

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM**  
**QUÍMICA**

**Jorge Fernandes Zacharias Netto**

Estudo Foto- e Solvatocrômico de Complexos de Lantanídeos com  
Espiropirano

**Jorge Fernandes Zacharias Netto**

Estudo Foto- e Solvatocrômico de Complexos de Lantanídeos com  
Espiropirano

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação  
Multicêntrico em Química de Minas Gerais como  
requisito para obtenção do grau de Doutor em  
Química.

Orientador: Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa

Itajubá, 2025

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer aos meus pais e minha família pelo apoio ao longo dessa jornada.

A minha namorada Micheli por todo o suporte, paciência e apoio durante esse processo.

Ao meu orientador Frederico (Fred) por toda a orientação, suporte e paciência durante esse período e por não ter desistido de mim em nenhum momento.

Aos meus colegas do laboratório LSPS, em especial ao Flávio e Diego, com os quais possuo um enorme carinho e com quem convivo há mais de 6 anos.

Aos professores Luiz Fernando Cappa e Marcone de Oliveira do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora por todo o auxílio e atenção na realização das análises de Espectroscopia Raman e Espectrometria de Massas, gostaria de agradecer também a Olívia Moreira por todo o suporte.

Ao professor Roberto Shiguero Nobuyasu Junior do Instituto de Física e Química por todo o suporte na realização das análises de espectroscopia de emissão e ao grupo de espectroscopia de materiais (GEM) da Universidade Federal de Uberlândia.

Ao CNPq e Doaplex pela bolsa e fomento à pesquisa recebidos durante o doutorado.

Aos órgãos de fomento Finep, CNPq, CAPES e FAPEMIG.

## Resumo

Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados complexos de coordenação envolvendo toda a série dos íons lantanídeos trivalentes ( $\text{La}^{3+}$  a  $\text{Lu}^{3+}$ , exceto  $\text{Pm}^{3+}$ ), utilizando como ligante um derivado da molécula chamada: ácido 3-(3',3'-dimetil-6-nitroespiro[cromeno-2,2'-indolina]-1'-il)propiónico (SPCOOH). A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e Raman, cujos resultados deram indícios de que a coordenação do ligante ao metal ocorre por meio do átomo de oxigênio do grupo carbonila e o fenolato do isômero merocianina, evidenciada por deslocamentos batocrômicos. As análises por UV-vis revelaram deslocamentos hipsocrômicos nas bandas de absorção dos complexos em comparação ao ligante livre, dando indícios da formação dos complexos e corroborando com as análises anteriores. A espectrometria de massas indicou a formação de complexos com dois ou três ligantes por centro metálico, além da presença de moléculas de água e íons nitrato na esfera de coordenação. Estudos de cinética de estabilidade em acetonitrila demonstraram que os complexos apresentam boa estabilidade, sem dissociação completa durante o tempo de análise. Nos experimentos de solvatocromismo em álcoois de cadeia linear (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-octanol), observou-se uma tendência de diminuição do comprimento de onda máximo com o aumento do número atômico dos lantanídeos, embora sem correlação direta com a polaridade dos solventes. Por fim, todos os complexos mostraram-se fluorescentes, com perfis de emissão semelhantes entre si, atribuídos à influência do ligante SPCOOH. Este estudo contribui de forma inédita para a compreensão das propriedades estruturais e eletrônicas de complexos de lantanídeos com derivados de espiropirano, ampliando o conhecimento sobre a química de coordenação desses elementos e sugerindo potenciais aplicações em materiais ópticos e sensores moleculares.

**Palavras-chaves:** Espiropirano, lantanídeos, solvatocromismo, fotocromismo

## Abstract

In this study, coordination complexes comprising the entire series of trivalent lanthanide ions ( $\text{La}^{3+}$  to  $\text{Lu}^{3+}$ , except  $\text{Pm}^{3+}$ ) were synthesized and characterized, employing a derivative of the spiropyran molecule named: 3-(3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[chromene-2,2'-indolin]-1'-yl)propanoic acid (SPCOOH), as the ligand. Structural characterization was conducted using vibrational spectroscopy in the infrared (FTIR) and Raman spectroscopy, with the results providing evidence that metal coordination occurs through the oxygen atoms of the carbonyl group and the phenolate moiety of the merocyanine isomer, as indicated by bathochromic shifts. UV-Vis spectroscopic analyses revealed hypsochromic shifts in the absorption bands of the complexes relative to the free ligand, supporting the formation of the complexes and corroborating the vibrational spectroscopy findings. Mass spectrometry analyses indicated the formation of complexes containing two or three ligand molecules per metal center, in addition to water molecules and nitrate ions within the coordination sphere. Stability kinetics studies performed in acetonitrile demonstrated that the complexes exhibit good stability, with no evidence of complete dissociation over the analysis period. Solvatochromism experiments carried out in linear chain alcohols (methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, and 1-octanol) revealed a trend of decreasing maximum absorption wavelength with increasing atomic number of the lanthanides, although no direct correlation with solvent polarity was observed. Finally, all complexes exhibited fluorescence, with similar emission profiles attributed to the influence of the SPCOOH ligand. This work provides unprecedented insights into the structural and electronic properties of lanthanide complexes with spiropyran derivatives, thereby expanding the current understanding of the coordination chemistry of these elements and highlighting their potential applications in optical materials and molecular sensors.

**Keywords:** Spiropyran, lanthanides, solvatochromism, photochromism

## Lista de Abreviações

$\lambda_{\text{máx}}$  – Comprimento de onda máximo

$\nu$  – Estiramento

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência

DMSO – dimetilsulfóxido

DMF – dimetilformamida

DNA – *Deoxyribonucleic acid*

ESI – *Electrospray Ionisation*

Et<sub>2</sub>O – Éter etílico

FTIR – *Fourier-transform infrared spectroscopy*

Ln – Lantanídeo

LnMC – Complexo de lantanídeo com o ligante espiropirano na forma merocianina

MeOH – Metanol

MeCN – Acetonitrila

MC – Merocianina

MOFS – Estruturas metal-orgânicas

PCL – Policaprolactona

PMMA – Polimetilmetacrilato

PVP – Polivinilpirrolidona

SP – Espiro

SPOH – Espiropirano funcionalizado com um agrupamento hidroxila

SPCOOH – 3',3'-dimetil-6-nitrospiro[2H-1-benzopirano-2,2'-[2H]indol]-1'(3'H)-propanóico

THF – Tetraidrofurano

UFU – Universidade Federal de Uberlândia

UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá

UV – Ultravioleta

UV-vis – Ultravioleta Visível

## Lista de Figuras

**Figura 1.1:** Gráfico do número de publicações ao longo dos anos obtidas na base de dados *Scopus* (Fonte: <https://www.scopus.com/>). A busca foi realizada utilizando uma única consulta com as palavras-chave *Chromism, Chemistry e Material Science*. ..... 4

**Figura 1.2:** Soluções do complexo CoMC: **a)** antes e **b)** após a exposição à radiação visível, e do ligante espiro **c)** após a radiação UV e **d)** após a radiação visível. Ordem dos solventes para as figuras a e b: metanol, isopropanol, etanol, acetonitrila, DMSO, DMF, acetona, 2 -butanona e THF (da esquerda para a direita), ordem dos solventes das Figuras c e d: como etanol, acetonitrila, DMSO, DMF, acetona, diclorometano, clorofórmio e THF (da esquerda para a direita). Permissão de utilização da editora Elsevier, *order number*: 5931010002295 (MIGUEZ et al., 2019). ..... 8

**Figura 1.3:** Representação estrutural de algumas moléculas com propriedades fotocromicas.

11

**Figura 1.4:** **a)** Equilíbrios dos derivados da molécula de espiropirano. **b)** Soluções dos derivados de espiropirano C1 e C2 após serem expostos a radiação ultravioleta e se tornarem roxo, e após serem expostos a radiação visível e se tornarem incolores. Permissão de utilização da editora Elsevier, *order number*: 5932060856273 (HE et al., 2021). ..... 14

**Figura 1.5:** Equilíbrio presente entre a molécula de espiropirano e algumas de suas formas isoméricas. .... 15

**Figura 1.6:** As formas SP (geometria ortogonal, CCDC 2283039) e MC (planar). Adaptado da Nature Communications sem necessidade de permissão (Creative Commons Attribution ) ” Fonte: (THAGGARD et al., 2023b) ..... 16

**Figura 1.7:** **(a)** Equilíbrio entre complexos metálicos SP L-Zn, L-Ca e L-La e L não complexado em CD<sub>3</sub>CN com ressonâncias de prótons destacadas usadas para a integração do experimento cinético de LED-NMR. Gráficos de concentração versus tempo para os complexos de: **(b)** L – Zn, **(c)** L – Ca, **(d)** L – La, representados pelos pontos azuis e L pelos pontos vermelhos 365 nm Adaptado da American Chemical Society sem necessidade de permissão (Creative Commons Attribution ) ” Fonte: (FEUERSTEIN et al., 2019)..... 19

**Figura 1.8:** Síntese dos complexos de Samário, Ítrio e Neodímio Fonte: (LIU et al., 2014). 27

**Figura 1.9:** Cronologia dos avanços na química de coordenação de complexos discretos e estruturas estendidas. Adaptado da American Chemical Society sem necessidade de permissão (Creative Commons Attribution) (DIERCKS et al., 2018)..... 29

**Figura 1.10:** Respostas térmicas, mecanoquímicas e ativadas por luz em elastômeros com ligação SP e infusão de cátions metálicos. Permissão de utilização da editora ACS Publications (EPSTEIN et al., 2020). ..... 31

**Figura 2.1.** Representação da reação de formação dos complexos de lantanídeos Fonte: (NETTO et al., 2025). ..... 37

**Figura 3.1:** Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante SPCOOH (preto) e do complexo de Gadolínio, GdMC (azul), em que a estrutura apresentada é para indicar um modo de coordenação como exemplo. .... 46

**Figura 3.2:** Espectros de absorção na região infravermelho para os complexos: LaMC, CeMC, PrMC, NdMC, SmMC, EuMC, TbMC. .... 49

**Figura 3.3:** Espectros de Absorção na região do infravermelho dos complexos: DyMC, HoMC, ErMC, TmMC, YbMC e LuMC. .... 50

Nas Figuras 3.5 e 3.6 são apresentados os espectros Raman dos complexos LnMC, nos quais se observa um padrão consistente de deslocamento batocrômico das bandas atribuídas ao estiramento C=O da carbonila, quando comparados ao ligante livre SPCOOH ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ). Em todos os complexos, esse modo vibracional desloca-se para a região de aproximadamente  $1595\text{--}1598\text{ cm}^{-1}$ , evidenciando a coordenação do grupo carbonila ao centro metálico. Além disso, pequenas variações nos valores das frequências entre os diferentes lantanídeos são observadas, conforme detalhado na Tabela 3.3, sugerindo influência do efeito de contração lantanídica sobre o ambiente eletrônico da carbonila. .... 52

**Figura 3.4:** Espectro Raman do complexo GdMC e do ligante SPCOOH. .... 53

**Figura 3.5:** Espectro Raman dos complexos LnMC para os lantanídeos: La, Pr, Nd, Sm, Eu e Tb. 54

**Figura 3.6:** Espectro Raman dos complexos LnMC para os lantanídeos: Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu. 55

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 3.7:</b> Espectro de absorção na região do ultravioleta visível para os complexos LnMC em acetoneitrila.....  | 57 |
| <b>Figura 3.8:</b> Gráfico dos valores máximos de comprimento de onda para os complexos LnMC em acetoneitrila.....  | 58 |
| <b>Figura 3.9:</b> Espectros de absorção do Complexo GdMC no On e Off, além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetoneitrila.....                               | 59 |
| <b>Figura 3.10:</b> Espectros de absorção para os complexos: LaMC On e Off (a) e CeMC on e off (b), além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetoneitrila. .... | 61 |
| <b>Figura 3.11:</b> Espectros de absorção para os complexos: PrMC On e Off (a) e NdMC on e off (b), além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetoneitrila. .... | 62 |
| <b>Figura 3.12:</b> Espectros de absorção para os complexos: SmMC On e Off (a) e EuMC on e off (b), além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetoneitrila.....  | 62 |
| <b>Figura 3.13:</b> Espectros de absorção para os complexos: TbMC On e Off (a) e DyMC on e off (b), além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetoneitrila. .... | 63 |
| <b>Figura 3.14:</b> Espectros de absorção para os complexos: HoMC On e Off (a) e ErMC on e off (b), além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetoneitrila. .... | 63 |
| <b>Figura 3.15:</b> Espectros de absorção para os complexos: TmMC On e Off (a) e YbMC on e off (b), além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetoneitrila.....  | 64 |
| <b>Figura 3.16:</b> Espectros de absorção para o complexo de LuMC On e Off além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetoneitrila.....                           | 64 |
| <b>Figura 3.17:</b> Espectro de massas do complexo LaMC. ....   | 68 |
| <b>Figura 3.18:</b> Espectro de massas do complexo CeMC. ....   | 68 |
| <b>Figura 3.19:</b> Espectro de massas do complexo PrMC. ....   | 69 |
| <b>Figura 3.20:</b> Espectro de massas do complexo NdMC.....  | 69 |
| <b>Figura 3.21:</b> Espectro de massas do complexo SmMC. ....   | 70 |
| <b>Figura 3.22:</b> Espectro de massas do complexo EuMC. ....   | 70 |
| <b>Figura 3.23:</b> Espectro de massas do complexo GdMC.....  | 71 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 3.24:</b> Espectro de massas do complexo TbMC.....  | 71 |
| <b>Figura 3.25:</b> Espectro de massas do complexo DyMC.....  | 72 |
| <b>Figura 3.26:</b> Espectro de massas do complexo HoMC.....  | 72 |
| <b>Figura 3.27:</b> Espectro de massas do complexo ErMC.....  | 73 |
| <b>Figura 3.28:</b> Espectro de massas do complexo TmMC.....  | 73 |
| <b>Figura 3.29:</b> Espectro de massas do complexo YbMC.....  | 74 |
| <b>Figura 3.30:</b> Espectro de massas do complexo LuMC.....  | 74 |
| <b>Figura 3.31:</b> A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo LaMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 477 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.     | 76 |
| <b>Figura 3.32:</b> A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo CeMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 477 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático..... | 77 |
| <b>Figura 3.33:</b> A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo PrMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 476 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.     | 77 |
| <b>Figura 3.34:</b> A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo NdMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 472 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático..... | 78 |
| <b>Figura 3.35:</b> A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo SmMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 472 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático..... | 78 |
| <b>Figura 3.36:</b> A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo EuMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 472 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático..... | 79 |
| <b>Figura 3.37:</b> A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo GdMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 469 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático..... | 79 |

**Figura 3.38:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo TbMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 471 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático..... 80

**Figura 3.39:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo DyMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 468 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático..... 80

**Figura 3.40:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo HoMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 466 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático..... 81

**Figura 3.41:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo ErMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 470 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático. 81

**Figura 3.42:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo TmMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 465 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático..... 82

**Figura 3.43:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo YbMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 466 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático..... 82

**Figura 3.44:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo LuMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 464 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático..... 83

**Figura 3.45:** Espectros de absorção na região do UV-vis para os complexos LnMC em metanol. 88

**Figura 3.46:** Espectros de absorção na região do UV-vis para os complexos LnMC em etanol. 89

**Figura 3.47:** Espectros de absorção na região do UV-vis para os complexos LnMC em 1-propanol. .... 89

**Figura 3.48:** Espectros de absorção na região do UV-vis para os complexos LnMC em 1-butanol. 90

**Figura 3.49:** Espectros de absorção na região do UV-vis para os complexos LnMC em 1-octanol. 90

**Figura 3.50:** Espectros de absorção na região do UV-vis para o ligante SPCOOH em todos os álcoois utilizados. .... 91

**Figura 3.51:** Valores de máximo de comprimento de onda observados nos espectros dos complexos LnMC em metanol..... 94

**Figura 3.52:** Valores de máximo de comprimento de onda observados nos espectros dos complexos LnMC em etanol..... 95

**Figura 3.53:** Valores de máximo de comprimento de onda observados nos espectros dos complexos LnMC em 1-propanol. .... 95

**Figura 3.54:** Valores de máximo de comprimento de onda observados nos espectros dos complexos LnMC em 1-butanol. .... 96

**Figura 3.55:** Valores de máximo de comprimento de onda observados nos espectros dos complexos LnMC em 1-octanol..... 96

**Figura 3.56:** Valores de máximo de comprimento de onda observados nos espectros do ligante SPCOOH nos diferentes álcoois. .... 97

**Figura 3.57:** Espectros de Emissão para os complexos LnMC em acetonitrila, excitados por uma fonte de radiação externa com um valor de comprimento de onda de 460 nm..... 99

## Lista de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1.1:</b> Íons metálicos empregados na síntese de complexos com espiropiranos e suas respectivas referências bibliográficas. ....  | 20 |
| <b>Tabela 2.1:</b> Quantidade em massa utilizada de óxidos de lantanídeos e volume de HNO <sub>3</sub> ...  | 36 |
| <b>Tabela 2.2:</b> Concentrações dos complexos em mol.L <sup>-1</sup> , nos diferentes solventes, utilizando a fórmula química LnMC. ....   | 40 |
| <b>Tabela 2.3:</b> Concentrações dos complexos em mol L <sup>-1</sup> , em acetonitrila, utilizando a fórmula química LnMC. ....  | 41 |
| <b>Tabela 3.1:</b> Lantanídeos utilizados, seus respectivos íons, abreviatura dos complexos, a fórmula molecular utilizada no cálculo de rendimento e os rendimentos obtidos..... | 44 |
| <b>Tabela 3.2:</b> Valores de número de onda em cm <sup>-1</sup> dos principais modos vibracionais observados nos complexos de LnMC e do ligante SPCOOH.....                      | 48 |
| <b>Tabela 3.3:</b> Valores de número de onda (cm <sup>-1</sup> ) do estiramento C=O observados nos espectros Raman dos complexos LnMC e do ligante livre SPCOOH. ....             | 56 |
| <b>Tabela 3.4:</b> Valores dos comprimentos de onda (nm) máximos em nm referente as bandas do ligante SPCOOH (MC) e dos complexos na região do visível. ....                      | 65 |
| <b>Tabela 3.5:</b> Valores dos picos de íon molecular para os complexos em diferentes proporções.   | 67 |
| <b>Tabela 3.6:</b> Valores dos máximos de absorbância em nm referente as bandas dos complexos LnMC na região do visível e a variação de absorbância. ....                         | 86 |
| <b>Tabela 3.7:</b> Valores de máximo de comprimento de onda, em nm referente as bandas do visível em metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-octanol.....                      | 92 |

# SUMÁRIO

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 1.     | INTRODUÇÃO .....   | 2  |
| 1.1.   | Introdução .....   | 2  |
| 1.2.   | Referencial Teórico.....   | 3  |
| 1.2.1. | Cromismo .....   | 3  |
| 1.2.2. | Espiropiranos .....  | 14 |
| 1.2.3. | Lantanídeos.....   | 23 |
| 1.3.   | Objetivos.....   | 33 |
| 1.3.1. | Objetivos Gerais .....   | 33 |
| 1.3.2. | Objetivos Específicos .....  | 33 |
| 2.     | MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 35 |
| 2.1.   | Obtenção dos sais de lantanídeos.....  | 35 |
| 2.2.   | Síntese dos complexos de lantanídeos .....                                     | 36 |
| 2.3.   | Espectroscopia na região do infravermelho por refletância total atenuada ..... | 37 |
| 2.4.   | Espectroscopia Raman .....   | 38 |
| 2.5.   | Espectroscopia Eletrônica de absorção na Região do ultravioleta-visível.....   | 38 |
| 2.6.   | Espectrometria de Massas.....  | 38 |
| 2.7.   | Propriedades dos complexos.....  | 39 |
| 2.7.1. | Estudo Solvatocrômico.....   | 39 |
| 2.7.2. | Cinética de Estabilidade .....   | 40 |
| 2.8.   | Espectroscopia eletrônica de emissão.....                                      | 41 |
| 3.     | RESULTADOS E DISCUSSÕES .....  | 44 |
| 3.1.   | Síntese dos complexos de lantanídeos .....                                     | 44 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 3.1.1. | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....         | 45  |
| 3.1.2. | Espectroscopia Raman.....  | 51  |
| 3.1.3. | Espectroscopia de Absorção na região do ultravioleta visível ..... | 56  |
| 3.1.4. | Espectrometria de Massas .....                                     | 66  |
| 3.1.5. | Estudos de Cinética de Estabilidade em Solução .....               | 76  |
| 3.1.6. | Estudos de Solvatocromismo.....                                    | 86  |
| 3.1.7. | Espectroscopia eletrônica de emissão.....                          | 98  |
| 4.     | CONCLUSÕES.....  | 102 |
| 5.     | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                                    | 105 |

**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUÇÃO**

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Introdução

A pesquisa em materiais crômicos — sistemas que mudam de cor frente a estímulos como luz, temperatura, pH ou ambiente de solvatação — consolidou-se como um eixo interdisciplinar entre Química e Ciência dos Materiais por traduzir fenômenos moleculares em funções macroscópicas para sensoriamento, atuação e processamento óptico. O campo se desenvolveu com o avanço de superfícies que se ligam ou são incorporadas a esses materiais crômicos como por exemplo: polímeros e superfícies porosas (BAMFIELD, 2010; DU et al., 2024).

Do ponto de vista teórico, o cromismo organiza-se por mecanismo de estímulo (foto, termo, ácido e solvatocromismo, entre outros): em todos os casos, variações estruturais/eletrônicas na molécula (ou em seu microambiente) modulam a densidade eletrônica e deslocam bandas de absorção/emissão, alterando a cor observada. Essa visão unificada do estímulo ao espectro é central para projetar o racional, para o desenvolvimento de materiais, o que permite escolher cromóforos, hospedeiros e modular condições experimentais que maximizem contraste óptico, velocidade de isomerização e reversibilidade, sob as janelas espectrais de interesse (DURR; BOUAS-LAURENT, 2003; REICHARDT; WELTON, 2010).

Dentro desse panorama, o solvatocromismo é especialmente relevante porque explicita a relação entre estrutura eletrônica e meio: ao se variar o solvente, com a modificação das energias do estado fundamental e do excitado, deslocando  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção/emissão e, muitas vezes, a própria coloração. O panorama atual agrega escalas empíricas de polaridade/solvatação com modelagem eletrônica e correlações espectroscópicas, o que torna o solvatocromismo não só uma “janela” para entender interações soluto–solvente, mas também um princípio de engenharia de sensores e matrizes funcionais (HOMOCIANU, 2024; REICHARDT; WELTON, 2010). O fotocromismo agrega a vantagem do controle sob a isomerização das moléculas por radiação, permitindo endereçar regiões e tempos específicos sem reagentes adicionais, um diferencial para integrar cor e função em filmes, superfícies, hidrogéis e materiais porosos. Critérios de desempenho (contraste, velocidade, fadiga, estabilidade foto/termoquímica e número de ciclos) passaram a guiar a passagem “do fenômeno ao dispositivo” em frentes como armazenamento de

informação óptica, sistemas *on/off* e sistemas antifraude, impulsionadas por avanços recentes em materiais inorgânicos e híbridos (DU et al., 2024; DURR; BOUAS-LAURENT, 2003).

A química de lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) oferece sinergias singulares para esses sistemas crômicos: as transições  $f-f$ , blindadas pelos subníveis 5s/5p, que geram bandas estreitas, longos tempos de vida e emissão de radiação detectáveis; além de números de coordenação elevados (se comparados a metais de transição) e campos ligantes variados, que permitem arquiteturas estáveis. Enquanto o “efeito antena” de ligantes orgânicos possibilita sensibilidade espectral e rendimento luminoso elevados. Além da ótica, íons Ln exibem anisotropias magnéticas que viabilizam ímãs moleculares e dispositivos de memória/espintrônica, ampliando o alcance de materiais híbridos orgânico–inorgânicos. (ELISEEVA; BÜNZLI, 2010; WOODRUFF; WINPENNY; LAYFIELD, 2013)

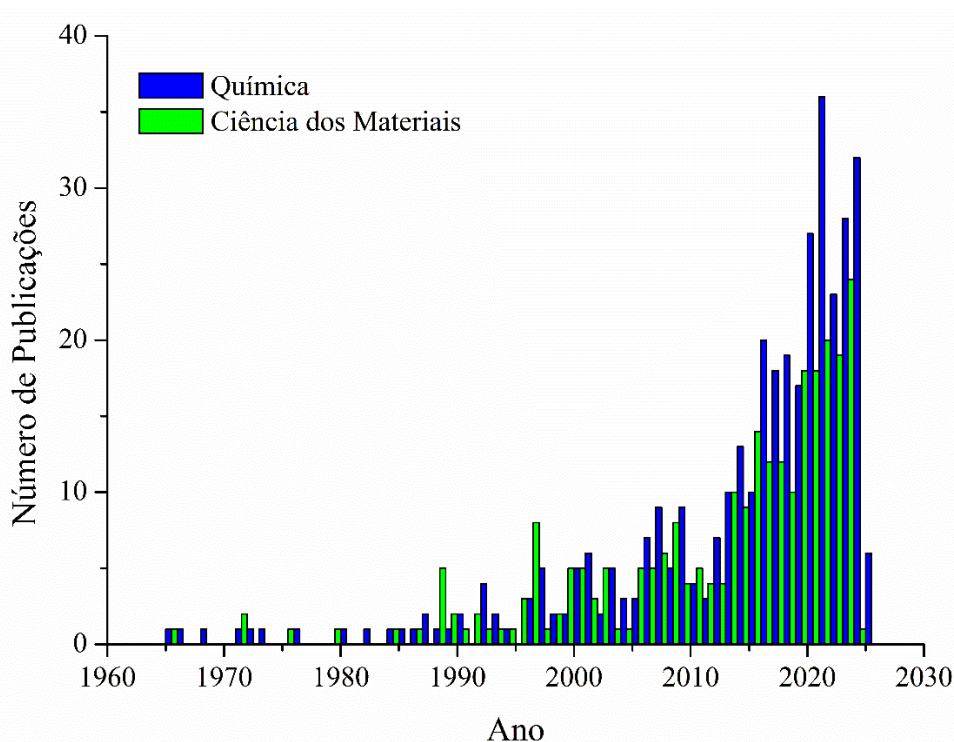
A combinação de moléculas com propriedades crômicas, que podem se isomerizar por diferentes estímulos externos, como os espiropiranos, acopladas a centros lantanídicos aponta para materiais responsivos nos quais a dinâmica estrutural ( $\text{SP} \rightleftharpoons \text{MC}$ ), a transferência de energia metal–ligante e, potencialmente, propriedades magnéticas se acoplam de modo funcional. Apesar desse potencial, a literatura ainda apresenta uma clara lacuna: faltam estudos sistemáticos que correlacionem estrutura, microambiente e resposta óptica em séries de lantanídeos sob estímulos variados (luz, solvente, pH, temperatura). É justamente nesse espaço, entre a química dos espiropiranos e as propriedades óticas, que se insere o presente trabalho. Ao explorar de forma integrada essas frentes, ele se torna inovador, contribuindo para o avanço dos fundamentos e estabelecendo uma base sólida para pesquisas futuras (DU et al., 2024; ELISEEVA; BÜNZLI, 2010; KLAJN, 2014).

## 1.2. Referencial Teórico

### 1.2.1. Cromismo

O fenômeno conhecido como cromismo tem sido objeto de interesse de estudo há séculos, e ele faz referência à mudança de cor que ocorre em materiais em resposta a estímulos externos, como luz, calor, umidade, entre outros. Essa mudança de cor é causada por alterações na estrutura molecular do material, o que pode afetar suas propriedades óticas. Desde os

primeiros estudos sobre cromismo, ele tem sido explorado em várias áreas do conhecimento, incluindo a química e a física. No entanto, nos últimos anos, ele tem ganhado destaque na ciência dos materiais, como pode ser observado na Figura 1.1, em que o gráfico mostra a evolução do número de publicações relacionadas ao estudo de cromismo nas áreas de química e ciência dos materiais ao longo dos anos, onde nota-se um aumento destas a partir dos anos 2000 em especial na área de ciência dos materiais, que apresenta um crescimento paralelo ao da química. A partir do ano de 2010 é possível se observar um aumento ainda mais expressivo no número de publicações, o que indica que os estudos relacionados a temática de cromismo vem se consolidando, como uma temática interdisciplinar, devido ao seu potencial de contribuir para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades dinâmicas, ou seja, materiais que mudam sua forma ou função em resposta a estímulos externos (BAMFIELD, 2010; DE SOUSA; et al, 2021; KLAJN, 2014).



**Figura 1.1:** Gráfico do número de publicações ao longo dos anos obtidas na base de dados *Scopus* (Fonte: <https://www.scopus.com/>). A busca foi realizada utilizando uma única consulta com as palavras-chave *Chromism*, *Chemistry* e *Material Science*.

Considerando a complexidade dos fenômenos de mudança de cor, é importante destacar que essas transformações resultam de diferentes estímulos que interagem com a substância em questão. Nesse sentido, tem-se que os mesmos podem ser classificados de acordo com o tipo de estímulo apresentado. Alguns exemplos incluem: o fotocromismo, que se refere à mudança de cor ocorrida em função da exposição à luz; o solvatocromismo, que é uma alteração cromática proveniente do efeito do solvente utilizado; o acidocromismo, que ocorre em função de mudanças no pH do meio; e o termocromismo, que é a mudança de cor decorrente da variação de temperatura (BAMFIELD, 2010).

O termo termocromismo é utilizado para descrever a mudança de cor que ocorre em diversos compostos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, em resposta a uma variação de temperatura. Essa mudança de cor pode ser classificada em dois tipos: sistemas intrínsecos e indiretos. No caso dos sistemas intrínsecos, apenas a variação de temperatura é suficiente para causar a mudança de cor. Já nos sistemas indiretos, a mudança de cor é resultado de uma alteração no ambiente em torno do cromóforo. Alguns exemplos de moléculas termocrômicas são os espiropiranos e as espiroftatoxazinas (que se isomerizam, onde há a quebra de ligações) e os biantrones (que também sofrem isomerização, mas nesse caso mudam a sua conformação) e podem ser aplicadas em pigmentos e géis para sensores de temperatura (BAMFIELD, 2010; DAY, 1963). Iqbal e colaboradores em 2022, sintetizaram e caracterizaram 12 moléculas de espiropiranos, que posteriormente foram encapsuladas em sílica, além disso, a propriedade termocrômica das moléculas de espiropirano foi verificada por meio da técnica de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível, em que as amostras foram solubilizadas em uma mistura de metanol e água, e foram obtidos espectros em diferentes temperaturas (de 0 a 50 °C, em acréscimos de 5 °C). Todas as amostras apresentaram mudanças de cor ao serem aquecidas, e retornaram às cores originais ao serem resfriadas (IQBAL et al., 2022).

Já o acidocromismo, é o nome dado ao fenômeno de mudança de cor associado a interação de materiais com íons  $H_3O^+$  (quando em meio ácido) ou íons  $OH^-$  (quando em meio básico). Isso acontece porque a mudança de pH altera a estrutura molecular da substância, resultando em uma absorção de luz diferente e, portanto, uma cor diferente (GENOVESE et al., 2015; KHAKZAD et al., 2016). Moléculas com propriedades acidocrômicas podem ser encontradas associadas a materiais como polímeros por exemplo, visando a sua utilização na

detecção de ácidos ou bases, como demonstrado por Miguez e colaboradores, no qual dois derivados de espiropiranos foram obtidos e incorporados as fibras poliméricas de policaprolactona (PCL), elas foram utilizadas para a detecção de vapores de HCl e de NH<sub>4</sub>OH concentrados, apresentando as cores amarelo e roxo, respectivamente (MIGUEZ et al., 2023). Posteriormente será dada uma maior ênfase nos tipos de cromismos abordados de forma mais profunda no decorrer desta tese.

#### 1.2.1.1. Solvatocromismo

O solvatocromismo, é um fenômeno que se caracteriza pela alteração da coloração que a molécula apresenta ao ser solubilizada uma molécula, além de alteração em seus espectros de absorção e emissão ao ser dissolvida em diferentes solventes. De acordo com relatos históricos a primeira tentativa de se estabelecer uma relação de energia de solvatação linear ou uma relação de energia livre linear para correlacionar os efeitos dos solventes com propriedades individuais foi realizada por Kurt Meyer na Universidade de Munique, Alemanha, em 1914. Meyer descobriu uma proporcionalidade entre as constantes de equilíbrio tautomericamente estabelecidas para diversos compostos 1,3-dicarbonílicos, determinadas em diferentes solventes. (REICHARDT, 2022).

A dependência dos espectros UV-vis de solutos adequados em relação aos solventes já havia sido reconhecida por August Kundt, que em 1878, em Estrasburgo, França, descobriu um fenômeno que mais tarde, em 1922, foi denominado solvatocromismo por Arthur Hantzsch, na Universidade de Leipzig, na Alemanha. Como os espectros de ultravioleta visível (UV-vis) de solutos solvatocrômicos podem ser influenciados não apenas pelas moléculas do solvente, mas também por outros ambientes microscópicos, como a incorporação em sólidos, polímeros, vidros e micelas, bem como pela adsorção em superfícies, o termo mais geral pericromismo (do grego *peri* = ao redor e *chroma* = cor) foi recomendado posteriormente, em 1994 (REICHARDT, 2022).

O solvatocromismo é, portanto, um fenômeno que se origina das variações nos valores da energia de solvatação entre o estado fundamental e o estado excitado da molécula, à medida que o solvente é alterado. Essas variações acarretam mudanças no comprimento de onda dos espectros de absorção e emissão, sendo influenciadas pela polaridade dos solventes e pelas

interações intermoleculares, como as ligações de hidrogênio (BAMFIELD, 2010; DANYLCHUK et al., 2021). O estudo do solvatocromismo explora a relação entre a estrutura eletrônica de uma molécula e o ambiente solvente que a rodeia. Essa área de pesquisa apresenta aplicações significativas em química e ciência dos materiais, incluindo o design de sensores avançados e a avaliação do impacto ambiental (HOMOCIANU, 2024).

Estudos sobre os efeitos dos solventes nos espectros de absorção no UV-vis de diferentes solutos têm demonstrado que os campos elétricos locais exercem influência significativa sobre as moléculas responsáveis pelas bandas observadas. O ambiente do solvente provoca mudanças significativas nas propriedades ópticas dos compostos em comparação com a fase gasosa (HOMOCIANU, 2024). Vários parâmetros espectroscópicos físicos, como máximos de absorção e emissão, valores de deslocamento de Stokes, rendimentos quânticos de fluorescência, constantes radiativas e não radiativas, tempos de vida e momentos dipolares de transição, podem ser correlacionados com escalas de solventes (HOMOCIANU, 2024).

No ano de 2019, Miguez e colaboradores publicaram um estudo que reportaram a síntese e caracterização de um complexo de coordenação envolvendo o íon de cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ) com um ligante derivado de espiropirano (denominado de CoMC). Este complexo foi obtido por meio de uma técnica de precipitação induzida por radiação ultravioleta, e caracterizado utilizando espectroscopia eletrônica na região do infravermelho, além de cálculos computacionais que visaram proporcionar um maior entendimento dos orbitais de fronteira da molécula em tetrahydrofurano (THF). Análises de espectroscopia eletrônica na região do UV-vis foram conduzidas tanto para o complexo em diferentes solventes — metanol, isopropanol, etanol, acetonitrila, dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), acetona, 2-butanona e THF (nesta ordem da esquerda para a direita, conforme apresentado na Figura 1.2a e 1.2b) — quanto para o ligante espiropirano em solventes como etanol, acetonitrila, DMSO, DMF, acetona, diclorometano, clorofórmio e THF (nesta ordem da esquerda para a direita, conforme apresentado na Figura 1.2c e 1.2d).



**Figura 1.2:** Soluções do complexo CoMC: **a)** antes e **b)** após a exposição à radiação visível, e do ligante espiro **c)** após a radiação UV e **d)** após a radiação visível. Ordem dos solventes para as figuras a e b: metanol, isopropanol, etanol, acetonitrila, DMSO, DMF, acetona, 2 -butanona e THF (da esquerda para a direita), ordem dos solventes das Figuras c e d: como etanol, acetonitrila, DMSO, DMF, acetona, diclorometano, clorofórmio e THF (da esquerda para a direita). Permissão de utilização da editora Elsevier, *order number:* 5931010002295 (MIGUEZ et al., 2019).

Observou-se que, em ambos os casos, as amostras foram submetidas à radiação visível, resultando na descoloração das soluções para todos os solventes, o que é um indício que a molécula de espiropirano retornou à sua forma incolor, (denominada forma espiro, a qual será discutida nas seções seguintes), e no complexo houve a dissociação do complexo. Os resultados mostraram que para o complexo, as bandas de absorção apresentaram máximos de absorvância variando entre 413 e 564 nm nos diferentes solventes, o que ilustra as distintas colorações que podem ser visualizados na Figura 1.2a. Por outro lado, os máximos de absorvância observados para o ligante espiropirano variaram entre 538 e 585 nm, resultando em soluções com tonalidades de roxo. Assim, os valores de máximo de absorção do complexo seguem uma tendência relacionada à polaridade do solvente, caracterizada como solvatocromismo negativo. As interações intermoleculares entre o ligante espiropiano (SP) e cada solvente afetam de maneira distinta o *gap* energético entre os estados fundamental e excitado, o que não se verifica de forma equivalente no complexo, uma vez que os orbitais *d* presentes no íon  $\text{Co}^{2+}$  interagem

com os orbitais HOMO do ligante SP, que são mais energéticos e ocupados (MIGUEZ et al., 2019).

O solvatocromismo foi investigado no ano de 2022 por Pandey e colaboradores em um estudo no qual um derivado de imidazol foi solubilizado em diferentes solventes com polaridade variável. Utilizando a técnica de espectroscopia eletrônica de emissão, observou-se que as amostras apresentavam espectros com valores de máximo de emissão distintos. Isso foi confirmado macroscopicamente, uma vez que as amostras exibiram colorações diversas, indo de violeta para amarelo opaco quando os solventes mudaram de não polares para polares (PANDEY et al., 2022).

