

RODOLPHO ALESSANDRO NESTA SILVA

**ÍONS LANTANÍDEOS(III) SENSIBILIZADOS POR ÉTERES
COROA COMO PRECURSORES DE COMPLEXOS
LUMINESCENTES BIMETÁLICOS HETEROLÉPTICOS
COM METAIS DO BLOCO D: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO
E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pires.

Coorientadores: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos

Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima

Araraquara – SP

Fevereiro/2020

FICHA CATALOGRÁFICA

S586i Silva, Rodolpho Alessandro Nesta
Íons lantanídeos(III) sensibilizados por éteres coroa como
precursores de complexos luminescentes bimetálicos
heterolépticos com metais do bloco *d*: síntese, caracterização e
avaliação das propriedades ópticas / Rodolpho Alessandro Nesta
Silva. – Araraquara : [s.n.], 2020
130 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Ana Maria Pires
Coorientador: Marian Rosaly Davolos
Coorientador: Sergio Antonio Marques de Lima

1. Európio. 2. Complexos metálicos. 3. Níquel.
4. Luminescência. 5. Compostos macrocíclicos. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Íons lantanídeos (III) sensibilizados por éteres coroa como precursores de complexos luminescentes bimetalícos heterolépticos com metais do bloco d: síntese, caracterização e avaliação das propriedades ópticas"

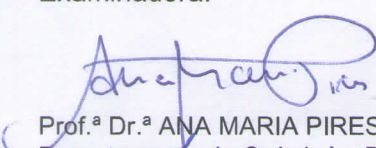
AUTOR: RODOLPHO ALESSANDRO NESTA SILVA

ORIENTADORA: ANA MARIA PIRES

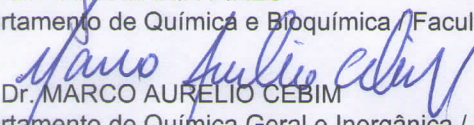
COORIENTADOR: SÉRGIO ANTONIO MARQUES DE LIMA

COORIENTADORA: MARIAN ROSALY DAVOLOS

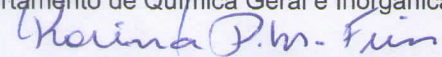
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof.^a Dr.^a ANA MARIA PIRES

Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP - Presidente Prudente


Prof. Dr. MARCO AURELIO CEBIM

Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof.^a Dr.^a KARINA PASSALACQUA MORELLI FRIN

Centro de Ciências Naturais e Humanas / Universidade Federal do ABC - UFABC - Santo André

Araraquara, 14 de fevereiro de 2020

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Rodolpho Alessandro Nesta Silva

Filiação: Edvaldo Aparecido Silva e Aparecida de Fátima Nesta Silva.

Nascimento: 06/01/1995

Naturalidade: Presidente Prudente/SP - Brasil

Endereço residencial: Rua Sebastião Tomás da Silva, 501

Mario Amato - Presidente Prudente

19064-100, SP - Brasil

Endereço profissional: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,

UNESP – Instituto de Química

Rua Prof. Francisco Degni, 55

Jardim Quitandinha - Araraquara

14800-060, SP - Brasil

Endereço eletrônico E-mail para contato:

ronesta13.rn@gmail.com / alessandro.nesta@unesp.br

• FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2018 – 2020 Mestrado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

Título: “Íons lantanídeos(III) sensibilizados por éteres coroa como precursores de complexos luminescentes bimetalícos heterolépticos com metais do bloco d: síntese, caracterização e avaliação das propriedades ópticas”.

Orientadora: Ana Maria Pires.

Coorientadores: Sergio Antonio Marques de Lima; Marian Rosaly Davolos.

Bolsista da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo.

2013 – 2018 Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

2013 – 2014 Técnico em Química.

Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. Unidade Presidente Prudente, SP.

2011 – 2012 Técnico em Eletroeletrônica

Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. Unidade Presidente Prudente, SP.

• ATUAÇÃO PROFISSIONAL

1. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP

2014 - 2015 Vínculo: Não bolsista, Enquadramento funcional: Iniciação Científica. Título: Desenvolvimento de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ para aplicação em reações de polimerização via metátese de olefinas cíclicas (trabalho em parceria). Carga horária: 20. Regime: Parcial. Orientador: Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior.

2015 - 2017 Vínculo: Bolsista (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo), Enquadramento funcional: Iniciação Científica. Título: Complexos de Rutênio coordenados a Carbenos N-heterocíclicos e Dimetilsulfóxidos como Catalisadores Duais na Polimerização Simultânea ROMP/ATRP. Carga horária: 20. Regime: Parcial. Orientador: Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior.

2017 - 2018 Vínculo: Não bolsista, Enquadramento funcional: Iniciação Científica. Título: Estudo de complexos bimetálicos contendo os íons rênio(I) e európio(III). Carga horária: 20. Regime: Parcial. Orientador: Sergio Antonio Marques de Lima.

• PRODUÇÃO

Artigos completos publicados em periódicos

1. CRUZ, THAIS R. ; SILVA, RODOLPHO A. N. ; MACHADO, ANTONIO E. H. ; LIMA-NETO, BENEDITO S. ; GOI, BEATRIZ E. ; P. CARVALHO, VALDEMIRO . New

dmso-ruthenium catalysts bearing N-heterocyclic carbene ligands for the ring-opening metathesis of norbornene. NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, v. 43, p. 6220-6227, 2019.

2. SILVA, RODOLPHO A. N.; BORIM, PATRÍCIA ; FONSECA, LARISSA R. ; LIMA-NETO, BENEDITO S. ; SILVA SÁ, JOSÉ L. ; CARVALHO-JR, VALDEMIRO P. . Non-carbene Complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azocane})]$ as Active Catalyst Precursor for ROMP and ATRP. Catalysis Letters, v. 147, p. 1144-1152, 2017.

Textos em jornais de notícias/revistas

1. SILVA, R. A. N.; MASSABNI, A. C. Rutênio: descobrimento e usos. Química Viva (CRQ-IV), 15 set. 2019.

Trabalhos apresentados em eventos

1. SILVA, R. A. N.; DAVOLOS, M. R. ; LIMA, S. A. M. ; FRIN, K. P. M. ; PIRES, A. M. . $[\text{Ln}(\text{18C6})(\text{L1/L2})]\text{Cl}_3$ and $[\text{Ln}(\text{18C6})(\mu\text{-L2})\text{Ni}(\text{dbm})_2]$ complexes: synthesis and photoluminescent study.. 2019. (Apresentação oral/painel). 42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

2. SILVA, R. A. N.; DAVOLOS, M. R. ; LIMA, S. A. M. ; FRIN, K. P. M. ; PIRES, A. M. . Eu^{3+} as a spectroscopic probe to monitor the synthesis of the red emitter heterobimetallic $\text{Eu}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ complex containing crown-ether as ligand. 2019. (Apresentação de painel). XVIII Brazil MRS Meeting.

3. SILVA, R. A. N.; LIMA, S. A. M. ; DAVOLOS, M. R. ; FRIN, K. P. M. ; PIRES, A. M. . Synthesis and spectroscopic study of Re-Eu b-diketone bimetallic complex. 2018. (Apresentação de painel/oral flash presentation). XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry/VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry/VIII Brazilian Meeting on Rare Earths.

4. SILVA, RODOLPHO A. N.; LIMA, S. A. M. ; PIRES, A. M. ; CARVALHO, V. P. J. . Luminescent study of novel RuII-NHC-dmso complexes. 2017. (Apresentação de painel). 18th International Conference on Luminescence.

5. SILVA, RODOLPHO A. N.; CANISARES, F. S. M. ; PIRES, A. M. ; FRIN, K. P. M. ; LIMA, S. A. M. . Síntese e caracterização estrutural e óptica dos complexos [Eu(dbm)₃(bpy)] e [Eu(dbm)₃(bpm)]. 2017. (Apresentação de painel). XXIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP.
6. SILVA, R. A. N.; Idehara, A.H.S. ; CARVALHO, V. P. J ; GOI, B.E. . COMPLEXOS DE NHC-Ru-DMSO COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES DE ATRP DE METACRILATO DE METILA (MMA). 2016. (Apresentação de painel). XII Encontro Regional de Catálise.
7. SILVA, R. A. N.; Idehara, A.H.S. ; CARVALHO, V. P. J ; GOI, B.E. . Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) de metacrilato de metila (MMA) mediada por [RuCl₂(DMSO)₂(SIDIP)]. 2016. (Apresentação de painel). XII Encontro Regional de Catálise.
8. SILVA, R. A. N.; FONSECA, L. R. ; CARVALHO, V. P. J ; LIMA NETO, B. S. . Estudo catalítico do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(AZOCANO)] (1) para mediar a ATRP de metacrilato de metila. 2016. (Apresentação de painel). XXVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP.
9. SILVA, R. A. N.; FONSECA, L. R. ; CARVALHO, V. P. J ; LIMA NETO, B. S. . Investigação da atividade catalítica de [RuCl₂(PPh₃)₂(azocano)] (1) como catalisador dual para mediar reações de ATRP e ROMP. 2015. (Apresentação oral). 18º Congresso Brasileiro de Catálise.

Participações em eventos

1. 42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2019. (Congresso).
2. XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry/VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry/VIII Brazilian Meeting on Rare Earths. 2018. (Congresso).
3. XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry/VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry/VIII Brazilian Meeting on Rare Earths. 2018. (Congresso).
4. 18th International Conference on Luminescence. 2017. (Congresso).

5. VI Semana da Química de Presidente Prudente. Comissão organizadora da VI Semana da Química de Presidente Prudente. 2017. (Outra).
6. XXIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP. 2017. (Congresso).
7. XII Encontro Regional de Catálise. 2016. (Encontro).
8. XXVIII Congresso de Iniciação Científica. 2016. (Congresso).
9. 18º Congresso Brasileiro de Catálise. 2015. (Congresso).

Organização de eventos, congressos, exposições e feiras

1. FUTAMI, A. M. ; GOMES, A. S. ; SPROCATI, B. ; GOIS, B. H. S. ; PEREIRA, C. F. ; MATSU, C. K. S. ; LOPES, F. S. ; PEREIRA, M. S. ; FURUZHIMA, M. ; VERGILIO, N. M. ; SILVA, R. A. N. ; SILVA, W. P. . VI Semana da Química de Presidente Prudente. 2017. (Outro).

Trabalhos publicados em anais de congressos

1. SILVA, R. A. N.; DAVOLOS, M. R. ; LIMA, S. A. M. ; FRIN, K. P. M. ; PIRES, A. M. . Eu^{3+} as a spectroscopic probe to monitor the synthesis of the red emitter heterobimetallic $\text{Eu}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ complex containing crown-ether as ligand. 2019. Anais de congresso. Resumo. ISBN: 978-85-63273-40-6.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Edvaldo e Fatima, por todos os ensinamentos e avisos (foram muitos e diversos) durante a minha criação e durante essa etapa acadêmica. Se não fosse por eles, eu, que sempre fui de família humilde, provavelmente não estaria aqui hoje. Tivemos dificuldades, mas o feijão nunca faltou.

Aos meus avós, Maria Madalena e Paulo (*In memoriam*), por terem sido meus primeiros pais e terem me criado durante a primeira metade da minha vida. Eles foram e são os meus maiores exemplos em vida, e como costume falar, se for um décimo do que eles são/foram eu já estarei feliz.

À minha avó Lúcia (*In memoriam*), pelos momentos descontraídos ao seu lado, inclusive me xingando (rsrs), mas com todo o amor do mundo.

À minha irmã e meu cunhado, Erika e Caio, que apesar de estarem morando a mil quilômetros de mim, se esforçam para estarem sempre presentes me aconselhando e me ajudando com os problemas cotidianos.

À minha orientadora, Profa. Dra. Ana Maria Pires, por ter me guiado nessa área tão diferente para mim, que iniciei a minha vida laboratorial em um grupo de pesquisa com objeto de estudo totalmente diferente, e por ter sido, mais do que uma professora, uma mãe em muitas situações. Obrigado pelas caronas até Araraquara e pelo bom gosto musical durante as viagens!

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima, por todas as dúvidas pontuais durante esse trabalho (muitas, para ser sincero), e também, assim como a Profa. Ana, ter sido um paizão durante a jornada.

A minha coorientadora, Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos, por ter aberto as portas do LML durante o desenvolvimento desse trabalho, mas principalmente por ser a “avó” de pesquisa que todos sonham: gentil, justa, e acima de tudo uma das melhores pessoas que já conheci.

Ao Marcos Kobori, por ter sido o meu guia em Araraquara (ainda é, na verdade) e principalmente por ter aberto as portas de sua casa para eu me hospedar durante os primeiros meses do mestrado, até me fixar na cidade.

Ao Rodrigo (Rods), Samir e Gustavo (Gustavão), por também terem me hospedado de boa vontade, mesmo não me conhecendo inicialmente, em seus lares.

Ao Yan e ao Lucas, da UNESP de Presidente Prudente, por terem me acordado para a realidade durante a graduação, mostrando que não adianta ser bom em algo se você não for

humilde para reconhecer as pessoas ao seu redor e principalmente por me mostrarem que amigos são umas das melhores coisas do mundo. Levarei vocês sempre comigo.

Ao Giovanni F. Requena, por me ajudar a distância com as medidas de luminescência, desde a iniciação científica, por me ajudar a encontrar um lar em Araraquara, me apresentando diversas pessoas, mas principalmente por me ajudar nos perrengues passados durante esse trabalho.

Aos meus amigos Edy e Osmar, meus primeiros tutores do grupo PET, por me ajudarem durante a graduação com as dúvidas das matérias e também pela amizade adquirida.

Ao meu ex orientador, Prof. Dr. Valdemiro P. de Carvalho Júnior, por ter me ensinado as bases da pesquisa científica universitária e, também, apesar de divergências em vários assuntos, ter se mostrado um bom amigo durante os anos.

Aos meus colegas de laboratório, do LLuMes (Presidente Prudente), LaCOM (Presidente Prudente) e LML (Araraquara), pelos momentos compartilhados e pela significativa contribuição para o aperfeiçoamento do meu caráter.

À Professora Doutora Karina Passalacqua Morelli Frin, da UFABC, pelo ligante 2,2' – bipyrimidina (bpm) cedido.

Aos Professores Doutores Aldo E. Job, Dr Silvio R. Teixeira, da UNESP de Presidente, e ao Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon, da UFSJ, pelas medidas de Análise térmica.

Ao Prof. Dr. Pedro Ivo da Silva Maia, da UFTM, pela medida de difração de monocristal do ligante sintetizado.

Ao Prof. Dr. Eduardo Rene Perez Gonzalez, da UNESP de Presidente Prudente, pela medida de espectrometria de massas do ligante DB18C4.

Aos técnicos das centrais analíticas da UNESP Araraquara e da USP São Carlos, pelas medidas de RMN, análise elementar e espectrometria de massas.

Ao meu primeiro professor de química, Danilo Bosso, que desde a época de SESI me incentivou, mesmo que não na química, a sempre buscar mais conhecimento, pois ele disse ter visto potencial em mim (aonde, eu não sei hahah). Hoje, posso dizer que tenho um amigo, além de minha primeira inspiração acadêmica.

Aos meus amigos de baseball, minha segunda família, onde pude extravasar as semanas difíceis do mestrado jogando, bebendo (moderadamente, SQN), falando besteira e conhecendo lugares novos, na presença de algumas das melhores pessoas que a vida poderia me apresentar. Irmãos, obrigado!

Aos Professores Doutores Higor Henrique de Souza Oliveira e Elizabeth Berwerth Stucchi, pela participação e contribuição como banca examinadora no exame de qualificação.

Novamente, à Professora Doutora Karina Passalacqua Morelli Frin e também ao Professor Doutor Marco Aurélio Cebim pela participação e sugestões oferecidas durante o exame de defesa dessa dissertação.

Ao Programa de Pós-graduação em Química do IQ-UNESP pela oportunidade em continuar na caminhada rumo ao meu sonho de ser professor universitário a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, processo nº 1777162) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processo nº 2018/08978-3), pelas bolsas concedidas.

“Não há nada nas regras que diga que eu tenho que me sujeitar a esse tipo de tortura psicológica. Você pode bater na minha cara, mas não pode bater na minha mente.”

(Barney Stinson, How I Met Your Mother)

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvida a síntese, etapa a etapa, e caracterização, estrutural e óptica, de um sistema heterobimetálico contendo Eu^{3+} coordenado ao éter coroa 18coroa-6 (18C6) em associação ao Ni^{2+} coordenado à β -dicetona dibenzoilmetano desprotonada (dbm), para avaliar sua aplicabilidade em dispositivos ópticos conversores de luz. O ligante 2,2'-bipirimidina (bpm) em ponte foi utilizado para unir os dois complexos e a formação do bimetálico. O éter coroa e os ligantes N-N doadores tiveram a função de diminuir a probabilidade de coordenação de moléculas de água (supressoras de luminescência) ao centro emissor e atuar como sensibilizadores, respectivamente. Complexos isoestruturais contendo Gd^{3+} também foram sintetizados para a determinação dos estados tripletos dos ligantes em todos os sistemas. Paralelamente, desenvolveu-se uma rota de síntese de um novo ligante da classe dos éteres coroa, o dibenzo-18coroa-4, DB18C4, que devido à demora no aperfeiçoamento das etapas envolvidas, não pôde ser testado na produção dos complexos. Todos os complexos sintetizados, contendo o éter coroa 18C6, foram caracterizados via FTIR, UV-Vis, titulação complexométrica, análise térmica, espectrometria de massas e espectroscopia de luminescência. Já o novo ligante sintetizado, DB18C4, foi caracterizado por FTIR, UV-Vis, espectrometria de massas, RMN de ^1H , ^{13}C , e HH COSY, análise elementar e teve sua estrutura determinada por difração de raios X de monocristal. Dados de FTIR confirmaram a formação dos compostos e a partir da análise térmica e da espectrometria de massas foi possível propor as estequiometrias mais prováveis, sendo elas: $[\text{EuCl}_3(18\text{C6})(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{EuCl}(18\text{C6})(\text{bpm})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e $[\text{Eu}(18\text{C6})(\text{EtOH})(\mu\text{-bpm})_2(\text{Ni}(\text{dbm})_2)_2]\text{Cl}_3$. Todos os complexos sintetizados são emissores desde o laranja até o vermelho, com elevada pureza de cor. Essa emissão, característica de Eu^{3+} , só foi possível devido à sensibilização do íon emissor pelos ligantes N-N doadores, uma vez que o complexo de európio(III) precursor exibiu resposta luminescente muito baixa, quando comparado aos demais. E no complexo bimetálico constatou-se um ligeiro abaixamento do estado tripleto dos ligantes atribuído ao acoplamento spin-orbita do níquel(II). Devido a elevada pureza de cor, os complexos foram considerados promissores para aplicações em dispositivos moleculares conversores de luz. Já o novo ligante, o qual foi sintetizado com sucesso e teve sua estrutura elucidada pelo conjunto de técnicas utilizadas, abre perspectivas futuras na produção de novos complexos mais eficientes, já que provavelmente atuará também como sensibilizador na esfera de coordenação de Eu^{3+} .

Palavras-chave: Európio(III), Níquel(II), éteres coroa, beta-dicetonas.

ABSTRACT

In this study, the synthesis, step by step, and structural and optical characterization of a heterobimetallic system containing Eu^{3+} coordinated to the ether crown 18crown-6 (18C6) in association with Ni^{2+} coordinated to deprotonated dibenzoylmethane (dbm) were developed, to evaluate their applicability in light converting optical devices. The bridged 2,2'-bipyrimidine (bpm) ligand was used to join the two complexes and bimetallic formation. The crown ether and the donor N-N ligands had the function of decreasing the probability of coordination of water molecules (luminescent quenchers) to the emitting center and acting as sensitizers, respectively. Isostructural complexes containing Gd^{3+} were also synthesized for the determination of ligand triplet states in all systems. At the same time, a synthetic route for a new crown ether ligand, dibenzo-18crown-4, DB18C4, was developed which, due to the delay in the improvement of the involved steps, could not be tested in the production of the complexes. All synthesized complexes containing 18C6 crown ether were characterized via FTIR, UV-Vis, complexometric titration, thermal analysis, mass spectrometry and luminescence spectroscopy. The new synthesized ligand, DB18C4, was characterized by FTIR, UV-Vis, mass spectrometry, ^1H , ^{13}C NMR, and HH COSY, elemental analysis and its structure was determined by single crystal X-ray diffraction. FTIR data confirmed the formation of the compounds and from thermal analysis and mass spectrometry it was possible to propose the most probable stoichiometry, as follows: $[\text{EuCl}_3(18\text{C6})(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{EuCl}(18\text{C6})(\text{bpm})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, and $[\text{Eu}(18\text{C6})(\text{EtOH})(\mu\text{-bpm})_2(\text{Ni}(\text{dbm})_2)_2]\text{Cl}_3$. All synthesized complexes emit from orange to red with high color purity. This emission, characteristic of Eu^{3+} , was only possible due to the sensitization of the emitting ion by the donor N-N ligands, since the precursor europium(III) complex exhibited very low luminescent response when compared to the others. And in the bimetallic complex there was a slight lowering of the triplet state of the ligands attributed to the spin-orbit coupling caused by nickel(II). Due to the high color purity, the complexes were considered promising for applications in molecular light-converting devices. The new ligand, which was successfully synthesized and its structure elucidated by the set of techniques used, opens future perspectives in the production of new more efficient complexes, since it will probably also act as a sensitizer in the Eu^{3+} coordination sphere.

Keywords: Europium(III), Nickel(II), crown ethers, beta-diketones.

SUMÁRIO

PREFÁCIO	i
1 INTRODUÇÃO	25
1.1 Os elementos terras raras	25
1.2 Complexos de íons lantanídeos e Efeito Antena	25
1.3 Aplicações de complexos com lantanídeos	33
2 OBJETIVOS	36
3 PARTE EXPERIMENTAL	38
3.1 Síntese do ligante do tipo éter coroa db18c4	39
3.2 Síntese dos complexos	41
3.3 Técnicas de caracterização	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1 Considerações Iniciais	50
4.2 Síntese e caracterização do ligante DB18C4	51
4.3 Complexos de európio(III) sintetizados	62
4.4 Complexo de európio(III) precursor	63
4.5 Complexos secundários $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{L})_z]\text{Cl}_3$, onde L = bpy ou bpm	69
4.6 Complexo precursor $[\text{Ni}(\text{dbm})_2]$	77
4.7 Complexo bimetalico $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\mu\text{-bpm})_z\text{Ni}(\text{dbm})_2]\text{Cl}_3$	79
4.8 Complexos iso estruturais de gadolínio(III)	89
4.9 Proposição final das estruturas dos complexos	102
4.10 Espectroscopia de fotoluminescência:	104
4.11 Determinação do número de águas coordenadas através da equação de Horrocks	113
4.12 Determinação dos estados tripleto dos complexos sintetizados	115
5 CONCLUSÕES	117
6 PERSPECTIVAS	119
7 REFERÊNCIAS	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama simplificado de Jablonski representando o efeito antena em complexos de íons lantanídeos.	26
Figura 2: Fórmulas estruturais de alguns poliéteres coroa típicos, com as seguintes denominações triviais: 1. Dibenzo-14-coroa-4 (DB14C4); 2. Diciclohexil-14-coroa-4 (DC14C4); 3. Ciclohexil-15-coroa-5 (C15C5); 4. 18coroa-6 (18C6); 5. Dibenzo-18-coroa-6 (DB18C6) 6. Diciclohexil-18-coroa-6 (DC18C6).	27
Figura 3: Diagrama de Tanabe-Sugano referente à configuração de um metal do bloco d, d^3 , onde $C = 4,502B$. As transições $^4T_1$, $^4T_2 \leftarrow ^4A_2$ (Azul e roxa), permitidas por spin, e $^2T_2 \leftarrow ^4A_2$ (verde) visível, $^2T_1$ (vermelho), $^2E \leftarrow ^4A_2$ infravermelho, proibidas por spin, estão indicadas no diagrama.	31
Figura 4: Diagrama de Tanabe-Sugano referente à configuração de um metal do bloco d, d^8 , onde $C = 4,709B$. As transições $^1A_1 \leftarrow ^3A_2$ (roxo) ultravioleta e $^1E \leftarrow ^3A_2$ (vermelho) infravermelho próximo, proibidas por spin, estão indicadas no diagrama.	32
Figura 5: Objetivos gerais do trabalho desenvolvido.	37
Figura 6: Esquema experimental utilizado para a preparação do ligante DB18C4.	40
Figura 7: Esquema experimental utilizado para a preparação do ligante DB18C4.	41
Figura 8: Esquema experimental utilizado para a preparação dos complexos precursor e secundários.	42
Figura 9: Representação esquemática da síntese do complexo precursor de níquel.	43
Figura 10: Representação esquemática da síntese do complexo bimetálico.	44
Figura 11: Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho comparativos entre os reagentes utilizados, catecol (preto) e 1,5 – dibromopentano (vermelho), e do produto sintetizado DB18C4 (azul).	51
Figura 12: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H , do ligante DB18C4.	53
Figura 13: Espectro de ressonância magnética nuclear de 2D HH COSY do ligante DB18C4.	53
Figura 14: Espectro de ressonância magnética nuclear ^{13}C RMN do ligante DB18C4.	54
Figura 15: Espectro de massas do ligante DB18C4.	56
Figura 16: Estrutura cristalina e molecular do composto, contendo esquema de numeração dos átomos para a unidade assimétrica (meia molécula) e com elipsóides termais em nível de 50% de probabilidade.	57
Figura 17: Curva termogravimétrica e DSC do ligante DB18C4 sintetizado.	59
Figura 18: Mecanismo geral de síntese do ligante DB18C4.	60
Figura 19: Espectros vibracionais de absorção na região do IV do ligante 18C6 livre (preto) e do complexo sintetizado $[Eu(18C6)_x(H_2O)_y]Cl_3$ (vermelho).	63
Figura 20: Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo precursor de európio(III).	65
Figura 21: Curva termogravimétrica do complexo de Eu(III) precursor.	67

Figura 22: Espectros vibracionais de absorção na região do IV do complexo precursor (preto), ligante bpy (vermelho), complexo secundário com o ligante bpy (verde), ligante bpm (azul) e complexo secundário com ligante bpm (magenta).	69
Figura 23: Espectros de absorção na região do UV-Vis do ligante bpy (vermelho), complexo secundário com o ligante bpy (preto), ligante bpm (azul) e do complexo secundário com o ligante bpm (magenta), em etanol.....	71
Figura 24: Curva termogravimétrica do complexo secundário com ligante bpy.	73
Figura 25: Curva termogravimétrica do complexo secundário com ligante bpm.	75
Figura 26: Espectros vibracionais de absorção na região do IV do ligante Hdbm (preto) e do complexo sintetizado $[\text{Ni}(\text{dbm})_2]$ (vermelho).	77
Figura 27: Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo precursor $[\text{Ni}(\text{dbm})_2]$ (preto) e do ligante Hdbm livre (vermelho), em etanol.	78
Figura 28: Espectros vibracionais de absorção na região do IV do complexo precursor (preto), do complexo $[\text{Ni}(\text{dbm})_2]$ (vermelho) e do complexo bimetalico sintetizado $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\mu\text{-bpm})_z\text{Ni}(\text{dbm})_2]\text{Cl}_3$ (azul).	79
Figura 29: Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo bimetalico sintetizado, em etanol.	81
Figura 30: Curva termogravimétrica do complexo bimetalico de Eu(III) e Ni(II).	82
Figura 31: Espectro de massas do complexo de európio(III) precursor.	85
Figura 32: Espectro de massas do complexo secundário de európio(III) com o ligante bpy. ..	86
Figura 33: Espectro de massas do complexo secundário de európio(III) com o ligante bpm. ..	87
Figura 34: Comparação entre os espectros na região do infravermelho dos complexos de európio (preto) e de gadolínio (vermelho) precursores.	89
Figura 35: Curva termogravimétrica do complexo precursor.	90
Figura 36: Espectro de massas do complexo de gadolínio(III) precursor.	92
Figura 37: Espectros vibracionais de absorção na região do IV do complexo secundário de európio(III) com o ligante bpy (preto), complexo isoestrutural de gadolínio(III) (vermelho), complexo secundário de európio(III) com o ligante bpm (verde), complexo isoestrutural de gadolínio(III) (magenta).	94
Figura 38: Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo secundário de európio(III) com o ligante bpy (preto), complexo isoestrutural de gadolínio(III) (vermelho), complexo secundário de európio com o ligante bpm (verde), complexo isoestrutural de gadolínio (magenta).	95
Figura 39: Curva termogravimétrica do complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpy.	96
Figura 40: Curva termogravimétrica do complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpm.	97
Figura 41: Espectro de massas do complexo secundário de gadolínio com o ligante bpy.	99
Figura 42: Espectro de massas do complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpm.	100
Figura 43: Espectros de excitação dos complexos sintetizados, com comprimento de onda de emissão fixado nos respectivos máximos de emissão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon európio(III).	104

Figura 44: Espectros de emissão dos complexos sintetizados com excitações fixadas nos máximos de excitação dos respectivos ligantes. Insert: Ampliação da região entre 400 nm e 575 nm do espectro do complexo bimetalico.	107
Figura 45: Espectros de emissão dos complexos sintetizados com excitações fixadas na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ do íon európio(III).	109
Figura 46: Representação esquemática das probabilidades de transições eletrônicas entre o centro de európio e o ligante bpm.	110
Figura 47: Diagrama de cromaticidade dos complexos sintetizados. Cores dos círculos: azul = excitação na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon európio(III); branca = excitação na banda do ligante. A = Complexo precursor; B = Eu/bpy; C = Eu/bpm; D = Eu/Ni.	112
Figura 48: Espectros de excitação/emissão dos complexos isoestruturais de gadolínio(III).	115
Figura 49: Espectros de emissão deconvoluidos dos complexos isoestruturais de gadolínio(III).	116
Figura 50: Diagrama esquemático dos níveis de energia dos complexos de európio sintetizados.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Lista de reagentes utilizados nas sínteses e caracterizações dos compostos.	38
Tabela 2: Lista de compostos utilizados neste trabalho e a forma de citação no texto.	45
Tabela 3: Porcentagens elementares obtidas dos elementos químicos analisados.	58
Tabela 4: Titulação complexométrica do complexo de Eu(III) precursor.....	66
Tabela 5: Valores percentuais teóricos/experimentais da perda de água para o complexo de Eu(III) precursor.	68
Tabela 6: Valores de absorvidade molar calculados para as transições eletrônicas observadas:	72
Tabela 7: Titulações complexométricas dos complexos secundários.	72
Tabela 8: Valores percentuais teóricos/experimentais da perda de água para o complexo secundário de Eu(III) com o ligante bpy.	74
Tabela 9: Valores percentuais teóricos/experimentais da perda de água para o complexo secundário de Eu(III) com o ligante bpm.	76
Tabela 10: Valores de comprimento de onda máximo para as transições eletrônicas observadas no complexo precursor de níquel(II):	78
Tabela 11: Valores de comprimento de onda máximo para as transições eletrônicas observadas no complexo bimetálico.....	82
Tabela 12: Massas molares teóricas (g/mol), experimentais (g/mol) e erros (%) entre os valores.....	83
Tabela 13: Fórmulas moleculares e massas molares dos complexos de európio(III).	88
Tabela 14: Valores percentuais teóricos/experimentais da perda de água para o complexo de gadolínio(III) precursor.	91
Tabela 15: Valores percentuais teóricos/experimentais da perda de água para o complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpy.....	97
Tabela 16: Valores percentuais teóricos/experimentais da perda de água para o complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpm.	98
Tabela 17: Estruturas sugeridas para os complexos através das medidas de análise térmica e de espectrometria de massas.....	102
Tabela 18: Comprimentos de onda dos máximos das transições observadas nos espectros de excitação dos complexos.	106
Tabela 19: Tempo de vida de estado excitado (τ , ms), taxas de decaimento (A_n (s^{-1})), parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_x (10^{-20})) e eficiência quântica (η (%)) dos complexos sintetizados.	110
Tabela 20: Tempo de vida de estado excitado (τ_{exp}), taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) Inverso da taxa de decaimento radiativo (τ_{rad}) e número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon európio(III) (q) para os complexos sintetizados. Valores obtidos através de excitação no ligante/Eu(III).	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

^{13}C RMN	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
15C5	15-coroa-5
18C6	18-coroa-6
^1H RMN	Ressonância magnética nuclear de próton
2D HH COSY	Espectroscopia correlata de HH
Å	Angström
A_{nrad}	Taxa de decaimento não radiativa
A_{rad}	Taxa de decaimento radiativa
bpm	2,2' – bupirimidina
bpy	2,2' – bupiridina
C_{ar}	Carbono aromático
CIS	Cruzamento intersistema
C_{nx}	Grupos de simetria pontual do tipo C
Da	Dalton
DB18C4	Dibenzo-18-coroa-4
DB18C6	Dibenzo-18-coroa-6
dbm	Dibenzoilmetano desprotonado
dmso	dimetilsulfóxido
DRXM	Difração de raios X de monocristal
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Exploratória Diferencial)
EDTA	<i>Ethylenediamine tetraacetic acid</i> (ácido etilenodiamino tetra-acético)
ESA	<i>Excited State Absorption</i> (Absorção do Estado Excitado)
ESI	<i>Electrospray ionization</i> (Ionização por eletrospray)
ESI-MS	<i>Electrospray Ionization-mass spectrometry</i> (Espectrometria de massas-ionização por eletrospray)

FTIR----*Fourier-transform infrared spectroscopy* (Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier)

GSA-----*Ground State Absorption* (Absorção do Estado Fundamental)

Hdbm-----Dibenzoilmetano protonado

HOD-----Água deuterada

IUPAC-----*International Union of Pure and Applied Chemistry*

IV-----Infravermelho

Ln-----Lantanídeo

LUMPAC-----*Lanthanide Luminescence Software Package*

M/Z-----Razão ou relação massa/carga

mL-----Mililitros

N₂-----Gás nitrogênio

NC-----Número de coordenação

nH-----Número de hidrogênios

nm-----Nanômetros

°C-----Graus Celsius

OLED-----*Organic light-emitting diode* (Diodo emissor de luz orgânico)

P_{abc}-----Grupos de simetria espacial

pH-----Potencial hidrogeniônico

ppm-----Parte por milhão

q(H₂O)-----Número de moléculas de água

τ_{exp}-----Tempo de vida de estado excitado

TLC-----*Thin Layer Chromatography* (Cromatografia de Camada Delgada)

τ_{rad}-----Inverso da taxa de decaimento radiativa

UV-----Ultra-violeta

Vis-----Visível

Ω_n-----Parâmetros de Judd-Ofelt

ε	-----	Absortividade molar
η	-----	Eficiência quântica de emissão
λ	-----	Comprimento de onda
ν	-----	Estiramento
ν_{as}	-----	Estiramento antissimétrico
π	-----	Orbital molecular “pi” ligante
π^*	-----	Orbital molecular “pi” antiligante
σ	-----	Orbital molecular “sigma” ligante
σ^*	-----	Orbital molecular “sigma” antiligante

PREFÁCIO

Estrutura da dissertação

A dissertação discutirá sobre a síntese e caracterização de complexos monocentros contendo európio(III) como íon emissor, que serão utilizados, juntamente com um complexo β -dicetonato de níquel(II) na confecção de complexos bimetálicos heteroléticos. A formação desses complexos bimetálicos terá como objetivo desenvolver compostos com potencialidade na produção de dispositivos moleculares conversores de luz. Neste trabalho também foi abordada a síntese de um novo ligante éter coroa, que inicialmente seria aplicado na confecção dos complexos de európio(III), mas que em função de dificuldades enfrentadas as quais estão devidamente detalhadas no texto, não pôde ser utilizado. Alternativamente, foi adquirido comercialmente outro ligante éter coroa semelhante para tais fins. Desta forma, este texto da dissertação está dividido em tópicos, mostrando, em sequência cronológica, desde a síntese dos complexos até as suas caracterizações pelas mais diversas técnicas.

Os tópicos específicos deste trabalho foram assim dispostos visando uma melhor compreensão do estudo, iniciando com a introdução onde serão discutidos desde a utilização de lantanídeos como íons emissores, o efeito antena dos ligantes utilizados até exemplos de sistemas contendo os metais escolhidos nesse trabalho nas mais diversas aplicações. Em seguida, serão abordados todos os procedimentos experimentais utilizados no *design* dos compostos estudados, bem como uma rápida descrição das técnicas de caracterização utilizadas e suas respectivas condições de medida. Por fim, serão discutidos todos os resultados obtidos a partir das medidas realizadas e quais conclusões foram geradas através das respectivas discussões.

Motivação

O presente trabalho foi, a princípio, motivado a partir de discussões sobre a possibilidade de se desenvolver sistemas luminescentes baseados em compostos de coordenação que manifestassem o fenômeno de *upconversion* (conversão ascendente de energia). A grande dificuldade de se desenvolver esses tipos de sistema é que o processo de *upconversion* é muito sensível à desativação não radiativa via vibrações de rede, sendo necessário, portanto, o uso de estruturas moleculares mais “rígidas”, evitando a presença de

grupos desativadores, tais como moléculas de água, as quais levam a perdas via processos multifonons. Assim, grande parte dos sistemas *upconverters* são baseados em matrizes inorgânicas, que atendem ao quesito “rigidez” em comparação às estruturas moleculares da maior parte de sistemas envolvendo complexos.

Desta forma, como projeto inicial teve-se a estratégia de propor a produção de sistemas complexos *upconverters* contendo o íon érbio(III), uma vez que este possui um conjunto adequado de níveis de energia que, dependendo do ambiente onde está inserido, pode levar à absorção de dois ou mais fótons na região do IV e então manifestar o fenômeno de *upconversion*.

Dentro da estratégia idealizada, o íon európio(III), por sua vez, foi também selecionado para ser inicialmente utilizado na síntese dos complexos, etapa a etapa, para atuar como sonda espectroscópica, e viabilizar o monitoramento mais detalhado das estruturas obtidas e dos diversos ambientes ao redor do centro emissor até a produção do complexo heterobimetálico. Além desta função, junta-se a potencialidade dele próprio gerar sistemas luminescentes emissores no vermelho para aplicações em dispositivos ópticos

Com relação à arquitetura das estruturas complexas em que os íons lantanídeos(III) deveriam estar inseridos, buscando sistemas moleculares mais rígidos, teve-se então como ideia inicial a utilização de ligantes do tipo éter coroa, pois se tratam de estruturas que podem se ligar fortemente ao íon emissor, no caso o európio(III) ou érbio(III), através de vários pontos de coordenação. Sendo assim, este tipo de ligante poderia prover a rigidez necessária ao sistema além de diminuir a probabilidade da presença de eventuais moléculas de água, supressoras do processo de luminescência, coordenadas ao centro emissor. Esta função de impedir parcial ou totalmente a presença de moléculas de água é devido ao grande impedimento estérico que essas grandes estruturas manifestam, quando escolhido o éter coroa de tamanho adequado.

Como as sínteses e caracterizações dos complexos de európio(III) demandaram tempo demasiado, por uma série de motivos técnicos, optou-se por não mais investir nos complexos contendo érbio(III), centrando esforços na objetivo central que era chegar no sistema heterobimetálico. Mesmo assim, foram feitos testes iniciais com os complexos contendo európio(III) para verificar se eventualmente, no sistema heterobimetálico, haveria a manifestação do fenômeno de *upconversion*. Como não se observou tal fenômeno, o foco do trabalho foi totalmente direcionado para a avaliação da potencialidade de aplicação dos compostos sintetizados como emissores na região do vermelho a partir de excitação na região do ultravioleta, em um típico processo Stokes. Evitar a presença de moléculas de água, assim

como prover um sistema mais rígido, também são requisitos para intensificação da desativação radiativa em processos do tipo Stokes.

