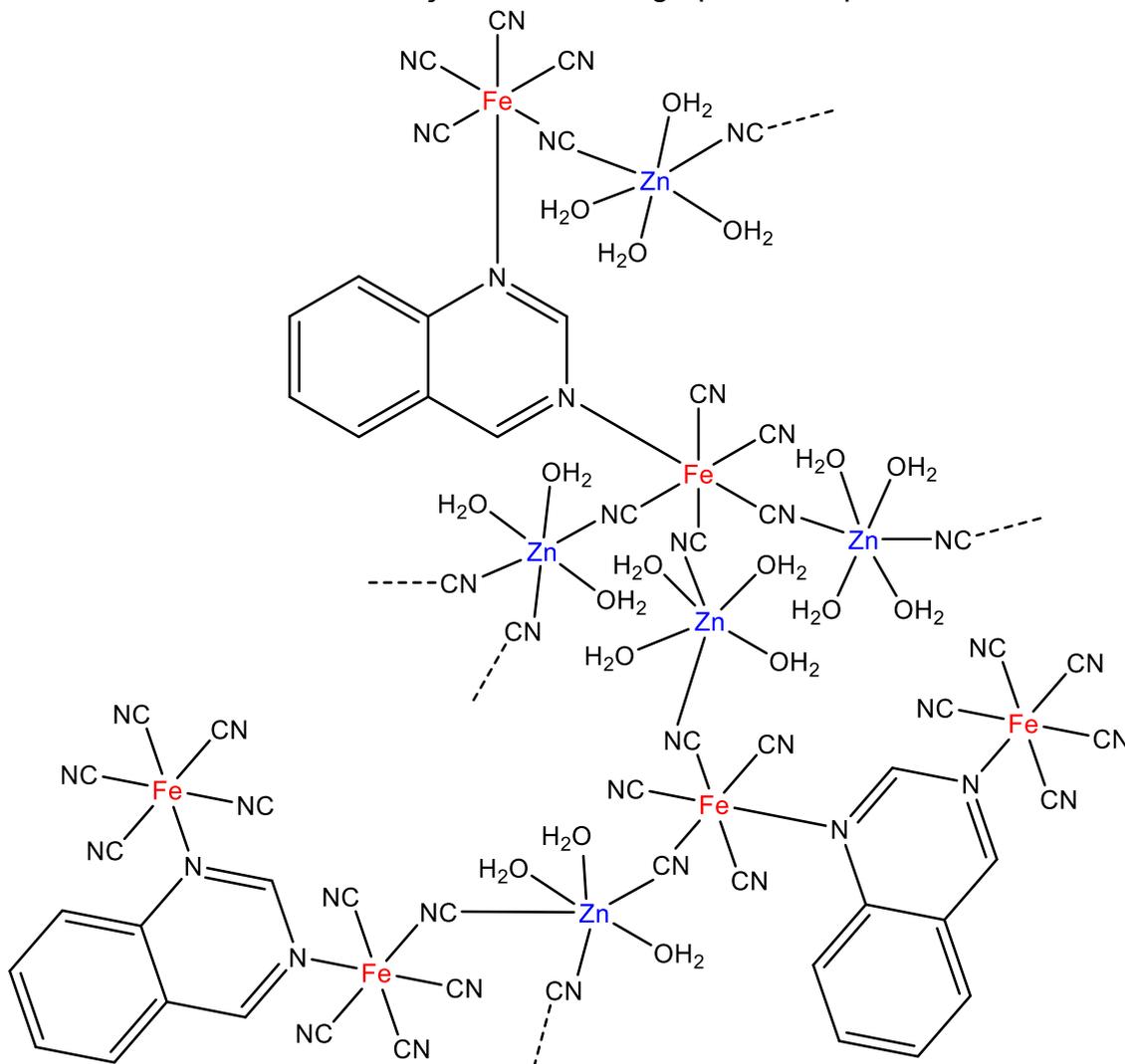


Fonte: elaborada pelo autor.

Além disso, a introdução de Zn na substituição de  $Fe^{III}$  (spin alto) traz ganhos na estabilidade do processo redox do polímero, pois o ferro em campo fraco é menos estável que o ferro em campo forte e a presença de um metal inerte diminui a oxidação inevitável dos átomos de  $Fe^{II}$ , podendo obter um melhor desempenho em performances de ciclos de varredura de potencial (ZHANG *et al.*, 2023).

Para caracterizar o ZnPB-qnz, as análises de XPS, UV-Vis, FTIR, CV e EPR foram utilizadas e estão descritas nas seções seguintes. A análise elementar também não foi realizada para este complexo polimérico, pelo mesmo motivo do anterior. Além disso, o método de Job não foi aplicado, pela ausência de bandas que pudessem ser monitoradas sem interferências dos reagentes. Assim, a estrutura considerada foi idêntica ao PB-qnz, exceto pela troca dos átomos de  $Fe^{III}$  por Zn (**Figura 57**).

**Figura 57.** Estrutura proposta para o ZnPB-qnz de acordo com o método de Job realizado para o PB-qnz. As ligações em pontilhado representam ligações de coordenação com outros grupos PCF-qnz.



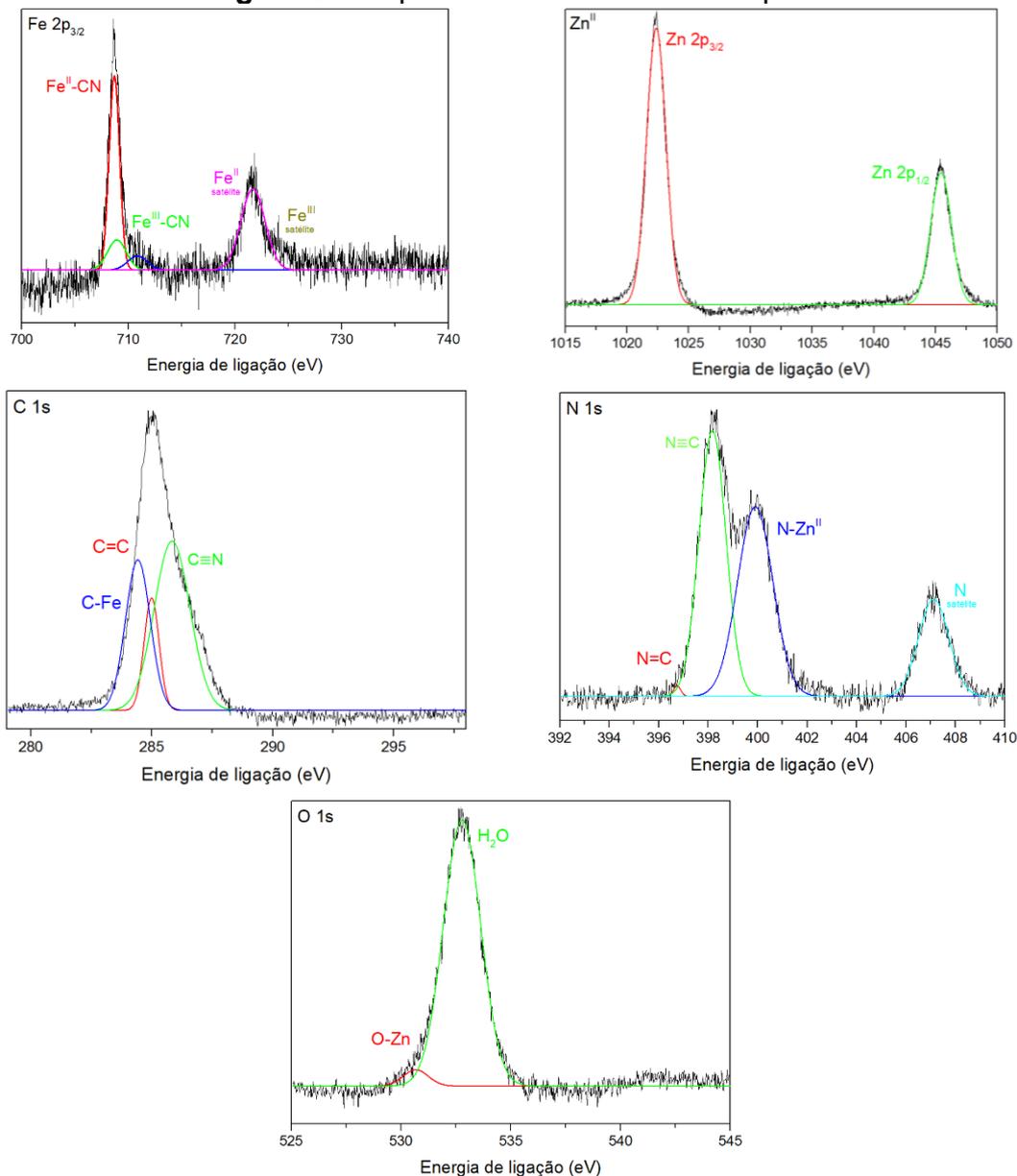
Fonte: elaborada pelo autor.

### 6.3.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A **Figura 58** apresenta os espectros de XPS dos elementos químicos presentes na estrutura do ZnPB-qnz. De acordo com esta análise, há presença de átomos de ferro no estado de oxidação +2 e +3, sugerindo a oxidação do Fe ao reagir com ZnCl<sub>2</sub>. As atribuições do Fe 2p<sub>3/2</sub> são relativamente parecidas com a do PB-qnz, com exceção de que as ligações ocorrem entre Fe e C. O ombro visto tanto no pico principal, quanto na região de satélite são referentes ao estado de oxidação +3. Há um deslocamento de +0,6 eV da ligação Fe<sup>II</sup>-CN, em relação ao PB-qnz, o que significa uma diminuição na densidade de carga no metal.

A presença do zinco pode ser confirmada com os picos característicos deste elemento. O Zn exibe dois picos em 1022,3 e 1045,4 eV, correspondentes a  $Zn\ 2p_{2/3}$  e  $Zn\ 2p_{1/2}$ , respectivamente. Estes valores são semelhantes aos obtidos para o Zn em ponte de imidazóis (WANG, P. *et al.*, 2022).

**Figura 58.** Espectros de XPS do ZnPB-qnz.



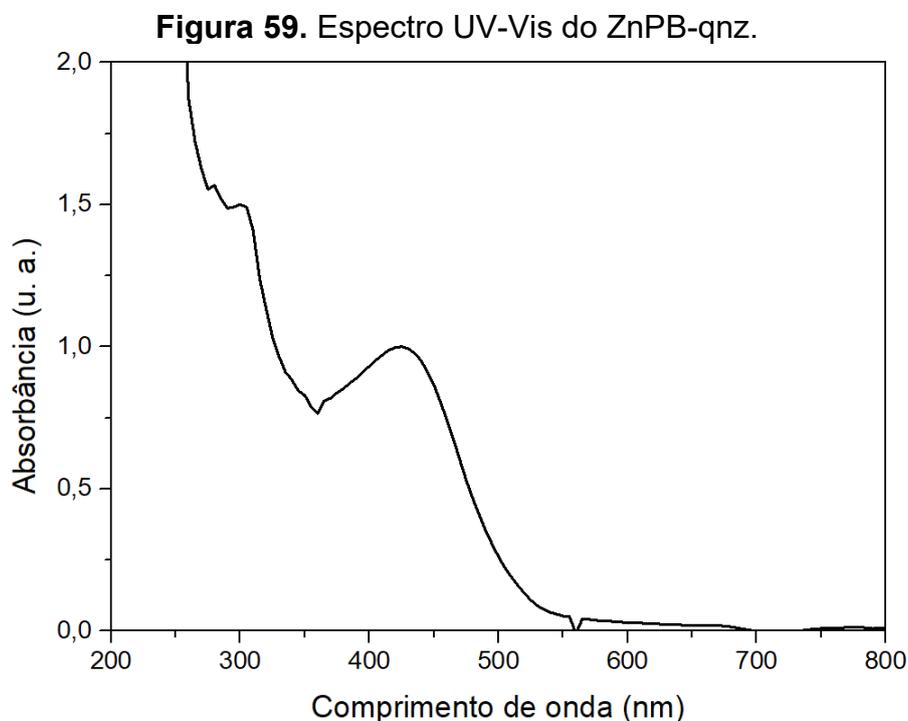
Fonte: elaborada pelo autor.

Os picos do C 1s continuam com sobreposições, como relatado tanto para o PCF-qnz, quanto para o PB-qnz, com os valores entre 282 e 288 eV. Já os picos de N 1s, apesar de ter caráter semelhante ao PB-qnz, exibiu uma melhor separação entre a ligação com Zn, tendo um deslocamento de +1,5 eV. Isto significa que a densidade eletrônica no átomo de N do CN é menor na presença

de Zn do que na presença de Fe. A oxidação do ferro também pode ter contribuído com a distribuição de carga no polímero. E o pico de oxigênio também segue o mesmo raciocínio que no PB-qnz, com a diferença de metais envolvidos (O-Zn, para o ZnPB-qnz). No complexo polimérico, há a presença de água de coordenação e água de hidratação.

### 6.3.2 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

O espectro UV-Vis do ZnPB-qnz está apresentado na **Figura 59**. Como esperado, a banda de intervalência não ocorre para este complexo polimérico, devido a ponte de cianeto ocorrer entre átomos de Fe e Zn. Outro ponto importante é o deslocamento das bandas MLCT: a banda inicialmente em 475 nm desloca-se para comprimento de onda menor (425 nm), enquanto a outra banda em 355 nm aparece como um ombro em torno de 390 nm. A presença do zinco parece, por um lado, estabilizar a coordenação Fe-N1 e, por outro, desestabilizar a coordenação Fe-N3, possivelmente contribuindo de modo indireto na alteração do estado de oxidação do metal, conforme demonstrado pela técnica de XPS (**seção 6.3.1**).



Fonte: elaborada pelo autor.

Neste complexo as transições intraligantes são exibidas, tendo seus valores máximos em 280 e 300 nm. Um deslocamento de 15 nm em relação à mesma transição no PCF-qnz e de 9 nm em relação à quinazolina livre, mostrando que a qnz permanece coordenada na estrutura. A **Tabela 21** resume as transições da qnz, PCF-qnz, PB-qnz e ZnPb-qnz.

**Tabela 21.** Comprimento de onda máximo de transições de cianidoferratos.

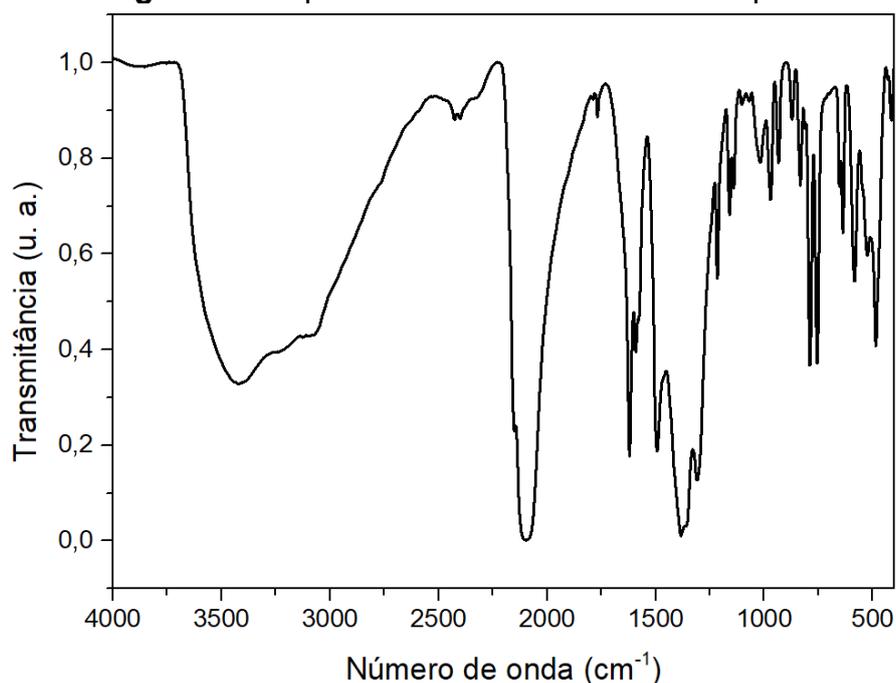
Complexo/Transição	IL	MLCT	LFT	IT
qnz	271 nm	-	-	-
	305 nm			
PCF-qnz	295 nm	220 nm		
	304 nm	355 nm	377*	-
		475 nm		
PB-qnz	#	220 nm		500 nm
		355 nm	#'	690 nm
		395 nm		805 nm
ZnPb-qnz	280 nm	220 nm		
	300 nm	425 nm	#''	-
		390 nm		

(IL = intraligante; MLCT – transferência de carga metal-ligante; LFT – transição de campo ligante, # - transições possivelmente sobrepostas)

Fonte: elaborada pelo autor.

### 6.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho

O ZnPb-qnz segue a mesma linha de raciocínio que o PB-qnz: um composto polimérico de estrutura desorganizada, não sendo possível identificar o número de graus de liberdade, com simetria  $C_1$  e todos os modos ativos no IR. O espectro infravermelho do ZnPb-qnz é apresentado na **Figura 60**. Os dados são comparados com os estiramentos do PB-qnz, dispostos na **Tabela 22**.

**Figura 60.** Espectro infravermelho do ZnPB-qnz.

Fonte: elaborada pelo autor.

**Tabela 22.** Bandas de infravermelho observadas de cianidoferratos poliméricos.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		Atribuição
PB-qnz	ZnPB-qnz	
3415-3065	3426-3069	v(OH)
2063	2149 e 2094	v(CN)
1617	1619	δ(H-O-H)
1490-1309	1492-1305	deformação do anel
540, 519, 501, 483	582, 527, 485	δ(Fe-CN-Zn)

(v – estiramento, δ – deformação)

Fonte: elaborada pelo autor.

A deformação do anel continua presente na região de 1492-1305 cm<sup>-1</sup>, provando que a qnz permanece na estrutura. A região de 582-485 cm<sup>-1</sup> apresenta bandas referentes às deformações da ponte de cianeto, sendo então atribuídas para δ(Fe-CN-Zn) e a presença de moléculas de água podem ser observadas devido as bandas nas regiões de 3426-3069 cm<sup>-1</sup> e 1619 cm<sup>-1</sup>. Já os estiramentos CN chamam a atenção para a estrutura do ZnPB-qnz. As bandas se apresentam em 2149 cm<sup>-1</sup> e 2094 cm<sup>-1</sup> e, de acordo com Sharpe, são características de estiramentos CN coordenados a Fe<sup>III</sup> (SHARPE, 1976). Logo,

a análise de FTIR sugere que os átomos de ferro do grupo PCF-qnz foram oxidados. A região esquerda do pico diminui de forma não simétrica até próximo a  $1800\text{ cm}^{-1}$ , o que indica a presença de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  na estrutura também.

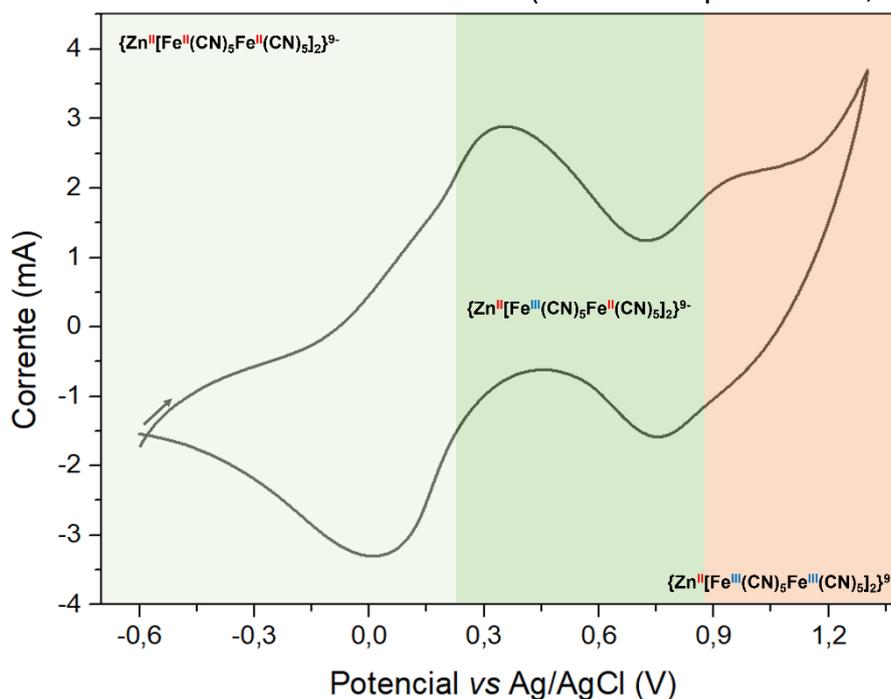
Os átomos de Fe, no estado de oxidação 3+, coordenados a grupos CN, encurtam a ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  (retiram densidade eletrônica do grupo cianeto para compensar a deficiência eletrônica no átomo metálico), necessitando de maior energia para que a vibração ocorra.

As deformações entre os átomos metálicos e a ponte de cianeto possuem distinção que tem como justificativa o mesmo descrito para o PB-qnz: diferentes números de grupos cianeto e moléculas de água coordenadas ao zinco, além da influência trans em cianetos em ponte de grupos PCF-qnz coordenados ao zinco pelo CN trans à qnz.

### 6.3.4 Voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico do ZnPB-qnz foi medido de forma análoga ao PB-qnz, fixado ao eletrodo de pasta de carbono. O voltamograma do eletrodo contendo o ZnPB-qnz é apresentado na **Figura 61**. Os parâmetros eletroquímicos do ZnPB-qnz e PB-qnz são apresentados na **Tabela 23**.

**Figura 61.** Voltamograma do eletrodo de pasta de carbono contendo ZnPB-qnz com velocidade de varredura de  $100\text{ mV s}^{-1}$  (eletrólito suporte  $\text{KCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ ).



Fonte: elaborada pelo autor.

**Tabela 23.** Parâmetros eletroquímicos de cianidoferratos poliméricos numa velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Processo	Parâmetros	PB-qnz	ZnPB-qnz
O1	E <sub>pa</sub> (mV)	335	345
	E <sub>pc</sub> (mV)	-007	015
	E <sub>1/2</sub> (mV)	164	180
	ΔE <sub>p</sub> (mV)	342	360
O2	E <sub>pa</sub> (mV)	1075	965
	E <sub>pc</sub> (mV)	738	755
	E <sub>1/2</sub> (mV)	906	860
	ΔE <sub>p</sub> (mV)	337	210

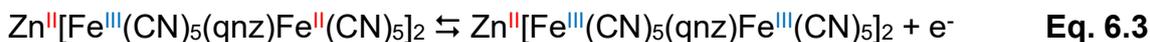
Fonte: elaborada pelo autor.

Em potenciais negativos até próximo de E<sub>1/2</sub> = 180 mV, o ZnPB-qnz se encontra em sua forma totalmente reduzida. A substituição de Fe<sup>III</sup> por Zn contribui menos com a desestabilização do campo cristalino, tornando o potencial de remoção de um elétron maior que no PB-qnz (E<sub>1/2</sub> = 164 mV). A **Equação 6.2** representa o processo de oxidação O1.



A distância entre os picos anódico e catódico do primeiro processo se mostrou maior (ΔE = 360 mV) que o do PB-qnz (ΔE = 342 mV), devido a distinção entre os sítios de coordenação do metal coordenado ao N da ponte de cianeto (Zn, neste caso), podendo ocorrer sobreposições de múltiplos picos.

Seguindo no sentido de potenciais ainda mais positivos, os demais grupos PCF começam a se oxidar (E<sub>1/2</sub> = 860 mV), resultando na espécie totalmente oxidada do ZnPB-qnz (**Equação 6.3**). A presença de um átomo metálico com orbitais d complementa preenchidos contribuem com maior densidade eletrônica (comparado ao Fe<sup>III</sup>), facilitando a oxidação dos átomos de Fe<sup>II</sup>.