O solvatocromismo do azul de metileno foi investigado em 2023 por Sokaina Saad Hemdan, em um estudo que analisou a influência de solventes com diferentes polaridades e capacidades de ligação de hidrogênio no espectro de absorção eletrônica do composto. Utilizando a técnica de espectroscopia de absorção visível, os espectros foram registrados em onze solventes puros na faixa de 400-700 nm. Observou-se que o azul de metileno possui dois máximos de absorção, com a primeira banda atribuída a transições  $n-\pi^*$  de grupos amino. As amostras apresentaram variações nos máximos de absorção, resultando em mudanças de coloração visíveis: de azul intenso em solventes como água e metanol, para verde em solventes como etanol e acetonitrila, e para tons mais claros em solventes menos polares como tolueno e hexano. Essas mudanças de coloração são observadas devido à interação entre o Azul de Metileno e os solventes, que afeta a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado do cromóforo, alterando assim a absorção de luz visível (HEMDAN, 2023).

#### **1.2.1.2. Fotocromismo**

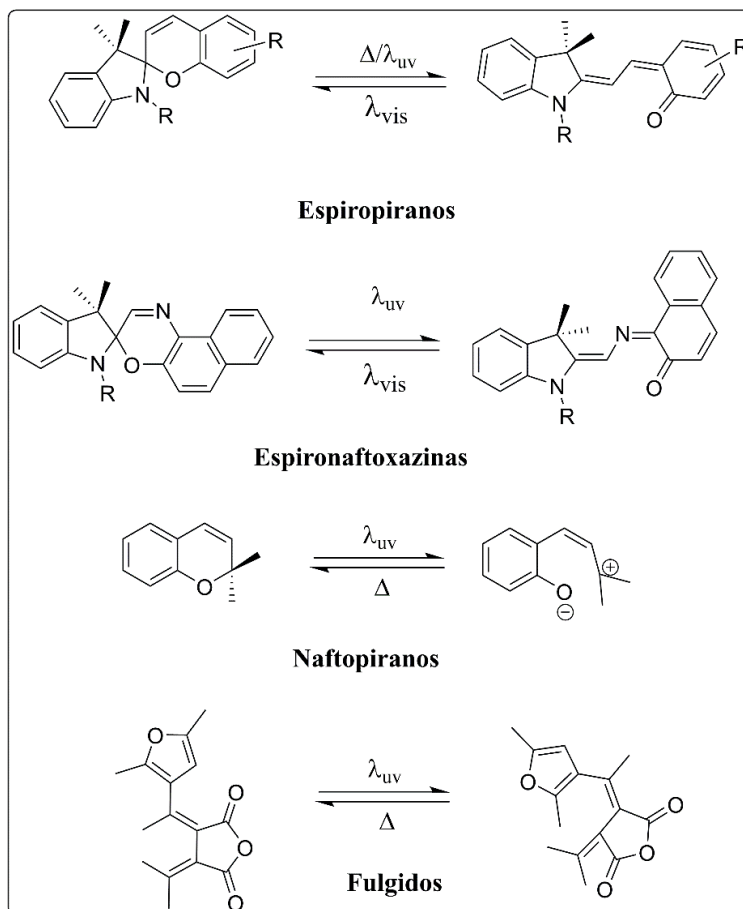
O fotocromismo, um processo químico reversível que envolve a conversão entre dois isômeros dependentes da radiação eletromagnética incidente, foi inicialmente descrito no final do século XIX. Em 1867, Fritsche fez o relato do mesmo, ao observar que a molécula de tetraceno, quando exposta à luz e ao ar, passava de um estado colorido para um material com ausência de coloração, sendo capaz de regenerar sua coloração original ao ser aquecida. Esse tipo de transformação, induzido pela radiação, foi identificado mais tarde em diversas substâncias, como

os sais de potássio de dinitroetano, que, ao serem expostos à luz, alteravam suas propriedades de cor (DURR et al., 2003).

Logo, a mudança de coloração observada pode ser vista como uma alteração estrutural nas moléculas, resultando em espectros de absorção distintos para cada isômero. O primeiro termo utilizado para descrever essa reação, "fototropismo", foi cunhado por Marckwald em 1899, mas hoje em dia se tem conhecimento que o termo correto para esse fenômeno seja "fotocromismo", como sugerido por Hirshberg na metade do século XX. O fotocromismo é tipicamente induzido por radiação UV, mas a reversão do processo pode ocorrer quando a radiação é removida ou quando se altera a fonte de luz, como por exemplo a luz visível. Além disso, o calor também pode desempenhar um papel crucial na reversão da mudança de cor, promovendo o retorno ao estado original, especialmente em sistemas que apresentam um fotocromismo termicamente dependente(DURR et al., 2003).

- Existem diversas classes de moléculas que exibem propriedades fotocromicas, sendo estas consideradas ideais por apresentarem as seguintes características:Desenvolvimento de coloração: Os materiais devem ser capazes de desenvolver uma coloração intensa rapidamente ao serem exposto a radiação UV;
- Controle do retorno ao estado incolor: A taxa com que o material se torna incolor deve ser possível de ser controlada;
- Ampla gama de coloração: A gama de cores deve ser capaz de abranger o espectro visível;
- Longa vida útil: A resposta a radiação deve ser possível de ser observada por diversos ciclos;
- Estado de repouso incolor: O estado incolor deve apresentar uma coloração mínima, sendo preferencialmente incolor.

Entre esses compostos, destacam-se os espiropiranos, espiroaftoxazinas e naftopiranos, que sofrem isomerização e quebra de ligações, e os fulgidos, que também passam por isomerização, porém com alteração conformacional.A Figura 1.3 apresenta representações dessas moléculas (BAMFIELD, 2010).



**Figura 1.3:** Representação estrutural de algumas moléculas com propriedades fotocrômicas.

Moléculas fotocrômicas têm se tornado uma estratégia promissora na confecção de novos materiais, uma vez que a variação da fonte de radiação utilizada gera uma alta precisão no controle e monitoramento das alterações nas propriedades do sistema, permitindo detectar mudanças com grande detalhe e rapidez, sem a necessidade de utilizar reagentes químicos adicionais (THAGGARD et al., 2024). Isso significa que a isomerização induzida por estímulos luminosos pode ser ativada de maneira extremamente localizada e em escalas de tempo muito curtas, o que possibilita o potencial destas em serem utilizadas em plataformas fotocrômicas em conjunto com comprimentos de onda específicos de excitação para controlar a condutividade de materiais (DOLGOPOLOVA et al., 2019), o perfil óptico (THAGGARD et al., 2023a), ou o desempenho catalítico por exemplo (QIU et al., 2023).

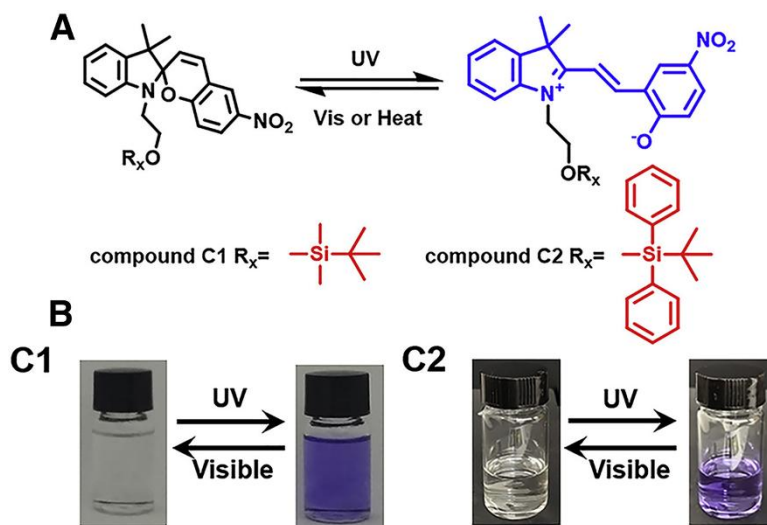
Dolgoplova e colaboradores publicaram um estudo em 2019, sobre a modulação da estrutura eletrônica induzida por radiação externa ultravioleta (UV) em estruturas metal-orgânicas (MOFs), especificamente utilizando o framework de ZIF-8, que é composto por íons de zinco e imidazóis. Foi explorada a propriedade fotocromática de derivados de azobenzeno, que são conhecidos por sua capacidade de mudar de forma sob radiação UV, resultando na conversão de uma configuração *trans* para uma configuração *cis*. Durante o experimento, as MOFs foram funcionalizadas com grupos azobenzeno, o que permitiu que a estrutura eletrônica do material fosse alterada quando exposta a luz UV (365 nm), essa mudança levou a uma variação na densidade eletrônica e, conseqüentemente, nas propriedades de condução elétrica do material. A pesquisa demonstrou que, após a exposição à luz, os MOFs apresentaram uma condutividade elétrica aumentada, que foi revertida ao ser exposta à luz visível, evidenciando a reversibilidade do processo. Esses resultados destacam o potencial das MOFs fotocromáticas para aplicações em dispositivos eletrônicos dinâmicos, como sensores de luz e memória óptica, onde a capacidade de alterar e reverter propriedades eletrônicas é crucial (DOLGOPLOVA et al., 2019).

Li e colaboradores publicaram um estudo sobre a expansão induzida por radiação de hidrogéis funcionalizados com moléculas de espiropirano, ou seja, materiais poliméricos com propriedades fotocromáticas. Utilizou-se moléculas de espiropiranos, que, ao serem expostos à radiação UV, se isomerizam, resultando na conversão do estado fechado (incolor) para o estado aberto (colorido). Este processo é acompanhado pela formação de uma estrutura catiônica, que promove a interação com a água, levando à absorção de solvente e, conseqüentemente, à expansão do hidrogel (LI et al., 2020).

O estudo demonstrou que a taxa de expansão dos hidrogéis de espiropirano pode ser controlada pela intensidade e duração da exposição à radiação UV, permitindo que as propriedades mecânicas do material possam ser ajustadas. Além disso, foi observado que a reversibilidade do processo de expansão é possível ao se irradiar o hidrogel com luz visível, que induz a conversão do estado aberto de volta para o estado fechado. Essa característica de reversibilidade é crucial para aplicações em atuadores e sistemas de liberação controlada de fármacos, onde a capacidade de responder a estímulos externos é fundamental por exemplo (LI et al., 2020).

Recentemente, Feringa e colaboradores publicaram um estudo sobre a síntese de filmes poliméricos de polimetilmetacrilato (PMMA), contendo multicamadas intercaladas de dois derivados de espiropirano e celulose, utilizando a técnica de fiação de revestimento (“*coating spinning*”). Este método permitiu a obtenção de filmes com propriedades fotocromicas, que foram ativadas quando expostas a uma fonte de radiação ultravioleta. O filme exibiu uma coloração roxa e amarela, dependendo do lado da incidência da radiação, demonstrando sua capacidade de variar a densidade ótica em diferentes intervalos do espectro utilizando apenas um comprimento de onda de excitação. Essas características tornam o filme atraente para diversas aplicações, que requerem controle de densidade ótica em condições específicas (FERINGA et al., 2022).

He e colaboradores reportaram um estudo sobre a síntese de derivados de espiropiranos, funcionalizados com grupos silanos, que apresentam propriedades fotocromicas e mecanocromicas em estado sólido. Esses materiais foram projetados para serem utilizados como agentes anti-falsificação, devido ao fato de suas propriedades de mudança de cor e fluorescência sob radiação ultravioleta e força mecânica. Os derivados de espiropirano demonstraram a capacidade de terem ciclos reversíveis, ou seja, de transitarem entre os estados coloridos e incolor, mantendo esta propriedade após 100 ciclos de ativação. Além disso, o estudo utilizou técnicas como cálculos de teoria do funcional da densidade, difração de raios X em pó por policristal, calorimetria diferencial de varredura e microscopia eletrônica de varredura para se investigar as propriedades físicas e a influência estrutural sobre o comportamento fotocromico dos materiais. Na Figura 1.4 é possível se observar as estruturas dos derivados espiropirano, assim como os mesmos em solução após a exposição em radiação visível e ultravioleta, em que o tempo de demora para as amostras retornarem da forma colorida para a forma incolor foi de 30 segundos para a amostra C1 e 60 para a amostra C2, pois o grupo silano pode estabilizar a forma zwitteriônica do isômero MC, diminuindo assim o tempo para a molécula retornar para a forma incolor (HE et al., 2021).



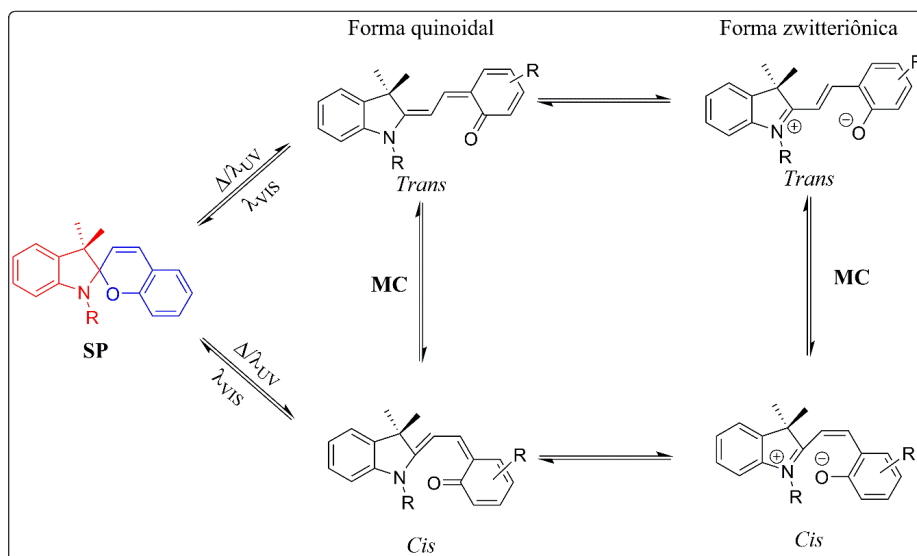
**Figura 1.4:** a) Equilíbrios dos derivados da molécula de espiropirano. b) Soluções dos derivados de espiropirano C1 e C2 após serem expostos a radiação ultravioleta e se tornarem roxo, e após serem expostos a radiação visível e se tornarem incolores. Permissão de utilização da editora Elsevier, order number: 5932060856273 (HE et al., 2021).

### 1.2.2. Espiropiranos

As moléculas de espiropirano são um grupo de compostos orgânicos que possuem uma estrutura molecular única, composta por dois anéis heterocíclicos ligados, geralmente, por um carbono quaternário em um arranjo espiro. Elas apresentam um processo de isomerização reversível, partindo da forma espiro (SP), caracterizada por ser a espécie incolor (em solução) com o anel fechado, para a forma merocianina (MC), caracterizada por ser a espécie colorida e com anel aberto (KLAJN, 2014; KORTEKAAS; BROWNE, 2019), essa isomerização pode ser induzida por: variações em temperatura (WANG et al., 2023), diferenças de pH (MIGUEZ et al., 2023), exposição a fontes de radiação com comprimento de onda distintos (OZHOGIN et al., 2019), variação de solventes com diferentes polaridades (LIU et al., 2022; SAVCHENKO et al., 2022), entre outros (KLAJN, 2014), como indicado na seção anterior.

A isomerização ocorre pela clivagem da ligação C-O presente no anel pirano, levando a molécula a se tornar plana. O que permite que os elétrons dos sistemas  $\pi$  conjugados fiquem mais deslocalizados, e essa deslocalização eletrônica aumenta a capacidade da molécula de absorver fótons de radiação visível, resultando em diferenças espectrais que conferem cores intensas ao isômero MC (DURR; BOUAS-LAURENT, 2003; KORTEKAAS et al., 2018).

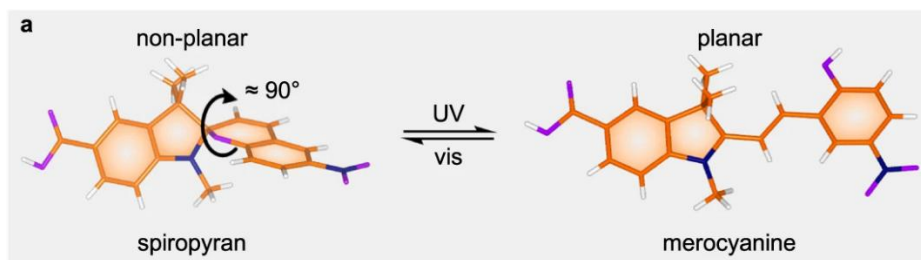
Durante o processo de abertura do anel, ocorre a formação de isômeros merocianina (Figura 1.5), os quais coexistem em diferentes formas, como *cis* e *trans* em relação à ligação C-C central, além de quinoidal e zwitteriônica, e outras formas, como a protonada por exemplo (KORTEKAAS et al., 2018; KORTEKAAS; BROWNE, 2019). Dependendo dos estímulos e das condições ambientais em que se encontra, há a preferência pela formação dos isômeros quinoidais ou a preferência pela formação dos isômeros zwitteriônicos (KLAJN, 2014). Geralmente, os isômeros *trans* são mais estáveis, pois apresentam menor repulsão intramolecular proveniente dos elétrons e menor impedimento espacial dos seus sítios de ligação, tornando-os mais disponíveis para interações ou ligações com outras moléculas (SCARMAGNANI et al., 2008; WALKEY et al., 2019; WOJTYK et al., 2007).



**Figura 1.5:** Equilíbrio presente entre a molécula de espiropirano e algumas de suas formas isoméricas.

A fórmula estrutural do isômero SP é composta pela junção dos anéis indólico (parte vermelha) e benzopirano (parte azul) (como apresentado na Figura 1.5), que estão dispostos perpendicularmente um ao outro (Figura 1.6). O espectro de absorção do isômero SP apresenta duas bandas principais: uma na região de 270-290 nm, atribuída às transições  $\pi-\pi^*$  da parte indólica, e outra em 320-350 nm, correspondente às transições da parte do benzopirano. Por

outro lado, o espectro de absorção do isômero MC é caracterizado por uma banda na região do visível, com um comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) entre 550 e 600 nm (na maioria dos solventes apolares), que é atribuída a transições eletrônicas do tipo  $\pi$ - $\pi^*$  (MONIRUZZAMAN; SABEY; FERNANDO, 2007). Solventes apolares preferencialmente estabilizam a forma quinoidal do isômero MC, reduzindo o gap energético entre o estado fundamental e excitado, resultando em um efeito batocrômico (KLAJN, 2014).



**Figura 1.6:** As formas SP (geometria ortogonal, CCDC 2283039) e MC (planar). Adaptado da Nature Communications sem necessidade de permissão (Creative Commons Attribution )”

Fonte: (THAGGARD et al., 2023b).

Espiropiranos são moléculas que apresentam solvatocromismo, isto é, suas propriedades espectroscópicas e eletrônicas variam de acordo com a polaridade e a natureza do solvente em que se encontram.(FLOREA et al., 2013; TIAN; TIAN, 2014). Abdollahi e colaboradores comprovaram o comportamento solvatocrômico de um derivado de espiropirano funcionalizado com um agrupamento hidroxila (SPOH) ao estudar como ele interage com diferentes solventes e como os valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  se correlacionam com as propriedades intrínsecas dos solventes (próticos e apróticos), por meio dos parâmetros de solubilidade de Hansen (que consideram a energia envolvendo interações intermoleculares como ligação de hidrogênio e dipolo-dipolo) e da escala de polaridade de Reichardt. O comportamento solvatocrômico negativo (deslocamento para menores valores de comprimento de onda ao ocorrer um aumento da polaridade do solvente) do SPOH é reversível em solventes apróticos e irreversível em solventes próticos. O estudo mostrou que o solvatocromismo em meio aprótico tem uma forte dependência dos

parâmetros de Hansen, enquanto em meio prótico há uma forte dependência da polaridade (ABDOLLAHI; ALINEJAD; MAHDAVIAN, 2017).

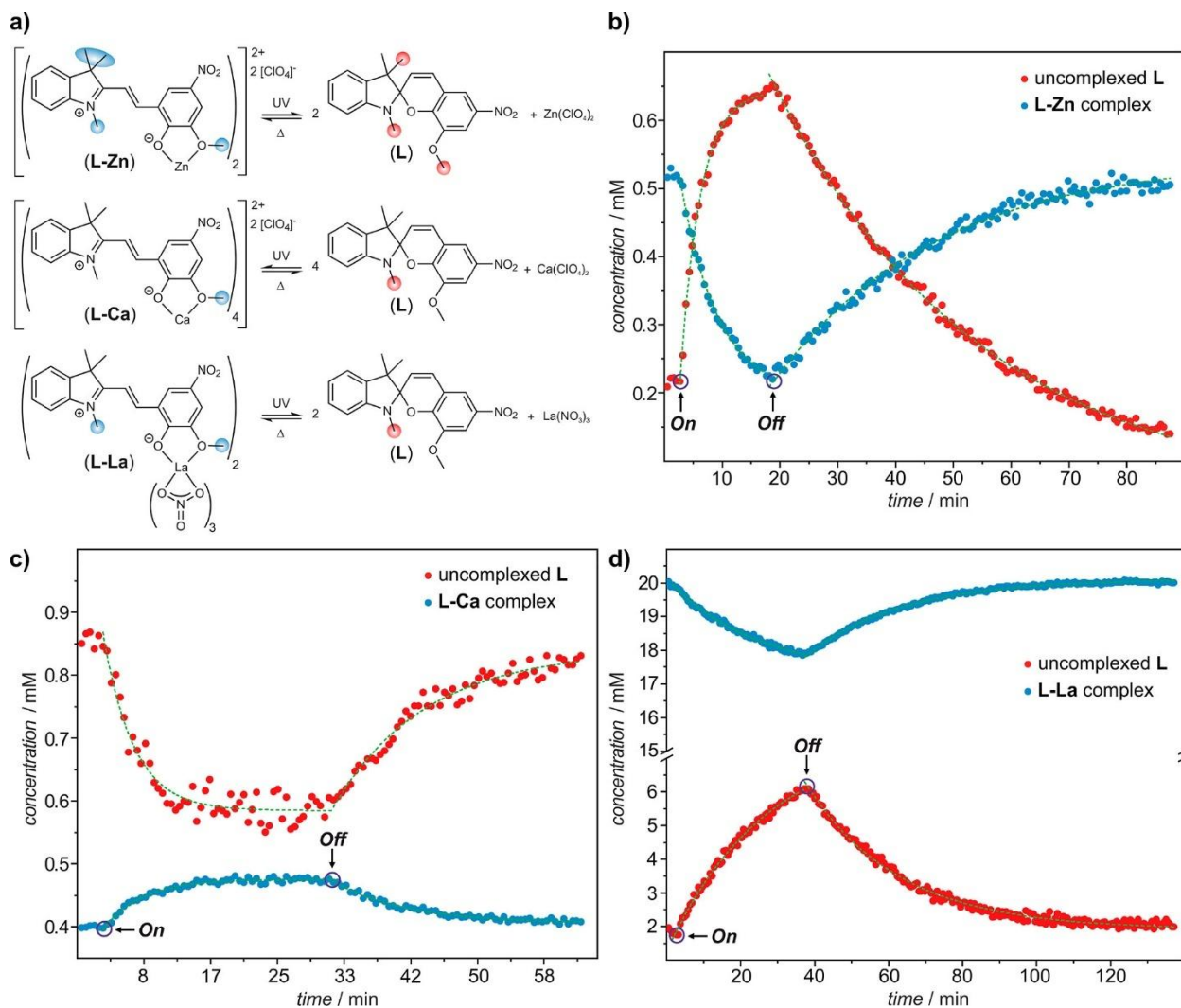
As diferentes estruturas moleculares dos isômeros SP e MC proporcionam a essas moléculas propriedades físico-químicas distintas, como as diferenças espectrais. Além disso, o isômero MC apresenta um maior volume molecular em comparação ao isômero SP, o que pode influenciar em sua interação com outras moléculas. Outra diferença significativa entre esses isômeros é o fato de o isômero MC apresentar um maior momento de dipolo elétrico em relação ao isômero SP. Essa diferença no momento de dipolo pode ser atribuída às diferentes distribuições de cargas elétricas entre os átomos na estrutura molecular de cada isômero (FEUERSTEIN et al., 2019; LEVITUS et al., 1997; SHEN et al., 2009). Shen e colaboradores reportaram um estudo, no qual foi obtido um material eletro ótico composto por uma película funcionalizada com espiropirano, e ao ser submetido a radiação UV (365 nm), gera como resposta um aumento de condutividade elétrica, devido ao fato do ambiente eletrostático, e em luz visível retorna ao seu estado de condutividade inicial (SHEN et al., 2009).

Ao isomerizarem-se, tem-se que há a formação de um agrupamento fenolato na molécula da merocianina, o que faz com que esta possua a capacidade de interagir ou se ligar com espécies como: íons  $H^+$  (GUO et al., 2021), DNA (HAMMARSON et al., 2014), íons metálicos (CARDANO; DEL CANTO; GIORDANI, 2019; MACHADO et al., 2019). A literatura científica referente à utilização de espiropiranos com metais de transição, como  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e outros (MIGUEZ et al., 2019; NATALI et al., 2010; NATALI; GIORDANI, 2012), está bem estabelecida, tanto na síntese e estudo de novos complexos (MIGUEZ et al., 2020), como no desenvolvimento de espiros associados a matrizes poliméricas para a detecção de íons (LIU et al., 2022; MACHADO et al., 2019; MANDAL et al., 2022). No entanto, a temática de espiropiranos com lantanídeos é de extrema relevância, visto que ainda há uma lacuna de conhecimento a ser preenchida.

De fato, a interação de espiropiranos com íons lantanídeos tem atraído cada vez mais interesse na área da química de coordenação, dada a capacidade desses íons em apresentar propriedades ópticas e magnéticas únicas. Os íons lantanídeos, especialmente os trivalentes, são conhecidos por suas emissões de luz, resultantes de transições eletrônicas  $f-f$ , que ocorrem em comprimentos de onda específicos, tornando-os extremamente valiosos em aplicações de

sensores luminescentes e em dispositivos de imagem óptica, onde a precisão e a sensibilidade são cruciais. Do ponto de vista magnético, seus elétrons  $4f$  desemparelhados geram momentos magnéticos intrínsecos elevados, blindados dos efeitos do campo ligante, o que resulta em anisotropias magnéticas peculiares. Em alguns complexos, isso possibilita a ocorrência de relaxação magnética lenta, associada ao comportamento de ímãs moleculares de lantanídeos, com aplicações potenciais em armazenamento de dados e spintrônica (WOODRUFF; WINPENNY; LAYFIELD, 2013). Além disso, suas propriedades magnéticas também se destacam, uma vez que eles possuem momentos magnéticos intrínsecos significativos devido à configuração eletrônica de seus orbitais  $f$ , que não estão completamente preenchidos, resultando em um comportamento magnético que pode ser manipulado para aplicações, como em agentes de contraste para ressonância magnética (BÜNZLI, 2006).

Nesse contexto, Feuerstein e colaboradores investigaram a síntese de complexos metálicos de espiropirano utilizando técnicas de espectroscopia. Eles sintetizaram e caracterizaram complexos de espiropirano com metais como lantânio(III), zinco(II), níquel(II) e cálcio(II). A caracterização incluiu o uso de espectroscopia de ressonância magnética nuclear, acoplada a um tubo contendo uma fibra de vidro, irradiado com luz UV de comprimento de onda de 365 nm. Com o auxílio de LED-NMR, foi possível monitorar a cinética e determinar a relação entre as concentrações de ligante e sal metálico ao longo do tempo, exceto para o níquel, devido ao seu caráter paramagnético. O estudo revelou que os complexos apresentaram comportamento fotoinduzido reversível, para o complexo L-Zn, a radiação UV resultou na dissociação do complexo, com o aumento na concentração do ligante livre (L), sendo o processo reversível no escuro. Para o L-Ca, a irradiação induziu um aumento de 20 % na concentração do complexo, enquanto a concentração do ligante livre diminuiu, seguindo a estequiometria do equilíbrio. Já no caso do L-La, a radiação deslocou o equilíbrio para o estado livre (L + La), reduzindo a concentração do complexo em 10 %. Apesar de várias tentativas de variar a estequiometria do ligante em relação ao metal, a formação dos complexos seguiu uma razão fixa, como observado no caso do L-Zn (2:1). Além disso, o complexo L-La foi o primeiro complexo de merocianina de nitrato de terras raras caracterizado cristalograficamente. A Figura 1.7 ilustra as estruturas dos complexos metálicos (L-Zn, L-Ca e L-La) e as mudanças nas concentrações de ligante livre e complexo ao longo do tempo, conforme observado nos experimentos de LED-NMR (FEUERSTEIN et al., 2019).

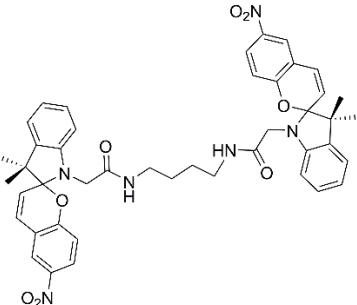
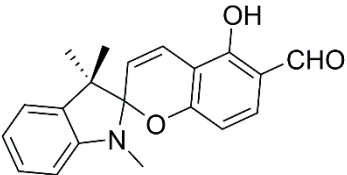


**Figura 1.7:** (a) Equilíbrio entre complexos metálicos SP L-Zn, L-Ca e L-La e L não complexado em CD<sub>3</sub>CN com ressonâncias de prótons destacadas usadas para a integração do experimento cinético de LED-NMR. Gráficos de concentração versus tempo para os complexos de: (b) L – Zn, (c) L – Ca, (d) L – La, representados pelos pontos azuis e L pelos pontos vermelhos 365 nm Adaptado da American Chemical Society sem necessidade de permissão (Creative Commons Attribution )” Fonte: (FEUERSTEIN et al., 2019).

Um estudo conduzido por Gao e colaboradores relatou a síntese e caracterização de uma série de espiropiranos complexados com íon gadolínio, que são amplamente utilizados como agentes de contraste em exames de ressonância magnética. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da exposição à luz nas propriedades dos complexos, e investigar a influência que os grupos

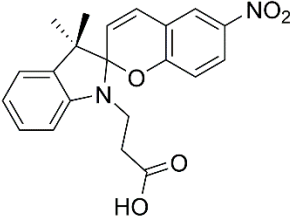
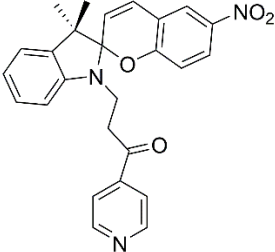
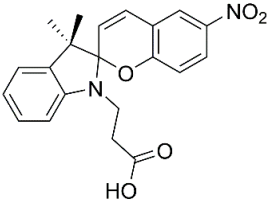
doadores e retiradores de elétrons exercem nessas propriedades. Observou-se que as moléculas sem os grupos retiradores se isomerizavam mais facilmente, da forma merocianina para a forma espiro. Além disso, os complexos que apresentavam gadolínio (III) ligado diretamente ao grupo fenólico do espiropirano demonstraram maior estabilidade após a exposição à radiação visível (GAO et al., 2020). A diversidade de metais empregados na obtenção de complexos com espiropiranos, abrangendo tanto metais de transição quanto terras raras, demonstra o amplo interesse da comunidade científica em explorar a união destes. A Tabela 1.1 apresenta um panorama de alguns metais utilizados em estudos anteriores, juntamente os respectivos ligantes espiropiranos e suas referências

**Tabela 1.1:** Íons metálicos empregados na síntese de complexos com espiropiranos e suas respectivas referências bibliográficas.

| Metal   | Estrutura SP  | Referência            |
|---|---|-----------------------|
| <b>Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup></b>                   |   | (FILLEY et al., 1998) |
| <b>Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> e Sm<sup>3+</sup></b> |  | (ATTIA et al., 2006)  |

|  |  |                                    |
|--|--|------------------------------------|
| <b>Ca<sup>2+</sup></b>   |  | (MACHITANI et al., 2008)           |
| <b>Zn<sup>2+</sup></b>   |  | (NATALI; SOLDI;<br>GIORDANI, 2010) |
| <b>Zn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup></b>   |  | (NATALI et al., 2010)              |
| <b>Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>,<br/>Co<sup>2+</sup>,<br/>Zn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup></b> |  | (CHERNYSHEV et al.,<br>2013)       |
| <b>Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup></b>  |  | (BALDRIGHI et al., 2016)           |

|  |  |                           |
|--|--|---------------------------|
| $\text{Zn}^{2+}$   |  | (HENG et al., 2019)       |
| $\text{Co}^{2+}$   |  | (MIGUEZ et al., 2019)     |
| $\text{La}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ e<br>$\text{Ca}^{2+}$ |  | (FEUERSTEIN et al., 2019) |
| $\text{Zn}^{2+}$   |  | (MIGUEZ et al., 2020)     |
| $\text{La}^{3+}$   |  | (F. REIS et al., 2020)    |
| $\text{Ru}^{3+}$   |  | (JAGO et al., 2023)       |

|                                   |   |                      |
|-----------------------------------|---|----------------------|
| $\text{Eu}^{3+}$                  |  | (NETTO et al., 2024) |
| $\text{Pt}^{2+}$                  |  | (WANG et al., 2024)  |
| $\text{La}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$ |  | (NETTO et al., 2025) |

Embora haja estudos disponíveis na literatura sobre espiropiranos contendo íons lantanídeos, tais como térbio (III), európio (III), samário (III), disprósio (III), itérbio (III), lantânio (III) e gadolínio (III) (ABDEL-MOTTALEB et al., 2018; ATTIA et al., 2006; F. REIS et al., 2020; GAO et al., 2020; SELVANATHAN et al., 2016), se faz relevante a expansão sobre essa temática para que se torne possível a obtenção um conhecimento mais aprofundado sobre essa classe de compostos.

### 1.2.3. Lantanídeos

A descoberta inicial dos lantanídeos remonta ao final do século XVIII, quando um óxido, denominado na época de *yttria* foi isolado na Escandinávia, em que ele continha óxidos de cerca de 10 novos elementos. Esses elementos, juntamente com os actinídeos, possuem orbitais  $f$  que estão totalmente ou parcialmente preenchidos. A série de lantanídeos abrange do lantânio ( $f^0$ ) ao lutécio ( $f^{14}$ ), sendo a nomenclatura da série derivada do nome do primeiro elemento, o Lantânio, em que todos ocorrem naturalmente, com exceção do promécio (KALTSOYANNIS; SCOTT, 1999). Apesar de serem comumente denominados como elementos terras raras, tem-se que o termo de fato, não condiz com o observado, uma vez que eles se encontram amplamente

presentes no meio ambiente. De fato, elementos como cério, lutécio e túlio apresentam uma abundância similar ou até mesmo maior, quando se está falando de seus minérios, do que elementos amplamente conhecidos, como o cobre, o zinco e o cádmio (TYLER, 2004).

Os lantanídeos se encontram presentes na forma de óxidos na natureza e estão presentes em minerais como a Bastnaesita ( $\text{LnFCO}_3$ ), Monozita ( $(\text{Ln,Th})\text{PO}_4$ ) e o Xenótimo ( $(\text{Ln,Y})\text{PO}_4$ ), em que em todos os casos eles ocorrem como uma mistura de óxidos, por isso a denominação das suas fórmulas químicas como Ln, além das ocorrências citadas, tem-se que na China (que contém aproximadamente  $\frac{3}{4}$  das reservas mundiais) eles estão presentes na forma de núcleos contendo íons de lantanídeos, que estão adsorvidos em superfícies de materiais alumino-silicato de granitos (COTTON, 2006). Sendo comumente encontrados com o seu estado de oxidação +3, termodinamicamente estável, ao longo da série, os lantanídeos podem adotar um isomorfismo em algumas instâncias quando o seu estado de oxidação e ânions se mantêm fixados, e justamente essas sutis diferenças entre eles, faz com que o processo de separação se torne trabalhoso, e aumente o seu valor de comercialização (THOMPSON, 1974).

Para realizar a separação dos lantanídeos, é necessário combinar diversas técnicas de beneficiamento físico, tais como separação magnética, gravitacional, eletrostática e flotação, com técnicas de beneficiamento químicas, incluindo cristalização e precipitação fracionadas, colunas de troca iônicas e extração utilizando solventes. Esses métodos se baseiam nas pequenas diferenças de basicidade observadas à medida que o raio iônico diminui ao longo da série (JORDENS; CHENG; WATERS, 2013; KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2015).

Os lantanídeos são conhecidos por serem encontrados com o estado de oxidação +3, embora possam estar presentes em alguns casos em estados de oxidação +2 e +4, e essa variação é um fator que contribui para facilitar o processo de separação deles. O aumento da energia de ionização ao longo da série é um dos principais motivos para a predominância do estado de oxidação +3. No entanto, certos elementos, como o cério (III/IV), o praseodímio (III/IV) e o térbio (III/IV), podem ser comercializados com estado de oxidação +4. Outros, como o túlio (II/III), o itérbio (II/III), o európio (II/III) e o samário (II/III), podem apresentar o estado de oxidação +2 (KALTSOYANNIS; SCOTT, 1999).

À medida que o número atômico aumenta na série dos lantanídeos, uma propriedade interessante é observada: a contração lantanídica. Essa propriedade é caracterizada pelo decaimento uniforme do raio iônico e é justificada pela blindagem pouco efetiva gerada pelos elétrons dos orbitais  $4f$  sobre os elétrons dos orbitais mais externos  $5s$  e  $5p$ . Em outras palavras, a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons mais externos aumenta com o aumento do número atômico, resultando em uma contração no tamanho do íon (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2015).

Essa relação entre os elétrons mais externos da região de densidade eletrônica observadas nos lantanídeos, acarreta características como por exemplo uma menor disponibilidade dos elétrons dos orbitais  $4f$ , pois tem se que há um efeito de blindagem proveniente dos elétrons dos orbitais  $5s$  e  $5p$ , o que acarreta em uma interação mais fraca dos ligantes na nuvem eletrônica dos lantanídeos. Essa interação gerada ainda, ocasiona uma perturbação no campo ligante, e torna as transições eletrônicas no orbital  $4f$  mais acentuadas, além de características espectrais únicas, que podem ser observadas como bandas mais estreitas (CHEN; LIU; TU, 2014).