Em nosso grupo de pesquisa, (LLuMeS, Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores), sistemas complexos contendo íons lantanídeos já vem sendo desenvolvidos a algum tempo, com ênfase em complexos luminescentes de európio(III) e também complexos contendo, além do íon európio(III), íons de metais do bloco *d*, como o rênio(I) e o irídio(III). A utilização desses íons do bloco *d* tem como objetivo aumentar a transferência de energia a partir do estado tripleto do sistema até o nível emissor do íon lantanídeo. Aumento de transferência esse que pode ser explicado através do forte acoplamento spin-orbita que esses metais manifestam. Esses complexos já apresentaram resultados interessantes quanto às suas possibilidades de aplicação como conversores de luz, resultados inclusive que já geraram dissertações sobre o assunto.^{1,2} Porém, esses metais são de custo elevado e, portanto, um problema quando se pensa em aplicação industrial. Foi então que se pensou na utilização dos íons crômio(III) e níquel(II), uma vez que esses íons são comercialmente muito mais viáveis. Para fins de comparação, a substituição de íons rênio(I) ou irídio(III) por íons crômio(III) ou níquel(II), pode resultar em economia na faixa de 30% no custo dos reagentes. Também, fora pensado se os íons leves escolhidos poderiam funcionar da mesma forma que os íons mais pesados que são frequentemente utilizados, pois o acoplamento spin-orbita, necessário para se aumentar a transferência de energia no processo citado anteriormente, depende dentre outros fatores do tamanho do íon escolhido. Assim, devido à ausência de informações a respeito de sistemas complexos contendo íons lantanídeos e níquel ou crômio, fora então decidido desenvolver esses tipos de sistemas.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Os elementos terras raras

O uso de lantanídeos, elementos do La ao Lu, que fazem parte das chamadas terras raras quando se acrescenta a este grupo o ítrio e o escândio, vem crescendo cada vez mais, onde as aplicações são as mais diversas, tais como: OLED's (do inglês: diodos orgânicos emissores de luz), biosensores, amplificadores ópticos, laser, conversão de energia solar, *upconversion* (do inglês: conversão ascendente), craqueamento de petróleo, ímãs permanentes entre outros.^{3,4,5}

Muitas destas aplicações devem-se às propriedades luminescentes bem definidas da maioria destes íons, principalmente no estado de oxidação +3. Dentre todos, o európio(III) é um dos íons mais estudado e aplicado como emissor no vermelho, além de ser estrategicamente utilizado como sonda espectroscópica em função das suas transições intra-configuracionais serem sensíveis ao ambiente químico no qual o mesmo se encontra. Essas emissões ocorrem entre níveis de energia advindos dos orbitais $4f$, sendo o preenchimento eletrônico deste orbital o que define os elementos lantanídeos, por serem os últimos preenchidos, seguindo a ordem de preenchimento de energia, (embora o lantânio não apresente elétrons nos orbitais f , ainda assim apresenta propriedades químicas semelhantes aos outros lantanídeos).⁴ Essas transições são proibidas pelas regras de seleção de Laporte e muitas vezes de spin também, e por essa razão a absorvidade molar dos lantanídeos é relativamente baixa. Este fato pode ser contornado coordenando estes íons metálicos à moléculas orgânicas em sistemas complexos, através do efeito antena, ou inserindo-os em matrizes inorgânicas capazes de transferir energia ao centro emissor.^{5,6}

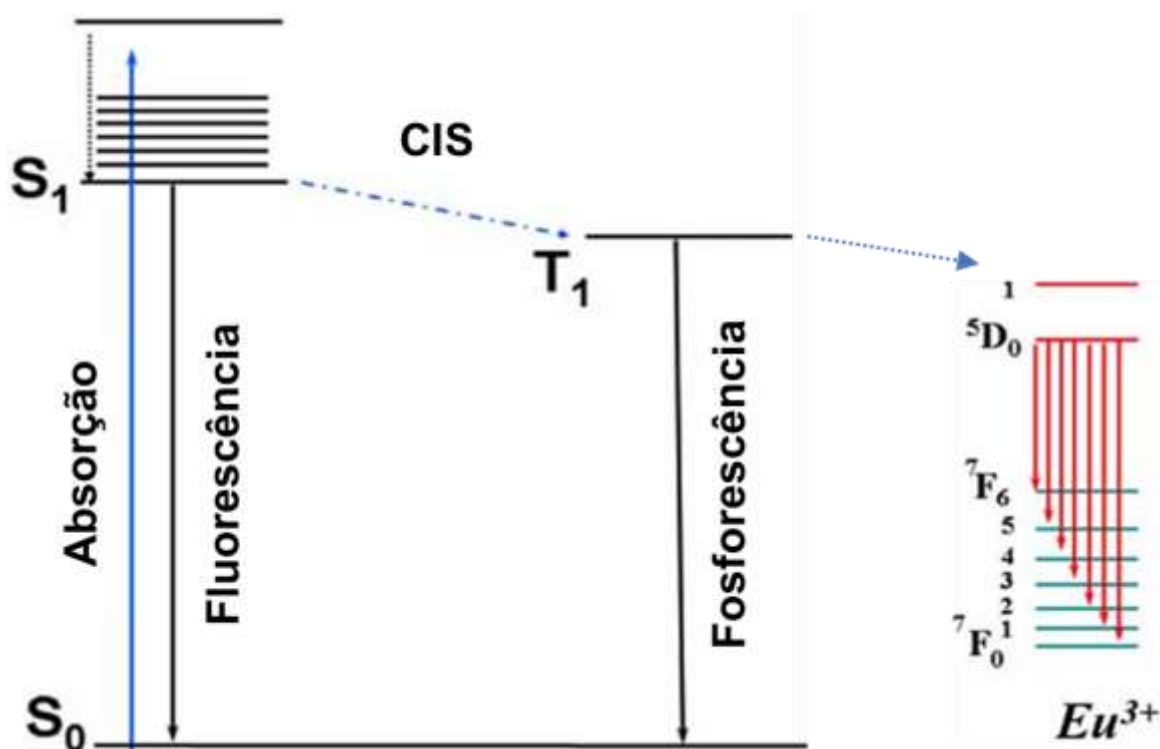
1.2 Complexos de íons lantanídeos e Efeito Antena

Na busca de sistemas com maiores eficiência e rendimento quântico de emissão têm sido cada vez mais investigados e desenvolvidos compostos contendo lantanídeos coordenados a ligantes orgânicos.^{4,5,6} Os ligantes orgânicos atuam como fortes receptores de energia provenientes de uma fonte, como por exemplo, a radiação ultravioleta, e a transferem para o íon metálico. Este processo é conhecido como sensibilização por ligante ou “efeito antena”,⁷ que excita os íons em um mecanismo favorecido em relação à excitação direta do metal. A

adição do ligante que apresente alta absortividade molar faz com que o sistema tenha mais fótons absorvidos, podendo, portanto, favorecer uma maior população do nível emissor do íon lantanídeo.⁸

O processo pelo qual ocorre a absorção de energia pela molécula orgânica pode ser descrito pelo diagrama simplificado de Jablonski, **Figura 1**, que representa também outros processos fotofísicos possíveis. A excitação se faz a partir de uma fonte de radiação eletromagnética, havendo então absorção de energia, onde há a promoção de elétrons do estado fundamental (S_0) para um estado singleto excitado (S_1). O cruzamento intersistema (CIS) é a passagem entre estados de spins diferentes, como do estado singleto (S_x) para o estado tripleto (T_x). Fluorescência é a emissão a partir do estado singleto excitado ($S_1 \rightarrow S_0$), e fosforescência, a partir de um estado tripleto excitado ($T_1 \rightarrow S_0$).⁹ Há ainda a possibilidade de transferência de energia para o nível emissor do metal, desde que este nível esteja abaixo do estado tripleto do ligante.⁹

Figura 1: Diagrama simplificado de Jablonski representando o efeito antena em complexos de íons lantanídeos.



Fonte: Modificado de 9.

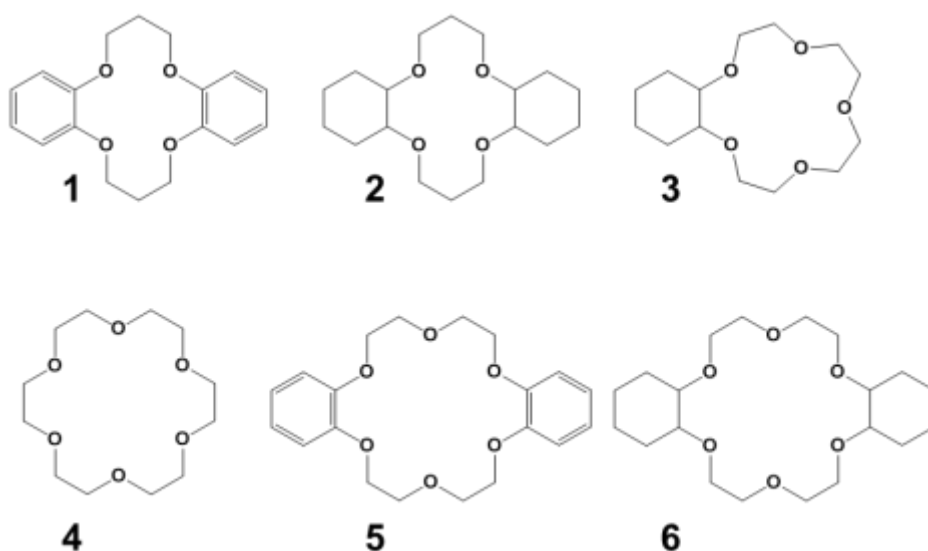
Pelo diagrama anteriormente descrito, fica claro que quanto mais elétrons chegarem aos níveis excitados do lantanídeo, maior será a intensidade de emissão. Uma etapa limitante desse

processo de bombeamento é o CIS, que é uma transição proibida por spin, já que ocorre com a mudança de multiplicidade (Δl diferente de 0).⁹

Diferentes compostos orgânicos são frequentemente utilizados como ligantes, principalmente os que possuem átomos de oxigênio e nitrogênio em sua estrutura, os quais têm densidade eletrônica disponível para coordenar ao metal. As β -dicetonas, desta forma, configuram uma classe de ligantes bastante utilizada já que apresentam duas carbonilas aptas à coordenação, onde a segunda está na posição β em relação à primeira, assim como os ácidos carboxílicos, com um grupo carboxila que se liga pelos átomos de oxigênio.

Uma outra classe que merece destaque dentro da química de coordenação são os ligantes poliéteres macrocíclicos, ou “coroas”, que ao serem descobertos por C. J. Pedersen, em 1964¹⁰, foram utilizados na síntese nada usual de complexos com metais alcalinos e alcalinos terrosos, devido a sua habilidade na estabilização de tais metais. Pedersen reportou a síntese de mais de 50 poliéteres cíclicos nos quais o tamanho dos anéis macrocíclicos, o número de oxigênios éteres, e o número e tipo de grupos substituintes no anel foram largamente variados. Na **Figura 2** tem-se alguns exemplos.

Figura 2: Fórmulas estruturais de alguns poliéteres coroa típicos, com as seguintes denominações triviais: 1. Dibenzo-14-coroa-4 (DB14C4); 2. Diciclohexil-14-coroa-4 (DC14C4); 3. Ciclohexil-15-coroa-5 (C15C5); 4. 18coroa-6 (18C6); 5. Dibenzo-18-coroa-6 (DB18C6) 6. Diciclohexil-18-coroa-6 (DC18C6).



Fonte: Adaptado de 10.

A descoberta de éteres coroa foi seguida pela síntese de poliéteres macrocíclicos contendo três cadeias de poliéter unidas por dois nitrogênios de ponte. Estes compostos têm cavidades tridimensionais as quais podem acomodar um íon metálico de tamanho adequado e formar um complexo de inclusão. As denominações da IUPAC para estes compostos são de certa forma incômodas, mas desde que foi mostrado que a complexação por um ligante bicíclico envolve o enovelamento do íon metálico, estes ligantes são chamados de criptandos, e os correspondentes complexos, criptatos.¹⁰ Por esta capacidade de enovelar íons metálicos, o que dificulta a coordenação com moléculas de água, criptatos também podem ser utilizados para complexar-se com európio(III)¹¹ protegendo o metal da desativação não radiativa via fônons que moléculas de água poderiam causar. Moléculas essas que podem ser facilmente estimadas através da equação de Horrocks, fazendo uso dos valores das taxas de decaimento do material.¹²

A equação de Horrocks simplificada (que não desconsidera osciladores provenientes de outros grupos, como C-H, por exemplo) para complexos de európio(III) é a descrita abaixo, na Equação 1.

$$q(H_2O) = 1,11 \left(\frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_{rad}} - 0,31 \right) \quad \text{Equação 1}$$

Onde $q(H_2O)$ é o número de moléculas coordenadas na primeira esfera de coordenação do íon európio,¹² os valores 1,11 e 0,31 são constantes associadas ao íon európio, o τ_{exp} é o valor do tempo de vida do estado excitado e τ_{rad} é o valor inverso ao A_{rad} , ou seja, taxa de decaimento radiativo.

Vale a pena destacar que tanto criptatos, quanto éteres coroa bidimensionais^{13, 14, 15} têm sido amplamente utilizados na produção de complexos com lantanídeos, buscando os efeitos de intensificação da luminescência voltados para diversas aplicações.^{5,16,17,18,19,20}

Grande parte da intensificação da luminescência gerada pela presença de éteres coroa ou criptatos em sistemas envolvendo íons lantanídeos se dá pela capacidade que os mesmos têm em evitar a presença de moléculas de água no ambiente em que o metal se encontra, reduzindo decaimentos por vias não radiativas, como vibrações moleculares. No entanto, quando o éter coroa ou criptato apresenta grupos cromóforos em sua estrutura, tais como o Dibenzo-14-coroa-4 (DB14C4) e o Dibenzo-18-coroa-6 (DB18C6), **Figura 2**, representações 1 e 5 dos éteres coroa, respectivamente, aumenta-se a absortividade molar na região do UV²¹ e, portanto, a possibilidade de transferência de energia mais efetiva para o metal enovelado pelo criptato.

Dentre os éteres coroas mais utilizados destacam-se aqueles de tamanho intermediário, como o 15C5 e o 18C6. Estes são comumente utilizados pois apresentam uma “coroa” com tamanho de cavidade que se aproxima dos raios dos lantanídeos e, assim, possibilitam

coordenações mais efetivas. Por exemplo, o íon európio(III) apresenta raio iônico de aproximadamente 94,7 Å e 1,07 Å, considerando número de coordenação 6 ou 8, respectivamente,^{22,23} e, portanto, é estabilizado com éteres coroa que apresentem raios das coroas similares ao seu. Dos éteres coroa citados acima, o 15C5 possui uma cavidade que varia entre 0,86 Å e 0,92 Å; o 18C6 por sua vez, possui um tamanho de cavidade que varia entre 1,34 Å e 1,55 Å.²⁴ Pelos valores anteriormente citados, podemos supor que estes podem alocar íons lantanídeos, porém o mais adequado para o íon európio(III) é o éter coroa 18C6. Embora este possua uma cavidade ligeiramente maior, essa diferença não impede que o íon európio(III) se coordene aos átomos de oxigênio e se mantenha estabilizado no sistema.

Novamente, apesar desse éter coroa 18C6 apresentar tamanho relativamente compatível ao íon európio(III), ele não absorve na região do visível e nem do UV próximo, o que dificulta a sua utilização como sensibilizador. Para contornar esse problema, pode-se utilizar um outro éter coroa, que apresente também uma “coroa” de 18 membros, mas que possua grupos aromáticos em sua constituição. Nesse caso, a presença dos grupos aromáticos possibilita transições na região do UV próximo, através de transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, e portanto, na região de energia onde a transferência para o íon európio(III) seja possível.

Pensando nisso, um éter coroa interessante para a síntese desses complexos é o DB18C6 (onde DB significa dibenzo), porém já existem sistemas relatados na literatura com esse ligante, e que se mostraram altamente luminescentes quando em associação com outros ligantes.¹⁵ Pensando na estrutura do ligante DB18C6, surgiu então a ideia de sintetizar um outro composto da mesma família, que também apresentasse 18 membros na coroa e que também apresentasse anéis aromáticos em sua constituição. Composto esse inédito e que pudesse gerar novos dados para ser comparado com a literatura disponível. Assim, a suposição de um novo éter coroa que apresentasse não mais 6 átomos de oxigênio, mas sim 4 átomos, poderia resultar em novos trabalhos acadêmicos, o que justifica o intento da síntese.

Apenas como forma de comparação, éteres coroa maiores, como o 21C7, apresentam tamanho de cavidade entre 1,7 Å e 2,1 Å,²⁴ o que o tornaria um ligante não muito adequado para complexar com íons európio(III), uma vez que a grande diferença entre o raio do íon e a cavidade do éter coroa possibilitaria ligações covalentes com baixa energia, o que refletiria diretamente na estabilidade do complexo sintetizado.

O processo de sensibilização do íon lantanídeo por parte da energia absorvida e transferida pelo ligante é denominado “efeito antena”. Para que este efeito possa ocorrer satisfatoriamente, é necessário que haja certa diferença entre os níveis excitados do metal e o

nível tripleto dos ligantes, a fim de se evitar emissões que não sejam do centro emissor lantanídico, e a emissão simultânea por parte dos ligantes, tornando-os, assim, ineficientes como sensibilizadores.^{9,25} Esse fato reduziria o rendimento quântico, que é a razão entre a taxa de emissão radiativa pela taxa de emissão total de um determinado nível emissor.²⁶ Assim deve-se cuidadosamente escolher ligantes cujas energias dos estados tripletos sejam adequadas para maximizar o processo de transferência.

Normalmente, a comprovação de que a energia do estado tripleto favorece a transferência é feita a partir da produção de complexos análogos que mimetizem a estrutura do complexo luminescente, utilizando íons não emissores no visível tais como Gd^{3+} ou La^{3+} quando os sistemas envolvem íons lantanídeos.¹³

Com relação ao efeito da etapa CIS, **Figura 1**, que limita o processo de bombeamento entre os estados Singleto e Tripleto, já que é uma transição proibida por spin, pode-se utilizar um metal da segunda ou terceira série de transição para que o acoplamento spin-orbita nestes elementos, o qual aumenta de acordo com o aumento do período, provoque uma intensificação da probabilidade de mistura de estados. Esse aumento na probabilidade resulta em um relaxamento da regra de mudança de multiplicidade, embora isso já ocorra, em menor extensão, com íons lantanídeos por si só. Como exemplo de íons utilizados para aumentar a taxa do CIS, podemos citar com grande destaque Os, Ru e Re.^{27, 28}

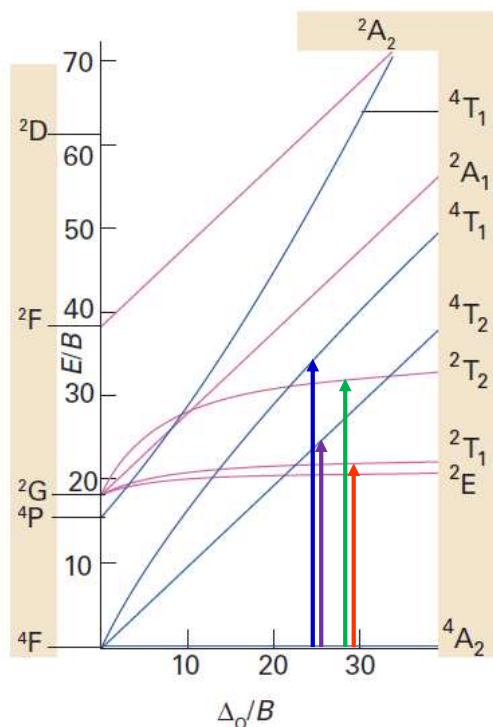
Complexos contendo metais de transição, em termos gerais, podem então ser usados com objetivo de aumentar a emissão dos lantanídeos, através de um ligante que haja como ponte entre esses dois íons metálicos.²⁷ Com isso, há uma maior transferência de energia para o lantanídeo, pois as transferências do estado tripleto são favorecidas devido a maior facilidade de ocorrer o cruzamento intersistema. Assim a população de elétrons no nível tripleto aumenta, e conseqüentemente a transferência de energia para o íon lantanídeo.

Sistemas contendo íons do bloco *d*, como por exemplo o Cr^{3+} , são frequentemente utilizados para tal propósito pois o crômio(III), nesse estado de oxidação possui configuração de valência d^3 e portanto, transições definidas na região do ultravioleta/visível, estas sendo permitidas pela regra de seleção de spin ($^4T_1$, $^4T_2 \leftarrow ^4A_2$). Além dessas duas transições permitidas, outras transições podem ser observadas nas regiões do visível/infravermelho próximo, sendo estas bandas estreitas e menos intensas em decorrência de serem proibidas por spin ($^2T_2 \leftarrow ^4A_2$ visível, $^2T_1$, $^2E \leftarrow ^4A_2$ infravermelho). Na **Figura 3** tem-se o diagrama de Tanabe-Sugano referente à configuração d^3 , onde estão indicadas as transições permitidas e proibidas por spin mencionadas anteriormente. Dessa forma, o crômio se mostra um sensibilizador

versátil para diversas aplicações na área de luminescência, uma vez que se pode excitá-lo em diferentes regiões do espectro eletromagnético, dependendo apenas da finalidade a ser estudada.

9,25

Figura 3: Diagrama de Tanabe-Sugano referente à configuração de um metal do bloco d, d^3 , onde $C = 4,502B$. As transições $^4T_1$, $^4T_2 \leftarrow ^4A_2$ (Azul e roxa), permitidas por spin, e $^2T_2 \leftarrow ^4A_2$ (verde) visível, $^2T_1$ (vermelho), $^2E \leftarrow ^4A_2$ infravermelho, proibidas por spin, estão indicadas no diagrama.



Fonte: Adaptado de 29.

É interessante mencionar que sistemas contendo crômio também podem manifestar o fenômeno de *upconversion* (conversão ascendente),³⁰ que se trata de um efeito não linear onde a excitação via múltiplos fótons de energia mais baixa produzem fótons de energia de emissão mais alta, configurando um processo do tipo anti-Stokes.³¹ A. Sorgho e colaboradores, por exemplo, reportaram a síntese de um complexo hétero-trinuclear contendo dois íons crômio(III) e um íon érbio(III) (fórmula molecular $[\text{CrErCr}(\text{L}1)_3]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{18} \cdot (\text{C}_3\text{H}_5\text{N})_{30}$, onde $\text{L}1 = \text{N,N-dietil-6-(1-metil-5-((1-metil-2-(p-tolil)-1H-benzo[d]imidazol-5-il)metil)-1H-benzo[d]imidazol-2-il)picolinamida}$). Nesse complexo, observou-se o fenômeno de *upconversion* a partir da absorção de dois fótons (um fóton por cada íon crômio(III)), com posterior combinação de suas respectivas energias e transferência para o íon emissor érbio(III), na região do verde. Assim, na eventual utilização de crômio em sistemas envolvendo íons

O níquel(II), por sua vez, configuração de valência d^8 , já tem sido aplicado matrizes inorgânicas na sensibilização de sistemas que apresentem o fenômeno de *upconversion*, embora sejam escassos trabalhos que envolvam a sensibilização específica de íons lantanídeos. O Ni^{2+} possui transições eletrônicas proibidas pela regra de spin, no visível/infravermelho próximo ($^1A_1 \leftarrow ^3A_2$ ultravioleta, $^1E \leftarrow ^3A_2$ infravermelho próximo), de acordo com o digrama de Tanabe-Sugano para configuração d^8 , **Figura 4**, o que possibilita o mesmo a ser usado nesses tipos de sistemas. Essa região do espectro eletromagnético é muito usada para absorção de energia por matrizes, com uma posterior emissão em menor comprimento de onda.

Dentre os sistemas contendo níquel manifestando o fenômeno de *upconversion*, pode ser citada a matriz CsCdCl₃,³² onde o níquel(II) fora adicionado, e após excitação na sua transição $^1E \leftarrow ^3A_2$ (aproximadamente 813 nm), observou-se luminescência em aproximadamente 610 nm. Os autores deste trabalho propuseram que os prováveis mecanismos

responsáveis por esta emissão na região do vermelho foram o GSA (*Ground State Absorption*), seguida de uma ESA (*Excited State Absorption*), ou seja, absorção através do estado fundamental e do estado excitado, respectivamente. Após a excitação a partir do estado fundamental do níquel(II) ($^3A_2$) para o nível excitado ^1E , há um decaimento de aproximadamente 6000 cm^{-1} para o nível $^3T_2$. Após esse decaimento, há uma reabsorção de fótons, sendo esses promovidos para o nível $^1T_2$, com posterior emissão radiativa. Nesse caso, a energia resultante foi da ordem de 16.400 cm^{-1} (610 nm, vermelho). Assim, o Ni^{2+} também é um íon que apresenta boas perspectivas em termos de suas propriedades ópticas para ser testado nos sistemas hetero-binucleares aqui propostos, a fim de se observar a manifestação do fenômeno de *upconversion*, e/ou a intensificação da taxa de CIS para favorecer a emissão do íon lantanídeo.

Outra vantagem tanto do Ni^{2+} quanto do Cr^{3+} em relação a outros metais de transição está no custo relativamente baixo de sais destes metais, e que traria vantagens com relação ao custo final dos sistemas heterobimetálicos caso opticamente atuem da forma desejada.³¹

1.3 Aplicações de complexos com lantanídeos

Dentre várias opções de aplicação para sistemas contendo lantanídeos destaca-se a utilização como marcadores biológicos.³³ Esses compostos têm o seu design especialmente planejado para que o composto final apresente certa afinidade por grupos biológicos de interesse, como por exemplo células cancerígenas dos mais diversos tipos.³³

Dentro da aplicação de complexos de európio(III) na área de bioimageamento, um trabalho muito interessante foi o desenvolvido por Utochinikova e colaboradores.³⁴ Nele, complexos contendo európio(III) ou térbio(III) como centros emissores foram sintetizados utilizando benzofuranatos como ligantes e aplicados em células do tipo HeLa. Células essas que foram obtidas a partir de um câncer cervical,³⁵ no intuito de se desenvolver biomarcadores luminescentes para esse tipo de célula. Os complexos apresentaram alta luminescência no meio celular e também alta solubilidade. Esse último fato foi explicado devido à presença de grupos ácidos carboxílicos nos ligantes, o que aumentou a polaridade do sistema e consequentemente aumentou a solubilidade no meio celular, que em grande parte é composto de água.

Ainda em bioimageamento, outro tipo de sistema que merece destaque é aquele envolvendo lantanídeos que manifestem o fenômeno de *upconversion*,^{31,36,37} Neste tipo de aplicação o uso destes sistemas é particularmente interessante, já que a fonte de radiação no IV

utilizada para excitar o biomarcador *upconverter*, entre outras vantagens, não gera autofluorescência do meio celular, aumentando a resolução das imagens e sua especificidade com relação a região marcada.

Atualmente os sistemas mais promissores são baseados em nanopartículas inorgânicas dopadas com lantanídeos, como por exemplo, NaYF₄ com estrutura do tipo hexagonal (tipo-β), quando dopado com Er³⁺ e Yb³⁺ ou Tm³⁺ e Yb³⁺, entre outras combinações.³⁸ Há estudos que envolvem *upconversion* em complexos lantanídicos moleculares,³⁹ tais como de complexo íon-associado de um quelato de érbio de 2-tenoiltrifluoroacetona e um corante cianina emissora no infravermelho próximo.⁷ Neste trabalho em específico, os autores compararam o sistema orgânico molecular baseado nos complexos sensibilizados com corantes e as nanopartículas *upconverters* inorgânicas, argumentando que se espera que o sistema molecular ofereça absorvidades molares mais altas, tamanhos menores mais definidos, e facilidade na adição de grupos funcionais. No entanto, deve-se salientar que este estudo em especial foi realizado em ambiente anidro, já que a presença de moléculas de água afeta consideravelmente o processo de conversão ascendente. Desta forma, este ainda é um desafio a ser superado para aplicação de complexos *upconverters* em sistemas biológicos *in situ*.

Além do aspecto de se desenvolver marcadores biológicos, sistemas (sejam eles complexos, matrizes inorgânicas ou nanopartículas) estão sendo sintetizados como marcadores luminescentes de células com atuação também na liberação controlada de compostos, entre eles NO, Oxigênio Singlete e de moléculas maiores, como fármacos.^{40, 41, 42}

No trabalho desenvolvido por J. N. Liu e colaboradores⁴² nanopartículas multifuncionais do tipo NaYF₄:Er/Yb@NaGdF₄-PEG, que apresentaram o fenômeno de *upconversion*, foram sintetizadas. Essas partículas foram capazes de direcionar os fármacos para a região nuclear das células cancerígenas do tipo HeLa e, simultaneamente, graças a manifestação do fenômeno de *upconversion*, as nanopartículas serviram como agentes de imagem reveladoras via ressonância magnética nuclear. O sistema foi tão bem desenvolvido que o imageamento via ressonância foi realizado em tempo real, simultaneamente à liberação do fármaco, o que permitiu um acompanhamento em tempo real da ação das nanopartículas nas células cancerígenas.

Em vários sistemas também são frequentemente utilizados metais do bloco *d*, dentre eles o rênio, ósmio, crômio, molibdênio e níquel, em associação aos íons lantanídeos (principalmente európio e térbio),^{31,40,37} como dopantes em matrizes inorgânicas. Esses metais são utilizados no intuito de se criarem deformações estruturais nas matrizes, onde essas

deformações favorecerão a manifestação ou o surgimento de fenômenos específicos, devido a modificação da simetria do sistema. Outra razão pode ser a inserção de uma propriedade específica de um determinado íon, gerando estruturas que apresentem propriedades únicas, possibilitando novas aplicações.

Neste contexto, sistemas complexos heterobimetálicos também estão sendo amplamente desenvolvidos, novamente com grande ênfase na área de bioimageamento celular, como o estudo de Yongquan Wu e colaboradores⁴³. Estes pesquisadores desenvolveram sistemas híbridos de complexos heterobimetálicos de európio(III) e irídio(III) ancorados em sílica mesoporosa, os quais foram aplicados em células sanguíneas de camundongos e depois em células do tipo HeLa. Inicialmente, os complexos foram injetados em camundongos para ser observado a compatibilidade com as células sanguíneas do hospedeiro e depois nas células do tipo HeLa para se observar a capacidade de marcação celular (resposta luminescente) nas mesmas. Nesse trabalho foi, portanto, introduzido um método onde estes sistemas híbridos são utilizados em estudos *in vivo*, inicialmente em animais, mas que apresenta potencial para ser aplicado futuramente em seres humanos. Porém não são encontrados sistemas heterobimetálicos contendo íons európio(III) e níquel(II), o que mostra o potencial do trabalho para aplicações futuras com a combinação aqui escolhida.

2. OBJETIVOS

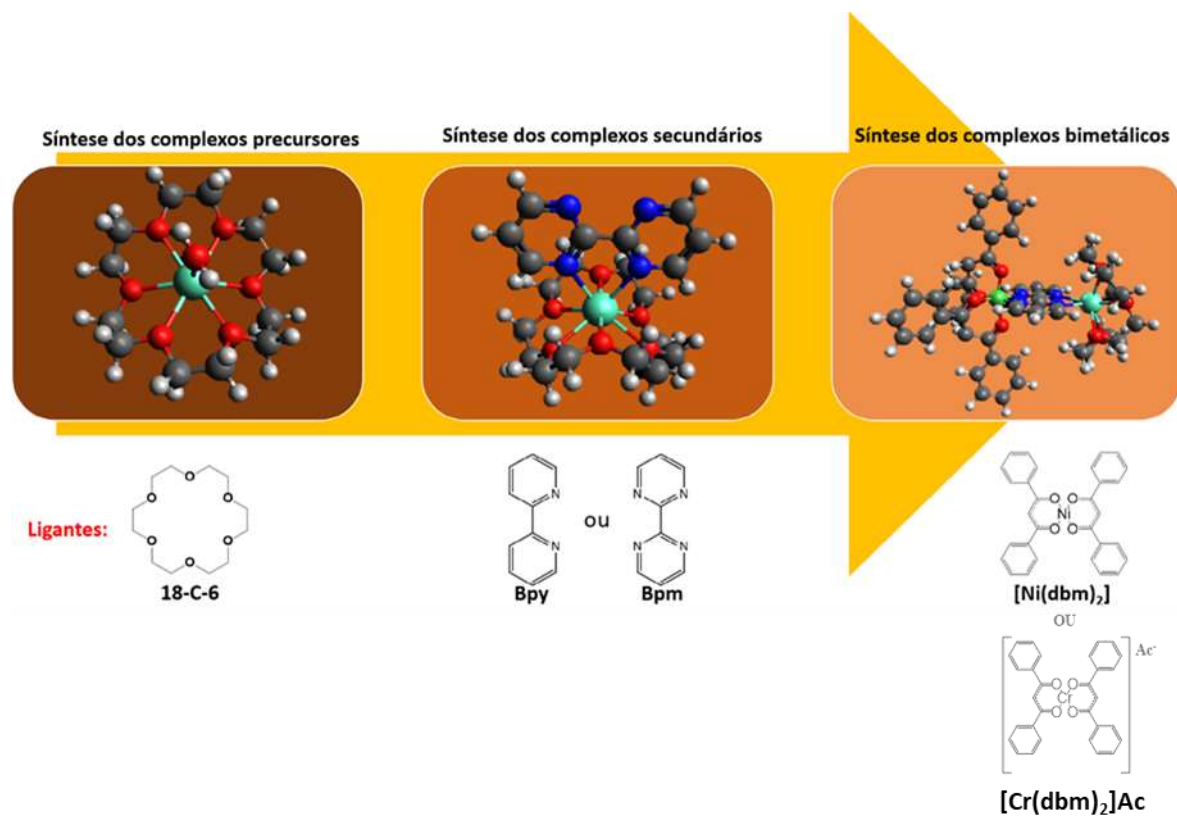
Este trabalho teve por objetivo geral sintetizar e caracterizar, estruturalmente e opticamente, um sistema heterobimetálico contendo o íon európio(III) coordenado a um éter coroa (18C6) em associação ao íon níquel(II) ou crômio(III), coordenado à β -dicetona dibenzoilmetano desprotonada (dbm), e avaliar sua aplicabilidade em dispositivos ópticos conversores de luz. Para a união dos dois complexos e formação do bimetálico foi utilizado o ligante 2,2' – bipyrimidina (bpm) em ponte, por este possuir 4 sítios coordenantes disponíveis para interagir com ambos os metais.

Para atingir os objetivos gerais, as seguintes etapas foram executadas:

- Planejamento do ligante do tipo éter coroa, inédito, do tipo dibenzo, com tamanho de anel menor do que os disponíveis comercialmente para favorecer a coordenação com Eu(III), sendo ele o Dibenzo-18-coroa-4 (DB18C4);
- Síntese e posterior caracterização do ligante inédito planejado, assim como o aprimoramento da rota sintética visando o aumento do rendimento; esta etapa demandou um tempo maior do que o previsto.
- Substituição do ligante do tipo éter coroa planejado por outros disponíveis comercialmente, sendo eles o DB18C6 e o 18C6, para a síntese e caracterização de complexos de Eu(III) precursores e a determinação do éter coroa mais adequado para a continuidade do trabalho;
- Síntese e caracterização dos complexos secundários de európio e de seus mímicos de gadolínio, que foram utilizados para determinação do estado tripleto do ligante em cada sistema. Os complexos secundários foram desenvolvidos a partir do complexo precursor com o ligante 18C6 juntamente com os ligantes 2,2' – bipyridina (bpy) e o ligante bpm, já citado anteriormente. A bpy foi utilizada inicialmente por ser da mesma família da bpm e economicamente mais viável para a etapa de desenvolvimento e adequação da rota sintética, que foi então aplicada para coordenar o ligante bpm ao complexo precursor;
- Síntese e caracterização dos complexos de níquel(II) ou de crômio(III) coordenado à β -dicetona dibenzoilmetano desprotonada (dbm), e avaliação da viabilidade do uso de cada um para a posterior preparação dos heterobimetálicos;
- Síntese e caracterização dos complexos bimetálicos contendo os íons lantanídeos já descritos nos tópicos anteriores e o complexo β -dicetonato de níquel(II).
- Avaliação das propriedades ópticas dos complexos sintetizados via espectroscopia de fotoluminescência.

Abaixo, na **Figura 5**, estão resumidos os objetivos deste trabalho.

Figura 5: Objetivos gerais do trabalho desenvolvido.



3 PARTE EXPERIMENTAL

Na **Tabela 1** tem-se a lista de reagentes utilizados ao longo deste trabalho.

Tabela 1: Lista de reagentes utilizados nas sínteses e caracterizações dos compostos.

Reagente	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Marca	Pureza (%)
Ácido clorídrico	HCl	36,50	Aldrich	37,0
Óxido de európio(III)	Eu ₂ O ₃	351,92	Aldrich	99,99
Óxido de gadolínio	Gd ₂ O ₃	362,50	Aldrich	99,99
Cloreto de níquel(II)	NiCl ₂	129,60	Aldrich	98,0
2,2' - bipyridina	C ₁₀ H ₆ N ₂	156,18	Aldrich	99,0
2,2' – bipyrimidina	C ₈ H ₆ N ₄	158,16	Aldrich	97,0
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	84,93	Synth	99,5
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	Synth	99,5
n-butanol	C ₄ H ₉ OH	74,12	Synth	98,5
Pirocatecol	C ₆ H ₆ O ₂	110,11	Aldrich	99,0
1,5-dibromopentano	C ₅ H ₁₀ Br ₂	229,94	Aldrich	97,0
2 -cloroetileter	C ₄ H ₈ Cl ₂ O	143,01	Aldrich	99,0
Hidróxido de sódio	NaOH	40,01	Aldrich	98,0
Cloreto de cromo(III)	CrCl ₃	158,36	Aldrich	99,0
Acetato de sódio	C ₂ H ₃ ONa	82,03	Aldrich	99,0

3.1 Síntese do ligante do tipo éter coroa DB18C4

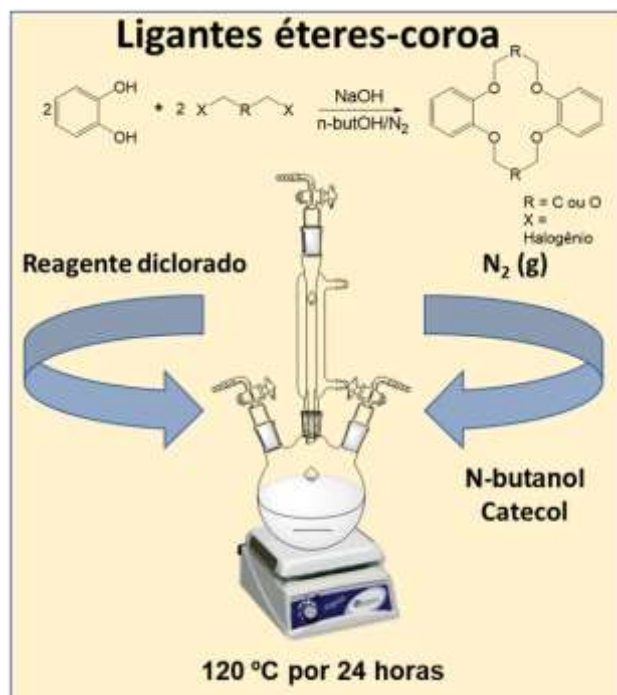
3.1.1 Primeira rota de síntese utilizada

Em função dos intermediários utilizados para a síntese do ligante pretendido serem facilmente oxidados ao ar, é necessário o uso de um sistema com atmosfera inerte. Normalmente, para este tipo de síntese, se utiliza de técnicas de Schlenk, onde tem-se uma linha composta de dois sistemas independentes, um com vácuo e outro com gás inerte. O procedimento se faz alternando o meio reacional entre as atmosferas de vácuo e inerte através de sucessivos ciclos. Neste presente trabalho, no entanto, para garantir uma quantidade mínima de agentes oxidantes no meio, foi feito o uso de técnica de Schlenk adaptada, ou seja, o meio foi apenas saturado com gás inerte, no caso gás N₂, incluindo borbulhamento no meio reacional. A seguir tem-se uma descrição do procedimento adotado.