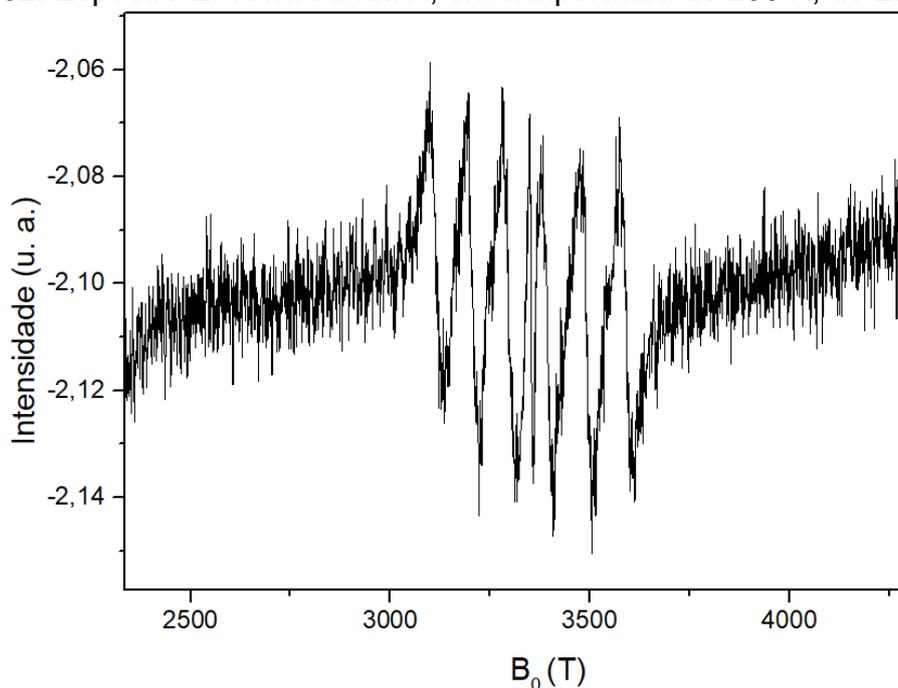


A distância entre os picos de oxidação e redução (ΔE = 210 mV) diminuiu em relação ao PB-qnz (ΔE = 337 mV), mas mantém a hipótese de variedade de coordenação com o Zn e conseqüente perturbação da densidade eletrônica nos átomos de Fe.

### 6.3.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

O espectro de EPR do complexo polimérico ZnPB-qnz (**Figura 62**) exibe sete picos semelhantes aos picos na região de  $B_0 = 3000$  T, para o PB-qnz. Como o Zn possui os orbitais d totalmente preenchidos, os sinais são provenientes apenas dos átomos de Fe, com valores de g entre  $\sim 0,185$  a  $\sim 0,214$ , sugerindo uma mistura de estados de valência (LI *et al.*, 2021). Tais condições sugerem uma maior dificuldade de ocorrência da MLCT  $\text{Fe}(d\pi) \rightarrow \text{CN}(p\pi^*)$  devido a remoção de elétron de átomos de ferro.

**Figura 62.** Espectro EPR na banda X, em temperatura de 290 K, do ZnPB-qnz.



Fonte: elaborada pelo autor.

## 6.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

A reação direta do PCF-qnz com  $\text{ZnCl}_2$  ocorre de forma semelhante à síntese de PB-qnz, mas formando ZnPB-qnz. A troca de Fe por Zn resultou em diferentes propriedades para o polímero inorgânico, como a ausência da transição de intervalência, oxidação de átomos de ferro e mudança nos potenciais eletroquímicos. Todavia, características do PCF-qnz e de análogos do azul da Prússia foram vistas para o composto.

# **CAPÍTULO 7**

## **SENSOR ELETROQUÍMICO RACIOMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE BUTRALINA**

Trabalho publicado em *Materials*, v. 16, p. 1024, 2023.

## 7.1 INTRODUÇÃO

Para o desenvolvimento deste capítulo, testes preliminares dos polímeros inorgânicos PB-qnz e ZnPB-qnz foram realizados. O ZnPB-qnz demonstrou melhores resultados e foi escolhido para o estudo como sensor eletroquímico ratiométrico. O objetivo deste capítulo é descrever e discutir sobre as características, otimizações e resultados do sensor na determinação da butralina. A aplicação deste trabalho gerou o artigo “Ratiometric Electrochemical Sensor for Butralin Determination Using a Quinazoline-Engineered Prussian Blue Analogue”, publicado em *Materials*, v. 16, p. 1024, 2023.

## 7.2 EXPERIMENTAL

### 7.2.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados para a construção do sensor e para as análises, com exceção do ZnPB-qnz, foram de grau analítico e não passaram por nenhum tratamento prévio. Os principais reagentes e solventes são mostrados na **Tabela 24**.

**Tabela 24.** Principais reagentes e solventes utilizados para as análises de sensoriamento.

Composto	Fórmula Química	Pureza (%)	MM (g mol <sup>-1</sup> )	Marca
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	99,6	58,08	Neon
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	99	60,05	Sigma Aldrich
Ácido bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	99,5	61,83	Neon
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85	98,00	Sigma Aldrich
Butralina	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	98	295,33	Merck
Cloreto de potássio	KCl	99	74,56	Vetec
Hexacianidoferrato(II)	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	99	368,35	Sigma Aldrich
Hexacianidoferrato(III)	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	98,5	329,25	Sigma Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	99	40,00	Vetec
Nujol	-	-	-	Sigma Aldrich

Pentacianido(quinazolina)ferato(II) de zinco	$Zn\{[Fe(CN)_5]^{2-}_q\}_2$	99	indefinida	-
Pó de grafite	C	99,99	12,01	Sigma Aldrich

Fonte: elaborada pelo autor.

### 7.2.2 Construção do sensor eletroquímico

A construção do eletrodo para uso como sensor eletroquímico ratiométrico foi realizada de acordo com a literatura (FRANZOI *et al.*, 2009). A pasta de carbono foi obtida homogeneizando pó de grafite (135 mg; 75% m/m) e ZnPB-qnz (18 mg; 10% m/m), macerados por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se Nujol (27 mg; 15% m/m) à pasta, macerando novamente por mais 20 minutos. A pasta foi pressionada firmemente no interior de uma seringa de 3,0 mm de diâmetro interno e um fio de cobre foi inserido para servir de contato elétrico. O sensor será mencionado como CPE/ZnPB-qnz. Com o objetivo de comparação, foi preparado dois outros eletrodos de pasta de carbono: um contendo PCF-qnz (CPE/PB-qnz) e o outro sem adição de complexos (CPE).

### 7.2.3 Medidas eletroquímicas

As medidas de espectroscopia eletroquímica de impedância foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT128N (Metrohm Autolab B. V., Holanda), utilizando solução eletrolítica contendo KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 5,0 mmol L<sup>-1</sup> de uma mistura equimolar de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] como sonda redox. O potencial de circuito aberto foi aplicado com uma amplitude de perturbação de 10 mV entre as frequências de 100000 Hz e 0,1 Hz.

As medidas eletroquímicas para o desenvolvimento do método analítico de determinação de BTL foram realizadas usando um potenciostato portátil PalmSens 4 (Palm Instruments BV, Holanda). As análises foram feitas utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada em um sistema de três eletrodos: o sensor (CPE/ZnPB-qnz) como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e o eletrodo de Ag/AgCl (3,0 mol L<sup>-1</sup> KCl) como eletrodo referência. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente (25±0,5 °C) numa célula eletroquímica contendo 10,0 mL de tampão Britton-Robinson (0,1 mol L<sup>-1</sup>; pH 2,0-7,0) e as sucessivas adições da solução padrão de BTL

foram adicionadas utilizando uma micropipeta. Gás nitrogênio foi purgado na solução eletrolítica por 10 minutos antes das análises.

#### 7.2.4 Determinação de BTL em amostras de alface e batata

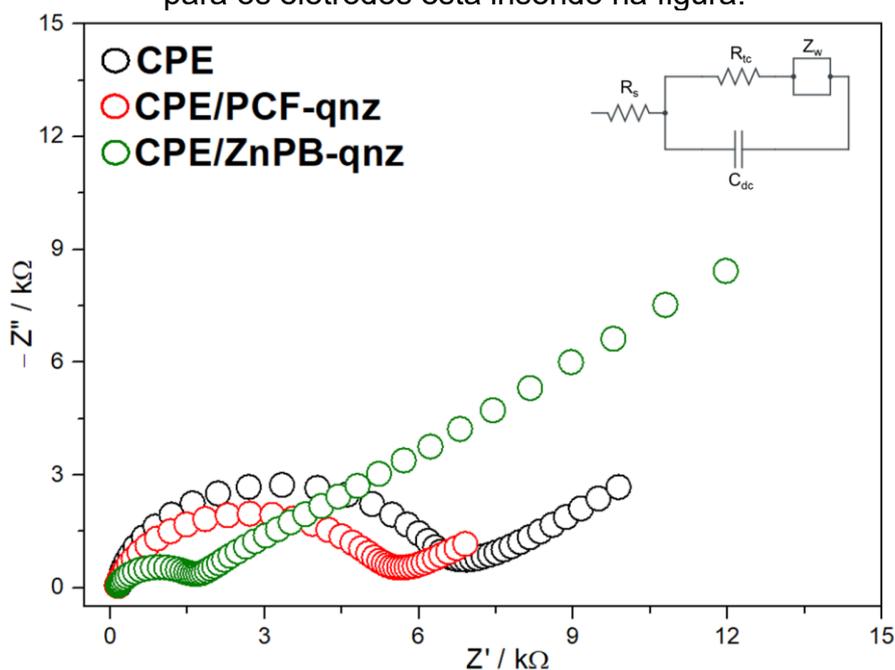
Amostras frescas de alface (*Lactuca sativa*) e batata (*Solanum tuberosum*) foram adquiridas em um mercado na cidade de Florianópolis – SC. As amostras de alface e batata foram preparadas da seguinte maneira: uma mistura de 5.0 g de cada vegetal com 25,0 mL de acetona foi triturada em um liquidificador por 5 minutos. O extrato foi filtrado (25,0  $\mu$ L) duas vezes e diluído em acetona em um balão volumétrico de 50 mL para as análises.

### 7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 7.3.1 Características eletroquímicas do CPE/ZnPB-qnz

A espectroscopia eletroquímica de impedância é uma eficiente ferramenta para estudar a interface entre a superfície do eletrodo e a solução. Os diagramas de Nyquist foram obtidos em solução de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> para os eletrodos: a) CPE; b) CPE/PCF-qnz; e c) CPE/ZnPB-qnz, mostrados na **Figura 63**.

**Figura 63.** Diagramas de Nyquist de uma mistura equimolar de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O modelo de circuito de Randles para os eletrodos está inserido na figura.



Fonte: elaborada pelo autor.

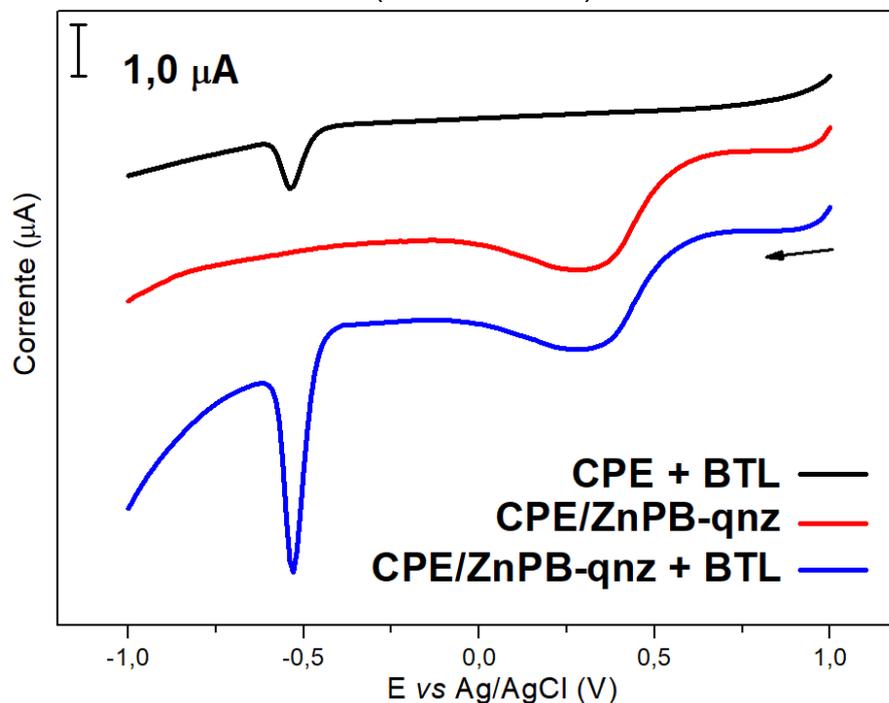
A parte semicircular oriunda em altas frequências está relacionada com a resistência à transferência de carga ( $R_{tc}$ ) entre o eletrodo e a solução. Os valores de  $R_{tc}$  obtidos para os três diferentes eletrodos foram: CPE (6,1 k $\Omega$ ); CPE/PCF-qnz (5,1 k $\Omega$ ) e CPE/ZnPB-qnz (1,5 k $\Omega$ ). Os valores mostram que as adições de complexos à pasta aumentam a condutividade elétrica: o centro metálico de Fe(II) e o grupo aromático da qnz contribuem com a diminuição da  $R_{tc}$ ; e a adição de Zn(II) ao composto permite a polimerização e a consequente diminuição da resistência de transferência de carga, devido a diminuição do band gap (XIE *et al.*, 2022). Além disso, a presença de um grupo *N*-heterocíclico, como a qnz, ocasiona um abaixamento de energia que facilita a recepção de elétrons, aumentando a condutividade elétrica do polímero e, conseqüentemente, melhora a performance eletroquímica (YANG, Z. *et al.*, 2020).

O circuito elétrico que representa os eletrodos está inserido na **Figura 63**. A resistência da solução ( $R_s$ ) não se altera entre os eletrodos, uma vez que a solução de análise tem a mesma concentração. A dupla camada atua como um capacitor ( $C_{dc}$ ) e em baixas frequências há o predomínio do efeito difusional, correspondente a parte linear do diagrama (impedância de Warburg,  $Z_w$ ) (FERREIRA *et al.*, 2023). Desta forma, a corrente elétrica pode ser transportada pelo eletrodo, permitindo o seu uso na determinação da BTL. Antes de avançar para a avaliação do sensor, é importante entender sobre o processo eletroquímico da BTL.

### **7.3.2 Avaliação da performance do sensor eletroquímico raciométrico para detecção de butralina**

O comportamento eletroquímico da BTL foi estudado através da técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) usando o CPE e o sensor eletroquímico raciométrico, CPE/ZnPB-qnz, exibindo um pico em -540 mV vs Ag/AgCl correspondente a redução da BTL no eletrodo de trabalho CPE (**Figura 64**). O pico da BTL é atribuído à redução dos grupos nitros presentes na molécula (GERENT *et al.*, 2021).

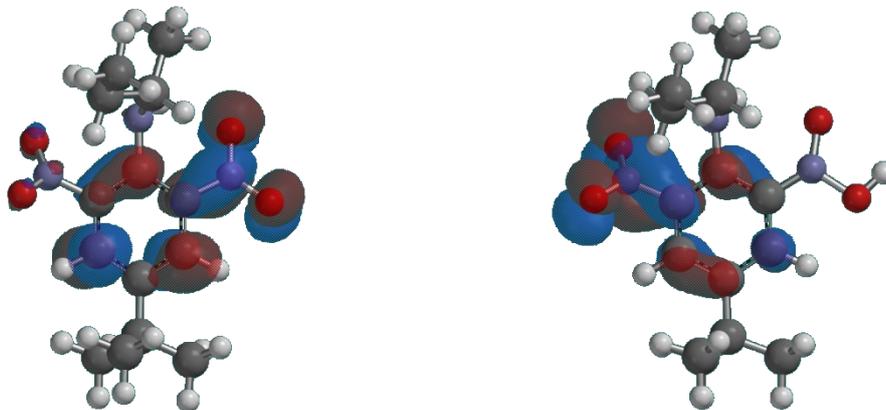
**Figura 64.** Voltamogramas na presença (CPE + BTL; CPE/ZnPB-qnz + BTL) e ausência (CPE/ZnPB-qnz) de  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de BTL em tampão Britton-Robinson (pH 2,0). Parâmetros da SWV:  $f = 25,0 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s = 1,0 \text{ mV}$ ,  $a = 50,0 \text{ mV}$  (não otimizado).



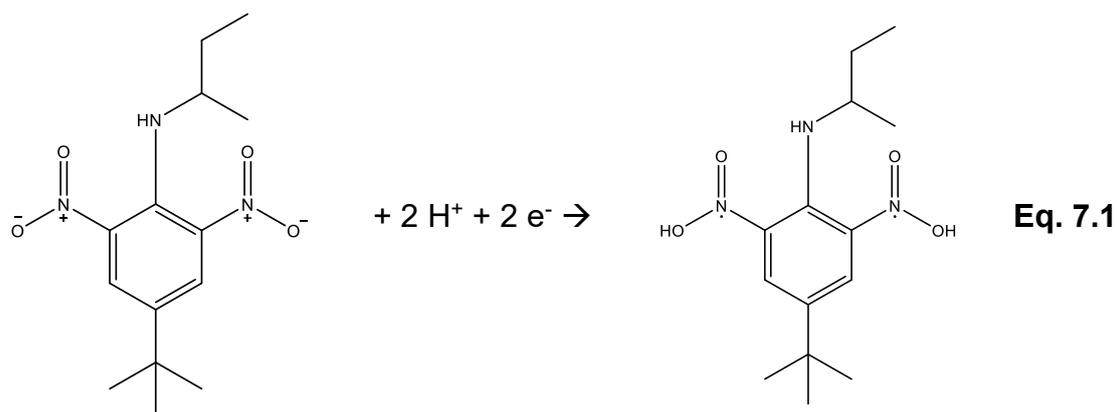
Fonte: elaborada pelo autor.

Cálculos qualitativos dos orbitais moleculares mostram que no LUMO há possibilidade dos átomos de oxigênio de apenas um dos grupos nitros receberem elétron (**Figura 65**, esquerda). Todavia, o composto radical formado tem o LUMO com possibilidade de densidade eletrônica no outro grupo nitro (**Figura 65**, direita), ao qual reage prontamente, formando o produto da **Equação 7.1**. A espécie birradicalar formada provavelmente reage rapidamente com outra espécie em solução.

**Figura 65.** LUMOs qualitativos da BTL (esquerda) e BTL protonada (direita).



Fonte: elaborada pelo autor.



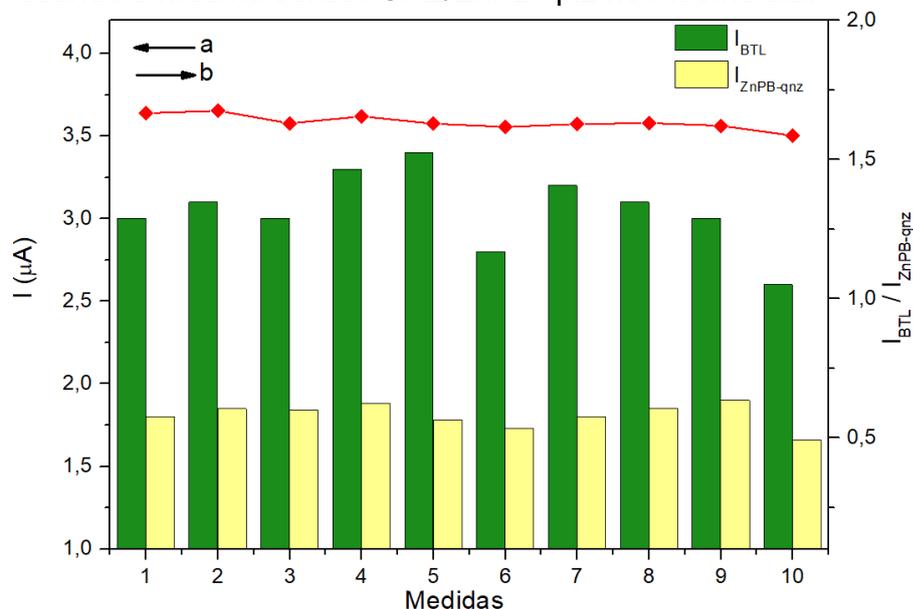
O voltamograma em vermelho mostra o processo de redução do ZnPB-qnz, na ausência de BTL (**Figura 64**), exibindo um pico de redução em 300 mV vs Ag/AgCl, correspondendo à redução dos centros metálicos de ferro. A migração do valor do potencial de pico (comparado ao que foi visto na voltametria cíclica, em solução aquosa, 15 mV) mostra que o potencial é dependente do meio. O meio ácido contribui para a protonação de grupos cianeto não coordenados em ponte, redistribuindo a densidade eletrônica no complexo e dificultando a redução dos átomos de ferro (MONTEIRO *et al.*, 2017).

E por fim, o voltamograma em azul apresenta a redução da BTL na presença do CPE/ ZnPB-qnz, onde é possível observar a intensidade do pico de redução da BTL aumentado cerca de 3 vezes, comparado à análise com CPE (**Figura 64**). O fenômeno pode ser atribuído a contribuição eletrônica tanto da qnz, quanto da estrutura polimérica ao qual possuem boa capacidade de condução de elétrons (YANG, Z. *et al.*, 2020; ZHOU *et al.*, 2023). Além disso, o ZnPB-qnz incorporado à pasta de carbono possui um comportamento eletroquímico estável, permitindo ser utilizado como referência interna para a detecção da BTL (LIU *et al.*, 2021). Desta forma, as medidas realizadas pelo sensor ratiométrico CPE/ZnPB-qnz exibem dois sinais: um do analito, BTL, e o outro da referência interna, ZnPB-qnz. A corrente de resposta constante do polímero complexo indica que a pasta de carbono está homogênea e, conseqüentemente, a superfície do eletrodo se encontra uniforme, contribuindo para medidas mais precisas.

### 7.3.2.1 Avaliação analítica do sensor CPE/ZnPB-qnz

Para avaliar a repetibilidade de resposta do sensor CPE/ZnPB-qnz para detecção de BTL, dez medidas foram realizadas consecutivamente (**Figura 66**). O gráfico mostra a variação das intensidades de corrente da BTL (eixo a) com um desvio padrão (RSD) de 8,0%. Todavia, a taxa de corrente  $I_{BTL}/I_{ZnPB-qnz}$  (eixo b) permanece praticamente inalterado (RSD = 1,5%), o que indica que o desenvolvimento do sensor ratiométrico é uma estratégia que minimiza as variações entre múltiplas análises devido a correção interna intrínseca do sinal referência deste tipo de sensor. Tal condição leva a um aumento considerável na precisão dos dados fornecidos pela análise.

**Figura 66.** Correntes de resposta (eixo a) e taxa entre as correntes (eixo b) usando o mesmo sensor CPE/ZnPB-qnz no mesmo dia.



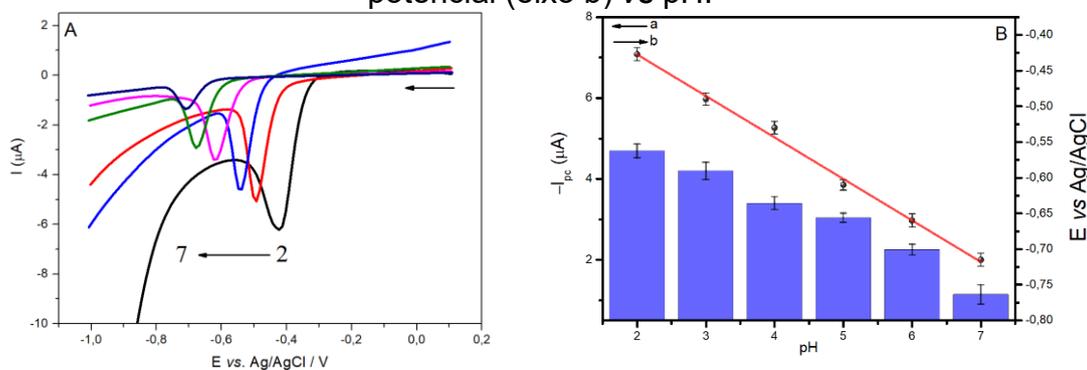
Fonte: elaborado pelo autor.

### 7.3.2.2 Efeito do pH no uso do sensor CPE/ZnPB-qnz

O efeito do pH da solução eletrolítica também foi estudado para entender o comportamento eletroquímico da BTL e do sensor CPE/ZnPB-qnz. Para tal, foram realizados testes com soluções em pH entre 2,0 e 7,0, como mostra a **Figura 67A**. Pode-se observar um aumento considerável de corrente em pH mais ácido. Uma vez que prótons participam da reação de redução da BTL (**Equação 7.1**), a intensidade da corrente é dependente do pH do meio. O pH influencia a intensidade e direção de efeitos indutivos e de ressonância na

molécula, alterando a natureza do substituinte (GLICKSMAN; MOREHOUSE, 1958), como mostra a **Figura 65**. Além disso, a adsorção de nitroanilinas na superfície do eletrodo em meio ácido ocorre devido a três diferentes sítios de ancoragem: os grupos nitro, a função amina e o anel aromático (KUMAR; CHEN, 2007). Assim, pode-se propor que a adsorção da BTL na superfície do eletrodo ocorre de forma mais eficiente em meio ácido, resultando no aumento de corrente. Outro ponto a ser considerado é em relação à estabilidade do ZnPB-qnz. Compostos desta classe são mais estáveis em meio ácido por dois motivos: os prótons estabilizam o composto ao ligarem em CN livres (em relação a ligação em ponte) (TOMA, 1979b); e níveis com maiores concentrações de OH<sup>-</sup> favorecem a quebra do polímero, uma vez que átomos de Fe(III) tendem a reagir com este grupo e formar hidróxidos de ferro (BONACIN *et al.*, 2018). A **Figura 67B** (eixo a) destaca como a corrente de pico catódico varia em função do pH. Como consequência deste estudo, as análises de detecção da BTL com o sensor CPE/ZnPB-qnz foram realizadas em pH 2,0.