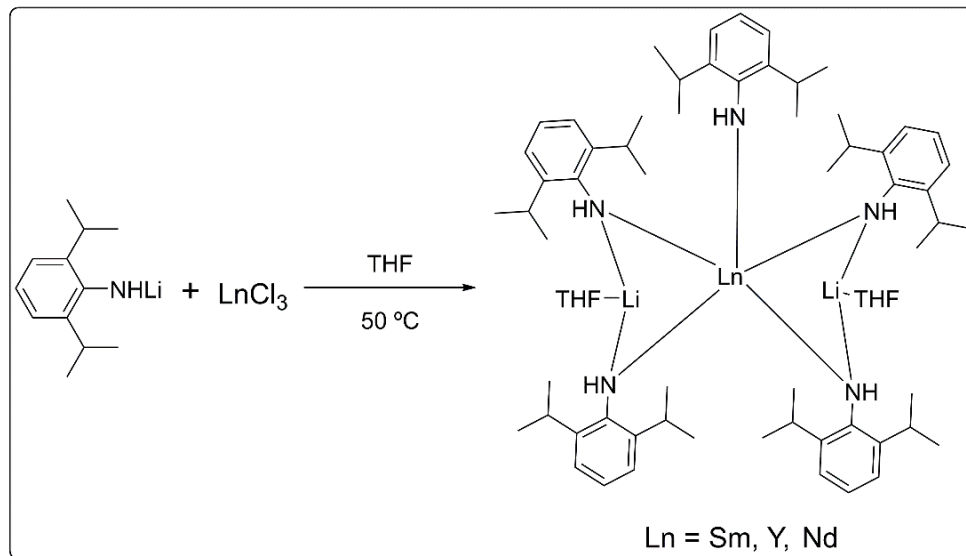
Tem se que as transições eletrônicas presentes nos íons  $\text{Ln}^{3+}$  são responsáveis por promover uma redistribuição dos elétrons nos orbitais  $4f$ , e o fato destes estarem contraídos resulta em um acoplamento vibracional fraco, tornando essas interações menos intensas (quando comparadas com os metais de transição) (KALTSOYANNIS; SCOTT, 1999).

Os compostos à base de íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) são amplamente conhecidos por sua propriedade de luminescência, que pode ser induzida por estímulos externos, tais como fontes de radiação com diferentes comprimentos de onda, indução elétrica, entre outros. Quando absorvem essa energia, os elétrons dos orbitais  $f$  são promovidos do estado fundamental para o estado excitado, e quando retornam, convertem essa energia na forma de radiação, resultando em luminescência centrada no íon. As bandas estreitas observadas decorrem de transições  $f-f$ , cujos orbitais  $4f$  são blindados pelos subníveis  $5s/5p$ , o que minimiza o acoplamento vibracional e confere linhas espectrais finas características.(COTTON, 2006).

As propriedades de luminescência dos lantanídeos tornam o estudo desses elementos altamente relevante, devido à sua ampla aplicabilidade, como em lasers moduláveis, armazenamento ótico, diodos de emissão de luz, amplificadores para comunicação, entre outros (ELISEEVA; BÜNZLI, 2010; ROCHA et al., 2011). Na medicina, nanopartículas contendo

gadolínio, disprósio, térbio e európio, são usadas como agentes de contraste em exames de imagens de ressonância magnética, enquanto em aparelhos de televisão, clusters contendo európio e térbio são responsáveis pela emissão de radiação vermelha e verde, respectivamente. Elementos como samário e neodímio, por sua vez, são frequentemente empregados em lasers de estado sólido (CHEN; LIU; TU, 2014; KURIKI; KOIKE; OKAMOTO, 2002).

Diferentemente dos metais de transição (elementos do bloco *d*), os íons lantanídeos podem ser encontrados com um elevado número de coordenação, e tem-se que a formação de complexos entre eles e ligantes orgânicos apresenta benefícios como uma proteção do centro metálico por parte do ligante e um aumento da absorção de luz da molécula (BAO et al., 2021). Liu e colaboradores demonstraram a síntese e a caracterização de complexos de neodímio (III), ítrio (III) e samário (III) com ligantes derivados da anilina (Figura 1.8), sendo que o complexo de Samário não foi obtido. Os complexos restantes foram caracterizados pela técnica de difração de raios X e eles foram avaliados como catalisadores em processos de hidrofosforilação de fosfitos, utilizando cetonas e aldeídos. Os resultados mostraram que os complexos de neodímio e ítrio apresentaram alta eficiência catalítica, permitindo a realização das reações em condições brandas e com baixas cargas de catalisador. Além disso, a pesquisa incluiu uma investigação preliminar sobre o mecanismo das reações de hidrofosforilação, A utilização do ligante 2,6-diisopropilanilina demonstrou ser uma estratégia eficaz para estabilizar esses complexos, facilitando a sua aplicação em reações de transformação química (LIU et al., 2014).



**Figura 1.8:** Síntese dos complexos de Samário, Ítrio e Neodímio Fonte: (LIU et al., 2014).

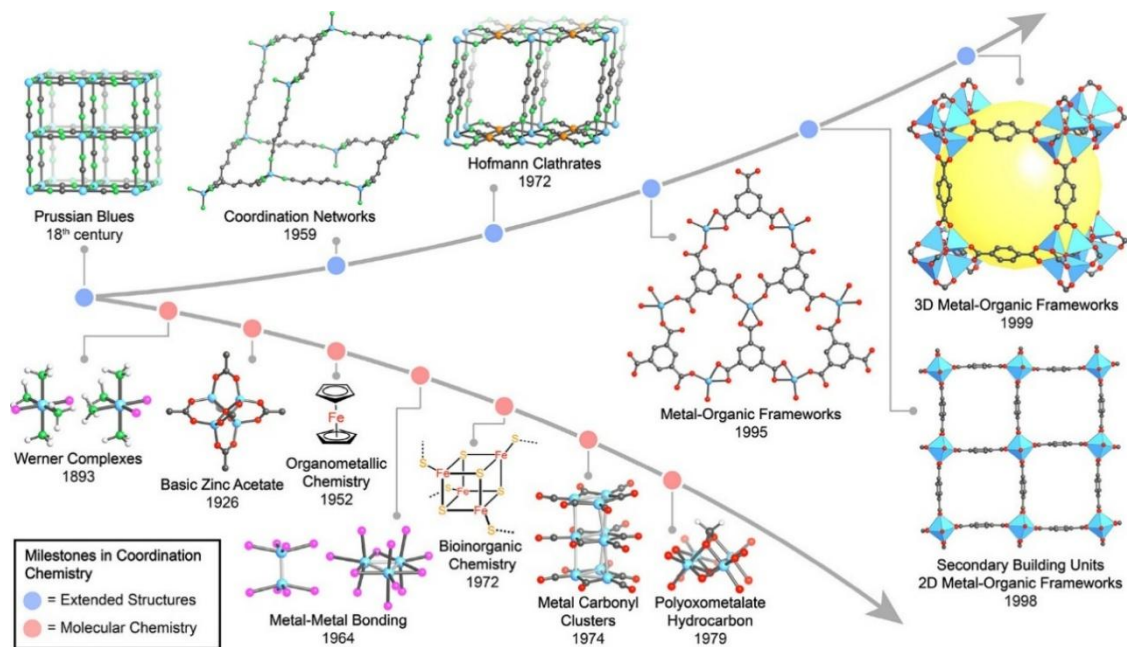
Complexos de lantanídeos também podem ser acoplados a matrizes sólidas, visando assim um aumento em sua estabilidade e consequentemente um alcance maior de suas aplicações (F. REIS et al., 2020; FAN et al., 2023). Recentemente Coban e colaboradores demonstraram a síntese de dois complexos contendo Hólmio e Disprósio, e após a incorporação deles ao polímero PVP (polivinilpirrolidona), foram obtidas fibras poliméricas através da técnica de eletrofiação. As fibras tiveram suas propriedades morfológicas e lumino-magnéticas investigadas, e elas apresentaram de emissão de fluorescência amarelada, o que as tornam com um potencial de aplicação em detectores ópticos e indústrias têxteis (COBAN et al., 2023).

### 1.2.3.1. Complexos de lantanídeos com espiropiranos

A química de coordenação abrange o estudo das interações entre íons metálicos e ligantes, que podem ser neutros ou carregados negativamente, sendo definida como o campo que investiga substâncias formadas por um átomo ou íon metálico ligado a um ou mais ligantes capazes de doar elétrons ao metal. Essa ligação, caracterizada como covalente coordenada, envolve os ligantes como doadores de elétrons e o centro metálico como acceptor. Avanços relacionados a química de coordenação começaram, no final do século XIX em 1893, quando Alfred Werner publicou trabalhos revelando a natureza dos complexos metálicos, estabelecendo

a base para o entendimento moderno das interações entre metais e ligantes, especialmente pelo estudo sobre complexos metal-amina, como o  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ . Entretanto, tem-se que os compostos de coordenação já eram utilizados desde a antiguidade, especialmente em pigmentos e corantes, como o azul da Prússia ( $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), a aureolina ( $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ) e o íon tetraminocobre(II)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , conhecido por sua intensa coloração azul. Com o avanço no desenvolvimento de equipamentos para caracterização, foi possível a confirmação que a estrutura molecular dos complexos de coordenação é composta por um átomo central, normalmente um íon metálico, cercado e coordenado por ligantes, que geralmente são bases de Lewis, como aminas e ácidos carboxílicos, por exemplo (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

A química de coordenação experimentou um rápido desenvolvimento ao longo do século XX, sendo impulsionada pelo avanço na compreensão das ligações químicas presentes em compostos de coordenação, tanto em complexos moleculares quanto em estruturas estendidas. Conforme pode ser evidenciado pela progressão histórica apresentada na Figura 1.9, em que são ilustrados marcos importantes, desde os complexos de Werner no final do século XIX até o surgimento de estruturas modernas, como as MOFs, destacando a evolução contínua na criação e aplicação de novas arquiteturas químicas (DIERCKS et al., 2018).



**Figura 1.9:** Cronologia dos avanços na química de coordenação de complexos discretos e estruturas estendidas. Adaptado da American Chemical Society sem necessidade de permissão (Creative Commons Attribution) (DIERCKS et al., 2018).

Portanto tem se que estudo da química de coordenação tem se destacado ao longo dos anos, incluindo avanços recentes como os relatados por Jago e colaboradores em 2023. Neste trabalho, foi realizada a síntese e caracterização de complexos organometálicos de rutênio contendo ligantes fotocromicos do tipo espiropirano. O objetivo foi expandir o conhecimento sobre as propriedades fotocromicas de moléculas organometálicas, explorando ligantes  $\sigma$ -alquinil e vinil de rutênio ligados a estruturas de espiropirano. Além disso, foi investigada a influência da posição do organometálico no cromeno, variando entre o anel indólico e a porção benzopirana da molécula, o que permitiu avaliar o impacto da conjugação estendida da forma merocianina exerce sobre a molécula (JAGO et al., 2023).

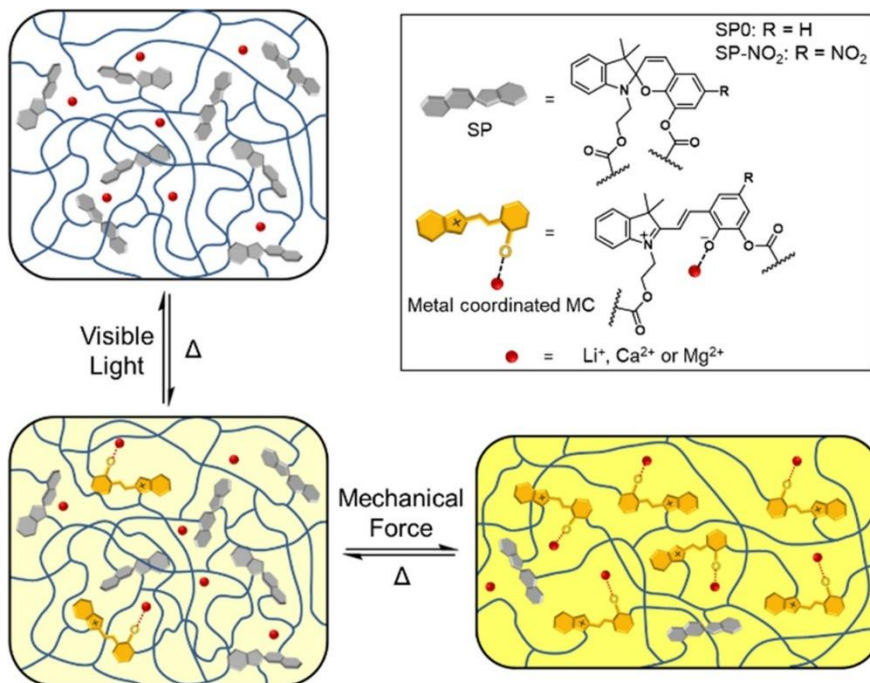
Os complexos foram analisados por espectroscopia eletrônica, eletroquímica e espectroeletróquímica. Para os complexos com ligantes derivados de alcinos, observou-se a oxidação localizada na região metal-alquino, enquanto nos complexos vinílicos a oxidação estava centrada na parte indólica do espiropirano. Essa distinção reflete diferentes mecanismos de interação entre o metal e o ligante, influenciando diretamente a estabilidade e as propriedades

redox dos complexos. Além disso os resultados demonstraram que por meio da combinação do uso de eletroquímica, fotoquímica e química de ácidos e bases foi possível o acesso a múltiplos estados dos complexos de rutênio, o que sugere um potencial para aplicações em dispositivos moleculares e sistemas de armazenamento de energia (JAGO et al., 2023).

Em 2018, Abdel-Mottaleb e colaboradores realizaram a síntese de complexos de coordenação, empregando sais de lantanídeos em combinação com ligantes espiropiranos em proporções equimolares. Esses complexos foram analisados por meio de espectroscopia de absorção e fluorescência, além de estudos cinéticos e de solvatocromismo em diversos solventes (metanol, etanol, DMSO, DMF, 1,4-dioxano, benzeno e tolueno), que foram realizados apenas para o ligante merocianina. Os sais contendo os íons  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  foram dissolvidos em 1,4-dioxano e adicionados a uma solução incolor da molécula de espiropirano na forma espiro (SP), resultando em uma coloração vermelha que indicou a formação de um complexo entre os íons e a forma merocianina (MC), a qual pode atuar como um ligante bidentado. Essa transformação é viabilizada pela presença de um grupo metoxi na posição orto em relação ao oxigênio do fenolato. Adicionalmente, investigou-se a aplicação de filmes de polimetilmetacrilato contendo espiropiranos, como sensores para a detecção de solventes, com base em sua polaridade (ABDEL-MOTTALEB et al., 2018).

No trabalho realizado por Epstein e colaboradores no ano de 2020, foi investigada a coordenação reversível induzida por força entre ligantes metálicos e espiropirano (SP) em elastômeros de PDMS (*polydimethylsiloxane*). Foi demonstrado que, na presença de cátions metálicos como lítio, cálcio e magnésio, o SP se converte termicamente em seu isômero merocianina (MC) por meio da formação de complexos de coordenação MC-metal. A pesquisa revelou que o sistema atinge um equilíbrio entre o SP e o complexo MC-metal, sendo que a aplicação de força mecânica favorece a formação de concentrações mais altas de complexos de coordenação. Após a remoção da força, o sistema retorna à sua distribuição inicial de SP e MC-metal. Além disso, a distribuição dos componentes depende da força de coordenação e da estabilidade do complexo formado entre os cátions metálicos e a merocianina, evidenciando a importância da interação entre os componentes no comportamento do material. Conforme observado na Figura 1.10, o comportamento do sistema é representado pela conversão espontânea do SP para o estado MC na presença de cátions metálicos, formando complexos MC-

metal. O equilíbrio entre os estados SP (anel fechado) e MC-metal depende da estabilidade do complexo MC-metal. A aplicação de força mecânica desloca o equilíbrio em direção a concentrações mais altas de ligações MC-metal, enquanto ao ser removida, tem-se que essa força permite que a energia térmica restabeleça a distribuição inicial. Adicionalmente, a luz visível pode deslocar o sistema ao estado SP de anel fechado (EPSTEIN et al., 2020).



**Figura 1.10:** Respostas térmicas, mecanoquímicas e ativadas por luz em elastômeros com ligação SP e infusão de cátions metálicos. Permissão de utilização da editora ACS Publications (EPSTEIN et al., 2020).

Conforme observado moléculas de espiropirano podem ser utilizadas como ligantes em reações de complexação, e comumente são utilizadas com metais de transição, metais *d*, entretanto a associação destes com íons de lantanídeos tem se mostrado promissora e relevantes. Conforme demonstrado por Reis e colaboradores, foi sintetizado um complexo de lantânio contendo um ligante derivado de espiropirano (SPCOOH), o qual foi posteriormente incorporado em fibras poliméricas de policaprolactona (PCL) por eletrofiação. Os resultados demonstraram que o complexo de lantânio atua como um catalisador eficiente na hidrólise de organofosforados,

promovendo a quebra das ligações P-O, fundamentais para a toxicidade desses compostos. A presença do ligante também permite a modulação da atividade catalítica por estímulos externos, como luz. O trabalho destaca a importância das interações metal-ligante na formação de sistemas catalíticos, contribuindo para aplicações em catálise e remediação ambiental (F. REIS et al., 2020).

Netto e colaboradores realizaram um estudo que envolveu a síntese de um complexo de coordenação de európio (III) utilizando um derivado de espiropirano como ligante. Este complexo, foi incorporado em fibras poliméricas coaxiais por meio da técnica de eletrofiação, um método que permite a produção de fibras com diâmetros na escala de micrômetros a nanômetros. No processo, a fibra central (core) foi composta pelo complexo de európio (III) associado ao polímero policaprolactona (PCL), enquanto a camada externa (*shell*) foi formada pelo polímero polimetilmetacrilato (PMMA). O complexo de coordenação foi caracterizado tanto eletronicamente quanto estruturalmente antes de sua incorporação nas fibras, utilizando técnicas como espectroscopia de absorção UV-vis e fluorescência, que permitiram a análise da interação entre o ligante espiropirano e o íon de európio (III). A fibra resultante foi avaliada para atuar como catalisador no processo de hidrólise de compostos organofosforados. A eficiência catalítica do complexo de európio (III) incorporado nas fibras coaxiais foi testada em diferentes condições experimentais, visando otimizar o processo de degradação, e os resultados preliminares indicaram que a estrutura coaxial não apenas melhora a acessibilidade do substrato ao centro ativo, mas também potencializa a eficiência da reação (NETTO et al., 2024).

A associação de ligantes fotocromicos do tipo espiropirano com íons lantanídeos configura um campo de estudo promissor, sobretudo considerando a limitada quantidade de trabalhos disponíveis na literatura. Neste contexto, o presente estudo dedica-se à síntese e caracterização de complexos entre esses ligantes e os íons lantanídeos, buscando elucidar suas propriedades foto e solvatocrômicas. Desse modo, estabelecem-se os objetivos que norteiam o presente trabalho.

## **1.3. Objetivos**

### **1.3.1. Objetivos Gerais**

Entender as propriedades crômicas dos compostos de coordenação formados por um derivado de espiropirano e os íons metálicos dos lantanídeos.

### **1.3.2. Objetivos Específicos**

- Obter os nitratos, dos lantanídeos a partir de seus respectivos óxidos, abrangendo do praseodímio ao lutécio, com exceção do Promécio (Pm);
- Sintetizar os complexos de coordenação, utilizando o derivado espiropirano (SPCOOH) e os sais de lantanídeos, previamente obtidos;
- Caracterizar os complexos obtidos por espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta visível (UV-vis), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de massas e espectroscopia eletrônica de emissão;
- Realizar o estudo cinético de dissociação dos complexos em acetonitrila;
- Realizar o estudo solvatocrômico dos mesmos nos álcoois: metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-octanol.

**CAPÍTULO 2**  
**METODOLOGIA**

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo serão apresentados o método de obtenção dos complexos de espiropirano (SPCOOH) com os íons lantanídeos utilizado no presente trabalho, bem como os experimentos e técnicas utilizados. Adicionalmente, ressalta-se que todos os reagentes e solventes citados nesse capítulo foram adquiridos comercialmente e utilizados sem purificação prévia, a menos que indicado. Os seguintes reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich: 2,3,3-trimetilindolenina (98%), ácido 3-iodopropanoico (95%), 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído (98%), 4-metilpiperidina (96%), tetrahidrofurano (THF) anidro ( $\geq 99,9\%$ ), metanol (MeOH) ( $\geq 99,8\%$ ) e éter etílico (Et<sub>2</sub>O) anidro ( $\geq 99,0\%$ ). O ácido nítrico (65%), 1-propanol ( $\geq 99,5\%$ ), 1-butanol ( $\geq 99,5\%$ ) e 1-octanol ( $\geq 99,5\%$ ) foram adquiridos da Quimex. A acetonitrila (MeCN) ( $> 99,5\%$ ) foi adquirida da Synth. Os óxidos de lantanídeos (Ln<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) utilizados para a preparação dos sais Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> com HNO<sub>3</sub> 65% (Quimex) foram adquiridos da STARM.

### 2.1. Obtenção dos sais de lantanídeos

Os lantanídeos (Pr-Lu, com exceção do Pm) que foram usados estavam presentes na forma Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com exceção do térbio e do praseodímio que se encontravam na forma de Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> e Pr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente. Para a utilização destes lantanídeos nas reações de complexação os óxidos foram convertidos a sais. Para tal, os óxidos foram suspensos em 30 mL de água destilada, seguido da adição de ácido nítrico concentrado sob aquecimento de 50 °C e agitação constante, até a total solubilização dos mesmos na solução aquosa. Em seguida com o auxílio de uma fita de medidor de pH, acompanhou-se a variação do pH até ele se encontrar em uma faixa entre 4 e 5. Por fim, as soluções foram levadas ao dessecador, para a obtenção dos sólidos secos. Para os lantanídeos La e Ce estes foram adquiridos, comercialmente, na forma de sais de nitratos. Todas as massas dos respectivos lantanídeos utilizados, assim como os volumes de HNO<sub>3</sub> concentrado se encontram na Tabela 2.1, e nos casos em que o volume de ácido adicionado foi superior a 0,2 mL, o mesmo foi utilizado em excesso.

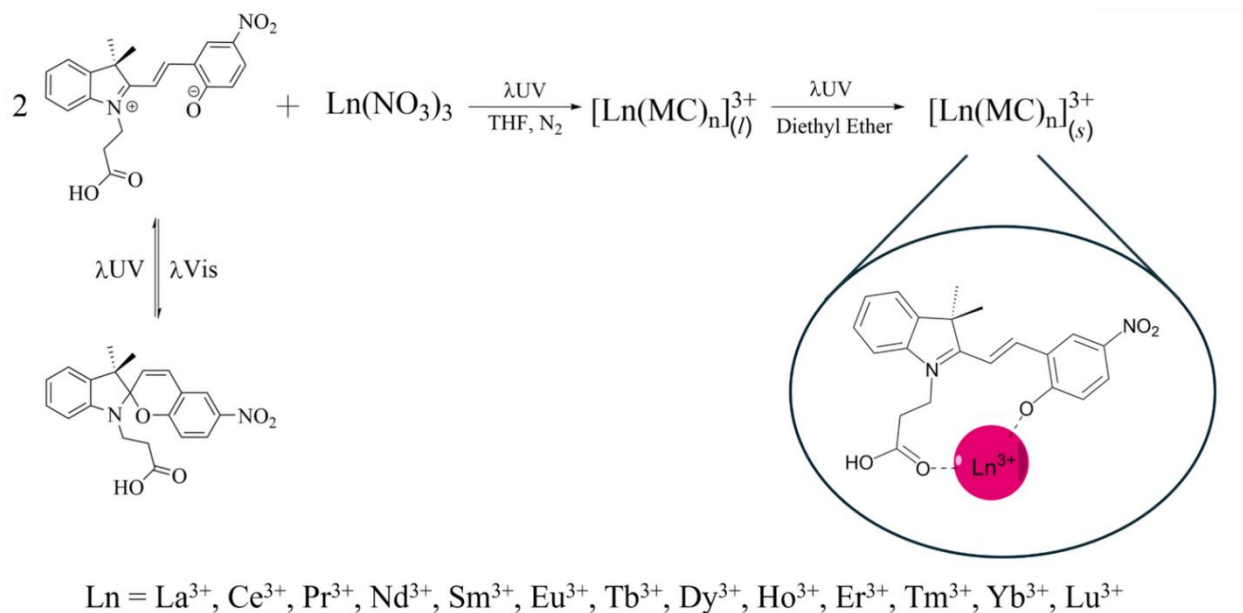
**Tabela 2.1:** Quantidade em massa utilizada de óxidos de lantanídeos e volume de HNO<sub>3</sub>.

| lantanídeos | Massa em g (mmol)   | Volume HNO <sub>3</sub> (mL) |
|-------------|---------------------|------------------------------|
| La          | ----                | ----                         |
| Ce          | ----                | ----                         |
| Pr*         | 0,1977 (0,599 mmol) | 0,4 (6,23 mmol)              |
| Nd          | 0,2030 (0,612 mmol) | 0,2 (3,67 mmol)              |
| Sm          | 0,2054 (0,573 mmol) | 0,2 (3,44 mmol)              |
| Eu          | 0,2012 (0,569 mmol) | 0,2 (3,41 mmol)              |
| Gd          | 0,1614 (0,436 mmol) | 0,2 (2,62 mmol)              |
| Tb*         | 0,2057 (0,562 mmol) | 1,2 (18,69 mmol)             |
| Dy          | 0,2041 (0,543 mmol) | 0,4 (6,23 mmol)              |
| Ho          | 0,2055 (0,529 mmol) | 0,6 (9,34mmol)               |
| Er          | 0,2033 (0,535 mmol) | 0,4 (6,23 mmol)              |
| Tm          | 0,2088 (0,541 mmol) | 0,4 (6,23 mmol)              |
| Yb          | 0,2159 (0,545 mmol) | 0,4 (6,23 mmol)              |
| Lu          | 0,2039 (0,512 mmol) | 0,2 (3,07 mmol)              |

\*= adicionou-se 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50 %)

## 2.2. Síntese dos complexos de lantanídeos

Os complexos foram obtidos, utilizando-se solventes anidros e atmosfera de gás N<sub>2</sub>, tendo em vista que a presença de água no sistema reacional faz com que o rendimento final diminua. A síntese foi realizada de acordo com o procedimento presente na literatura (F. REIS et al., 2020; MIGUEZ et al., 2019, 2020), no qual foi utilizado uma razão molar de 2:1 entre o ligante espiropirano (SPCOOH) e sais de lantanídeos (Descritos no item 2.1). A reação foi realizada com a utilização de THF anidro como solvente, incidência de radiação UV (365 nm) e agitação constante, por uma hora sob atmosfera de gás N<sub>2</sub>. Primeiramente o SPCOOH foi solubilizado em THF e exposto a radiação UV, por cerca de 15 minutos, para que ocorresse a isomerização da molécula da forma SP para o isômero MC (forma que possui uma maior afinidade de se coordenar a centros metálicos) e na sequência os sais de lantanídeos foram adicionados à solução da SPCOOH. A Figura 2.1 representa a reação utilizada.



**Figura 2.1.** Representação da reação de formação dos complexos de lantanídeos Fonte: (NETTO et al., 2025).

A precipitação dos complexos ocorreu com a adição dos mesmos em éter etílico anidro gelado, sob a incidência de radiação UV por cerca de 15 minutos, seguido da centrifugação dos mesmos. Esse processo foi realizado entre 3 e 4 vezes e o sólido obtido foi coletado em um frasco âmbar e levado para armazenamento em um dessecador à vácuo, para retirar solventes remanescentes.

### 2.3. Espectroscopia na região do infravermelho por refletância total atenuada

Tanto os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos, como o do ligante, foram obtidos com a utilização de um espectrofotômetro com transformada de Fourier acoplado com o acessório de refletância total atenuada (Perkin Elmer – Spectrum 100). Foram feitas 64 varreduras na faixa entre 4000 e 650  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , para cada amostra. Todas as medidas foram realizadas na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), sendo todas as amostras no estado sólido e previamente secas.

## **2.4. Espectroscopia Raman**

Todos os espectros Raman para os complexos de coordenação, foram obtidos em um equipamento espectrofotômetro RFS 100 FT-Raman Bruker, equipado com um detector germânio utilizando nitrogênio líquido para refrigeração e um laser NdYAG de 1064 nm para excitação. Para as análises as amostras foram postas em pequenos suportes de alumínio, e teve-se a coleta da radiação espalhada a um ângulo de 180 °. Utilizou-se em média 256 varreduras para obtenção de cada espectro, com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> em um intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Todas as medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

## **2.5. Espectroscopia Eletrônica de absorção na Região do ultravioleta-visível**

As análises de espectroscopia de absorção na região UV–Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Varian Cary 50 Scan. Obtiveram-se os espectros de absorção dos complexos e do ligante (SPCOOH) na faixa de 200 a 800 nm, com resolução de 1,5 nm. Todas as análises foram realizadas, em solução, na UNIFEI, utilizando cubetas de quartzo de 1 mL e caminho óptico de 10 mm.

## **2.6. Espectrometria de Massas**

Todos os complexos foram previamente preparados, em que cerca de 1 mg de cada amostra foi transferida para um microtubo e solubilizada em 1,5 mL de acetonitrila, logo após elas foram transferidas para frascos de cor âmbar, com o intuito de se proteger as amostras da incidência de radiação visível externa, para a realização das análises. Todo o manuseio das amostras foi realizado com a ausência de luz externa e a análise ocorreu logo em seguida a solubilização das mesmas.

Adicionalmente a estas análises, foram realizadas análises das amostras, após a exposição a luz visível, para a indução do processo de dissociação dos complexos, e o equipamento de

cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (responsável por fazer a injeção no espectrômetro de massas) permaneceu com a sistema de iluminação interna ligado durante todo o procedimento, para se manter a incidência de radiação visível externa nas amostras.

Todas as análises foram realizadas utilizando um sistema 6530 Accurate-Mass Q-TOF, com uma fonte Dual AJS ESI e um CLAE (1260 *Infinity II High-Performance Liquid Chromatograph*) como sistema injetor, sendo ambos da Agilent Technologies. No decorrer do procedimento a temperatura da sala foi mantida à 23 °C e a umidade da sala foi monitorada através de um Termo-higrômetro, sendo a mesma mantida entre 56-60 %.

Antes do início foi realizado o processo de calibração do equipamento, utilizando o agente de calibração *Agilent calibrant solution* no modo *Standard* (3200 m/z) Extended Dynamic Range (2 GHz), seguido da limpeza do sistema, utilizando uma solução comercial de CLAE, que contém: acetonitrila, ciclohexano, diclorometano e álcool isopropílico, com um fluxo de 0,4 mL.min<sup>-1</sup> por 15 minutos (este processo foi repetido por 5 vezes).

Cada amostra foi injetada com um volume de 10 µL, utilizando uma fase móvel acetonitrila/ácido fórmico (99,5:0,05), e os dados coletados com um sistema do tipo ESI no modo positivo, operando em full scan de m/z 100-20.000 espectros por segundo e a tensão do capilar foi mantida a +3 kV, com o fragmentador à +10 kV. A pressão do nebulizador se manteve à 50 psig, com gás de secagem a 350 °C e uma vazão de 12 L min<sup>-1</sup> e gás de bainha a 325 °C com taxa de fluxo de 11 L.min<sup>-1</sup>. Todas as análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

## **2.7. Propriedades dos complexos**

### **2.7.1. Estudo Solvatocrômico**

Foi conduzido um estudo sobre a propriedade de solvatocromismo nos complexos mencionados anteriormente em um espectrômetro de UV-vis, conforme mencionado no item 2.5, utilizando diferentes álcoois dentre estes: metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-octanol. As amostras foram pesadas e adicionadas a frascos de 9 mL. Em seguida, os solventes foram adicionados para realizar o preparo de uma solução. A Tabela 2.2 apresenta as concentrações dos

complexos em metanol e etanol. Nos casos em que o 1-propanol, o 1-butanol e o 1-octanol foram utilizados, os complexos, também foram pesados (cerca de 2-3 mg) em frascos de 9 mL. Porém, devido à baixa solubilidade destes a concentração não pode ser determinada. No entanto, os espectros foram obtidos para fins de análise de comportamento referente as bandas de absorção em função da polaridade dos mesmos. Cabe ressaltar que para o cálculo da concentração dos complexos nos solventes metanol e etanol foi considerada a fórmula química geral LnMC.

**Tabela 2.2:** Concentrações dos complexos em mol.L<sup>-1</sup>, nos diferentes solventes, utilizando a fórmula química LnMC.

| <b>Complexos</b> | <b>Metanol / Concentração 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup></b> | <b>Etanol / Concentração 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup></b> |
|------------------|--|---|
| <b>LaMC</b>      | 6,6  | 1,2   |
| <b>CeMC</b>      | 4,8  | 1,3   |
| <b>PrMC</b>      | 3,3  | 1,4   |
| <b>NdMC</b>      | 0,6  | 1,3   |
| <b>SmMC</b>      | 2,4  | 0,3   |
| <b>EuMC</b>      | 6,1  | 1,7   |
| <b>GdMC</b>      | 0,5  | 1,4   |
| <b>TbMC</b>      | 2,8  | 1,4   |
| <b>DyMC</b>      | 5,3  | 1,7   |
| <b>HoMC</b>      | 2,3  | 1,6   |
| <b>ErMC</b>      | 4,4  | 1,6   |
| <b>TmMC</b>      | 2,7  | 1,0   |
| <b>YbMC</b>      | 4,8  | 1,4   |
| <b>LuMC</b>      | 4,6  | 1,7   |

### 2.7.2. Cinética de Estabilidade

Com o intuito de se verificar a estabilidade dos complexos em solução, foi realizado um estudo de estabilidade destes complexos utilizando o solvente acetonitrila pela técnica de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível, com a obtenção dos espectros na

faixa de 200 a 800 nm. As análises foram realizadas em um tempo total de 16 horas, com intervalos de um espectro por minuto durante a primeira hora, e um espectro a cada 5 minutos no restante do intervalo de tempo. Para as análises foram utilizadas cubetas de quartzo de 1 mL com tampa de teflon na ausência de radiação (visível). As concentrações utilizadas, para os complexos estão na Tabela 2.3 abaixo, considerando a fórmula química geral LnMC.

**Tabela 2.3:** Concentrações dos complexos em mol L<sup>-1</sup>, em acetonitrila, utilizando a fórmula química LnMC.

| Complexos | Acetonitrila / Concentração 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> |
|-----------|--|
| LaMC      | 1,7  |
| CeMC      | 0,2  |
| PrMC      | 6,9  |
| NdMC      | 5,4  |
| SmMC      | 6,7  |
| EuMC      | 5,2  |
| GdMC      | 6,6  |
| TbMC      | 4,3  |
| DyMC      | 2,7  |
| HoMC      | 5,8  |
| ErMC      | 8,2  |
| TmMC      | 5,3  |
| YbMC      | 3,8  |
| LuMC      | 4,7  |

## 2.8. Espectroscopia eletrônica de emissão

Os espectros de fluorescência em estado estacionário foram obtidos, em um espectrofluorofotômetro modelo Shimadzu RF-5301 PC, utilizando uma lâmpada de xenônio como fonte de excitação. Assim, utilizando o *software* RFPC para controle do equipamento, foi selecionado um comprimento de onda de excitação de 460 nm, com aberturas de excitação e

emissão em 3 e velocidade de varredura lenta. Todas as análises foram realizadas com os complexos dissolvidos em acetonitrila, em uma concentração de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , e com a intensidade de luz visível controlada, no departamento de química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

**CAPÍTULO 3**  
**RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Síntese dos complexos de lantanídeos

Os complexos obtidos no presente trabalho tiveram as suas nomenclaturas estruturadas com a junção das siglas de seus respectivos elementos químicos (íons dos lantanídeos) e a sigla MC, do isômero merocianina da espiropirano. Na Tabela 3.1, estão apresentadas as fórmulas moleculares e as cores dos compostos de coordenação.

**Tabela 3.1:** Lantanídeos utilizados, seus respectivos íons, abreviatura dos complexos, a fórmula molecular utilizada no cálculo de rendimento e os rendimentos obtidos.