Em um sistema montado de acordo com o esquema da **Figura 6**, utilizando um balão de três bocas com barra magnética, um condensador e três torneiras de vidro com junta esmerilhada, foi adicionado o solvente da síntese (n-butanol) ao balão reacional. Em seguida, um pequeno cano de plástico flexível foi introduzido no sistema através de uma das torneiras de vidro para que o solvente fosse borbulhado com gás nitrogênio (N₂) durante 15 minutos. Após esse período, o catecol foi adicionado sob agitação para sua solubilização e o sistema foi novamente borbulhado por mais 15 minutos com gás nitrogênio. Adicionou-se, então, hidróxido de sódio ao meio para desprotonação do catecol sendo o sistema deixado sob agitação por mais 1 hora a 40 °C. Por fim, foi introduzido o reagente diclorado, no caso o 1,5 – dibromopentano, para a formação do produto de interesse. O sistema reacional foi isolado fechando-se as torneiras de vidro e então inserido em um banho de óleo à temperatura de refluxo do n-butanol (aproximadamente 120 °C) por 24 horas.⁴⁴ Após o término da síntese, a mistura reacional foi vertida em água e então acidificada com ácido clorídrico 6 mol/L. A mistura foi então extraída com clorofórmio e seca em estufa.

A seguir, na **Figura 6**, é mostrado a síntese do ligante DB-18C4. Rendimento = 14%.

Figura 6: Esquema experimental utilizado para a preparação do ligante DB18C4.

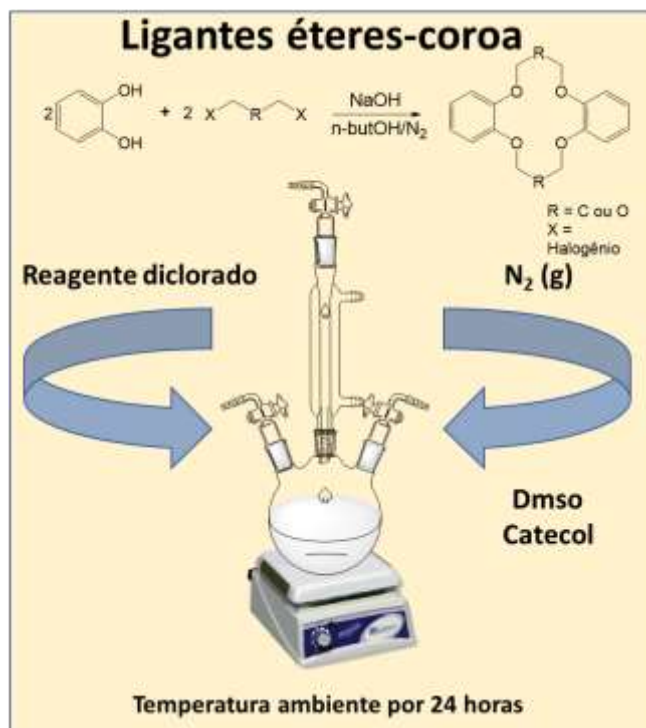


3.1.2 Segunda rota de síntese utilizada

A segunda rota da síntese utilizada para o desenvolvimento do ligante DB18C4 foi praticamente a mesma anterior, mudando-se apenas o solvente da reação, agora fazendo uso de dimetilsulfóxido (dmso) e temperatura ambiente. Nos resultados e discussões desse trabalho serão mostrados o porquê dessas pequenas mudanças terem resultado em um aumento tão significativo do rendimento de síntese. Como o novo ligante (dibenzo-18-coroa-4, DB18C4) só teve a sua síntese aprimorada no período final do desenvolvimento desta dissertação de mestrado, justificou-se o uso de ligante comercial da mesma família para a preparação sequencial dos complexos luminescentes, objetivo principal do presente trabalho.

A seguir, na **Figura 7**, é mostrada a síntese do ligante DB-18C4 via rota sintética 2. Rendimento = 80%.

Figura 7: Esquema experimental utilizado para a preparação do ligante DB18C4.



3.2 Síntese dos complexos

3.2.1 Preparação das soluções de cloreto de lantanídeos

Para o preparo das soluções foram pesadas massas dos seus respectivos óxidos e adicionadas em um béquer com agitação. Inicialmente foi utilizada água como solvente e ácido clorídrico concentrado (Synth, 37%) para que o óxido fosse solubilizado. Após a abertura dos óxidos, as soluções foram evaporadas até volume mínimo e então foi adicionado etanol (Synth, 99,5%). Por fim, o pH das soluções foram ajustados utilizando hidróxido de amônio 1 mol/L até pH entre 4,5 e 5. As soluções foram padronizadas utilizando o mesmo procedimento de titulação complexométrica descrito mais abaixo no texto.

3.2.2 Síntese do complexo precursor e complexos secundários

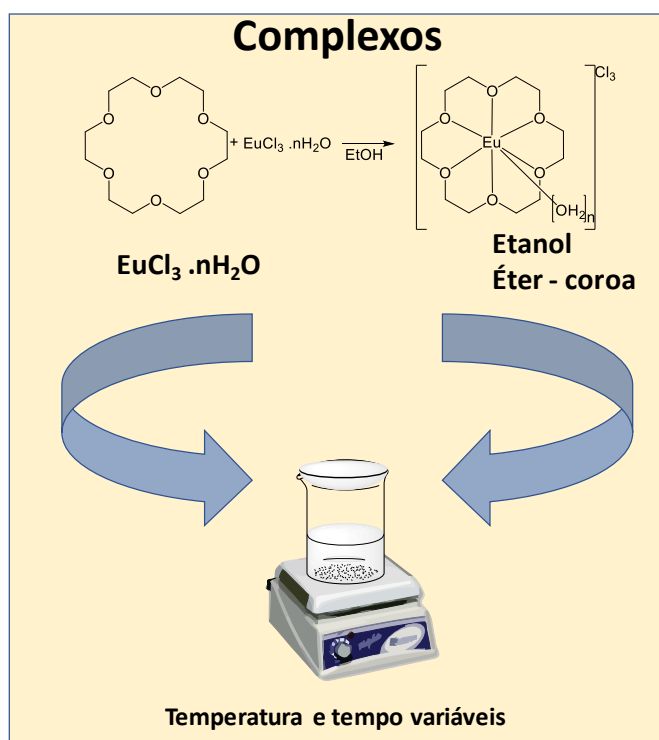
Para a síntese do complexo precursor, cuja denominação ao longo do texto será $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y]\text{Cl}_3$, em um sistema reacional convencional aberto, utilizando béquer, foram adicionados etanol, o ligante 18C6 (Aldrich, 99%) e solução de $\text{EuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 0,069

mol/L. Em seguida, a temperatura do sistema foi elevada até que houvesse a precipitação do produto, o qual foi então coletado via filtração, lavado com etanol gelado e teve a sua pureza confirmada através do uso de placas de TLC (Cromatografia de camada fina, do inglês *Thin Layer Chromatography*).

Na síntese dos complexos secundários o ligante foi adicionado primeiramente para que fosse solubilizado, sendo esses ligantes a 2,2'-bipiridina (bpy, Aldrich, 99%) ou a 2,2'-bipirimidina (bpm, Aldrich, 99%), sendo então os complexos secundários denominados $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{bpy})_z]\text{Cl}_3$ e $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{bpm})_z]\text{Cl}_3$, respectivamente. Após solubilização dos ligantes, o complexo $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y]\text{Cl}_3$ foi adicionado ao sistema reacional e agitado a temperatura ambiente até a sua solubilização. Em seguida, a solução foi evaporada até a precipitação do novo complexo final. Por fim, foram realizados os mesmos procedimentos de isolamento, lavagem e testes de purificação feitos para o complexo precursor.

Essa mesma rota sintética foi empregada para produzir os complexos isoestruturais de gadolínio. Na **Figura 8** é mostrada a síntese dos complexos precursores, embora também seja representativa para a síntese dos complexos secundários. Rendimentos: $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y]\text{Cl}_3$: 88%; secundário com bpy: 35%; secundário com bpm: 33%. Isoestruturais com Gd(III): Próximos a 35%. (Rendimentos de acordo com a estequiometria proposta inicialmente, 1/1 complexo precursor/bpy ou bpm).

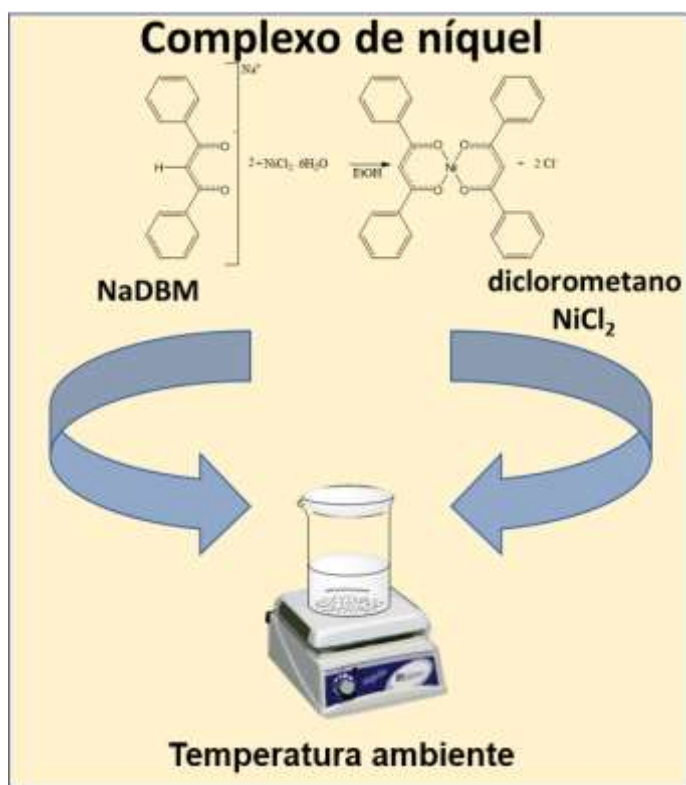
Figura 8: Esquema experimental utilizado para a preparação dos complexos precursor e secundários.



3.2.3 Síntese do complexo precursor de níquel(II)

Em um béquer foram adicionados o solvente diclorometano, (Synth, P.A.), o ligante Hdbm (Aldrich, 98%) e o sal de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 98%) em proporção 2:1. Em seguida, a solução foi agitada, a temperatura ambiente, até que houvesse a formação do precipitado (40 min). O precipitado foi então isolado via filtração e lavado com diclorometano. Na **Figura 9** é mostrada a síntese do complexo precursor de níquel, $[\text{Ni}(\text{dbm})_2]$. Rendimento: 83%.

Figura 9: Representação esquemática da síntese do complexo precursor de níquel.



3.2.3 Síntese do complexo precursor de cromo(III)

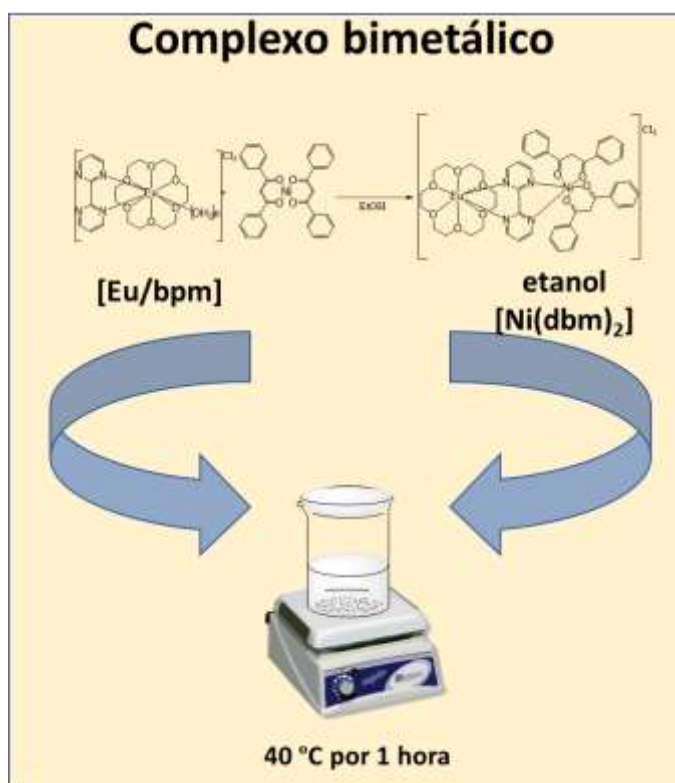
Sucessivas tentativas foram realizadas no intuito de se obter o complexo $[\text{Cr}(\text{dbm})_2]\text{Ac}$, porém não foram concluídas com sucesso, como será explicado nos resultados e discussões. Nestas tentativas, foram utilizadas relação estequiométrica ligante/metal 1; 2; 3/1. Uma vez que a síntese não obteve sucesso, as rotas utilizadas não serão descritas, ficando aqui apenas

mentado o seu intento, utilizando-se os reagentes CrCl_3 e acetato de sódio, em solução etanólica.

3.2.4 Síntese do complexo bimetálico

Em um béquer foram adicionados etanol (solvente) e o complexo secundário com o ligante bpm, $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{bpm})_z]\text{Cl}_3$. Após a sua solubilização, foi então adicionado o complexo de níquel, $[\text{Ni}(\text{dbm})_2]$, em proporção 1:1 com o complexo secundário com o ligante bpm, e a solução foi agitada por 1 hora a 40°C . Por fim, a solução foi evaporada e o complexo produzido, a partir daqui denominado $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\mu\text{-bpm})_z\text{Ni}(\text{dbm})_2]\text{Cl}_3$, foi filtrado, lavado e seco a temperatura ambiente. Na **Figura 10** está representada a síntese do complexo bimetálico. Rendimento: 39%.

Figura 10: Representação esquemática da síntese do complexo bimetálico.



Na síntese dos complexos de níquel(II), európio(III), gadolínio(III) e bimetálicos, não foi necessária a utilização de atmosfera inerte, uma vez que os lantanídeos em estado de oxidação $3+$ são estáveis em atmosfera comum, bem como os ligantes utilizados para

perfazerem as suas respectivas esferas de coordenação. A seguir, na **Tabela 2**, estão listados todos os ligantes utilizados, os complexos sintetizados e suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 2: Lista de compostos utilizados neste trabalho e a forma de citação no texto.

Composto	Nomenclatura a ser Utilizada
Dibenzoilmetano	Hdbm (protonado), dbm (desprotonado)
2,2'-bipiridina	bpy
2,2'-bipirimidina	bpm
18 crown (coroa) 6	18C6
$[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y]\text{Cl}_3$	Complexo precursor de európio
$[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{bpy})_z]\text{Cl}_3$	Complexo secundário com o ligante bpy
$[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{bpm})_z]\text{Cl}_3$	Complexo secundário com o ligante bpm
$[\text{Ni}(\text{dbm})_2]$	Complexo precursor de níquel
$[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\mu\text{-bpm})_z\text{Ni}(\text{dbm})_2]\text{Cl}_3$	Complexo bimetalico com európio
$[\text{Gd}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y]\text{Cl}_3$	Complexo precursor de gadolínio
$[\text{Gd}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{bpy})_z]\text{Cl}_3$	Complexo secundário de gadolínio com o ligante bpy
$[\text{Gd}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{bpm})_z]\text{Cl}_3$	Complexo secundário de gadolínio com o ligante bpm
$[\text{Gd}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\mu\text{-bpm})_z\text{Ni}(\text{dbm})_2]\text{Cl}_3$	Complexo bimetalico com gadolínio

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Técnicas utilizadas na caracterização do ligante DB18C4

3.3.1.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

As medidas de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro no Infravermelho SHIMADZU modelo IRAffinity-1, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Os espectros foram adquiridos utilizando as amostras diluídas em KBr, fazendo uso de 120 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} . Equipamento esse disponível na Central de Laboratórios Didáticos do Departamento de Química e Bioquímica, da FCT-UNESP, Campus de Presidente Prudente.

3.3.1.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

As medidas de UV-Vis foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo UV1800 de feixe duplo. O Equipamento está sob responsabilidade do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, docente no Departamento de Física da FCT-UNESP, Campus de Presidente Prudente. As análises foram realizadas utilizando etanol como solvente. Concentrações: európio(III) precursor: $2,2 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$; Eu/bpy: $1,6 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$; Eu/bpm: $3,2 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$; Eu/Ni: $1,7 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$. As medidas dos demais compostos foram realizadas de forma qualitativa, ou seja, em soluções sem concentração definida.

3.3.1.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e 2D HH COSY

As medidas de RMN foram realizadas utilizando um espectrômetro Bruker modelo Avance III HD 600 MHz (14,1 T), disponível na Central de Equipamentos Multiusuários do Instituto de química da UNESP, em Araraquara. Os espectros foram adquiridos utilizando as amostras solubilizadas em solventes deuterados, sendo eles o etanol *d*-6, D_2O e CDCl_3 .

3.3.1.4 Espectrometria de Massas

A medida de espectrometria de massas foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu, modelo QP2010 Plus, utilizando o método de introdução direta da amostra. Os

demais parâmetros operacionais foram: Temperatura da interface: 240 °C; Temperatura da câmara de ionização: 250 °C; Tempo de corte do solvente: 0,25 min; Tempo inicial: 0,30 min; Tempo final: 40,0 min; Programa de Temperatura do DI: Temperatura inicial: 50 °C, com aquecimento de 20 °C min⁻¹ até 350 °C e tempo de espera de 10 min. O equipamento está disponível no Laboratório de Química Orgânica Fina, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Eduardo R. Pérez González, docente do Departamento de Química e Bioquímica, da FCT-UNESP, Campus de Presidente Prudente.

3.3.1.5 Ponto de fusão

A medida de ponto de fusão foi realizada em um equipamento WRS-2A Microprocessor Melting-Point Apparatus, operando entre 110 °C e 220 °C, com amostra em tubos capilares de vidro. O equipamento está disponível na Central Analítica da FCT-UNESP, Campus de Presidente Prudente, sob responsabilidade do Departamento de Química e Bioquímica.

3.3.1.6 Análise elementar

A medida de análise elementar foi realizada em um equipamento da marca ThermoScientific, modelo FlashSmart. O método analítico utilizado foi a calibração externa com ajuste linear, usando os padrões de calibração BBOT, Sulfanilamida e Cistina Temperatura de análise: 950 °C. Tempo de análise: 12 minutos/replicata. O equipamento está disponível na central de análises químicas instrumentais do Instituto de Química de São Carlos, da USP, sob responsabilidade do prof. Dr. Hamilton Varela.

3.3.1.7 Difração de Raios X de monocristal

A medida de difração de raios X de monocristal foi realizada em um equipamento BRÜKER APEX II CCD diffractometer. Radiação Mo-K α (λ = 0.71073 Å) foi usada juntamente à um monocromador de grafite. As aquisições de informação e refinamentos foram realizadas utilizando SHELXS97. O equipamento está disponível na Universidade Federal do Triângulo mineiro, sob responsabilidade do Prof. Dr. Pedro I.S. Maia.

3.3.2 Técnicas utilizadas na caracterização dos complexos sintetizados

Além das técnicas de FTIR e UV-Vis, foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização:

3.3.2.1 Espectrometria de Massas

As medidas de espectrometria de massas foram realizadas em um equipamento da marca Thermo Scientific, modelo LCQ Fleet. Método utilizado nas análises: ESI por infusão direta. Modo positivo de identificação dos íons. O equipamento está disponível na Central de Equipamentos Multiusuários do Instituto de Química da UNESP, em Araraquara.

3.3.2.2 Espectroscopia de fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando um equipamento da marca HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222, com lâmpada de Xenônio, ozone free, equipado com uma fotomultiplicadora HAMAMATSU, modelo R928. As aquisições foram feitas a temperatura ambiente. O equipamento está disponível no Laboratório de Espectroscopia de Luminescência, sob a responsabilidade do prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro, docente do Departamento de Química Geral e Inorgânica, do Instituto de Química da UNESP, em Araraquara.

3.3.2.3 Titulação complexométrica

As medidas de titulação complexométrica foram realizadas utilizando microburetas calibradas, seguindo o seguinte protocolo: uma quantidade previamente pesada de amostra foi dissolvida em 10 mL de tampão acetato (pH = 5,4). Em seguida, uma ponta de espátula de indicador alaranjado de xilenol foi adicionada ao meio, resultando em uma solução de cor roxa. A solução foi então titulada com EDTA 0,001 mol/L até coloração amarelada. Todas as determinações foram realizadas em triplicata. Os equipamentos utilizados durante a titulação encontram-se disponíveis no Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores da FCT-UNESP, Campus de Presidente Prudente, sob responsabilidade dos docentes Ana Maria Pires e Sergio Antonio Marques de Lima.

3.3.2.4 Análise térmica

As medidas de análise térmica foram realizadas utilizando um analisador térmico da marca SHIMADZU modelo DTG-60H. AS medidas foram realizadas em atmosfera de ar sintético, fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min e porta amostra de alumina. O equipamento está disponível no Grupo de Pesquisa Química de Materiais, sob a responsabilidade do prof. Dr. Marco Antônio Schiavon, docente do departamento de Ciências Naturais da Universidade Federal de São João del-Rei, em Dom Bosco, Minas Gerais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Considerações Iniciais

Iniciando as discussões a respeito das sínteses e caracterizações dos compostos obtidos durante este trabalho, serão abordadas, no tópico 4.2, todas as técnicas utilizadas para caracterizar o ligante DB18C4 sintetizado.

Aqui, se faz necessária uma ressalva, para justificar a sequência de etapas executadas. Como a síntese do ligante inédito apresentou problemas durante a sua execução, sendo então necessário um tempo muito acima do previsto, ficou inviável a sua utilização na preparação dos complexos com íons lantanídeos, e, portanto, foram adquiridos comercialmente ligantes da mesma família, sendo eles o DB18C6 e o 18C6. Os mesmos foram testados na confecção de complexos com íons lantanídeos, porém os complexos de európio(III) com ambos os ligantes não apresentaram resposta luminescente considerável, o que pode ser explicado pelo baixo valor de estado tripleto do ligante, muito próximo ao do íon európio. Essa proximidade energética pode favorecer retrotransferências e, portanto, dificulta a sua utilização como sensibilizador. Ainda, a presença de anéis aromáticos no ligante DB18C6 desfavoreceu a síntese dos complexos secundários, devido ao impedimento estérico causado pelos mesmos. Dessa forma, pelos motivos anteriormente citados o ligante DB18C6 foi descartado como sensibilizador. Assim, neste trabalho serão mostrados apenas os estudos referentes aos complexos contendo o ligante 18C6.

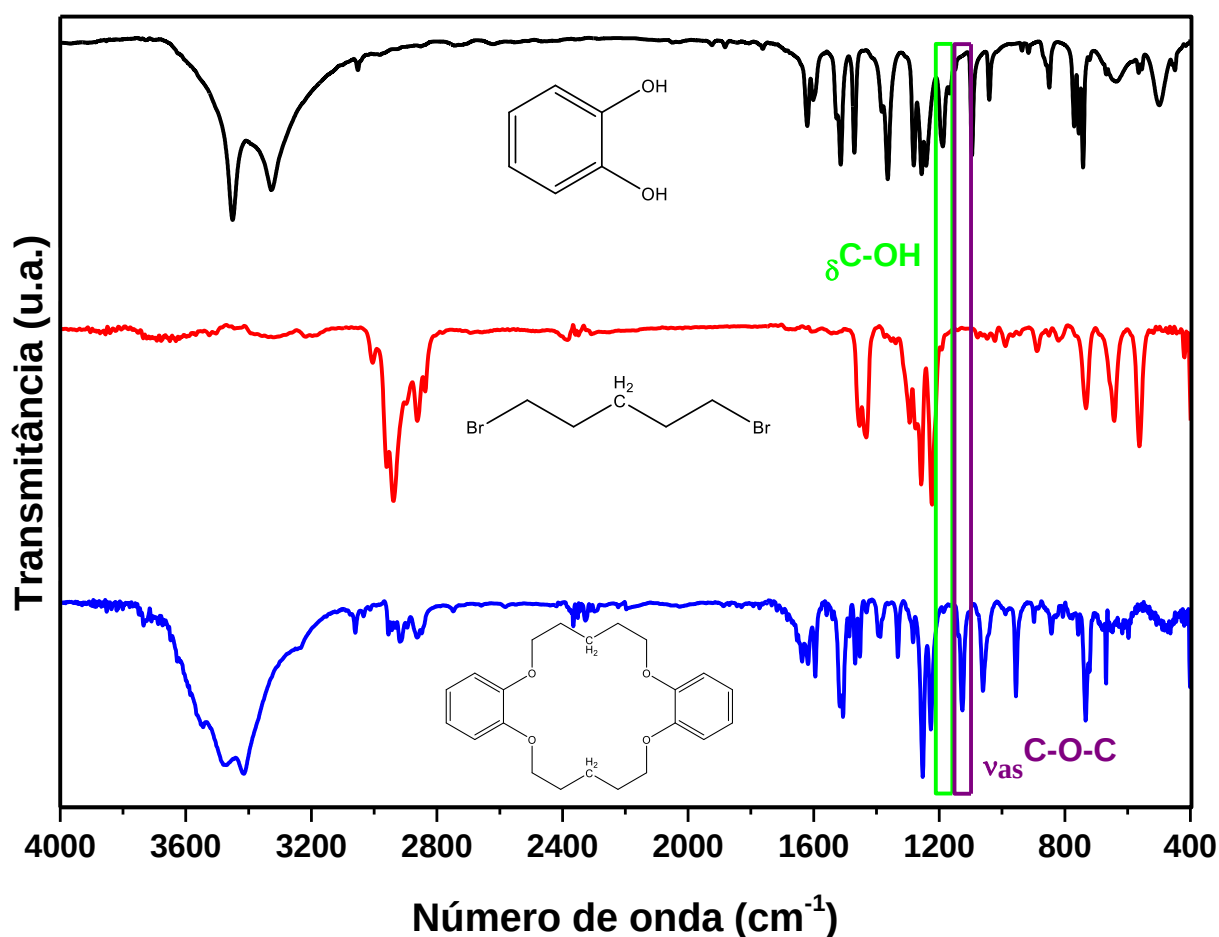
Com relação ao novo ligante proposto denominado DB18C4, nas etapas finais desse trabalho, este foi sintetizado com sucesso via rota número 2, caracterizado via espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) e UV-visível (UV-Vis), ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e espectroscopia correlata de HH (^1H RMN, ^{13}C RMN e 2D HH COSY), análise elementar, difração de raios X de monocristal (DRXM) e espectrometria de massas.

4.2 Síntese e caracterização do ligante DB18C4

4.2.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Após a síntese do ligante, este foi caracterizado inicialmente via FTIR, onde os espectros comparativos entre reagentes e produto sintetizado estão dispostos a seguir, na **Figura 11**.

Figura 11: Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho comparativos entre os reagentes utilizados, catecol (preto) e 1,5 – dibromopentano (vermelho), e do produto sintetizado DB18C4 (azul).



Através das comparações entre os espectros no IV, **Figura 11**, é possível sugerir a formação do ligante DB18C4, uma vez que foram atribuídos os estiramentos determinantes para a sua formação. Em caixa verde, 1190 cm^{-1} , é destacado a ausência da deformação O-H no ligante sintetizado, o que é um indício do acoplamento da cadeia carbônica do reagente dibromado ao oxigênio do reagente catecol, via substituição nucleofílica bimolecular. Como

consequência desse acoplamento, a ligação OH presente no catecol deixou de existir, como evidenciado na análise do espectro no IV. Além disso, em caixa roxa, 1123 cm^{-1} , é destacado o surgimento de uma nova banda, que é atribuída à presença do estiramento antissimétrico da ligação C-O-C, que só poderia existir se a reação tivesse ocorrido conforme o esperado. Finalmente, na região entre 3300 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} é possível visualizar uma banda alargada que pode estar relacionada à presença de moléculas de água e do álcool utilizado na síntese.⁴⁵

4.2.2 Ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e 2D HH COSY

Para a comprovação da estrutura proposta do ligante DB18C4 sintetizado, e confirmação dos resultados relativos à análise vibracional discutida no item anterior, fez-se uso de diferentes técnicas de ressonância magnética nuclear, cujos espectros resultantes estão dispostos nas **Figuras 12, 13 e 14**.

Figura 12: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H , do ligante DB18C4.

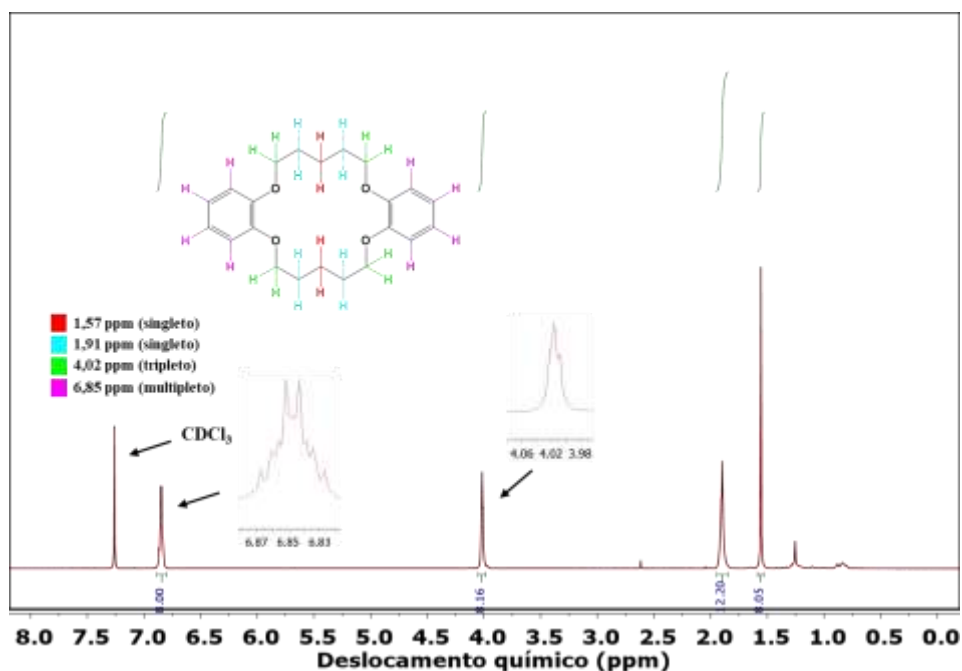


Figura 13: Espectro de ressonância magnética nuclear de 2D HH COSY do ligante DB18C4.

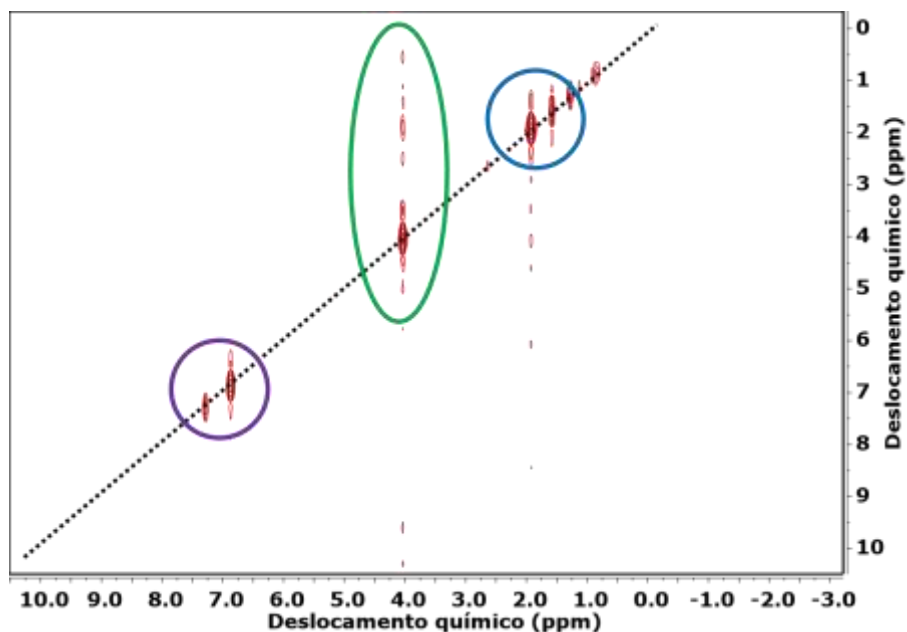
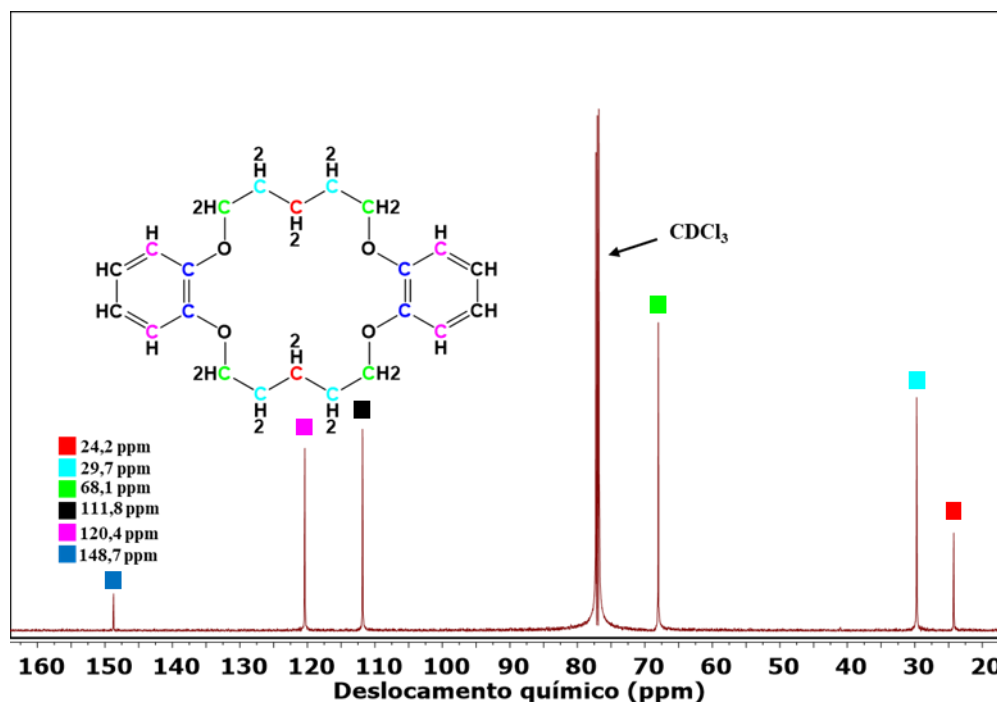


Figura 14: Espectro de ressonância magnética nuclear ^{13}C RMN do ligante DB18C4.



Quando observado o espectro de ^1H , **Figura 12**, vemos na região de 1,57 ppm um sinal característico de hidrogênios ligados à carbonos sp^3 , que foi atribuído aos hidrogênios presentes nos carbonos centrais da molécula (em vermelho). Aqui, temos um pequeno problema quanto ao número de componentes nesse sinal. Uma vez que a regra para o número de componentes nos sinais observados se dá por $2n+1$ (onde n é o número de hidrogênios vizinhos ao carbono onde o hidrogênio em questão está inserido), era de se esperar 5 componentes nesse sinal. Porém o mesmo apresenta apenas uma componente. Esse fato pode ser explicado pela presença de moléculas de água no sistema, que forma espécies HOD. O hidrogênio dessa espécie aparece nessa região,⁴⁶ o que gera uma intensificação do sinal e consequentemente uma diminuição da sua resolução. Em 1,91 ppm, é observado um sinal referente aos hidrogênios presentes nos carbonos sp^3 vizinhos aos centrais (em azul claro). Esses hidrogênios podem ser confirmados observando a **Figura 13**, onde há acoplamentos HH entre hidrogênios presentes em carbonos vizinhos (círculo azul escuro).

Em 4,02 ppm, **Figura 12**, há um sinal característico de hidrogênios próximos a átomos eletronegativos (no caso o oxigênio, sendo os hidrogênios presentes no carbono indicado pela cor rosa), o que gera um deslocamento de densidade eletrônica e consequentemente deixa esses hidrogênios mais ácidos em relação aos de menores valores de deslocamento químico. Esses hidrogênios foram confirmados através do espectro na **Figura 13**, onde observa-se um

acoplamento significativo com os hidrogênios presentes no carbono destacado em azul claro, e um acoplamento muito mais fraco com os hidrogênios presentes nos carbonos destacados em rosa. Isso faz sentido, uma vez que o grau de acoplamento, e consequentemente a intensidade do sinal observado no espectro de correlação (COSY) depende diretamente da distância entre os átomos em questão (círculo verde).

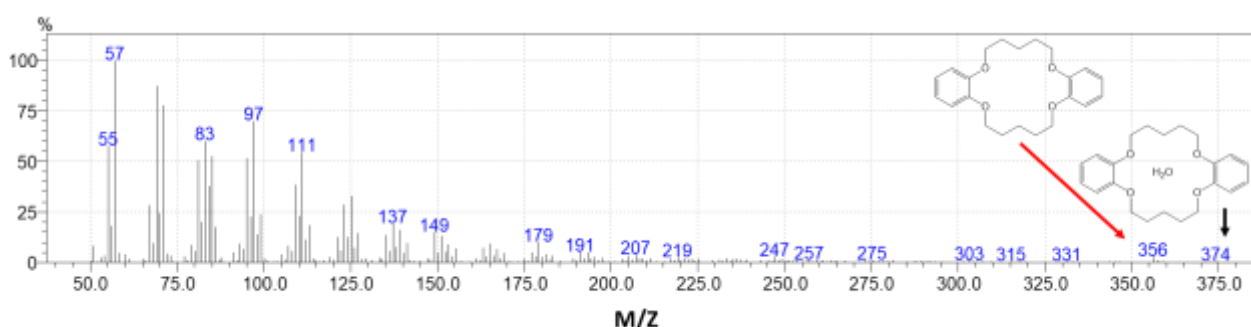
Em 6,85 ppm, ainda na **Figura 12**, é observado um sinal atribuído aos hidrogênios mais ácidos do sistema, presentes nos anéis aromáticos (na cor verde). Esses hidrogênios, apesar de serem diferentes, possuem deslocamentos químicos próximos, o que é esperado para hidrogênios presentes em sistemas sp^2 aromáticos. Novamente, esses hidrogênios são confirmados através da ausência de acoplamentos significativos com os hidrogênios presentes no centro da “coroa” do ligante, uma vez que os hidrogênios aromáticos estão relativamente distantes dos demais (círculo roxo). Porém, há um certo grau de acoplamento com o hidrogênio residual do solvente utilizado, o que ajuda a explicar a elevada solubilidade dele neste solvente.

Na **Figura 14**, onde tem-se o espectro de ^{13}C , podem ser observados os sinais dos carbonos presentes no ligante, sendo os deslocamentos químicos: 24,2 ppm (vermelho, carbonos centrais), 29,7 ppm (azul claro, carbonos vizinhos aos centrais), 68,1 ppm (carbonos da “coroa” vizinhos aos átomos de oxigênio), 111,8 ppm e 120,4 ppm (rosa e preto, anéis aromáticos) e 148,7 ppm (azul escuro, anéis aromáticos próximos ao átomo de oxigênio). Os valores de deslocamentos químicos, bem como a quantidade dos mesmos, corroboram os dados obtidos pelas técnicas de próton e, portanto, confirmam a estrutura do novo ligante sintetizado.

4.2.3 Espectrometria de massas (introdução direta)

Dando sequência, o ligante foi caracterizado via espectrometria de massas, utilizando o método de introdução direta. Essa técnica teve como finalidade observar com precisão o fragmento correspondente ao íon molecular do ligante sintetizado, bem como a possibilidade de haver algum composto coordenado ao centro da coroa, o que evidenciaria a habilidade coordenante do mesmo. O espectro resultante está disposto abaixo, na **Figura 15**.

Figura 15: Espectro de massas do ligante DB18C4.