**Figura 67.** A) Voltamogramas de onda quadrada de BTL 10,0 mmol L<sup>-1</sup> em tampão B-R utilizando o CPE/ZnPB-qnz em pH 2,0-7,0; B) corrente (eixo a) e potencial (eixo b) vs pH.



Fonte: elaborada pelo autor.

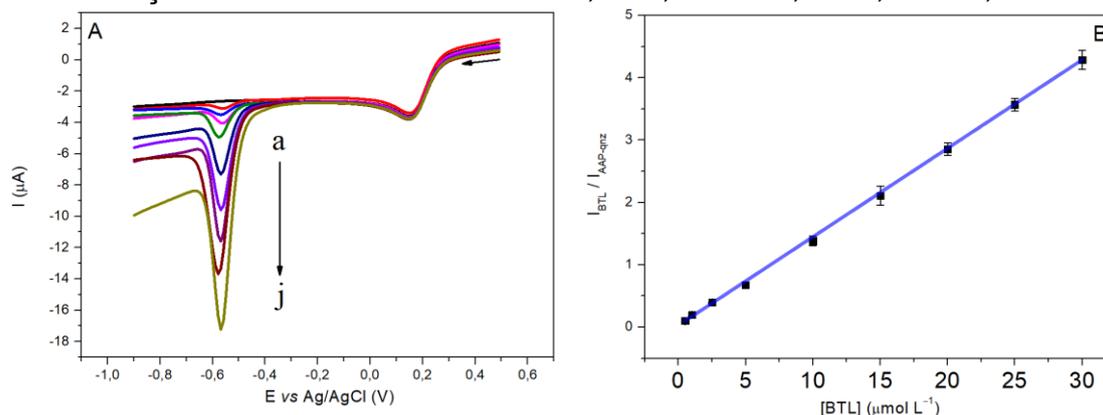
Também é possível observar o deslocamento do potencial em função do pH [**Figura 67B** (eixo b)]. Há um decréscimo linear de  $E_{pc}$  vs pH, com uma inclinação de  $-58,1 \text{ mV pH}^{-1}$ , valor próximo ao esperado ( $-59,2 \text{ mV pH}^{-1}$ ), de acordo com a equação de Nernst. Este dado mostra que, quanto maior concentração de prótons, menor é o potencial necessário para que a redução ocorra, indicando uma estequiometria de 1:1 da quantidade de elétrons e prótons durante a redução da BTL na superfície do sensor ratiométrico. Tal fato vai de

acordo com o explicado anteriormente, a respeito do mecanismo de reação (**Equação 7.1**).

### 7.3.2.3 Curva analítica para BTL

A curva analítica para BTL foi realizada após a otimização do pH, com sucessivas adições da BTL, partindo de uma solução padrão (**Figura 68A**). O pico de redução da BTL é observado em  $-570 \pm 0.001$  mV vs Ag/AgCl, com um aumento de corrente proporcional à concentração do analito, enquanto o sinal relativo ao ZnPB-qnz se mantém constante em +150 mV. A **Figura 68B** mostra a curva de calibração com uma faixa linear de 0,5 a 30,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $r = 0,998$ ), originando a **Equação 7.2**.

**Figura 68.** A) Voltamogramas de onda quadrada de BTL em tampão B-R utilizando o CPE/ZnPB-qnz em pH 2,0: (a) branco; (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 2,5; (e) 5,0; (f) 10,0; (g) 15,0; (h) 20,0; (i) 25,0; e (j) 30,0 mmol L<sup>-1</sup>. B) Curva de calibração. Valores otimizados:  $f = 50,0$  Hz,  $\Delta E_s = 2,0$  mV,  $a = 60,0$  mV.



Fonte: elaborada pelo autor.

$$I_{\text{BTL}}/I_{\text{ZnPB-qnz}} = 0,05 (\pm 2,0 \times 10^{-3}) [\text{BTL}] (\mu\text{mol L}^{-1}) + 0,03 (\pm 2,6 \times 10^{-3}) \quad \text{Eq. 7.2}$$

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados considerando  $\text{LD} = 3 \times \text{Sb}/B$  e  $\text{LD} = 10 \times \text{Sb}/B$ , onde Sb é o desvio padrão do intercepto e B é a inclinação da curva de calibração (GUMUSTAS; A OZKAN, 2011). Dessa forma, os valores de LD e LQ foram de 0,17 e 0,54  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente.

Métodos analíticos para determinação de BTL reportados na literatura são majoritariamente cromatográficos (**Tabela 25**). Apenas dois trabalhos de

detecção da BTL via análises eletroquímicas são encontrados na literatura (GERENT *et al.*, 2021; SREEDHAR; REDDY, 2002). O LD obtido pelo sensor ratiométrico CPE/ZnPB-qnz está entre os demais valores de outros estudos. O eletrodo utilizado possui algumas vantagens, como: pode ser facilmente preparado e facilmente limpo, através de lixamento manual em uma folha de papel. Além disso, o ZnPB-qnz serviu como intensificador de sinal da BTL e como referente interno, com excelentes dados de precisão.

**Tabela 25.** Comparação de performance de diferentes métodos analíticos na quantificação de BTL.

Método analítico	ferramentas	matriz	LD (nmol L <sup>-1</sup> )	Ref.
Cromatografia	HPLC-UV com SPME	Água superficial	0,2	(WANG, X. <i>et al.</i> , 2022)
Cromatografia	HPLC-UV-ESI/MS	Pó de folha de tabaco	508	(LIU <i>et al.</i> , 2004)
Imunocromatografia	Sensor de tira à base de ouro	Tampão fosfato-salino (pH 7,4)	10,4	(XU <i>et al.</i> , 2022)
Eletroquímica	GCE/Co-Ag BMNPs-PVP	Tampão B-R (pH 2,0)	32,0	(GERENT <i>et al.</i> , 2021)
Eletroquímica	Eletrodo gotejante de mercúrio	Tampão B-R (pH 4,0)	60,0	(SREEDHAR; REDDY, 2002)
Eletroquímica	CPE/ZnPB-qnz	Tampão B-R (pH 2,0)	170	-

(HPLC-UV com SPME – cromatografia líquida de alta performance com monitoramento ultravioleta com fibra de microextração de fase sólida baseada em silicone/ZnO@CeO<sub>2</sub>; HPLC-UV-ESI/MS - cromatografia líquida de alta performance com monitoramento ultravioleta e espectroscopia de massas por ionização eletrospray; GCE/Co-Ag BMNPs-PVP – eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas bimetálicas de Ag e Co imobilizadas em poli(vinilpirrolidona); B-R – Britton-Robson).

Fonte: elaborada pelo autor.

### 7.3.3 Ensaios de interferência e estabilidade

Os ensaios de compostos orgânicos interferentes na eletroanálise de BTL foram realizados nas condições otimizadas: 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tampão Britton-

Robinson (pH 2,0) contendo  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de BTL (-560 mV vs Ag/AgCl) na presença de 2-nitrofenol (-450 mV vs Ag/AgCl), 4-nitrofenol (-450 mV vs Ag/AgCl) e paration (-430 mV vs Ag/AgCl) com concentrações dez vezes maior que BTL. Os picos de redução das espécies não coincidem com o pico de redução da BTL e, além disso, a diminuição da proporção  $I_{\text{BTL}}/I_{\text{ZnPB-qnz}}$  na presença desses interferentes foi na ordem de 0,5 a 1,5%, mostrando que o sensor possui alta seletividade na quantificação de BTL na presença de outros compostos orgânicos.

A estabilidade do sensor ratiométrico também foi avaliada ao medir a quantificação de BTL  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  após 120 dias. Após este período, CPE/ZnPB-qnz mantém uma resposta de 90% da corrente de BTL e 95% da proporção  $I_{\text{BTL}}/I_{\text{ZnPB-qnz}}$ , em relação à primeira análise realizada com o sensor. Estes resultados indicam que o sensor eletroquímico ratiométrico possui excelente estabilidade, evidenciando sua aplicabilidade na quantificação de BTL.

#### 7.3.4 Quantificação de BTL em amostras de alface e batata

A quantificação de BTL através da técnica de voltametria de onda quadrada, utilizando o sensor CPE/ZnPB-qnz está apresentado na **Tabela 26**. Os ensaios foram realizados em triplicata usando o procedimento de adição de padrão. A presença de BTL não foi detectada em nenhuma das amostras. Valores de recuperação ficaram entre 94 e 110%, confirmando a precisão dos dados obtidos através do método de sensoriamento eletroquímico ratiométrico. Além disso, as inclinações das curvas foram similares à curva de calibração (**Figura 68B**), indicando que não há influências da matriz na análise.

**Tabela 26.** Determinação do nível de BTL em amostras frescas utilizando o sensor eletroquímico ratiométrico.

amostras	Determinação ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Adição ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Encontrado ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
Alface ( <i>Lactuca sativa</i> )	Não detectado	1,0	1,03	95-110
		10,0	10,07	99-102
Batata ( <i>Solanum tuberosum</i> )	Não detectado	1,0	1,01	94-110
		10,0	9,97	97-105

Fonte: elaborada pelo autor.

#### **7.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO**

Um sensor eletroquímico raciométrico baseado em um eletrodo de pasta de carbono modificado com o complexo polimérico de um análogo do azul da Prússia com quinazolina coordenada foi desenvolvido para a determinação de butralina. O uso do ZnPB-qnz funcionou como um amplificador do sinal da redução da BTL e como uma referência interna no desenvolvimento do sensor raciométrico. Este sensor se mostrou com excelente precisão e boa seletividade para BTL, indicando a viabilidade para o uso em monitoramento do herbicida avaliado.

# **CAPÍTULO 8**

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

O presente trabalho apresenta a síntese e caracterização de três novos complexos contendo quinazolina: um pentacianidoferrato, um derivado do azul da Prússia e um análogo ao azul da Prússia. Dentre os três, o último foi aplicado como sensor eletroquímico ratiométrico a partir da modificação de um eletrodo de pasta de carbono.

O pentacianido(quinazolina)ferrato(II) de sódio apresentou proporção de 2:1 PCF:qnz, com átomos de ferro no estado de oxidação +2, duas bandas MLCT na região do visível e alto potencial de oxidação dos metais presentes na estrutura.

A partir deste complexo, pode-se sintetizar o pentacianido(quinazolina)ferrato férrico. A formação da ponte de cianeto,  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ , e o estado de oxidação dos metais foram confirmados pela presença da banda intervalência, pela vibração na região do infravermelho e análise de XPS e EPR, respectivamente. Também se pode observar valores de potenciais de oxirredução maiores que o azul da Prússia tradicional, devido a presença da quinazolina. O método de Job apresentou uma proporção de 2:1 átomos de  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$ .

O complexo de quinazolina também deu origem ao pentacianido(quinazolina)ferrato de zinco. Neste complexo, a formação da ponte de cianeto,  $\text{Fe-CN-Zn}$ , mostrou modificações nos estados de oxidação de alguns átomos de ferro, sendo detectado os estados +2 e +3, através das técnicas de FTIR, XPS e EPR. A transição de intervalência não foi observada.

O polímero complexo de ferro e zinco mostrou potencial para uso como sensor eletroquímico ratiométrico para a determinação de butralina, atuando como intensificador de corrente do analito e referência interna do sensoriamento. O sensor proposto foi sensível e seletivo, com um valor de LD de  $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$ , além da verificação da exatidão do método, aplicada pela técnica de voltametria de onda quadrada.

Tais estudos mostram a potencialidade do análogo do azul da Prússia na fabricação como sensor para monitoramento da butralina, pois a síntese é simples e rápida, assim como a construção do eletrodo sensor.

## REFERÊNCIAS

ABDULLAH, Uzair; ALI, Maryum; PERVAIZ, Erum. Cadmium sulfide embedded Prussian Blue as highly active bifunctional electrocatalyst for water-splitting process. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], 2022.

AGAC, Ahmet *et al.* Synthesis of aminomethyl quinazoline based ruthenium (II) complex and its application in asymmetric transfer hydrogenation under mild conditions. **Journal of Organometallic Chemistry**, [s. l.], v. 819, p. 189–193, 2016.

AGAFONOV, M A *et al.* Metal-organic frameworks in Russia: From the synthesis and structure to functional properties and materials. **Journal of Structural Chemistry**, [s. l.], v. 63, n. 5, p. 671–843, 2022.

AHMED, Imteaz *et al.* MOFs with bridging or terminal hydroxo ligands: Applications in adsorption, catalysis, and functionalization. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 475, p. 214912, 2023.

AKSOY, Merve; NUNE, Satya Vijaya Kumar; KARADAS, Ferdi. A novel synthetic route for the preparation of an amorphous Co/Fe prussian blue coordination compound with high electrocatalytic water oxidation activity. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 55, n. 9, p. 4301–4307, 2016.

ALI, Mahmoud; SAMI, N M; EL-SAYED, A A. Removal of Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> by activated charcoal modified with Prussian blue nanoparticle (PBNP) from aqueous media: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, [s. l.], v. 324, n. 1, p. 189–201, 2020.

ALSHEHRI, Saad *et al.* Leaving group effects on ligand substitution reactions of pentacyanoferrate (II) complexes: rate constant and activation volume correlations. **Inorganica chimica acta**, [s. l.], v. 240, n. 1–2, p. 305–311, 1995.

ALSHEHRI, S *et al.* Solvatochromism and piezochromism of pentacyanoferrate (II) complexes in binary aqueous solvent media. **Transition Metal Chemistry**, [s. l.], v. 18, n. 6, p. 619–622, 1993.

ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/b/4190json-file-1/view>. Acesso em: 17 jan. 2023.

ARMAREGO, W L F. **Quinazohe**. [S. l.: s. n.], 1967.

ATTALLAH, M F *et al.* Possible use of synthesized nano silica functionalized by Prussian blue as sorbent for removal of certain radionuclides from liquid radioactive waste. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 261, p. 379–386, 2018.

AZHAR, Alowasheir *et al.* Nanoarchitectonics: a new materials horizon for prussian blue and its analogues. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, [s. l.], v. 92, n. 4, p. 875–904, 2019.

BAI, Huiyuan *et al.* CXCR4 and CD44 dual-targeted Prussian blue nanosystem with daunorubicin loaded for acute myeloid leukemia therapy. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 405, p. 126891, 2021.

BARD ALLEN, J; FAULKNER LARRY, R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. [S. l.]: Wiley New York, 2001.

BARETTA, Roberto *et al.* Porous hydrogel scaffolds integrating Prussian Blue nanoparticles: A versatile strategy for electrochemical (bio) sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 376, p. 132985, 2023.

BARNETT, Shoshanna M; GOLDBERG, Karen I; MAYER, James M. A soluble copper–bipyridine water-oxidation electrocatalyst. **Nature chemistry**, [s. l.], v. 4, n. 6, p. 498–502, 2012.

BATES, John €3 *et al.* **Vibrational Spectra of Single-Crystal Sodium Nitroprusside. Polarized Infrared Spectra and Normal-Coordinate Analysis1" 11**. [S. l.: s. n.], 1970.

BAYZI ISFAHANI, Vahideh *et al.* Comparison of Physical/Chemical Properties of Prussian Blue Thin Films Prepared by Different Pulse and DC Electrodeposition Methods. **Materials**, [s. l.], v. 15, n. 24, p. 8857, 2022.

BLASQUES, Rodrigo Vieira *et al.* Disposable Prussian blue-anchored electrochemical sensor for enzymatic and non-enzymatic multi-analyte detection. **Sensors and Actuators Reports**, [s. l.], v. 4, p. 100118, 2022.

BONACIN, Juliano A *et al.* Use of screen-printed electrodes modified by prussian blue and analogues in sensing of cysteine. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 170–179, 2018.

BOUKAYOUHT, Khairuddin; BAZZI, Loubna; EL HANKARI, Samir. Sustainable synthesis of metal-organic frameworks and their derived materials from organic and inorganic wastes. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 478, p. 214986, 2023.

BROWN, David 6. **On the Effective Charge of Iron in Nitroprusside**. [S. l.: s. n.], 1970.

BUSER, H J *et al.* The crystal structure of Prussian blue: Fe<sub>4</sub> [Fe (CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O. **Inorganic chemistry**, [s. l.], v. 16, n. 11, p. 2704–2710, 1977.

CANO, A *et al.* Contribution to the coordination chemistry of transition metal nitroprussides: a cryo-XPS study. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 43, n. 12, p. 4835–4848, 2019a.

CANO, A *et al.* Relevant electronic interactions related to the coordination chemistry of tetracyanometallates. An XPS study. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 43, n. 46, p. 18384–18393, 2019b.

CHAI, Lan-Qin *et al.* Two mono- and dinuclear Cu (II) complexes derived from 3-ethoxy salicylaldehyde: X-ray structures, spectroscopic, electrochemical, antibacterial activities, Hirshfeld surfaces analyses, and time-dependent density functional theory studies. **Applied Organometallic Chemistry**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. e6475, 2022.

CHEKE, Rameshwar S *et al.* Quinazoline: An update on current status against convulsions. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1248, p. 131384, 2022.

CHEN, Huajian *et al.* Multifunctional phase-change hollow mesoporous Prussian blue nanoparticles as a NIR light responsive drug co-delivery system to overcome cancer therapeutic resistance. **Journal of Materials Chemistry B**, [s. l.], v. 5, n. 34, p. 7051–7058, 2017.

CHEN, Jixiang *et al.* Recent research progress and outlook in agricultural chemical discovery based on quinazoline scaffold. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, [s. l.], p. 105122, 2022.

CHEN, Ziliang *et al.* Ultrathin Prussian blue analogue nanosheet arrays with open bimetal centers for efficient overall water splitting. **Nano Energy**, [s. l.], v. 68, p. 104371, 2020.

CHEN, Piehong; FRYLING, Mark A; MCCREERY, Richard L. Electron transfer kinetics at modified carbon electrode surfaces: the role of specific surface sites. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 67, n. 18, p. 3115–3122, 1995.

CLAYDEN, Jonathan; GREEVES, Nick; WARREN, Stuart. **Organic chemistry**. [S. l.]: Oxford university press, 2012.

COE, Benjamin J *et al.* Nonlinear optical and related properties of iron (II) pentacyanide complexes with quaternary nitrogen electron acceptor units. **Inorganic chemistry**, [s. l.], v. 48, n. 4, p. 1370–1379, 2009.

COELHO, Augusto L; TOMA, Henrique E; MALIN, John M. Pentacyanoferrate (II) complexes of pyrimidine and quinoxaline. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 19, p. 2703–2707, 1983.

CRESPO, Paula M.; ODIO, Oscar F.; REGUERA, Edilso. Photochemistry of Metal Nitroprussides: State-of-the-Art and Perspectives. **Photochem**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 390–404, 2022.

CULBERTSON, Harry; DECIUS, J C; CHRISTENSEN, Bert E. **A Study of the Infrared Spectra of Certain Quinazoline Derivatives**. [S. l.: s. n.], 1952.

DA SILVA FILHO, Pedro Martins *et al.* Nitroprusside– Expanding the Potential Use of an Old Drug Using Nanoparticles. **Molecular Pharmaceutics**, [s. l.], 2022.

DUAN, Shuo *et al.* Curcumin-enhanced MOF electrochemical sensor for sensitive detection of methyl parathion in vegetables and fruits. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 184, p. 108182, 2023.

DUNBAR, Kim R; HEINTZ, Robert A. Chemistry of transition metal cyanide compounds: Modern perspectives. **Progress in Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 45, p. 283–392, 1997.

FAUSTINO, Patrick J *et al.* Quantitative determination of cesium binding to ferric hexacyanoferrate: Prussian blue. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, [s. l.], v. 47, n. 1, p. 114–125, 2008.

- FENG, Hao *et al.* Tuning the Fe/Co ratio towards a bimetallic Prussian blue analogue for the ultrasensitive electrochemical sensing of 5-hydroxytryptamine. **Talanta**, [s. l.], v. 254, p. 124138, 2023.
- FERRADOZA BATALIOTO, Camilla *et al.* Aminpentacyanoferrate as a carbon monoxide indicator. **Revista Tecnológica**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 9–29, 2022.
- FERREIRA, Davi L *et al.* Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: Princípios Básicos e Algumas Aplicações. [s. l.], 2023.
- FORMIGA, André Luiz Barboza; VANCOILLIE, Steven; PIERLOOT, Kristine. Electronic spectra of N-heterocyclic pentacyanoferrate(II) complexes in different solvents, studied by multiconfigurational perturbation theory. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 52, n. 18, p. 10653–10663, 2013.
- FRANZOI, Ana Cristina *et al.* Biomimetic sensor based on MnIIIMnII complex as manganese peroxidase mimetic for determination of rutin. **Talanta**, [s. l.], v. 78, n. 1, p. 221–226, 2009.
- GERBER, Stefaans J; ERASMUS, E. Electronic effects of metal hexacyanoferrates: An XPS and FTIR study. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 203, p. 73–81, 2018.
- GERENT, Giles G *et al.* A non-mercury electrode for the voltammetric determination of butralin in foods. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 343, p. 128419, 2021.
- GHASDIAN, Negar *et al.* Synthesis of Prussian Blue Metal Coordination Polymer Nanocubes via Cyanoferrate Monomer Design. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 111–118, 2013.
- GHATGE, Sunil *et al.* A novel pathway for initial biotransformation of dinitroaniline herbicide butralin from a newly isolated bacterium *Sphingopyxis* sp. strain HMH. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 402, p. 123510, 2021.
- GHOBADI, T Gamze Ulusoy *et al.* Building an iron chromophore incorporating prussian blue analogue for photoelectrochemical water oxidation. **Chemistry—A European Journal**, [s. l.], v. 27, n. 35, p. 8966–8976, 2021.
- GIL, Victor M S; OLIVEIRA, Nuno C. On the use of the method of continuous variations. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 67, n. 6, p. 473, 1990.
- GLICKSMAN, R; MOREHOUSE, C K. Investigation of the Electrochemical Properties of Organic Compounds: I. Aromatic Nitro Compounds. **Journal of the Electrochemical Society**, [s. l.], v. 105, n. 6, p. 299, 1958.
- GLIŠIĆ, Biljana Đ *et al.* Silver (I) complexes with phthalazine and quinazoline as effective agents against pathogenic *Pseudomonas aeruginosa* strains. **Journal of inorganic biochemistry**, [s. l.], v. 155, p. 115–128, 2016.
- GRAY, Harry B.; BALLHAUSEN, C. J. On the optical spectra of some transition metal pentacyanonitrosyl complexes. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 36, n. 5, p. 1151–1153, 1962.

GUMUSTAS, Mehmet; A OZKAN, Sibel. The role of and the place of method validation in drug analysis using electroanalytical techniques. **The Open Analytical Chemistry Journal**, [s. l.], v. 5, n. 1, 2011.

GUO, Jia *et al.* Efficient difunctional photocatalyst prepared in situ from Prussian blue analogues for catalytic water oxidation and visible-light absorption. **Catalysis Science & Technology**, [s. l.], v. 8, n. 24, p. 6375–6383, 2018.

HAGHIGHIJOO, Zahra *et al.* Therapeutic potential of quinazoline derivatives for Alzheimer's disease: A comprehensive review. **European Journal of Medicinal Chemistry**, [s. l.], v. 227, p. 113949, 2022.

HAIDER, Kashif *et al.* An appraisal of anticancer activity with structure–activity relationship of quinazoline and quinazolinone analogues through EGFR and VEGFR inhibition: A review. **Drug Development Research**, [s. l.], 2022.

HANSEN, Lee D; LITCHMAN, William M; DAUB, Guido H. Turnbull's blue and Prussian blue:  $KFe(III)[Fe(II)(CN)_6]$ . **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 46, 1969.

HAO, Xiaoyun *et al.* One-dimensional cyanide-bridged Fe(III)–Mn(II) magnetic complexes with different configurations derived from a new pentacyanoiron(III) building block. **Transition Metal Chemistry**, [s. l.], v. 45, n. 6, p. 373–380, 2020.

HATAMIE, Amir *et al.* Yttrium hexacyanoferrate microflowers on freestanding three-dimensional graphene substrates for ascorbic acid detection. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 2212–2221, 2019.

HELI, H *et al.* Cobalt nanoflowers: Synthesis, characterization and derivatization to cobalt hexacyanoferrate—Electrocatalytic oxidation and determination of sulfite and nitrite. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 77, p. 294–301, 2012.

HUANG, Jinlei *et al.* High-linearity hydrogen peroxide sensor based on nanoporous gold electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 166, n. 10, p. B814, 2019.