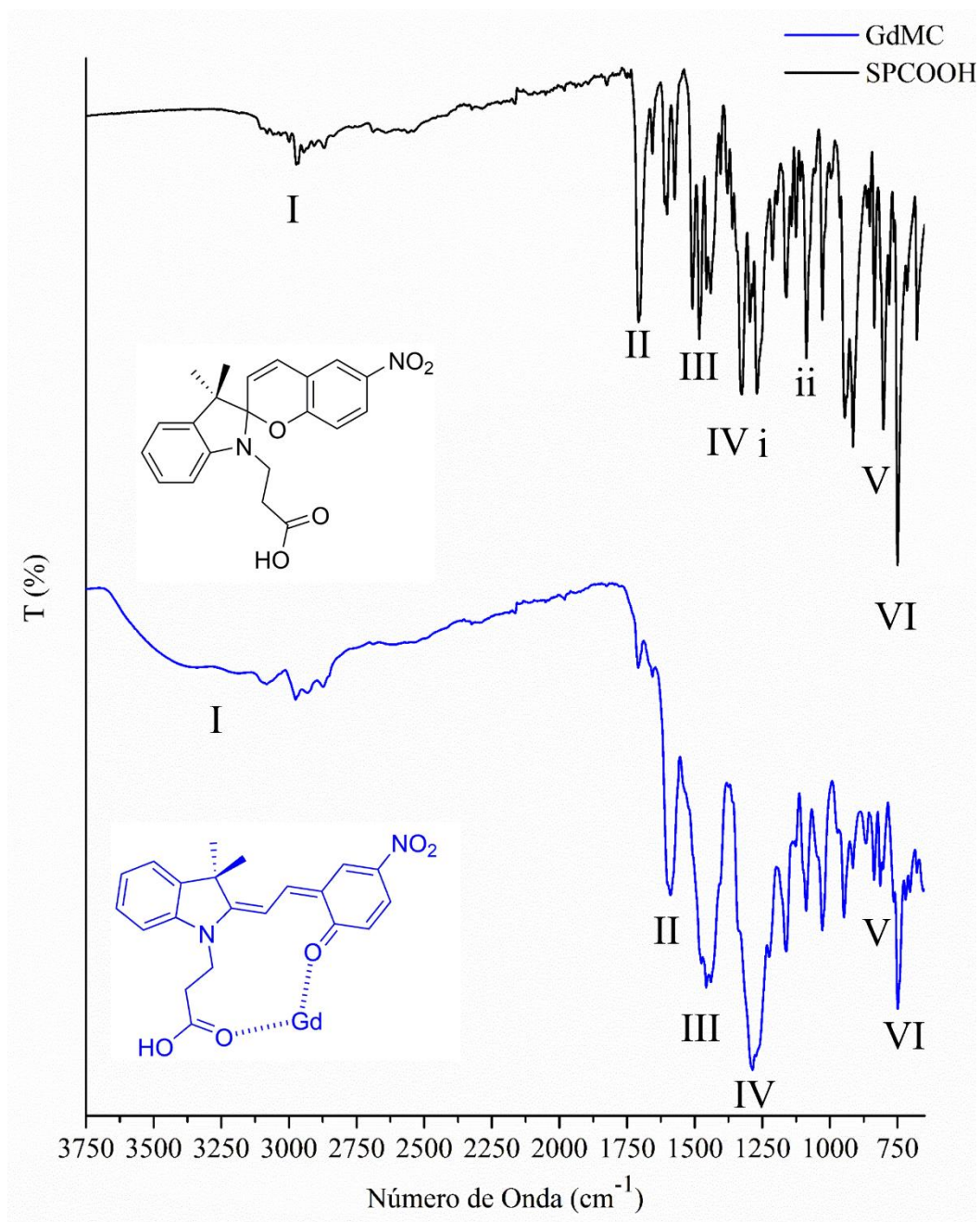
| Lantanídeos | Íon              | Complexo | Fórmula molecular                    | Coloração         |
|-------------|------------------|----------|--------------------------------------|-------------------|
| lantânio    | La <sup>3+</sup> | LaMC     | [La(MC) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> | Vermelho          |
| cério       | Ce <sup>3+</sup> | CeMC     | [Ce(MC) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> | Vermelho          |
| praseodímio | Pr <sup>3+</sup> | PrMC     | [Pr(MC) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> | Laranja           |
| neodímio    | Nd <sup>3+</sup> | NdMC     | [Nd(MC) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> | Vermelho          |
| samário     | Sm <sup>3+</sup> | SmMC     | [Sm(MC) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> | Vermelho - Escuro |
| európio     | Eu <sup>3+</sup> | EuMC     | [Eu(MC) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> | Vermelho          |
| gadolínio   | Ga <sup>3+</sup> | GdMC     | [Gd(MC) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> | Vermelho          |
| térbio      | Tb <sup>3+</sup> | TbMC     | [Tb(MC) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> | Vermelho - Escuro |
| disprósio   | Dy <sup>3+</sup> | DyMC     | [Dy(MC) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> | Vermelho          |
| hólmio      | Ho <sup>3+</sup> | HoMC     | [Ho(MC) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> | Laranja           |
| érbio       | Er <sup>3+</sup> | ErMC     | [Er(MC) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> | Vermelho          |
| túlio       | Tm <sup>3+</sup> | TmMC     | [Tm(MC) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> | Vermelho          |
| itérbio     | Yb <sup>3+</sup> | YbMC     | [Yb(MC) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> | Vermelho - Escuro |
| lutécio     | Lu <sup>3+</sup> | LuMC     | [Lu(MC) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> | Laranja           |

Durante o processo de reação evidências macroscópicas foram observadas que sugerem as etapas reacionais propostas, como por exemplo, após solubilização do ligante espiropirano (SPCOOH) em THF e a exposição do mesmo a radiação UV, notou-se a mudança de coloração da solução de incolor para azulado. Essa observação indica que houve o processo de isomerização da forma SP para a forma MC. Em seguida, com a adição dos sais de lantanídeos (estes também previamente solubilizados em THF) ao meio reacional, também foi possível observar a mudança de cor na solução para aquelas apresentadas na Tabela 3.1. Esta mudança é um indicativo da reação de complexação do ligante MC ao centro metálico.

O processo de precipitação foi o mesmo para todos os complexos, no qual as respectivas soluções dos compostos de coordenação em THF foram adicionadas a éter etílico gelado, e submetidos a radiação UV (365 nm), induzindo assim a precipitação dos complexos. As soluções foram centrifugadas e os sólidos coletados. Após esse processo eles foram secos em dessecador. A metodologia proposta indica que os complexos obtidos são insolúveis em éter etílico e que a radiação no UV (365 nm) desloca o equilíbrio para a formação dos compostos de coordenação. Esse processo de precipitação foi previamente descrito na literatura, tanto utilizando íons lantanídeos, quanto íons de metais de transição (F. REIS et al., 2020; MIGUEZ et al., 2019, 2020).

### **3.1.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

Foram realizadas análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho para todos os complexos sintetizados. A Figura 3.1 apresenta os espectros obtidos para o complexo de GdMC e o ligante SPCOOH, para fins de comparação entre suas bandas.



**Figura 3.1:** Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante SPCOOH (preto) e do complexo de Gadolínio, GdMC (azul), em que a estrutura apresentada é para indicar um modo de coordenação como exemplo.

Primeiramente ao se analisar as bandas presentes no espectro em preto, referente ao ligante SPCOOH, nota-se a presença de uma banda em 3000-2900  $\text{cm}^{-1}$  (I), banda esta serrilhada

e referente ao estiramento ( $\nu$ ) C-H de carbono  $sp^3$ , em seguida em II observa-se uma banda em  $1710\text{ cm}^{-1}$ , sendo esta atribuída ao estiramento ( $\nu$ ) C=O presente na carbonila do ácido carboxílico. Em  $1483$  e  $1328\text{ cm}^{-1}$  observam-se as bandas III e IV, que são referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo nitro ( $\nu\text{NO}_{2\text{ass}}$  e  $\nu\text{NO}_{2\text{sim}}$ ). Já nos deslocamentos i e ii ( $1234$  e  $1091\text{ cm}^{-1}$ ) observa-se a presença de estiramentos antissimétrico e simétrico do da ligação C-O-C de éteres ( $\nu_{\text{ant}}$  e  $\nu_{\text{sim}}$  C-O-C), e em  $802$  e  $749\text{ cm}^{-1}$  (V e VI) observam-se as bandas referentes aos estiramentos de hidrogênios dos anéis aromáticos observados na molécula, os resultados observados estão de acordo com a literatura (DE SOUSA et al., 2010; MIGUEZ et al., 2019).

Em seguida, ao se analisar o espectro azul (referente ao complexo GdMC), nota-se primeiramente uma banda (I) em torno de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , sendo está atribuída ao estiramento ( $\nu$ ) O-H, presente na hidroxila do ácido carboxílico ou a presença de água. Em seguida em  $1588\text{ cm}^{-1}$ , observa-se uma banda referente ao estiramento ( $\nu$ ) C=O presente na carbonila e ao ser comparada com a banda presente no ligante, nota-se que houve um deslocamento batocrômico de  $120\text{ cm}^{-1}$ , sendo este um indício de comprovação da reação de complexação. Há ainda a presença de bandas em  $1447$  e  $1286\text{ cm}^{-1}$  (III e IV), que são referentes aos estiramentos antissimétrico e simétrico do grupo nitro ( $\nu\text{NO}_{2\text{ant}}$  e  $\nu\text{NO}_{2\text{sim}}$ ), e assim como observado anteriormente também obtiveram um deslocamento menor, se comparado ao observado para estiramento ( $\nu$ ) C=O, com valores de  $36\text{ nm}$  e  $42\text{ nm}$  respectivamente. E por fim observam-se duas bandas em  $811$  e  $745\text{ cm}^{-1}$  (V e VI), que são referentes aos estiramentos ( $\nu$ ) das ligações C-H, de dois e quatro hidrogênios adjacentes dos anéis aromáticos, comparando-se com o ligante, estas bandas não sofreram grandes alterações, além disso nota-se a presença de uma banda na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$  com uma menor intensidade, que no caso se refere ao estiramento  $n\text{C=O}$  da carbonila do ligante derivado de espiropirano, indicando a presença de resquícios do mesmo.

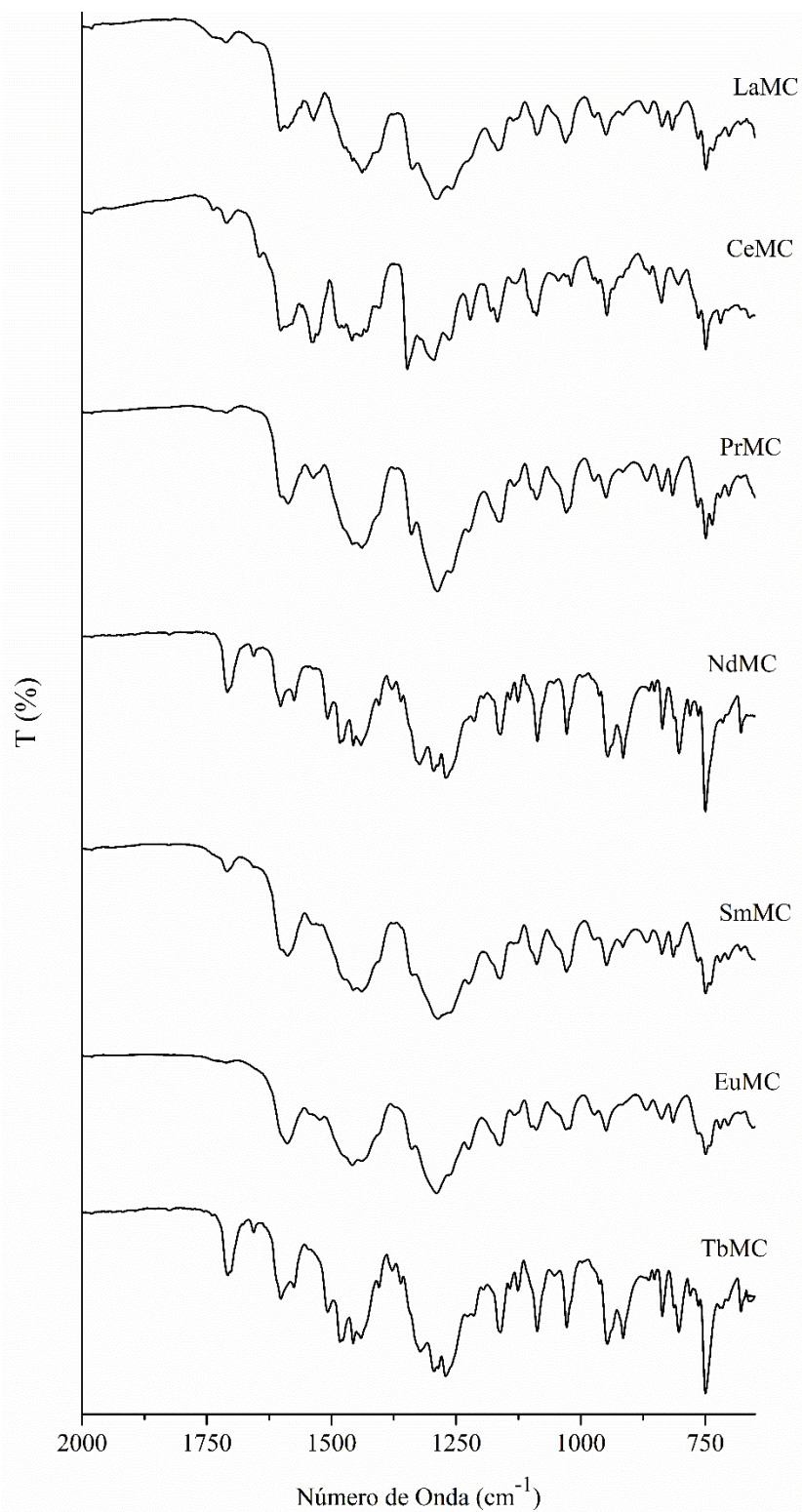
Os espectros para as seguintes amostras apresentam perfil semelhante e estão representados nas Figuras 3.2 e 3.3, assim como as suas principais bandas, que estão representadas na Tabela 3.2. Porém, os espectros dos complexos CeMC, SmMC, NdMC, TbMC, DyMC, ErMC, TmMC e YbMC, que apresentaram uma banda na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , que pode

ser atribuída ao estiramento C=O do ligante SPCOOH, sendo um indício de que ainda há a presença do mesmo, que não reagiu por completo durante a síntese dos complexos.

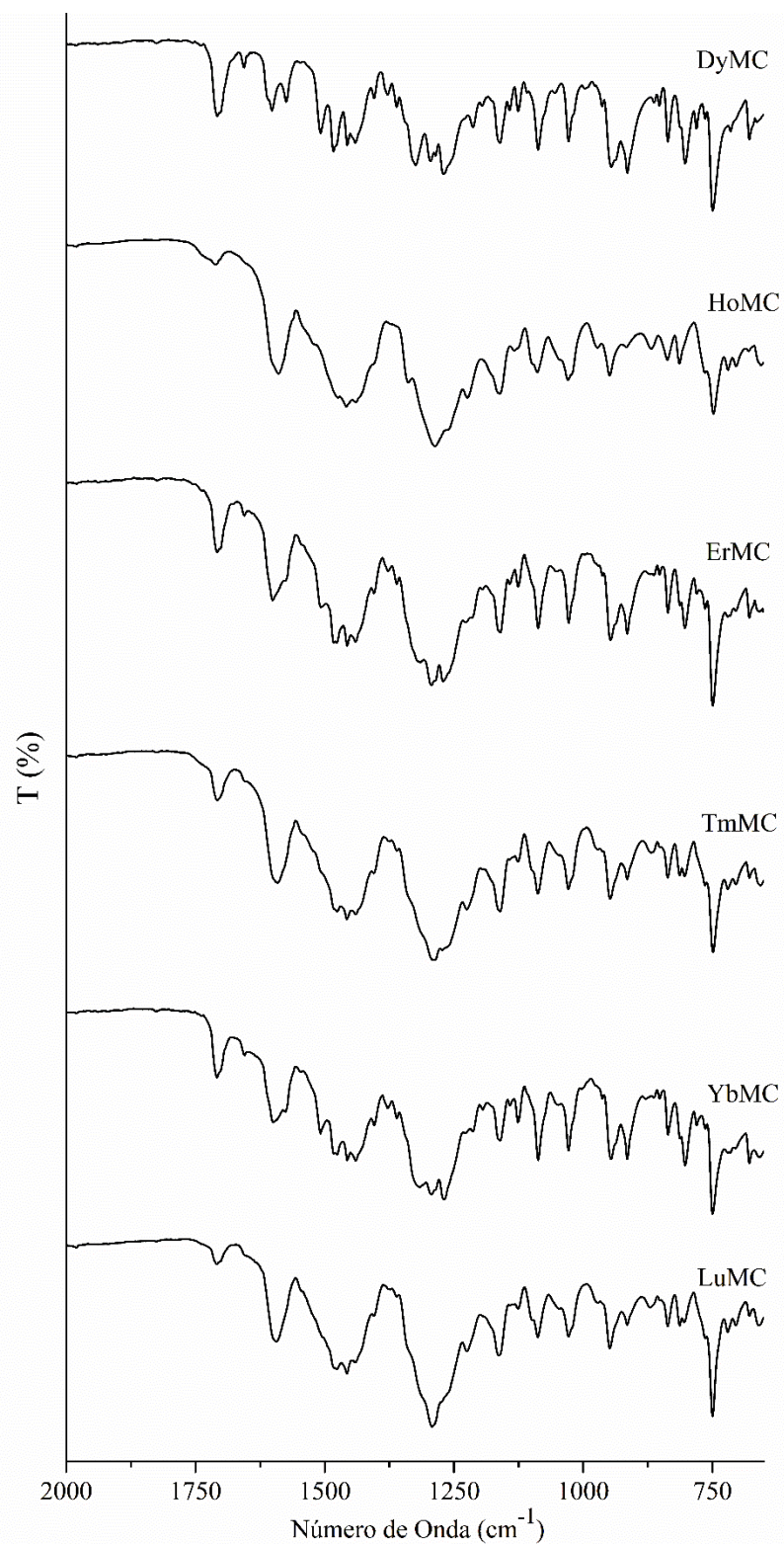
**Tabela 3.2:** Valores de número de onda em  $\text{cm}^{-1}$  dos principais modos vibracionais observados nos complexos de LnMC e do ligante SPCOOH.

| Amostras      | $\nu\text{O-H}^*$ | $\nu\text{C=O}$ | $\nu\text{NO}_2_{\text{ant}}$ | $\nu\text{NO}_2_{\text{sim}}$ | $\nu\text{C-O-C}_{\text{ant}}$ | $\nu\text{C-O-C}_{\text{sim}}$ | $\nu 2\text{H}$ | $\nu 4\text{H}$ |
|---------------|-------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| <b>SPCOOH</b> | 3000              | 1710            | 1483                          | 1286                          | 1234                           | 1091                           | 802             | 749             |
| <b>LaMC</b>   | -                 | 1594            | 1442                          | 1289                          | -                              | -                              | 817             | 748             |
| <b>CeMC</b>   | -                 | 1594            | 1455                          | 1299                          | -                              | -                              | 839             | 749             |
| <b>PrMC</b>   | -                 | 1583            | 1450                          | 1289                          | -                              | -                              | 815             | 749             |
| <b>NdMC</b>   | -                 | 1602            | 1480                          | 1294                          | -                              | -                              | 834             | 749             |
| <b>SmMC</b>   | -                 | 1589            | 1448                          | 1286                          | -                              | -                              | 815             | 748             |
| <b>EuMC</b>   | -                 | 1589            | 1460                          | 1291                          | -                              | -                              | 816             | 749             |
| <b>GdMC</b>   | 3300              | 1588            | 1447                          | 1286                          |                                |                                | 811             | 745             |
| <b>TbMC</b>   | -                 | 1595            | 1454                          | 1293                          | -                              | -                              | 802             | 749             |
| <b>DyMC</b>   | -                 | 1601            | 1456                          | 1297                          | -                              | -                              | 802             | 750             |
| <b>HoMC</b>   | -                 | 1590            | 1457                          | 1289                          | -                              | -                              | 814             | 747             |
| <b>ErMC</b>   | -                 | 1598            | 1459                          | 1298                          | -                              | -                              | 803             | 751             |
| <b>TmMC</b>   | -                 | 1593            | 1459                          | 1290                          | -                              | -                              | 808             | 748             |
| <b>YbMC</b>   | -                 | 1596            | 1480                          | 1295                          | -                              | -                              | 803             | 751             |
| <b>LuMC</b>   | -                 | 1596            | 1479                          | 1293                          | -                              | -                              | 811             | 749             |

\*banda suprimida dos espectros para melhor visualização das demais vibrações.



**Figura 3.2:** Espectros de absorção na região infravermelho para os complexos: LaMC, CeMC, PrMC, NdMC, SmMC, EuMC, TbMC.



**Figura 3.3:** Espectros de Absorção na região do infravermelho dos complexos: DyMC, HoMC, ErMC, TmMC, YbMC e LuMC.

### 3.1.2. Espectroscopia Raman

Visando a utilização de uma técnica para se complementar as análises feitas de espectroscopia de infravermelho, utilizou-se a espectroscopia Raman, e a principal diferença entre as duas ocorre justamente na forma como é feita a interação da radiação com as moléculas.

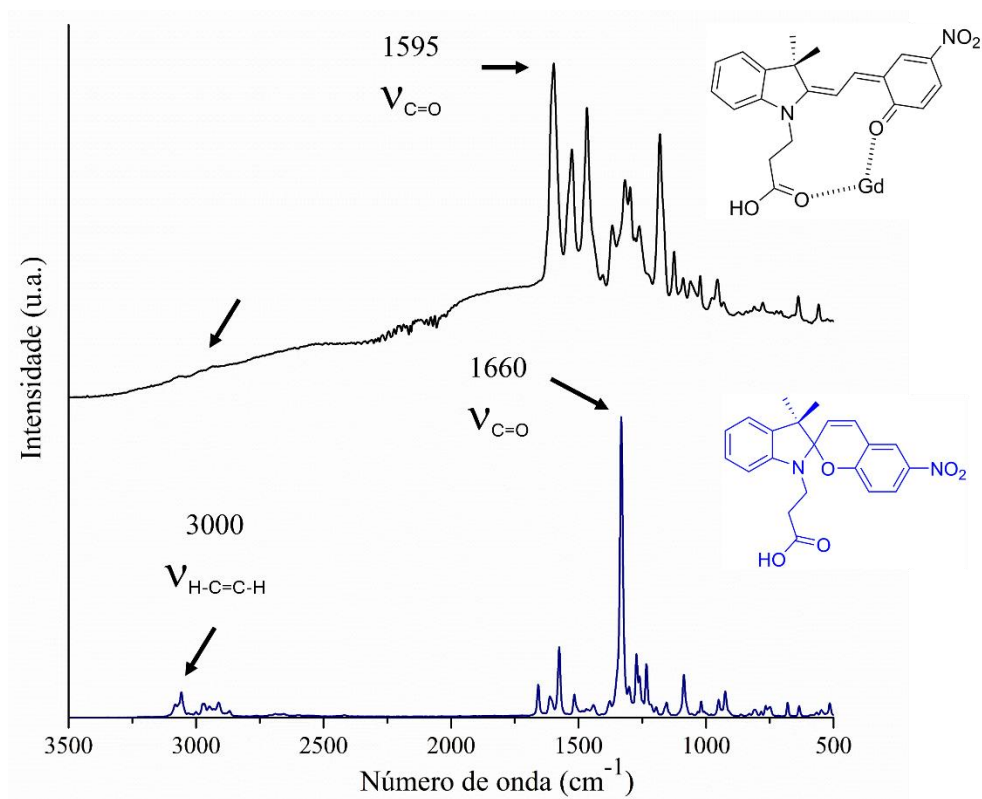
A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma técnica essencial no campo da espectroscopia vibracional, sendo amplamente utilizada para investigar interações moleculares e caracterizar estruturas químicas. Essa técnica baseia-se na absorção seletiva da radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro, o que provoca transições vibracionais nas moléculas. Quando a energia da radiação incidente coincide com a energia necessária para excitar modos vibracionais específicos, ocorre uma absorção caracterizada pela mudança no momento de dipolo das ligações químicas envolvidas. Essa interação diferencial gera um espectro de absorção, no qual diferentes bandas correspondem a modos vibracionais específicos, permitindo a identificação de grupos funcionais presentes na molécula, além de alterações na estrutura molecular (MCMILLAN; HOFMEISTER, 1996).

A espectroscopia Raman, assim como a espectroscopia na região infravermelho, também se baseia na interação da radiação com as moléculas, só que nesse caso há uma alteração na polarizabilidade (facilidade com que a distribuição de cargas eletrônicas em uma molécula ou átomo se distorce sob a influência de um campo elétrico externo) destas, ou seja, esta é uma técnica altamente precisa que possui a capacidade de medir as frequências relativas, que uma amostra gera ao espalhar radiação e assim fornecer informações a respeito das ligações químicas da amostra. O espalhamento de fótons observado pode ocorrer devido a um espalhamento elástico (Rayleigh), em que a luz incidente é espalhada com a mesma frequência, resultando em um espectro sem mudança de frequência, ou um espalhamento inelástico (Raman), em que a luz incidente interage com as vibrações moleculares, produzindo frequências de espalhamento que são maiores ou menores que a frequência original (HAZLE et al., 1989). Portanto esta técnica foi utilizada para a caracterização dos complexos, com o intuito de complementar a técnica realizada anterior, no presente trabalho.

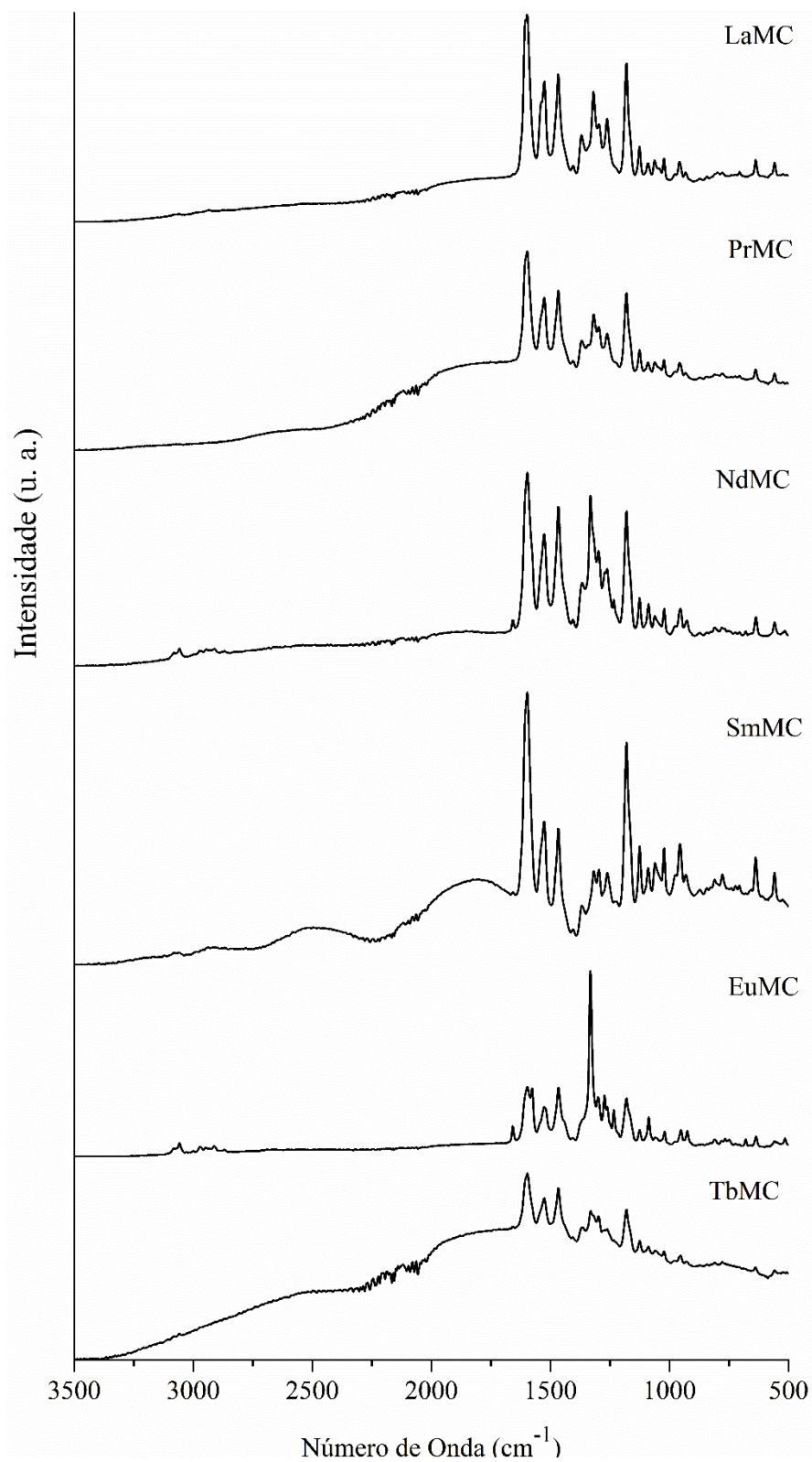
A Figura 3.4 mostra os espectros Raman do complexo GdMC e do ligante SPCOOH, permitindo uma análise detalhada das mudanças vibracionais associadas à formação do complexo. Primeiramente, observa-se uma banda na região de aproximadamente  $3000\text{ cm}^{-1}$ ,

atribuída ao estiramento C-H do grupo H-C=C-H do carbono  $sp^2$  presente no ligante SPCOOH. No entanto, essa banda não é visível no espectro Raman do complexo GdMC, o que pode indicar uma baixa definição. Além disso, nota-se um deslocamento batocrômico (deslocamento para menor frequência) na banda correspondente ao estiramento C=O, que aparece em  $1660\text{ cm}^{-1}$  no ligante livre SPCOOH e em  $1595\text{ cm}^{-1}$  no complexo GdMC. Esse deslocamento é um indicativo de que o grupo carbonila participa diretamente na formação do complexo, possivelmente através de uma coordenação ao íon de gadolínio. A redução na frequência da banda C=O sugere uma interação do átomo de oxigênio com o metal, o que enfraquece a ligação C=O, reduzindo a energia necessária para essa vibração. (MCMILLAN; HOFMEISTER, 1996).

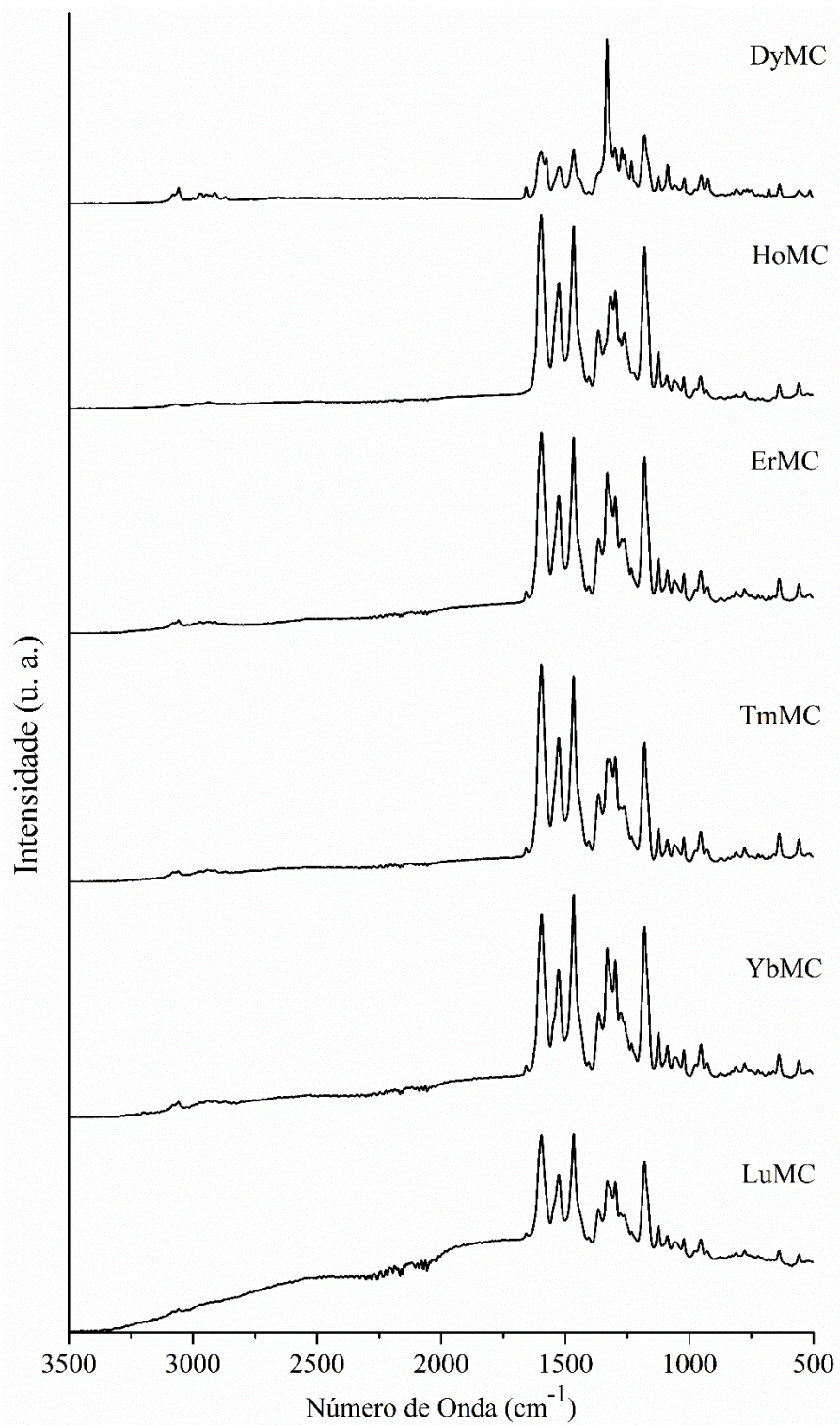
Nas Figuras 3.5 e 3.6 são apresentados os espectros Raman dos complexos LnMC, nos quais se observa um padrão consistente de deslocamento batocrômico das bandas atribuídas ao estiramento C=O da carbonila, quando comparados ao ligante livre SPCOOH ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ). Em todos os complexos, esse modo vibracional desloca-se para a região de aproximadamente  $1595\text{--}1598\text{ cm}^{-1}$ , evidenciando a coordenação do grupo carbonila ao centro metálico. Além disso, pequenas variações nos valores das frequências entre os diferentes lantanídeos são observadas, conforme detalhado na Tabela 3.3, sugerindo influência do efeito de contração lantanídica sobre o ambiente eletrônico da carbonila.



**Figura 3.4:** Espectro Raman do complexo GdMC e do ligante SPCOOH.



**Figura 3.5:** Espectro Raman dos complexos LnMC para os lantanídeos: La, Pr, Nd, Sm, Eu e Tb.



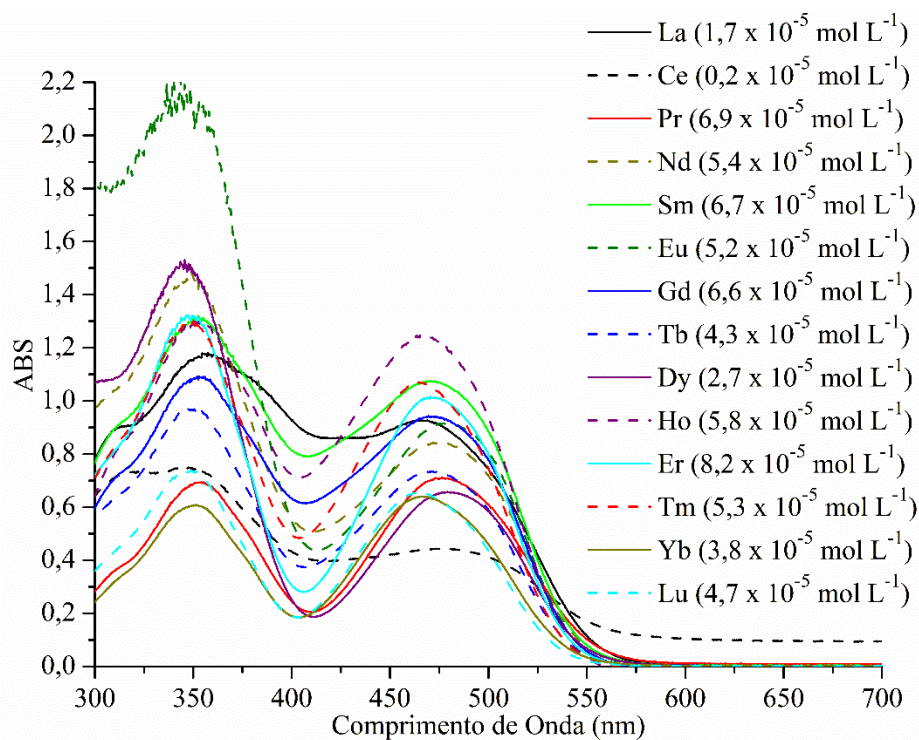
**Figura 3.6:** Espectro Raman dos complexos LnMC para os lantanídeos: Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu.

**Tabela 3.3:** Valores de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) do estiramento C=O observados nos espectros Raman dos complexos LnMC e do ligante livre SPCOOH.

| <b>Amostras</b> | <b><math>\nu\text{C}=\text{O}</math></b> |
|-----------------|--|
| <b>SPCOOH</b>   | 1660                                     |
| <b>LaMC</b>     | 1598                                     |
| <b>PrMC</b>     | 1596                                     |
| <b>NdMC</b>     | 1596                                     |
| <b>SmMC</b>     | 1596                                     |
| <b>EuMC</b>     | 1596                                     |
| <b>GdMC</b>     | 1595                                     |
| <b>TbMC</b>     | 1596                                     |
| <b>DyMC</b>     | 1596                                     |
| <b>HoMC</b>     | 1596                                     |
| <b>ErMC</b>     | 1596                                     |
| <b>TmMC</b>     | 1596                                     |
| <b>YbMC</b>     | 1596                                     |
| <b>LuMC</b>     | 1596                                     |

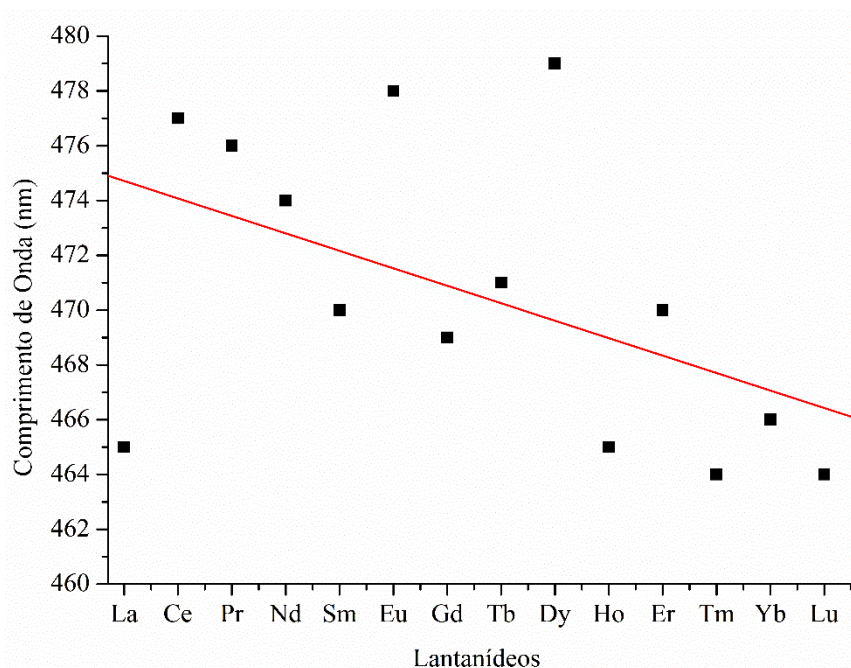
### 3.1.3. Espectroscopia de Absorção na região do ultravioleta visível

Foram realizadas análises de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível para os complexos LnMC, utilizando acetonitrila como solvente. A escolha deste solvente relaciona-se ao fato da maior estabilidade de complexos de coordenação nesta solução utilizando o espiropirano SPCOOH como ligante (F. REIS et al., 2020; MIGUEZ et al., 2019, 2020). Os espectros para os complexos, com as suas concentrações estão representados na Figura 3.7.