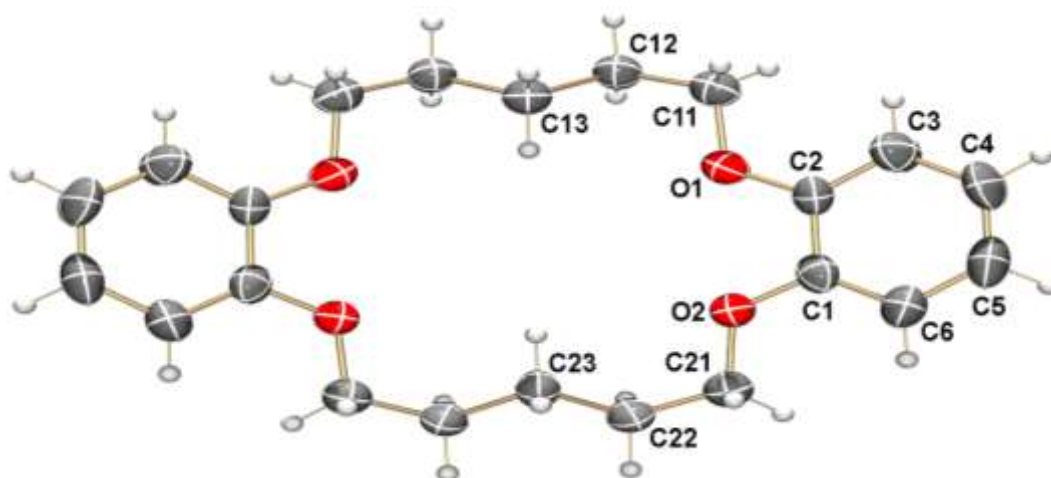


Através do espectro de massas, **Figura 15**, é possível observar a presença do íon molecular do ligante DB18C4, quando coordenado a uma molécula de água em M/Z igual a 374. Ainda, pode-se observar também a presença do íon molecular quando o mesmo não está coordenado a água, com M/Z igual a 356 Da. Os demais sinais observados, são característicos de decomposições térmicas sofridas pelo ligante. Com essas informações, bem como os dados já apresentados de ressonância e de FTIR, pode-se sugerir fortemente a formação do ligante proposto. Ainda, o sinal indicativo do ligante contendo uma molécula de água pode ser usado como uma evidência de que o ligante proposto, de fato, apresenta propriedades coordenantes, o que é excelente, uma vez que o intuito da síntese desse composto era justamente aplicá-lo como ligante em complexos.

4.2.4 Difração de raios X de monocristal

Uma vez que foram obtidos cristais do ligante DB18C4, estes foram caracterizados via difração de raios X de monocristal. Os cristais foram obtidos através do método da solubilização do produto da síntese seguida de evaporação lenta de solvente (clorofórmio). A estrutura gerada a partir dos cristais está disposta abaixo, na **Figura 16**.

Figura 16: Estrutura cristalina e molecular do composto, contendo esquema de numeração dos átomos para a unidade assimétrica (meia molécula) e com elipsóides termais em nível de 50% de probabilidade.



Como podemos observar acima, o ligante sintetizado apresenta exatamente a estrutura proposta no projeto inicial, contendo dois grupos aromáticos e duas cadeias carbônicas, ligados entre si por átomos de oxigênio. Para essa molécula orgânica foi determinada a fórmula estrutural, sendo $C_{22}H_{28}O_4$, com massa molar 356,44 g/mol. O sistema cristalino foi determinado como sendo ortorrômbico, com simetria espacial P_{nma} . Dessa forma, o composto pode finalmente ser considerado como o ligante DB18C4, uma vez que todas as técnicas utilizadas são corroboradas pelos dados de difração. Os demais dados obtidos estão dispostos no apêndice desse trabalho.

4.2.5 Ponto de fusão

Como forma de se obter mais um parâmetro físico-químico da nova molécula sintetizada, o ligante teve o seu ponto de fusão medido, obtendo-se o valor de $184,3 \pm 0,3$ °C. Esse valor é bem superior aos reagentes utilizados (catecol = 105 °C e 1,5 – dibromopentano = -34 °C)^{47,48} o que indica a formação de um novo composto, como também sugerido através das técnicas de FTIR, RMN e espectrometria de massas, e que esse novo composto é mais estável termicamente que os reagentes. Ainda, o pequeno valor de variação no valor de ponto de fusão indica que o composto apresenta pureza elevada. Apenas para efeito de comparação, o éter coroa comercialmente avaliável que possui estrutura mais próxima ao ligante sintetizado, o DB18C6 (dibenzo-18-coroa-6), possui ponto de fusão entre 162 e 164 °C.⁴⁹

4.2.6 Análise elementar

Uma vez que o ligante fora considerado sintetizado e caracterizado com sucesso, uma amostra do mesmo foi enviada para se determinar a pureza do composto sintetizado utilizando a técnica de análise elementar. Na **Tabela 3**, abaixo, são mostrados os valores calculados e experimentais de porcentagens de elementos no composto, sendo eles carbono, hidrogênio e oxigênio (determinado por diferença de porcentagens para 100%)

Tabela 3: Porcentagens elementares obtidas dos elementos químicos analisados.

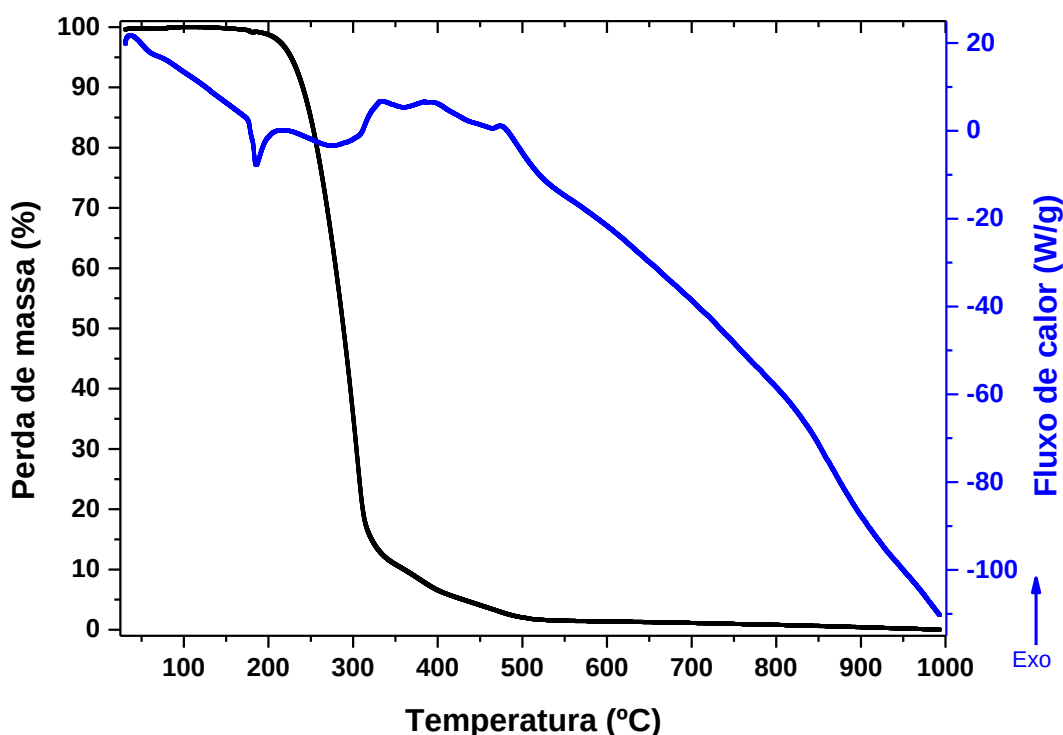
Elemento	% calculada	% experimental
Carbono	74,13	73,03
Hidrogênio	7,92	7,30
Oxigênio	17,95	19,43

As pequenas variações nos valores calculados e experimentais das porcentagens de cada elemento indicam que no ligante sintetizado há impurezas, em baixa porcentagem, as quais não influenciaram significativamente a medida de ponto de fusão. Considerando os valores obtidos experimentalmente em comparação aos valores calculados, podemos observar grande similaridade entre eles, o que sugere um composto com pureza elevada.

4.2.7. Análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

No intuito de se obter um perfil de decomposição térmica do material sintetizado, bem como melhores informações a respeito da pureza do material sintetizado, foram realizadas medidas de Termogravimetria e de calorimetria exploratória diferencial, onde os respectivos resultados estão dispostos abaixo, na **Figura 17**.

Figura 17: Curva termogravimétrica e DSC do ligante DB18C4 sintetizado.



A curva TG acima mostra que o produto inicia a sua decomposição em aproximadamente 250 °C, restando resquícios após 600 °C. Devido à grande inclinação da curva TG pode-se aferir elevado nível de pureza para o material sintetizado. Ainda, pela medida de DSC da amostra pode-se novamente observar o valor de ponto de fusão da amostra, sendo esse 184 °C aproximadamente. Esse valor corrobora o valor obtido via medida de ponto de fusão.

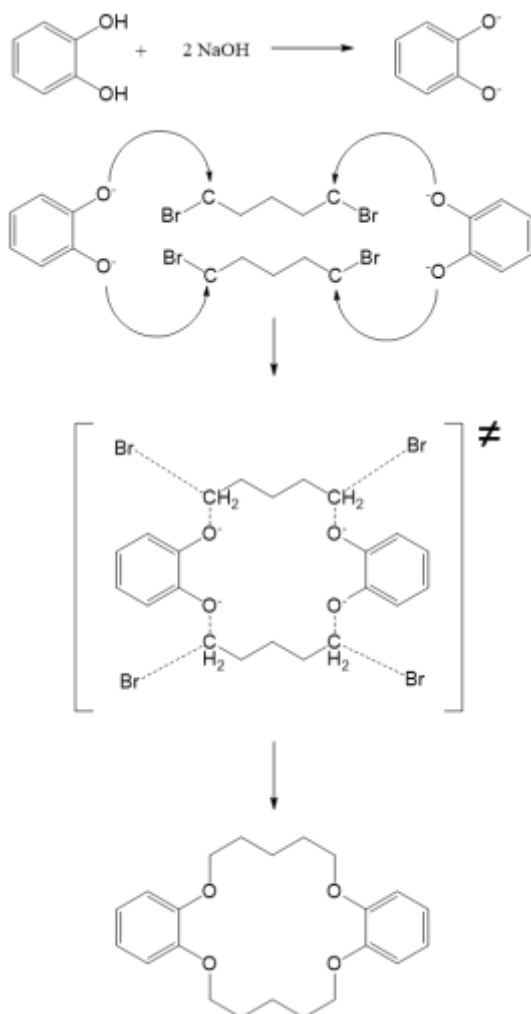
4.2.8. Comparação entre os métodos de síntese

Como discutido anteriormente, a rota número 2, que fora empregada na síntese final do ligante, apresentou rendimentos muito superiores à rota de síntese número 1 (80% contra 14%).

Para explicar o ocorrido precisamos definir qual o mecanismo da síntese do ligante. Sendo uma típica reação de substituição nucleofílica, ao analisarmos principalmente o substrato, vê-se que o mesmo é um haleto de alquila primário, ou seja, não possui ramificações no carbono que contém o átomo halogenado. Dessa forma, as possibilidades de reação via substituição nucleofílica seriam a SN_1 , onde um carbocátion seria gerado durante a reação, ou a SN_2 , onde a reação aconteceria através de uma síntese “concertada”, ou seja, onde o ataque nucleofílico e a saída do átomo halogenado aconteceriam simultaneamente.⁵⁰

Dessa forma, utilizando os conceitos básicos de química orgânica, tem-se que a possibilidade de uma reação onde existe a formação de um carbocátion primário é mínima frente a uma reação concertada. Portanto, tem-se uma síntese que segue como mecanismo geral uma reação do tipo SN_2 , **Figura 18**. Sabendo disso, tem-se que a reação em si ocorre através da interação entre uma base e um haleto de alquila para a formação de um éter, exatamente como descrito por Williamson.⁵¹

Figura 18: Mecanismo geral de síntese do ligante DB18C4.



Analisando os solventes utilizados nas duas rotas, vê-se que a primeira rota de síntese fora executada utilizando como solvente o n-butanol, enquanto na segunda utilizou-se dmso. A presença de um outro álcool, que não seja o nucleófilo da síntese, no sistema, gera uma competição entre possíveis nucleófilos.⁵⁰ Assim, essa competição entre um álcool primário e um álcool aromático gera um produto preferencialmente da reação com o álcool primário, que ocorre mais rapidamente devido ao menor impedimento estérico associado a sua molécula.⁵⁰

Outro fator a ser levado em consideração é que a temperatura utilizada na rota número 2 fora consideravelmente menor do que a da rota número 1. Isso se explica devido a possibilidade de interação entre o solvente e os reagentes, onde um solvente polar prótico (n-butanol) pode interagir com o catecol através de forças de hidrogênio e também por interação de dipolos.⁵⁰ Quando utilizado o dmso, apenas interações entre dipolos são possíveis. Dessa forma, é necessário uma energia muito menor no sistema para quebrar as camadas de solvatação entre os reagentes e promover as colisões efetivas que resultarão no produto desejado.⁵⁰ Assim, fica claro que a escolha do dmso como solvente fora determinante no sucesso da síntese do ligante DB18C4.

4.3 Complexos de európio(III) sintetizados

4.3.1 Considerações iniciais

Como citado inicialmente, seriam utilizados complexos de crômio(III) para a tentativa de se desenvolver sistemas que apresentassem o fenômeno de *upconversion*, porém os complexos de crômio(III) sintetizados não puderam ser aplicados nas sínteses dos complexos bimetalícos, uma vez que o crômio no estado de oxidação +3 forma complexos muito estáveis com β -dicetonas em proporção 1:3 (crômio: β -dicetona). Assim, sendo a β -dicetona um ligante que se coordena, preferencialmente, por dois sítios de coordenação, apresentando um efeito quelante, o complexo formado apresentou então as seis posições de coordenação do crômio(III) preenchidas. Sendo o crômio um metal do primeiro período da série de transição, esse é o número de coordenação máximo que o mesmo pode apresentar. Dessa forma, a utilização dos complexos de crômio foi descartada.

A partir desse ponto, iniciaremos as discussões referentes às sínteses e caracterizações dos complexos que foram desenvolvidos com sucesso durante esse trabalho. Novamente, é reforçado aqui a ausência do ligante DB18C4 (sintetizado com sucesso na etapa final desse trabalho) nos complexos, que fora substituído pelo ligante comercial 18C6, como já discutido anteriormente. A seguir, serão mostradas todas as técnicas e estudos utilizados para sugerir estruturas para os complexos sintetizados, assim como a avaliação óptica dos mesmos.

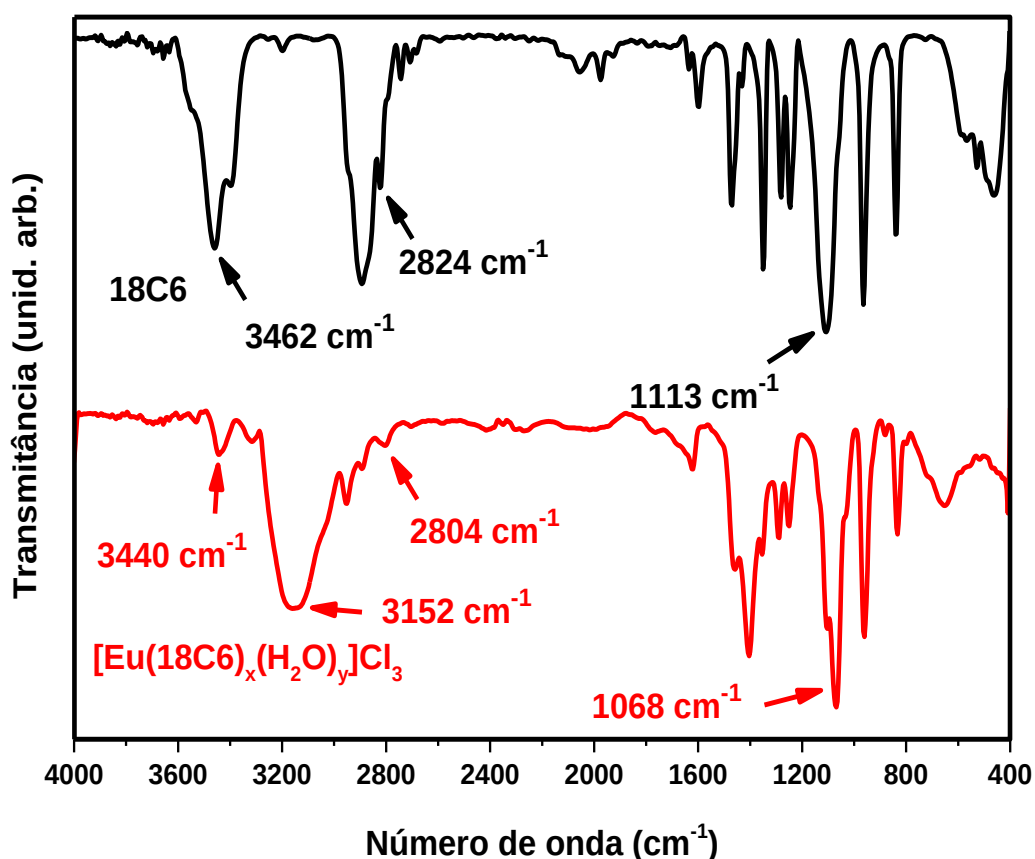
Todos os complexos sintetizados foram caracterizados via espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (UV-Vis), titulação complexométrica, análise térmica, espectrometria de massas e tiveram as suas propriedades ópticas investigadas via espectroscopia de fotoluminescência. Simulações semiempíricas, utilizando o *software* LUMPAC,⁵² foram realizadas no intuito de se obter os parâmetros de intensidade do sistema. Os complexos bimetalícos foram pensados, inicialmente, em ser produzidos utilizando crômio(III) ou níquel(II) como metais do bloco *d*, porém as sínteses com os complexos de crômio(III) não ocorreram da forma esperada, direcionando esse trabalho exclusivamente para os complexos com níquel(II). Nas discussões referentes aos complexos esse fato será lembrado e explicado mais detalhadamente.

4.4 Complexo de európio(III) precursor

4.4.2.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região no infravermelho (FTIR)

Na **Figura 19** são mostrados os espectros no IV tanto do complexo precursor sintetizado, quanto do respectivo ligante comercial 18C6 livre para fins de comparação.

Figura 19: Espectros vibracionais de absorção na região do IV do ligante 18C6 livre (preto) e do complexo sintetizado $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y]\text{Cl}_3$ (vermelho).



Na **Figura 19** é possível observar, primeiramente, os estiramentos relativos ao éter coroa utilizado. Em 3462 cm^{-1} verifica-se uma banda alargada, correspondente à presença de água no sistema, provavelmente relacionada ao KBr utilizado para a realização da medida. Outra possibilidade é a presença de água ligada ao éter coroa, uma vez que o éter pode se ligar às moléculas de água do ambiente. Ainda, é possível verificar a presença de estiramentos na região entre 2820 cm^{-1} e 2970 cm^{-1} , característicos das ligações C-H (ν C-H sp^3) do composto. Vale ressaltar também a presença de uma banda em 1113 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento

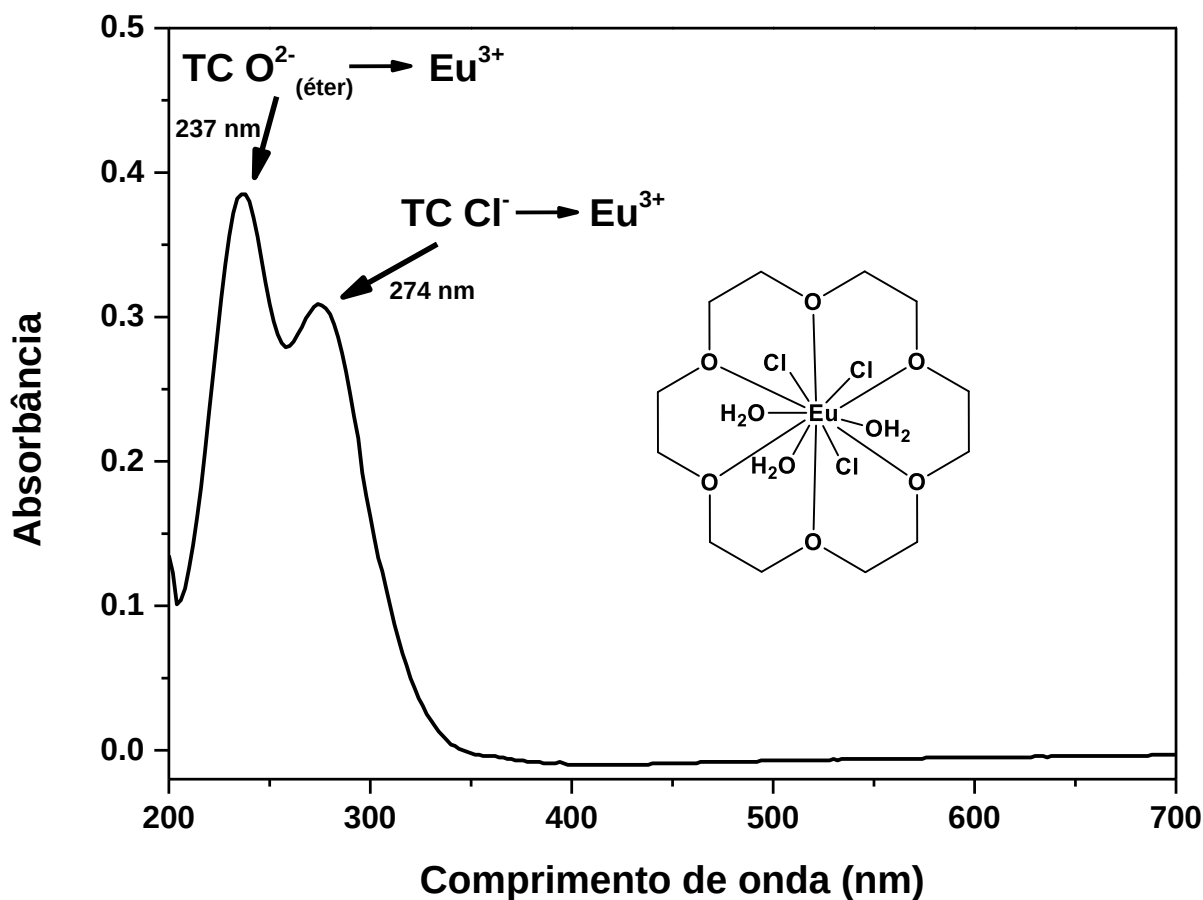
antissimétrico do grupo éter (ν_{as} C-O-C) característico do éter coroa. Comparando ambos os espectros, nota-se um deslocamento de um dos desdobramentos do estiramento característico da ligação C-H com hibridização sp^3 localizado em 2824 cm^{-1} no ligante para 2804 cm^{-1} no complexo. O estiramento antissimétrico relativo à ligação C-O-C do éter coroa utilizado, em 1113 cm^{-1} no ligante, também está deslocado para 1068 cm^{-1} no complexo.⁴⁵ Desta forma estes são indícios de que após a complexação há de fato uma mudança de ambiente químico entre as espécies, sugerindo que o íon Eu^{3+} foi coordenado ao ligante éter coroa, mantendo moléculas de água para completar sua esfera de coordenação.

A presença da banda larga com máximo em 3150 cm^{-1} pode ter contribuição do estiramento antissimétrico das moléculas de água coordenadas, além da presença da deformação O-H em 1628 cm^{-1} . Embora esta banda em 3150 cm^{-1} esteja numa posição um tanto quanto atípica para estiramento da molécula de água, ou seja, deslocada para número de onda menor, isso pode ser efeito da coordenação com o íon európio(III) além da própria influência do anel do éter coroa. Outra possibilidade é a presença de resquícios do etanol utilizado na síntese do complexo, uma vez que o estiramento O-H de álcoois aparece próximo a essa região, com alta intensidade também característica. Essa informação será corroborada nas discussões de análise térmica do complexo, mais adiante. Tanto o estiramento quanto a deformação, relativos à molécula de água, dificultaram a análise do espectro, uma vez que são coincidentes às regiões que também contém estiramentos referentes ao ligante, lembrando que é possível ainda haver espécies livres do mesmo junto com o complexo. Este complexo precursor foi utilizado na síntese de outros dois complexos, onde objetivou-se substituir parcialmente moléculas de água pelos ligantes bpy e bmp, cujos espectros estão discutidos nos seus respectivos tópicos.

4.4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Foi realizada a caracterização via UV-Vis do complexo sintetizado, onde o espectro resultante encontra-se abaixo, na **Figura 20**.

Figura 20: Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo precursor de európio(III).



Através do espectro acima, **Figura 20**, são observadas duas bandas no composto sintetizado. Bandas essas que não estavam presentes no ligante 18C6, utilizado na reação. Essas bandas podem ser atribuídas a transferências de carga dos átomos de oxigênio do éter coroa para o íon európio(III) (TCLM),⁵³ em 237 nm, e também TCLM dos ligantes clorido presentes na esfera de coordenação do complexo, em 274 nm.⁵⁴ Essas transições sugerem, portanto, a presença de no mínimo um éter coroa coordenado ao centro de európio(III) bem como a presença de ligantes clorido na composição estrutural do complexo.

4.4.2.3 Titulação complexométrica

Após as medidas de UV-Vis descritas anteriormente, foram realizadas titulações complexométricas, no intuito de se determinar a quantidade de íons de metais no complexo sintetizado e então sugerir estequiometrias de ligantes nos mesmos. Os resultados médios, realizados com base nas titulações em triplicata, estão dispostos abaixo, na **Tabela 4**.

Tabela 4: Titulação complexométrica do complexo de Eu(III) precursor.

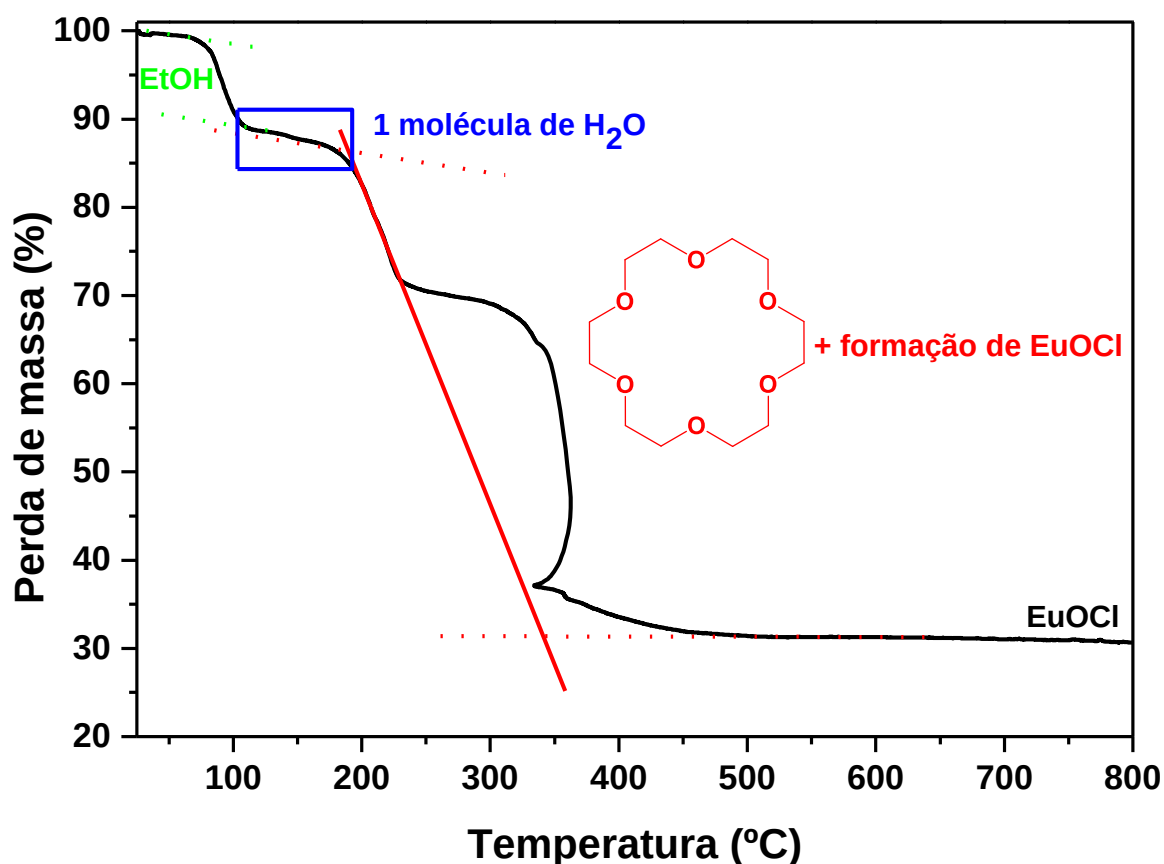
Volume médio de EDTA utilizado (mL)	% média de Eu³⁺	Fórmula aproximada (% Eu)
2,88	28,37	[Eu(18C6)(H ₂ O)]Cl ₃ (28,11)

Através dos resultados expostos, pode-se sugerir uma fórmula molecular para o complexo, contendo uma molécula do ligante éter coroa e uma molécula de água apenas. Os resultados sugerem então a presença de apenas uma molécula de água coordenada ao sistema, o que indica uma boa capacidade do ligante éter coroa em impedir que mais águas se coordenem ao metal devido ao impedimento estérico que o mesmo possui. Esses dados serão confirmados a seguir, a partir das medidas de análise térmica.

4.4.2.4 Análise térmica

No intuito de se sugerir mais precisamente uma estrutura para o complexo de Eu(III) precursor, uma vez que apenas as medidas de titulação complexométricas não são suficientes para se determinar com exatidão quais ligantes e/ou quantidades de ligantes estão presentes na estrutura do mesmo, foi realizada uma medida de análise termogravimétrica, que está discutida abaixo, na **Figura 21**.

Figura 21: Curva termogravimétrica do complexo de Eu(III) precursor.



Através da **Figura 21** é possível observar a primeira perda considerável de massa na região entre 75 °C e 100 °C. A perda de massa nessa região pode ser atribuída à saída de moléculas de etanol (solvente utilizado na reação) que por alguma razão estavam oclusas no precipitado. Essa sugestão está baseada na presença de etanol na etapa de síntese, na faixa de temperatura onde ocorreu a perda de massa, e também no fato de que moléculas coordenadas apresentam temperaturas de saída maiores quando coordenadas.⁵⁵ Nesse caso, a faixa de temperatura de saída do solvente corresponde a temperatura normal de ebulição do etanol,

podendo ou não, haver uma mistura com alguma quantidade de água, o que justifica temperaturas de saída acima do valor da temperatura de ebulição normal do etanol (aprox. 78 °C).⁵⁶ Ainda, na região compreendida entre 115 °C e 195 °C, há a saída de moléculas de água⁵⁵ e, baseado em cálculos, o número de moléculas de água presente é igual a 1. Essa molécula pode estar coordenada ao centro de európio pois sua saída está ocorrendo a temperaturas acima do valor da temperatura de ebulição normal da água (100 °C). O aumento da temperatura de saída da água indica uma interação considerável com o átomo central, estando então provavelmente coordenada ao mesmo.

Em seguida, há a presença de dois eventos de perda de massa, a partir de 195 °C, com estabilização aparente após 600 °C. Essa perda de massa considerável se dá pela saída do ligante 18C4, demais moléculas de água, bem como a formação de oxicloreto no meio.⁵⁷ A formação de oxicloreto no meio foi fator complicador na determinação do valor final do resíduo, devido à sua formação parcial, podendo, portanto, ainda haver cloreto de európio não decomposto. Isso explica a diferença considerável dos valores teóricos e experimentais das perdas de massa. Próximo a 350 °C há um abaixamento brusco da temperatura do sistema, gerando uma espécie de desvio na curva TG, que pode ser explicado por uma provável combustão do material sintetizado. Essa provável combustão (processo extremamente exotérmico) faz com que uma grande quantidade de energia seja liberada instantaneamente, forçando o mecanismo de compensação térmica do analisador a corrigir a temperatura, criando esse desvio na curva TG. Para a confirmação dessa hipótese será necessária uma medida de DSC, para se observar o sinal característico do processo exotérmico. Por fim, podemos observar que a linha base da decomposição não está constante, fato que pode ser explicado pela formação gradativa de oxicloreto.⁵⁷ Oxicloreto estes que só irão se decompor a óxido de európio(III) após 900 °C.⁵⁷ Abaixo, na **Tabela 5**, estão dispostos os valores calculados e experimentais para as perdas de massa acima descritos.

Tabela 5: Valores percentuais teóricos/experimentais da perda de água para o complexo de Eu(III) precursor.

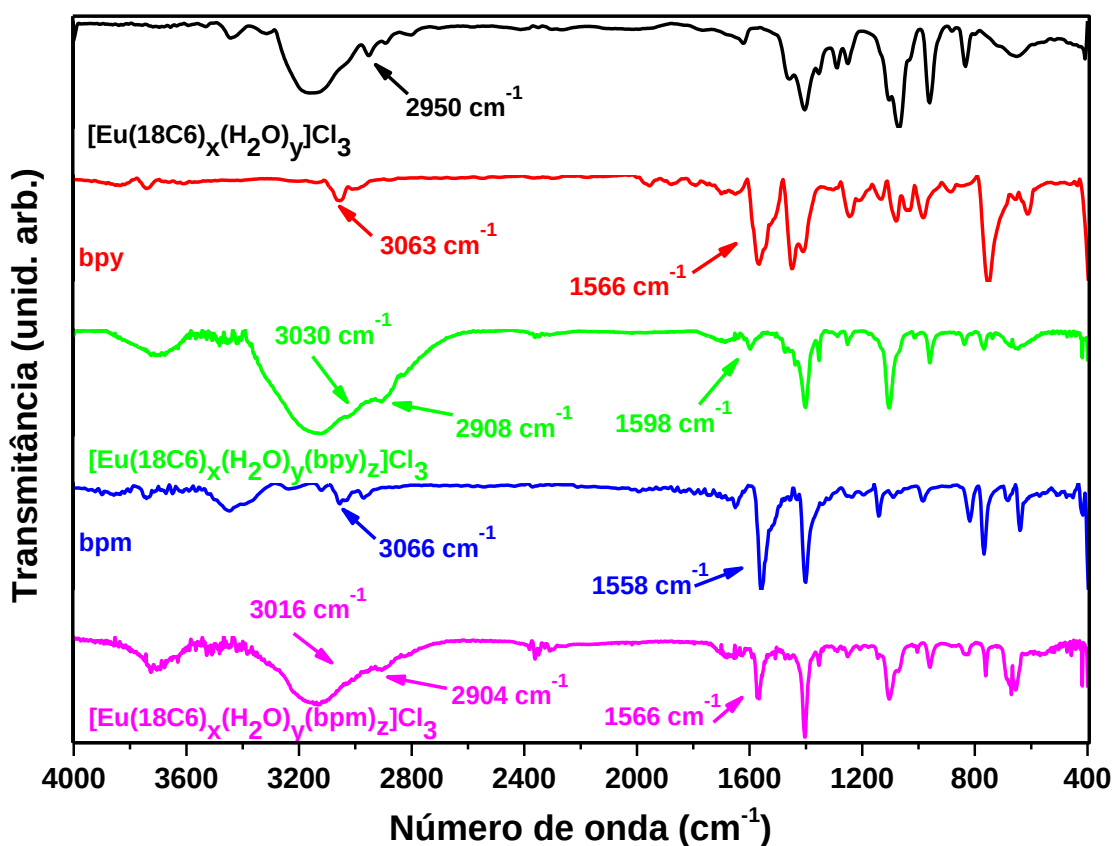
Tipo de evento de perda de massa	% calculada	% experimental
Saída de uma molécula de água	3,33	3,41

4.5 Complexos secundários $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{L})_z]\text{Cl}_3$, onde L = bpy ou bpm

4.5.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região no infravermelho (FTIR):

Na **Figura 22** são mostrados os espectros vibracionais na região do infravermelho do complexo precursor, ligantes e secundários sintetizados.

Figura 22: Espectros vibracionais de absorção na região do IV do complexo precursor (preto), ligante bpy (vermelho), complexo secundário com o ligante bpy (verde), ligante bpm (azul) e complexo secundário com ligante bpm (magenta).



Na **Figura 22** é possível observar que no espectro dos complexos após a reação do precursor com os novos ligantes, são detectados estiramentos característicos de ambos ligantes, bpy e bpm, respectivamente, com deslocamentos, o que sugere sua coordenação efetiva ao centro metálico. Ou seja, no espectro do complexo secundário o estiramento relativo à ligação C-H, com carbono sp^2 , proveniente dos anéis aromáticos do ligante ($\nu \text{ C-H } \text{sp}^2$) desloca-se de $3063 \text{ cm}^{-1}/3066 \text{ cm}^{-1}$ no ligante bpy/bpm livre para $3030 \text{ cm}^{-1}/3016 \text{ cm}^{-1}$ no complexo, indicando uma provável coordenação. Essas bandas possuem uma difícil visualização, uma vez

que há uma grande banda, já atribuída anteriormente, encobrindo a região. Além desse, um dos desdobramentos característicos do estiramento C-H com carbono sp^3 (ν C-H sp^3) proveniente do éter coroa desloca-se de 2950 cm^{-1} para $2908\text{ cm}^{-1}/2904\text{ cm}^{-1}$, quando comparados os espectros dos complexos precursor e secundários.

Por fim, há um deslocamento relativo ao estiramento C=N no espectro do ligante livre bpy/bpm de $1566\text{ cm}^{-1}/1558\text{ cm}^{-1}$ para $1598\text{ cm}^{-1}/1566\text{ cm}^{-1}$, quando comparado ao dos complexos secundários,⁵⁸ com uma grande diminuição da intensidade relativa do sinal, sugerindo, portanto, a coordenação efetiva ao centro metálico de európio. Esses deslocamentos podem indicar que apenas um dos átomos de nitrogênio está coordenado ao átomo de európio, enquanto o outro grupo contendo nitrogênio apresenta rotação livre.⁵⁹

Quando comparadas as intensidades relativas dos estiramentos C=N nos complexos com bpy e bpm, é possível observar que o estiramento do segundo complexo está muito mais evidente. Isso pode ser explicado uma vez que a ligação entre o ligante bpm e o átomo central é menos efetiva quando comparado com o ligante bpy e seu respectivo átomo central, devido ao fato do ligante bpm possuir 4 sítios de coordenação (pontos mais eletronegativos da molécula) enquanto o ligante bpy possui apenas 2 sítios de coordenação. Assim, a densidade eletrônica do ligante bpm está distribuída entre essas 4 regiões, o que o torna uma base de Lewis mais fraca em relação ao bpy. Dessa forma, pode-se pressupor que a distância de ligação do átomo de európio com o ligante bpy é menor do que com o bpm.

4.5.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

Após a caracterização via FTIR, os compostos sintetizados tiveram o seu perfil eletrônico estudado via UV-vis, onde os espectros dos complexos secundários e seus respectivos ligantes substituintes das moléculas de água estão dispostos a seguir, na **Figura 23**. Nesta **Figura 23** é possível observar as bandas características do ligante bpy/bpm livre ou complexado ao centro metálico de európio. Essas bandas possuem natureza $\pi \rightarrow \pi^*$.⁵⁹ É observado, ainda, a ausência de deslocamentos batocrômicos (para menores valores de energia) ou hipsocrômicos (para maiores valores de energia) quando comparados os comprimentos de ondas das bandas de absorção do ligante bpy/bpm com o complexo secundário em questão. Todos os dados foram organizados na **Tabela 6**.

Figura 23: Espectros de absorção na região do UV-Vis do ligante bpy (vermelho), complexo secundário com o ligante bpy (preto), ligante bpm (azul) e do complexo secundário com o ligante bpm (magenta), em etanol.