HUANG, Yaru *et al.* Newly Designed Quinazolinone Derivatives as Novel Tyrosinase Inhibitor: Synthesis, Inhibitory Activity, and Mechanism. **Molecules**, [s. l.], v. 27, n. 17, p. 5558, 2022.

HURLBUTT, Kevin *et al.* Prussian blue analogs as battery materials. **Joule**, [s. l.], v. 2, n. 10, p. 1950–1960, 2018.

IBARGÜEN-LÓPEZ, Héctor *et al.* Degradation of hexacyanoferrate(III) ion by the coupling of the ultraviolet light and the activation of persulfate at basic pH. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 5, 2021.

INCORPORATED, Contribution From The Bell Telephone Laboratories; HILL, Murray; JERSEY, New. **Electronic Configurations of Prussian Blue 337 The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue1**. [S. l.: s. n.], 1962. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. .

- JIA, Zhiqian *et al.* In-situ preparation of iron(III) hexacyanoferrate nano-layer on polyacrylonitrile membranes for cesium adsorption from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 325, p. 513–520, 2017.
- JIA, Chen; HE, Tao; WANG, Guo-Ming. Zirconium-based metal-organic frameworks for fluorescent sensing. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 476, p. 214930, 2023.
- JIANG, Yinzhu *et al.* Prussian blue@ C composite as an ultrahigh-rate and long-life sodium-ion battery cathode. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 26, n. 29, p. 5315–5321, 2016.
- JIANG, J.; ACUNZO, A.; KOCH, S. A. **Chemistry of [FeII(CN)5(CO)]3- new observations for a 19th century compound [13]**. [S. l.: s. n.], 2001.
- KAIM, Wolfgang *et al.* **NO and NO2 as non-innocent ligands: A comparison**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2020.
- KALINKE, Cristiane *et al.* Prussian blue nanoparticles anchored on activated 3D printed sensor for the detection of L-cysteine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 362, p. 131797, 2022. Disponível em: Acesso em: 30 set. 2022.
- KATRITZKY, Alan R.; BOULTON, A. J. (A. John). **Advances in heterocyclic chemistry. Vol. 24**. [S. l.]: Academic Press, 1979.
- KATZ, Or E *et al.* **THE MECHANISM OF THE REACTIONS OF PENTACYANONITROSYLFERRATE(II) WITH AMMONIA AND ETHYLENEDIAMINE**. *J. inorg. Nucl. Chem.* [S. l.: s. n.], 1980.
- KAVALIAUSKAITĖ, Gabija *et al.* Biofuel Cell Based on Yeast Modified with Prussian Blue. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], p. 117079, 2022.
- KIM, Minsun *et al.* Conventional and photoinduced radioactive <sup>137</sup>Cs removal by adsorption on FeFe, CoFe, and NiFe Prussian blue analogues. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 405, p. 126568, 2021.
- KISSINGER, Peter T; HEINEMAN, William R. Cyclic voltammetry. **Journal of chemical education**, [s. l.], v. 60, n. 9, p. 702, 1983.
- KITAGAWA, Susumu; MATSUDA, Ryotaro. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 251, n. 21–24, p. 2490–2509, 2007.
- KOMKOVA, Maria A.; KARYAKIN, Arkady A. Prussian blue: from advanced electrocatalyst to nanozymes defeating natural enzyme. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 189, n. 8, p. 1–9, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00604-022-05363-w>. Acesso em: 30 set. 2022.
- KRAP, C P *et al.* Hydrogen storage in Prussian blue analogues: H<sub>2</sub> interaction with the metal found at the cavity surface. **Energy & fuels**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 581–589, 2010.

KROTH, Roselene *et al.* Transbuccal delivery of metal complexes of isoniazid as an alternative to overcome antimicrobial resistance problems. **International Journal of Pharmaceutics**, [s. l.], v. 590, p. 119924, 2020.

KUMAR, Asheesh *et al.* Synthesis of cobalt hexacyanoferrate nanoparticles and its hydrogen storage properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 43, n. 16, p. 7998–8006, 2018.

KUMAR, S Ashok; CHEN, Shen-Ming. Myoglobin/arylhydroxylamine film modified electrode: Direct electrochemistry and electrochemical catalysis. **Talanta**, [s. l.], v. 72, n. 2, p. 831–838, 2007.

LE NORMAND, F *et al.* XPS study of pulsed laser deposited CN x films. **Physical Review B**, [s. l.], v. 64, n. 23, p. 235416, 2001.

LEBRERO, M. C.G. *et al.* Theoretical investigation on the electronic structure of pentacyano(L)ferrate(II) complexes with NO<sup>+</sup>, NO, and NO<sup>-</sup> ligands. Redox interconversion, protonation, and cyanide-releasing reactions. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 40, n. 17, p. 4127–4133, 2001.

LI, Jiangshan *et al.* CoFe prussian blue decorated BiVO<sub>4</sub> as novel photoanode for continuous photocathodic protection of 304 stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 887, p. 161279, 2021.

LI, Ruizhi *et al.* Multifunctional Prussian blue from nano-structure designed to wearable sensors application. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], p. 116729, 2022.

LI, Yunrui *et al.* Programming a target-initiated bifunctional DNAzyme nanodevice for sensitive ratiometric electrochemical biosensing. **Analytical chemistry**, [s. l.], v. 91, n. 9, p. 6127–6133, 2019.

LI, Danyang *et al.* Synthesis of Prussian Blue Nanoparticles and Their Antibacterial, Antiinflammation and Antitumor Applications. **Pharmaceutics**, [s. l.], v. 15, n. 7, p. 769, 2022.

LIU, Yiwei *et al.* A novel ratiometric electrochemical sensor based on dual-monomer molecularly imprinted polymer and Pt/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for sensitive detection of chlorpromazine hydrochloride. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1190, p. 339245, 2022.

LIU, Chao *et al.* Ratiometric electrochemical analysis on a flexibly-fabricated vibratory electrode module for reliable and selective determination of imidacloprid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 329, p. 129228, 2021.

LIU, Hongxia *et al.* Simultaneous residue measurement of pendimethalin, isopropalin, and butralin in tobacco using high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection and electrospray ionization/mass spectrometric identification. **Journal of agricultural and food chemistry**, [s. l.], v. 52, n. 23, p. 6912–6915, 2004.

LIU, Liji *et al.* Tuning the electronic structure and hydrophilicity of Prussian-blue type catalysts by incorporation of alkylpyrazinium bromides, for enhanced activity. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 647, p. 118889, 2022.

LÓPEZ, Yeisy C; ORTEGA, Greter A; REGUERA, Edilso. Microporous prussian blue analogs and their application for environmental remediation: A deeper look from the structure-property-functionality perspective. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], p. 111755, 2022.

LUO, Shan; WANG, Yuanyuan; KAN, Xianwen. Cu-THQ metal-organic frameworks: A kind of new inner reference for the reliable detection of dopamine base on ratiometric electrochemical sensing. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 172, p. 106903, 2022.

LYUBIMOVA, Olga *et al.* The nature of the metal–nitric oxide bond in the  $[M(CN)_5(NO)]_q$  ( $M = Cr, Mn, Fe, Ru, Os, \text{ and } Co$ ) and  $trans-[Ru(NH_3)_4L(NO)]_q$  ( $L = \text{pyrazine, pyridine, } N_2, H_2O, Cl^-, CN^-, NO_2^-$ ) complexes: A bond-energy decomposition analysis. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, [s. l.], v. 865, n. 1–3, p. 28–35, 2008.

MACARTNEY, Donal H. **PROPERTIES AND REACTIONS OF SUBSTITUTED PENTACYANOFERRATE (II) COMPLEXES**. Ontario: [s. n.], 1988.

MACIEJOWSKA, Iwona *et al.* Kinetic and mechanistic analysis of the reactions in the aqueous system pentacyanoferrate(II)-ammonia-nitrite. **J. Chem. Soc.** [S. l.: s. n.], 1999.

MALLAKPOUR, Shadpour; NIKKHOO, Elham; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar. Application of MOF materials as drug delivery systems for cancer therapy and dermal treatment. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 451, p. 214262, 2022.

MANGONI, Ana P *et al.* Raman Studies of Bis (Phenylterpyrazine) Iron (II) and Supramolecular Species with Pentacyanidoferrate (II) Ions. **Química Nova**, [s. l.], v. 42, p. 1020–1028, 2019.

MANOHARAN, P T; GRAY', Harry B. **Electronic Structure of Nitroprusside Ion**. [S. l.: s. n.], 1965.

MATIKOVÁ MALÁROVÁ, Miroslava *et al.* Thermal properties of four Co/Fe complexes based on amine-type and cyanido ligands. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 136, n. 2, p. 703–715, 2019.

MATSUMOTO, Flavio M.; TEMPERINI, Marcia L.A.; TOMA, Henrique E. Electrochemical and spectroscopic investigation of prussian blue modified electrodes containing isonicotinamide. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 39, n. 3, p. 385–391, 1994. Disponível em: Acesso em: 1 out. 2022.

MIESSLER, Gary L. **Inorganic chemistry**. [S. l.]: Pearson Education India, 2008.

MITRA, Subhankur *et al.* Evolution of water dynamics in the Prussian blue. *Em: , 2015. EPJ Web of Conferences*. [S. l.]: EDP Sciences, 2015. p. 02012.

MOHAN, Chandra *et al.* The Medicinal Functionality of Quinazolines. **Journal of Pharmaceutical Negative Results**, [s. l.], p. 1736–1742, 2022.

MONTEIRO, Marcio C. *et al.* Improvement in efficiency of the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide by prussian blue produced from the  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{mpz})]_2$ -complex. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 2017, n. 13, p. 1979–1988, 2017.

MORANDI PIRES, Bruno *et al.* Prussian Blue Films Produced by Pentacyanidoferrate(II) and Their Application as Active Electrochemical Layers. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 2014, n. 34, p. 5812–N5819, 2014. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ejic.201402760>. Acesso em: 30 set. 2022.

NAGARAJ, Karuppiah *et al.* States of Aggregation and Phase Transformation Behavior of Metallosurfactant Complexes by Hexacyanoferrate(II): Thermodynamic and Kinetic Investigation of ETR in Ionic Liquids and Liposome Vesicles. **Biomimetics**, [s. l.], v. 7, n. 4, 2022.

NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2009.

OLABE, José A.; ESTIÚ, Guillermina L. Theoretical characterization of stable  $\eta^1\text{-N}_2\text{O-}$ ,  $\eta^2\text{-N}_2\text{O-}$ ,  $\eta^1\text{-N}_2\text{-}$ , and  $\eta^2\text{-N}_2\text{-}$ bound species: Intermediates in the addition reactions of nitrogen hydrides with the pentacyanonitrosylferrate(II) ion. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 42, n. 16, p. 4873–4880, 2003.

OSORIO-RICO, Laura; SANTAMARIA, Abel; GALVÁN-ARZATE, Sonia. Thallium toxicity: general issues, neurological symptoms, and neurotoxic mechanisms. **Neurotoxicity of Metals**, [s. l.], p. 345–353, 2017.

PANDEY, P C; PANDAY, Digvijay. Novel synthesis of nickel–iron hexacyanoferrate nanoparticles and its application in electrochemical sensing. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 763, p. 63–70, 2016.

PARISH, Richard Vernon. **NMR, NQR, EPR, and Mössbauer spectroscopy in inorganic chemistry**. [S. l.]: Ellis Horwood Limited, 1990.

PERRON, H *et al.* Combined investigation of water sorption on  $\text{TiO}_2$  rutile (1 1 0) single crystal face: XPS vs. periodic DFT. **Surface Science**, [s. l.], v. 601, n. 2, p. 518–527, 2007.

PFENNIG, Brian W. **Principles of inorganic chemistry**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2021.

PIRES, Bruno M *et al.* Ligand Effects of Penta- and Hexacyanidoferrate-Derived Water Oxidation Catalysts on  $\text{BiVO}_4$  Photoanodes. **ACS Applied Energy Materials**, [s. l.], v. 3, n. 9, p. 8448–8456, 2020.

PIRES, Bruno Morandi; GALDINO, Flavia Elisa; BONACIN, Juliano Alves. Electrocatalytic reduction of oxygen by metal coordination polymers produced from pentacyanidoferrate (II) complex. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 466, p. 166–173, 2017.

POHANISH, Richard P. **Sittig's handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens**. [S. l.]: William Andrew, 2017.

- PRASETYA, Nicholas *et al.* Metal-organic frameworks for the adsorptive removal of pharmaceutically active compounds (PhACs): comparison to activated carbon. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 475, p. 214877, 2023.
- PSOTTA, Carolin *et al.* Portable Prussian Blue-Based Sensor for Bacterial Detection in Urine. **Sensors**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 388, 2023.
- REFAIE, Amel A *et al.* Over-gene expression in the apoptotic, oxidative damage and liver injure in female rats exposed to butralin. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 27, n. 25, p. 31383–31393, 2020.
- RIZK, H. E.; ATTALLAH, Mohamed F.; ALI, A. M.I. Investigations on sorption performance of some radionuclides, heavy metals and lanthanides using mesoporous adsorbent material. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, [s. l.], v. 314, n. 3, p. 2475–2487, 2017.
- ROBIN, Melvin B; DAY, Peter. **MIXED VALENCE CHEMISTRY-A SURVEY AND CLASSIFICATION**. [S. l.: s. n.], 1968.
- RODRIGUES, C A *et al.* Preparation and characterization of the pentacyanoferrate (II) on the surface of N-(4-pyridilmethylidene) chitosan. **Carbohydrate polymers**, [s. l.], v. 42, n. 3, p. 311–314, 2000.
- RONG, Shengzhong *et al.* Dual function metal-organic frameworks based ratiometric electrochemical sensor for detection of doxorubicin. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1196, p. 339545, 2022.
- SAMAIN, Louise *et al.* Relationship between the synthesis of Prussian blue pigments, their color, physical properties, and their behavior in paint layers. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 117, n. 19, p. 9693–9712, 2013.
- SANAD, Dina G *et al.* Synthesis, Molecular Docking Study, and ADMET Properties of New Antimicrobial Quinazolinone and Fused Quinazoline Derivatives. **Polycyclic Aromatic Compounds**, [s. l.], p. 1–21, 2022.
- SANTOS, Pãmyla Layene. **Obtenção fotoquímica de nanocompósito baseado em azul da Prússia e óxido de grafeno reduzido**. 2015. - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2015.
- SELVARAJAN, S; SUGANTHI, A; RAJARAJAN, M. A facile synthesis of ZnO/Manganese hexacyanoferrate nanocomposite modified electrode for the electrocatalytic sensing of riboflavin. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 121, p. 350–359, 2018.
- SHAH, Rahim *et al.* Exploration of metal organic frameworks and covalent organic frameworks for energy-related applications. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 477, p. 214968, 2023.
- SHAN, Yang *et al.* Recent Progress in Prussian Blue/Prussian Blue Analogue-Derived Metallic Compounds. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, [s. l.], v. 95, n. 2, p. 230–260, 2022.

SHARPE, Alan G. **Chemistry of cyano complexes of the transition metals**. [S. l.]: Academic Press, 1976.

SHEN, Mao *et al.* A ratiometric electrochemical sensor for bisphenol A detection based on Ag@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-rGO composite. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 186, p. 108315, 2023.

SHEN, Qingming *et al.* Prussian blue hollow nanostructures: Sacrificial template synthesis and application in hydrogen peroxide sensing. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 712, p. 132–138, 2014.

SHINOHARA, Jorge S *et al.* Exploring the metallochromic behavior of pentacyanidoferrates in visual, electronic and Raman spot tests. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, [s. l.], v. 91, 2019.

SINGH, Shwarnima; PANDEY, P C. Synthesis and application of functional Prussian blue nanoparticles for toxic dye degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 103753, 2020.

SONG, Xuezhi *et al.* Prussian blue analogs and their derived nanomaterials for electrochemical energy storage and electrocatalysis. **Small Methods**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 2001000, 2021.

SPITZER, A; LÜTH, H. An XPS study of the water adsorption on Cu (110). **Surface Science**, [s. l.], v. 160, n. 2, p. 353–361, 1985.

SREEDHAR, Mallipattu; REDDY, Srinivasulu Jayarama. Electrochemical reduction and differential pulse polarographic determination of butralin and isopropalin in environmental samples at a mercury electrode. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, [s. l.], v. 75, n. 10, p. 2155–2159, 2002.

TAO, Cheng-an; LI, Yujiao; WANG, Jianfang. The progress of electrochromic materials based on metal–organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 475, p. 214891, 2023.

TOMA, Henrique E. **Canadian Journal of Chemistry Journal canadien Ion association and charge-transfer excitation between N-heterocyclic cations and cyanoiron complexes**. [S. l.: s. n.], 1979a. Disponível em: [www.nrcresearchpress.com](http://www.nrcresearchpress.com). .

TOMA, Henrique E. **CIANOFERRATOS: correlações de estrutura, reatividade e intervalência**. São Paulo: [s. n.], 1979b.

TOMA, Sergio H *et al.* **Controlled Stabilization and Flocculation of Gold Nanoparticles by Means of 2-Pyrazin-2-ylethanethiol and Pentacyanidoferrate (II) Complexes**. [S. l.]: Wiley Online Library, 2007.

TOMA, Henrique Eisi. **Química de coordenação, organometálica e catálise**. [S. l.]: Editora Blucher, 2016. v. 4

TOMA, Henrique E; BATISTA, Alzir A. Self-exchange rates and electron transfer kinetics of horse heart ferricytochrome c with amino acid-pentacyanoferrate (II) complexes. **Journal of inorganic biochemistry**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 53–59, 1984.

TOMA, Henrique E; CREUTZ, Carol. Pentacyanoferrate (II) complexes: evaluation of their formal potentials and mechanism of their quenching of tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) luminescence. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 545–550, 1977.

TOMA, Henrique E; MALIN, John M. Kinetics of Formation and Stability Constants of Some Pentacyanoferrate(II) Complexes of Aromatic Nitrogen Heterocycles. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 12, n. 9, 1973a. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Acesso em: 1 out. 2022.

TOMA, Henrique E; MALIN, John M. **Properties and Reactivity of Some Pentacyanoferrate(II) Complexes of Aromatic Nitrogen Heterocycles**. [S. l.: s. n.], 1973b.

TOMA, Henrique E; MALIN, John M; GIESBRECHT, Ernesto. Ion pentacyano (dimethyl sulfoxide) ferrate (II). Synthesis, characterization and substitution kinetics in aqueous solution. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 12, n. 9, p. 2084–2089, 1973.

TONG, Liu *et al.* based colorimetric glucose sensor using Prussian blue nanoparticles as mimic peroxidase. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 219, p. 114787, 2023.

VIEHBECK, Alfred; DEBERRY, David W. Electrochemistry of Prussian blue films on metal and semiconductor electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, [s. l.], v. 132, n. 6, p. 1369, 1985.

WANG, Xuemei *et al.* Facile fabrication of a novel SPME fiber based on silicone sealant/hollow ZnO@ CeO<sub>2</sub> composite with super-hydrophobicity for the enhanced capture of pesticides from water. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 183, p. 108118, 2022.

WANG, Po *et al.* Zinc-coordinated polydopamine surface with a nanostructure and superhydrophilicity for antibiofouling and antibacterial Applications. **Mater. Adv**, [s. l.], v. 3, p. 5476–5487, 2022.

WANNER, M. *et al.* EPR characteristics of the [(NC)<sub>5</sub>M(NO)]<sup>3-</sup> ions (M = Fe, Ru, Os). Experimental and DFT study establishing NO• as a Ligand. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 40, n. 22, p. 5704–5707, 2001.

WINIARSKI, João Paulo *et al.* A novel hybrid organic-inorganic silsesquioxane and cobalt(ii) tetrasulphophthalocyanine material as an efficient electrochemical sensor for the simultaneous determination of the anti-hypertensive nifedipine and its metabolite. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 8, n. 20, p. 6839–6850, 2020.

WOLDBYE, F. On the method of continuous variations. **Acta chem. scand**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 299, 1955.

XIAO, Qin *et al.* Ratiometric electrochemical sensor based on polythionine/multiwalled carbon nanotube composite for butylated hydroxyanisole determination. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 925, p. 166659, 2022.

XIE, Junpeng *et al.* Self-Healing of Prussian Blue Analogues with Electrochemically Driven Morphological Rejuvenation. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 34, n. 44, p. 2205625, 2022.

- XU, Xinxin *et al.* Gold-based strip sensor for the rapid and sensitive detection of butralin in tomatoes and peppers. **Food Additives & Contaminants: Part A**, [s. l.], p. 1–10, 2022.
- YANG, Yang *et al.* Flexible H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> microfluidic fuel cell using graphene/Prussian blue catalyst for high performance. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 369, p. 813–817, 2019.
- YANG, Lihua *et al.* Residual behavior and risk assessment of butralin in peanut fields. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 192, n. 1, p. 1–14, 2020.
- YANG, Zhenzhen *et al.* Surpassing the organic cathode performance for lithium-ion batteries with robust fluorinated covalent quinazoline networks. **ACS Energy Letters**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 41–51, 2020.
- YUMOTO, Tetsuya *et al.* A successfully treated case of criminal thallium poisoning. **Journal of Clinical and Diagnostic Research: JCDR**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. OD01, 2017.
- ZAKARIA, Mohamed B; CHIKYOW, Toyohiro. Recent advances in Prussian blue and Prussian blue analogues: synthesis and thermal treatments. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 352, p. 328–345, 2017.
- ZANELLO, Piero; NERVI, Carlo; DE BIANI, Fabrizia Fabrizi. **Inorganic electrochemistry: theory, practice and application**. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2019.
- ZAYED, Mohamed F. Medicinal Chemistry of Quinazolines as Analgesic and Anti-Inflammatory Agents. **ChemEngineering**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 94, 2022.
- ZHANG, Wen *et al.* A signal on-off ratiometric electrochemical sensor coupled with a molecular imprinted polymer for selective and stable determination of imidacloprid. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 154, p. 112091, 2020.
- ZHANG, Guoquan *et al.* Chitosan cross-linked poly (aminoanthraquinone)/Prussian blue ternary nitrogen precursor-derived Fe–N–C oxygen reduction catalysts for microbial fuel cells and zinc–air batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 8, n. 18, p. 9256–9267, 2020.
- ZHANG, Hang *et al.* Low-Cost Zinc Substitution of Iron-Based Prussian Blue Analogs as Long Lifespan Cathode Materials for Fast Charging Sodium-Ion Batteries. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 2210725, 2023.
- ZHANG, Lu *et al.* Multifunctional Prussian blue analogous@ polyaniline core–shell nanocubes for lithium storage and overall water splitting. **RSC advances**, [s. l.], v. 7, n. 80, p. 50812–50821, 2017.
- ZHANG, Wuyi *et al.* Recent development and application of ratiometric electrochemical biosensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], p. 116653, 2022.
- ZHANG, Guang-Yao *et al.* Sequential Electro-Deposition of Highly Stable Cu-Fe Prussian Blue Coordination Polymers at Indium Tin Oxide Electrode: Characterization and the Enhanced Sensing Application. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 162, n. 14, p. H918, 2015.

ZHANG, Christiana Xin; LIPPARD, Stephen J. New metal complexes as potential therapeutics. **Current opinion in chemical biology**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 481–489, 2003.

ZHANG, Junjie; WANG, Dongyang; LI, Yingchun. Ratiometric electrochemical sensors associated with self-cleaning electrodes for simultaneous detection of adrenaline, serotonin, and tryptophan. **ACS applied materials & interfaces**, [s. l.], v. 11, n. 14, p. 13557–13563, 2019.

ZHOU, Aijun *et al.* Hexacyanoferrate-type Prussian blue analogs: principles and advances toward high-performance sodium and potassium ion batteries. **Advanced Energy Materials**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 2000943, 2021.

ZHOU, Xuan *et al.* Ratiometric Detection of Ochratoxin A Using a Regenerable COF-Au-MB-Apt Signal Probe on a Thermal-Regulated Sensor Module. **Analytical Chemistry**, [s. l.], 2023.

ZHU, Tingting *et al.* Ratiometric electrochemical sensing based on Mo<sub>2</sub>C for detection of acetaminophen. **Analyst**, [s. l.], v. 145, n. 23, p. 7609–7615, 2020.

ZHU, Chengxi *et al.* Research progress on ratiometric electrochemical sensing of mycotoxins. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], p. 117115, 2022.

## APÊNDICE A – Orbitais Moleculares Qualitativos

### A1. Cátion nitrosil

A molécula  $\text{NEO}^+$  possui geometria linear e pertence ao grupo de ponto  $C_{\infty v}$ . O grupo de ponto  $C_{\infty v}$  é difícil de ser trabalhado e, portanto, utilizou-se o subgrupo  $C_{2v}$  para a construção do diagrama. A correlação parcial entre esses dois grupos de ponto está representada na **Tabela 27**.