**Figura 3.7:** Espectro de absorção na região do ultravioleta visível para os complexos LnMC em acetonitrila.

Ao analisar os espectros apresentados, observa-se que todos os complexos possuem padrões de absorção semelhantes em relação aos valores de comprimento de onda máximo na região do UV e do visível, com estes variando entre 464 e 479 nm, conforme mostrado na Tabela 3.4. Esses resultados estão de acordo com a literatura, que relata que complexos de lantanídeos com ligantes derivados de espiropiranos apresentam bandas de absorção na região do visível, com máximos em torno de 500 nm na espectroscopia eletrônica UV-Vis (ABDEL-MOTTALEB et al., 2018; GAO et al., 2020). Adicionalmente, na Figura 3.8 observa-se a relação do comprimento de onda máximo em função dos complexos de lantanídeos.



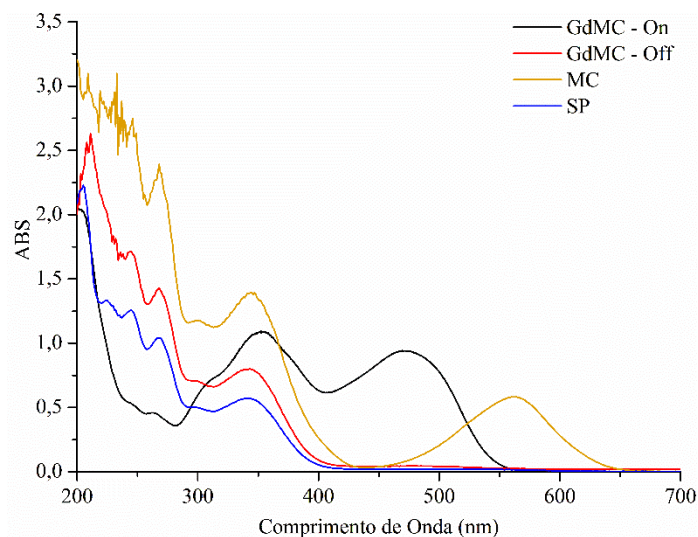
**Figura 3.8:** Gráfico dos valores máximos de comprimento de onda para os complexos LnMC em acetonitrila.

Foi aplicado um ajuste linear aos dados experimentais, obtendo-se um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,49, com o intuito de avaliar a correlação entre o comprimento de onda máximo e o aumento do número atômico ao longo da série dos lantanídeos. A análise do gráfico revela uma tendência de redução no comprimento de onda conforme o número atômico aumenta, evidenciada pela inclinação negativa da reta de regressão ajustada (em vermelho). Entretanto, observa-se também uma significativa dispersão dos pontos em torno da linha de tendência, a qual pode estar associada à variabilidade estrutural entre os complexos obtidos. Essa diversidade se dá pelo fato de coexistirem complexos com ligantes espiropirano em diferentes proporções, além de outras espécies como água e nitrato (que será detalhado posteriormente), e conseqüentemente acaba gerando diferentes interações intermoleculares na amostra, o que reflete na variação dos valores experimentais.

Esse comportamento pode ser explicado pela contração lantânidica, uma propriedade característica dessa série de elementos. A contração lantânidica ocorre porque, conforme aumenta o número atômico, o efeito de blindagem entre os elétrons da camada 4f é ineficaz, o

que resulta em uma atração nuclear mais intensa sobre os elétrons externos. Isso causa uma diminuição gradual do raio atômico ao longo da série (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2015). Com o raio atômico reduzido, a energia necessária para excitar os elétrons de um estado fundamental para um estado excitado também aumenta. Como a energia do fóton emitido ou absorvido está relacionada ao comprimento de onda pela relação inversa de  $E = \frac{hc}{\lambda}$ , a tendência é que o comprimento de onda diminua conforme a energia de excitação aumenta (FANKHAUSER; OTT; MUNTEANU, 2016). Assim, o gráfico reflete essa correlação, demonstrando que, conforme a contração lantanídica se intensifica ao longo da série, os comprimentos de onda associados às transições eletrônicas também diminuem, uma vez que há um aumento de energia vibracional observado ao longo da série (KOVÁCS et al., 2015).

Para ilustrar os resultados observados anteriormente, que indicam a formação dos complexos, foram obtidos e plotados os espectros de UV-vis para o complexo de Gd sob radiação UV e visível. No gráfico apresentado na Figura 3.9, o espectro sob radiação UV é identificado na legenda como *on*, enquanto o espectro sob luz visível é denominado *off*. Além disso, o espectro do ligante nas mesmas condições também foi incluído para comparação.



**Figura 3.9:** Espectros de absorção do Complexo GdMC no On e Off, além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetonitrila.

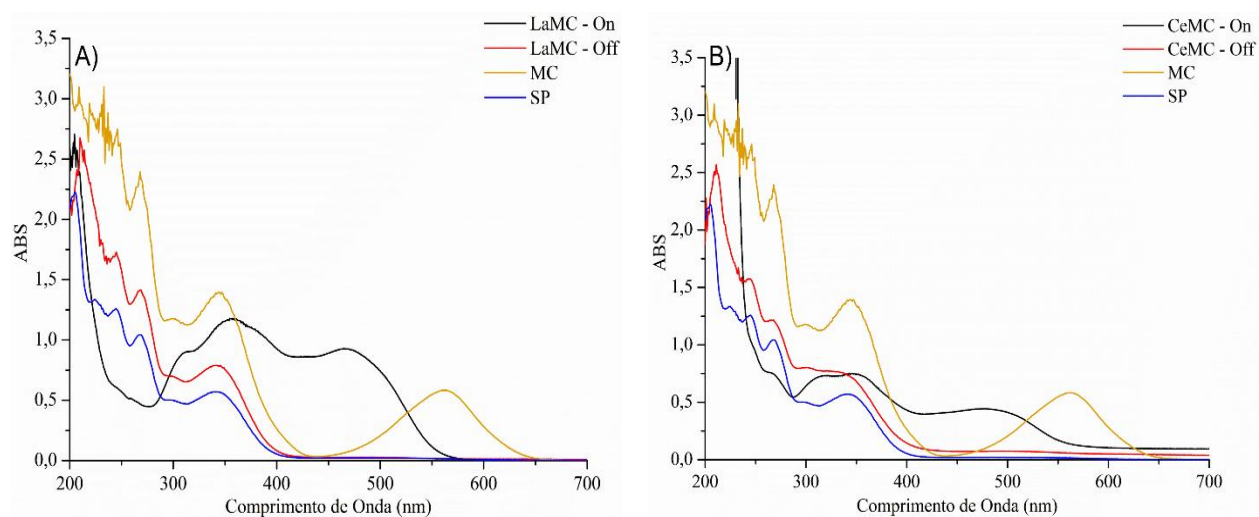
A análise dos espectros apresentados na Figura 3.9 revela um deslocamento hipsocrômico de 90 nm ao se comparar as bandas na região do visível, acima de 400 nm dos espectros preto (GdMC-On) e laranja (MC). Esse comportamento está alinhado com relatos da literatura, que descrevem fenômenos semelhantes em complexos de lantanídeos com outros derivados de espiropirano (ABDEL-MOTTALEB et al., 2018; GAO et al., 2020; NIKOLAEVA et al., 2019; SELVANATHAN et al., 2016, 2018).

Esse deslocamento constitui um forte indicativo da formação do complexo, uma vez que, em deslocamentos hipsocrômicos, as bandas se deslocam para valores de comprimentos de onda menores. Esse fenômeno ocorre porque, ao se complexar com o centro metálico, há um aumento na energia associada às transições eletrônicas do anel benzopirano, decorrente de uma maior deslocalização eletrônica. Como energia e comprimento de onda são inversamente proporcionais, esse aumento energético provoca o deslocamento da banda do complexo para regiões de menor comprimento de onda. Os resultados obtidos são corroborados tanto pelas análises de infravermelho quanto pelas de Raman, apresentadas nos tópicos anteriores do presente texto, dando indícios da formação dos complexos. Além disso, as bandas observadas na região do visível correspondem a transições eletrônicas do tipo  $\pi-\pi^*$  (ATTIA et al., 2006).

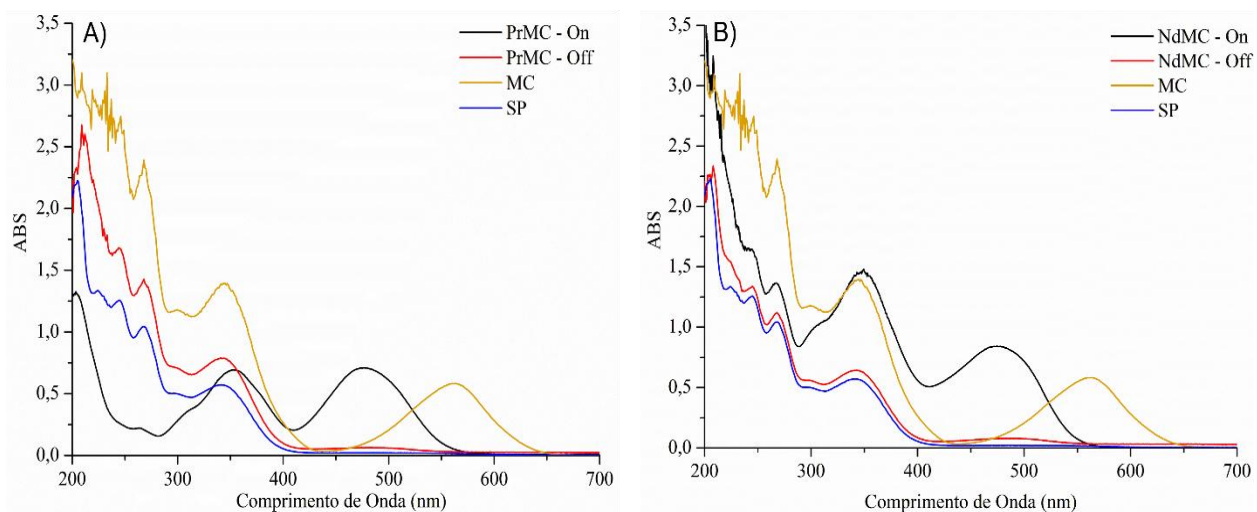
Ao comparar os espectros do complexo GdMC irradiado com radiação UV (On) e com radiação visível (Off), observa-se a ausência de uma banda na região do visível no espectro vermelho (GdMC-Off). Esse resultado indica a dissociação do complexo, decorrente da formação do isômero SP, que apresenta menor tendência de coordenação com íons metálicos (KEYVAN RAD; BALZADE; MAHDAVIAN, 2022; KUMAR; KUMAR, 2020; SYLVIA et al., 2018).

A análise dos espectros do complexo GdMC-Off e do ligante na forma SP (espectros laranja e azul) mostra que ambos apresentam uma banda na região de 250 nm, atribuída a transições eletrônicas do tipo  $\pi-\pi^*$  do anel indólico, e outra banda na faixa de 350 nm, correspondente a transições do tipo  $\pi-\pi^*$  do anel benzopirano (ATTIA et al., 2006; KLAJN, 2014). O fato de esses espectros exibirem as mesmas bandas, ainda que com diferenças de intensidade, comprova que, sob exposição à radiação visível, os complexos se dissociam, obtendo-se então o ligante e o metal. Além disso, ressalta-se que, durante os processos de isomerização e complexação, o anel indólico da molécula permanece inalterado (FEUERSTEIN et al., 2019; MANDAL et al., 2022).

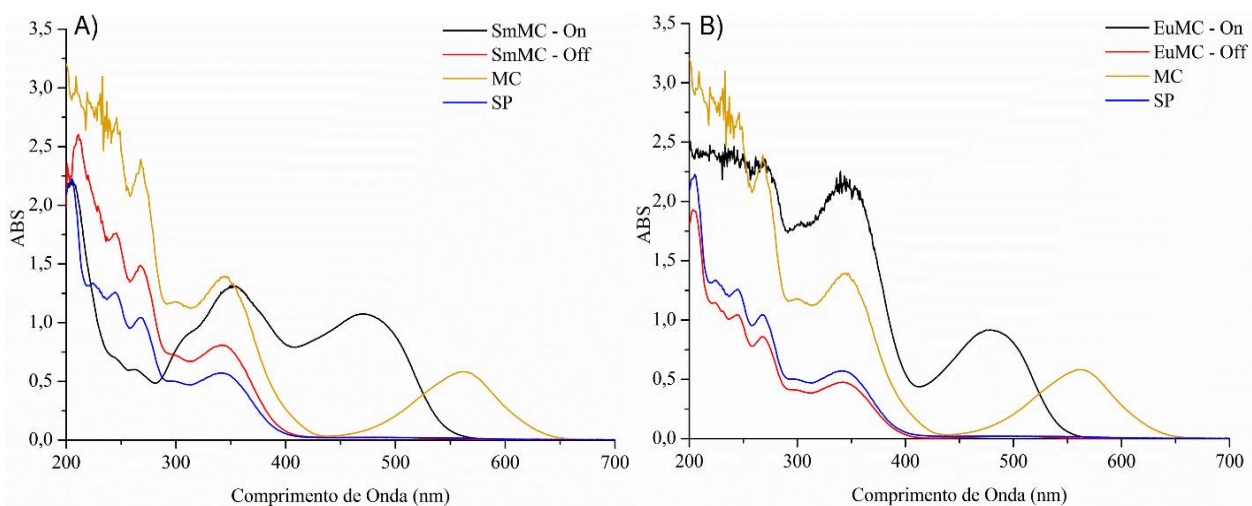
Os espectros dos demais complexos LnMC estão apresentados nas Figuras 3.10 a 3.16, onde é possível observar as mesmas análises e comparações realizadas para o complexo GdMC. Em todos os casos, nota-se a ocorrência de um deslocamento hipsocrômico ao comparar a banda na região do visível entre o complexo LnMC–On e o ligante SPCOOH (isômero MC). Embora essa mudança seja consistente em todas as amostras analisadas, há uma variação nos valores das bandas, cujos detalhes estão sintetizados na Tabela 3.4.



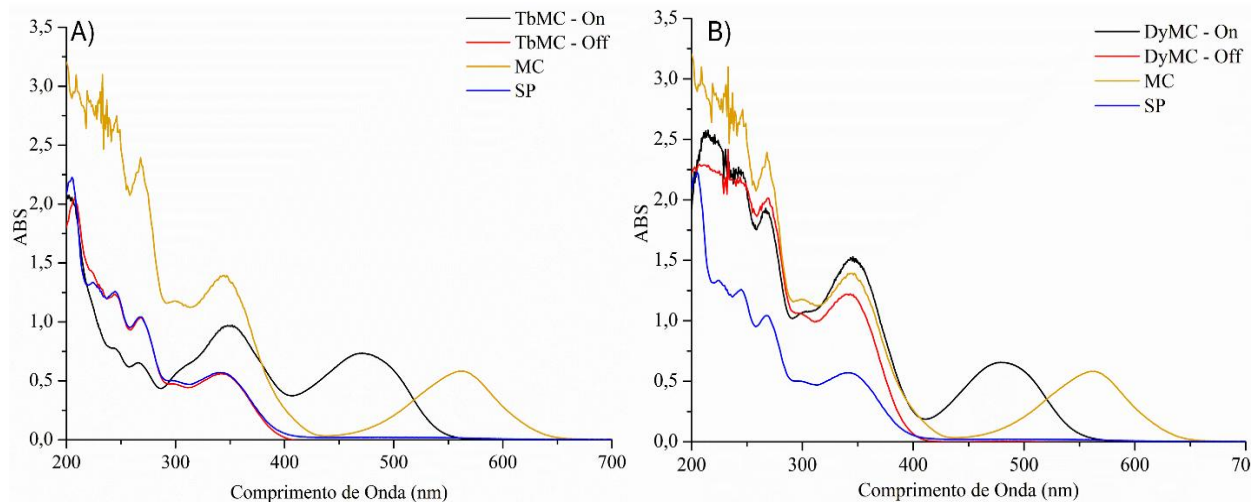
**Figura 3.10:** Espectros de absorção para os complexos: LaMC On e Off (a) e CeMC on e off (b), além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetonitrila.



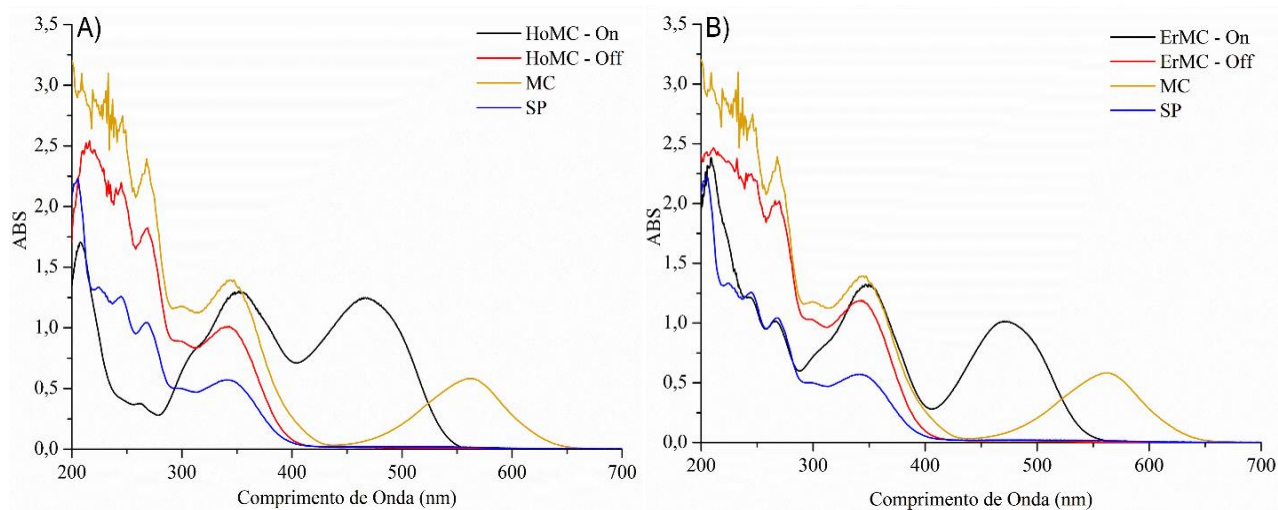
**Figura 3.11:** Espectros de absorção para os complexos: PrMC On e Off (a) e NdMC on e off (b), além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetonitrila.



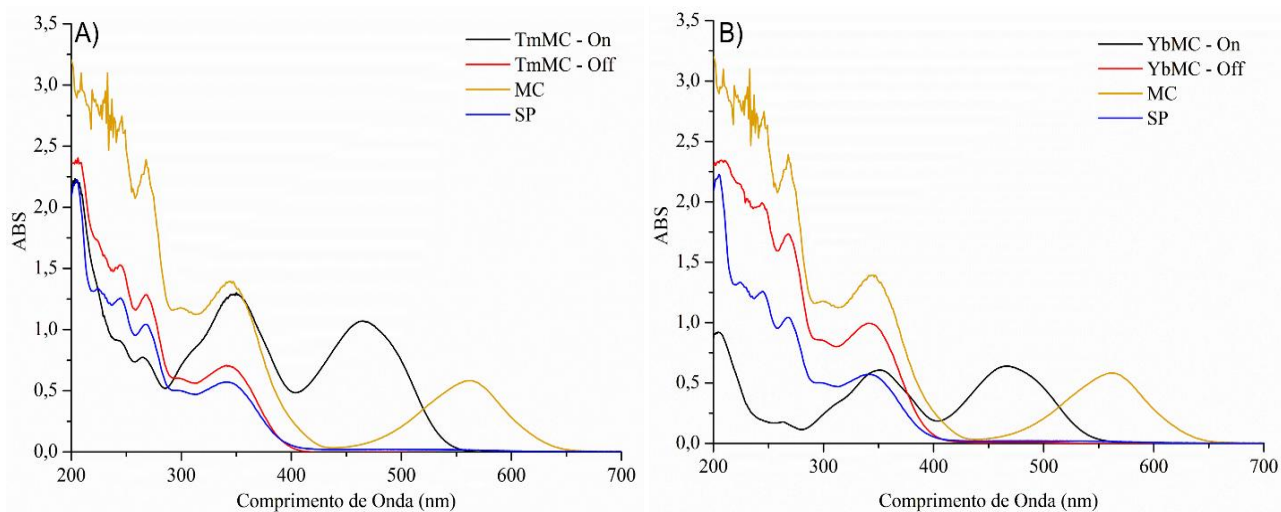
**Figura 3.12:** Espectros de absorção para os complexos: SmMC On e Off (a) e EuMC on e off (b), além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetonitrila.



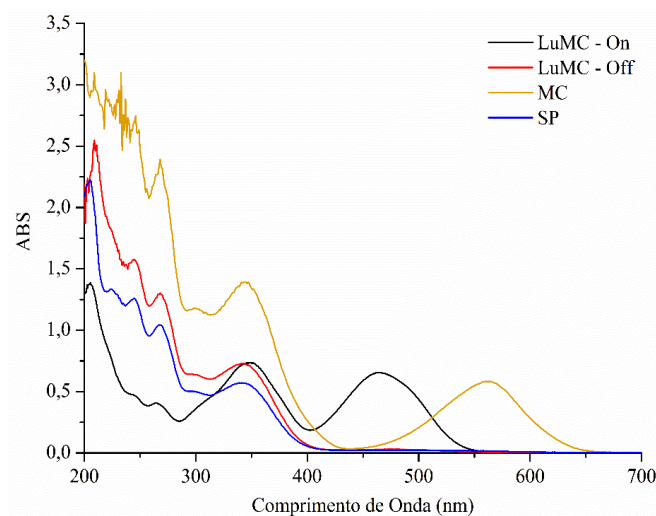
**Figura 3.13:** Espectros de absorção para os complexos: TbMC On e Off (a) e DyMC on e off (b), além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetonitrila.



**Figura 3.14:** Espectros de absorção para os complexos: HoMC On e Off (a) e ErMC on e off (b), além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetonitrila.



**Figura 3.15:** Espectros de absorção para os complexos: TmMC On e Off (a) e YbMC on e off (b), além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetonitrila.



**Figura 3.16:** Espectros de absorção para o complexo de LuMC On e Off além do ligante SPCOOH na sua forma SP e MC, solubilizados em acetonitrila.

A Tabela 3.4 apresenta os valores de comprimento de onda máximo das bandas na região do visível para o ligante SPCOOH na forma MC e para os complexos LnMC–On, além do deslocamento observado ( $\Delta\lambda$ ) entre essas bandas. Os valores mostram um deslocamento hipsocrômico em todos os complexos analisados, variando entre 80 nm e 95 nm, com um valor

médio de aproximadamente 88 nm, para todos os complexos. Esse deslocamento significa que a banda na região do visível dos complexos se desloca para menores comprimentos de onda em comparação com a do ligante, indicando um aumento na energia das transições eletrônicas.

**Tabela 3.4:** Valores dos comprimentos de onda (nm) máximos em nm referente as bandas do ligante SPCOOH (MC) e dos complexos na região do visível.

|             | <b>Complexos</b> | <b>MC</b> | <b><math>\Delta\lambda</math> (nm)</b> |
|-------------|------------------|-----------|--|
| <b>LaMC</b> | 465              | 559       | 94                                     |
| <b>CeMC</b> | 477              | 559       | 82                                     |
| <b>PrMC</b> | 476              | 559       | 83                                     |
| <b>NdMC</b> | 474              | 559       | 85                                     |
| <b>SmMC</b> | 470              | 559       | 89                                     |
| <b>EuMC</b> | 478              | 559       | 81                                     |
| <b>GdMC</b> | 469              | 559       | 90                                     |
| <b>TbMC</b> | 471              | 559       | 88                                     |
| <b>DyMC</b> | 479              | 559       | 80                                     |
| <b>HoMC</b> | 465              | 559       | 94                                     |
| <b>ErMC</b> | 470              | 559       | 89                                     |
| <b>TmMC</b> | 464              | 559       | 95                                     |
| <b>YbMC</b> | 466              | 559       | 93                                     |
| <b>LuMC</b> | 464              | 559       | 95                                     |

A diferença nos valores de deslocamento entre os diferentes complexos pode estar relacionada à natureza do íon lantanídeo coordenado ao ligante, ou seja, tem-se que o efeito do centro metálico na distribuição eletrônica do sistema pode modificar a extensão da deslocalização eletrônica, influenciando no deslocamento que é observado. Esse comportamento está de acordo com o esperado para complexos de lantanídeos, onde as interações eletrônicas e estruturais entre o ligante e o íon metálico podem afetar a energia dos estados excitados (SELVANATHAN et al., 2018).

Nota-se, que os complexos de TmMC e LuMC apresentaram os maiores valores de deslocamento (95 nm), enquanto o DyMC apresentou o menor deslocamento (80 nm). A variação de deslocamento dentro dessa faixa pode indicar pequenas diferenças na interação eletrônica entre cada íon lantanídeo e o ligante, reforçando a influência do centro metálico na estabilização do complexo e nas transições eletrônicas do sistema. Essa análise também corrobora com a literatura para complexos de lantanídeos contendo derivados de espiropirano, em que a coordenação ao metal promove alterações no espectro de absorção (NIKOLAEVA et al., 2019; SELVANATHAN et al., 2016).

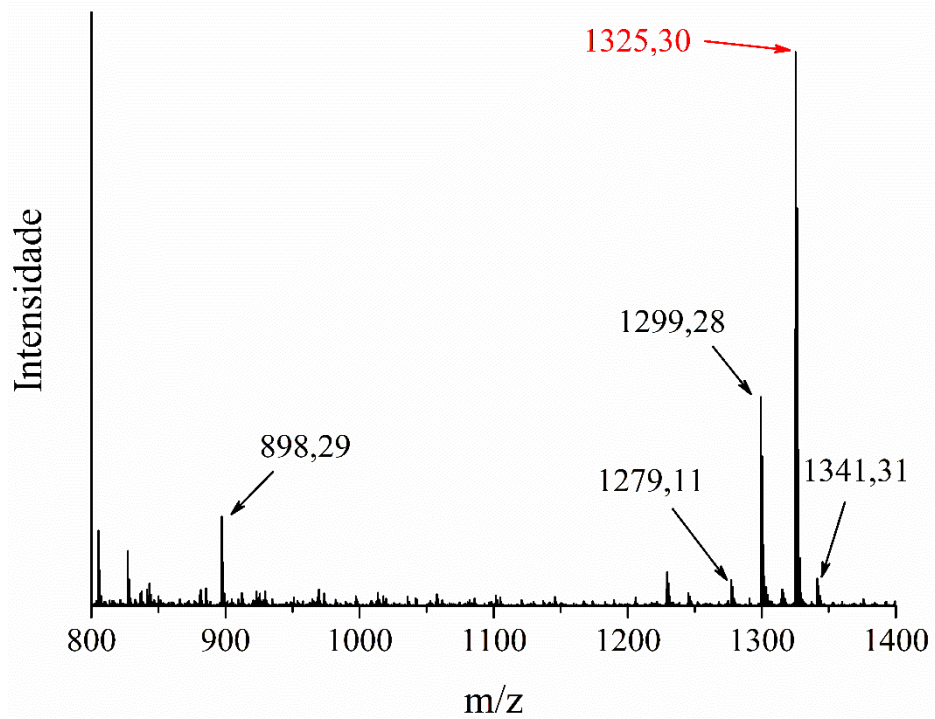
#### **3.1.4. Espectrometria de Massas**

Para confirmar a formação dos compostos de coordenação e identificar as espécies químicas resultantes, foram obtidos e analisados os espectros de massas dos complexos LnMC, apresentados nas Figuras 3.17 a 3.30. Nessa análise, foram identificados os picos mais relevantes, os quais foram correlacionados com suas respectivas fórmulas moleculares e essas correlações estão detalhadas na Tabela 3.5.

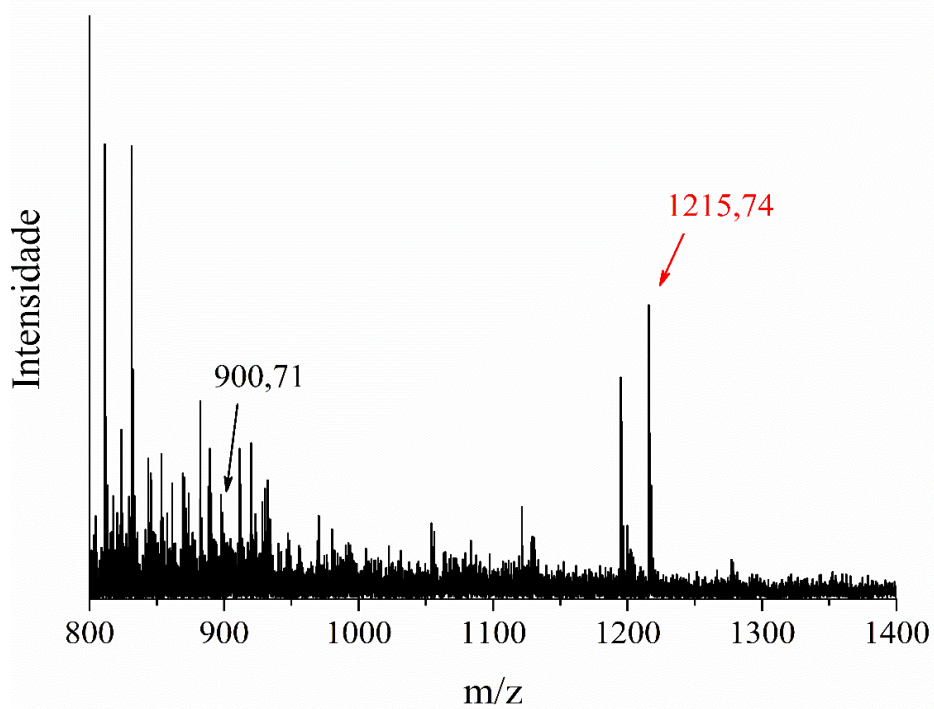
**Tabela 3.5:** Valores dos picos de íon molecular para os complexos em diferentes proporções.

| Complexos     | $[\text{Ln}(\text{MC})_2]^{3+}$ | $[\text{Ln}(\text{MC})_3]^{3+}$ | $[\text{Ln}(\text{MC})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ | $[\text{Ln}(\text{MC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ | $[\text{Ln}(\text{MC})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ |
|---------------|---------------------------------|---------------------------------|---|---|--|
| <b>LaMC**</b> | 898,29<br>(899,18)              | 1279,11<br>(1279,32)            | 1299,28<br>(1297,33)                                | ---   | 1341,31<br>(1341,31)                         |
| <b>CeMC</b>   | 900,71<br>(900,18)              | ---                             | ---   | ---   | ---  |
| <b>PrMC</b>   | 900,38<br>(900,98)              | ---                             | 1301,37<br>(1303,42)                                | ---   | ---  |
| <b>NdMC</b>   | 904,77<br>(902,18)              | ---                             | ---   | ---   | ---  |
| <b>SmMC</b>   | 912,26<br>(912,19)              | 1293,33<br>(1292,33)            | 1311,92<br>(1310,34)                                | 1329,90<br>(1328,35)                                  | ---  |
| <b>EuMC</b>   | 913,22<br>(913,20)              | 1291,79<br>(1293,33)            | 1311,34<br>(1311,34)                                | ---   | ---  |
| <b>GdMC</b>   | 918,20<br>(918,20)              | 1298,24<br>(1298,34)            | 1316,39<br>(1316,35)                                | ---   | ---  |
| <b>TbMC</b>   | 917,02<br>(919,20)              | 1297,10<br>(1299,34)            | 1319,00<br>(1317,35)                                | ---   | ---  |
| <b>DyMC</b>   | 922,23<br>(924,20)              | 1304,12<br>(1304,34)            | 1322,29<br>(1322,35)                                | ---   | ---  |
| <b>HoMC**</b> | 924,05<br>(925,20)              | 1304,43<br>(1305,34)            | 1322,88<br>(1323,35)                                | 1341,69<br>(1341,36)                                  | ---  |
| <b>ErMC</b>   | 925,94<br>(926,20)              | ---                             | ---   | ---   | ---  |
| <b>TmMC</b>   | 929,66<br>(929,20)              | ---                             | 1329,18<br>(1327,36)                                | ---   | ---  |
| <b>YbMC</b>   | 934,61<br>(934,21)              | ---                             | 1332,50<br>(1332,36)                                | ---   | ---  |
| <b>LuMC**</b> | 934,18<br>(935,22)              | 1314,33<br>(1315,35)            | 1335,40<br>(1333,36)                                | 1349,30<br>(1351,37)                                  | ---  |

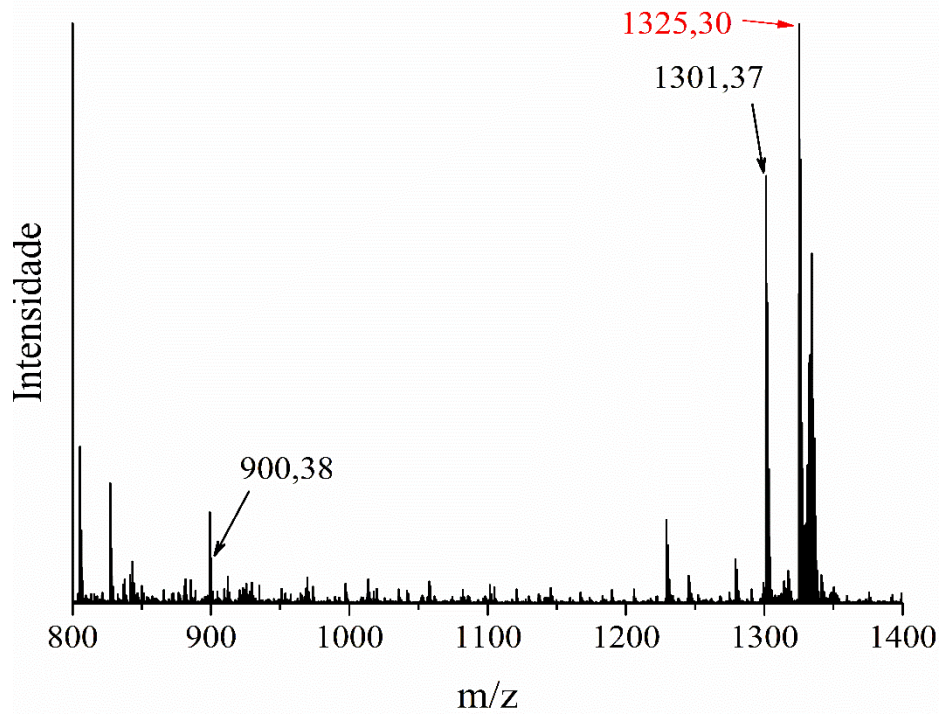
\*\* isótopo



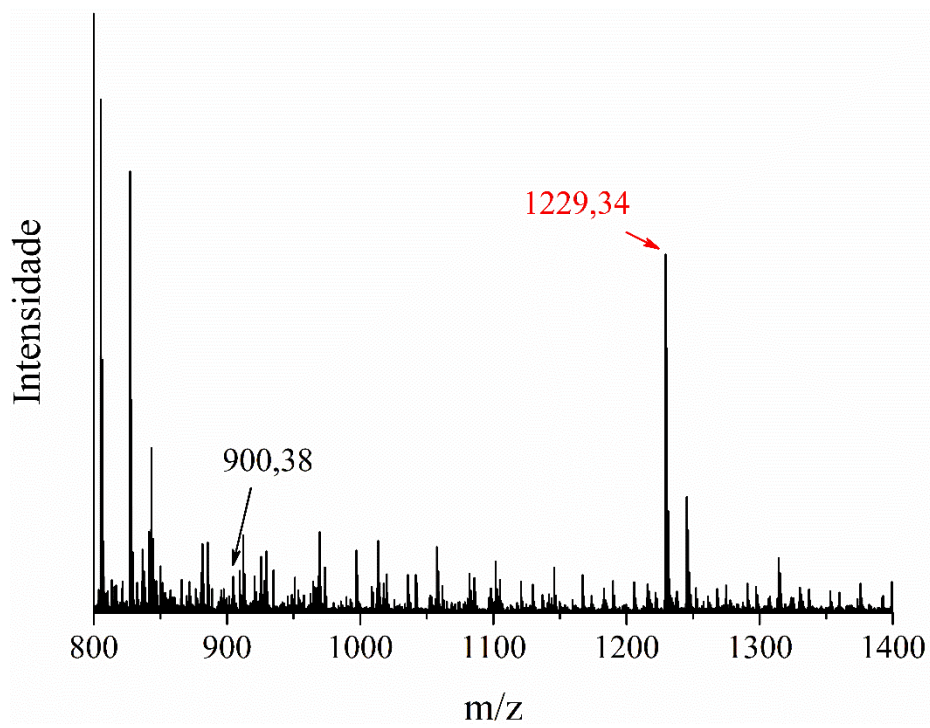
**Figura 3.17:** Espectro de massas do complexo LaMC.



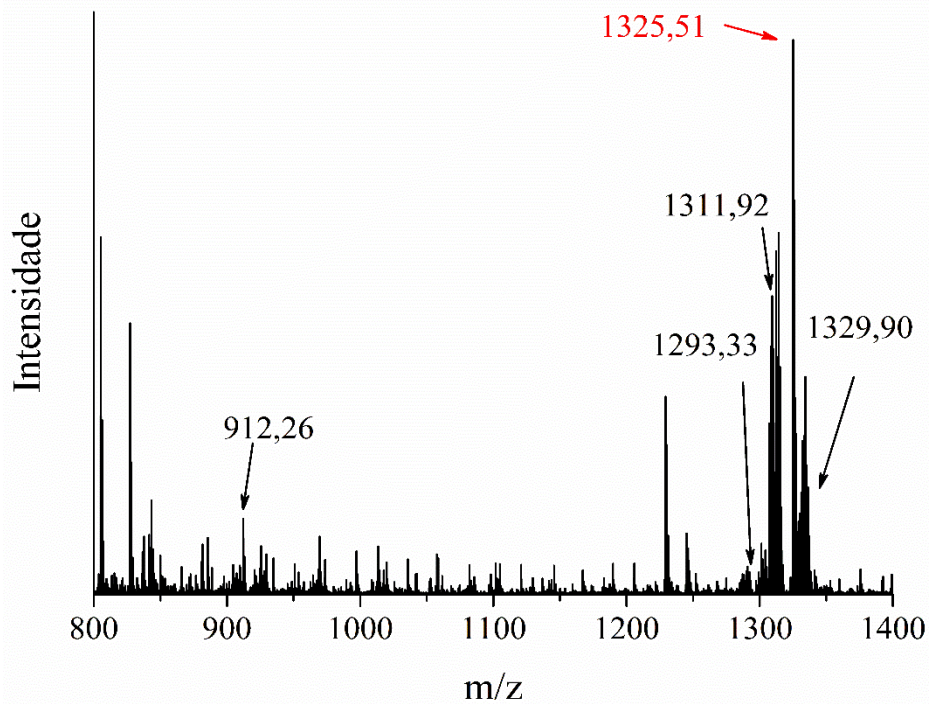
**Figura 3.18:** Espectro de massas do complexo CeMC.