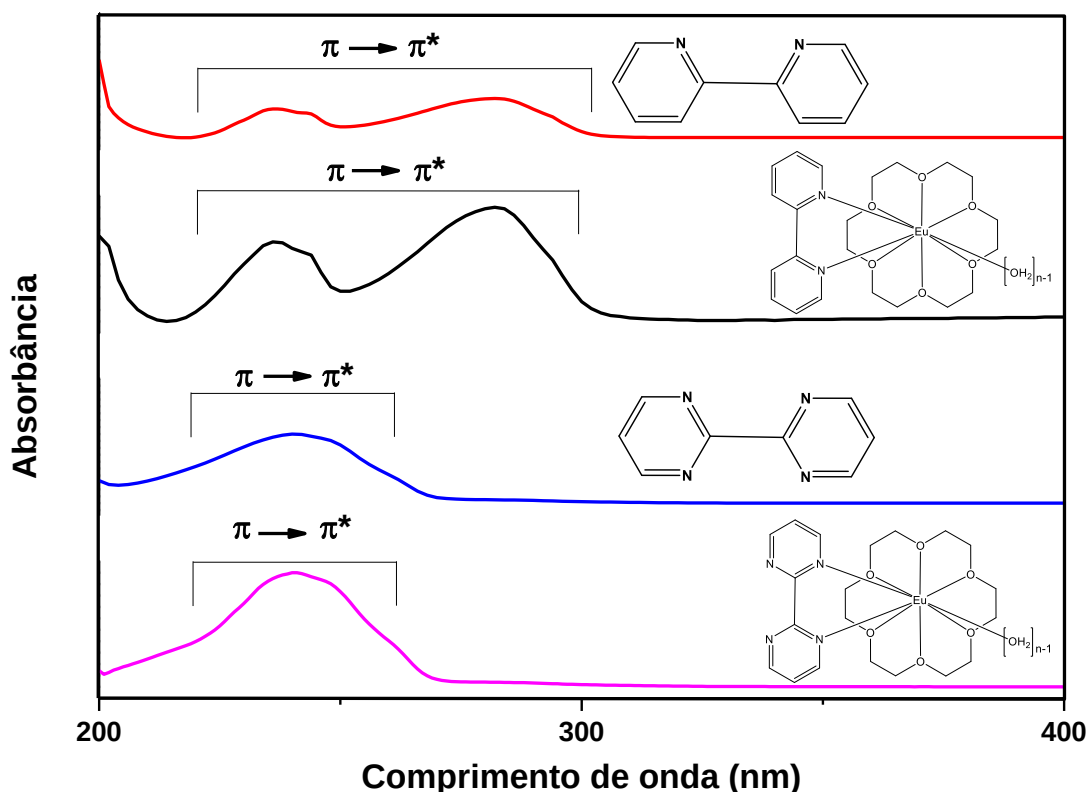


Tabela 6: Valores de absorptividade molar calculados para as transições eletrônicas observadas:

Composto	ϵ_1 /L mol ⁻¹ cm ⁻¹ (λ)	ϵ_2 /L mol ⁻¹ cm ⁻¹ (λ)
bpy	185 (236 nm)	253 (282 nm)
[Eu(18C6) _x (bpy) _z (H ₂ O) _x]Cl ₃	8,73 x 10 ³ (236 nm)	13,1 x 10 ³ (282 nm)
bpm	307 (240 nm)	11,1 (286 nm)
[Eu(18C6) _x (bpm) _z (H ₂ O) _x]Cl ₃	5,38 x 10 ³ (240 nm)	197 (286 nm)

Ainda considerando a **Figura 23**, a ausência de deslocamentos nas bandas de absorção, quando comparados o ligante bpy/bpm e o respectivo complexo secundário, nos leva a análise das absorptividades molares das transições observadas.⁵⁹ Os grandes aumentos nos valores das absorptividades molares (calculados a partir das medidas de UV-Vis das soluções com concentração definida e fazendo uso da Lei de Lambert-Beer) sugerem uma modificação do comportamento eletrônico das transições, podendo ser um indício da coordenação do ligante bpy ao átomo central de európio, o que poderia causar tal mudança. Ressaltando que os dados discutidos anteriormente de FTIR já evidenciam a formação do complexo.

4.5.3 Titulação complexométrica

Em seguida, foram realizadas titulações complexométricas dos complexos. Os resultados médios, para ambos os complexos secundários estão dispostos abaixo, na **Tabela 7**.

Tabela 7: Titulações complexométricas dos complexos secundários.

Volume médio de EDTA utilizado (mL)	% média de Eu ³⁺	Fórmula aproximada (% Eu)
4,06	16,67	[Eu(18C6)(bpm) ₂ (EtOH)(H ₂ O)]Cl ₃ (16,83)
12,22	16,72	[Eu(18C6)(bpy) ₂ (EtOH)(H ₂ O)]Cl ₃ (16,90)

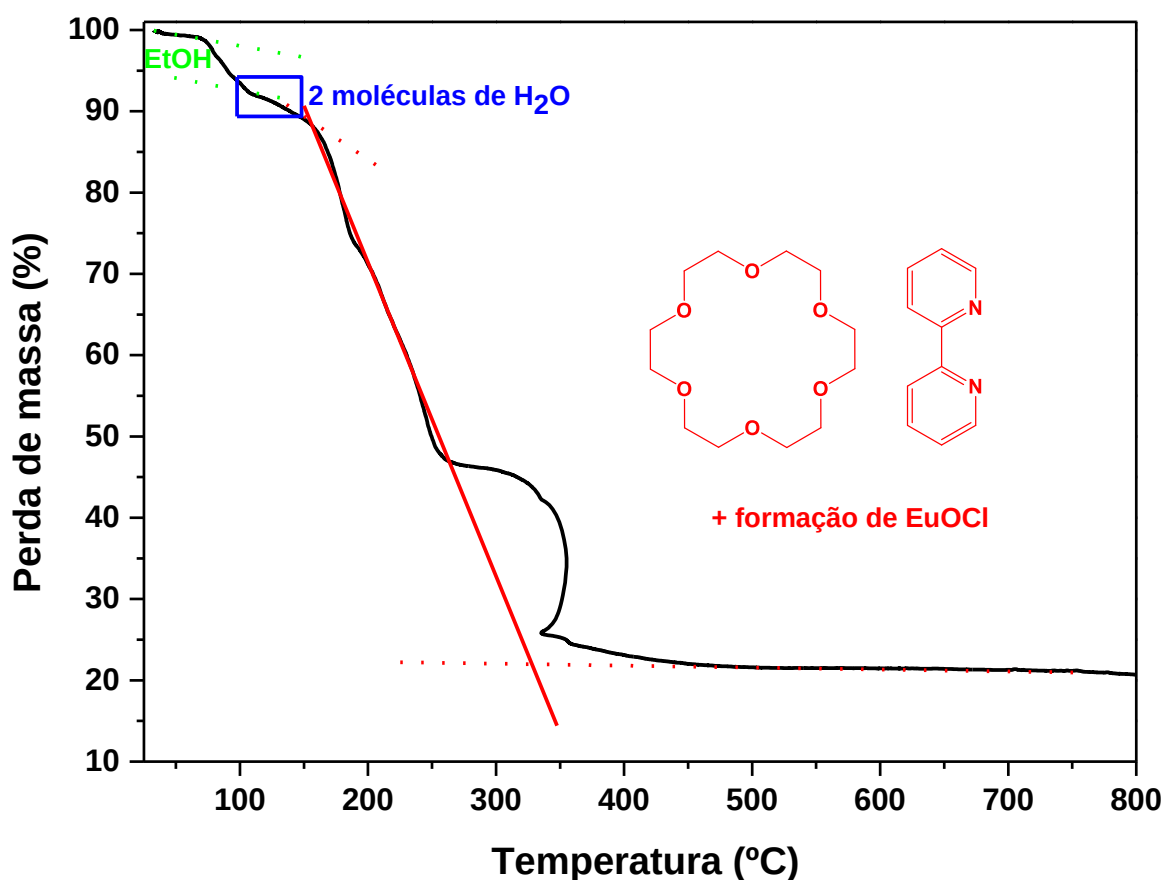
Os dados mostrados acima sugerem, portanto, que os complexos secundários sintetizados apresentam em sua composição uma molécula do éter coroa, bem como duas moléculas de bpm, uma molécula de etanol e uma molécula de água. A confirmação ou não da estrutura sugerida será mostrada adiante, nas medidas de análise térmica dos dois complexos.

4.5.4 Análise térmica

4.5.4.1 Complexo secundário com o ligante bpy

O complexo secundário com o ligante bpy também teve o seu perfil de decomposição térmica avaliado, onde o mesmo se encontra abaixo, na **Figura 24**.

Figura 24: Curva termogravimétrica do complexo secundário com ligante bpy.



Através da análise da **Figura 24**, podemos observar algumas semelhanças entre o complexo secundário com o ligante bpy e o complexo precursor, como a presença de moléculas de etanol. Moléculas essas que novamente se apresentam oclusas no precipitado formado, dado a sua faixa de temperatura de saída do sistema (72 °C a 110 °C). A partir de 110 °C há a perda de moléculas de água, que podem estar coordenadas ao centro metálico ou então estão apenas interagindo fracamente com o sistema, devido a temperatura de saída do mesmo. Essa sugestão pode ser feita com base em outros sistemas, pois onde as moléculas de água estão coordenadas

ao centro metálico são observadas temperaturas de saída maiores do que as apresentadas na curva acima.⁵⁵

Nesse ponto, temos uma pequena divergência em relação a estrutura sugerida a partir dos dados de titulação complexométrica, uma vez que até então foi proposta a presença de uma molécula de etanol e uma molécula de água coordenada ao sistema, e não duas moléculas de água. Partindo-se do princípio de que a técnica de titulação complexométrica nos diz com maior confiabilidade apenas a quantidade de metais em solução, e a técnica de análise térmica nos fornece informações muito mais precisas a respeito da estequiometria de ligantes para metal no sistema, a partir de agora será considerada a presença de duas moléculas de água na estrutura do complexo.

Após esse evento térmico relativo à saída de moléculas de água, é observado uma série de novos eventos que não puderam ser determinados com exatidão, pois novamente há a decomposição parcial do sistema para a formação de oxicloreto.⁵⁷ Porém, realizando-se comparações a partir do resíduo da decomposição térmica do sistema foi possível sugerir que existiam duas moléculas do ligante bpy coordenadas ao sistema, bem como uma molécula do éter coroa, presente desde a etapa da síntese do complexo precursor. Isso poderá ser corroborado nas medidas de espectrometria de massas, que estão dispostos nos próximos tópicos. Abaixo, na **Tabela 8**, estão dispostos os valores calculados e experimentais para a perda de água acima descrita. Aqui, diferentemente do complexo precursor, apesar de ainda haver a formação de oxicloreto, os valores experimentais e teóricos apresentam-se muito mais próximos, o que pode estar relacionado com uma menor quantidade de impurezas, presente desde a síntese do complexo precursor.

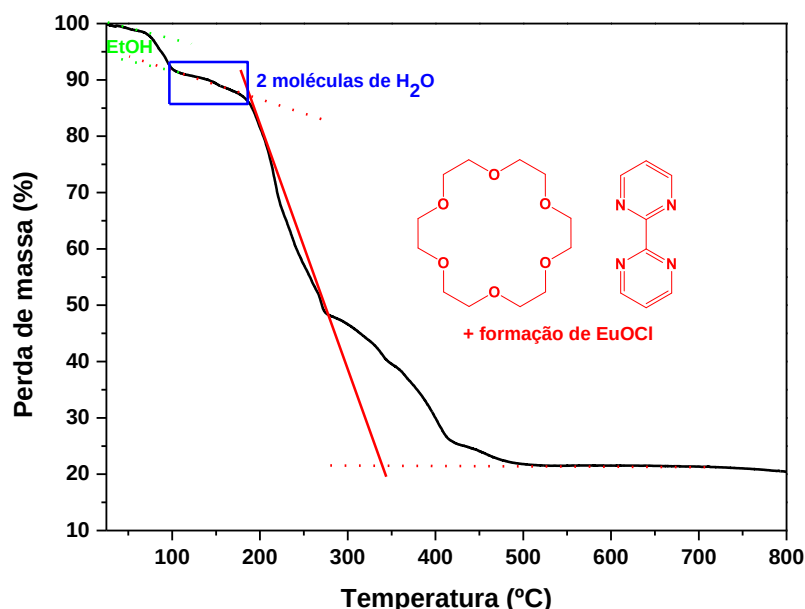
Tabela 8: Valores percentuais teóricos/experimentais da perda de água para o complexo secundário de Eu(III) com o ligante bpy.

Tipo de evento de perda de massa	% calculada	% experimental
Saída de duas moléculas de água	3,91	4,12

4.5.4.2 Complexo secundário com o ligante bpm

Em seguida, o complexo secundário com o ligante bpm também teve o seu perfil de degradação térmico monitorado, como mostrado abaixo, na **Figura 25**.

Figura 25: Curva termogravimétrica do complexo secundário com ligante bpm.



Observando a **Figura 25** verifica-se novamente a presença de moléculas de etanol oclusas no sistema. Na região entre 91 °C e 185 °C atribui-se à perda de moléculas de água ligadas ou oclusas no sistema.⁵⁵ Já na região compreendida entre 185 °C e 500 °C, existem vários eventos térmicos associados à saída das moléculas dos ligantes (bpm e 18C6) do sistema. Ainda, há novamente a degradação parcial do complexo para a formação de oxicloreto.⁵⁷

Quando comparados os perfis dos dois complexos secundários, nota-se que os eventos térmicos do complexo secundário com ligante bpy possuem decréscimos mais acentuados, ao passo que o complexo secundário com o ligante bpm não. Pode-se dizer que quanto mais inclinado um decaimento, mais pura a amostra está. Essa afirmação poderia ter sido comprovada caso tivesse sido realizada medidas de DSC, porém o equipamento utilizado estava com o acessório danificado, o que impossibilitou a realização da medida. Nesse caso, pode-se aferir que os valores do erro são influenciados pela pureza da amostra. Na **Tabela 9**, a seguir, estão dispostos os valores calculados e experimentais para as perdas de massa acima descritas.

Tabela 9: Valores percentuais teóricos/experimentais da perda de água para o complexo secundário de Eu(III) com o ligante bpm.

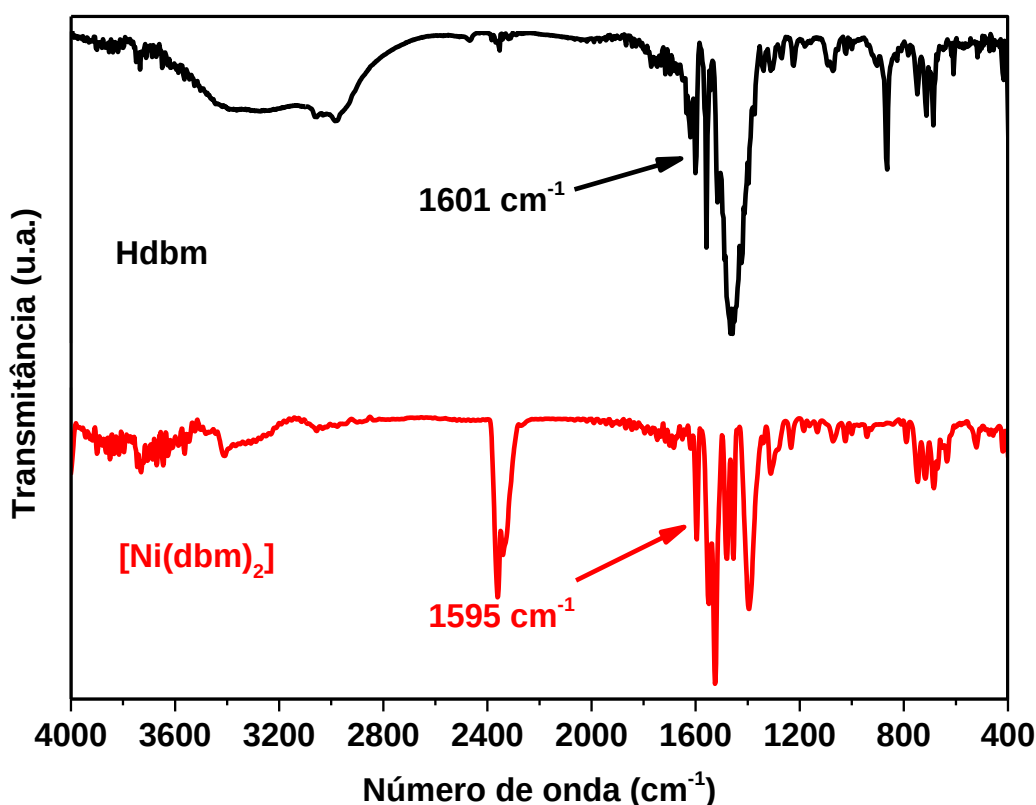
Tipo de evento de perda de massa	% calculada	% experimental
Saída de duas moléculas de água	4,11	4,21

4.6 Complexo precursor [Ni(dbm)₂]:

4.6.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região no infravermelho (FTIR):

Paralelamente, foi realizada a síntese do complexo de níquel(II) com o ligante dbm, este já conhecido em literatura, que foi utilizado como um dos complexos precursores para a síntese do complexo bimetalico. Na **Figura 26** tem-se seu espectro de absorção na região do infravermelho em comparação com o ligante livre.

Figura 26: Espectros vibracionais de absorção na região do IV do ligante Hdbm (preto) e do complexo sintetizado [Ni(dbm)₂] (vermelho).



Na **Figura 26** é possível observar os estiramentos característicos do ligante dbm com deslocamentos quando comparados ao ligante livre e ao complexo sintetizado. Destaca-se o estiramento em 1601 cm⁻¹ no ligante livre, atribuído à ligação C=O, deslocada para 1595 cm⁻¹ após a reação, bem como o desdobramento das bandas próximas.⁶⁰ Esse deslocamento para menores energias, bem como o desdobramento das bandas, é um indício da coordenação dos ligantes dbm ao centro metálico de níquel. Outros estiramentos são observáveis no espectro, como os provenientes das ligações C-H e C_{ar}=C_{ar}, mas como não oferecem indícios a respeito da coordenação ou não do ligante não serão destacados no texto.

4.5.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis):

Na **Figura 27** tem-se os espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo precursor de níquel(II) coordenado ao ligante Hdbm e da β -dicetona livre, para fins de comparação. Nestes espectros é possível observar as bandas características do ligante dbm quando este está complexado ao centro metálico de níquel(II), do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ⁶⁰, as quais encontram-se deslocadas com relação ao espectro do ligante Hdbm livre, cujos dados estão resumidos na **Tabela 10**.

Figura 27: Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo precursor $[\text{Ni}(\text{dbm})_2]$ (preto) e do ligante Hdbm livre (vermelho), em etanol.

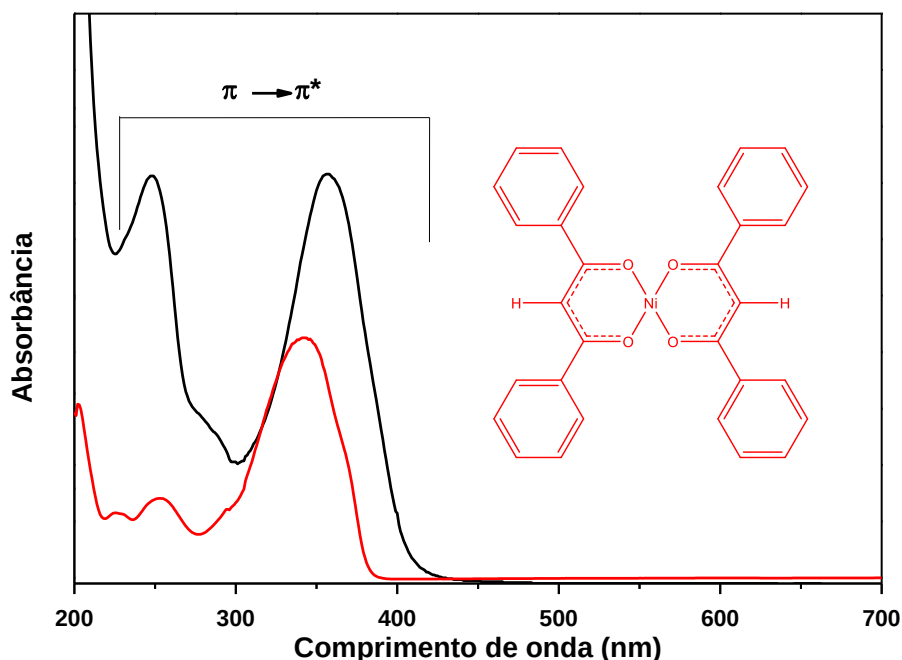


Tabela 10: Valores de comprimento de onda máximo para as transições eletrônicas observadas no complexo precursor de níquel(II):

Composto	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
Hdbm	253	342
$[\text{Ni}(\text{dbm})_2]$	248	357

Os deslocamentos acima observados indicam que o ligante dbm está agora em um novo ambiente químico, uma vez que os valores dos máximos das transições eletrônicas são diferentes quando comparados entre si. O deslocamento batocrômico da segunda banda, de 342 nm (ligante) para 357 nm (complexo) indica que o ligante dbm está agora coordenado ao centro

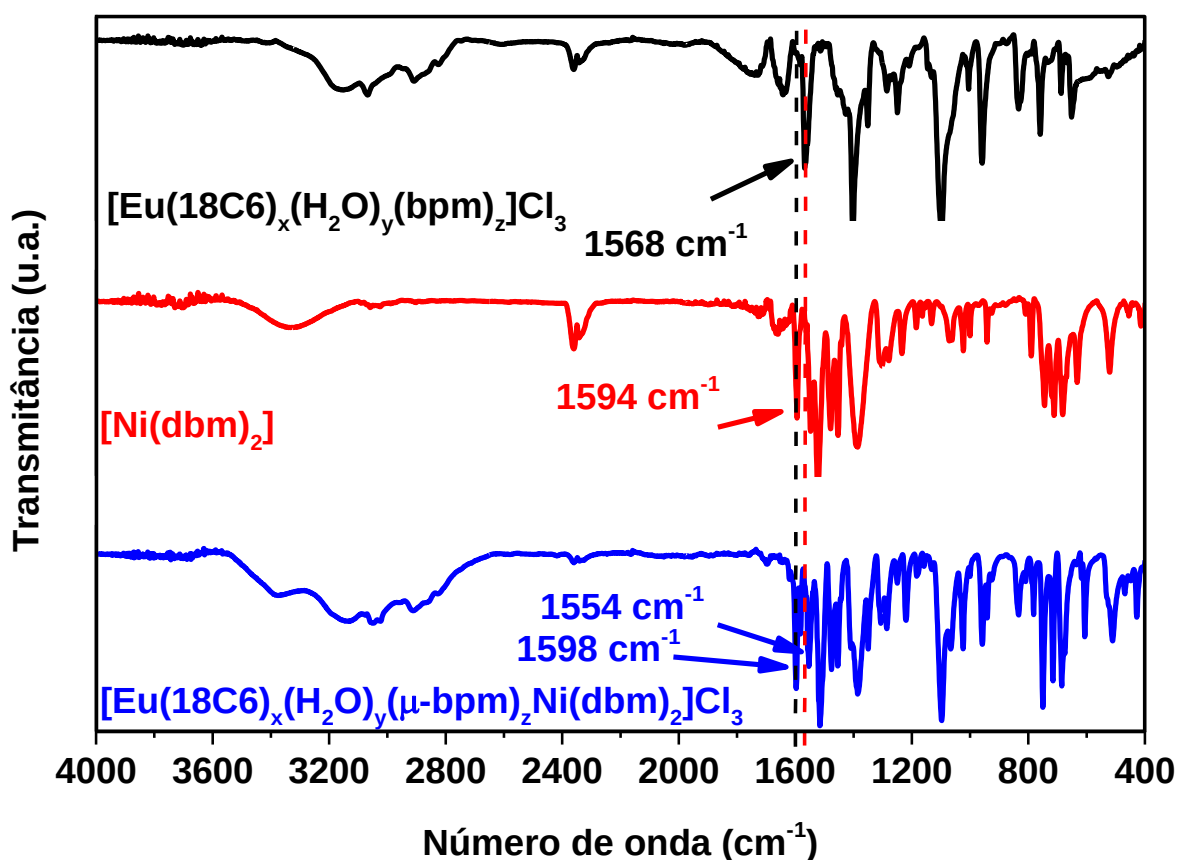
metálico de níquel, o que concorda com os dados analisados anteriormente a partir dos espectros no infravermelho.

4.7 Complexo bimetálico $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\mu\text{-bpm})_z\text{Ni}(\text{dbm})_2]\text{Cl}_3$

4.7.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região no infravermelho (FTIR):

Por fim, foi sintetizado um complexo bimetálico utilizando como precursores os complexos $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y]\text{Cl}_3$ e $[\text{Ni}(\text{dbm})_2]$, onde na **Figura 28** estão representados os espectros de absorção na região do infravermelho do produto em comparação com precursores.

Figura 28: Espectros vibracionais de absorção na região do IV do complexo precursor (preto), do complexo $[\text{Ni}(\text{dbm})_2]$ (vermelho) e do complexo bimetálico sintetizado $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\mu\text{-bpm})_z\text{Ni}(\text{dbm})_2]\text{Cl}_3$ (azul).



Na **Figura 28** é possível sugerir a formação do complexo bimetálico uma vez que são observados deslocamentos nos valores das bandas em destaque. Primeiramente, há um deslocamento da banda relativa ao estiramento C=N quando comparados o complexo secundário de európio com bpm (1568 cm⁻¹) e o complexo bimetálico (1554 cm⁻¹). Esse

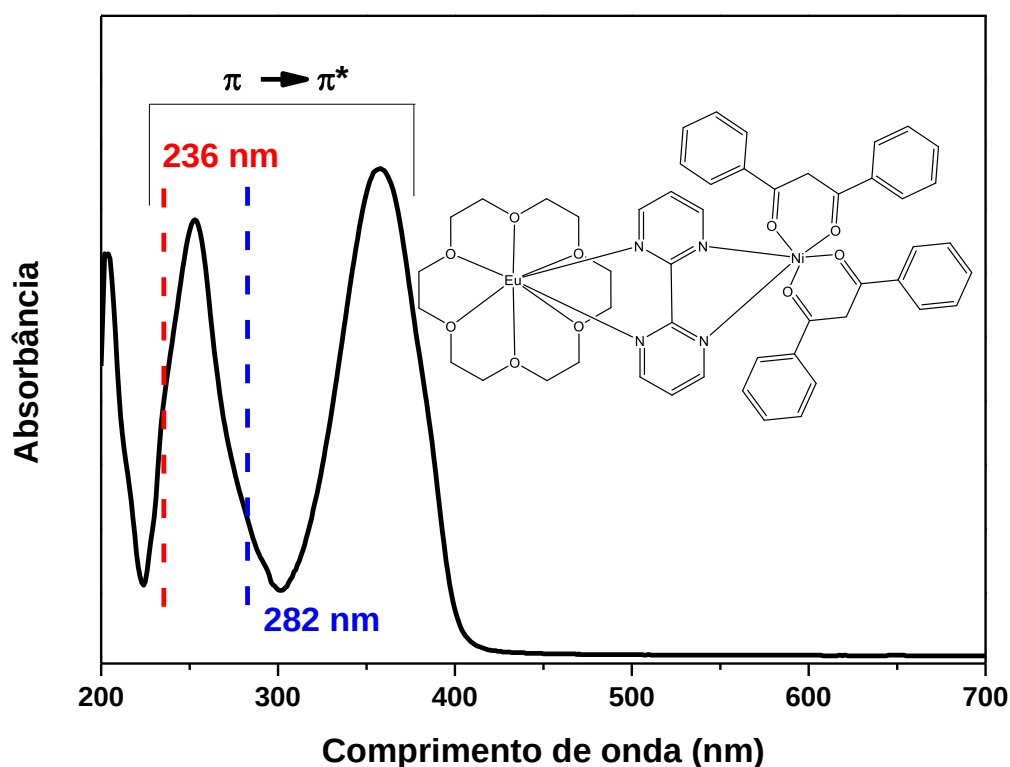
deslocamento sugere que os outros dois sítios coordenantes do ligante bpm foram ocupados pelo níquel, indicando a formação do complexo desejado.

Há também um aumento da energia da banda relativa à ligação C=O do ligante dbm quando comparados o complexo de níquel (1594 cm^{-1}) e o complexo bimetálico (1598 cm^{-1}). Esse deslocamento para maiores energias pode ser um indício de uma mudança do ambiente químico, sugerindo uma coordenação menos efetiva, que pode ser explicada pelo aumento da distância de ligação entre o dbm e o centro metálico de níquel ou pelo aumento do impedimento estérico próximo ao átomo de níquel, já que o complexo precursor era quadrado planar ($\text{NC} = 4$, onde NC = número de coordenação) e passa a ser octaédrico ($\text{NC} = 6$). Nesta nova conformação é introduzido um ligante muito volumoso (bpm coordenado ao centro de európio e demais ligantes).

4.7.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Por fim, foi obtido o perfil eletrônico do complexo bimetálico sintetizado a partir dos complexos precursores $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{bpm})_z]\text{Cl}_3$ e $[\text{Ni}(\text{dbm})_2]$, na **Figura 29**.

Figura 29: Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo bimetálico sintetizado, em etanol.



Na **Figura 29** é possível observar mais um indício da formação do complexo bimetálico, uma vez que ocorreram deslocamentos, no caso batocrômicos, dos máximos de absorção das bandas, quando comparados o espectro do complexo bimetálico e dos precursores, mostrados anteriormente. Essa modificação é atribuída à mudança do ambiente químico onde o complexo está situado e, portanto, da formação do complexo bimetálico. Abaixo, na **Tabela 11**, estão listados os valores dos deslocamentos dos máximos de absorção dos complexos precursores e do complexo bimetálico.

Tabela 11: Valores de comprimento de onda máximo para as transições eletrônicas observadas no complexo bimetalico.

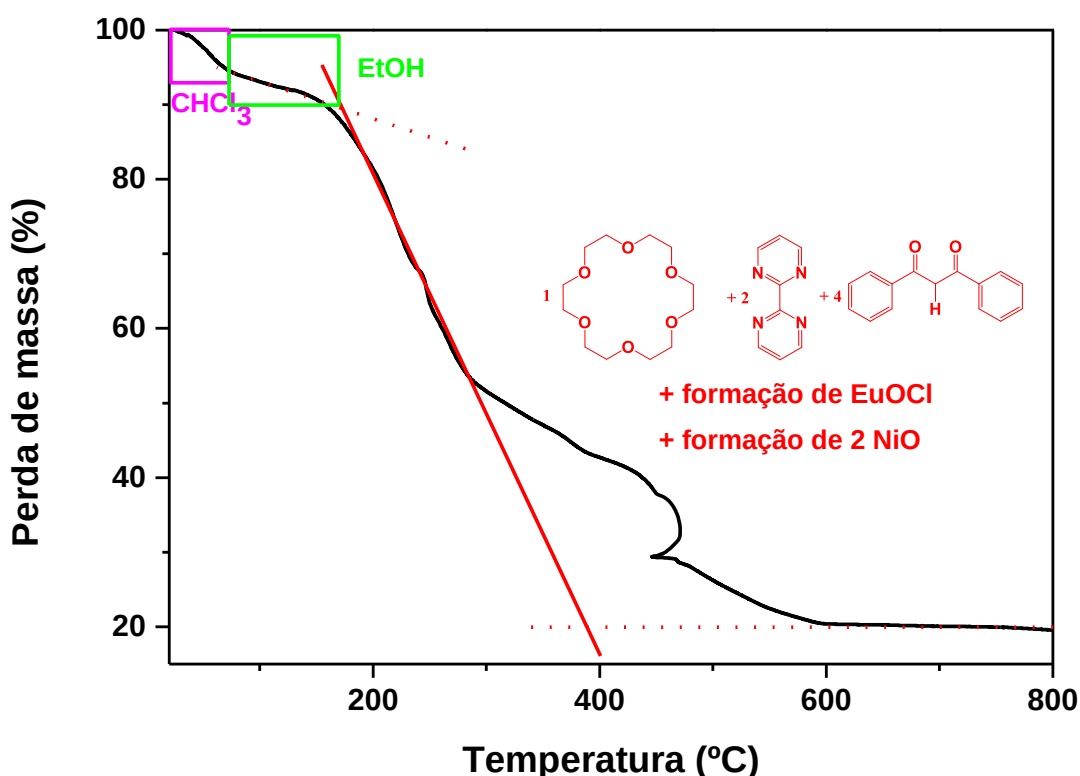
Composto	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
[Ni(dbm) ₂]	248	357
[Eu(18C6) _x (bpm) _z (H ₂ O) _x]Cl ₃	236*	282*
[Eu(18C6) _x (H ₂ O) _y (μ -bpm) _z Ni(dbm) ₂]Cl ₃	253	358

* Bandas encobertas, porém com pequenos ombros visíveis.

4.7.3 Complexo bimetalico de Eu(III) e Ni(II)

Na **Figura 30** tem-se a curva termogravimétrica do complexo bimetalico de Eu(III) e Ni(II).

Figura 30: Curva termogravimétrica do complexo bimetalico de Eu(III) e Ni(II).



Através da curva termogravimétrica, **Figura 30**, podemos observar a presença de uma molécula de etanol no sistema, entre 94 °C e 173 °C. Essa faixa de temperatura indica que a molécula está de fato coordenada ao centro de európio, pois a sua saída do sistema se faz em temperaturas muito acima às de ebulição normal da mesma (78 °C).⁶¹ Pode-se supor que a molécula de etanol está coordenada ao íon Eu(III) e não ao íon Ni(II) pelo fato de o íon Ni(II) já apresentar número de coordenação igual a 6, o que representa o máximo possível para esse íon, enquanto o íon Eu(III) pode ter números de coordenação maiores. Novamente, após esse evento térmico, outros eventos ocorrem e pelas inclinações, devem ser processos simultâneos.

Para confirmar essa hipótese medidas de DSC serão realizadas futuramente. Desta forma, avaliou-se os valores do resíduo (provavelmente oxícloreto de európio(III) e óxido de níquel(II)), tendo sido possível sugerir uma relação entre os ligantes e o centros metálicos, obtendo-se a seguinte estequiometria: 1 ligante 18C6, 2 ligantes bpm e 4 ligantes dbm, para 1 centro de európio(III) e dois centros de Ni(II). O erro associado à análise da curva termogravimétrica abre margem para a suposição de outras estruturas, as quais serão confirmadas ou não por medidas de espectrometria de massas.

4.7.4 Cálculo dos erros nos valores dos resíduos

Nos quatro complexos discutidos anteriormente foram identificadas ligeiras discrepâncias entre os valores de resíduo teórico/experimental. Como forma de se obter a porcentagem de impureza nas amostras, foram realizadas as seguintes aproximações:

- 1º) Foi observado a massa a qual corresponde a porcentagem de resíduo;
- 2º) Considerando os resíduos sugeridos nas discussões anteriores, relacionou-se então a massa molar do resíduo como sendo a massa obtida ao término das medições;
- 3º) Considerou-se então a porcentagem de resíduo como a massa molar do resíduo sugerido;
- 4º) Calculou-se o valor em massa molar, após as perdas de etanol que não faziam parte da estrutura;
- 5º) Relacionou-se a massa molar teórica com a massa molar da estrutura sugerida pela curva termogravimétrica.

Assim, as massas experimentais, teóricas e os erros estão dispostos na **Tabela 12**.

Tabela 12: Massas molares teóricas (g/mol), experimentais (g/mol) e erros (%) entre os valores.

Complexos	Massa molar teórica	Massa molar experimental	erro
Precursor	558,66	582,37	4,07
Secundário com bpy	871,04	856,57	1,66
Secundário com bpm	874,99	863,95	1,26
bimetálico	1.892,37	1.645,79	13,0

Pelos valores da **Tabela 12**, podemos observar um erro de 4,07% no complexo precursor, erro esse que pode estar associado à presença de impurezas no produto sintetizado, como por exemplo restos de sais dos metais utilizados na síntese. Nos complexos secundários, observam-se erros entre 1 e 2%, o que indica que os complexos apresentam considerável grau

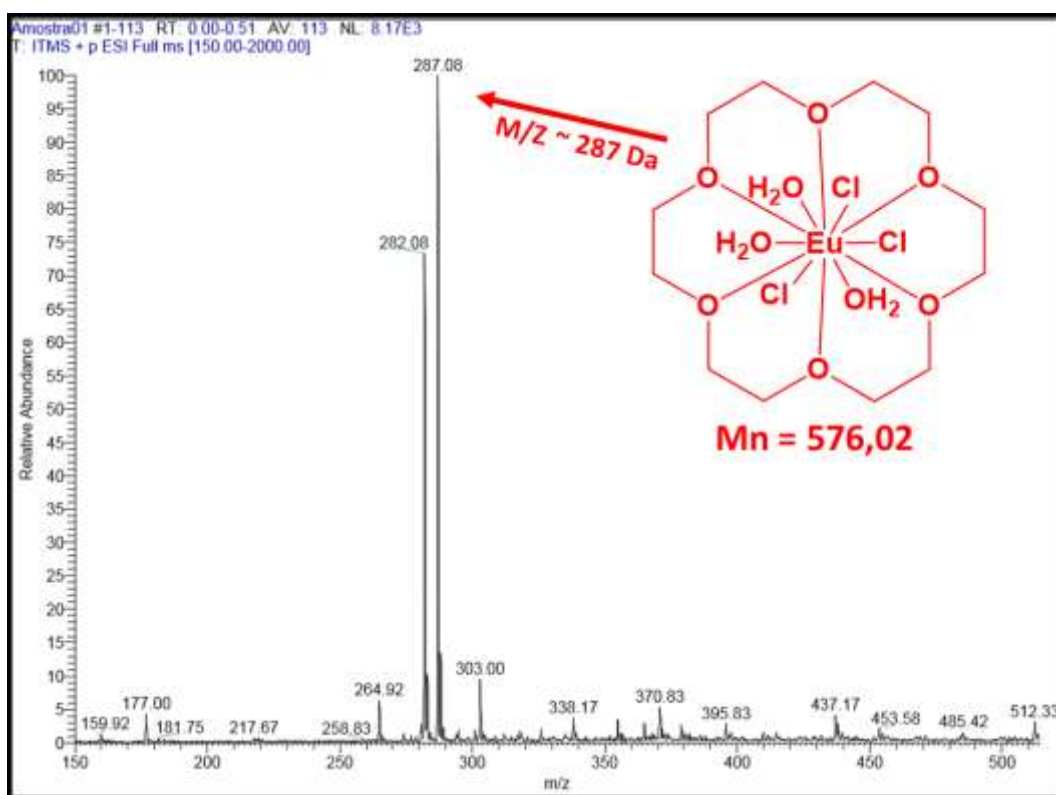
de pureza. No caso do complexo bimetálico, o grande valor de erro pode estar associado às dificuldades encontradas durante a sua etapa de purificação, uma vez que o produto sintetizado apresentou baixa solubilidade nos solventes disponíveis no laboratório, o que foi determinante para a etapa de purificação do mesmo. Uma outra possibilidade pode ser a formação de outras espécies, como oxicloretos de európio dopados com íons níquel, uma vez que já existem estudos mostrando a formação do mesmo.⁶²

4.7.5 Espectrometria de massas dos complexos de európio(III)

4.7.5.1 Complexo de Eu(III) precursor

No intuito de se determinar com uma maior exatidão quais ligantes perfazem a esfera de coordenação do complexo de európio(III) precursor, foi realizada uma medida de espectrometria de massas do composto, onde a abundância relativa em função da relação massa/carga (M/Z) está disposta abaixo, na **Figura 31**.

Figura 31: Espectro de massas do complexo de európio(III) precursor.



Através da **Figura 31**, acima, são observados diversos sinais, porém o sinal de interesse está localizado em uma razão massa/carga (M/Z) igual a 287 Da. Considerando que o composto apresente 3 ligantes clorido, 3 ligantes água e um ligante éter coroa, tem-se uma massa molar igual a 576,02 g/mol. Esse valor, quando considerada a adição de dois átomos de hidrogênio no sistema durante o processo de vaporização (fato também muito corriqueiro na técnica de ESI-MS), resulta em uma relação massa/carga de $((578-2)/2)$, que corresponde ao sinal observado, quando se leva em consideração os erros relativos à análise. Assim, tem-se que a esfera de coordenação do complexo de európio(III) precursor é composta exatamente por 3 ligantes clorido, 3 ligantes água e 1 ligante éter coroa.

O número de moléculas de água encontrado aqui é diferente do valor estimado através das medidas de análise térmica; esta discrepância pode ser explicada se considerarmos que as moléculas de água estão em distâncias diferentes em relação ao centro metálico, o que resulta em temperaturas de saída diferentes, gerando erros nas interpretações dos dados de análise térmica. Como a técnica de espectrometria de massas é mais sensível do que a técnica de análise térmica para a avaliação dos fragmentos, será então definida a quantidade de 3 moléculas de água coordenadas ao centro de európio no complexo precursor.