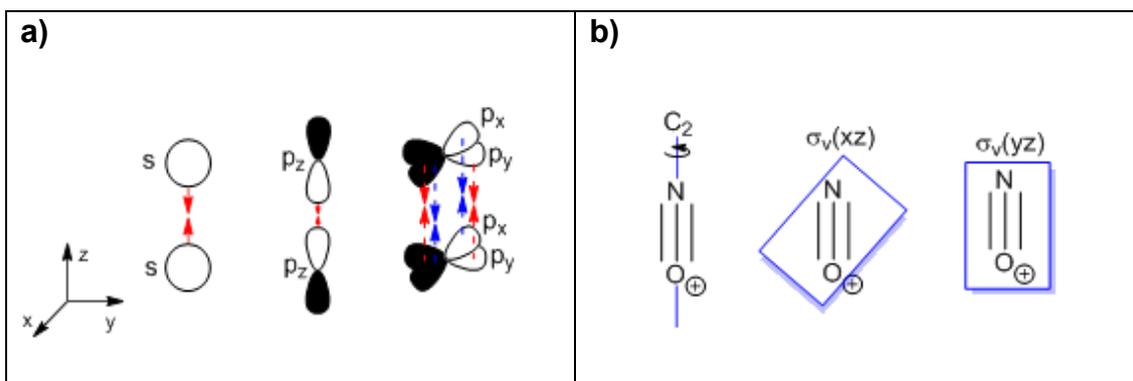
**Tabela 27.** Correlação parcial entre  $C_{\infty v}$  e  $C_{2v}$ .

$C_{\infty v}$	$C_{2v}$
$A_1 = \Sigma^+$	$A_1$
$A_2 = \Sigma^-$	$A_2$
$E_1 = \Pi$	$B_1 + B_2$
$E_2 = \Delta$	$A_1 + A_2$

Fonte: elaborada pelo autor.

De posse desses dados, é necessário fazer a representação redutível (RR) aplicando as operações de simetria em cada orbital atômico de cada átomo (orbitais 2s e 2p do N e O). De forma padronizada, o eixo z é selecionado de modo em que o eixo de maior ordem pertença a essa dimensão. Dessa forma, os orbitais 2s e  $2p_z$  podem realizar interações frontais, resultando em uma ligação sigma, enquanto os orbitais  $2p_x$  e  $2p_y$  fazem interações laterais, características de ligações pi. A **Figura 69** mostra a representação dos orbitais atômicos do nitrogênio e oxigênio e as operações de simetria aplicadas à molécula.

**Figura 69.** Representação dos orbitais atômicos (a) e das operações de simetria do grupo  $C_{2v}$  para o  $NO^+$  (b).



Fonte: elaborada pelo autor.

Uma vez que os orbitais 2p<sub>x</sub> e 2p<sub>y</sub> sofrem transformações em conjunto, tais orbitais fazem parte de um único conjunto de base. Enquanto a operação de simetria identidade (E) não altera nenhum dos orbitais atômicos, uma rotação C<sub>2</sub> faz um movimento de  $2 \cos \theta$  (onde  $\theta = 360/n$ ) para cada orbital (2p<sub>x</sub> e 2p<sub>y</sub>), invertendo as regiões positivas e negativas deles, enquanto as operações de simetria σ<sub>v</sub> aplicadas ao conjunto resultam em alteração desses orbitais. Já os orbitais s e p<sub>z</sub> não sofrem alterações em quaisquer operações de simetrias citadas. Avaliando os resultados (sumarizados na **Tabela 28**) é possível identificar as representações irreduzíveis (IRR) para os átomos a partir da aplicação do grande teorema da ortogonalidade (**Equação 1A**).

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_C g_C \chi_{IRR} \chi_{RR} \quad \text{Eq. 1A}$$

onde n<sub>i</sub> é o número de vezes que uma dada IRR será resultado em relação à RR, h é a ordem do grupo, g<sub>c</sub> é o número de operações da classe χ<sub>IRR</sub> é o carácter para a classe de operações da IRR e χ<sub>RR</sub> é o carácter da mesma classe na RR.

**Tabela 28.** Método tabular para representações redutíveis de simetria  $C_{2v}$  utilizando o grande teorema da ortogonalidade.

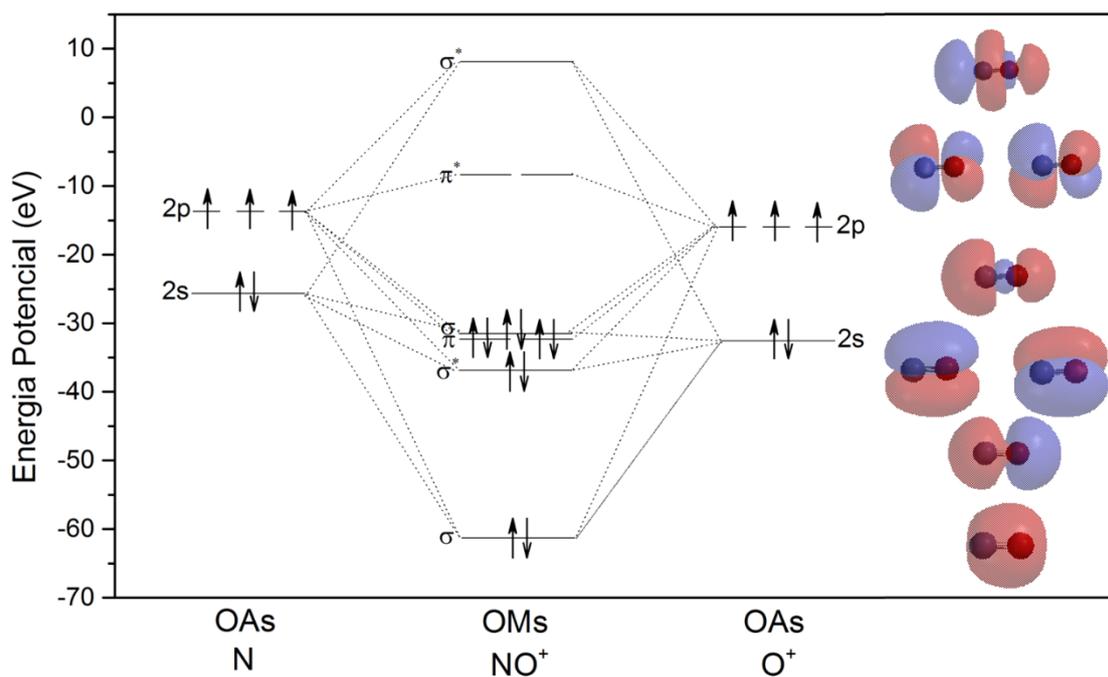
$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v(xz)$	h = 4			$n_i$		
$\Gamma_s$	2	2	2	2	$\Sigma$			$\Sigma/h$		
$\Gamma_z$	2	2	2	2						
$\Gamma_x$	4	-4	0	0	s	$p_z$	$p_x$	s	$p_z$	$p_x$
$\Gamma_y$							$p_y$			$p_y$
$A_1$	1	1	1	1	8	8	0	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>0</u>
$A_2$	1	1	-1	-1	0	0	0	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>
$B_1$	1	-1	-1	-1	0	0	8	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>2</u>
$B_2$	1	-1	1	1	0	0	8	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>2</u>

Fonte: elaborada pelo autor.

Assim, os orbitais moleculares formados através dos orbitais atômicos possuem as seguintes simetrias:  $4a_1$  (orbitais  $2s$  e  $2p_z$ ) e  $2b_1 + 2b_2$  (orbitais  $2p_x$  e  $2p_y$ ). Utilizando a correlação dada na **Tabela 27**, os orbitais moleculares terão simetria:  $4\Sigma^+$  e  $2\Pi$ .

Após identificar as simetrias dos orbitais moleculares, o próximo passo é avaliar a energia dos orbitais atômicos. Orbitais com diferenças energéticas com cerca de 10 a 14 eV geralmente não interagem de forma significativa. Os valores energéticos dos orbitais atômicos foram retirados do livro do Miessler e Fischer (MIESSLER, 2008). Já os valores de energia referente aos orbitais moleculares (assim como a representação desses orbitais) foram obtidos através do programa Spartan 14', versão 1.1.4. O diagrama é apresentado na **Figura 70**.

**Figura 70.** Diagrama de orbital molecular qualitativo do cátion nitrosil.



Fonte: elaborada pelo autor.

Como os orbitais 2s e 2p<sub>z</sub> apresentam mesma simetria ( $\Sigma^+$ ), eles formam combinações lineares para formar quatro orbitais moleculares sigmas. Devido a grande diferença energética entre os orbitais 2p<sub>z</sub> do nitrogênio (-13,18 eV) e 2s do oxigênio (-32,38 eV), o orbital  $\sigma$  de menor energia formado (-61,20 eV) possui características efetivas dos orbitais 2s de ambos os átomos, os quais possuem uma menor diferença energética (6,82 eV). De modo análogo, o orbital  $\sigma^*$  de maior energia (+8,20 eV) possui características predominantemente dos orbitais 2p<sub>z</sub> do que dos orbitais 2s (PFENNIG, 2021). Entretanto, os orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  na região central do diagrama de orbital molecular exibem energias próximas e são repelidos devido a presença de elétrons, tendo um abaixamento de energia do orbital  $\sigma^*$  (-36,70 eV) e um aumento da energia do orbital  $2\sigma$  (-31,3 eV). Os orbitais de fronteira (orbitais HOMO e LUMO), por suas vezes, possuem características predominantes do átomo de nitrogênio. A ordem de ligação (OL) do NO<sup>+</sup>, calculada através da **Equação 2A**, é 3, compatível com o previsto na estrutura de Lewis.

$$OL = (n^\circ \text{ de } e^- \text{ em orbitais ligantes} - n^\circ \text{ de } e^- \text{ em orbitais antiligantes})/2 \quad \text{Eq. 2A}$$

## **A2. Pentacianidoferratos**

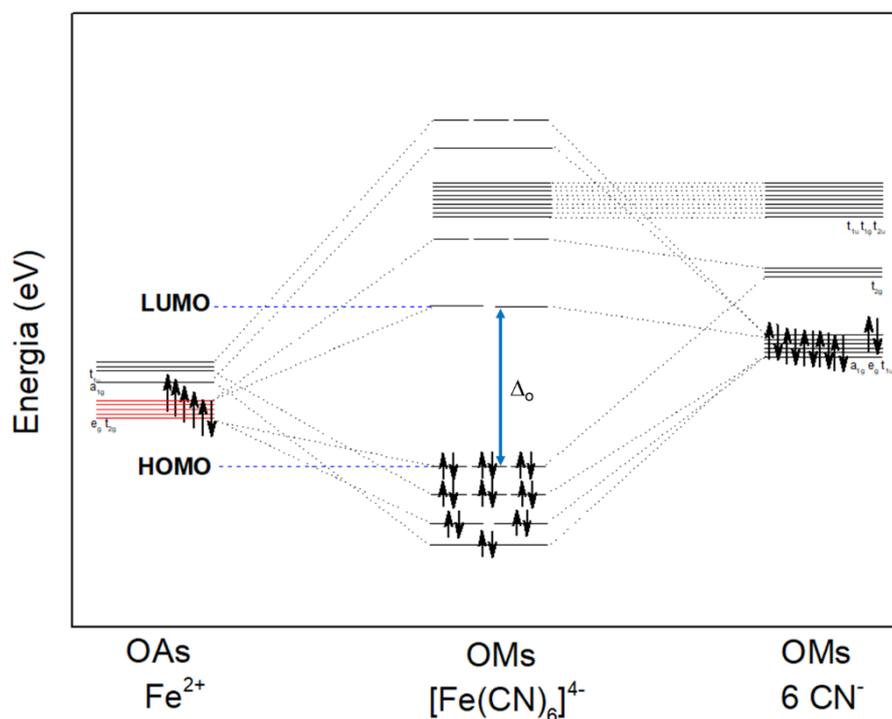
Embora os complexos pentacianidoferratos utilizado neste trabalho possuam simetrias distintas, os cálculos qualitativos dos orbitais moleculares foram realizados considerando apenas os átomos que estão diretamente coordenados ao metal (ou seja, cinco carbonos e um nitrogênio), mas respeitando a simetria total de cada complexo. Além disso, o íon complexo hexacianidoferrato(II) foi usado como parâmetro para as construções dos orbitais, seguindo-se o modelo de sobreposição angular e a teoria do orbital molecular.

### **A2.1. Hexacianidoferrato(II)**

Complexos octaédricos em geometria, e principalmente em simetria, são exemplos comuns no estudo da teoria do orbital molecular, desde a graduação até nas disciplinas da pós-graduação. O alto grau de simetria, junto da presença de seis ligantes idênticos, facilita a construção dos orbitais. Neste cenário, quando os complexos apresentam ligantes que possuem contribuição  $\pi$ -receptora, o hexacianidoferrato(II) (HCF) é comumente utilizado como exemplo.

Pelo descrito acima, o orbital molecular desse íon complexo não foi calculado, usou-se dos artifícios empregados em livros didáticos (MIESSLER, 2008; PFENNIG, 2021) para a combinação dos orbitais do cátion metálico com os orbitais moleculares, calculados pelo Spartan 14', dos ligantes cianetos (**Figura 71**).

**Figura 71.** Diagrama qualitativo do orbital molecular do hexacianidoferrato(II).



Fonte: Adaptado da referência (MIESSLER, 2008).

Os orbitais de simetria  $t_{2g}$  antiligantes dos  $\text{CN}^-$  se combinam com os orbitais de mesma simetria do metal, proporcionando uma estabilidade no complexo, devido abaixamento de energia dos orbitais do átomo central. A partir da **Equação 2A**, observa-se que a OL do complexo é igual 9, sendo 6 referentes às ligações sigma e 3 referentes às ligações pi.

## A2.2. Nitroprussiato

O complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  possui simetria  $C_{4v}$  e os cálculos foram realizados para a obtenção das IRRs dos orbitais dos átomos envolvidos, conforme a **Tabela 29** (para interações sigma) e **Tabela 30** (para interações pi). A construção do diagrama levou em consideração o HOMO e LUMO dos ligantes, ao qual possuem orbitais p envolvidos de forma majoritária. Os orbitais p cujo lóbulos estão em direção ao metal realizam sobreposição frontal, tendo caráter sigma, enquanto os demais realizam sobreposição lateral, de caráter pi.

**Tabela 29.** Método tabular para representações redutíveis de caráter sigma de simetria  $C_{4v}$  utilizando o grande teorema da ortogonalidade.

$C_{4v}$	E	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h = 8$	$n_i$
$\Gamma_{sig}$	6	2	2	4	2	$\Sigma$	$\Sigma/h$
<b>A<sub>1</sub></b>	1	1	1	1	1	24	3
<b>A<sub>2</sub></b>	1	1	1	-1	-1	0	0
<b>B<sub>1</sub></b>	1	-1	1	1	-1	8	1
<b>B<sub>2</sub></b>	1	-1	1	-1	1	0	0
<b>E</b>	2	0	-2	0	0	8	1

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 30.** Método tabular para representações redutíveis de caráter pi de simetria  $C_{4v}$  utilizando o grande teorema da ortogonalidade.

$C_{4v}$	E	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h = 8$	$n_i$
$\Gamma_{pi}$	12	0	-4	0	0	$\Sigma$	$\Sigma/h$
<b>A<sub>1</sub></b>	1	1	1	1	1	8	1
<b>A<sub>2</sub></b>	1	1	1	-1	-1	8	1
<b>B<sub>1</sub></b>	1	-1	1	1	-1	8	1
<b>B<sub>2</sub></b>	1	-1	1	-1	1	8	1
<b>E</b>	2	0	-2	0	0	32	4

Fonte: Elaborada pelo autor.

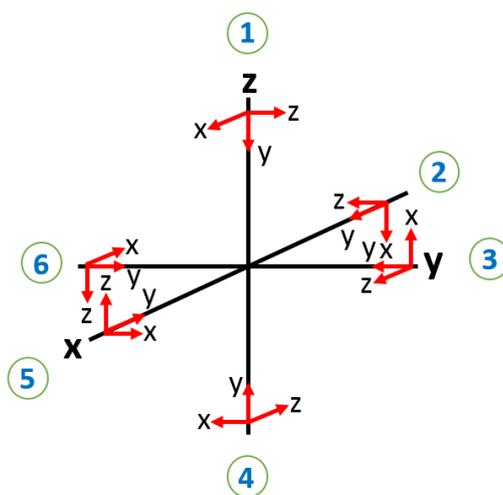
Através desses dados tem-se as 3 simetrias  $a_1$ , uma  $b_1$  e uma  $e$ , para as interações sigmas, totalizando 6 orbitais. E tem-se as simetrias  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  e  $3e$  para as interações pi, num total de 12 orbitais. Já o átomo central, ferro, possui as simetrias pré-calculadas para a simetria  $C_{4v}$  em questão, bastando retirar as

informações da tabela de caracteres: orbitais 3d (a<sub>1</sub>: d<sub>z<sup>2</sup></sub>; b<sub>1</sub>: d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>; b<sub>2</sub>: d<sub>xy</sub>; e: d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>), orbital 4s (a<sub>1</sub>) e orbitais 4p (a<sub>1</sub>: p<sub>z</sub>; e: p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>).

Levando em consideração as energias dos orbitais atômicos do Fe, obtidos através da referência (MIESSLER, 2008), e as energias dos orbitais HOMO e LUMO dos grupos CN<sup>-</sup> e NO<sup>+</sup>, calculadas pelo programa Spartan 14<sup>1</sup>, versão 1.1.4, pode-se criar o diagrama do orbital molecular para o complexo (**Figura 75**). Entretanto, antes de iniciar este passo, é importante avaliar a combinação dos orbitais moleculares formados através do método de projeção do operador.

Este método fornece uma ideia de como os orbitais atômicos devem ser combinados de modo a ocorrer as combinações lineares adaptadas à simetria (SALC) que definem os grupos de orbitais. Para isso, é necessário verificar a influência de cada operação de simetria do grupo de ponto C<sub>4v</sub> dentro de um conjunto de orbitais idênticos. As combinações lineares dos orbitais atômicos utilizados (isto é, os orbitais p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub> e p<sub>z</sub> dos carbonos e do nitrogênio) que correspondem às simetrias das IRRs podem ser obtidas através da multiplicação de cada resultado pelos caracteres associados à cada operação, seguido pela adição dos resultados. Tais combinações estão sumarizadas na **Tabela 5**. Para a aplicação das operações de simetria, foram padronizadas as coordenadas e as orientações dos orbitais (com os orbitais p<sub>y</sub> apontados para o átomo central), conforme a **Figura 72** abaixo:

**Figura 72.** Sistema de coordenadas para orbitais p na geometria octaédrica.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, as simetrias dos conjuntos de orbitais provenientes dos ligantes, que foram anteriormente identificadas, recebem forma de acordo com as equações identificadas na **Tabela 31**. Um ponto importante a respeito das funções de onda é o requisito de que sejam normalizadas, pois há casos em que a integral do módulo da função de onda ao quadrado em todo o espaço é diferente de um. O processo de normalização é mostrado nas **Equações 3A – 5A**:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi \, d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 \, d\tau = N \quad \text{Eq. 3A}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |c\Psi|^2 \, d\tau = c^2 N = 1 \quad \text{Eq. 4A}$$

$$c = 1/\sqrt{N} \quad \text{Eq. 5A}$$

onde  $c$  é um coeficiente ajustável e  $N$  é o fator de normalização.

**Tabela 31.** Combinações lineares adaptadas à simetria  $C_{4v}$ .

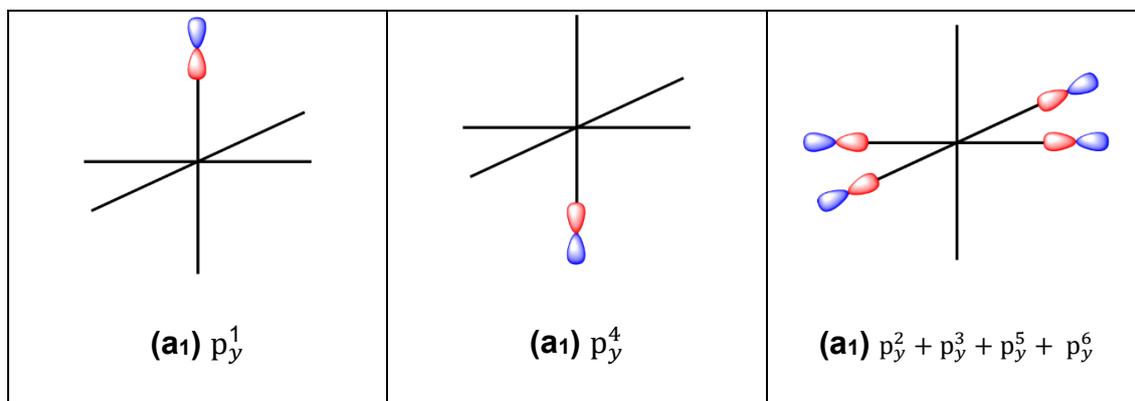
$C_{4v}$	E	$C_4$	$C_4^3$	$C_2$	$\sigma_v (xz)$	$\sigma_v (yz)$	$\sigma_d$	$\sigma_d'$	SALC		
$p_y^1$	$p_y^1$	$p_y^1$	$p_y^1$	$p_y^1$	$p_y^1$	$p_y^1$	$p_y^1$	$p_y^1$	$p_y^1$	$a_1$	
$p_y^2$	$p_y^2$	$p_y^3$	$p_y^6$	$p_y^5$	$p_y^5$	$p_y^2$	$p_y^3$	$p_y^6$	$p_y^4$		
$p_y^3$	$p_y^3$	$p_y^5$	$p_y^2$	$p_y^6$	$p_y^3$	$p_y^6$	$p_y^2$	$p_y^5$	$\frac{1}{\sqrt{4}} [p_y^2 + p_y^3 + p_y^5 + p_y^6]$		
$p_y^4$	$p_y^4$	$p_y^4$	$p_y^4$	$p_y^4$	$p_y^4$	$p_y^4$	$p_y^4$	$p_y^4$	$\frac{1}{\sqrt{4}} [p_x^2 - p_x^3 - p_y^5 + p_y^6]$		
$p_y^5$	$p_y^5$	$p_y^6$	$p_y^3$	$p_y^2$	$p_y^2$	$p_y^5$	$p_y^6$	$p_y^3$	$\frac{1}{\sqrt{4}} [p_z^2 - p_z^3 + p_x^5 - p_x^6]$	$a_2$	
$p_y^6$	$p_y^6$	$p_y^2$	$p_y^5$	$p_y^3$	$p_y^6$	$p_y^3$	$p_y^5$	$p_y^2$	$\frac{1}{\sqrt{4}} [p_y^2 - p_y^3 + p_y^5 - p_y^6]$	$b_1$	
$p_x^1$	$p_x^1$	$p_z^1$	$-p_z^1$	$-p_x^1$	$p_x^1$	$-p_x^1$	$p_z^1$	$-p_z^1$	$\frac{1}{\sqrt{4}} [p_x^2 + p_x^3 - p_z^5 - p_z^6]$		
$p_z^1$	$p_z^1$	$-p_x^1$	$p_x^1$	$-p_z^1$	$-p_z^1$	$p_z^1$	$p_x^1$	$-p_x^1$	$\frac{1}{\sqrt{4}} [p_z^2 + p_z^3 + p_x^5 + p_x^6]$	$b_2$	
$p_x^2$	$p_x^2$	$-p_x^3$	$p_z^6$	$-p_z^5$	$p_x^2$	$-p_z^5$	$-p_x^3$	$p_z^6$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [p_y^2 - p_y^5]$	$e$	
$p_z^2$	$p_z^2$	$p_x^3$	$p_z^6$	$-p_x^5$	$-p_z^2$	$p_x^5$	$-p_z^6$	$-p_x^3$			$\frac{1}{\sqrt{2}} [p_y^3 - p_y^6]$
$p_x^3$	$p_x^3$	$p_z^5$	$-p_z^2$	$-p_z^6$	$-p_z^6$	$p_x^3$	$-p_z^2$	$p_z^5$			