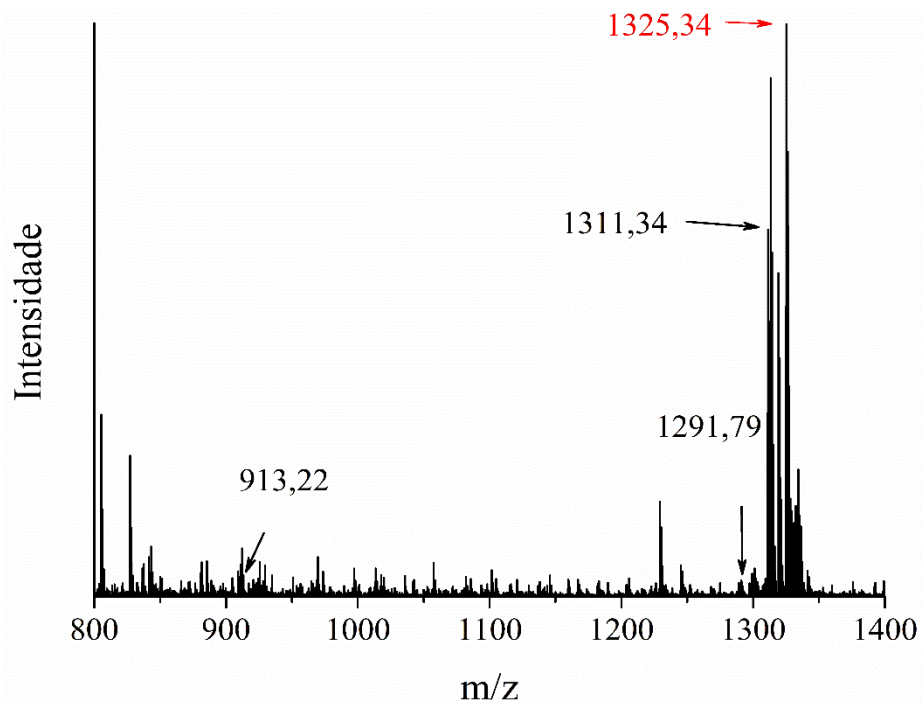
**Figura 3.19:** Espectro de massas do complexo PrMC.



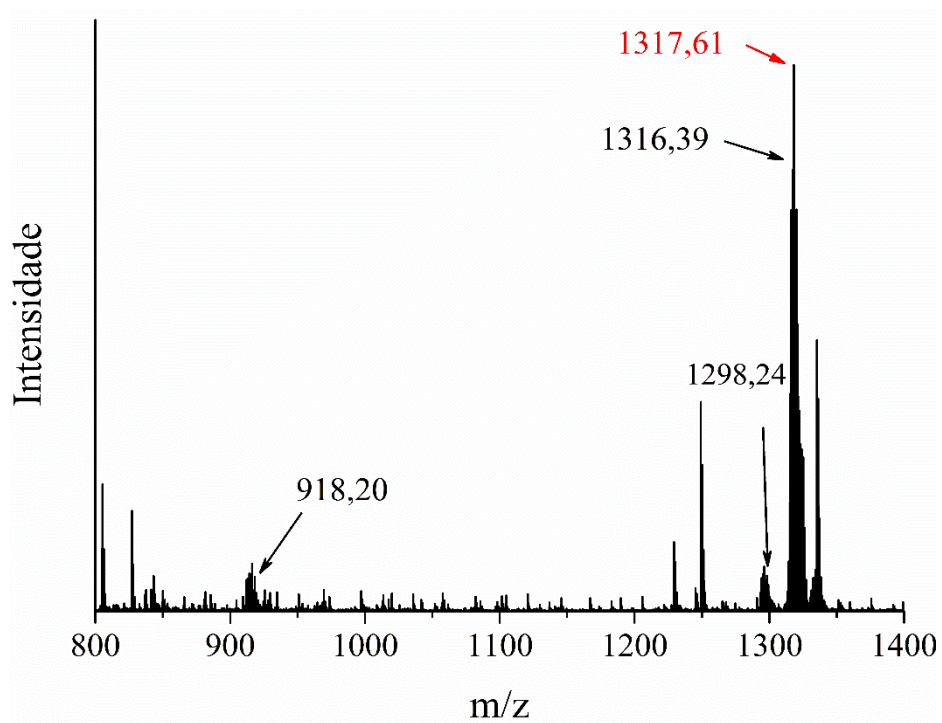
**Figura 3.20:** Espectro de massas do complexo NdMC.



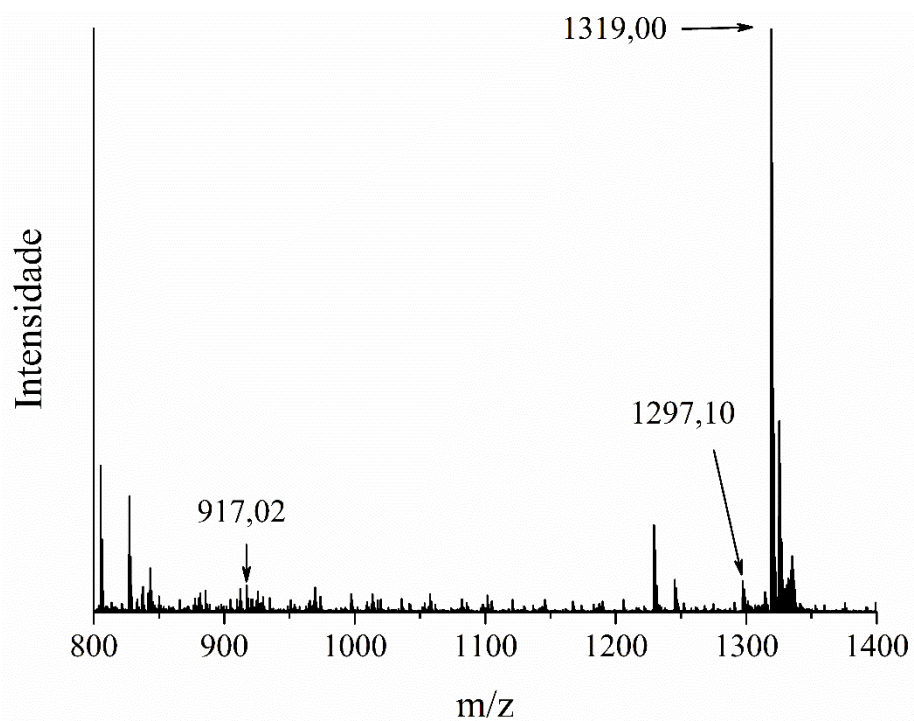
**Figura 3.21:** Espectro de massas do complexo SmMC.



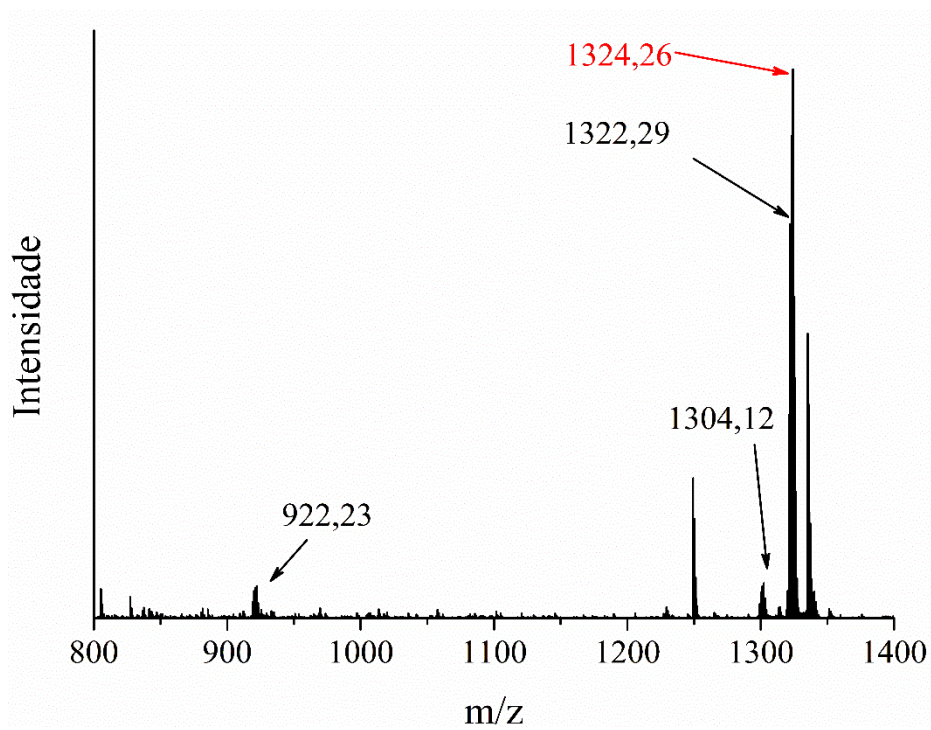
**Figura 3.22:** Espectro de massas do complexo EuMC.



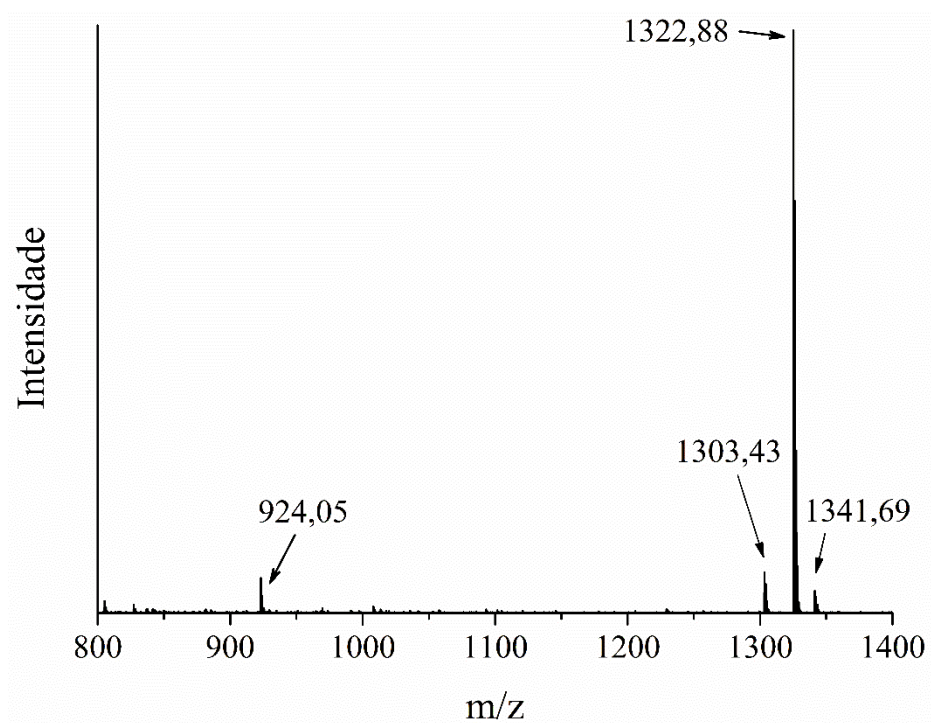
**Figura 3.23:** Espectro de massas do complexo GdMC.



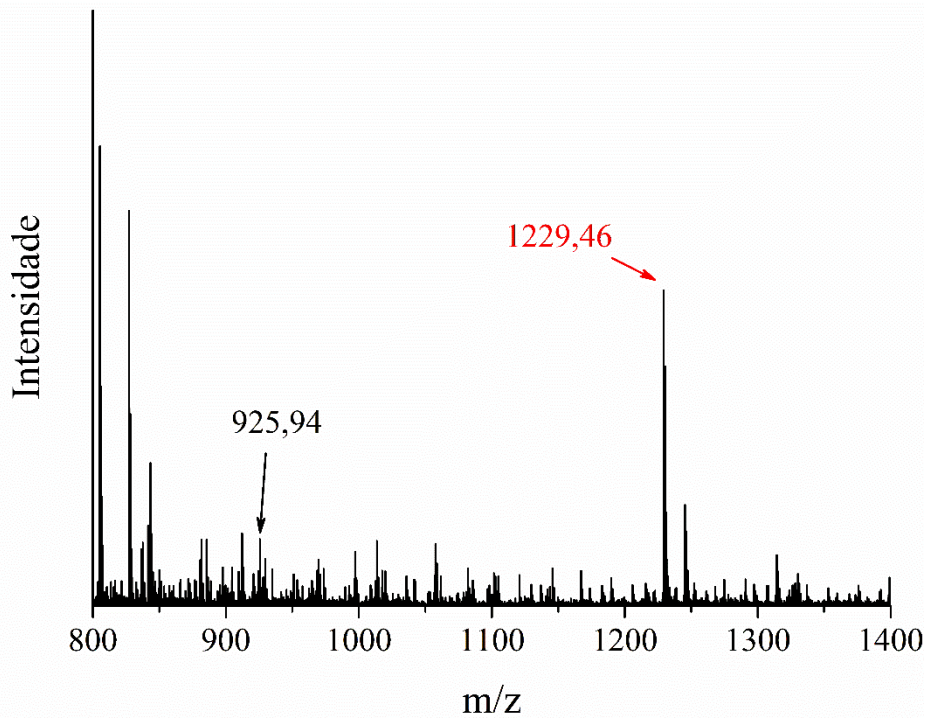
**Figura 3.24:** Espectro de massas do complexo TbMC.



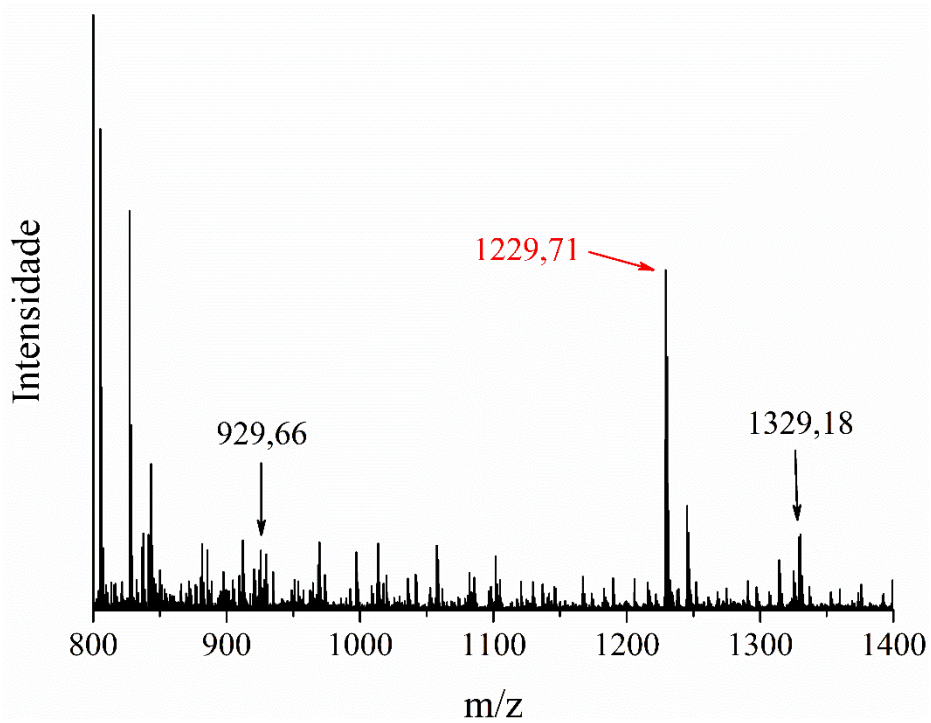
**Figura 3.25:** Espectro de massas do complexo DyMC.



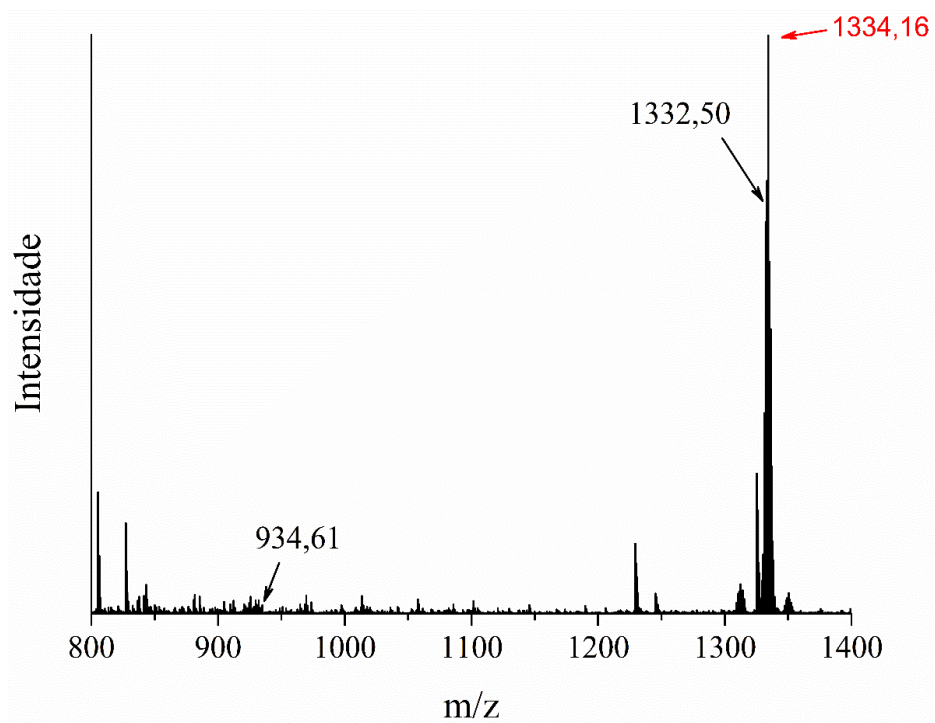
**Figura 3.26:** Espectro de massas do complexo HoMC.



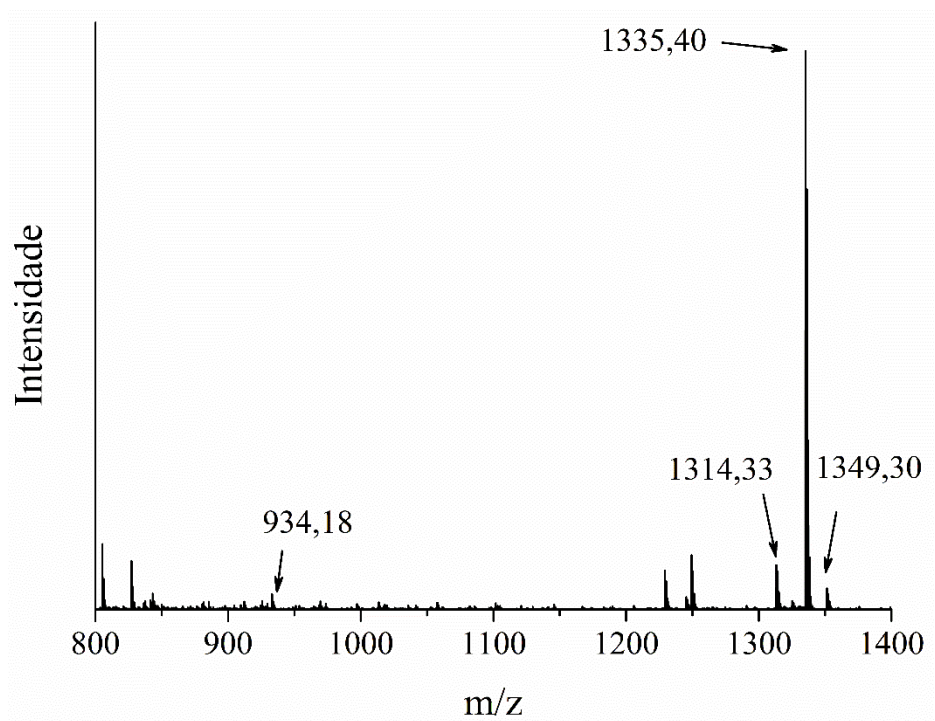
**Figura 3.27:** Espectro de massas do complexo ErMC.



**Figura 3.28:** Espectro de massas do complexo TmMC.



**Figura 3.29:** Espectro de massas do complexo YbMC.



**Figura 3.30:** Espectro de massas do complexo LuMC.

Após a análise de todos os espectros, assim como os valores dos picos apresentados na Tabela 3.5, é possível notar que em todos os casos há a presença do pico do íon molecular, com valores que abrangem de 898 até 934 e são referentes a fórmula  $[\text{Ln}(\text{MC})_2]^{3+}$ . Resultados similares foram reportados na literatura com o mesmo ligante, com os íons  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , e alguns lantanídeos como  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , entre outros (F. REIS et al., 2020; MIGUEZ et al., 2019, 2020; NETTO, 2021; NETTO et al., 2024), além de outros ligantes espiro, diferentes metais e formas variadas de coordenação (BALDRIGHI et al., 2016; FEUERSTEIN et al., 2019; LIU et al., 2022; SYLVIA et al., 2018).

Apesar dos lantanídeos apresentarem isótopos (COTTON, 2006), na análise realizada apenas o La, o Ho e o Lu, apresentaram picos dos íons moleculares, em que vizinhos a estes, foi possível observar a presença destes isótopos, sendo o lantânio, com o isótopo mais estável sendo o  $^{138}\text{La}$ , e foi possível também serem observados os isótopos  $^{137}\text{La}$  e  $^{139}\text{La}$  (MAY; THOENNESSEN, 2012), já no caso do hólmio, que possui como o isótopo mais estável o  $^{134}\text{Ho}$ , foi possível se observar os isótopos  $^{133}\text{Ho}$  e o  $^{135}\text{Ho}$  (FRY; THOENNESSEN, 2013), e para o lutécio, o mesmo comportamento se faz presente, com o isótopo mais estável sendo o  $^{174}\text{Lu}$ , podendo ser observados também os isótopos  $^{173}\text{Lu}$  e  $^{172}\text{Lu}$  (GROSS; THOENNESSEN, 2012).

Em alguns casos ainda, foi possível observar, para os complexos de La, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho e Lu, picos de íon molecular com a razão entre o ligante e o centro metálico sendo de 3:1, e isso pode ser explicado pelo fato de lantanídeos serem capazes de apresentar um elevado número de coordenação, quando comparado com os metais de transição interna (COTTON, 2006; KALTSOYANNIS; SCOTT, 1999).

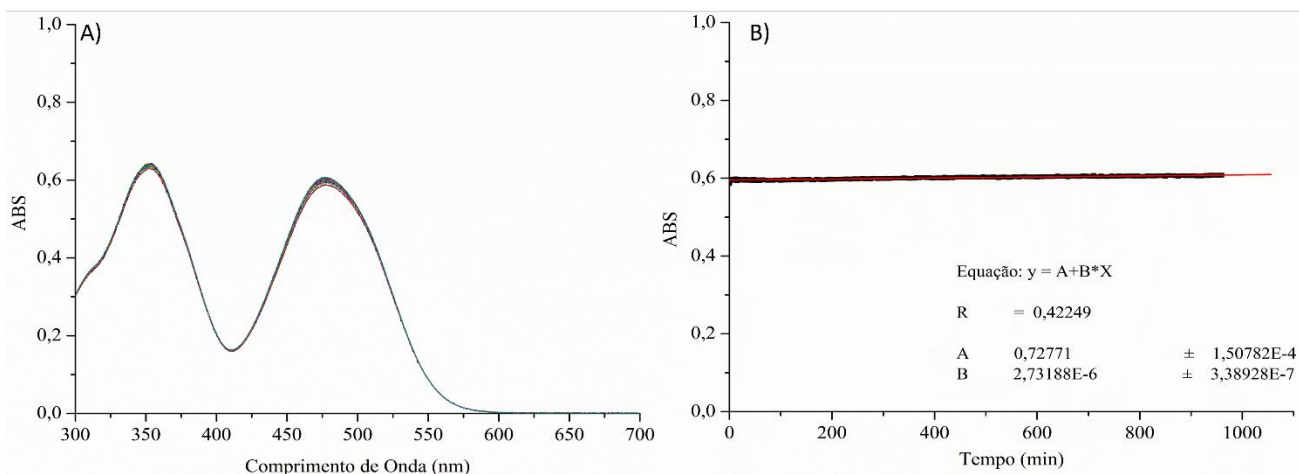
O pico referente a fórmula molecular  $[\text{Ln}(\text{MC})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  com 3 ligantes presentes na esfera de coordenação além de uma molécula de água, foi observado na maioria dos complexos, com exceção dos complexos de Ce, Nd e Er. Já o pico para a fórmula  $[\text{Ln}(\text{MC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  com 3 ligantes e duas moléculas de água foi observado para os complexos de Sm, Ho e Lu. Por fim, somente para o complexo de  $\text{LaMC}$ , que se observou o pico  $[\text{Ln}(\text{MC})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ , com 3 ligantes e um nitrato na esfera de coordenação, nos três casos citados há um indício de que o contra-íon e o solvente presentes no meio reacional podem estar ligados ao centro metálico. Outros trabalhos na literatura demonstram a formação de complexos com ligantes espiropirano com diferentes estequiometrias, na qual outros ligantes podem ser coordenados ao centro metálico (CARDANO; DEL CANTO; GIORDANI, 2019;

GAO et al., 2020; HENG et al., 2019; NATALI et al., 2010; WANG et al., 2024; YANG; WANG; LIU, 2019).

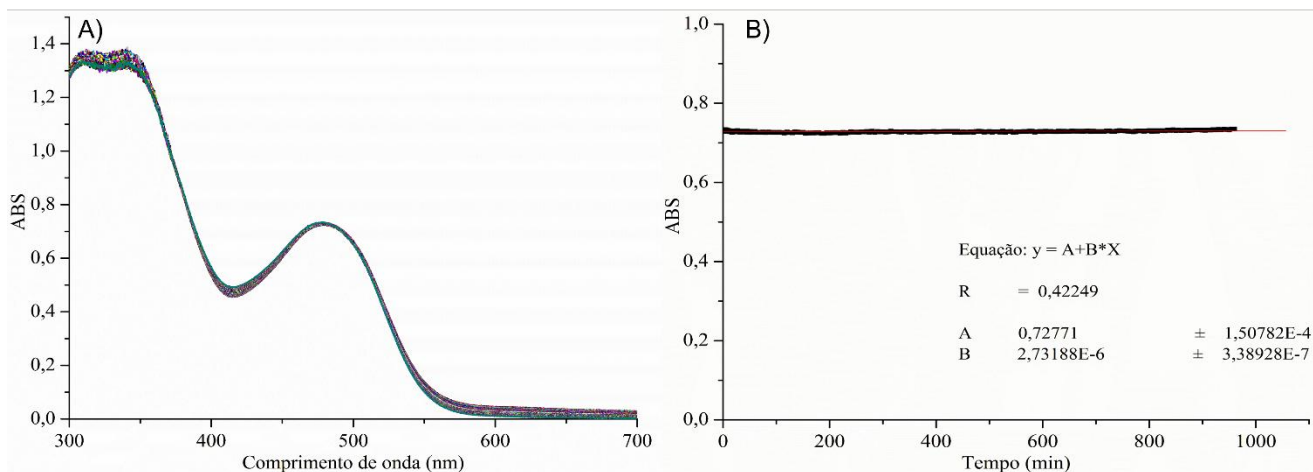
Ao analisar os espectros, observa-se que, em todos os casos, exceto para os metais Tb, Ho e Lu, há a presença de picos destacados em vermelho. Apesar de apresentarem maior intensidade, não foi possível atribuir esses picos a nenhuma estrutura de fórmula molecular, podendo ser referentes a fragmentos dos complexos ou impurezas.

### 3.1.5. Estudos de Cinética de Estabilidade em Solução

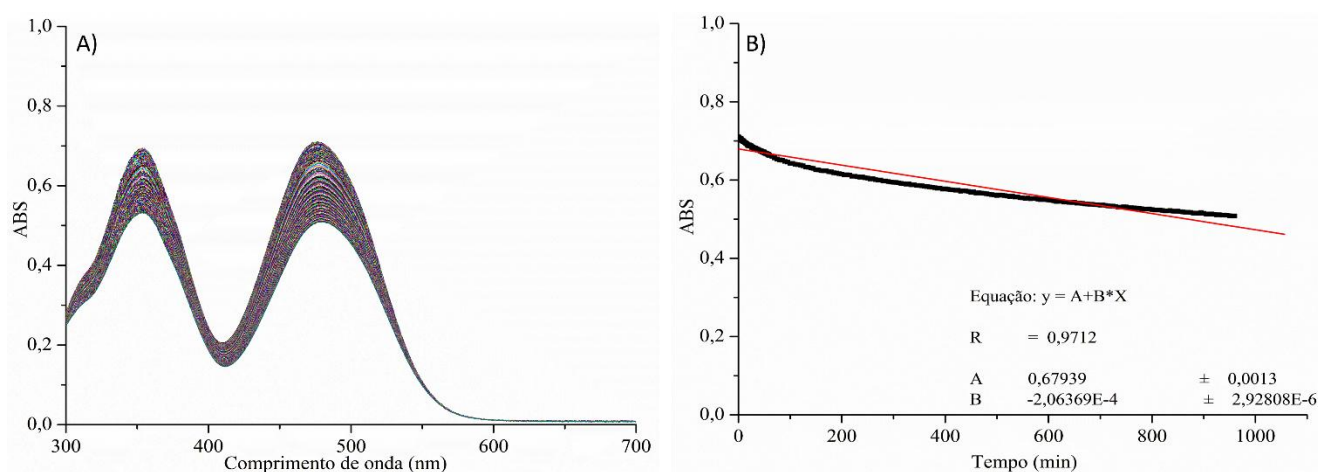
Com o objetivo de verificar a estabilidade dos complexos sintetizados em solução, realizou-se um estudo de cinética de estabilidade utilizando a acetonitrila como solvente. Estudos prévios (F. REIS et al., 2020; KORTEKAAS; BROWNE, 2019; MIGUEZ et al., 2020; OZHOGIN et al., 2019, 2023) evidenciaram a maior estabilidade do ligante espiropirano (SPCOOH), assim como de outros derivados neste solvente. As Figuras 3.31 a 3.44 apresentam os espectros de cada complexo, além de um gráfico da absorbância máxima em função do tempo de análise.



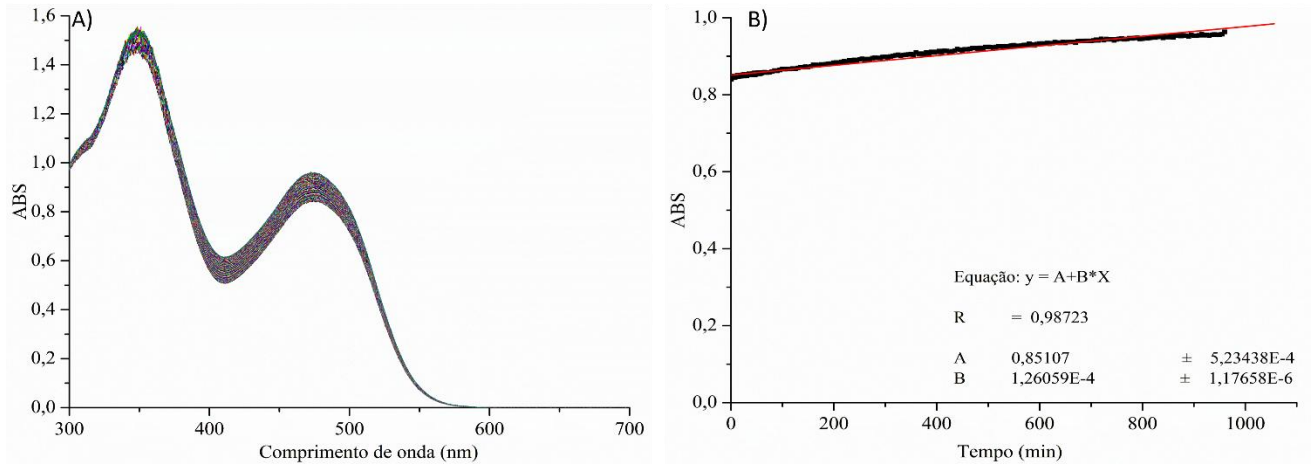
**Figura 3.31:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo LaMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 477 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.



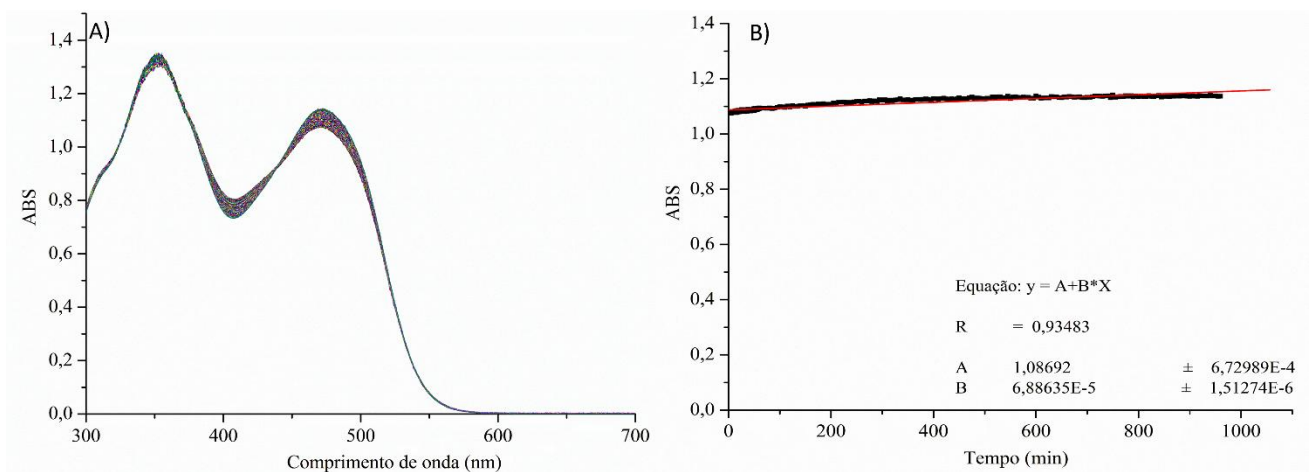
**Figura 3.32:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo CeMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 477 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.



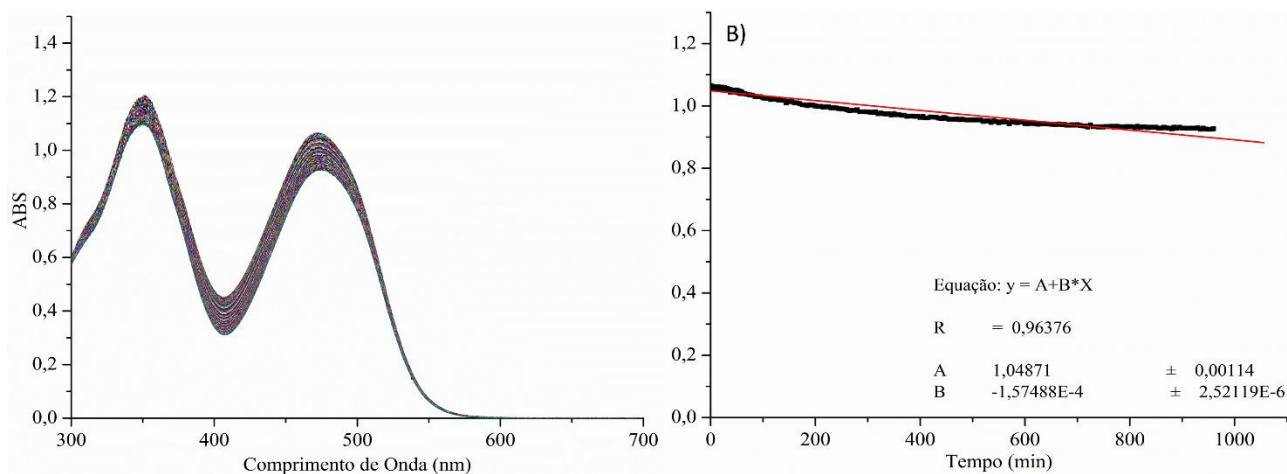
**Figura 3.33:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo PrMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 476 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.



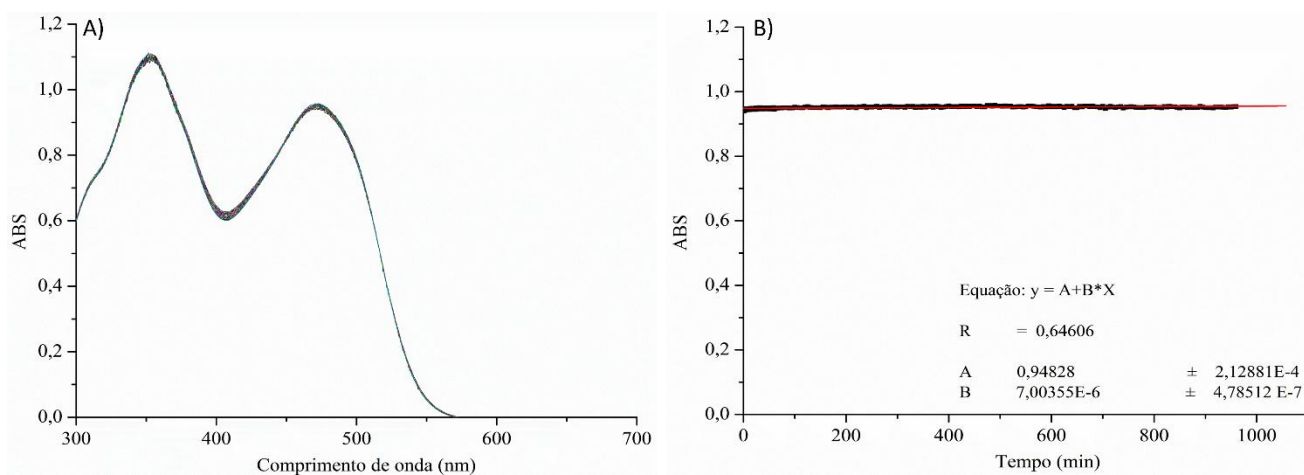
**Figura 3.34:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo NdMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 472 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.