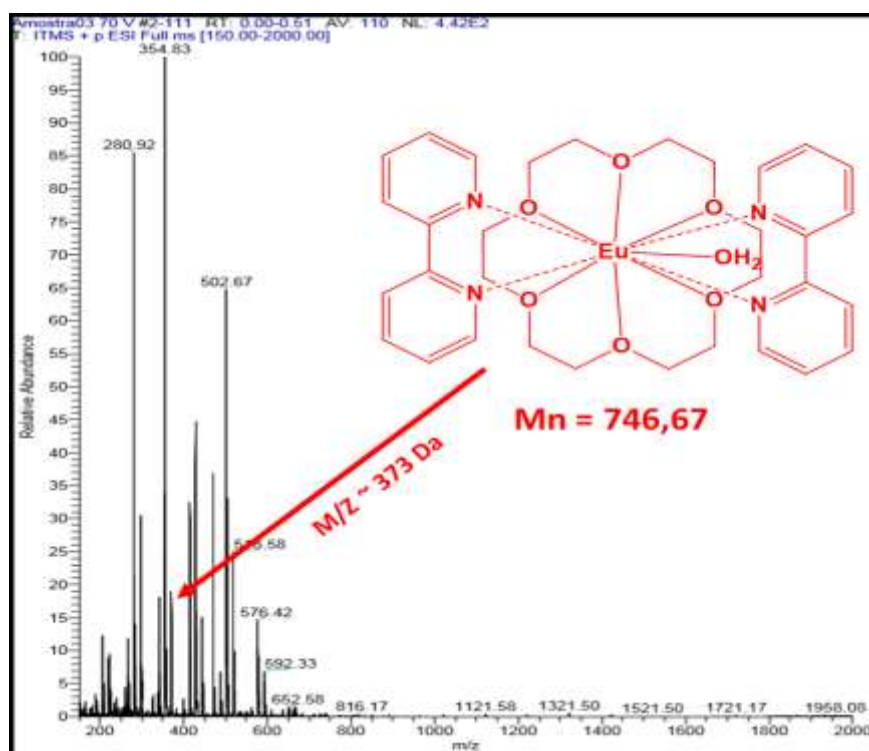
4.7.5.2 Complexos secundários $[\text{Eu}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{L})_z]\text{Cl}_3$, onde L = bpy ou bpm

Após a caracterização do complexo de európio(III) precursor, os complexos secundários de európio(III) também foram caracterizados via espectrometria de massas, onde as discussões estão dispostas abaixo.

4.7.5.2.1 Complexo secundário de európio(III) com o ligante bpy

Começando pelo complexo secundário de európio(III) com o ligante bpy, o mesmo teve o seu espectro de massas obtido, **Figura 32**.

Figura 32: Espectro de massas do complexo secundário de európio(III) com o ligante bpy.

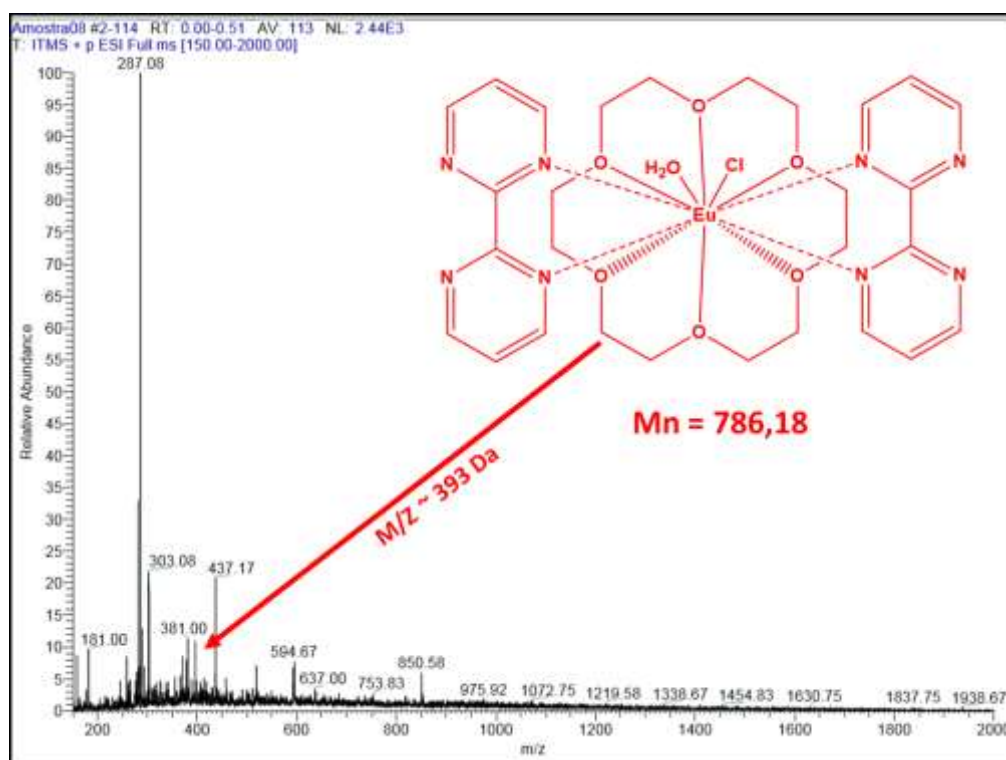


Através da análise do espectro acima, **Figura 32**, observa-se a presença de um sinal em uma razão massa/carga aproximadamente 373 Da. Considerando a massa molar do complexo como sendo 746,67 g/mol, não contendo ligantes clorido e também perdendo um próton durante a etapa de vaporização da amostra, temos uma razão massa/carga de $(745,67/2)$, que resulta em aproximadamente 373 Da, exatamente onde está o sinal destacado. Nesse caso, observamos um sinal com abundância relativa considerável, mostrando que o complexo foi relativamente estável nas condições de análise. Para esse sistema temos então 1 ligante éter coroa, 2 ligantes bpy e 1 ligante aqua. Dessa forma, supõe-se que o európio apresente um possível número de coordenação igual a 11.

4.7.5.2.2 Complexo secundário de európio(III) com o ligante bpm

Finalizando os complexos secundários de európio(III), temos o complexo sintetizado utilizando o ligante bpm, cujo espectro de massas encontra-se na **Figura 33**.

Figura 33: Espectro de massas do complexo secundário de európio(III) com o ligante bpm.



A partir do espectro acima, **Figura 33**, pode-se observar a presença de um sinal em aproximadamente 393 Da. Quando é suposto que o complexo possui massa molar igual a 786,18 g/mol, contendo apenas um ligante clorido, tem-se uma carga normal igual a +2, uma

vez que o centro metálico do sistema é um íon európio trivalente. Assim, tem-se uma relação massa/carga igual a 393 Da, o que corresponde exatamente ao sinal observado. Dessa forma, pode-se sugerir que o complexo em questão possui 1 ligante éter coroa, 1 ligante aqua, 1 ligante clorido e 2 ligantes bpm, resultando em um complexo onde o európio possui número de coordenação igual a 12, número esse que pode ocorrer quando trata-se de complexos envolvendo íons lantanídeos.

Relembrando os dados fornecidos pelas análises térmicas, tem-se a existência de duas moléculas de água em cada complexo secundário, o que diverge um pouco dos resultados de espectrometria de massas. Isso pode ser facilmente explicado pois a técnica de análise térmica nos mostra a quantidade total de águas no sistema, mas não de que forma a molécula está inserida no mesmo, podendo estar adsorvida ou complexada. Assim, sugere-se aqui que para os complexos secundários uma das moléculas de água encontrada na análise térmica está de fato coordenada, enquanto a outra está apenas adsorvida no sistema. Isso explica a grande faixa de saída de água na análise térmica para o complexo.

4.7.5.2.3 Complexo bimetalico de európio(III) e níquel(II)

Devido a problemas no equipamento disponível no instituto, e também ao tempo restante para a conclusão da dissertação, não foram realizadas medidas de espectrometria de massas do complexo bimetalico de európio(III) e de níquel(II), ficando a medida para ser realizada posteriormente. Assim, a estrutura a ser considerada será baseada exclusivamente nos dados obtidos via análise térmica.

Dessa forma, na **Tabela 13**, tem-se as fórmulas moleculares propostas dos compostos, considerando os dados de análise térmica e de espectrometria de massas.

Tabela 13: Fórmulas moleculares e massas molares dos complexos de európio(III).

Complexo	Fórmula molecular	Massa molar
Complexo de európio(III) precursor	[EuCl ₃ (18C6)(H ₂ O) ₃]	576,02
Complexo secundário de európio(III) com o ligante bpy	[Eu(18C6)(bpy) ₂ (H ₂ O)]Cl ₃ · H ₂ O	746,67
Complexo secundário de európio(III) com o ligante bpm	[EuCl(18C6)(bpm) ₂ (H ₂ O)]Cl ₂ · H ₂ O	786,18
Complexo bimetalico de európio(III) e níquel(II)	[Eu(18C6)(EtOH)(μ-bpm) ₂ (Ni(dbm) ₂) ₂]Cl ₃ *	1845,18

* O número de íons cloreto/ligantes clorido não pode ser estimado pela técnica de análise térmica, sendo colocado, portanto, como contraíons por convenção.

4.8 Complexos iso estruturais de gadolínio(III)

4.8.1 Considerações iniciais

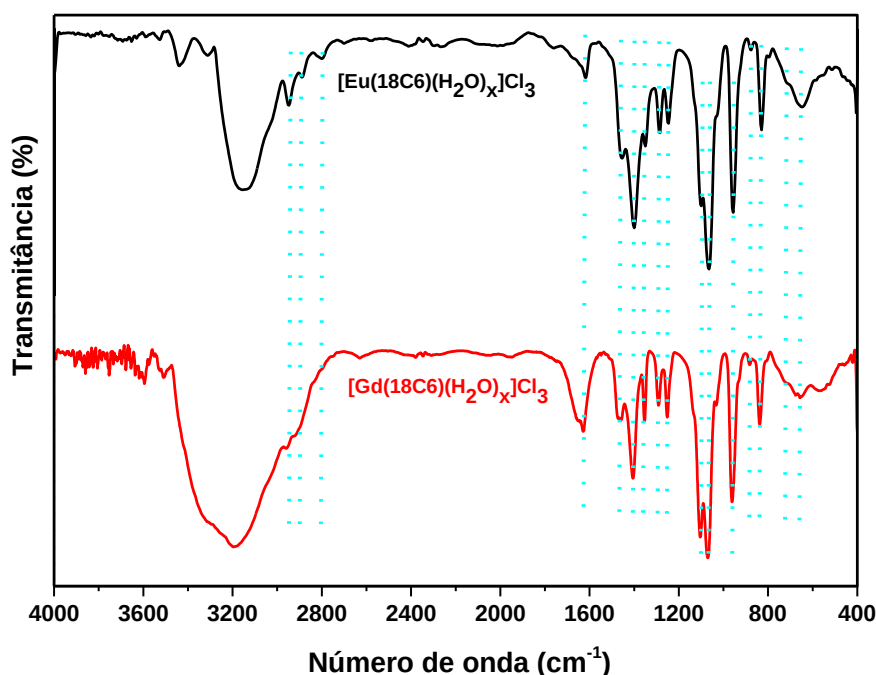
No intuito de se sintetizar complexos isoestruturais aos complexos de európio(III), com a finalidade de se estudar as energias dos níveis tripletos dos sistemas sem que houvessem transferências para algum íon emissor, foram sintetizados complexos de gadolínio(III). O gadolínio foi escolhido pois uma vez que este apresenta níveis emissores elevados (próximos a 32.500 cm^{-1}), não haveria possibilidade de transições para esses níveis, já que os tripletos do ligante 18C6 foram estipulados acima de 45.000 cm^{-1} através de simulações teóricas; porém os tripletos dos ligantes bpy e bpm estão na faixa do visível.

4.8.2 Complexo de gadolínio(III) precursor

4. 8.2.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Abaixo, na **Figura 34**, estão representados os espectros na região do infravermelho do complexo de európio(III) precursor e seu análogo de gadolínio(III).

Figura 34: Comparação entre os espectros na região do infravermelho dos complexos de európio (preto) e de gadolínio (vermelho) precursores.



Através da análise da **Figura 34** é observada uma grande correlação entre as bandas de ambos os complexos. As correlações são grandes inclusive nos números de componentes de cada banda, o que sugere modos vibracionais semelhantes e também que os sistemas apresentam estruturas muito próximas. Infelizmente não foram obtidos cristais dos complexos, pois com os mesmos seria possível determinar com precisão os arranjos espaciais dos ligantes na esfera de coordenação dos metais, bem como distâncias de ligação, etc. Mais à frente, nas discussões sobre a espectrometria de massas dos complexos, será mostrado que os complexos possuem, de fato, estruturas muito similares.

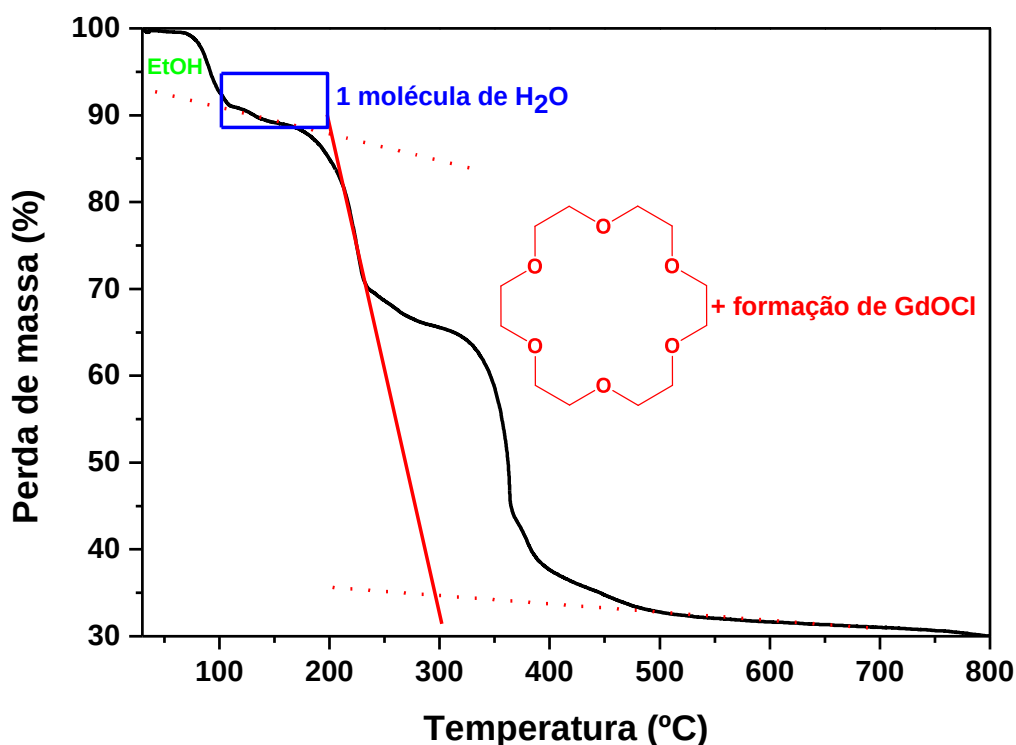
4.8.2.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Assim como ocorrido com o complexo de európio(III) precursor, o complexo de gadolínio(III) precursor não apresentou transições eletrônicas na janela de trabalho do equipamento, um vez que o ligante utilizado só apresenta transições acima de 200 nm.

4.8.2.3 Análise térmica:

Para o complexo de gadolínio(III) precursor também foi realizada a análise termogravimétrica, cuja curva encontra-se na **Figura 35**.

Figura 35: Curva termogravimétrica do complexo precursor.



Através da análise da curva termogravimétrica, **Figura 35**, é possível observar a saída de moléculas de etanol oclusas no composto formado. A sugestão dessas moléculas de etanol estarem oclusas se dá pela temperatura de saída do mesmo (70 °C a 107 °C). Em seguida, na região entre 107 °C e 200 °C, há a saída de uma molécula de água, podendo essa molécula estar coordenada ao íon central, devido a temperatura de saída ser muito maior do que de ebulição normal da água. Não se pode deixar de citar que ainda assim é possível a existência de outras moléculas de água no sistema, embora estas estivessem mais fracamente ligadas e, portanto, foram removidas antes, provavelmente junto com as moléculas de etanol. Isso pode acontecer devido à possibilidade das moléculas de água, caso exista mais de uma, estarem interagindo a diferentes distâncias, o que resultaria em energias de remoção do sistema diferentes. Após isso, existem vários eventos térmicos que estão associados à decomposição parcial do ligante 18C6 e também à formação de oxicloreto de gadolínio, da mesma forma que aconteceram com os complexos de európio(III) discutidos anteriormente.⁶³

Finalmente, quando comparados os valores experimentais e teóricos para a saída de uma molécula de água, observamos que os valores de perda de massa são muito próximos, o que sugere fortemente o número de águas proposto nessa discussão. Abaixo, na **Tabela 14**, são mostrados os valores teóricos e experimentais para a saída de uma molécula de água.

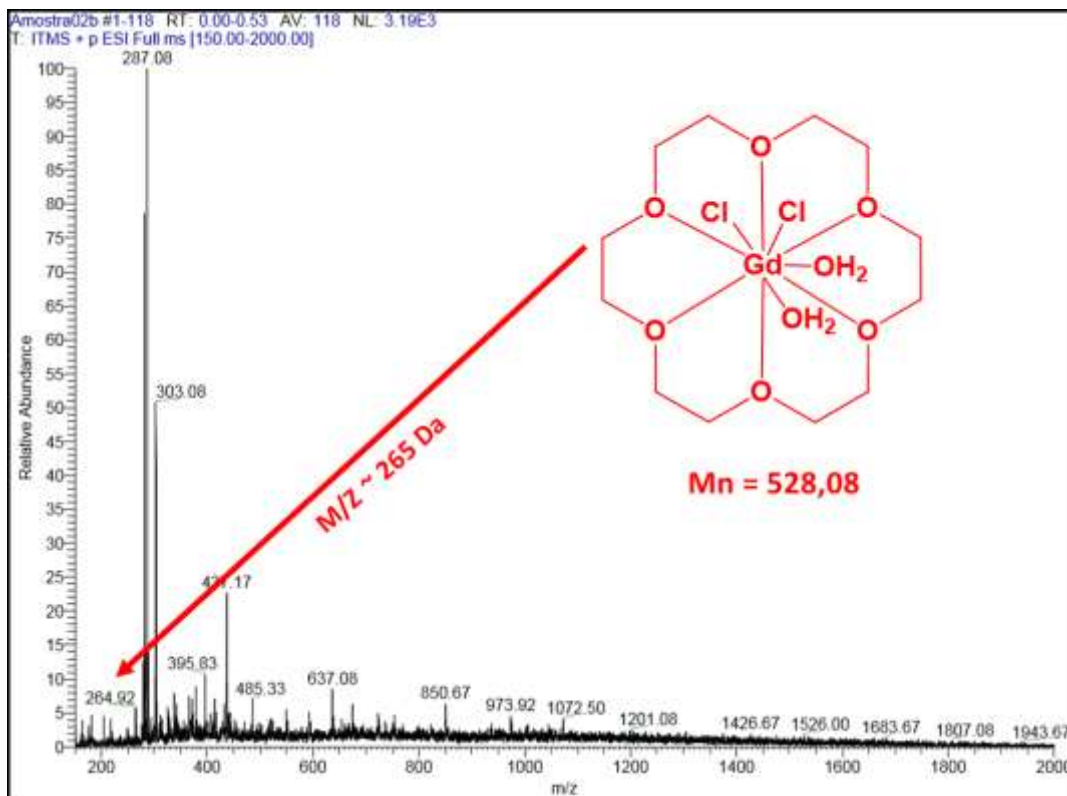
Tabela 14: Valores percentuais teóricos/experimentais da perda de água para o complexo de gadolínio(III) precursor.

Tipo de evento de perda de massa	% calculada	% experimental
Saída de uma molécula de água	3,30	3,40

4.8.2.4 Espectrometria de massas

Finalmente, no intuito de se confirmar a estrutura do complexo de gadolínio(III) precursor, foi realizada a medida de espectrometria de massas do mesmo, onde o espectro de massas está mostrado abaixo, na **Figura 36**.

Figura 36: Espectro de massas do complexo de gadolínio(III) precursor.



Através do espectro acima, na **Figura 36**, pode ser observado um sinal com M/Z (relação massa/carga) de 265 Da (Dalton). Considerando a adição de um próton durante a vaporização da amostra, este é exatamente o valor do sinal observado. Essa consideração pode ser feita pois o cálculo que descreve o sinal é baseado em uma relação $((M-nH)/Z)$, onde M é a massa do composto, nH o número de hidrogênios adicionados/retirados durante a ionização e Z a carga do sistema.⁶⁴ Nesse sistema teríamos uma razão massa/carga de $(529,08/2) = 264$. Considerando o erro do equipamento dentro de 1 Da, temos um resultado coerente.

Com essa técnica pode-se sugerir também que o composto apresenta 2 ligantes clorido em sua constituição, e um contraíon cloreto. Isso pode ser proposto pois no preparo da amostra para se realizar a medida o composto é solubilizado em um solvente, no caso o metanol. Isso implica na dissociação dos íons em solução e, uma vez que a medida nos deu a informação de

M/Z igual a 264,92 Da, a única combinação possível e gerada quando existem dois ligantes clorido ligados ao centro metálico e um íon cloreto completando a carga do sistema.

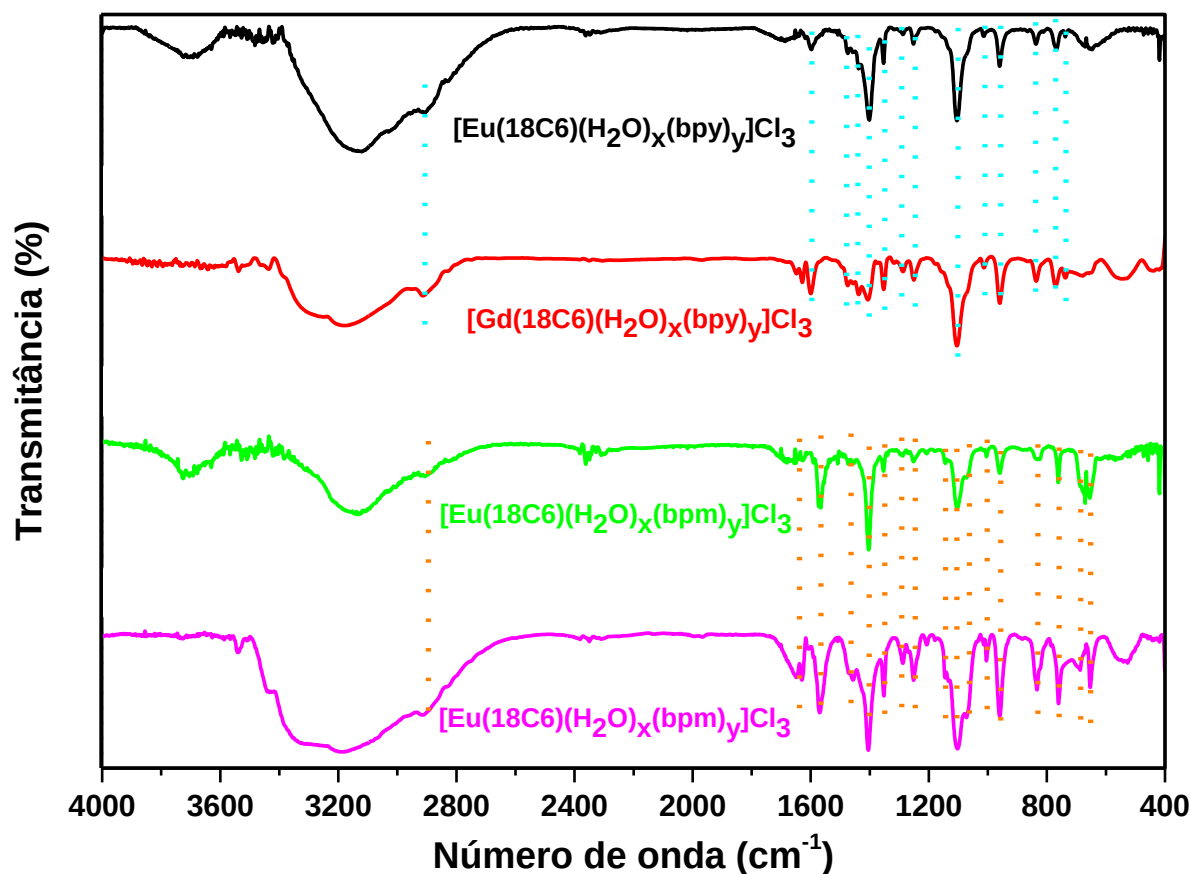
Ainda, pode-se concluir que duas moléculas de água fazem parte da esfera de coordenação do íon gadolínio(III), uma vez que estão presentes na relação massa/carga observada. Se estas moléculas de água não fizessem parte da esfera de coordenação do íon, as mesmas não apareceriam na medida, uma vez que teriam sido liberadas na solução caso fossem apenas moléculas oclusas no sistema. Os demais sinais são produtos de decomposição do complexo, bem como associados entre moléculas que por ventura foram produzidas durante o estudo e não foram identificadas em sua totalidade pois este não foi o foco da medida.

4.8.3 Complexos secundários de gadolínio(III) $[\text{Gd}(\text{18C6})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{L})_z]\text{Cl}_3$, onde L = bpy ou bpm

4.8.3.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR):

Os complexos secundários utilizando os ligantes bpy ou bpm preparados, no intuito de mimetizar os complexos secundários de európio(III) e, conseqüentemente, determinar os estados tripletos dos compostos sintetizados, foram analisados pela técnica de FTIR. Seus espectros no IV foram então comparados com os dos respectivos complexos de európio(III), **Figura 37.**

Figura 37: Espectros vibracionais de absorção na região do IV do complexo secundário de európio(III) com o ligante bpy (preto), complexo isoestrutural de gadolínio(III) (**vermelho**), complexo secundário de európio(III) com o ligante bpm (**verde**), complexo isoestrutural de gadolínio(III) (**magenta**).

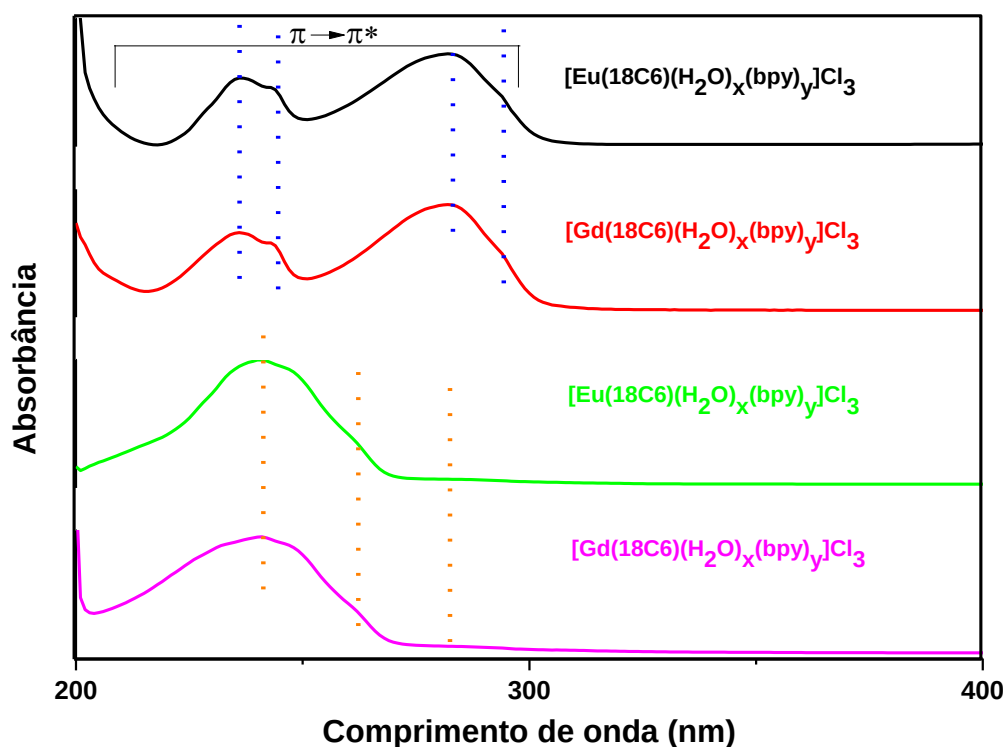


Analisando-se os espectros da **Figura 37**, acima, observa-se novamente grandes similaridades entre os complexos secundários de európio(III) e seus respectivos complexos isoestruturais, confirmando a compatibilidade entre suas estruturas. Fato este que garante que a rota sintética utilizada pode prover complexos similares, mesmo utilizando metais diferentes. Assim, toda a discussão a respeito dos complexos de európio(III) se faz válida aqui também. Desta forma, as bandas intensas e alargadas na região de 3000 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} são um forte indício de moléculas de água e/ou etanol no sistema, como esperado. Moléculas essas que podem estar coordenadas ou não ao centro metálico, bem como adsorvidas no complexo ou no KBr utilizado no preparo das amostras. Essas suposições poderão ser confirmadas futuramente, na análise térmica dos complexos.

4.8.3.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Uma vez que os complexos de gadolínio sintetizados foram idealizados como sendo complexos isoestruturais aos de európio, compararam-se também os espectros de absorção na região do UV-Vis, onde os espectros estão dispostos abaixo, na **Figura 38**.

Figura 38: Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo secundário de európio(III) com o ligante bpy (preto), complexo isoestrutural de gadolínio(III) (**vermelho**), complexo secundário de európio com o ligante bpm (**verde**), complexo isoestrutural de gadolínio (**magenta**).



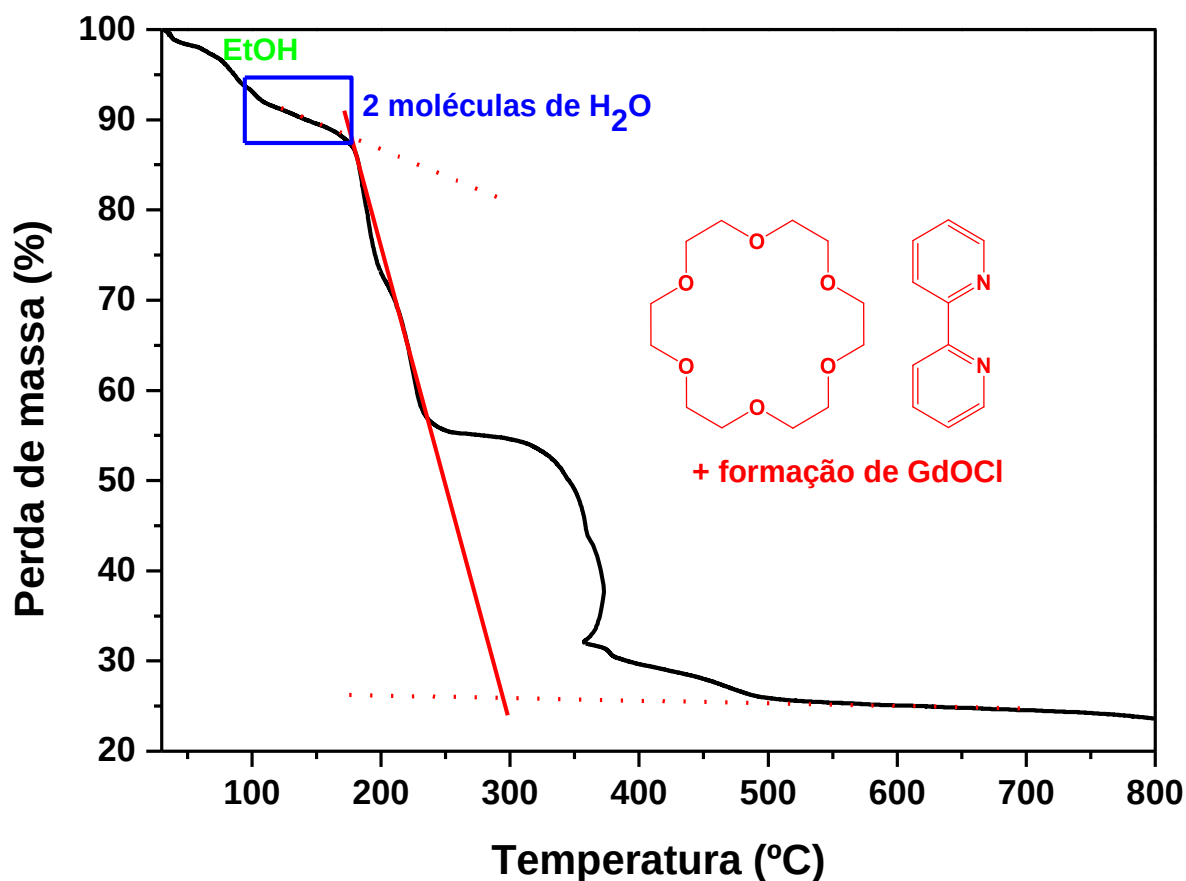
Novamente, através da comparação entre os espectros da **Figura 38**, pode-se observar uma grande similaridade entre os complexos sintetizados. A similaridades são muito aparentes em perfil, largura de banda, número de desdobramentos e máximos de energia. Todas essas semelhanças sugerem que, de fato, as composições estruturais são muito parecidas. Porém, apenas dados de UV-Vis e de FTIR não são suficientes para comprovar tal similaridade. Embora uma caracterização via difração de raios X de monocristal não tenha sido possível, uma vez que não foram obtidos cristais dos complexos, outras técnicas, como a análise térmica e espectrometria de massas, já discutidas anteriormente para os complexos de európio(III), podem dar informações cruciais para a elucidação das estruturas. Essa elucidação também nos

dará base para discutir adequadamente os resultados de luminescência, no final dessa dissertação. A seguir serão abordadas as técnicas acima citadas (análise térmica e espectrometria de massas) dos complexos de gadolínio(III).

4.8.3.3 Análise térmica do complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpy

Na **Figura 39** tem-se a curva termogravimétrica do complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpy.

Figura 39: Curva termogravimétrica do complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpy.



Através da análise da curva termogravimétrica do complexo secundário de gadolínio(III) com bpy, **Figura 39**, é possível observar a presença de etanol adsorvido no sistema, com temperatura de saída entre 70 °C e 107 °C. Em seguida, ocorre um evento que pode ser atribuído à perda de água, coordenada ou não ao centro metálico. Não é possível

afirmar se moléculas de água estão coordenadas ao centro de gadolínio devido a temperatura de saída observada, porém há indícios de alguma interação, pois a temperatura de saída está acima (entre 110 °C e 180 °C) da temperatura de ebulição normal da água. Em seguida, são observados vários eventos, atribuídos a decomposição parcial do ligante éter coroa, do ligante bpy e à formação de oxicloreto de gadolínio.

Na **Tabela 15**, estão dispostos para efeito de comparação, os valores de perda de massa teóricos e experimentais para o complexo sintetizado.

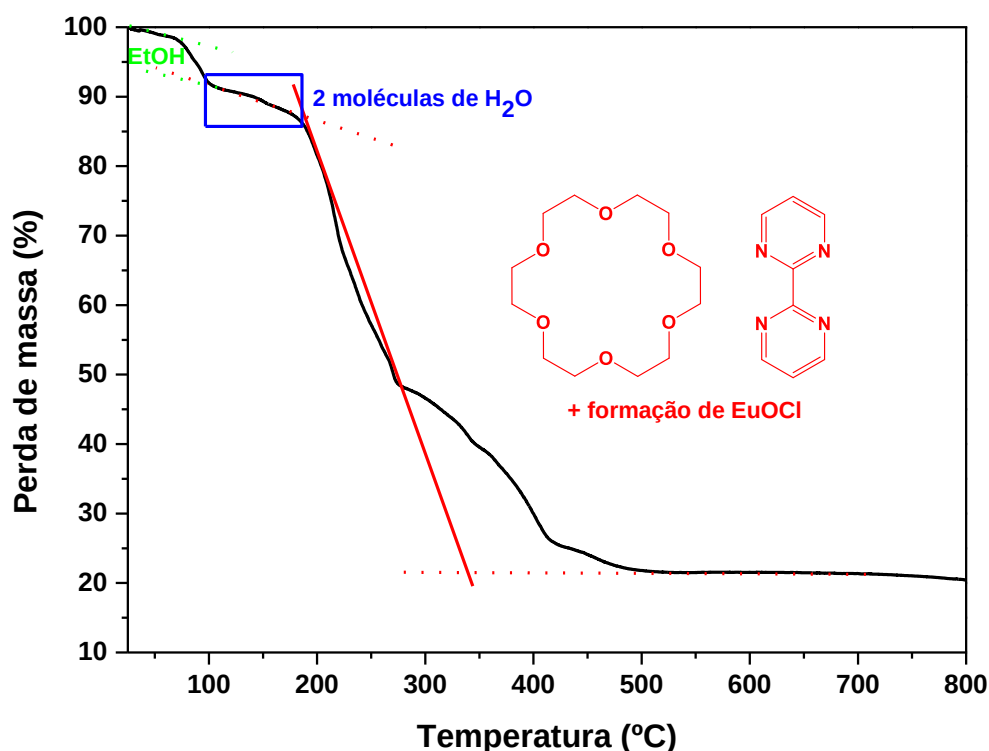
Tabela 15: Valores percentuais teóricos/experimentais da perda de água para o complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpy.

Tipo de evento de perda de massa	% calculada	% experimental
Saída de duas moléculas de água	4,10	4,20

4.8.3.4 Análise térmica do complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpm

Na **Figura 40**, por sua vez, tem-se a curva termogravimétrica do complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpm.

Figura 40: Curva termogravimétrica do complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpm.



Novamente, para o complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpm, **Figura 40**, observa-se a presença etanol adsorvido no composto sintetizado. Ainda, é observado a presença de duas moléculas de água no sistema. Novamente, não é possível assumir que estas moléculas estão coordenadas ao centro metálico, dado a faixa de temperatura em que estas moléculas estão sendo retiradas do sistema (105 °C a 200 °C). A partir dessa temperatura, novos eventos, associados a perda dos demais ligantes na esfera de coordenação ocorrem, bem como a já citada formação de oxicloreto de gadolínio. Abaixo na **Tabela 16**, estão dispostos os valores de perda de massa percentuais teóricos e experimentais para a saída de duas moléculas de água.

Tabela 16: Valores percentuais teóricos/experimentais da perda de água para o complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpm.

Tipo de evento de perda de massa	% calculada	% experimental
Saída de duas moléculas de água	4,10	4,40

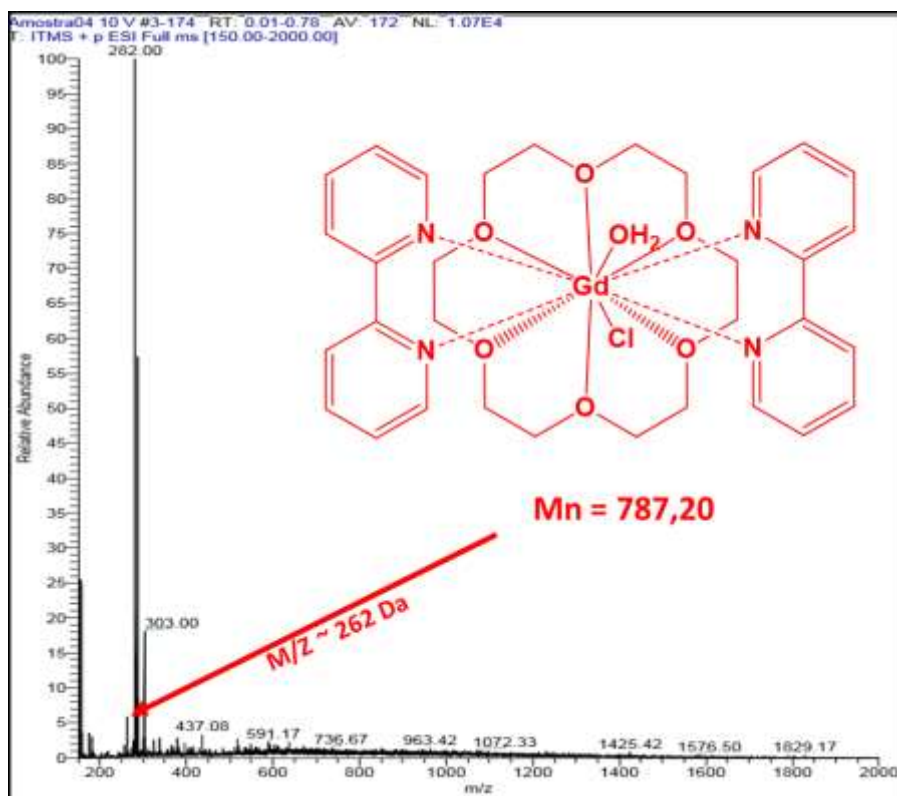
4.8.3.5 Espectrometria de massas dos complexos secundários de gadolínio(III)

Por fim, realizaram-se as medidas de espectrometria de massas dos complexos isoestruturais de gadolínio(III), no intuito de se confirmar quais ligantes estão presentes na esfera de coordenação dos complexos, bem como a quantidade dos mesmos. As discussões a respeito dessa técnica de caracterização estão dispostas nos tópicos a seguir.