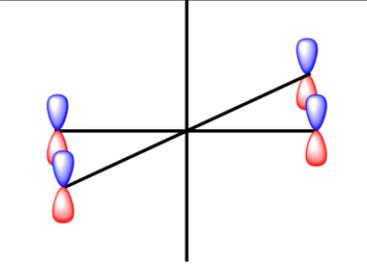
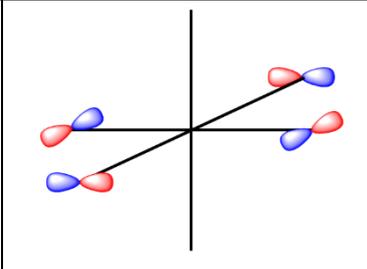
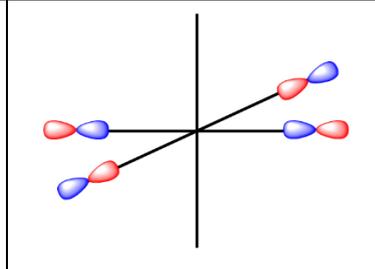
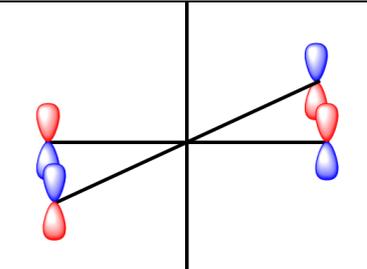
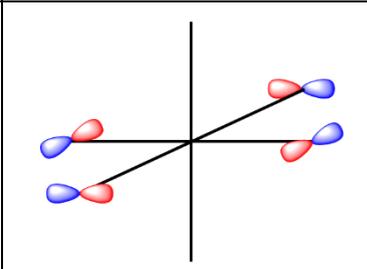
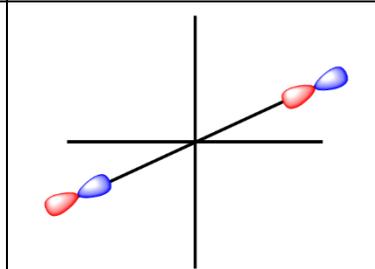
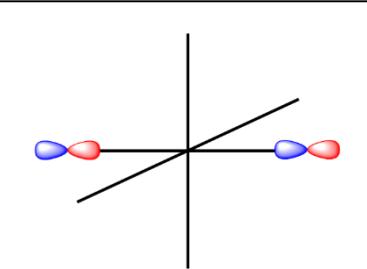
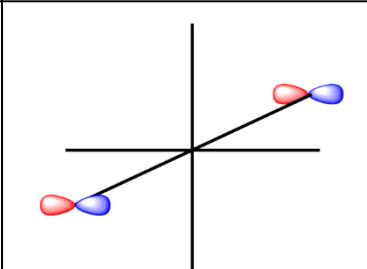
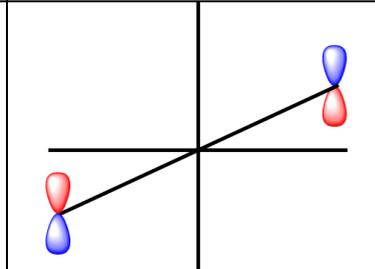
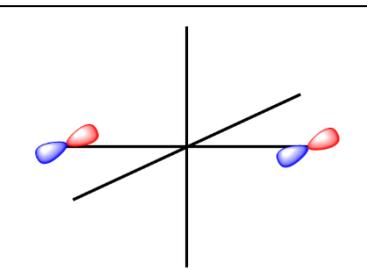
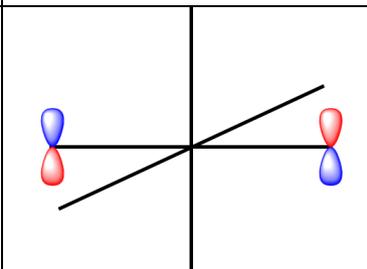
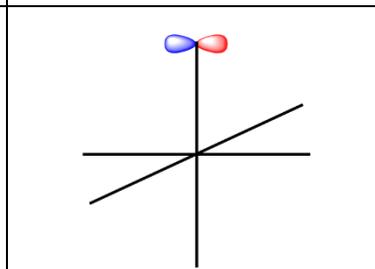
$p_z^3$	$p_z^3$	$-p_x^5$	$-p_z^2$	$p_x^6$	$-p_x^6$	$-p_z^3$	$p_z^2$	$p_x^5$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [p_z^2 - p_x^5]$
$p_x^4$	$p_x^4$	$p_z^4$	$-p_z^4$	$-p_x^4$	$p_x^4$	$-p_x^4$	$-p_z^4$	$p_z^4$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [p_x^2 + p_z^5]$
$p_z^4$	$p_z^4$	$-p_x^4$	$p_x^4$	$-p_z^4$	$-p_z^4$	$p_z^4$	$-p_x^4$	$p_x^4$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [p_z^3 - p_x^6]$
$p_x^5$	$p_x^5$	$-p_x^6$	$-p_z^3$	$p_z^2$	$-p_x^5$	$-p_z^2$	$p_x^6$	$p_z^3$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [p_x^3 + p_z^6]$
$p_z^5$	$p_z^5$	$-p_z^6$	$p_x^3$	$-p_x^2$	$p_z^5$	$-p_x^2$	$-p_z^{36}$	$p_x^3$	$p_z^1$
$p_x^6$	$p_x^6$	$-p_z^2$	$-p_x^5$	$p_z^3$	$-p_z^3$	$-p_x^6$	$p_x^5$	$p_z^2$	$p_x^1$
$p_z^6$	$p_z^6$	$p_x^2$	$-p_z^5$	$-p_x^3$	$-p_x^3$	$p_z^6$	$-p_z^5$	$p_x^2$	$p_z^4$
									$p_x^4$
<b>A<sub>1</sub></b>	1	1	1	1	1	1	1	1	
<b>A<sub>2</sub></b>	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
<b>B<sub>1</sub></b>	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	
<b>B<sub>2</sub></b>	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	
<b>E</b>	2	0	0	-2	0	0	0	0	

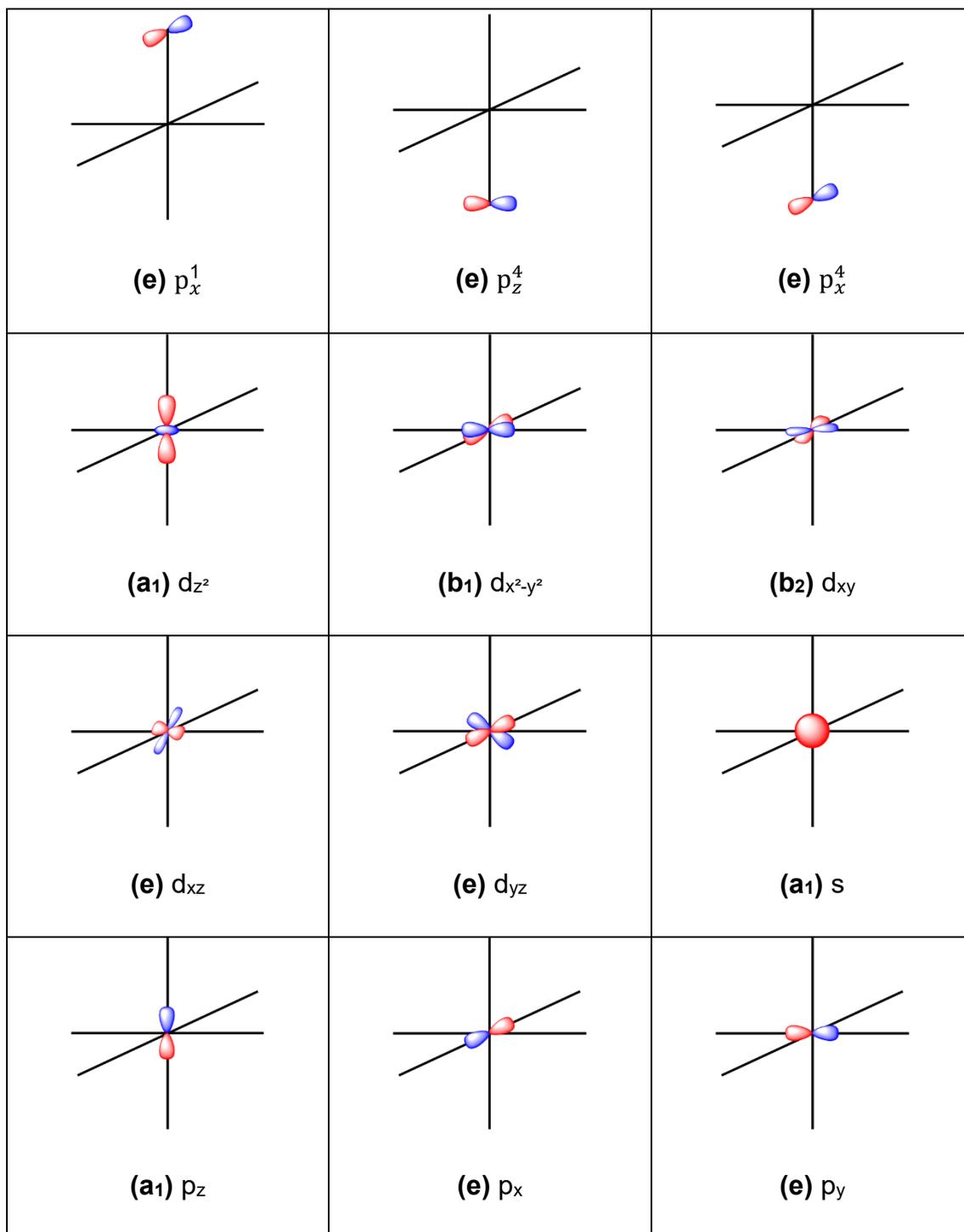
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os 18 orbitais p dos ligantes resultam em 18 conjuntos de orbitais na simetria avaliada, além dos 9 orbitais referentes ao metal, totalizando 27 orbitais. Estes orbitais estão representados na **Figura 73**.

**Figura 73.** Representações dos orbitais resultantes das combinações lineares adaptadas à simetria  $C_{4v}$ .



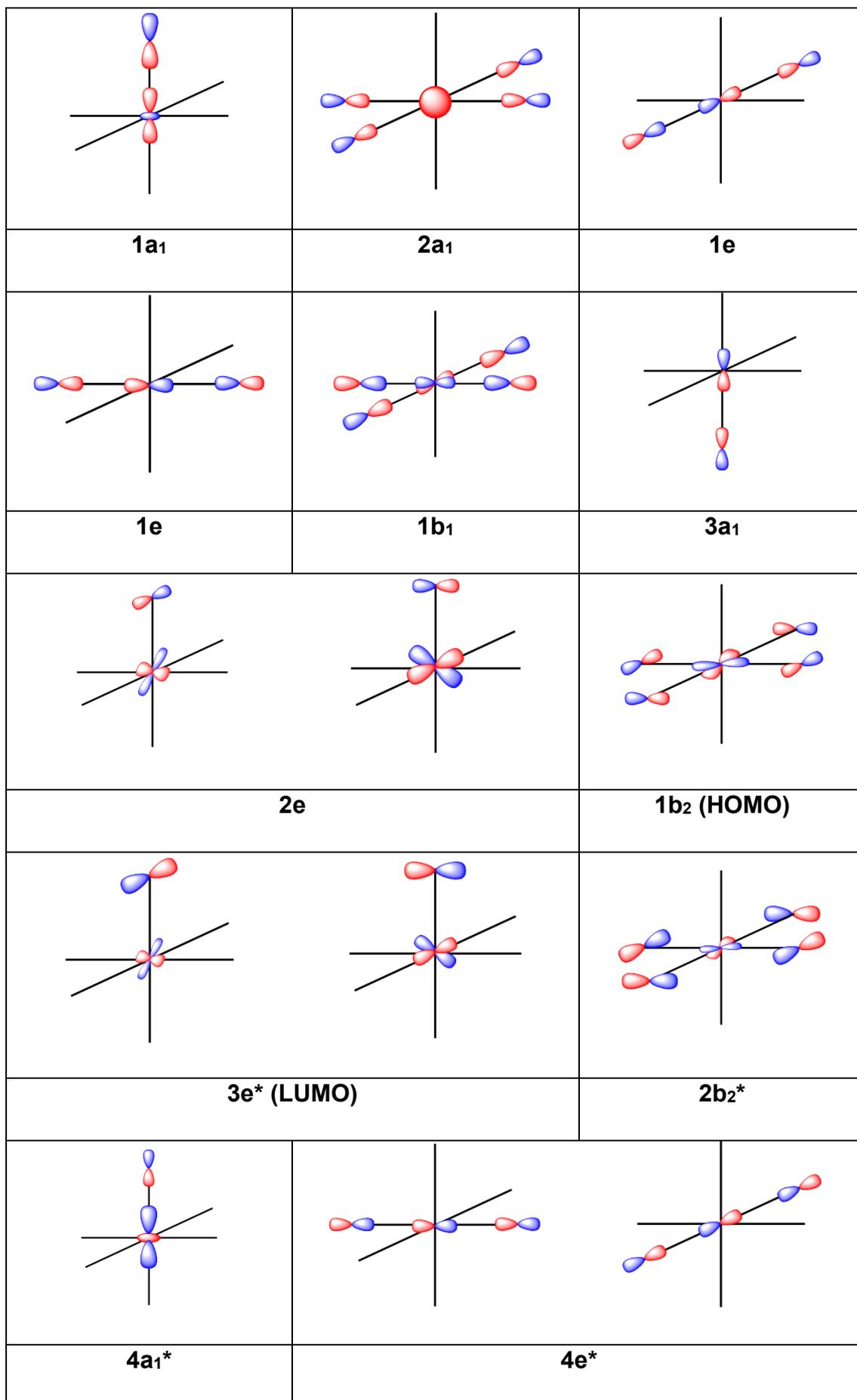
 <p><b>(a1)</b> <math>p_x^2 - p_x^3 - p_z^5 + p_z^6</math></p>	 <p><b>(a2)</b> <math>p_z^2 - p_z^3 + p_x^5 - p_x^6</math></p>	 <p><b>(b1)</b> <math>p_y^2 - p_y^3 + p_y^5 - p_y^6</math></p>
 <p><b>(b1)</b> <math>p_x^2 + p_x^3 - p_z^5 - p_z^6</math></p>	 <p><b>(b2)</b> <math>p_z^2 + p_z^3 + p_x^5 + p_x^6</math></p>	 <p><b>(e)</b> <math>p_y^2 - p_y^5</math></p>
 <p><b>(e)</b> <math>p_y^3 - p_y^6</math></p>	 <p><b>(e)</b> <math>p_z^2 - p_x^5</math></p>	 <p><b>(e)</b> <math>p_x^2 + p_z^5</math></p>
 <p><b>(e)</b> <math>p_z^3 - p_x^6</math></p>	 <p><b>(e)</b> <math>p_x^3 + p_z^6</math></p>	 <p><b>(e)</b> <math>p_z^1</math></p>

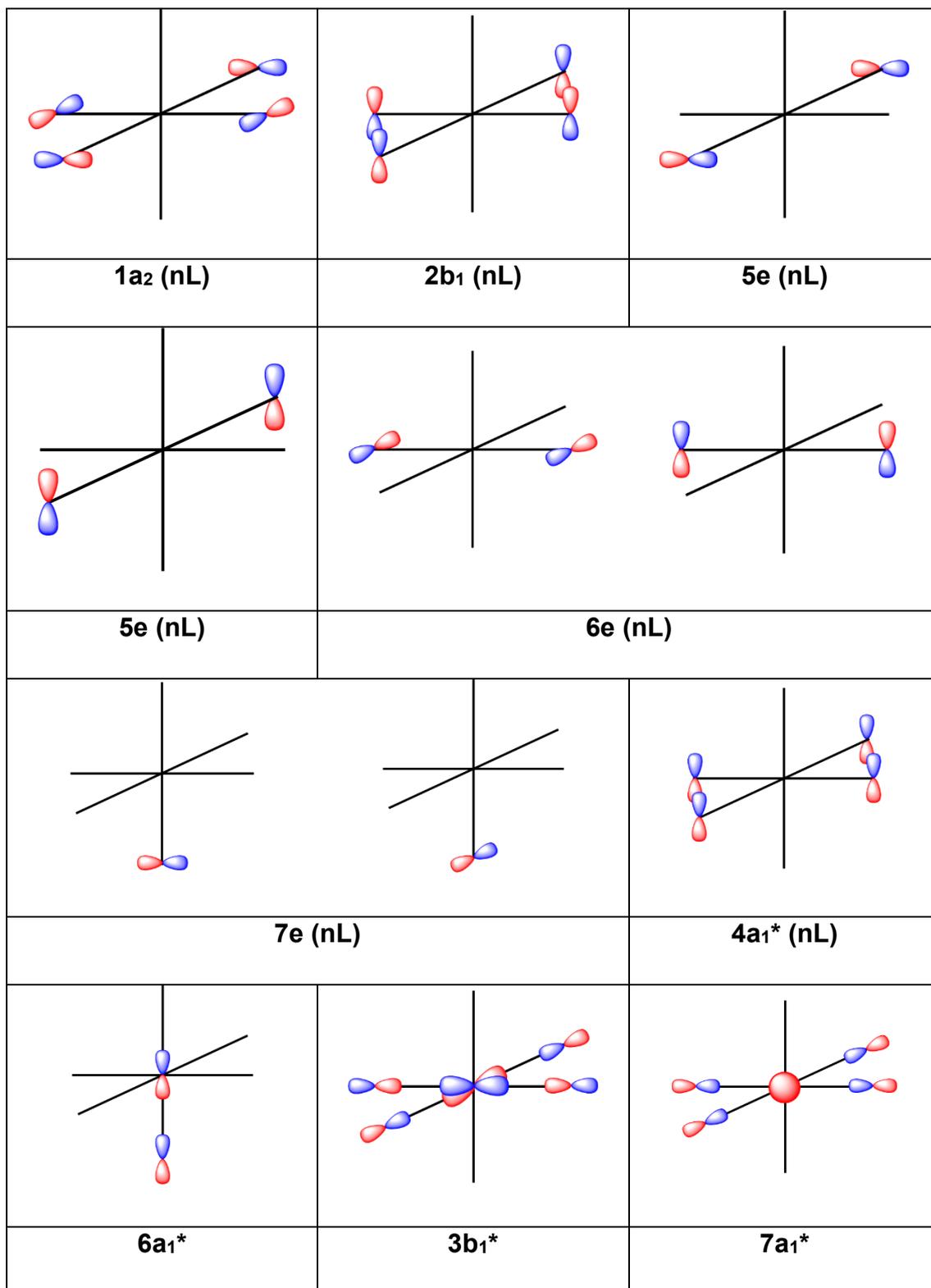


Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dessas projeções, é possível realizar a combinação entre os conjuntos de orbitais dos ligantes com os orbitais, de mesma simetria, do metal, dando origem a 27 orbitais moleculares, representados pela **Figura 74**.

**Figura 74.** Representações dos orbitais moleculares em função dos orbitais dos átomos diretamente coordenados ao metal, na simetria  $C_{4v}$ .



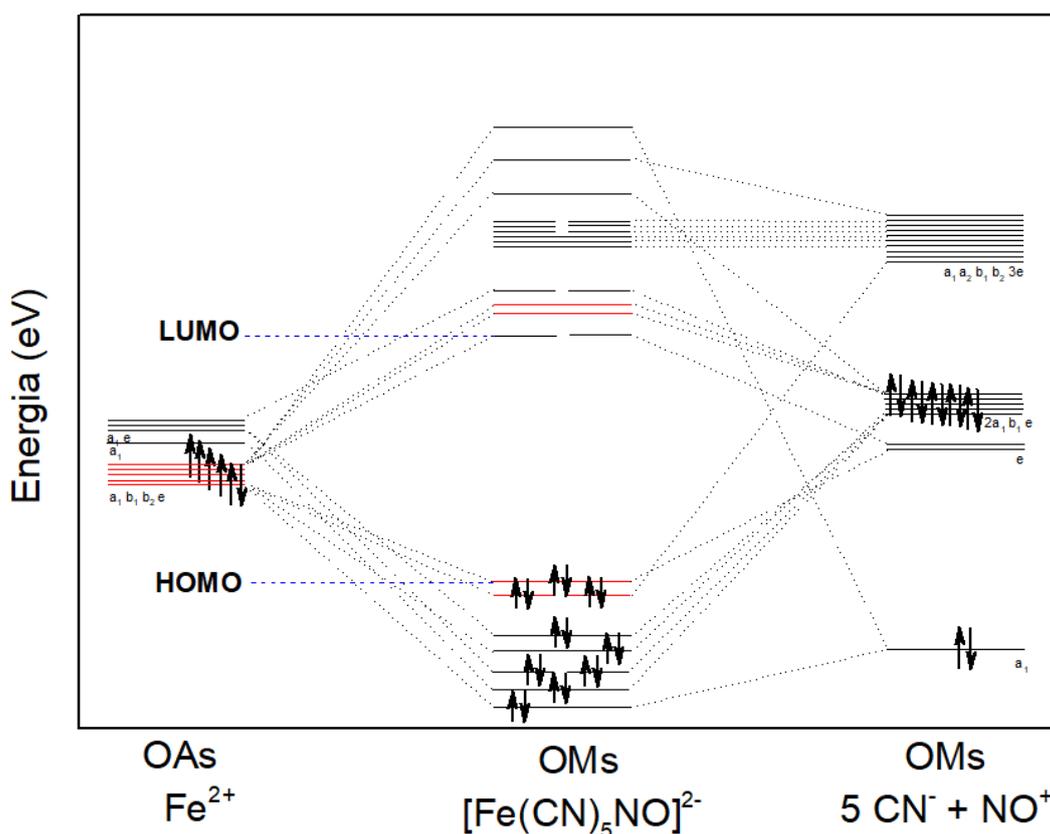


Fonte: elaborada pelo autor.

De posse desses dados, é possível montar o diagrama do orbital molecular qualitativo do nitroprussiato (**Figura 75**). O orbital  $1a_1$  é majoritariamente o orbital HOMO do ligante  $\text{NO}^+$ , ao qual é estável com uma energia de  $-31,3 \text{ eV}$ , tendo um caráter não ligante. Outros orbitais de interesse

envolvem os orbitais d do ferro e seguem o raciocínio empregado para discutir o modelo de sobreposição angular: as interações sigma são provenientes de orbitais ligantes dos grupos  $\text{CN}^-$ , resultando em uma maior contribuição do ferro nos orbitais antiligantes ( $6a_1$  e  $3b_1^*$ ); enquanto as interações pi contribuem com o abaixamento de energia dos orbitais d, formando orbitais ligantes com maior característica do metal ( $1b_2$  e  $1e$ ). Os orbitais  $2e^*$  são interações pi, possuindo uma maior contribuição do ligante  $\text{NO}^+$ , sendo os LUMOs, coerente com os cálculos de Lebrero e colaboradores (LEBRERO *et al.*, 2001). Por fim, a ordem de ligação pode ser calculada utilizando a **Equação 2A** e resulta num valor de 9, estando de acordo com o previsto no HCF (contribuições  $\pi$ -receptoras dos ligantes).

**Figura 75.** Diagrama qualitativo do orbital molecular do nitroprussiato.



Fonte: elaborada pelo autor.

### A2.3. PCF-amin

O complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$  possui simetria  $C_s$  e os cálculos foram realizados para a obtenções da IRRs dos orbitais dos átomos envolvidos,

conforme a **Tabela 29**. A construção do diagrama levou em consideração o HOMO e LUMO dos ligantes  $\text{CN}^-$  (devido a doação sigma e retrodoação pi) e o orbital HOMO do ligante  $\text{NH}_3$  (devido a doação sigma), ao qual possuem orbitais p envolvidos de forma majoritária. Os orbitais p cujo lóbulos estão em direção ao metal realizam sobreposição frontal, tendo caráter sigma, enquanto os demais realizam sobreposição lateral, de caráter pi.

**Tabela 32.** Método tabular para representações redutíveis de simetria  $C_s$  utilizando o grande teorema da ortogonalidade.

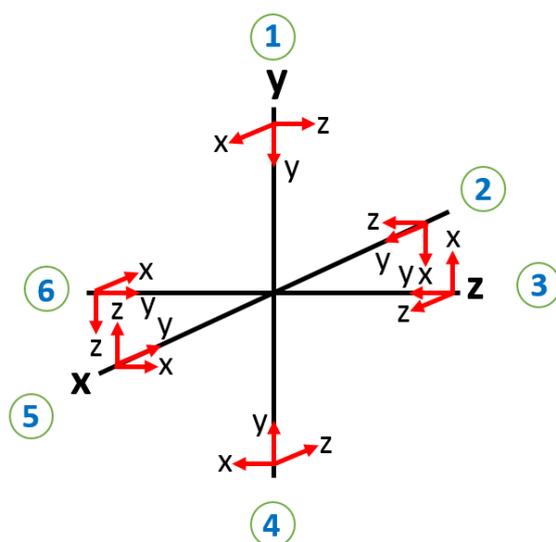
$C_s$	E	$\sigma_h$	h = 2		$n_j$	
			$\Sigma(A')$	$\Sigma(A'')$	$\Sigma/h(A')$	$\Sigma/h(A'')$
$\Gamma_x$	6	4	10	2	5	1
$\Gamma_y$	6	4	10	2	5	1
$\Gamma_z$	6	-4	2	10	1	5
$A'$	1	1				
$A''$	1	-1				

Fonte: elaborada pelo autor.