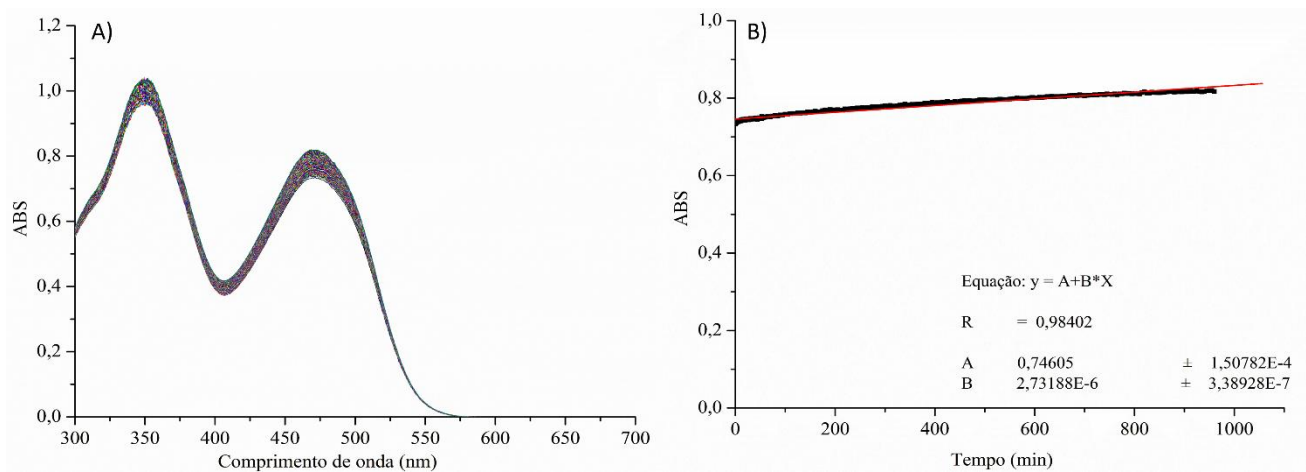
**Figura 3.35:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo SmMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 472 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.



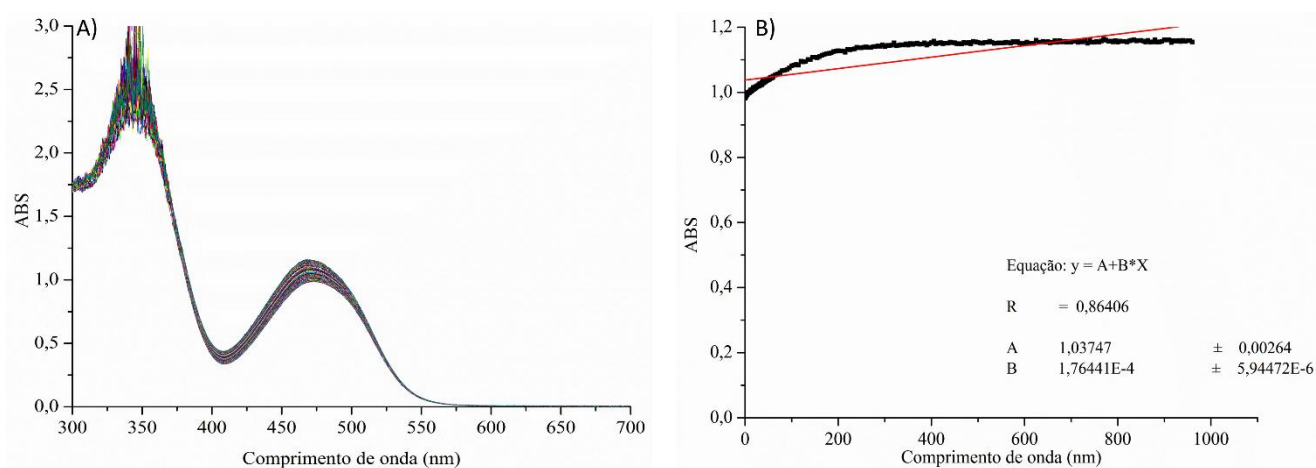
**Figura 3.36:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo EuMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 472 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.



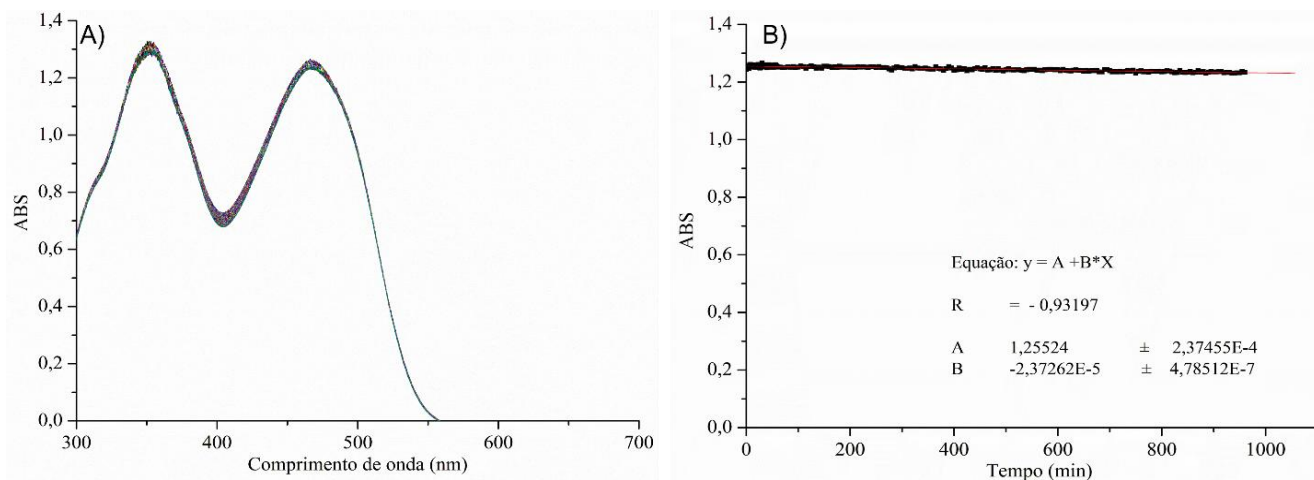
**Figura 3.37:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo GdMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 469 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.



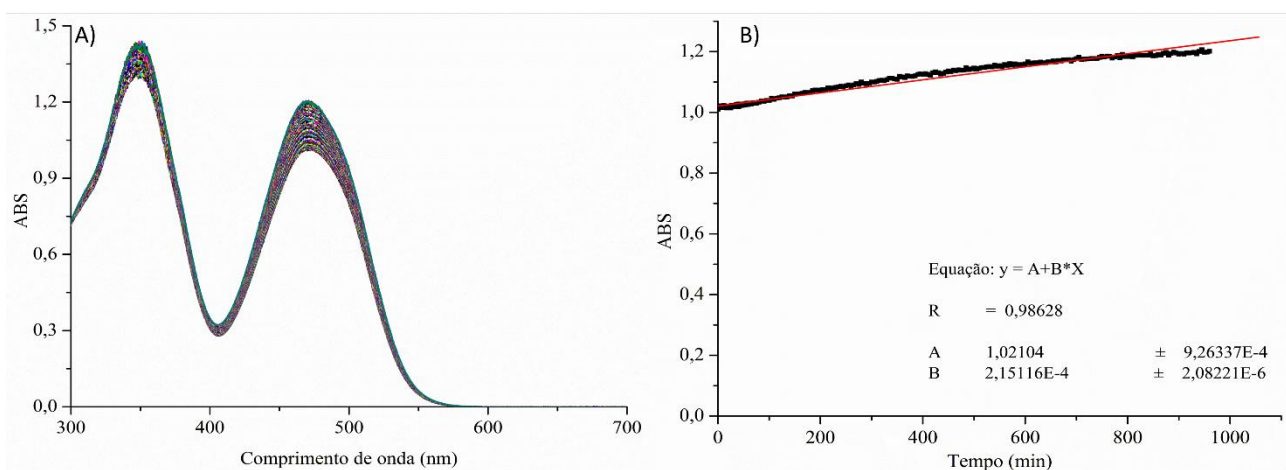
**Figura 3.38:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo TbMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 471 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.



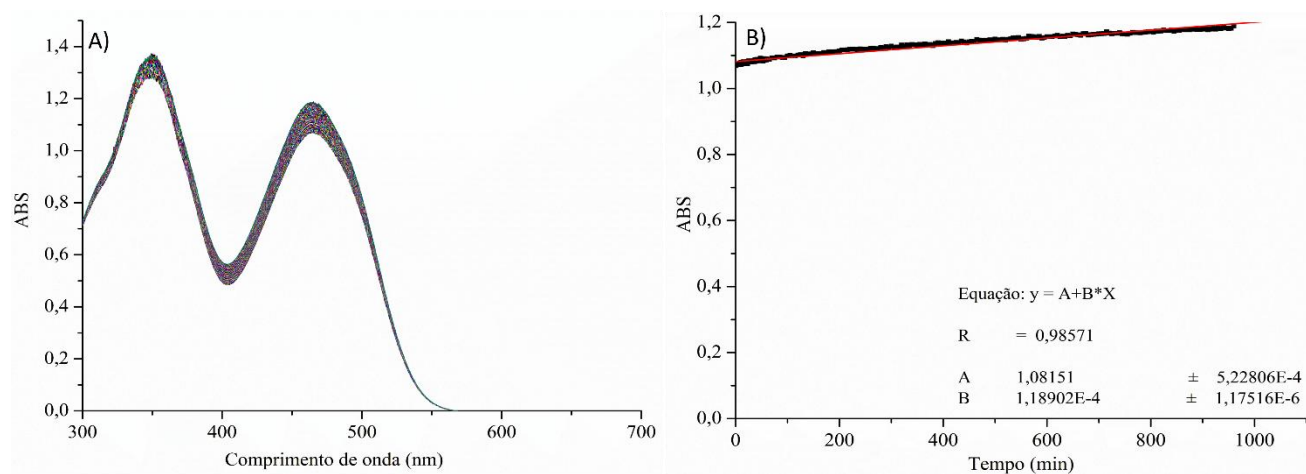
**Figura 3.39:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo DyMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 468 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.



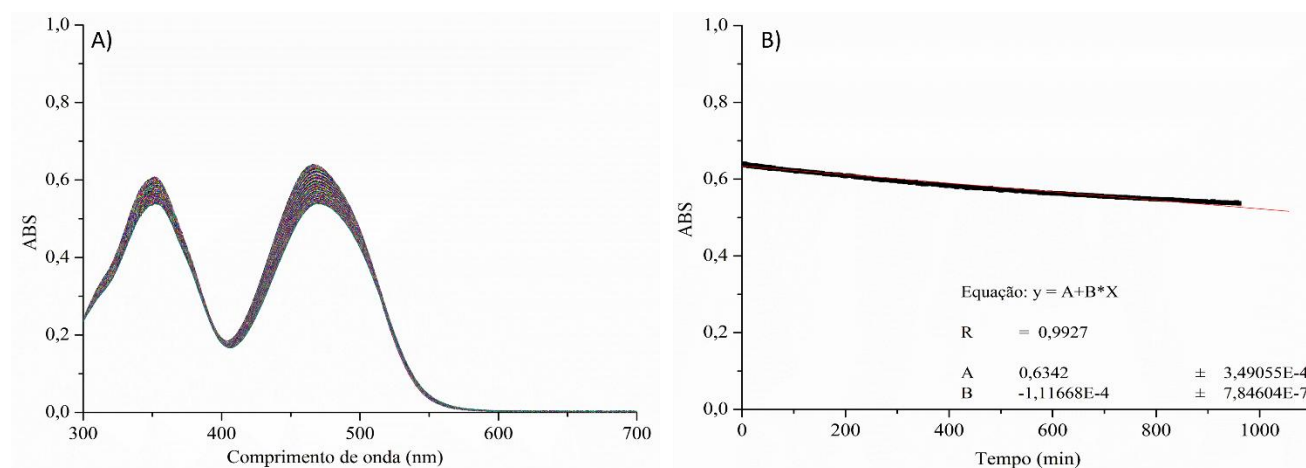
**Figura 3.40:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo HoMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 466 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.



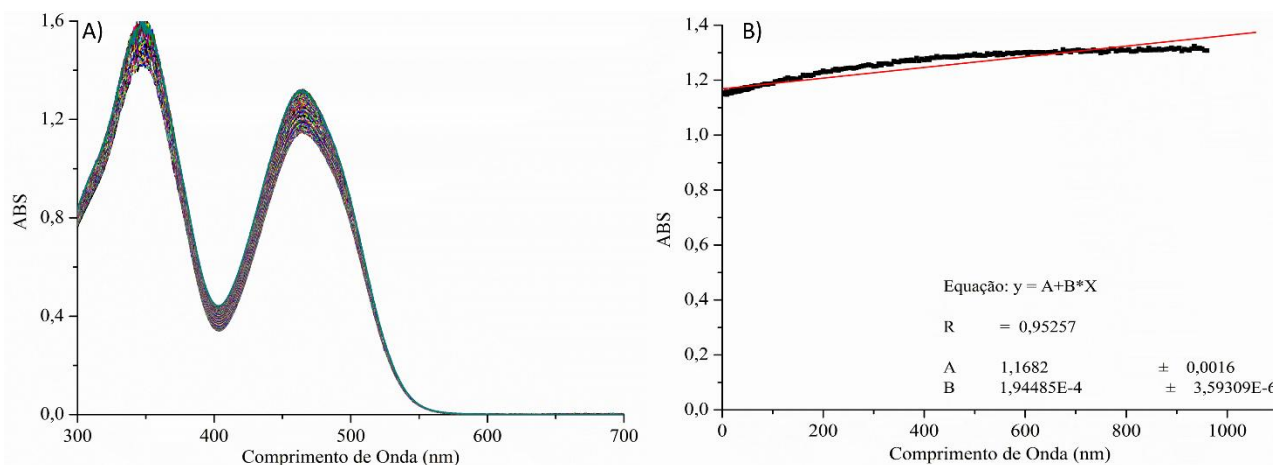
**Figura 3.41:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo ErMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 470 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.



**Figura 3.42:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo TmMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 465 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.



**Figura 3.43:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo YbMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 466 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.



**Figura 3.44:** A) Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo LuMC e B) Gráfico de absorbância máxima (em 464 nm) em função do tempo e seu respectivo ajuste matemático.

Ao se analisar os espectros apresentados nas Figuras 3.31(a) a 3.44(a), observa-se que as bandas exibem baixa variação nos comprimentos de onda máximos quando comparadas entre si, conforme registrado na Tabela 3.6. Esse comportamento já era esperado, sendo previamente observado nos estudos de absorção na região do ultravioleta (Seção 3.1.3) e também corroborando por dados da literatura envolvendo complexos de espiropiranos com íons lantanídeos (K. RAD et al., 2022; NETTO et al., 2024). Os espectros apresentam duas bandas principais, a primeira, situada na região de 300–400 nm, está associada a transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre os orbitais localizados no anel benzopirano e no anel indólico da molécula de espiropirano, esta banda é característica tanto do ligante livre (nas formas SP e MC) quanto do complexo (on e off), como já discutido na Seção 3.1.3 (F. REIS et al., 2020). A segunda banda, localizada na região do visível, também é atribuída a transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , conforme reportado na literatura (ATTIA et al., 2006).

É possível observar que, em alguns casos, as bandas se deslocam para cima (valores de maior absorbância), o que foi observado por Shiraishi para derivados de espiropirano, nos quais houve aumento de absorbância na presença de acetonitrila. Nesse estudo, a acetonitrila atuou como meio estabilizante da forma aberta (MC) devido à sua natureza polar, que interage favoravelmente com essa forma, mais polar que a forma fechada (SP). Ao ser dissolvido em tolueno, a absorbância da forma MC permaneceu baixa, pois o equilíbrio favorecia a forma SP. Contudo, a adição de acetonitrila levou a um aumento da absorbância de MC, que se estabilizou

em aproximadamente após 30 segundos, devido à baixa energia de ativação do processo ( $\sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). O uso de uma mistura de acetonitrila e água apresentou comportamento semelhante, indicando que a presença de solventes polares, mesmo aqueles que realizam ligações de hidrogênio, favoreceu a estabilização da forma aberta.(SHIRAIISHI; OSHIMA; HIRAI, 2024). Em casos, os valores de menor absorvância tendem a diminuir, o que também pôde ser observado na literatura para outros derivados espiro, em que Ivakhnenko demonstrou a diminuição de absorvância ao longo do tempo da molécula de espiro solubilizada em acetonitrila e no escuro também, ao ter a conversão da mesma de sua forma aberta merocianina, para a sua forma fechada espiro, passando por um processo de relaxamento (retornando ao seu estado fundamental) (IVAKHNENKO et al., 2018).

Portanto, para analisar esse comportamento ao longo do tempo, foram plotados gráficos de absorvância em função do tempo para todos os complexos estudados representados nas Figuras 3.31(b) - 3.44(b). A fim de descrever quantitativamente a variação da absorvância, os dados experimentais foram ajustados a um modelo linear ( $Y = a + bX$ ).

Em que  $y$  representa a absorvância em um dado instante,  $x$  corresponde ao tempo,  $A$  é o coeficiente linear, que pode ser interpretado como a absorvância inicial do sistema, e  $B$  é o coeficiente angular, indicando a taxa de variação da absorvância ao longo do tempo. Esse ajuste linear permite ser realizado a avaliação da tendência dos espectros, através da identificação da variação de absorvância, ou seja, se ela aumenta, diminui ou se mantém estável ao longo do tempo, o que fornece informações sobre a estabilidade e a cinética dos complexos analisados.

Um aspecto comum, que pode ser observado na análise dos espectros dos complexos foi que, em nenhum dos casos, a absorvância da banda presente na região do visível atingiu o valor zero, o que indica que não houve dissociação completa dos complexos em solução. Além disso, essa estabilidade foi corroborada por uma evidência macroscópica, em que mesmo após o período de análise, todas as amostras mantiveram a coloração alaranjada originalmente observada no início do experimento.

Para os complexos de lantânio (La), cério (Ce), gadolínio (Gd) e hólmio (Ho), foi identificado um comportamento de estabilidade, com variações inferiores a 2 % entre os valores iniciais e finais de absorvância, sugerindo que os mesmos apresentam menor suscetibilidade a passarem por processos de dissociação durante o período avaliado.

Por outro lado, os complexos de praseodímio (Pr) e érbio (Er) apresentaram as maiores variações de absorvância. O complexo de praseodímio exibiu uma redução de 28 % no valor de absorvância correspondente ao seu comprimento de onda máximo, indicando um possível processo de dissociação. Já, o complexo de érbio apresentou um aumento de 19 % na absorvância, o que pode estar relacionado a um efeito de aumento de estabilização dos complexos em condições de menor exposição à luz externa, reduzindo potenciais efeitos de fotodegradação. A Tabela 3.6 apresenta os valores dos máximos de absorvância (em nm) e suas variações percentuais para cada um dos complexos analisados, contemplando tanto variações positivas quanto negativas. A variação positiva de absorvância indica um aumento na capacidade de absorção ao longo do tempo, o que pode ser atribuído à formação de espécies ou estados eletrônicos que absorvem mais luz, refletindo processos de estabilização dos complexos. Por outro lado, a variação negativa representa uma diminuição na absorvância, geralmente associada à degradação, dissociação ou alterações estruturais dos complexos, que reduzem o número de centros ativos responsáveis pela absorção na região visível. Portanto, valores positivos sugerem aumento da estabilidade ou formação de novos complexos absorventes, enquanto valores negativos indicam processos de degradação ou perda de integridade dos complexos.

**Tabela 3.6:** Valores dos máximos de absorvância em nm referente as bandas dos complexos LnMC na região do visível e a variação de absorvância.

|             | <b>Complexos</b> | <b><math>\Delta</math>ABS (%)</b> |
|-------------|------------------|-----------------------------------|
| <b>LaMC</b> | 465              | + 4                               |
| <b>CeMC</b> | 477              | + 1                               |
| <b>PrMC</b> | 476              | - 28                              |
| <b>NdMC</b> | 474              | + 15                              |
| <b>SmMC</b> | 470              | + 6                               |
| <b>EuMC</b> | 478              | - 12                              |
| <b>GdMC</b> | 469              | + 2                               |
| <b>TbMC</b> | 471              | + 11                              |
| <b>DyMC</b> | 479              | + 17                              |
| <b>HoMC</b> | 465              | - 1                               |
| <b>ErMC</b> | 470              | + 19                              |
| <b>TmMC</b> | 464              | + 11                              |
| <b>YbMC</b> | 466              | - 16                              |
| <b>LuMC</b> | 464              | + 14                              |

### 3.1.6. Estudos de Solvatocromismo

O ligante espiropirano é amplamente estudado na literatura devido às suas propriedades solvatocrômicas, que refletem a sensibilidade da molécula às características do meio solvente. Vários estudos demonstram que o espiropirano exibe respostas espectroscópicas distintas em função da polaridade, da capacidade de doação de prótons e de outros parâmetros físico-químicos dos solventes empregados. Tian et al. (2014) conduziram uma investigação sobre como diferentes ambientes solventes influenciam o equilíbrio entre as formas aberta (merocianina) e fechada (espiropirano) da molécula. Este fenômeno, conhecido como solvatocromismo, ocorre devido a interações específicas entre soluto e solvente, tais como forças de dispersão, interações dipolo-dipolo e, particularmente, ligações de hidrogênio, que modulam a estabilidade conformacional do sistema.

Foram avaliados mais de vinte solventes, abrangendo desde sistemas apolares, como éter de petróleo e hexano, até solventes altamente polares, como etanol e metanol. Observou-se que

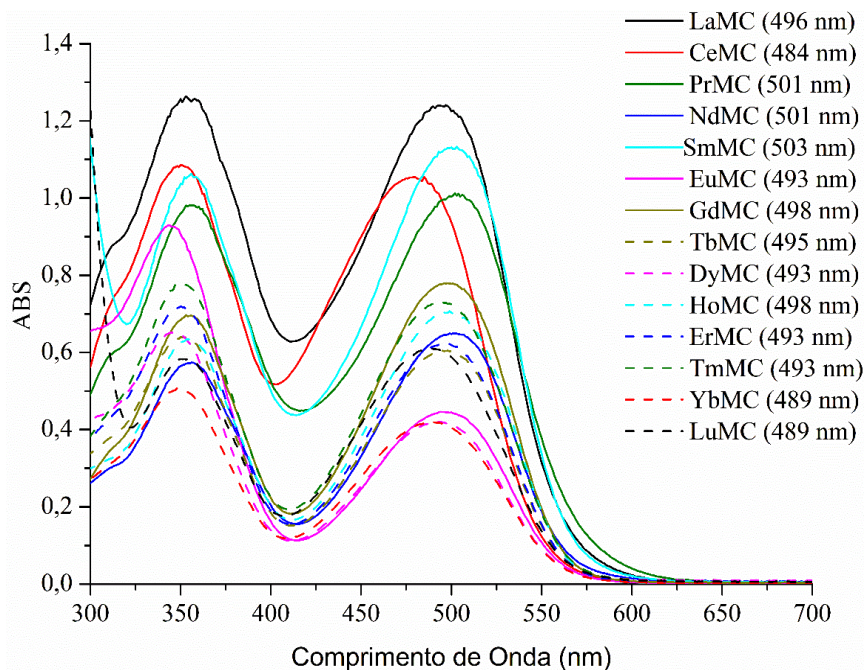
solventes apolares tendem a favorecer a forma fechada do espiropirano, resultando em alterações espectrais pouco expressivas. Por outro lado, solventes polares próticos, capazes de estabelecer ligações de hidrogênio, promovem a estabilização da forma aberta, intensificando as mudanças de cor associadas ao processo de isomerização. Solventes polares apróticos, como dimetilsulfóxido (DMSO) e acetonitrila, também foram analisados, demonstrando que, embora não formem ligações de hidrogênio diretas, são capazes de modular o equilíbrio conformacional por meio de interações dipolares (TIAN; TIAN, 2014).

Complementarmente, Abdollahi et al. (2017) aprofundaram a análise do comportamento solvatocrômico de materiais baseados em espiropirano, empregando uma gama de solventes com distintas propriedades. Seus resultados evidenciaram que, em meios próticos, o espiropirano apresenta um comportamento predominantemente irreversível, atribuído à formação de ligações de hidrogênio que estabilizam a forma aberta. Já em solventes apróticos, o sistema mantém caráter reversível, sustentado por interações menos específicas, como forças de dispersão e dipolo-dipolo. A elevada diversidade de solventes investigados revelou uma significativa variabilidade nos resultados, refletindo a complexidade das interações intermoleculares envolvidas. Essa heterogeneidade dificulta a obtenção de padrões solvatocrômicos consistentes, ressaltando a necessidade de uma criteriosa seleção do meio solvente em aplicações práticas, como no desenvolvimento de sensores químicos baseados em espiropirano (ABDOLLAHI; et. al, 2017).

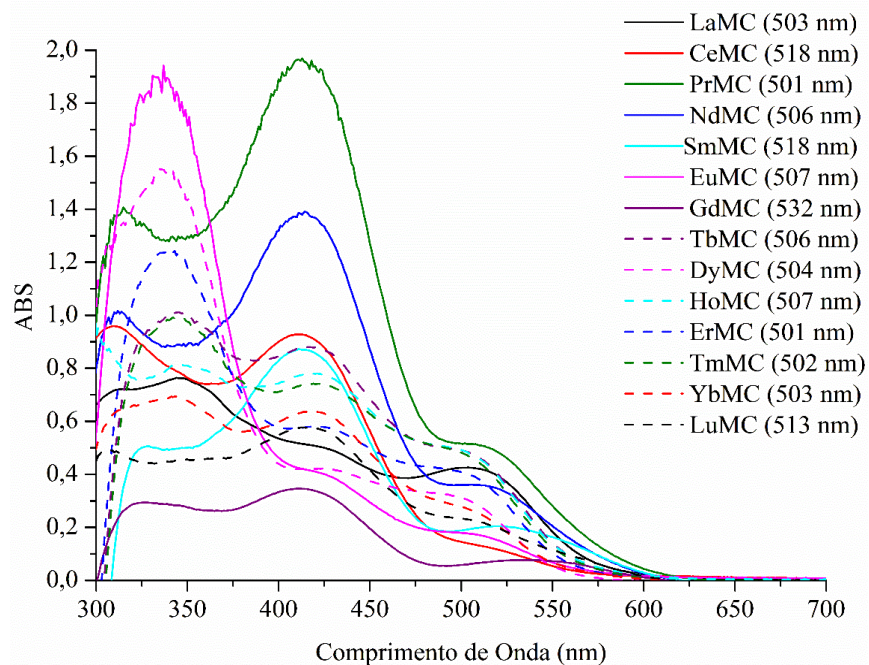
A fim de se minimizar essa variabilidade com a utilização de solventes com propriedades físico-química diferentes no presente estudo, optou-se pelo uso de solventes da classe dos álcoois de cadeia linear. Esta escolha visa estabelecer um conjunto mais homogêneo de propriedades físico-químicas, favorecendo a análise sistemática dos efeitos de polaridade e de interação soluto-solvente.

Inicialmente, tem-se que o ligante SPCOOH, na forma do isômero MC, apresentou colorações distintas nos cinco álcoois testados, variando de vermelho, em metanol, ao roxo, em 1-octanol. Após 12 horas sem exposição à luz UV ou visível, foi possível ser observado uma estabilização parcial do isômero MC nos solventes metanol, 1-propanol e 1-octanol. Esse comportamento está de acordo com estudos prévios (ABDOLLAHI; ALINEJAD; MAHDAVIAN, 2017; MENZONATTO; LOPES, 2022), os quais indicam que solventes

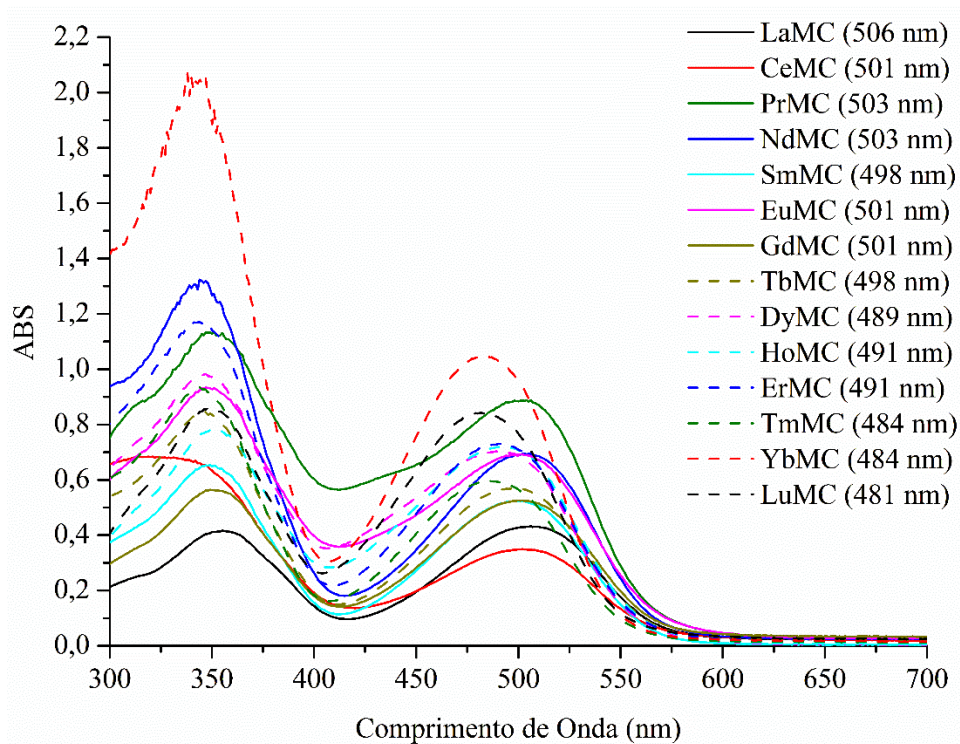
próticos promovem a estabilização desse isômero em derivados de espiropirano, devido à formação de ligações de hidrogênio entre o solvente e o soluto. Quando submetido à irradiação com luz visível, o isômero SP foi regenerado, evidenciando a reversibilidade do processo de isomerização. Os espectros de absorção dos complexos e do ligante SPCOOH nos solventes metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-octanol estão ilustrados nas Figuras 3.45 a 3.50.



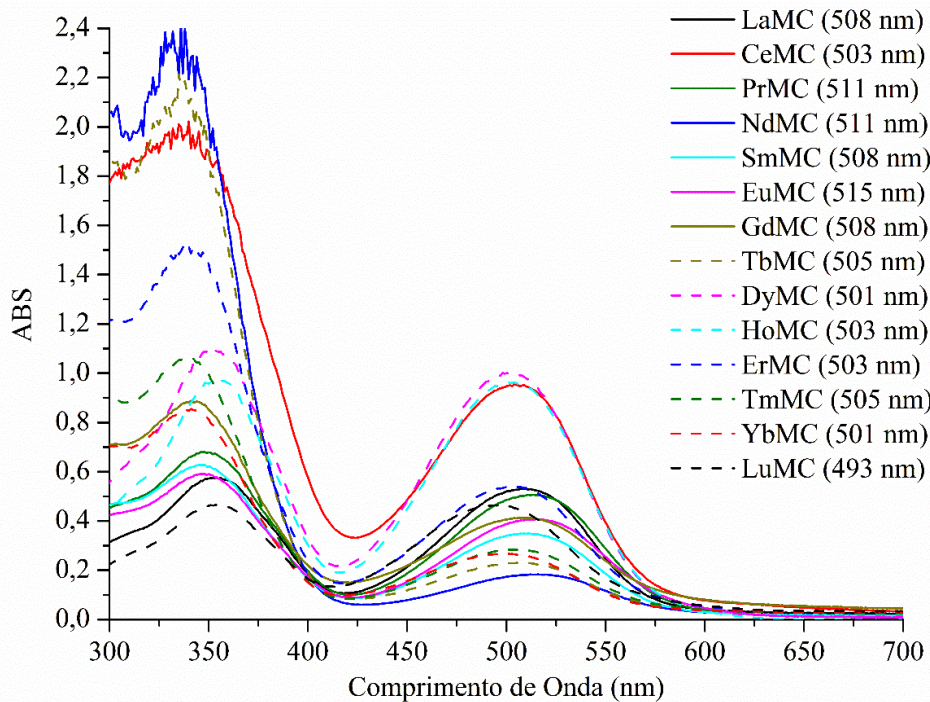
**Figura 3.45:** Espectros de absorção na região do UV-vis para os complexos LnMC em metanol.



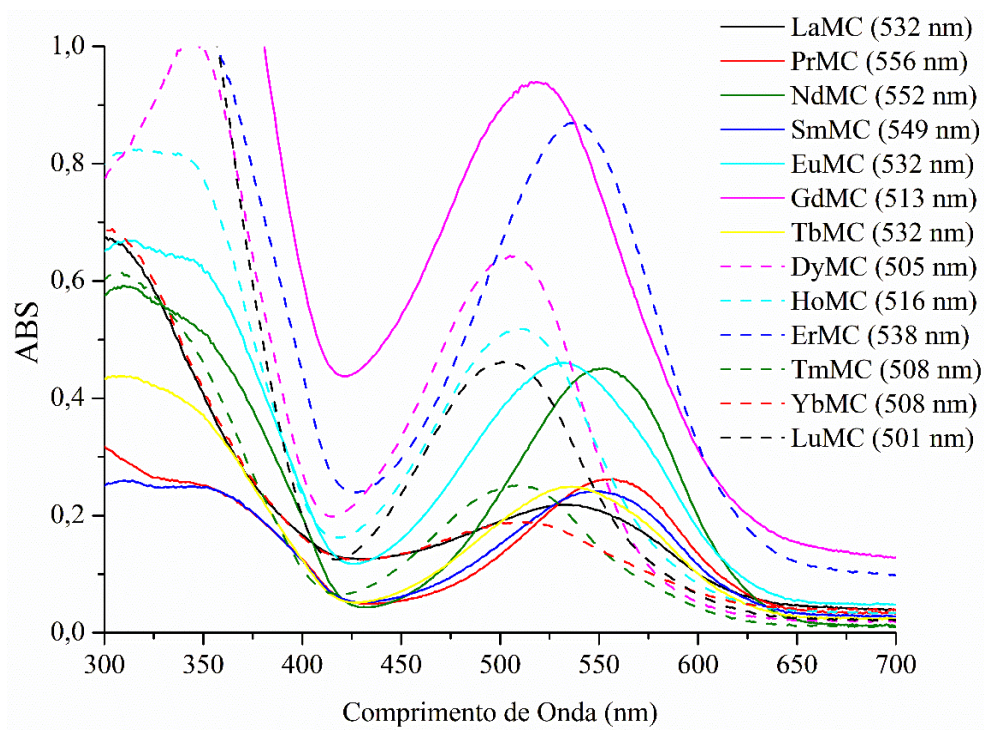
**Figura 3.46:** Espectros de absorção na região do UV-vis para os complexos LnMC em etanol.



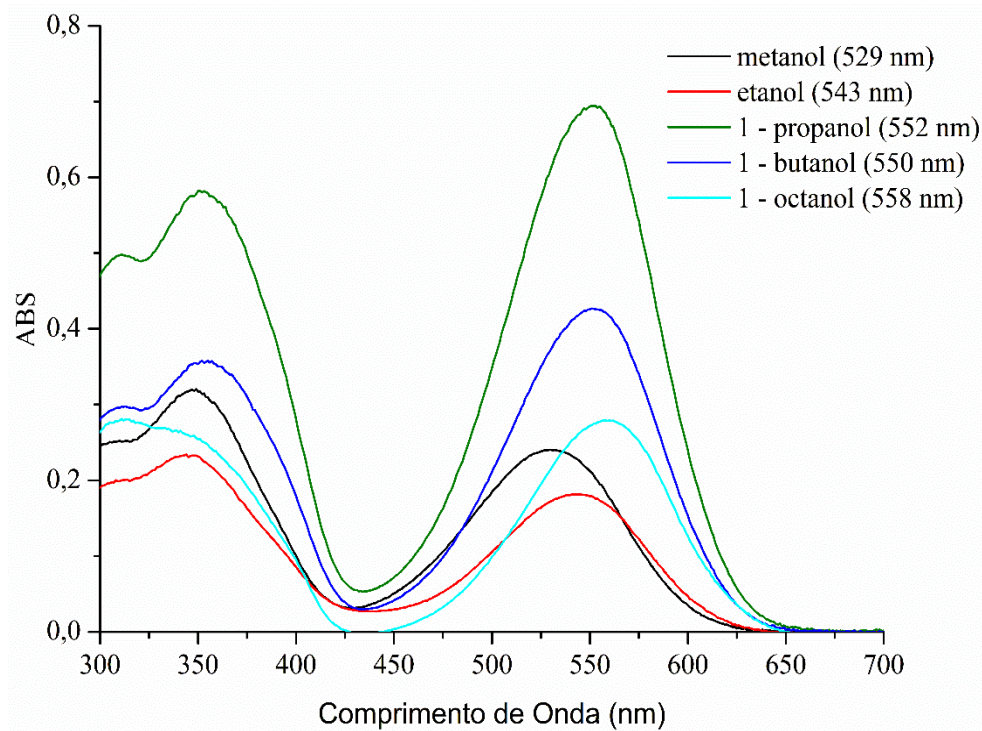
**Figura 3.47:** Espectros de absorção na região do UV-vis para os complexos LnMC em 1-propanol.