4.8.3.5.1 Complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpy

Iniciando as caracterizações via espectrometria de massas dos complexos secundários isoestruturais de gadolínio(III), primeiramente discutiremos a caracterização do complexo com o ligante bpy, cujo espectro de massa se encontra na **Figura 41**.

Figura 41: Espectro de massas do complexo secundário de gadolínio com o ligante bpy.



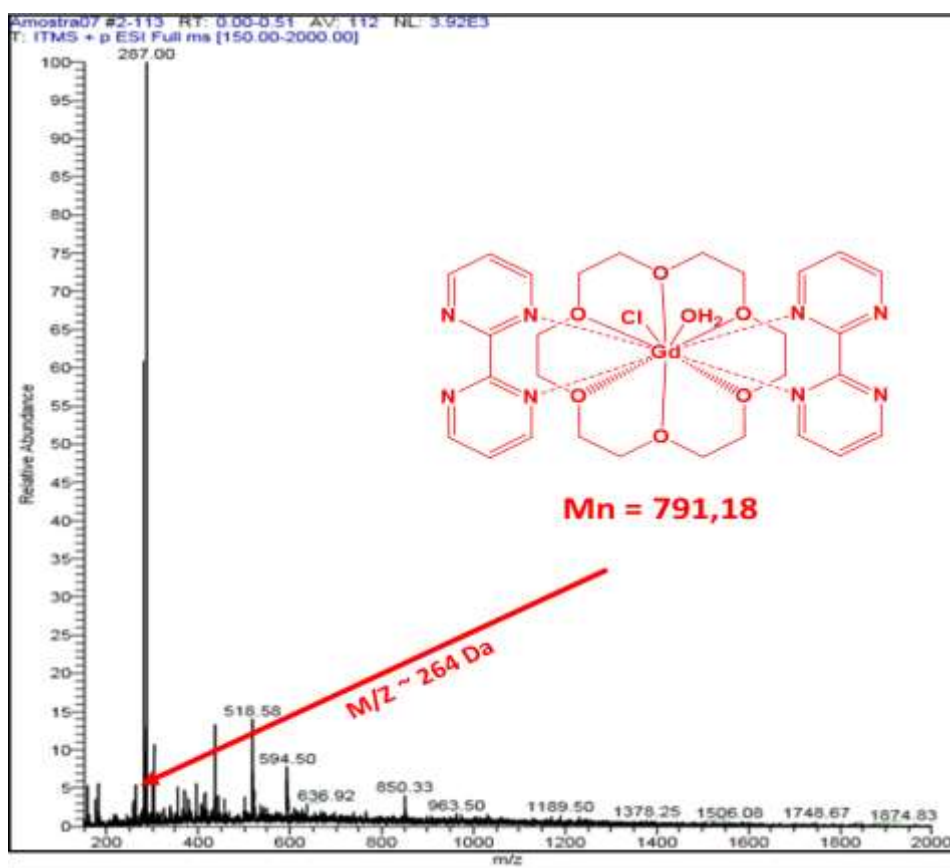
No espectro acima, **Figura 41**, é observado um sinal com $M/Z = 262$ Da. Esse sinal foi atribuído ao complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpy. Esse sinal pode ser atribuído obedecendo-se a relação massa/carga da técnica (M/Z). Nesse caso em específico, considerou-se um sistema composto apenas por um ligante clorido. Dessa forma o sistema já apresentaria carga +2, uma vez que o íon gadolínio encontra-se no estado de oxidação +3.

Ainda, foi suposto a adição de um próton durante a etapa de vaporização da amostra, o que resulta em um sistema com carga final +3. Por fim, é importante ressaltar que a baixa intensidade do sinal indica uma baixa abundância relativa, o que pode estar associado a níveis considerados de impureza e à baixa estabilidade do complexo frente às condições utilizadas durante a realização da medida.

4.8.3.5.2 Complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpm

Na **Figura 42**, por sua vez, tem-se o espectro de massas obtido para o complexo secundário isoestrutural de gadolínio(III) com o ligante bpm.

Figura 42: Espectro de massas do complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpm.



Através do espectro acima, **Figura 42**, foi possível identificar o fragmento correspondente ao complexo secundário de gadolínio(III) com o ligante bpm, em uma razão massa/carga de aproximadamente 264 Da. Nesse caso, considerando um sistema contendo

apenas um ligante clorido perfazendo a esfera de coordenação do íon gadolínio e havendo a adição de um próton durante o processo de vaporização da amostra, temos uma carga total no sistema +3, o que confere exatamente com o sinal encontrado no espectro. Novamente, o sinal apresenta-se pouco intenso devido à baixa estabilidade nas condições utilizadas na análise.

Quando comparados ambos os complexos secundários de gadolínio(III), vemos semelhanças muito grandes entre si, como o número de ligantes cloridos, ligantes aqua e ligantes nitrogenados, o que mostra a capacidade do ligante bpy em ser utilizado como base para se estabelecer rotas de síntese para os complexos de gadolínio(III) com o ligante bpm, que é consideravelmente mais caro, evitando assim gastos desnecessários.

Também podemos averiguar que os ligantes bpy e bpm funcionaram muito bem como substituintes de algumas moléculas de água, pois o complexo precursor possuía duas moléculas de água, enquanto os complexos secundários possuem apenas uma molécula de água coordenada. Inclusive, um ligante clorido foi retirado da esfera de coordenação durante a síntese dos complexos secundários.

4.8.4 Complexo bimetálico de gadolínio(III) e níquel(II)

Novamente, devido a problemas no equipamento disponível no instituto, e também ao tempo restante para a conclusão da dissertação, não foram realizadas medidas de espectrometria de massas do complexo bimetálico gadolínio(III) e níquel(II), ficando a medida para ser realizada posteriormente. Assim, a estrutura a ser considerada será baseada exclusivamente nos dados obtidos via análise térmica.

4.9 Proposição final das estruturas dos complexos

Após as medidas de análise térmica e espectrometria de massas, as informações a respeito das estruturas propostas estão dispostas na **Tabela 17**.

Tabela 17: Estruturas sugeridas para os complexos através das medidas de análise térmica e de espectrometria de massas.

Complexo	Fórmula Espectrometria de massas
Európio(III) precursor	$[\text{EuCl}_3(18\text{C}6)(\text{H}_2\text{O})_3]$
Secundário de európio(III) com bpy	$[\text{Eu}(18\text{C}6)(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Secundário de európio(III) com bpm	$[\text{EuCl}(18\text{C}6)(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Bimetálico de európio(III) e níquel(II)	$[\text{Eu}(18\text{C}6)(\text{EtOH})(\mu\text{-bpm})_2(\text{Ni}(\text{dbm})_2)_2]$
Gadolínio(III) precursor	$[\text{GdCl}_2(18\text{C}6)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$
Secundário de gadolínio(III) com bpy	$[\text{GdCl}(18\text{C}6)(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Secundário de gadolínio(III) com bpm	$[\text{GdCl}(18\text{C}6)(\text{H}_2\text{O})(\text{bpm})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Bimetálico de gadolínio(III) e níquel(II)	$[\text{Gd}(18\text{C}6)(\text{EtOH})(\mu\text{-bpm})_2(\text{Ni}(\text{dbm})_2)_2]$

A **Tabela 17** acima mostra que as informações obtidas por ambas as técnicas apresentam grau elevado de correspondência, ou seja, as estruturas propostas pelos dois métodos são similares. O complexo de európio(III) precursor apresenta uma divergência principalmente no número de moléculas de água ligadas ao centro metálico. Isso pode ser explicado pelo fato de que apenas um evento térmico fora considerado como sendo a retirada de uma molécula de água. Porém, as outras moléculas podem ter saído juntamente com os outros eventos observados na curva termogravimétrica após a saída da primeira molécula de água. Sendo assim, a fórmula obtida para o complexo precursor foi a $[\text{EuCl}_3(18\text{C}6)(\text{H}_2\text{O})]$.

Para os complexos secundários contendo os ligantes bpy e com o ligante bpm, novamente a única diferença está no número de águas coordenadas. A análise térmica acusou duas moléculas enquanto a espectrometria de massas indicou a existência de apenas uma molécula de água de fato coordenada ao centro metálico. Essa diferença é atribuída ao processo de saída das moléculas de água ter se iniciado próximo à temperatura de ebulição normal da água, o que indica a presença de moléculas de água muito fracamente ligadas ou apenas adsorvidas ao meio. Dessa forma, a fórmula definida para o complexo foi a $[\text{Eu}(18\text{C}6)(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. e $[\text{EuCl}(18\text{C}6)(\text{H}_2\text{O})(\text{bpm})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Partindo-se agora para os complexos isoestruturais de gadolínio, o complexo precursor apresentou apenas uma molécula de água coordenada quando analisado o perfil termogravimétrico ao passo que quando analisado via espectrometria de massas o complexo apresentou apenas uma água coordenada. Isso pode ser explicado pela provável saída da segunda molécula de água juntamente com os demais processos observados na análise térmica, após a saída da primeira água.

Os complexos secundários de gadolínio(III) com os ligantes bpy ou bpm se mostraram muito similares entre si, o que novamente demonstra a capacidade do ligante bpy em mimetizar sistemas contendo bpm. Ambos os complexos apresentaram duas moléculas em suas estruturas quando analisados os perfis termogravimétricos. Porém, quando observado o espectro de massas dos complexos, apenas uma molécula foi encontrada de fato coordenada. A explicação também se dá pela longa faixa de saída das moléculas de água na curva termogravimétrica, começando em temperaturas pouco acima das de ebulição normal da água. Isso indicou a presença de uma molécula coordenada e uma molécula apenas oclusa no sistema. Assim, as fórmulas obtidas para os complexos foram $[\text{GdCl}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{GdCl}(\text{18C6})(\text{H}_2\text{O})(\text{bpm})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ainda, é importante ressaltar que os sinais com razão massa/carga acima dos valores identificados para os complexos podem ser explicados pela combinação de diferentes fragmentos durante a etapa de ionização da amostra. Além disso, a quantidade de ligantes clorido ou íons cloreto pode ter sido modificada em relação a inicial também na etapa de ionização da amostra.

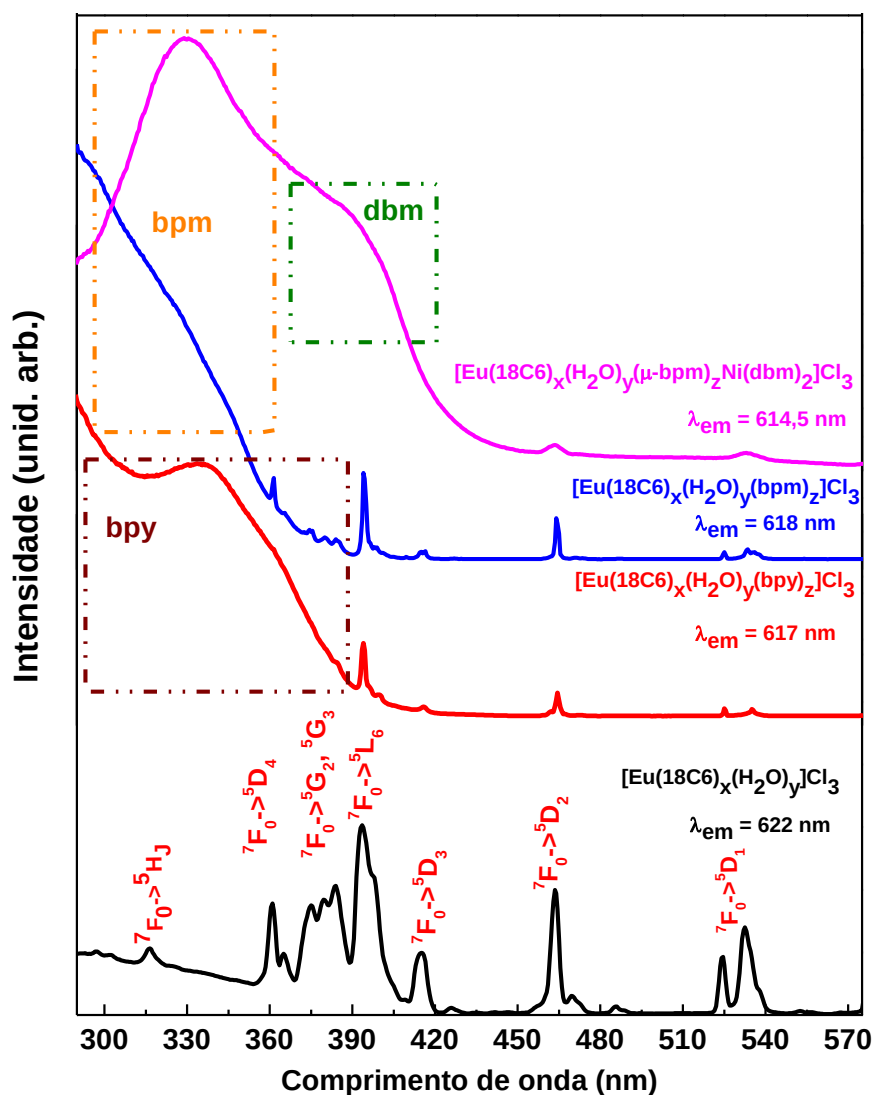
Após todas as caracterizações estruturais discutidas acima, vê-se que apesar de diferenças sutis entre os complexos de európio(III) e seus correspondente de gadolínio(III), estes últimos são suficientemente similares aos primeiros para serem usados nos estudos ópticos para a determinação da energia do estado tripleto desses ligantes após a coordenação a um lantanídeo. As discussões referentes as propriedades ópticas estão dispostas na próxima seção, 4.10.

4.10 Espectroscopia de fotoluminescência:

Um dos objetivos de incluir níquel(II) nos complexos bimetalícos sintetizados foi de se investigar se haveria ou não a manifestação do fenômeno de *upconversion*. No entanto, após testes com os complexos, os mesmos não apresentaram esse fenômeno, em contraste aos trabalhos citados nesse texto.^{31,32} Sendo assim, para os resultados obtidos dos complexos sintetizados, quando analisadas as suas respectivas propriedades ópticas via espectroscopia de luminescência, foi utilizada apenas excitação no UV-Vis. As medidas de luminescência foram realizadas a temperatura ambiente e dos complexos na forma de pó.

A seguir, **Figura 43**, tem-se os espectros de excitação do complexo bimetalíco em comparação com os dos complexos precursores.

Figura 43: Espectros de excitação dos complexos sintetizados, com comprimento de onda de emissão fixado nos respectivos máximos de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon európio(III).



Na **Figura 43** é possível observar uma grande variação dos espectros de excitação, quando comparados o complexo precursor (preto), com os demais complexos sintetizados. Inicialmente, no complexo de európio(III) precursor, observa-se um grande número de transições intraconfiguracionais do íon európio em estado de oxidação 3+ ^(59,65), além de uma banda alargada próximo a 290 nm, atribuída a uma possível transferência de energia O²⁻-Eu³⁺, de átomos de oxigênio presentes no ligante éter coroa ou nas moléculas de água também presentes na esfera de coordenação do európio.⁶⁶

Ainda considerando os espectros da **Figura 43**, ao introduzir os ligantes que possuem a finalidade de substituir as moléculas de água coordenadas ao európio(III), verifica-se que em ambos espectros dos complexos secundários com os ligantes bpy (vermelho) e bpm (azul), é observável o surgimento de novas bandas, referentes às transições eletrônicas dos respectivos ligantes e a consequente transferência de energia para o íon európio(III) (quadrados marrom e laranja, respectivamente). Também se observa uma mudança do perfil geral de excitação, uma vez que há uma diminuição do número das transições intraconfiguracionais observáveis referentes ao íon európio(III). Isso se deve, principalmente, ao encobrimento de boa parte dessas transições pela banda do ligante adicionado, bem como um aumento da ordem de magnitude da excitação do composto (aproximadamente 100 vezes).

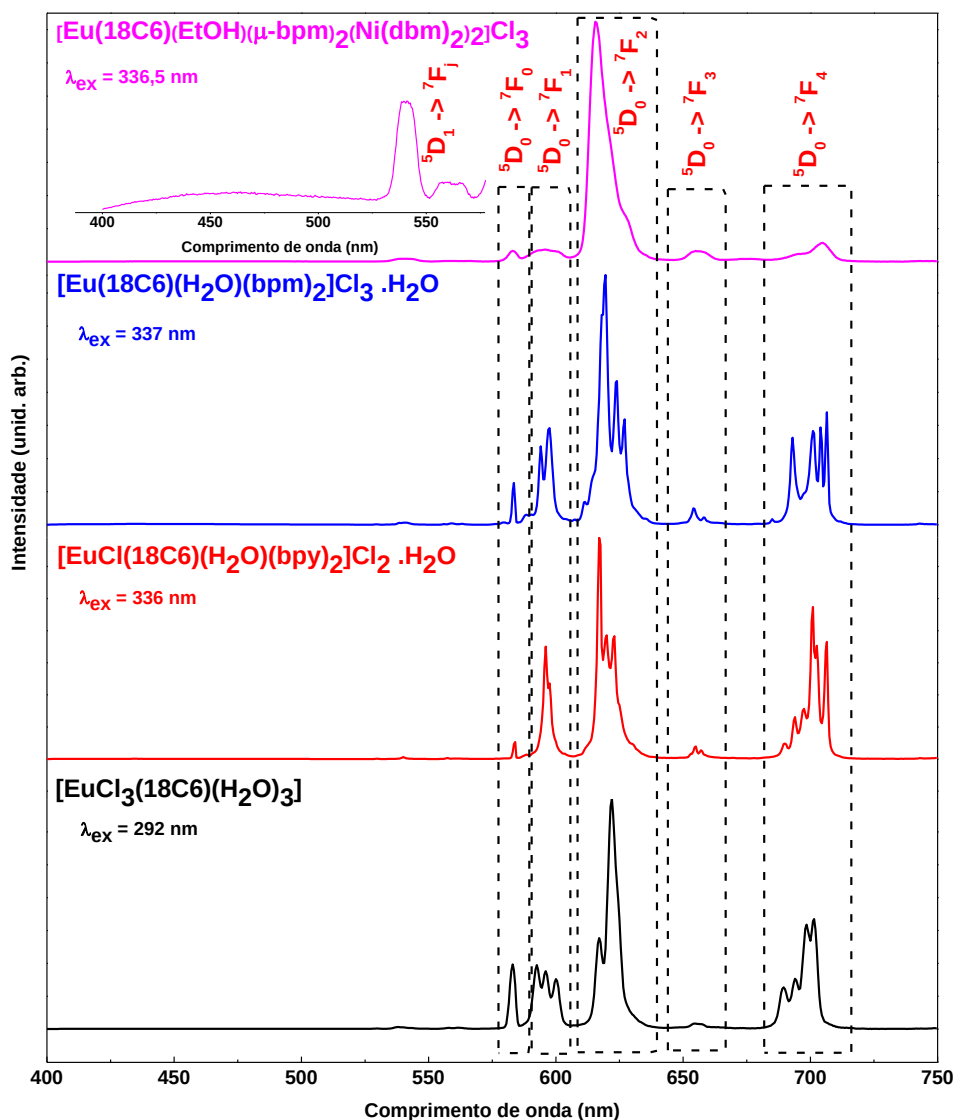
Por fim, quando comparados os perfis de excitação dos complexos precursor, secundário com o ligante bpm e o complexo bimetálico (magenta) é observado uma nova banda, esta atribuída ao ligante dbm (quadro verde), ligante este presente no complexo precursor de níquel que foi utilizado na síntese do complexo bimetálico. Na **Tabela 18**, tem-se um sumário das transições observadas nos complexos em seus respectivos comprimentos de onda.

Tabela 18: Comprimentos de onda dos máximos das transições observadas nos espectros de excitação dos complexos.

Comprimento de onda (nm)	Transição
316	${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_J$ (Eu ³⁺)
361/362	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (Eu ³⁺)
379,5/379,5	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_{2,3}$ (Eu ³⁺)
393,5/394/394	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (Eu ³⁺)
415/416/416,5	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ (Eu ³⁺)
463,5/464,5/464/463,5	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (Eu ³⁺)
532,5/535/533,5/533,5	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (Eu ³⁺)
334	Transferência de energia do ligante (bpy)
Ombro em 330	Transferência de energia do ligante (bpm)
330	Transferência de energia do ligante bpm (bimetálico)
396	Transferência de energia do ligante dbm (bimetálico)

Após a análise dos espectros de excitação, duas regiões foram escolhidas para se obter os espectros de emissão: a banda mais intensa do ligante e uma transição intraconfiguracional do európio(III), em aproximadamente 464 nm (os valores exatos estão dispostos na **Tabela 18**, relativos à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$). O conjunto de espectros de emissão com excitação fixada na banda do ligante está disposto abaixo, na **Figura 44**.

Figura 44: Espectros de emissão dos complexos sintetizados com excitações fixadas nos máximos de excitação dos respectivos ligantes. Insert: Ampliação da região entre 400 nm e 575 nm do espectro do complexo bimetálico.

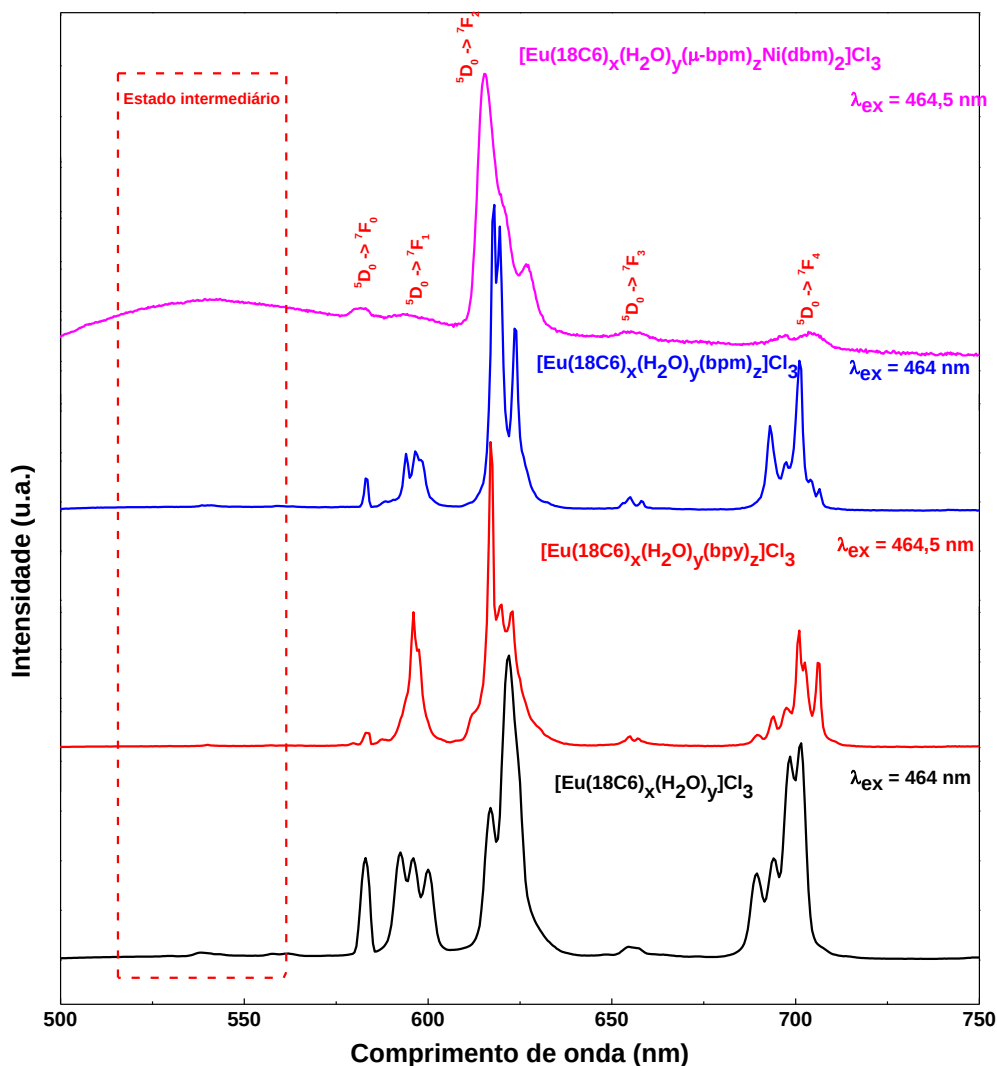


Os espectros de emissão, por sua vez, **Figura 44**, foram obtidos fixando-se o comprimento de onda de excitação nos máximos de absorção dos ligantes, 292 nm, 336 nm, 337 nm e 336,5 nm respectivamente para precursor, secundários com bpy/bpm e bimetálico. Para todos os casos são observadas apenas as transições intraconfiguracionais do íon európio(III), $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$). A observação apenas das transições $f-f$ do európio(III) demonstra a eficiência de sensibilização dos ligantes.

Comparando os espectros de emissão dos complexos, pode-se observar uma variação no perfil das transições $f-f$, onde verifica-se que a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon európio(III) em todos os complexos é muito mais pronunciada que as demais transições, e o fato de ter sua intensidade relativa maior que a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, indica que a simetria local dos sítios de ocupação dos íons európio não possui centro de inversão. Além disso, observando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é possível sugerir que só existe um sítio de simetria no composto, uma vez que essa transição apresenta apenas uma componente. A detecção desta transição, por sua vez, confirma ser um ambiente de baixa simetria. Vale ressaltar que a intensidade relativa da mesma, comparando-se os diferentes complexos, se torna maior à medida que a simetria do grupo pontual do complexo diminui e praticamente desaparece quando a simetria é aumentada. Isso é observado quando comparados as intensidades relativas nos complexos precursor e secundários com bpy/bpm, onde os ligantes nitrogenados retiraram moléculas de água presentes no precursor, distribuindo-se de forma mais uniforme na esfera de coordenação do íon európio(III) e consequentemente aumentando a simetria do grupo pontual.⁶⁵ Assim, pode-se supor, observando a presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, bem como o número de componentes da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que se trata possivelmente de grupos pontuais do tipo C_{nv} , C_s e C_n .⁶⁵

Na **Figura 45**, são mostrados os espectros de emissão dos complexos sintetizados quando excitados na transição intraconfiguracional $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ do íon európio(III).

Figura 45: Espectros de emissão dos complexos sintetizados com excitações fixadas na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ do íon európio(III).



Nos espectros de emissão, **Figura 45**, fixando-se a excitação na transição intraconfiguracional do európio(III), ou seja, fora da região de absorção dos ligantes, é possível observar os mesmos perfis de emissão dos espectros anteriores, porém agora há uma banda larga, na região de 540 nm no complexo bimetálico. Essa banda de emissão pode ser explicada pela região onde os complexos foram excitados (464 nm) ainda apresentar contribuição do ligante dbm ligado ao sistema, o que resultou na emissão do mesmo. Desta forma, é possível sugerir que quando o íon európio(III) é excitado diretamente, parte dessa energia é perdida na forma de decaimentos que não são provenientes do nível emissor de mais baixa energia do íon európio(III) (exemplificado na **Figura 46**), como sugerido pelos parâmetros de intensidade obtidos, adquiridos utilizando o *software* LUMPAC 1.3.0 (com excitações tanto na banda do ligante quanto no nível ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ do íon európio(III), respectivamente) e listados na **Tabela 19**.

Figura 46: Representação esquemática das probabilidades de transições eletrônicas entre o centro de európio e o ligante bpm.

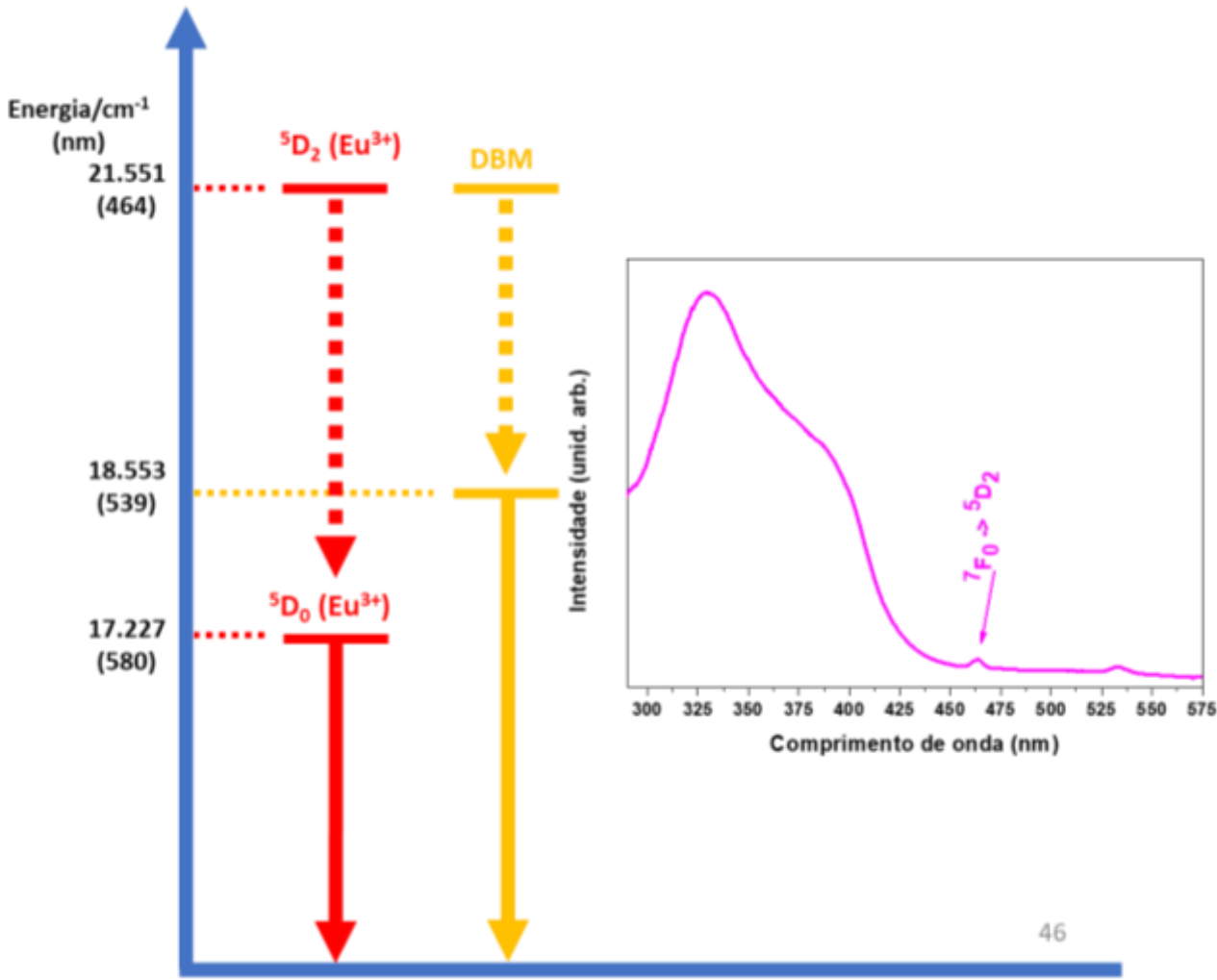


Tabela 19: Tempo de vida de estado excitado (τ , ms), taxas de decaimento (A_n s⁻¹), parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_λ (10⁻²⁰)) e eficiência quântica (η (%)) dos complexos sintetizados.

Complexo	τ	A_{rad}	A_{nrad}	Ω_2	Ω_4	η
Precursor	0,38/0,37	310,2/303,3	2311/2431	4,7/4,1	7,1/7,7	11/11
Sec. com bpm	0,45/0,68	354,1/283,3	1884/1183	5,4/5,1	9,3/5,3	16/19
Sec. com bpm	1,4/1,1	342,4/404,4	368,1/488,2	6,0/7,5	7,1/8,2	48/45
Eu/Ni	0,18	1025	4952	29	5,4	17

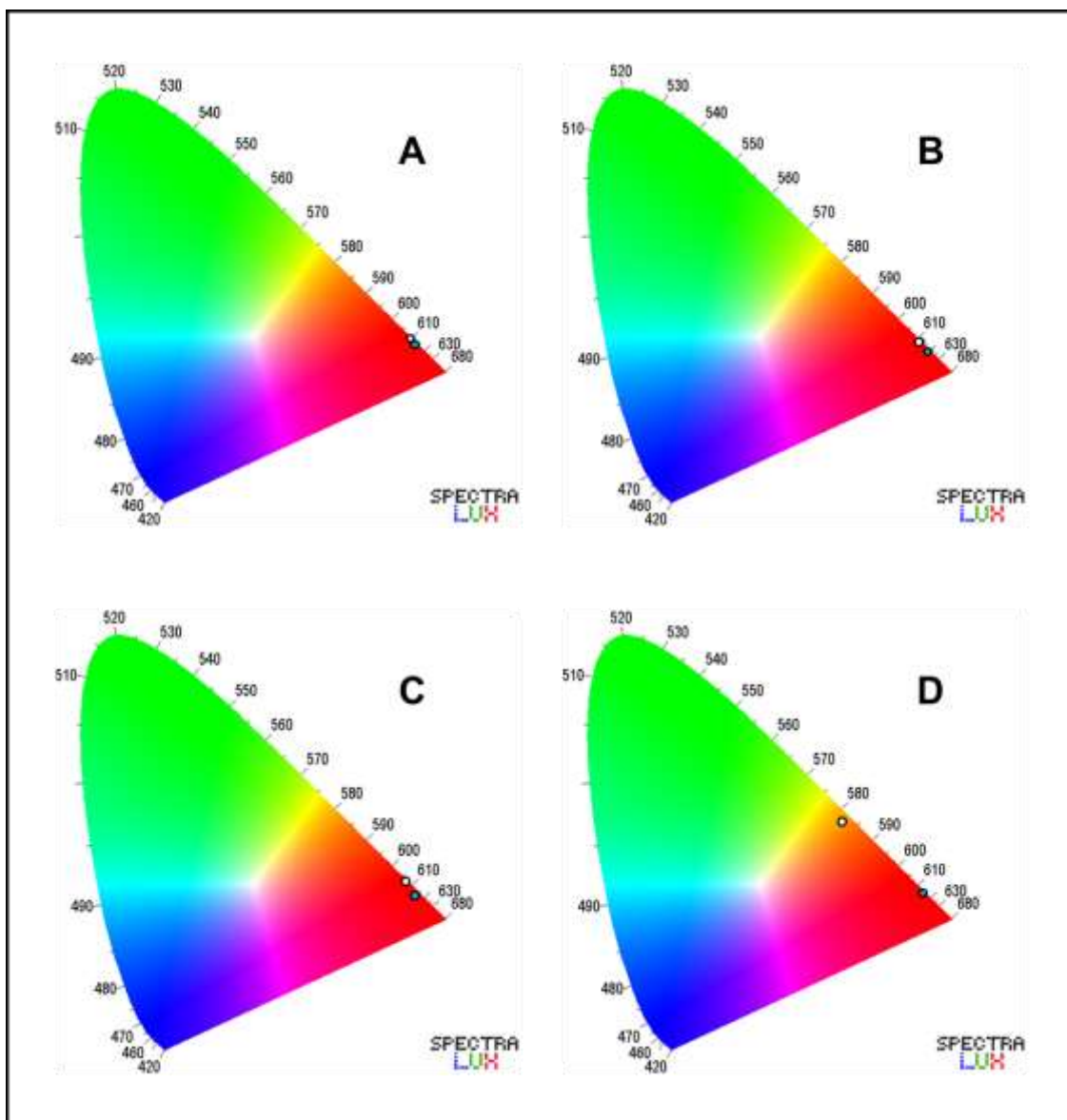
Analisando-se a **Tabela 19** é possível observar um pequeno aumento dos valores de A_{rad} , justificável pela coordenação dos novos ligantes na esfera de coordenação, sendo eles bpy/bpm e a consequente retirada de moléculas de água. Ainda, esse aumento pode ser explicado pela natureza cromófora desses ligantes recém coordenados ao centro de európio. Também é observável um grande aumento desse valor quando comparados o complexo precursor e bimetalico, uma vez que a betadiketona utilizada coordenada ao níquel é um grande captador e transferidor de energia via efeito antena. Isso resulta no aumento dos valores de eficiência quântica, como também mostrado acima. Porém, quando comparados o complexo secundário com o ligante bpm e o complexo bimetalico, ocorre uma grande diminuição nos valores de eficiência quântica. Isso se deve, principalmente, à presença de novos grupos C-H (também desativadores) no sistema. Uma vez que os valores de eficiência quântica de emissão são calculados levando-se em consideração apenas o nível emissor $^5D_0$ do íon európio(III), qualquer outra banda no espectro irá resultar em uma diminuição desses valores, já que parte da energia estará sendo emitida por outros centros emissores.

Analisando os valores de Ω_2 e Ω_4 , ainda na **Tabela 19**, pode-se ainda sugerir mudanças estruturais advindas das substituições das moléculas de água pelos ligantes bpy e bpm, bem como a coordenação do complexo de níquel à outra extremidade do ligante bpm, na formação do complexo bimetalico. Finalmente, observando os valores dos Ω dos complexos precursor e secundários com os substituintes bpy e bpm, podemos concluir que as probabilidades de transição radiativa nos respectivos complexos são majoritariamente dependentes da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (Ω_4 maior do que Ω_2), ao passo que o complexo bimetalico possui uma probabilidade de transição radiativa mais dependente da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Ω_2 maior do que Ω_4).⁶⁷

A partir dos espectros de emissão dos diferentes complexos sob excitação tanto no ligante quanto na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon európio(III), **Figuras 44 e 45**, foram obtidos os diagramas de cromaticidade, **Figura 47**. Considerando os diagramas, observa-se que os complexos sintetizados apresentam cores com nível elevado de pureza (aproximadamente 100%), exceto para o complexo bimetalico, quando este é excitado em 464,5 nm ($^5D_2 \rightarrow ^7F_0$). Nesse caso, como observado no espectro de emissão, **Figura 45**, existe a presença de uma banda alargada (advinda de um possível retrotransferência entre níveis intermediários), o que resulta em uma mistura de cores de emissão, deslocando a cor resultante para o laranja amarelado. Assim, considerando dispositivos ópticos conversores de luz que emitam cores com alto nível pureza, o complexo bimetalico pode ser utilizado, apesar dos baixos valores de eficiência

quântica de emissão, quando é excitado na banda do ligante (336,5 nm) e não diretamente no íon lantanídeo.

Figura 47: Diagrama de cromaticidade dos complexos sintetizados. Cores dos círculos: azul = excitação na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon európio(III); branca = excitação na banda do ligante. A = Complexo precursor; B = Eu/bpy; C = Eu/bpm; D = Eu/Ni.



Para os demais complexos, observa-se que existem pequenos deslocamentos nos comprimentos de onda dominantes, uma vez que todos os pontos dos diagramas variam entre 600 nm e 630 nm. Esses deslocamentos podem ser explicados pelas variações dos ambientes químicos onde o íon európio(III) se encontra, o que resulta diretamente na mudança da simetria onde o íon está inserido. É sabido que sistemas que contêm íons európio(III) em baixa simetria

apresentam relação de intensidade entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ muito maior do que em sistemas onde a simetria é mais elevada.⁶⁵ Assim sistemas com menor nível de simetria apresentam comprimentos de onda dominantes mais voltados para o vermelho e sistemas que apresentam níveis mais elevados de simetria apresentam comprimento de onda dominante mais voltados para o laranja.

4.11 Determinação do número de águas coordenadas através da equação de Horrocks

No intuito de se estimar o número de águas coordenadas ao centro de európio(III) através dos tempos de vida observados e das taxas de decaimento, para depois comparar com os dados obtidos pelas técnicas de análise térmica e espectrometria de massas, foi utilizada a equação de Horrocks simplificada, **Equação 1**, citada no item Introdução deste texto. Na equação, o τ_{exp} foi obtido através dos melhores ajustes exponenciais das curvas de decaimento de tempo de vida. Já o τ_{rad} (valor inverso ao A_{rad}), foi determinado através de cada espectro de emissão dos complexos e a utilização do *software* LUMPAC, que após a inserção dos valores das áreas integradas relativas aos conjuntos de transições, como dado de entrada, juntamente à outros dados como tempo de vida de estado excitado, índice de refração (1,5) e parâmetros de Judd-Ofelt, promoveu os cálculos para a determinação dos valores de A_{rad} .