Os dados remetem a 11 simetrias  $a'$  e 7  $a''$ , totalizando 18 orbitais. O ferro possui as simetrias pré-calculadas para a simetria  $C_s$ : orbitais 3d ( $3a'$ :  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ;  $2a''$ :  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ), orbital 4s ( $a'$ ) e orbitais 4p ( $2a'$ :  $p_x$ ,  $p_y$ ;  $1a''$ :  $p_z$ ).

Levando em consideração as energias dos orbitais atômicos do Fe, obtidos através da referência [1], e as energias dos orbitais HOMO e LUMO dos grupos  $\text{CN}^-$  e HOMO do grupo  $\text{NH}_3$ , calculadas pelo programa Spartan 14<sup>1</sup>, versão 1.1.4, e a combinação dos orbitais moleculares (normalizados pelas **Equações 3A-5A**) formados através do método de projeção do operador (**Tabela 33**), pode-se criar o diagrama do orbital molecular pra o PCF-amin (**Figura 79**). As coordenadas foram padronizadas de forma a manter o ligante  $\text{NH}_3$  na posição 1, sendo então necessária a mudança dos eixos de modo que o plano de simetria fique perpendicular ao eixo z (**Figura 76**).

Figura 76. Sistema de coordenadas para o complexo PCF-amin.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 33. Combinações lineares adaptadas à simetria  $C_s$ .

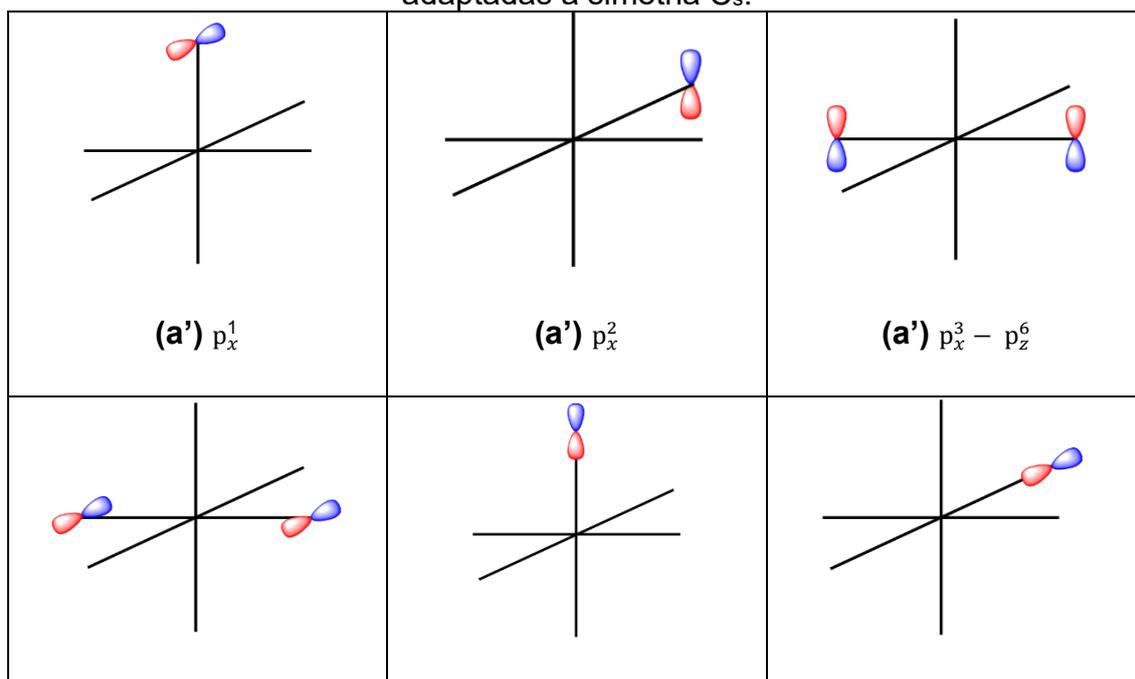
$C_s$	E	$\sigma_h$	SALC	
$p_x^1$	$p_x^1$	$p_x^1$	$p_x^1$	a'
$p_x^2$	$p_x^2$	$p_x^2$	$p_x^2$	
$p_x^3$	$p_x^3$	$-p_z^6$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[p_x^3 - p_z^6]$	
$p_x^4$	$p_x^4$	$-p_x^4$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[p_z^3 - p_x^6]$	
$p_x^5$	$p_x^5$	$-p_x^5$	$p_y^1$	
$p_x^6$	$p_x^6$	$-p_z^3$	$p_y^2$	
$p_y^1$	$p_y^1$	$p_y^1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[p_y^3 + p_y^6]$	
$p_y^2$	$p_y^2$	$p_y^2$	$p_y^4$	
$p_y^3$	$p_y^3$	$p_y^6$	$p_z^5$	
$p_y^4$	$p_y^4$	$p_y^4$	$p_z^4$	
$p_y^5$	$p_y^5$	$p_y^5$	$p_z^5$	
			$\frac{1}{\sqrt{2}}[p_x^3 + p_z^6]$	

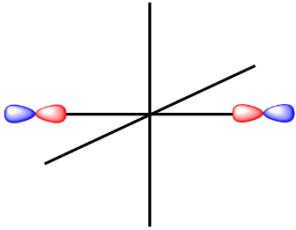
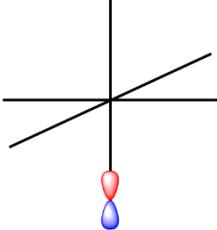
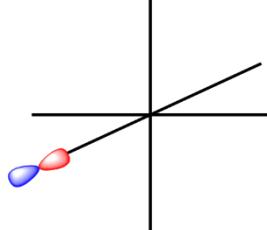
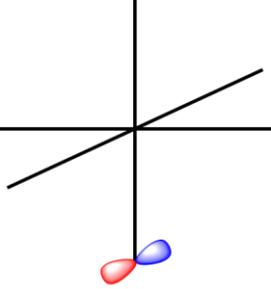
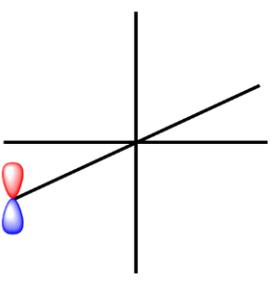
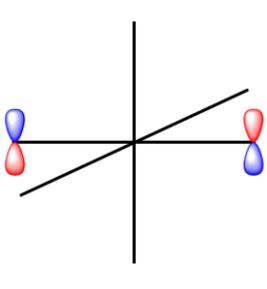
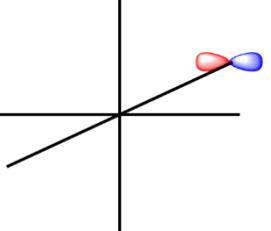
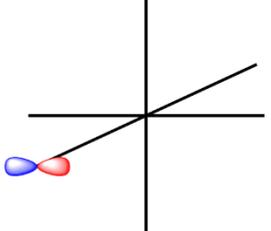
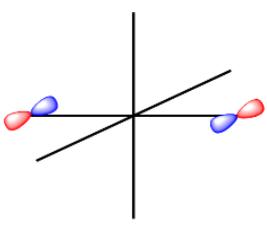
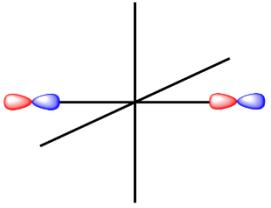
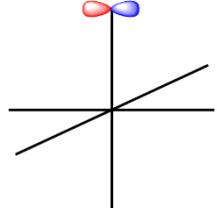
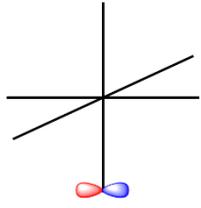
$p_y^6$	$p_y^6$	$p_y^3$	$p_x^4$	
$p_z^1$	$p_z^1$	$-p_z^1$	$p_x^5$	
$p_z^2$	$p_z^2$	$-p_z^2$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[p_z^3 + p_x^6]$	
$p_z^3$	$p_z^3$	$-p_x^6$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[p_y^3 - p_y^6]$	
$p_z^4$	$p_z^4$	$p_z^4$	$p_z^1$	
$p_z^5$	$p_z^5$	$p_z^5$	$p_z^2$	
$p_z^6$	$p_z^6$	$-p_x^3$		
<b>A'</b>	1	1		
<b>A''</b>	1	-1		

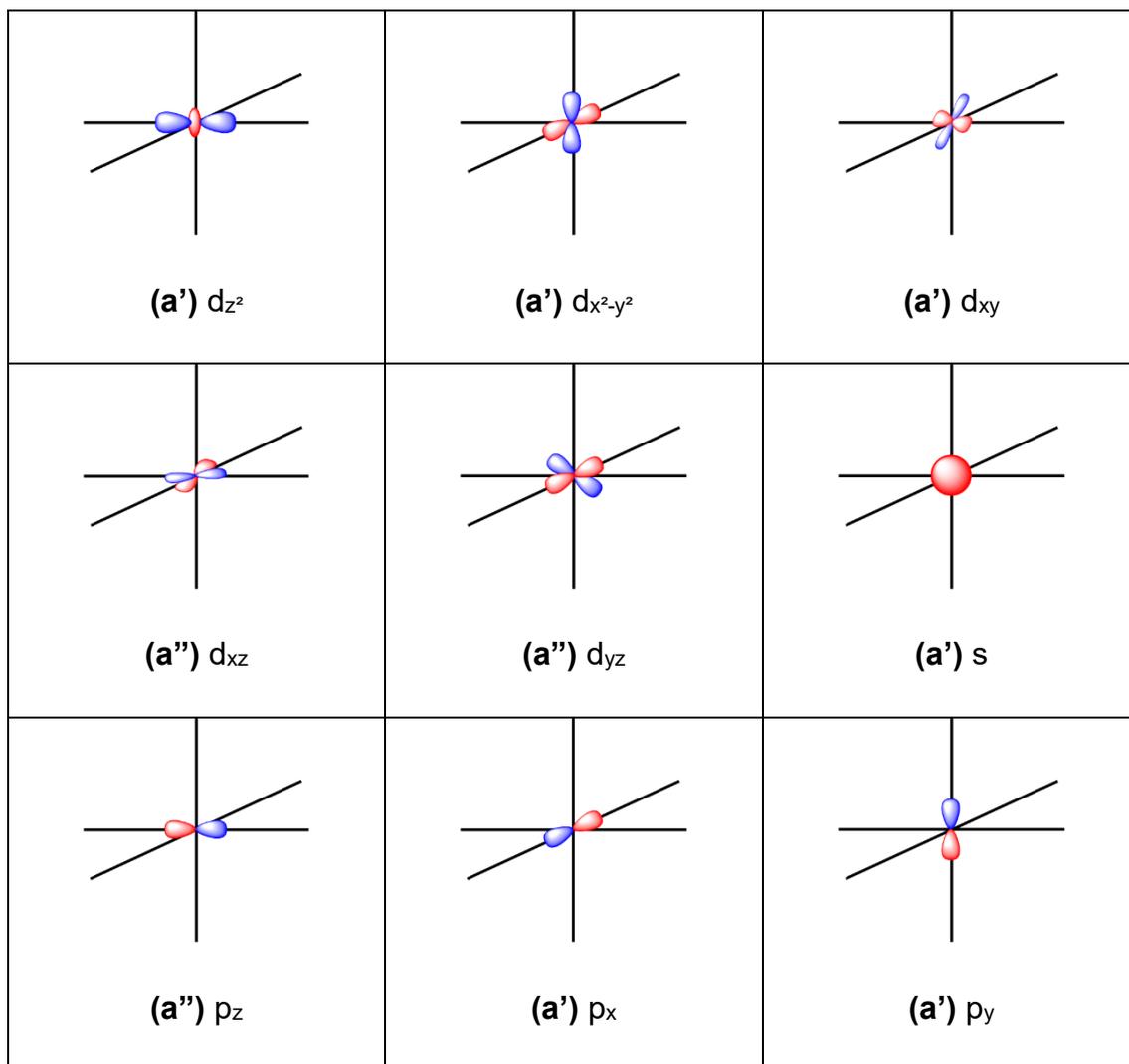
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os 18 orbitais p dos ligantes resultam em 18 conjuntos de orbitais na simetria avaliada, além dos 9 orbitais referentes ao metal, totalizando 27 orbitais. Estes orbitais estão representados na **Figura 77**.

**Figura 77.** Representações dos orbitais resultantes das combinações lineares adaptadas à simetria  $C_s$ .



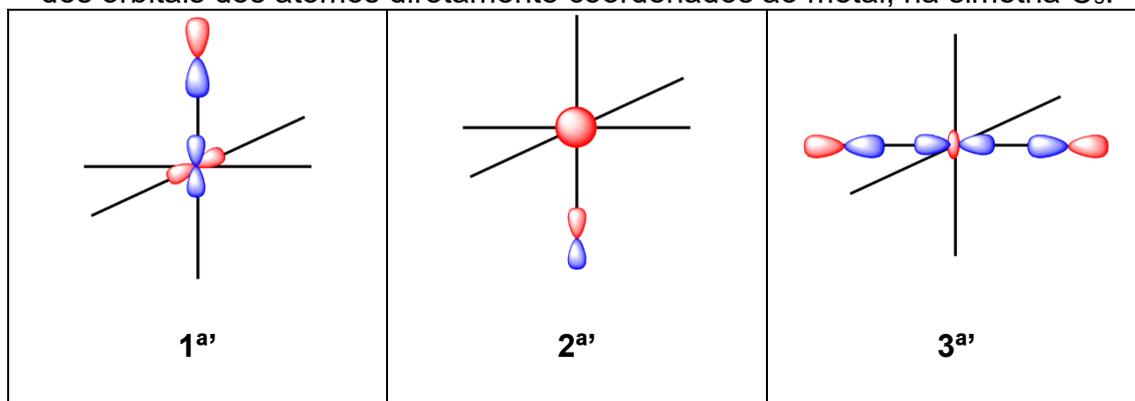
$(a') p_z^3 - p_x^6$	$(a') p_y^1$	$(a') p_y^2$
 $(a') p_y^3 + p_y^6$	 $(a') p_y^4$	 $(a') p_y^5$
 $(a') p_z^4$	 $(a') p_z^5$	 $(a'') p_x^3 + p_z^6$
 $(a'') p_x^4$	 $(a'') p_x^5$	 $(a'') p_z^3 + p_x^6$
 $(a'') p_y^3 - p_y^6$	 $(a'') p_z^1$	 $(a'') p_z^2$

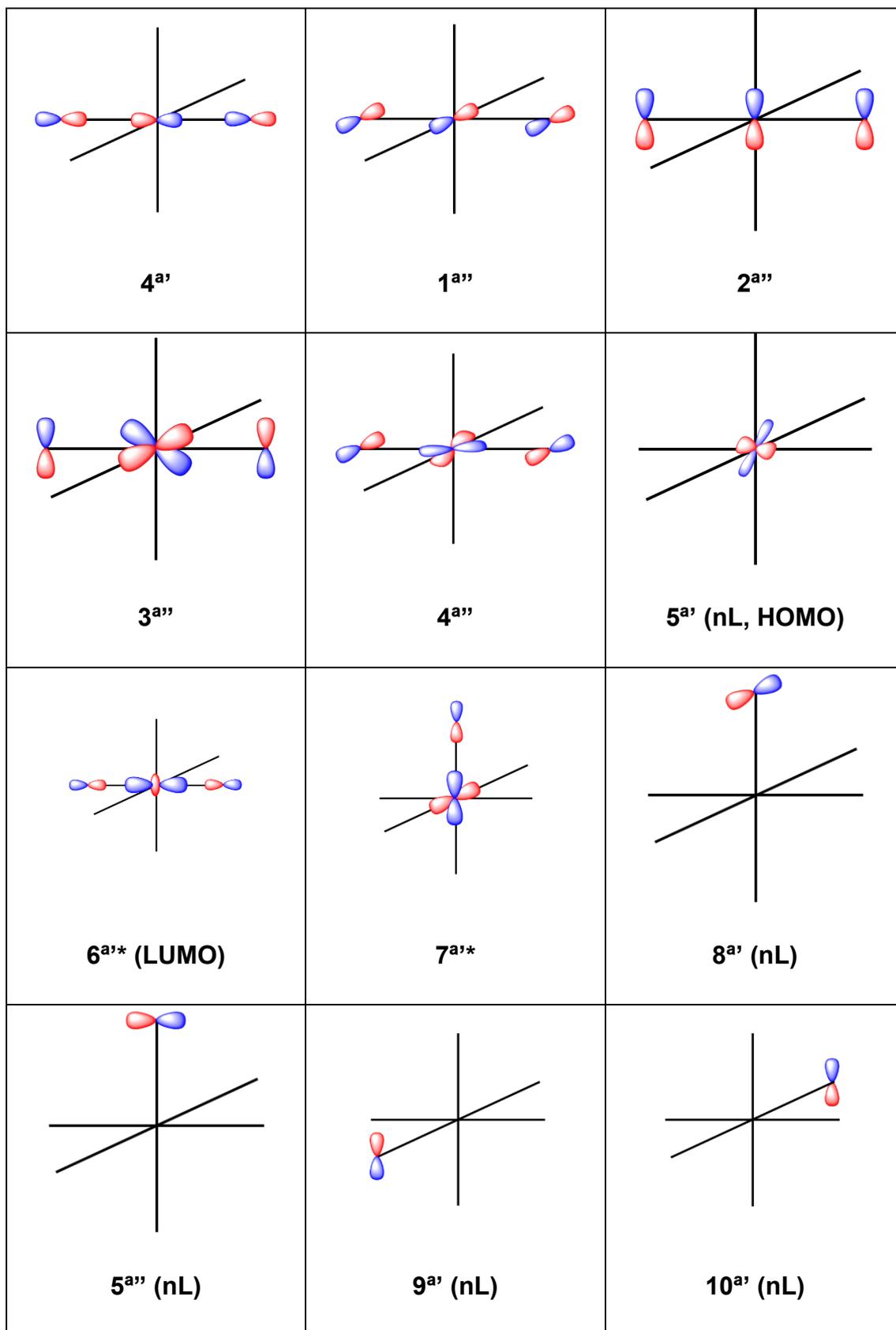


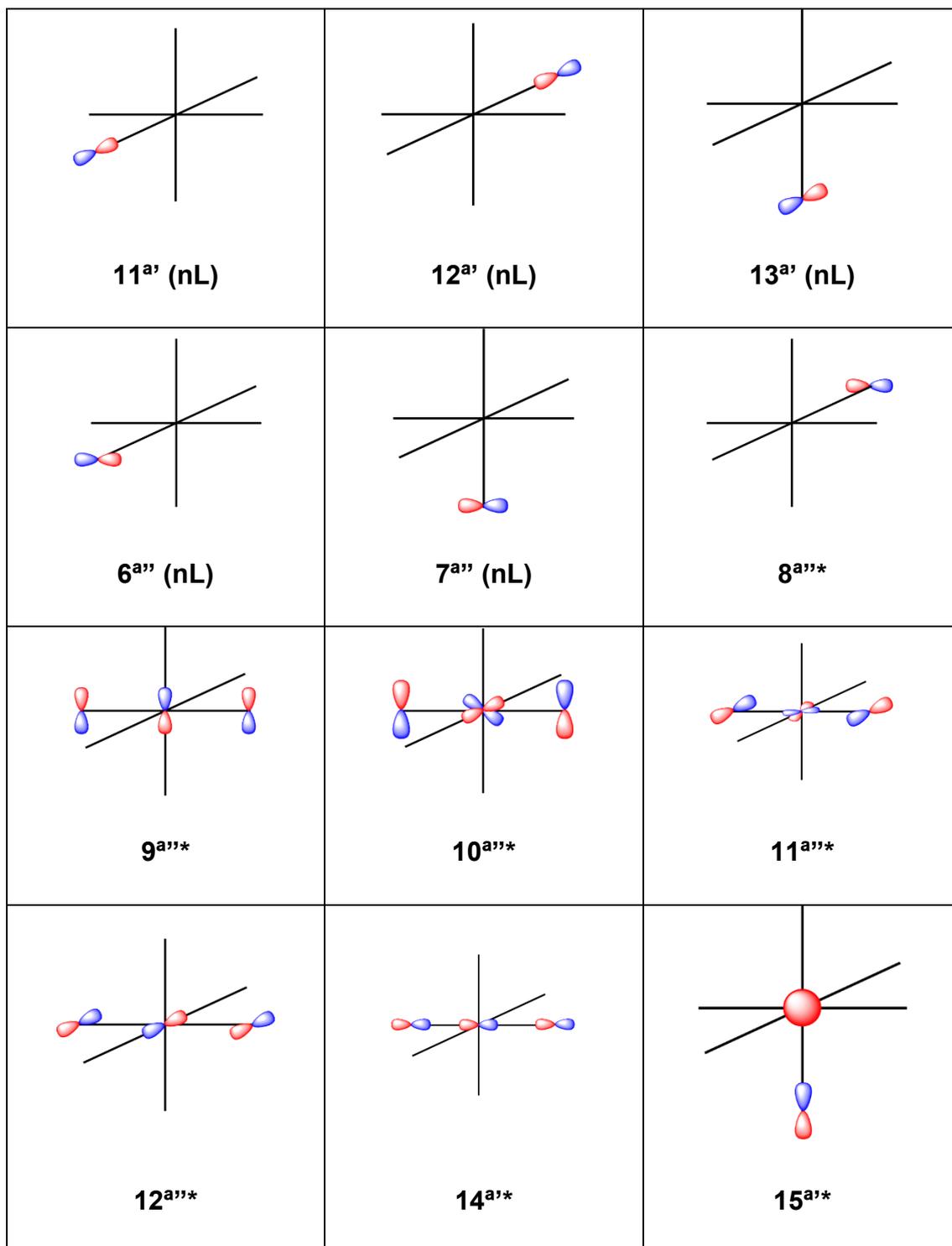
Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dessas projeções, é possível realizar a combinação entre os conjuntos de orbitais dos ligantes com os orbitais, de mesma simetria, do metal, dando origem a 27 orbitais moleculares, representados pela **Figura 78**.

**Figura 78.** Representações dos orbitais moleculares do PCF-amin em função dos orbitais dos átomos diretamente coordenados ao metal, na simetria  $C_s$ .







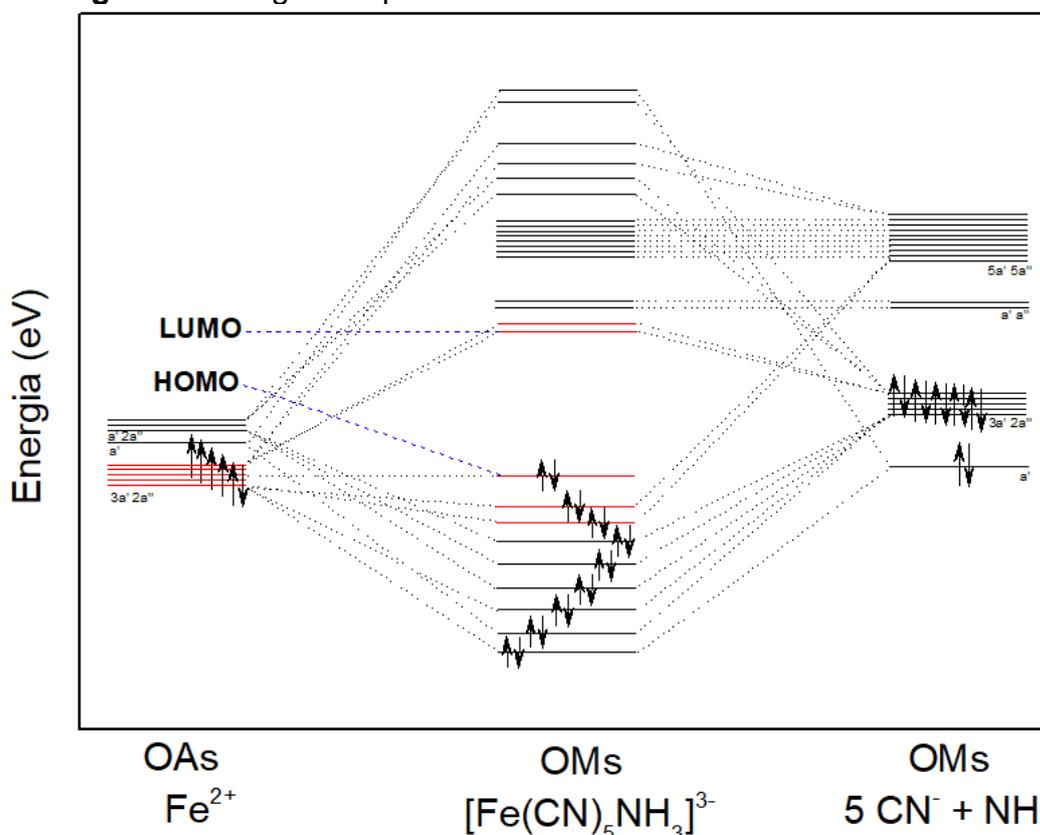
Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir desses dados, o diagrama do orbital molecular qualitativo do PCF-amin pode ser construído (**Figura 79**). O orbital  $1^{a'}$  é majoritariamente o orbital HOMO do ligante  $\text{NH}_3$ , tendo a sua energia diminuída devido a ligação química de caráter sigma. Por outro lado, o orbital antiligante  $15^{a''*}$  mantém maior

características do metal, ou seja, a ligação desfavorece o átomo central energeticamente (de acordo com o modelo de sobreposição angular).

Outros orbitais de interesse envolvem os orbitais d do ferro e seguem o raciocínio empregado para o nitroprussiato (**Anexo A2.2.** Nitroprussiato), com exceção do orbital  $5a'$  que, nesta simetria, é um orbital não ligante. Por fim, a ordem de ligação calculada através da **Equação 2<sup>a</sup>** resulta num valor de 8, sendo justificada pela ausência de uma contribuição  $\pi$ -receptora, uma vez que o ligante  $\text{NH}_3$  somente contribuiu com sobreposição sigma.

**Figura 79.** Diagrama qualitativo do orbital molecular do PCF-amin.



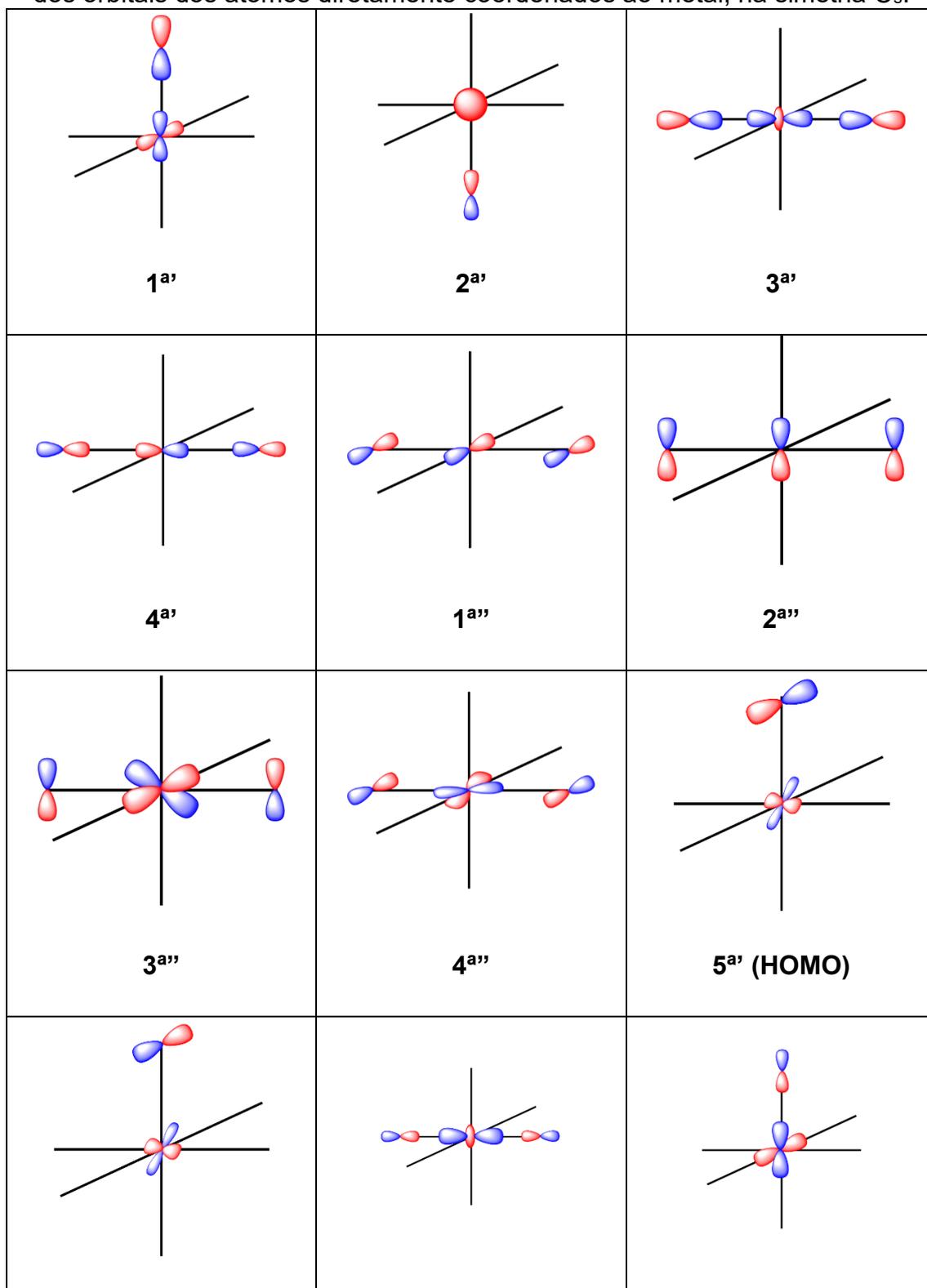
Fonte: Elaborada pelo autor.

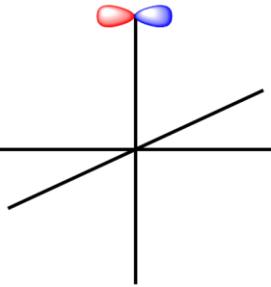
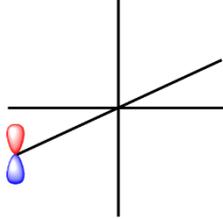
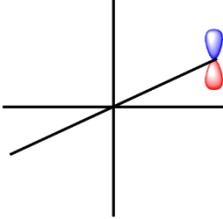
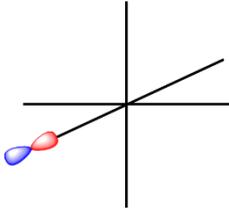
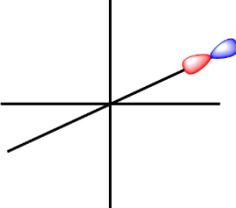
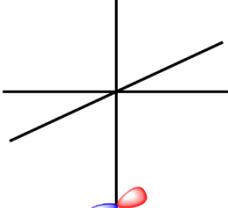
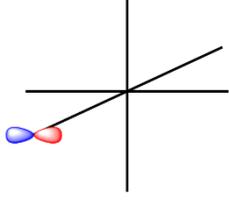
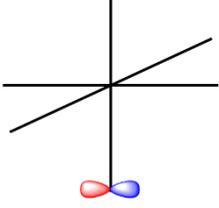
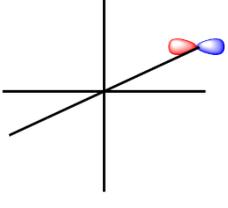
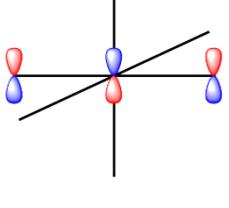
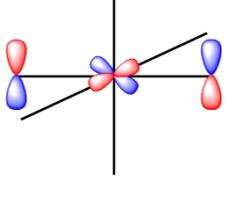
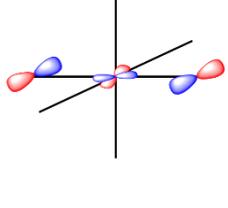
#### **A2.4. PCF-qnz**

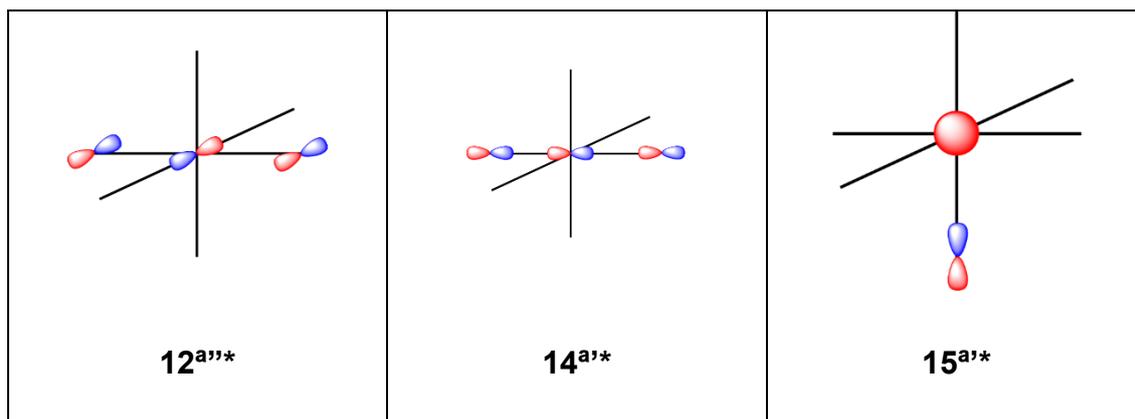
O cálculo qualitativo para o PCF-qnz foi baseado nas mesmas condições do PCF-amin e por este motivo, não estão aqui representados. As únicas diferenças são: (i) a estabilização causada pela retrodoação do LUMO da quinazolina e (ii) os orbitais moleculares discretamente distintos em virtude da contribuição do HOMO (OM à esquerda) e do HOMO-1 (OM à direita). As

representações dos orbitais moleculares e os respectivos diagramas estão representados na **Figura 80** e f.

**Figura 80.** Representações dos orbitais moleculares do PCF-qnz em função dos orbitais dos átomos diretamente coordenados ao metal, na simetria  $C_s$ .

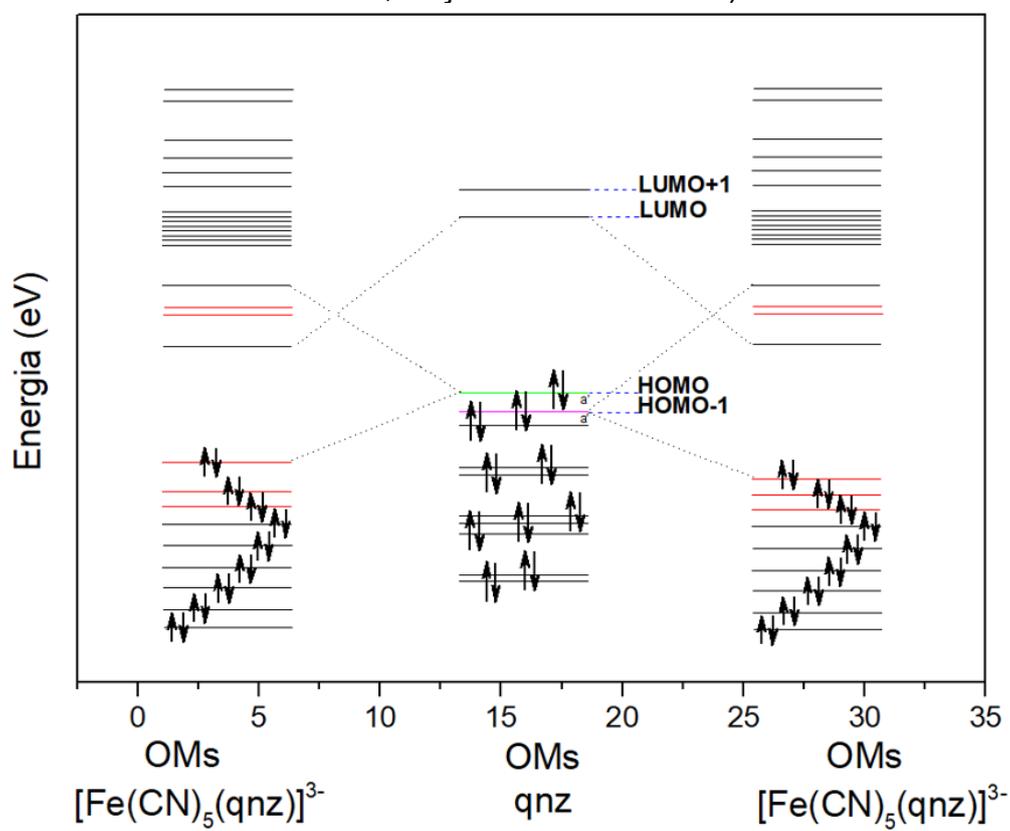


<b>6<sup>a'*</sup> (LUMO)</b>	<b>7<sup>a'*</sup></b>	<b>8<sup>a'*</sup></b>
 <p data-bbox="357 607 475 645"><b>5<sup>a''</sup> (nL)</b></p>	 <p data-bbox="740 607 849 645"><b>9<sup>a'</sup> (nL)</b></p>	 <p data-bbox="1114 607 1238 645"><b>10<sup>a'</sup> (nL)</b></p>
 <p data-bbox="352 987 483 1025"><b>11<sup>a'</sup> (nL)</b></p>	 <p data-bbox="730 987 855 1025"><b>12<sup>a'</sup> (nL)</b></p>	 <p data-bbox="1114 987 1238 1025"><b>13<sup>a'</sup> (nL)</b></p>
 <p data-bbox="357 1346 475 1384"><b>6<sup>a''</sup> (nL)</b></p>	 <p data-bbox="735 1346 853 1384"><b>7<sup>a''</sup> (nL)</b></p>	 <p data-bbox="1145 1346 1204 1384"><b>8<sup>a''*</sup></b></p>
 <p data-bbox="384 1675 448 1713"><b>9<sup>a''*</sup></b></p>	 <p data-bbox="756 1675 836 1713"><b>10<sup>a''*</sup></b></p>	 <p data-bbox="1134 1675 1214 1713"><b>11<sup>a''*</sup></b></p>



Fonte: elaborada pelo autor.

**Figura 81.** Diagrama qualitativo do orbital molecular do PCF-qnz. (traço rosa – HOMO, traço verde – HOMO-1)



Fonte: elaborada pelo autor.

## APÊNDICE B – Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível - CFT

De acordo com as equações utilizadas para o cálculo de  $Dq_L$ , seguindo os princípios da Teoria do Campo Cristalino, temos a energia de transição  ${}^1T_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}$  para o  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  (**Equação 1B**):

$$E({}^1T_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}) = 10Dq - C \quad \text{Eq. 1B}$$

onde  $Dq$  é a diferença energética entre os orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$  e  $C$  é o parâmetro de repulsão de Racah. As energias das duas transições d-d de menor energia na simetria  $C_{4v}$  são dadas pelas **Equações 2B e 3B** abaixo:

$$E({}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2) = 10Dq - C \quad \text{Eq. 2B}$$

$$E({}^1A_1 \rightarrow {}^1E_1) = 10Dq - C - (35/4)Dt \quad \text{Eq. 3B}$$

onde  $Dt$  é o parâmetro de distorção tetragonal que pode ser obtido através da **Equação 4B**:

$$Dt = 0,628(Dq_{CN} - Dq_L) \quad \text{Eq. 4B}$$

onde  $Dq_{CN}$  é o parâmetro  $Dq$  para o complexo  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  e  $Dq_L$  é o parâmetro para os complexos  $[Fe(CN)_5L]^{(3-n)-}$ . Considerando o que foi descrito na **Seção 3.3.2**, a aproximação dada pela **Equação 5B**:

$$E({}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2) \approx [E({}^1T_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}) + E({}^1A_1 \rightarrow {}^1E_1)]/2 \quad \text{Eq. 5B}$$

o valor de  $Dq_L$  pode ser expresso através da **Equação 6B**, obtida pela junção das **Equações 2B-5B**, de acordo com o descrito abaixo. Substituindo as demais equações e isolando  $Dt$ :

$$E({}^1A_1 \rightarrow {}^1E_1) = 10Dq - C - (35/4)Dt$$

$$E({}^1A_1 \rightarrow {}^1E_1) = E({}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2) - (35/4)Dt$$

$$E({}^1A_1 \rightarrow {}^1E_1) = [E({}^1T_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}) + E({}^1A_1 \rightarrow {}^1E_1)]/2 - (35/4)Dt$$

$$(35/4)Dt = - E({}^1A_1 \rightarrow {}^1E_1) + [E({}^1T_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}) + E({}^1A_1 \rightarrow {}^1E_1)]/2$$

$$Dt = (4/35)[- E({}^1A_1 \rightarrow {}^1E_1) + \{[E({}^1T_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}) + E({}^1A_1 \rightarrow {}^1E_1)]/2\}]$$

Substituindo  $Dt$  e isolando  $Dq_L$ :

$$0,628(D_{q_{CN}} - D_{q_L}) = (4/35)[- E(^1A_1 \rightarrow ^1E_1) + [E(^1T_{1g} \rightarrow ^1A_{1g}) + E(^1A_1 \rightarrow ^1E_1)]/2]$$

$$0,628D_{q_{CN}} - 0,628D_{q_L} = (4/35)[- E(^1A_1 \rightarrow ^1E_1) + [E(^1T_{1g} \rightarrow ^1A_{1g}) + E(^1A_1 \rightarrow ^1E_1)]/2]$$

$$0,628D_{q_L} = - (4/35)[- E(^1A_1 \rightarrow ^1E_1) + [E(^1T_{1g} \rightarrow ^1A_{1g}) + E(^1A_1 \rightarrow ^1E_1)]/2] + 0,628D_{q_{CN}}$$

$$D_{q_L} = \{- (4/35)[- E(^1A_1 \rightarrow ^1E_1) + [E(^1T_{1g} \rightarrow ^1A_{1g}) + E(^1A_1 \rightarrow ^1E_1)]/2] + 0,628D_{q_{CN}}\}/0,628$$

**Eq. 6B**

Conhecendo os valores da energia da transição d-d do PCF (em  $\text{cm}^{-1}$ ), a energia de transição d-d do HCF ( $31000 \text{ cm}^{-1}$ ) e o valor de  $D_{q_{CN}}$  ( $3380 \text{ cm}^{-1}$ ), é possível obter o valor teórico aproximado correspondente de  $D_{q_L}$  (em  $\text{cm}^{-1}$ ) para qualquer PCF.

## APÊNDICE C – Espectroscopia na Região do Infravermelho

### C1. PCF-amin

Usando o método simplificado para determinar os caracteres (**Tabela 34**) para as diferentes operações de simetria ao qual o PCF-amin pertence ( $C_s$ ), encontra-se o valor de 45 para E. Apenas os átomos H, N, Fe, C e N pertencentes ao eixo z coincidem com o plano de reflexão  $\sigma_h$ , resultando em 5.

**Tabela 34.** Simetrias dos 3N graus de liberdade do complexo PCF-amin.

$C_s$	E	$\sigma_h$	$h = 2$	$n_i$
$\Gamma_{\text{dof}}$	45	5	$\Sigma$	$\Sigma/h$
<b>A'</b>	45	5	50	25
<b>A''</b>	45	-5	40	20
<b>A'</b>	1	1	x, y, $R_z$	
<b>A''</b>	1	-1	z, $R_x$ , $R_y$	

Fonte: elaborada pelo autor.

Usando o método tabular de aplicação do grande teorema da ortogonalidade, o  $\Gamma_{\text{dof}}$  reduz em  $25A' + 20A''$ . Subtraindo os três graus de liberdade translacionais [eixos x, y ( $A'$ ) e z ( $A''$ )], tem-se  $23A' + 19A''$ . Eliminando os três graus de liberdade de rotação [ $R_z$  ( $A'$ ),  $R_x$  e  $R_y$  ( $A''$ )], tem-se  $22A' + 17A''$ . Todos os 39 modos vibracionais pertencem às mesmas IRR para os eixos x, y ou z, o que significa que todos os modos vibracionais são ativos no infravermelho.

Para determinar a simetria referente a geometria do PCF-amin, deve-se considerar a determinação dos estiramentos CN como base para a construção das IRR para os grupos de ponto  $C_s$  (**Tabela 35**) e  $C_{4v}$  (**Tabela 36**).

**Tabela 35.** Representação de  $\Gamma_{CN}$  para o PCF-amin com simetria  $C_s$ .

$C_s$	E	$\sigma_h$	$h = 2$	$n_i$
$\Gamma_{CN}$	5	1	$\Sigma$	$\Sigma/h$
<b>A'</b>	5	1	6	3
<b>A''</b>	5	-1	4	2
<b>A'</b>	1	1	x, y, $R_z$	
<b>A''</b>	1	-1	z, $R_x$ , $R_y$	

Fonte: elaborada pelo autor.

**Tabela 36.** Representação de  $\Gamma_{CN}$  para o PCF-amin com simetria  $C_{4v}$ .

$C_{4v}$	E	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h = 8$	$n_i$
$\Gamma_{CN}$	5	1	1	3	1	$\Sigma$	$\Sigma/h$
<b>A<sub>1</sub></b>	5	2	1	6	2	16	2
<b>A<sub>2</sub></b>	5	2	1	-6	-2	0	-
<b>B<sub>1</sub></b>	5	-2	1	6	-2	8	1
<b>B<sub>2</sub></b>	5	-2	1	-6	2	0	-
<b>E</b>	10	0	-2	0	0	8	1
<b>A<sub>1</sub></b>	1	1	1	1	1	z	
<b>A<sub>2</sub></b>	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
<b>B<sub>1</sub></b>	1	-1	1	1	-1	-	
<b>B<sub>2</sub></b>	1	-1	1	-1	1	-	
<b>E</b>	2	0	-2	0	0	x, y, $R_x$ , $R_y$	

Fonte: elaborada pelo autor.

A simetria  $C_s$  prevê 5 modos vibracionais:  $3A' + 2A''$ , todos ativos no infravermelho. Já a simetria  $C_{4v}$  prevê 4 modos vibracionais:  $2A_1 + B_1 + E$ , entretanto,  $B_1$  é inativo, o que resulta em 3 modos ativos no IR:  $2A_1 + E$ .

O ligante  $NH_3$  apresentará modos vibracionais de acordo com os cálculos expressos pela **Tabela 37**:

**Tabela 37.** Representação de  $\Gamma_{NH_3}$  para o PCF-amin com simetria  $C_s$ .

$C_s$	E	$\sigma_h$	$h = 2$	$n_i$
$\Gamma_{NH_3}$	5	3	$\Sigma$	$\Sigma/h$
$A'$	5	3	8	4
$A''$	5	-3	2	1
$A'$	1	1	x, y, $R_z$	
$A''$	1	-1	z, $R_x$ , $R_y$	

Fonte: elaborada pelo autor.

A simetria  $C_s$  prevê 5 modos vibracionais para a amônia coordenada:  $4A' + A''$ , todos ativos no infravermelho.

## C2. PCF-qnz

Usando o método simplificado para determinar os caracteres (**Tabela 38**) para as diferentes operações de simetria ao qual o PCF-qnz pertence ( $C_s$ ), encontra-se o valor de 114 para E. Apenas os átomos H, N, Fe, C e N pertencentes ao eixo z coincidem com o plano de reflexão  $\sigma_h$ , resultando em 26.

**Tabela 38.** Simetrias dos 3N graus de liberdade do complexo PCF-qnz.

$C_s$	E	$\sigma_h$	$h = 2$	$n_i$
$\Gamma_{dof}$	114	26	$\Sigma$	$\Sigma/h$
$A'$	114	26	140	70
$A''$	114	-26	88	44

<b>A'</b>	1	1	x, y, R <sub>z</sub>
<b>A''</b>	1	-1	z, R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>

Fonte: elaborada pelo autor.

Usando o método tabular de aplicação do grande teorema da ortogonalidade, o  $\Gamma_{\text{dof}}$  reduz em  $70A' + 44A''$ . Subtraindo os três graus de liberdade translacionais [eixos x, y (A') e z (A'')], tem-se  $68A' + 43A''$ . Eliminando os três graus de liberdade de rotação [ $R_z$  (A'),  $R_x$  e  $R_y$  (A'')], tem-se  $67A' + 41A''$ . Todos os 108 modos vibracionais pertencem às mesmas IRR para os eixos x, y ou z, o que significa que todos os modos vibracionais são ativos no infravermelho.

Para determinar a simetria referente a geometria do PCF-qnz, deve-se considerar a determinação dos estiramentos CN como base para a construção das IRR para os grupos de ponto  $C_s$  (**Tabela 39**). Devido a estrutura da quinazolina, torna-se nítida a impossibilidade de uma simetria  $C_{4v}$ .

**Tabela 39.** Representação de  $\Gamma_{\text{CN}}$  para o PCF-qnz com simetria  $C_s$ .

$C_s$	E	$\sigma_h$	$h = 2$	$n_i$
$\Gamma_{\text{CN}}$	10	4	$\Sigma$	$\Sigma/h$
<b>A'</b>	10	4	14	7
<b>A''</b>	10	-4	6	3
<b>A'</b>	1	1	x, y, R <sub>z</sub>	
<b>A''</b>	1	-1	z, R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>	

Fonte: elaborada pelo autor.

A simetria  $C_s$  prevê 10 modos vibracionais:  $7A' + 3A''$ , todos ativos no infravermelho. Embora a grande quantidade de modos previstos, as sobreposições dos modos vibracionais não permitem a visualização de todos, sendo apresentados na região de  $2168$  a  $1721 \text{ cm}^{-1}$ .