Através da equação, foi determinado o número de moléculas de água coordenadas ao íon európio(III) em sua primeira esfera de coordenação, onde os resultados de todos os complexos de európio(III) estão dispostos na **Tabela 20**.

Tabela 20: Tempo de vida de estado excitado (τ_{exp}), taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) Inverso da taxa de decaimento radiativo (τ_{rad}) e número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon európio(III) (q) para os complexos sintetizados. Valores obtidos através de excitação no ligante/Eu(III).

Complexo	τ_{exp} (ms)	A_{rad} (s^{-1})	τ_{rad} (ms)	H_2O (exp)	$q(H_2O)$
Precursor	0,38/0,37	310/303	0,310/0,303	3,0	2,2/2,4
Secundário com bpy	0,45/0,68	354/283	0,354/0,283	1,0	1,73/1,0
Secundário com bpm	1,4/1,1	342/404	0,342/0,404	1,0	0,1/0,2
Bimetálico	0,18	1025	1,025	-	4,7

Analisando-se os dados da tabela acima, podemos observar que os valores encontrados para o número de moléculas de água coordenadas ao íon európio(III) em sua primeira esfera de coordenação se assemelham muito aos encontrados pelas técnicas de análise térmica e de espectrometria de massas, porém alguns desvios são observados. Esses desvios podem ser explicados devido a equação ter sido originalmente desenvolvida para sistemas em solução aquosa, no entanto apresenta resultados ainda considerados satisfatórios quando utilizada com dados obtidos com amostras no estado sólido.¹²

Um dos casos que merece destaque se dá para o complexo secundário com o ligante bpm, que pela equação apresenta apenas 0,2 moléculas de água por centro metálico. Esse valor desvia-se consideravelmente do valor encontrado através da técnica de análise térmica, que acusou a presença de duas moléculas de água no sistema. Contudo, devemos ponderar algumas questões. A primeira delas é que a técnica de análise térmica não nos indica precisamente se as moléculas de água presentes no sistema estão de fato coordenadas ao centro de európio, bem como não especifica em qual esfera de coordenação (primeira ou segunda) essas moléculas estão. A partir dos dados de espectrometria de massas foi observado a presença de apenas uma molécula de água que está de fato coordenada ao centro metálico. Assim, podemos sugerir que algumas unidades do complexo secundário apresentam moléculas de água coordenadas enquanto outras unidades não.

Já para o complexo bimetálico, o método de Horrocks resultou em um alto número de moléculas de água. Nesse caso, os dados de análise térmica se opõem totalmente aos da equação, pois segundo a análise da curva termogravimétrica não foi identificada a existência de moléculas de água coordenadas ao centro metálico. Levando em consideração que a equação utiliza o valor de A_{rad} obtido e que este sofre grande influência do número de grupos desativadores do sistema, como grupos C-H, pode ser esse o motivo de tamanha discrepância entre os valores obtidos pelos dois métodos. Essa consideração se faz plausível uma vez que a equação utilizada considera que qualquer efeito de desativação é uma consequência apenas das moléculas de água presentes e não considera que grupos C-H também podem desativar o íon európio, uma vez que os respectivos harmônicos dos grupos C-H possuem energias muito próximas aos do grupo O-H da água.

4.12 Determinação dos estados tripleto dos complexos sintetizados

Como já mencionado anteriormente, no intuito de se obter complexos isoestruturais que não apresentassem níveis emissores na região do visível, evitando assim transferências dos ligantes para esses níveis, complexos de gadolínio foram sintetizados. Os espectros de excitação foram inicialmente registrados fixando-se valor de emissão disponível em literatura.⁶⁸ Em seguida, a partir das bandas obtidas nos espectros de excitação, foram medidos seus espectros de emissão, **Figura 48**. Nesses espectros, a energia do estado tripleto foi estimada observando-se o máximo da transição mais energética (determinadas pelo método de deconvolução, **Figura 49**), como indicado pelas setas na **Figura 48**. Já na **Figura 50**, são mostradas na forma de diagrama esquemático as respectivas energias de estado tripleto dos complexos de európio, determinadas através dos complexos isoestruturais de gadolínio.

Figura 48: Espectros de excitação/emissão dos complexos isoestruturais de gadolínio(III).

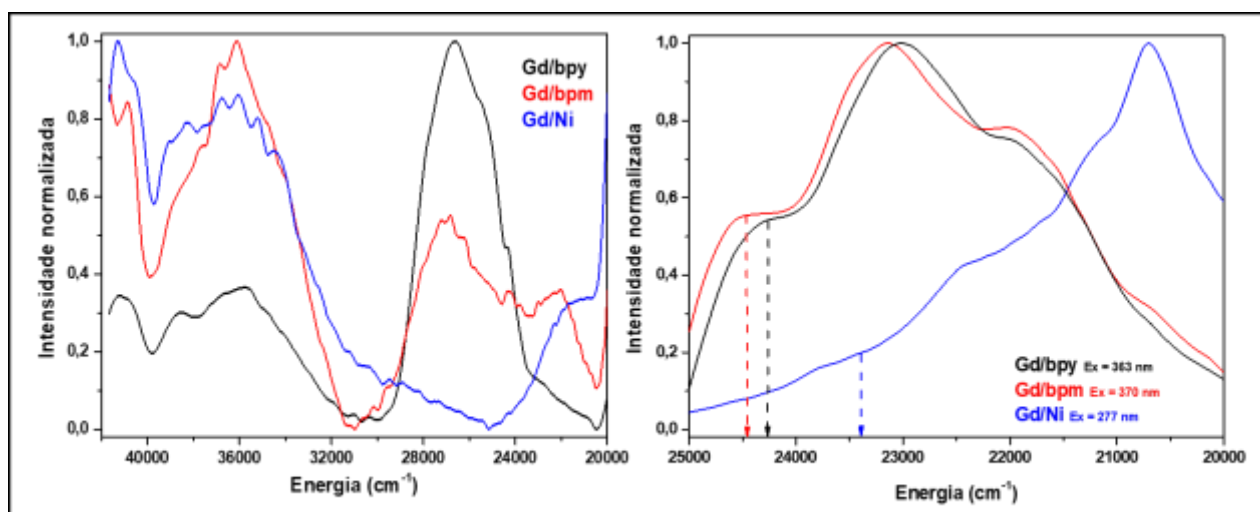


Figura 49: Espectros de emissão deconvolvidos dos complexos isoestruturais de gadolínio(III).

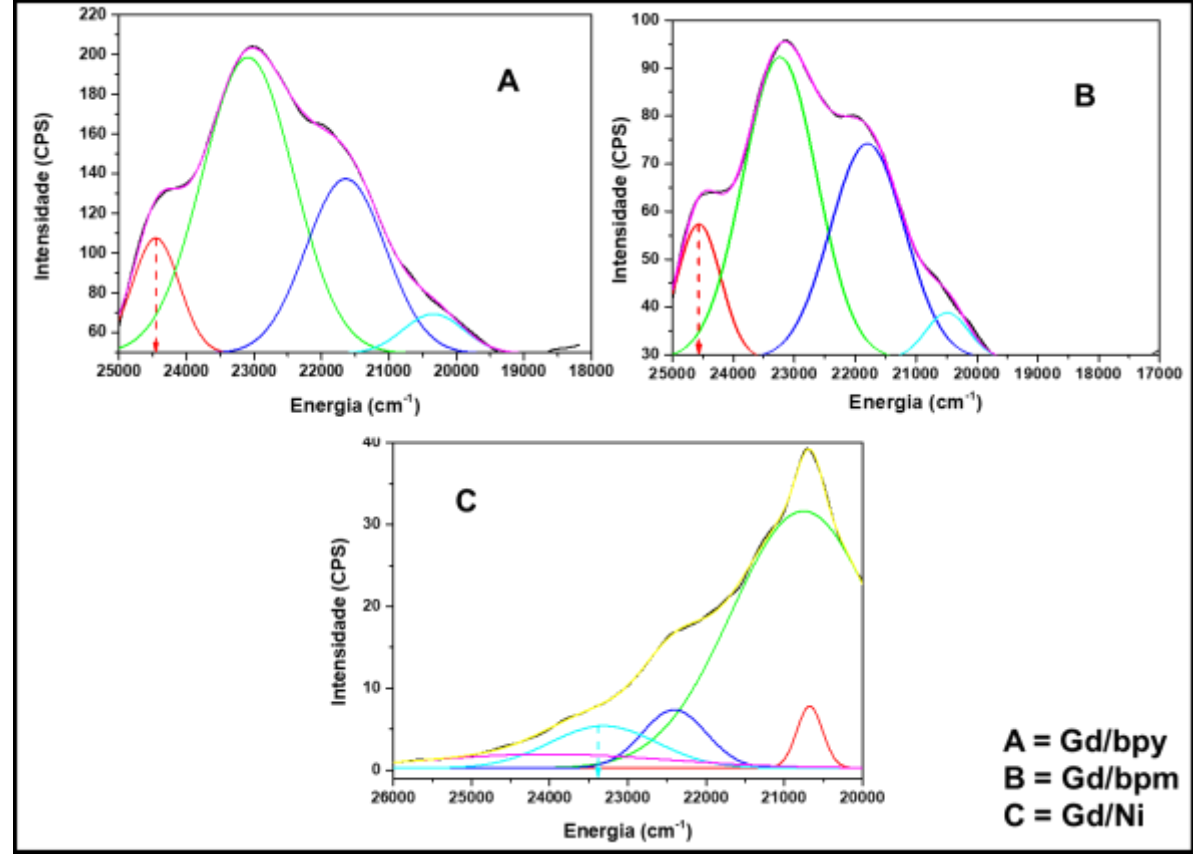
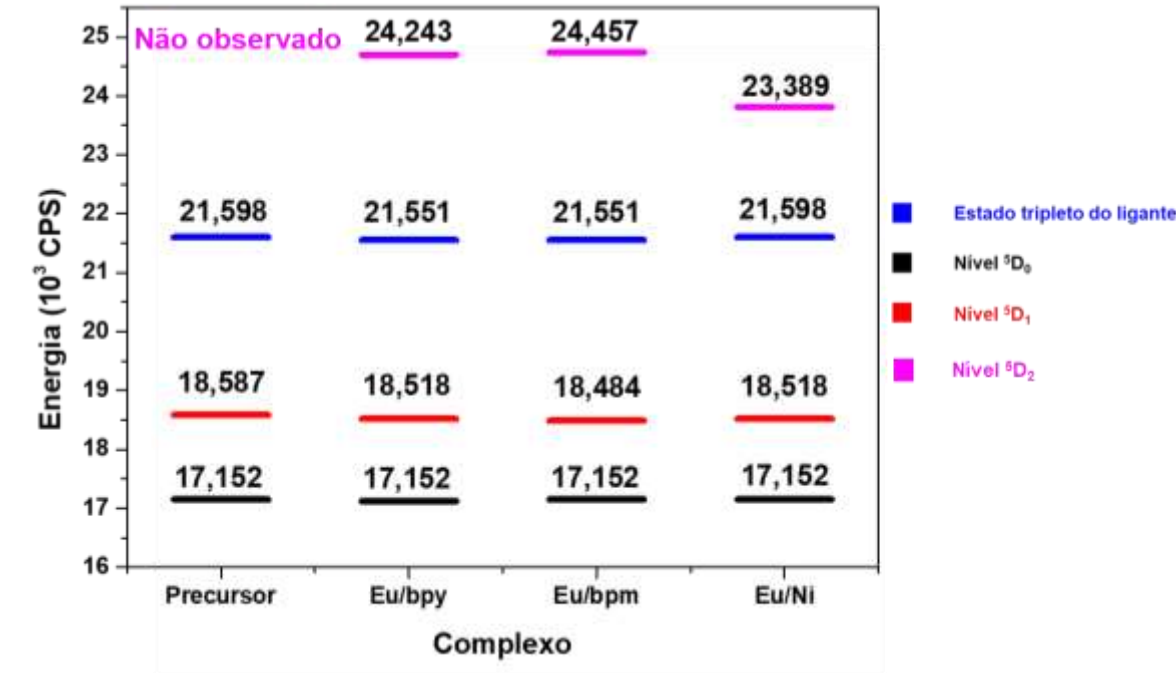


Figura 50: Diagrama esquemático dos níveis de energia dos complexos de európio sintetizados.



Na **Figura 50**, pode-se notar a ausência do valor da energia do ligante no complexo precursor, o que já era esperado uma vez que o ligante utilizado não apresenta ligações π em sua estrutura. Essa ausência faz com as possíveis transições tenham energias elevadas, fora da região de trabalho do equipamento utilizado. Nos complexos secundários o estado tripleto do sistema possui energias na região de 24.500 cm^{-1} , região essa que possibilita transições eletrônicas para os níveis $^5D_1$ e $^5D_0$ do íon európio(III). Esse nível energético pode inclusive transferir energia para o nível $^5D_2$ do íon európio(III), que tem energia próxima a 21.500 cm^{-1} . O abaixamento da energia do estado tripleto, quando comparados o complexo secundário com o ligante bpm e o complexo bimetálico é provocada pelo efeito do acoplamento spin-orbita dos íons níquel(II) adicionados ao sistema.

Comparando os valores de eficiência quântica de emissão, dispostos na **Tabela 19**, existe um aumento significativo quando comparados complexos precursor e secundários, o que pode ser também explicado pela presença dos níveis energéticos de mais baixa energia, o que possibilita maiores taxas de transferência para os níveis emissores do íon európio(III). Por fim, observa-se na **Figura 50** uma diminuição da energia do estado tripleto do complexo bimetálico, quando comparado com os complexos secundários. Essa diminuição está associada a presença do íon níquel no sistema, resultando em uma diminuição da energia do sistema, como consequência do acoplamento spin-orbita que esse íon possui.

5 CONCLUSÕES

Após todas as discussões realizadas, pôde-se concluir que os complexos secundários foram sintetizados com sucesso a partir do complexo precursor e que os ligantes bpy e bpm atuam como bons substituintes de algumas moléculas de água presentes no complexo precursor. Estas conclusões são suportadas pelos dados de titulação complexométrica, análise térmica e espectrometria de massas, os quais sugerem ainda a presença de moléculas de água na esfera de coordenação dos complexos secundários.

Ainda, observou-se através das técnicas utilizadas que o complexo bimetálico também foi sintetizado com sucesso. No que diz respeito a parte de luminescência dos complexos, pôde-se aferir que ambos os ligantes (bpy e bpm), quando inseridos na esfera de coordenação do íon európio(III), funcionaram como intensificadores da luminescência. Essa intensificação da

luminescência pode ser explicada em parte pelo efeito antena desses ligantes, pela substituição das moléculas de água que desativavam o sistema de forma não radiativa e também pelo abaixamento do estado tripleto dos complexos, como observado nas medidas com os complexos isoestruturais de gadolínio.

Para o complexo bimetálico de európio(III) e níquel(II), os resultados de eficiência quântica de emissão não foram tão elevados quanto alguns sistemas já existentes contendo metais do bloco d mais pesados. No entanto, o sistema apresentou aumento dos valores de eficiência quântica de emissão quando comparado ao complexo precursor. Esse resultado por si só já sugere que o níquel(II) pode ser aplicado sim em sistemas do tipo *d-f* e, portanto, se faz uma alternativa interessante e economicamente mais viável do que a utilização de metais mais pesados, porém mais caros.

Todos os sistemas tiveram os seus estados tripletos identificados através dos complexos isoestruturais de gadolínio, mostrando uma pequena diminuição de energia quando comparados complexos secundários e bimetálico. Isso pode ser atribuído à presença do íon níquel(II) na estrutura do complexo bimetálico.

Por fim, o ligante DB18C4 foi sintetizado e caracterizado com sucesso, embora no período final do projeto, o que inviabilizou o desenvolvimento de uma nova série de complexos. Dados experimentais acima discutidos indicam que além de sintetizado com sucesso, a rota de síntese desenvolvida pode resultar em produtos que apresentem altos rendimentos, bem como elevados valores de pureza. Pensando em uma futura aplicação dos complexos como dispositivos ópticos conversores de luz, podemos concluir, com o auxílio dos diagramas de cromaticidade, que todos os complexos têm potencial para serem utilizados na produção de conversores de luz para o vermelho, pureza de cor próxima a 100%, apesar de seus valores relativamente baixos de eficiência quântica de emissão. O único complexo que foge a essa regra é o complexo bimetálico, que quando excitado diretamente na transição intraconfiguracional do íon európio(III) tem o seu comprimento de onda dominante na região do laranja amarelado, com pureza de cor mais baixa. Mas, quando excitado na transição do ligante, o mesmo apresenta comprimento de onda dominante na região do vermelho, com pureza de cor próximo a 100%. Nessas condições, o complexo bimetálico pode ser utilizado como conversor de luz.

No intuito de se aumentar a absorção de luz do sistema, o que pode resultar em um aumento da eficiência quântica de emissão, o novo ligante sintetizado (DB18C4) pode ser um bom candidato a ser utilizado, pois este contém anéis aromáticos que certamente aumentarão a energia absorvida para o sistema.

6 PERSPECTIVAS

Visando a publicação de artigos dos sistemas aqui estudados, serão realizadas medidas de fotoluminescência a baixa temperatura, para obtenção de espectros de excitação/emissão dos complexos com maior resolução, o que pode auxiliar na determinação dos grupos pontuais de simetria de cada complexo.

Para complementar e suportar a proposição das estequiometrias dos complexos produzidos, serão realizadas as medidas faltantes de espectrometria de massas e análise elementar, além da medida de TG/DSC do ligante sintetizado e dos complexos, no intuito de se caracterizar melhor os eventos térmicos observados.

Por fim, será desenvolvida uma nova série de complexos com o ligante sintetizado, com o objetivo de se comparar os dados a serem obtidos com os apresentados e discutidos nesta dissertação.

Como perspectiva futura, a partir das etapas de síntese aqui propostas e que resultaram na preparação com sucesso do complexo heterobimetálico contendo Lantanídio(III) e Níquel(II), utilizar o novo ligante DB18C4 e produzir complexos contendo íon Er(III) e o íon Ni(II), para assim estudar se neste tipo de sistema o processo de *upconversion* se torna viável.

7. REFERÊNCIAS

- ¹ CANISARES, F. S. M. Complexos heterolépticos e heterobimetálicos de Eu(III) e Ir(III) utilizando ligantes ácidos carboxílicos e bases de Schiff. 2019. 189 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. São José do Rio Preto. 2019.
- ² SANTANA, E. F. Ligantes ciclometalatos 5-5-6 membros em complexos bimetálicos de irídio e terras raras. 2016. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. São José do Rio Preto. 2016. 31 ORGANIC SYNTHESSES, Coll. 6, 395, 1988; 52, 66, 1972.
- ³ TRIFONOV, D. N. The rare-earth elements. New york, Pergamon Press, 1963.
- ⁴ D'ALÉO, A. et al. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-infra-red. Coordination Chemistry Reviews, v. 256, n. 15-16, p. 1604–1620, 2012.
- ⁵ ELISEEVA S. V. et al. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. Chemical Society Reviews. 39, 1, 1–380, 2010.
- ⁶ CHEN, F.F. et al. Sensitized luminescence from lanthanides in d–f bimetallic complexes. Coordination Chemistry Reviews. 254, 9-10, 991–1010, 2010.
- ⁷ HYPPÄNEN, I. et al. Photon Upconversion in a Molecular Lanthanide Complex in Anhydrous Solution at Room Temperature. ACS Photonics. 1, 394–397, 2014.
- ⁸ YERSIN, H. Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials. Weinheim: WILEY-VCH, 2008.
- ⁹ BRUNET, E. JUANES, O. RODRIGUEZ-UBIS, J. C. Supramolecularly Organized Lanthanide Complexes for Efficient Metal Excitation and Luminescence as Sensors in Organic and Biological Applications. Current Chemical Biology. 1, 1, 11-39, 2007.
- ¹⁰ ALEXANDER I. POPOV, JEAN-MARIE LEHN, Physicochemical Studies of Crown and Cryptate Complexes. In: Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G. A. Melson (editor), Chapter 9, Plenum Press, New York, 1979.
- ¹¹ HNATEJKO, Z. et al. The Antenna Effect of Eu(III) Cryptate Entrapped in Xerogel Matrices, Molecular Crystals and Liquid Crystal. Sci. and Tech. Sect. A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 354, 1, 207-219, 2006.

-
- ¹² SUPKOWSKIA, R. M.; HORROCKS JR, W. De W. On the determination of the number of water molecules, q , coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes, *Inorganica Chimica Acta*. V. 340, p. 44-48, 2002.
- ¹³ BELIAN, M. F. et al. Systematic study of luminescent properties of new lanthanide complexes using crown ethers as ligand. *Journal of Luminescence*. 131, 5, 856-860, 2011.
- ¹⁴ GIBELLI, E. B. et al. Photoluminescent PMMA polymer films doped with Eu^{3+} - β -diketonate crown ether complex. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 251, 1, 154-159, 2013.
- ¹⁵ FELINTO, M. C. F.C. et al. Synthesis and luminescent properties of supramolecules of β -diketonate of Eu(III) and crown ethers as ligands. *Journal of Solid State Chemistry*. 171, 1-2, 189-194, 2003.
- ¹⁶ RAMIREZ, F. de M. et al. Synthesis and Characterization of Erbium(3+) and Neodymium(3+) Cryptates. *Inorg. Chem.* 30, 321-325, 1991.
- ¹⁷ FILHO, R. J. et al. Rare earth-indomethacinate complexes with heterocyclic ligands: Synthesis and photoluminescence properties. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 28, 12, 2281-2290, 2017.
- ¹⁸ GERBELEU, N. V. et al. Template Synthesis of Macrocyclic Compounds. WILEY-VCH Verlag GmbH 1999.
- ¹⁹ BISCHOF, C. et al. Quantification of C-H Quenching in Near-IR Luminescent Ytterbium and Neodymium Cryptates. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 14334–14335, 2010.
- ²⁰ BUNZLI, J. C. G. et al. Rare earth complexes with neutral macrocyclic ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 60, 191-253, 1984.
- ²¹ NAKAHARA, M. The science of color. Baifukan, 2002.
- ²² SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* V. 32, p. 751-767, 1976.
- ²³ OMAGARI, S. Energy Transfer Processes in Polynuclear Lanthanide Complexes. Springer Theses, 2019.
- ²⁴ LIOU, C. C. et al. Determination of Orders of Relative Alkali Metal Ion Affinities of Crown Ethers and Acyclic Analogs by the Kinetic Method. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* V. 3, p. 543-548, 1992.
- ²⁵ SORGHIO, L. A. et al. Optimizing Millisecond Time Scale Near-Infrared Emission in Polynuclear Chrome(III)–Lanthanide(III) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 12675-12684, 2012.
- ²⁶ POPE, S. J. A. et al. Self-Assembly of Heterobimetallic d-f Hybrid Complexes: Sensitization of Lanthanide Luminescence by d-Block Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited States. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 9490-9491, 2004.

-
- ²⁷ SUFFREN, Y. et al. Near-Infrared to Visible Light-Upconversion in Molecules: From Dream to Reality. *J. Phys. Chem. C*. 117, 26957–2696, 2013.
- ²⁸ LEYGUE, N. et al. Optical and relaxometric properties of monometallic (EuIII, TbIII, GdIII) and heterobimetallic (ReI /GdIII) systems based on a functionalized bipyridine-containing acyclic ligand. *Dalton Trans.*, v. 45, p. 8379-8393, 2016.
- ²⁹ ATKINS, P.W. et al. Shriver and Atkin's Inorganic Chemistry, 5th Edition. Great Britain. Oxford University Press, 2010.
- ³⁰ BULDT, L. A. et al. Chromium complexes for luminescence, solar cells, photoredox catalysis, upconversion, and phototriggered NO release. *Chem. Sci.* V. 8, p. 7359-7367, 2017.
- ³¹ AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* v. 104, p. 139-173, 2004.
- ³² WENGER, O. S. et al. Luminescence Upconversion Under High Pressure in Ni 2+ Doped CsCdCl₃. *High Pressure Research: An International Journal*. V. 22, p. 57-62, 2002.
- ³³ ZHOU, Y. et al. avb3-Isoform specific erbium complexes highly specific for bladder cancer imaging and photodynamic therapy. *Chem. Commun.* V. 53, p. 557-560, 2017.
- ³⁴ UTOCHNIKOVA, V.V. et al. Europium 2-benzofuranoate: Synthesis and use for bioimaging. *Opt. Mat.* V. 74, p. 191-196, 2017.
- ³⁵ SCHERER, W. F. et al. Studies On The Propagation In Vitro Of Poliomyelitis Viruses : Iv. Viral Multiplication In A Stable Strain Of Human Malignant Epithelial Cells (Strain Hela) Derived From An Epidermoid Carcinoma Of The Cervix. *J. of Exp. Med.* V. 97, p. 695-710, 1953.
- ³⁶ NONAT, A. et al. Room temperature molecular up conversion in solution. *Nature Communications*. V. 7, p. 11978-11986, 2016.
- ³⁷ THELMA KOULLOUROU et al. Synthesis and Spectroscopic Properties of a Prototype Single Molecule Dual Imaging Agent Comprising a Heterobimetallic Rhenium-Gadolinium Complex. *J. Am. Chem. Soc.* V. 130, p. 2178-2179, 2008.
- ³⁸ XU, S. et al. Upconversion nanophosphores for bioimaging. *Trends in Analytical Chemistry*. V. 66, p. 75-79, 2015.
- ³⁹ NADORT, A. et al. Lanthanide upconversion luminescence at a nanoscale: fundamentals and optical properties. *Nanoscale*. V. 8, p. 13099-13130, 2016.
- ⁴⁰ TEO, R. D. et al. Lanthanides: Applications in Cancer Diagnosis and Therapy. *Journal of Medicinal Chemistry*. V. 59, p. 6012–6024, 2016.
- ⁴¹ LEE, G. et al. Lanthanide-Doped Upconversion Nanocarriers for Drug and Gene Delivery. *Nanomaterials (Basel)*. V. 8, p. 511-526, 2018.

- ⁴² LIU, J. N. et al. Simultaneous nuclear imaging and intranuclear drug delivery by nuclear-targeted multifunctional upconversion nanoprobe. *Biomaterials*. V. 33, p. 7282-7290, 2012.
- ⁴³ WU, Y. et al. Visible-light-excited and europium-emissive nanoparticles for highly-luminescent bioimaging in vivo. *Biomaterials*. V. 35, p. 5830-5839, 2014.
- ⁴⁴ Carbonaro, Laura. Et al. Self-Assembly of Nickel(II) Complexes of New Bis-Bidentate Schiff Base Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* p. 353-357, 2001.
- ⁴⁵ KUNDU, M. et al. Supramolecular Assembly of Ionic Liquid with Cyclic Polyethers to Form Inclusion Complexes. *Indian Journal of Advances in Chemical Science*. V. 5, p. 92-101, 2017.
- ⁴⁶ O'NEIL, M. J. et al. The Merck Index, an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals - Fourteenth Edition, Merck Co., Inc. Whitehouse Station. 2006.
- ⁴⁷ CATECHOL. Disponível em: <https://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0411.htm>. Acesso em: 02/12/2019 às 18:49.
- ⁴⁸ 1,5-DIBROMOPENTANE. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/128007?lang=pt®ion=BR>. Acesso em: 02/12/2019 às 18:50.
- ⁴⁹ DIBENZO-18-CROWN-6. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/158399?lang=pt®ion=BR&gclid=EAIaIQobChMIrJG8-P-X5gIVDgmRCh14MAIrEAAYASAAEgJ97fD_BwE. Acesso em: 02/12/2019 às 19:26.
- ⁵⁰ CAREY, F. A. Química Orgânica. 7ª Edição. AMGH. 2011.
- ⁵¹ WANG, Z. Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents. John Wiley & Sons, Inc. 2010.
- ⁵² DUTRA, J. D. L.; Bispo, T. D.; Freire, R. O. J. of Comp. Chem. V. 35, 772, 2014.
- ⁵³ FU, L. M. et al. Role of Ligand-to-Metal Charge Transfer State in Nontriplet Photosensitization of Luminescent Europium Complex. *Journal of Physical Chemistry A*. V. 114, p. 4494-4500, 2010.
- ⁵⁴ SABBATMI, N. et al. Spectroscopic And Photophysical Properties Of The Europium (III) Cryptate [Eu³⁺ C 2.2.11. *Chemical Physics Letters*. V. 107, p. 212-216, 1984.
- ⁵⁵ CHAUDHARY, R. g. et al. Synthesis, characterisation and thermal degradation behaviour of some coordination polymers by using TG-DTG and DTA techniques. *Journal of Saudi Chemical Society*. V. 19, p. 442-453, 2015.
- ⁵⁶ ETHANOL. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/CertOfAnalysisPage.do?symbol=32205&LotNo=01920&brandTest=SIAL>. Acesso em: 06/12/2019 às 18:55.

-
- ⁵⁷ LYLE, S. J.; WESTALL, W. A. A study of the thermal decomposition of hydrated europium(ii) chloride and europium(iii) bromide. *Thermochimica Acta*. V. 69, p. 51-58, 1983.
- ⁵⁸ TSARYUK, V. et al. Optical spectroscopy of europium nitrate with 2,2-bipyridine $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Bpy}_3$. One more of compounds with outer-sphere Bpy molecule?. *Journal of Alloys and Compounds*. V. 380, p. 418-425, 2004.
- ⁵⁹ TAVARES, A. R. Estudo Espectroscópico de Sistemas Homonucleares de Íons Lantanídeos com os Ligantes 18Coroa-6 e 2,3-bis(2-piridil)pirazina. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco.
- ⁶⁰ HARDING, P. et al. Synthesis and electrochemical studies of octahedral nickel β -diketonate complexes. *Inorg. Chem. Acta*. V. 362, p. 78-82, 2008.
- ⁶¹ DIDELOT, E. et al. Ethanol- and Methanol-Coordinated and Solvent-Free Dodecahydro closo-Dodecaborates of 3d Transition Metals and of Magnesium. *Crystals*. V. 9, p. 372-387, 2019.
- ⁶² DAKHEL, A. A. Characterization of europium oxychloride nanopowders codoped with Cu/Ni ions synthesized by solvothermal route: significant effect of post-annealing in hydrogen. *Journal of the Australian Ceramic Society*. V. 55, p. 77-84, 2019.
- ⁶³ KORZUN, I. V. et al. Mechanism and Caloric Effects of the Thermal Decomposition of $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Crystalline Hydrate. *Russian Metallurgy (Metally)*. V. 2018, p. 722-727, 2018.
- ⁶⁴ WILSON, K.; WALKER, J. Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology. Cambridge University Press. 7ed. 2010.
- ⁶⁵ BINNEMANS, K. Interpretation of Europium(III) spectra. *Coord. Chem. Rev.* V. 295, p. 1-45, 2015.
- ⁶⁶ GUPTA, S. K. et al. Multifunctional pure and Eu^{3+} doped $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ - Photoluminescence, Energy Transfer Dynamics and Defect induced properties. *Dalton Trans.* V. 44, p. 19097-19110, 2015.
- ⁶⁷ HONG, T. T. et al. Judd-Ofelt analysis and optical properties of Eu^{3+} doped tellurite glasses. *Communications in Physics*. V. 24, p. 136-142, 2014.
- ⁶⁸ SUISALU, A. P. et al. Effect of the paramagnetic ion Gd(III) on the molecular triplet state of the organic ligand in complexes. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* V. 98, p. 1330-1335, 1990.

APÊNDICE

Apêndice 1: Dados cristalográficos do ligante DB18C4.

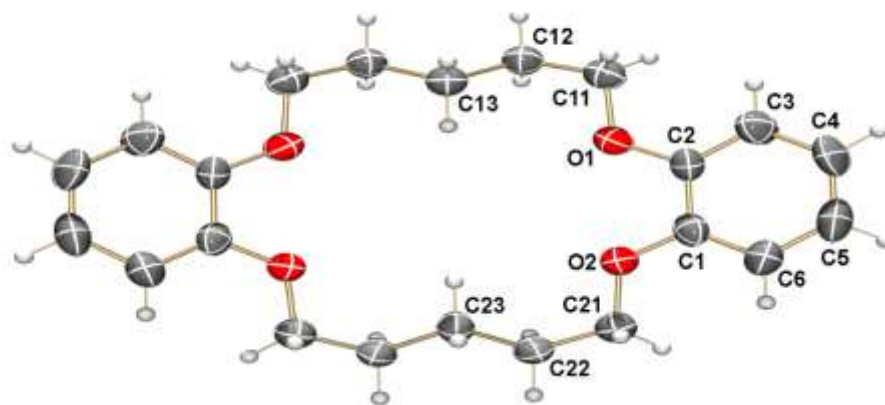


Figura 1. Estrutura cristalina e molecular do composto, contendo esquema de numeração dos átomos para a unidade assimétrica (meia molécula) e com elipsóides termais em nível de 50% de probabilidade.

Table 1. Crystal data and structure refinement for pm_pp_0ma_a.

Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₈ O ₄	
Formula weight	356.44	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P n m a	
Unit cell dimensions	a = 25.050(7) Å	α = 90°.
	b = 16.015(5) Å	β = 90°.
	c = 4.8592(12) Å	γ = 90°.
Volume	1949.4(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.215 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.082 mm ⁻¹	
F(000)	768	
Crystal size	0.15 x 0.02 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	2.064 to 26.342°.	
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 31, -19 ≤ k ≤ 18, -4 ≤ l ≤ 5	
Reflections collected	8539	
Independent reflections	2011 [R(int) = 0.2305]	

Completeness to theta = 25.242°	98.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.6208
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2011 / 0 / 122
Goodness-of-fit on F ²	0.926
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0656, wR2 = 0.1123
R indices (all data)	R1 = 0.2599, wR2 = 0.1770
Extinction coefficient	0.0085(15)
Largest diff. peak and hole	0.184 and -0.232 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³) for pm_pp_0ma_a. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(11)	3965(1)	851(2)	2343(6)	49(1)
O(12)	3176(1)	838(2)	5746(6)	50(1)
C(101)	3924(2)	154(3)	3963(9)	42(1)
C(102)	3493(2)	144(3)	5813(10)	44(1)
C(103)	3425(2)	-527(3)	7514(10)	56(1)
C(104)	3774(2)	-1206(3)	7370(11)	63(2)
C(105)	4188(2)	-1204(3)	5545(11)	62(2)
C(106)	4261(2)	-520(3)	3828(10)	54(2)
C(107)	4422(2)	910(3)	586(9)	48(1)
C(108)	4383(2)	1709(3)	-1008(9)	46(1)
C(109)	4399(3)	2500	706(12)	47(2)
C(118)	2779(2)	909(3)	7843(9)	53(1)
C(119)	2486(2)	1716(3)	7367(9)	51(1)
C(120)	2813(3)	2500	7855(12)	46(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for pm_pp_0ma_a.

O(11)-C(101)	1.370(5)
O(11)-C(107)	1.431(5)
O(12)-C(102)	1.367(5)
O(12)-C(118)	1.428(4)
C(101)-C(106)	1.372(6)
C(101)-C(102)	1.406(6)
C(102)-C(103)	1.367(6)
C(103)-C(104)	1.397(6)
C(103)-H(103)	0.9300
C(104)-C(105)	1.365(6)
C(104)-H(104)	0.9300
C(105)-C(106)	1.389(6)
C(105)-H(105)	0.9300
C(106)-H(106)	0.9300
C(107)-C(108)	1.499(6)
C(107)-H(10C)	0.9700
C(107)-H(10D)	0.9700
C(108)-C(109)	1.516(5)
C(108)-H(10A)	0.9700
C(108)-H(10B)	0.9700
C(109)-C(108)#1	1.516(5)
C(109)-H(10E)	0.9699
C(109)-H(10F)	0.9700
C(118)-C(119)	1.504(6)
C(118)-H(11C)	0.9700
C(118)-H(11D)	0.9700
C(119)-C(120)	1.518(5)
C(119)-H(11G)	0.9700
C(119)-H(11H)	0.9700
C(120)-C(119)#1	1.518(5)
C(120)-H(12C)	0.9699
C(120)-H(12D)	0.9700
C(101)-O(11)-C(107)	117.2(4)
C(102)-O(12)-C(118)	116.9(4)
O(11)-C(101)-C(106)	124.5(5)

O(11)-C(101)-C(102)	115.8(4)
C(106)-C(101)-C(102)	119.6(5)
C(103)-C(102)-O(12)	125.6(5)
C(103)-C(102)-C(101)	119.5(5)
O(12)-C(102)-C(101)	114.9(4)
C(102)-C(103)-C(104)	120.2(5)
C(102)-C(103)-H(103)	119.9
C(104)-C(103)-H(103)	119.9
C(105)-C(104)-C(103)	120.4(5)
C(105)-C(104)-H(104)	119.8
C(103)-C(104)-H(104)	119.8
C(104)-C(105)-C(106)	119.5(5)
C(104)-C(105)-H(105)	120.2
C(106)-C(105)-H(105)	120.2
C(101)-C(106)-C(105)	120.7(5)
C(101)-C(106)-H(106)	119.7
C(105)-C(106)-H(106)	119.7
O(11)-C(107)-C(108)	108.2(4)
O(11)-C(107)-H(10C)	110.1
C(108)-C(107)-H(10C)	110.1
O(11)-C(107)-H(10D)	110.1
C(108)-C(107)-H(10D)	110.1
H(10C)-C(107)-H(10D)	108.4
C(107)-C(108)-C(109)	115.3(4)
C(107)-C(108)-H(10A)	108.4
C(109)-C(108)-H(10A)	108.4
C(107)-C(108)-H(10B)	108.4
C(109)-C(108)-H(10B)	108.4
H(10A)-C(108)-H(10B)	107.5
C(108)#1-C(109)-C(108)	113.3(5)
C(108)#1-C(109)-H(10E)	108.8
C(108)-C(109)-H(10E)	108.8
C(108)#1-C(109)-H(10F)	109.0
C(108)-C(109)-H(10F)	109.0
H(10E)-C(109)-H(10F)	107.8
O(12)-C(118)-C(119)	107.4(4)
O(12)-C(118)-H(11C)	110.2
C(119)-C(118)-H(11C)	110.2

O(12)-C(118)-H(11D)	110.2
C(119)-C(118)-H(11D)	110.2
H(11C)-C(118)-H(11D)	108.5
C(118)-C(119)-C(120)	115.0(4)
C(118)-C(119)-H(11G)	108.5
C(120)-C(119)-H(11G)	108.5
C(118)-C(119)-H(11H)	108.5
C(120)-C(119)-H(11H)	108.5
H(11G)-C(119)-H(11H)	107.5
C(119)#1-C(120)-C(119)	111.6(5)
C(119)#1-C(120)-H(12C)	108.9
C(119)-C(120)-H(12C)	108.9
C(119)#1-C(120)-H(12D)	109.6
C(119)-C(120)-H(12D)	109.6
H(12C)-C(120)-H(12D)	108.1

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,-y+1/2,z

able 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for pm_pp_0ma_a. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
O(11)	47(2)	47(2)	53(2)	2(2)	11(2)	8(2)
O(12)	50(2)	42(2)	57(2)	6(2)	15(2)	4(2)
C(101)	52(3)	32(3)	42(3)	-1(3)	-5(3)	2(3)
C(102)	43(3)	34(3)	53(3)	-6(3)	-5(3)	-1(3)
C(103)	63(4)	41(4)	63(3)	5(3)	6(3)	-4(3)
C(104)	75(4)	35(3)	78(4)	10(3)	-13(4)	-4(3)
C(105)	69(4)	40(4)	76(4)	2(3)	-8(3)	18(3)
C(106)	57(4)	52(4)	54(3)	7(3)	2(3)	12(3)
C(107)	45(3)	52(4)	48(3)	-5(3)	1(3)	1(3)
C(108)	48(3)	48(3)	42(3)	-1(3)	5(3)	1(3)
C(109)	46(5)	48(5)	48(4)	0	3(4)	0
C(118)	48(3)	48(4)	63(3)	3(3)	11(3)	0(3)
C(119)	36(3)	46(3)	70(3)	-4(3)	11(3)	-6(3)
C(120)	44(4)	38(5)	56(4)	0	2(4)	0