**Figura 3.48:** Espectros de absorção na região do UV-vis para os complexos LnMC em 1-butanol.



**Figura 3.49:** Espectros de absorção na região do UV-vis para os complexos LnMC em 1-octanol.



**Figura 3.50:** Espectros de absorção na região do UV-vis para o ligante SPCOOH em todos os álcoois utilizados.

Os complexos apresentaram cores distintas ao serem solubilizados, sendo avermelhada mais forte para o metanol e o 1-propanol, e alaranjada para o etanol, o 1-butanol e para o 1-octanol. Esse resultado é um indicativo da reação de complexação, uma vez que o mesmo comportamento (adquirir cores diferentes em diferentes solventes), pode ser observado tanto para o ligante espiro (MIGUEZ et al., 2019; TIAN; TIAN, 2014), quanto para o ligante na presença de outros metais, como o Cobalto (MIGUEZ et al., 2020) e o Chumbo (LIU et al., 2022).

Analisando-se então primeiramente os espectros em metanol (Figura 3.45), é possível notar que eles apresentam o mesmo perfil para todos os complexos, com valores de comprimento de onda máximo muito próximos. Essa evidência pode ser observada para as bandas do visível (Tabela 3.7), que variaram de 489 até 503 nm.

Um comportamento análogo é apresentado para os complexos em etanol (Figura 3.46), 1-propanol (Figura 3.47), 1-butanol (Figura 3.48) e para o 1-octanol (Figura 3.50), em que os espectros possuem também um mesmo perfil entre os complexos, com valores de comprimento

de onda representados na Tabela 3.7, variando entre 503 – 532 nm, 481 – 506 nm, 493 – 515 nm e 501 – 556 nm respectivamente, para as bandas observadas na região do visível, com uma ressalva para o caso do etanol, em que as bandas analisadas não estão muito bem definidas.

Ao avaliar o espectro do ligante SPCOOH nos diferentes solventes, observa-se que os comprimentos de onda máximos variam, refletindo a interação entre o ligante e cada meio. No metanol, o máximo ocorre em 529 nm, enquanto no etanol, ele se desloca para 543 nm. Este deslocamento progressivo continua em 1-propanol, 1-butanol e 1-octanol, com valores de máximo em 552 nm, 550 nm e 558 nm, respectivamente.

**Tabela 3.7:** Valores de máximo de comprimento de onda, em nm referente as bandas do visível em metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-octanol

|               | Metanol | Etanol | 1-Propanol | 1-Butanol | 1-Octanol |
|---------------|---------|--------|------------|-----------|-----------|
| <b>SPCOOH</b> | 529     | 543    | 552        | 550       | 558       |
| <b>LaMC</b>   | 496     | 503    | 506        | 508       | 532       |
| <b>CeMC</b>   | 486     | 518    | 501        | 503       | -         |
| <b>PrMC</b>   | 501     | 501    | 503        | 511       | 556       |
| <b>NdMC</b>   | 501     | 506    | 503        | 511       | 552       |
| <b>SmMC</b>   | 503     | 518    | 498        | 508       | 549       |
| <b>EuMC</b>   | 493     | 507    | 501        | 515       | 532       |
| <b>GdMC</b>   | 498     | 532    | 501        | 508       | 513       |
| <b>TbMC</b>   | 495     | 506    | 498        | 505       | 532       |
| <b>DyMC</b>   | 493     | 504    | 489        | 501       | 505       |
| <b>HoMC</b>   | 489     | 507    | 491        | 503       | 516       |
| <b>ErMC</b>   | 489     | 501    | 491        | 503       | 538       |
| <b>TmMC</b>   | 496     | 502    | 484        | 505       | 508       |
| <b>YbMC</b>   | 486     | 503    | 484        | 501       | 508       |
| <b>LuMC</b>   | 501     | 513    | 481        | 493       | 501       |

Analisando-se a Tabela 3.7, tem-se que é possível observar uma variação nos valores máximos de comprimento de onda (em nm) das bandas do visível para os diferentes solventes

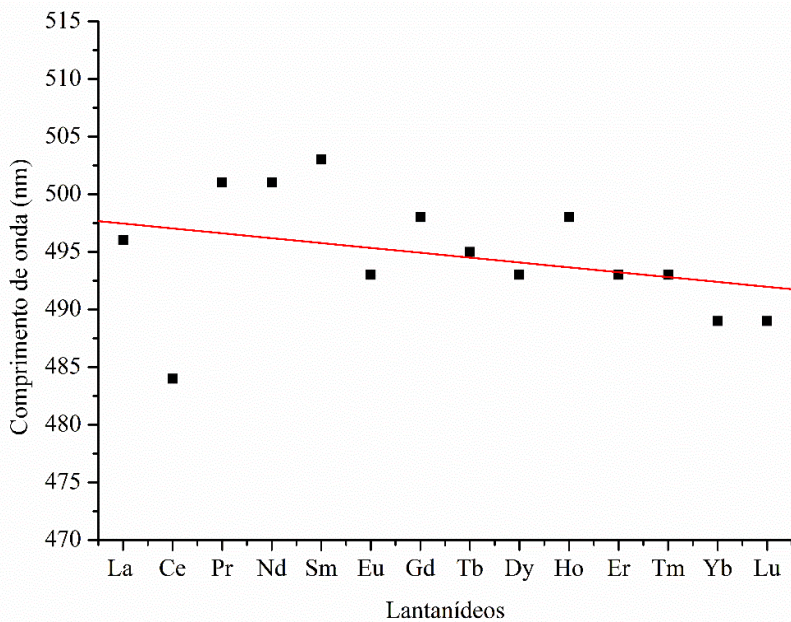
analisados: metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-octanol. De maneira geral, percebe-se que os valores tendem a aumentar com o aumento do tamanho da cadeia carbônica do álcool, ou seja a medida que o meio está se tornando menos polar. O que por sua vez, pode estar ocasionando um efeito batocrômico, em que há o deslocamento das bandas para maiores valores de comprimento de onda, ou seja, à medida que o meio está se tornando menos polar, a energia necessária para se excitar o elétron do estado fundamental para o estado excitado se torna menor e como energia e comprimento de onda são inversamente proporcionais de acordo com a fórmula:  $E = \frac{hc}{\lambda}$ , o valor de comprimento de onda diminui.

O ligante SPCOOH apresenta os maiores valores de comprimento de onda entre os listados, variando de 529 nm no metanol até 558 nm no 1-octanol, evidenciando um deslocamento batocrômico à medida que a cadeia do solvente se torna mais longa e menos polar. De forma semelhante, compostos como LaMC e CeMC também mostram esse comportamento, embora com valores menores, sendo que CeMC não apresenta um valor registrado para 1-octanol, possivelmente por ausência de solubilidade.

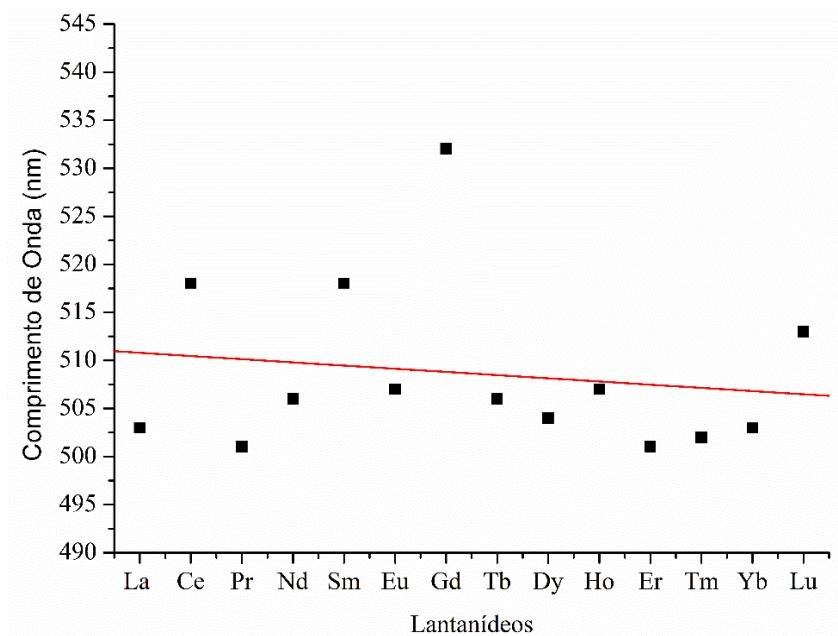
Analisando-se ainda os valores observados de comprimento de onda para o ligante SPCOOH, nota-se ainda que há uma diminuição deste à medida que há um aumento de polaridade do meio, ou seja, está ocorrendo o solvatocromismo negativo, e de acordo com a literatura (BALMOND et al., 2016; TIAN; TIAN, 2014; ZHANG et al., 2021), as moléculas de espiropirano com grupos fortes retiradores de elétrons, como o nitro (NO<sub>2</sub>), apresentam um fenômeno conhecido como solvatocromismo negativo. Esse fenômeno é caracterizado pelo deslocamento das bandas da região visível para comprimentos de onda menores à medida que a polaridade do solvente aumenta, e a razão para isso está na diferença de estabilização dos estados fundamental e excitado da molécula em solventes polares, uma vez que a presença de um grupo retirador de elétrons torna o estado excitado mais sensível ao ambiente polar, reduzindo a energia desse estado de maneira significativa em comparação ao estado fundamental. Em consequência, a diferença de energia entre esses estados aumenta, deslocando as bandas de absorção para menores comprimentos de onda. O que não pode ser verificado para os valores de máximo comprimento de onda para os complexos LnMC.

Para analisar o comportamento desses complexos e verificar se os valores de comprimento de onda seguem um padrão, foram plotados gráficos mostrando os máximos de

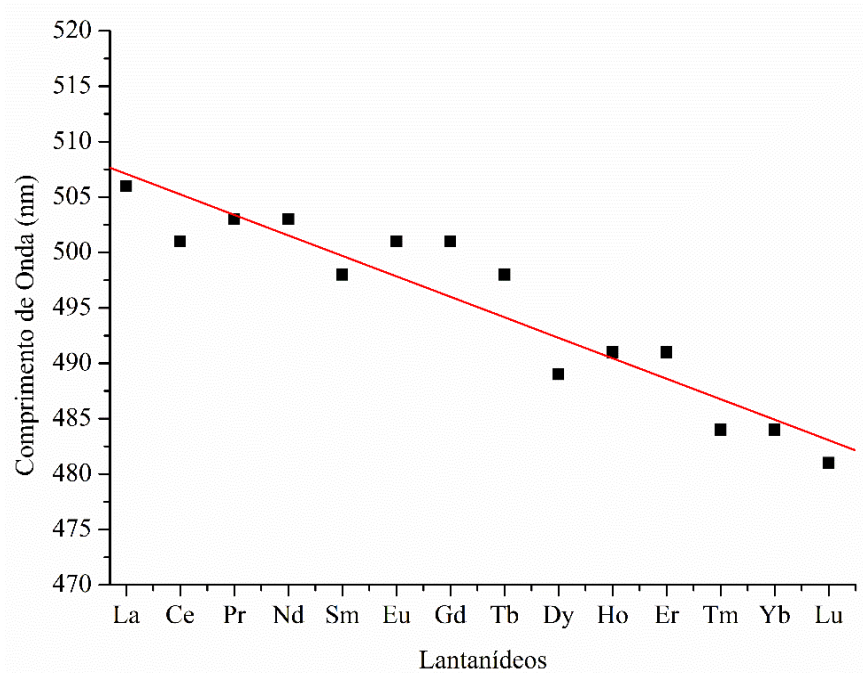
absorbância dos centros metálicos em cada um dos solventes utilizados. As figuras correspondentes são: Figura 3.51 (metanol), Figura 3.52 (etanol), Figura 3.53 (1-propanol), Figura 3.54 (1-butanol) e Figura 3.55 (1-octanol). Além disso foi plotado um gráfico de valores de máximo comprimento de onda x solvente utilizado para o ligante SPCOOH representado na Figura 3.55.



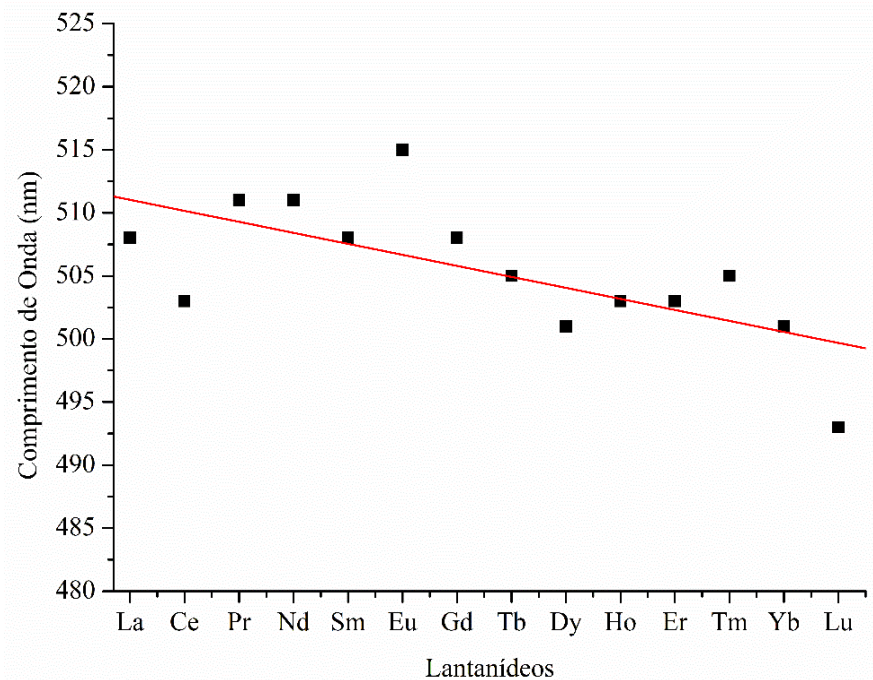
**Figura 3.51:** Valores de máximo de comprimento de onda observados nos espectros dos complexos LnMC em metanol.



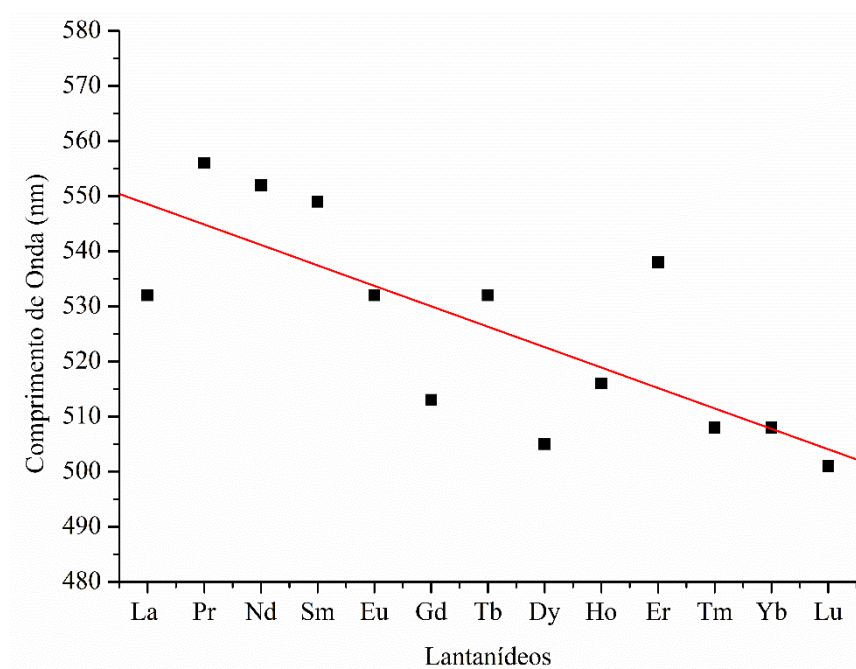
**Figura 3.52:** Valores de máximo de comprimento de onda observados nos espectros dos complexos LnMC em etanol.



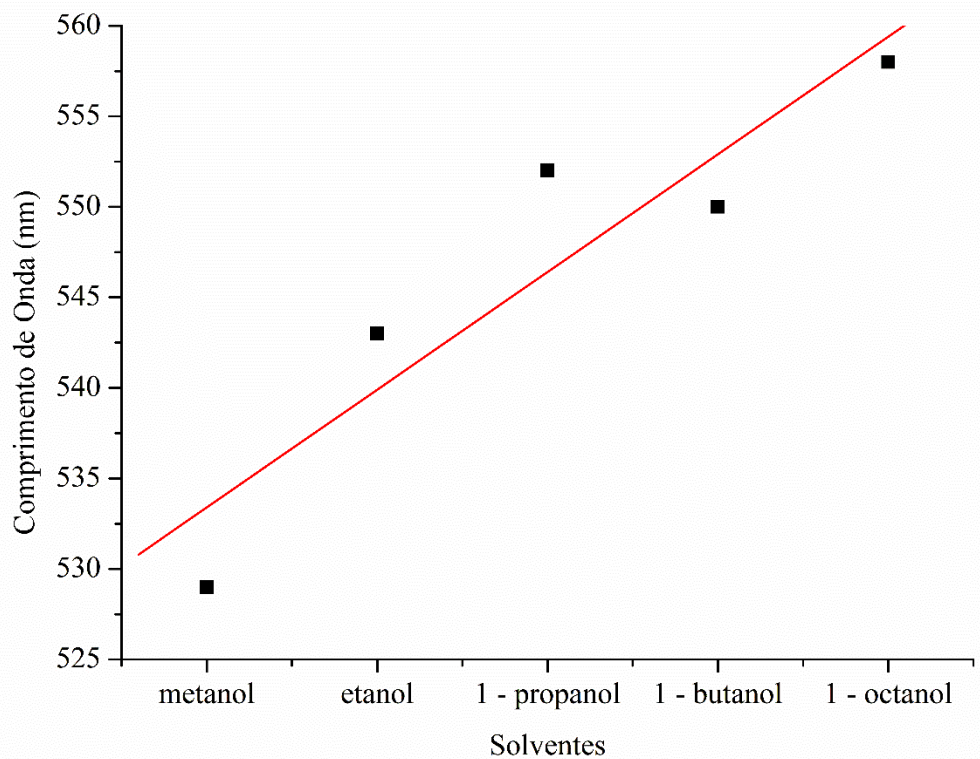
**Figura 3.53:** Valores de máximo de comprimento de onda observados nos espectros dos complexos LnMC em 1-propanol.



**Figura 3.54:** Valores de máximo de comprimento de onda observados nos espectros dos complexos LnMC em 1-butanol.



**Figura 3.55:** Valores de máximo de comprimento de onda observados nos espectros dos complexos LnMC em 1-octanol.



**Figura 3.56:** Valores de máximo de comprimento de onda observados nos espectros do ligante SPCOOH nos diferentes álcoois.

Ao analisar os gráficos sobre os experimentos nos complexos, nota-se que para todos os solventes, com exceção do etanol, houve uma tendência de diminuição dos valores de comprimento de onda, à medida que o número atômico aumenta, seguindo o mesmo padrão observado na contração lantanídica, isso justamente ocorre devido ao aumento de energia necessário para que ocorra a excitação do elétron do estado fundamental para o estado, uma vez que com a diminuição do raio iônico observado na contração lantanídica a força exercida pelo núcleo sobre a região de densidade eletrônica aumenta e como:  $E = \frac{hc}{\lambda}$ , o aumento de energia acarreta em uma diminuição do valor de comprimento de onda (ATTIA et al., 2006).

Ao analisar a Figura 3.50, observa-se que, para os complexos em metanol, os comprimentos de onda das bandas na região do visível variam entre 483 e 503 nm, com uma correlação de  $R^2 = 0,33$ . Já no caso do etanol (Figura 3.51), as bandas apresentam uma variação de 501 a 532 nm, com um valor de correlação ainda menor ( $R^2 = 0,15$ ). No entanto, nesse caso,

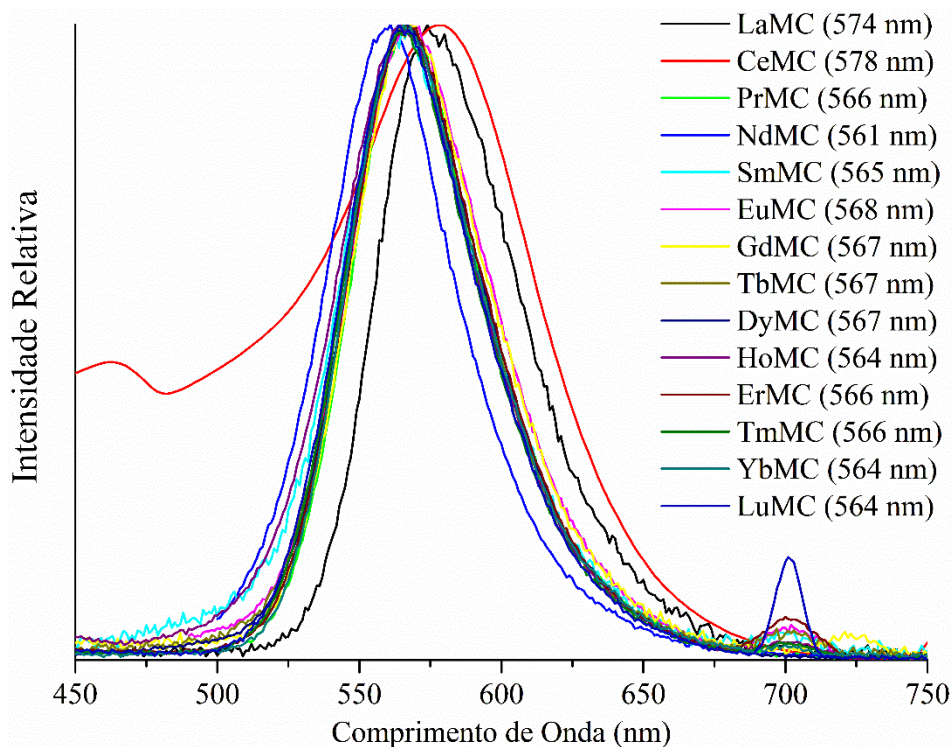
as bandas analisadas não estão bem definidas e podem ser consideradas como “ombros”, conforme observado nos espectros da Figura 3.46.

No entanto, no caso do 1-propanol (Figura 3.52), foi observada uma forte correlação linear entre o lantanídeo utilizado e o comprimento de onda, com um coeficiente de determinação  $R^2 = 0,94$ . Esse resultado indica uma interação mais intensa por ligações de hidrogênio entre o solvente e o soluto, com os valores de comprimento de onda variando de 481 a 506 nm. Já para os dois últimos álcoois, os valores de  $\lambda_{\max}$  apresentaram variações de 493 a 515 nm para o 1-butanol (Figura 3.53) e de 501 a 556 nm para o 1-octanol (Figura 3.54), com coeficientes de correlação de 0,67 e 0,76, respectivamente. Dado que não foi identificada uma tendência clara entre a polaridade dos solventes e os complexos LnMC, é possível que as interações por ligações de hidrogênio estejam influenciando as variações observadas nos comprimentos de onda.

A Figura 3.56 exibe a relação entre os valores máximos de comprimento de onda e os solventes utilizados para o ligante SPCOOH. Observa-se uma variação de 529 a 558 nm, com um coeficiente de correlação de 0,92. Nota-se que os valores de comprimento de onda diminuem à medida que a polaridade dos solventes aumenta, evidenciando o fenômeno do solvatocromismo negativo, conforme discutido anteriormente.

### **3.1.7. Espectroscopia eletrônica de emissão**

Os lantanídeos apresentam como uma de suas propriedades a fluorescência, e a espectroscopia eletrônica de emissão foi realizada para os complexos de coordenação deles, com o intuito de se obter um maior entendimento sobre esta propriedade e como ela se comporta nos complexos. Os espectros de emissão para os complexos LnMC estão representados na Figura 3.57, juntamente com os valores de máximo de comprimento de onda para cada complexo.



**Figura 3.57:** Espectros de Emissão para os complexos LnMC em acetonitrila, excitados por uma fonte de radiação externa com um valor de comprimento de onda de 460 nm.

As bandas de emissão dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  são caracterizadas por sua distribuição em diferentes regiões espectrais e por sua natureza intrinsecamente estreita. Além disso, as energias de suas transições eletrônicas são amplamente independentes do ambiente de coordenação, permitindo que esses íons sejam considerados emissores quase esféricos em solução. Outra característica notável é o longo tempo de vida do estado excitado, que pode atingir até 10 milissegundos, reduzindo a necessidade de considerar a anisotropia da emissão (dependência da direção da emissão da luz em relação à orientação das moléculas emissoras), entretanto nos complexos estudados, observou-se que todas as bandas apresentaram um perfil semelhante em termos de largura (ZINNA; DI BARI, 2015). Além disso, os valores de comprimento de onda máximo variaram de 561 a 578 nm. Estudos anteriores relataram complexos contendo o mesmo derivado de espiropirano e os metais lantânio, zinco e európio, nos quais os espectros de emissão exibiram um perfil de banda semelhante (mais alargado), com valores de comprimento de onda máximo variando de 550 a 600 nm, portanto, é possível inferir que o ligante espiropirano é responsável

por essa característica. (F. REIS et al., 2020; MIGUEZ et al., 2020; NETTO et al., 2024). Se observa ainda uma banda na região de 700 nm para o espectro do complexo LuMC, condizente com a literatura, em que compostos de lutécio podem emitir bandas nas regiões de 579, 629, 706 e 776 nm (ZANG; ZHAO, 2020).

De acordo com a literatura (MIGUEZ et al., 2020; NETTO et al., 2024), a coordenação aos centros metálicos intensifica as bandas de emissão do complexo em comparação com as bandas do ligante puro SPCOOH em solução. Esse efeito ocorre devido ao processo de quenching vibracional (mecanismo pelo qual a energia de excitação é dissipada através de interações vibracionais, reduzindo a eficiência da emissão de fluorescência) (LAKOWICZ, 2006).

A análise dos espectros revela que os complexos LaMC e CeMC apresentam seus máximos de emissão deslocados para maiores comprimentos de onda em comparação com os demais. Esse comportamento sugere um maior relaxamento do estado excitado, um processo no qual a molécula perde parte da energia absorvida antes de emitir luz, resultando em emissões de menor energia. Uma explicação para esse efeito está no maior raio iônico do lantânio e do cério, que possibilita um maior número de coordenação e, conseqüentemente, um ambiente estrutural mais amplo e menos rígido. Esse fator reduz a demanda energética para a fluorescência, facilitando a dissipação de energia antes da emissão e deslocando o máximo de emissão para regiões de menor energia no espectro (LAKOWICZ, 2006).

# **CAPÍTULO 4**

## **CONCLUSÕES**

## 4. CONCLUSÕES

Com base no exposto no presente trabalho, pode-se concluir que foram realizadas as sínteses propostas para os complexos de coordenação com os íons lantanídeos  $\text{La}^{3+}$  -  $\text{Lu}^{3+}$ , com exceção do  $\text{Pm}^{3+}$ . Os complexos foram caracterizados pelas técnicas: espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível, espectroscopia eletrônica de emissão e espectrometria de massas. Além disso, foram realizados estudos para todos os compostos de coordenação de cinética de estabilidade em acetonitrila e estudos de solvatocromismo nos álcoois: metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), 1-propanol ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ), 1-butanol ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) e 1-octanol ( $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ ).

Para as análises estruturais, as técnicas de espectroscopia no infravermelho e Raman se mostraram complementares na análise dos complexos sintetizados. A espectroscopia de infravermelho permitiu a identificação detalhada das bandas vibracionais associadas aos grupos funcionais do ligante  $\text{SPCOOH}$  e seus deslocamentos após a formação dos complexos, confirmando interações moleculares, como a coordenação do grupo carbonila ao íon metálico. O que deu indícios da formação dos complexos. Já a espectroscopia Raman, ao evidenciar deslocamentos batocrômicos e a ausência de determinadas bandas no complexo, forneceu informações adicionais sobre as interações entre o metal e o ligante, especialmente sobre a alteração nas ligações  $\text{C}=\text{O}$ , o que corroborou com as análises de infravermelho dando indícios de formação para os complexos.

Para as análises realizadas de espectrometria de massas, observou-se a formação dos compostos de coordenação com ligantes em diferentes quantidades ao redor do centro metálico, sendo com dois ou três ligantes  $\text{SPCOOH}$ , corroborando com a literatura, que descreve comportamentos semelhantes para outros metais e ligantes. Além disso, foi possível observar a coordenação de moléculas de água e contra íons, como o nitrato, em diferentes estequiometrias, confirmando a capacidade de íons lantanídeos em formar complexos com altos números de coordenação.

Analisando -se as propriedades eletrônicas dos complexos, por espectroscopia de absorção na região do UV-vis, concluem-se que houve um indício de formação dos mesmos, evidenciada pelo deslocamento hipsocrômico das bandas na região do visível, comparando ligante com

complexo. Houve também uma tendência de redução do comprimento de onda máximo ao longo da série, podendo ser associada à contração lantanídica, que ocorre ao longo da série. A dissociação dos complexos sob radiação visível, observada nos espectros de UV-vis, reforça a influência do isômero SP na coordenação com os íons metálicos. Foram realizados estudos de cinética de estabilidade em acetonitrila, em que os complexos sintetizados apresentaram uma boa estabilidade para o solvente acetonitrila, sem evidências de dissociação completa ao longo do tempo, sendo corroborados com a evidência, macroscópica da manutenção da coloração original das amostras, após a realização das análises.

A influência da polaridade dos álcoois e das interações intermoleculares sobre os complexos e o ligante SPCOOH foram investigadas. O comportamento observado para os complexos LnMC sugere que, embora a contração lantanídica tenha um papel relevante na variação dos comprimentos de onda, outros fatores, como interações específicas entre o solvente e os complexos, também devem ser considerados. A forte correlação encontrada no 1-propanol indica que as ligações de hidrogênio podem afetar significativamente a estabilização dos estados eletrônicos dos complexos, enquanto a ausência de uma tendência clara para outros solventes reforça a complexidade dessas interações. Já para o ligante SPCOOH, o deslocamento batocrômico com o aumento do tamanho da cadeia carbônica dos álcoois confirma o efeito do solvatocromismo negativo, destacando a sensibilidade desse sistema às propriedades do meio.

A propriedade de fluorescência foi investigada através da técnica de espectroscopia eletrônica de emissão, em que foi comprovado que todos os compostos apresentam a mesma, entretanto todas as bandas apresentaram um perfil semelhante, além de valores de comprimento de onda máximo próximos, o que pode ser atribuído a presença do derivado espiropirano SPCOOH, sendo condizente com o observado na literatura.

Em resumo, os resultados obtidos demonstram a relevância dos complexos de coordenação com íons lantanídeos com derivado espiropirano, destacando suas propriedades estruturais, eletrônicas e em especial solvatocrômica, o que expande a literatura e de forma inédita conta com a presença, em um mesmo trabalho, de todos os lantanídeos (com exceção do promécio) associados a um derivado espiropirano. Esta tese evidencia a possibilidade de estudo adicionais a serem realizados, além de associação destes compostos a outros materiais.

**CAPÍTULO 5**  
**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. et al. Lanthanide complexes of spiropyran photoswitch and sensor: Spectroscopic investigations and computational modelling. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 17, n. 2, p. 221–230, 2018.

ABDOLLAHI, A.; ALINEJAD, Z.; MAHDAVIAN, A. R. Facile and fast photosensing of polarity by stimuli-responsive materials based on spiropyran for reusable sensors: A physico-chemical study on the interactions. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 26, p. 6588–6600, 2017.

ATTIA, M. S. et al. Effect of complexation with lanthanide metal ions on the photochromism of (1,3,3-trimethyl-5'-hydroxy-6'-formyl-indoline-spiro2,2'-[2h] chromene) in different media. **International Journal of Photoenergy**, v. 2006, p. 1–9, 2006.

BALDRIGHI, M. et al. Probing Metal Ion Complexation of Ligands with Multiple Metal Binding Sites: The Case of Spiroprans. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 39, p. 13976–13984, 19 set. 2016.

BAMFIELD, P. **Chromic Phenomena**. 2 nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010.

BAO, G. et al. Learning from lanthanide complexes: The development of dye-lanthanide nanoparticles and their biomedical applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 429, p. 213642, 2021.

BÜNZLI, J. C. G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions. **Accounts of Chemical Research**, v. 39, n. 1, p. 53–61, 2006.

CARDANO, F.; DEL CANTO, E.; GIORDANI, S. Spiroprans for light-controlled drug delivery. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 41, p. 15537–15544, 2019.

CHEN, X.; LIU, Y.; TU, D. **Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.

CHERNYSHEV, A. V. et al. Metal complexes of new photochromic chelator: Structure, stability and photodissociation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 265, p. 1–9, 2013.

COBAN, M. B. et al. Multifunctional Dy@PVP and Ho@PVP one-dimensional nanofibers: Electrospinning synthesis, luminescent and magnetic properties. **Journal of Molecular**

**Structure**, v. 1272, p. 134117, 2023.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

DAY, J. H. Thermochromism. **Chemical Reviews**, v. 63, n. 1, p. 65–80, 1 fev. 1963.

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

DE SOUSA, F. B.; ALEXIS, F.; GIORDANI, S. Editorial: Photochromic Materials: Design and Applications. **Frontiers in Materials**, v. 8, n. July, p. 1–3, 29 jul. 2021.

DIERCKS, C. S. et al. Conceptual Advances from Werner Complexes to Metal–Organic Frameworks. **ACS Central Science**, v. 4, n. 11, p. 1457–1464, 28 nov. 2018.

DOLGOPOLOVA, E. A. et al. Connecting Wires: Photoinduced Electronic Structure Modulation in Metal–Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 13, p. 5350–5358, 2019.

DU, J. et al. Inorganic photochromic materials: Recent advances, mechanism, and emerging applications. **Responsive Materials**, v. 2, n. 2, p. 1–22, 2024.

DURR, H.; BOUAS-LAURENT, H. **Photochromism Molecules and systems**. [s.l.] Elsevier, 2003.

ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 189–227, 2010.

EPSTEIN, E. et al. Force-Modulated Equilibria of Mechanophore-Metal Coordinate Bonds. **Chemistry of Materials**, v. 32, n. 9, p. 3869–3878, 2020.

F. REIS, I. et al. Structural and Electronic Characterization of a Photoresponsive Lanthanum(III) Complex Incorporated into Electrospun Fibers for Phosphate Ester Catalysis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 25, p. 28607–28615, 24 jun. 2020.

FAN, Y. et al. Upcycling waste expanded polystyrene into UV-excited dual-mode multicolor luminescent electrospun fiber membranes for advanced anti-counterfeiting. **RSC Advances**, v. 13, n. 15, p. 10123–10134, 2023.

FANKHAUSER, F. I.; OTT, M.; MUNTEANU, M. Diagnosis of non-exudative (DRY) age related macular degeneration by non-invasive photon-correlation spectroscopy. **Romanian journal of ophthalmology**, v. 60, n. 2, p. 79–89, 2016.

FERINGA, R. et al. Single wavelength colour tuning of spiropyran and dithienylethene based photochromic coatings. **Materials Advances**, v. 3, n. 1, p. 282–289, 2022.

FEUERSTEIN, T. J. et al. Investigating the Photochemistry of Spiropyran Metal Complexes with Online LED-NMR. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 22, p. 15479–15486, 18 nov. 2019.

FILLEY, J. et al. Magnesium and calcium chelation by a bis-spiropyran. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 117, n. 3, p. 193–198, 1998.

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

FRY, C.; THOENNESSEN, M. Discovery of dysprosium, holmium, erbium, thulium, and ytterbium isotopes. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 99, n. 5, p. 520–544, set. 2013.

GAO, M. et al. Synthesis and Comparative Evaluation of Photoswitchable Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents. **ACS Omega**, v. 5, n. 24, p. 14759–14766, 23 jun. 2020.

GENOVESE, M. E.; ATHANASSIOU, A.; FRAGOULI, D. Photoactivated acidochromic elastomeric films for on demand acidic vapor sensing. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 44, p. 22441–22447, 2015.

GROSS, J. L.; THOENNESSEN, M. Discovery of gallium, germanium, lutetium, and hafnium isotopes. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 98, n. 5, p. 983–1002, set. 2012.

GUO, J. et al. Sensors and Actuators: B . Chemical A rapid acid vapor detector based on spiropyran-polymer composite. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, v. 347, n. April, p. 130623, 2021.

HAMMARSON, M. et al. DNA-Binding Properties of Amidine-Substituted Spiropyran Photoswitches. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, n. 48, p. 15855–15862, 24 nov. 2014.

HAZLE, M. A. et al. **Practical Raman Spectroscopy**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1989. v. 1

HE, J. et al. Multiple anti-counterfeiting guarantees from simple spiropyran derivatives with solid photochromism and mechanochromism. **Cell Reports Physical Science**, v. 2, n. 11, p. 100643, 2021.

HEMDAN, S. S. The Shift in the Behavior of Methylene Blue Toward the Sensitivity of Medium: Solvatochromism, Solvent Parameters, Regression Analysis and Investigation of Cosolvent on the Acidity Constants. **Journal of Fluorescence**, v. 33, n. 6, p. 2489–2502, 2023.

HENG, S. et al. Spiropyran-Based Nanocarrier: A New Zn<sup>2+</sup>-Responsive Delivery System

with Real-Time Intracellular Sensing Capabilities. **Chemistry - A European Journal**, v. 25, n. 3, p. 854–862, 2019.

HOMOCIANU, M. Exploring solvatochromism: A comprehensive analysis of research data. **Microchemical Journal**, v. 198, n. November 2023, p. 110166, 2024.

IQBAL, A. et al. Synthesis of novel silica encapsulated spiropyran-based thermochromic materials. **Royal Society Open Science**, v. 9, n. 3, 2022.

IVAKHNENKO, D. A. et al. Photochromic transformations of amphiphilic spiropyran in acetonitrile solutions and at the air/water interface. **Russian Chemical Bulletin**, v. 67, n. 12, p. 2266–2270, 2018.

JAGO, D. et al. Multistate Switching of Some Ruthenium Alkynyl and Vinyl Spiropyran Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 62, n. 31, p. 12283–12297, 7 ago. 2023.

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, v. 41, p. 97–114, 2013.

KALTSOYANNIS, N.; SCOTT, P. **The f elements**. [s.l.] Oxford University Press, U.S.A. ( 23 Sept. 1999), 1999.

KEYVAN RAD, J.; BALZADE, Z.; MAHDAVIAN, A. R. Spiropyran-based advanced photoswitchable materials: A fascinating pathway to the future stimuli-responsive devices. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 51, n. October 2021, p. 100487, jun. 2022.

KHAKZAD, F. et al. Redispersible PMMA latex nanoparticles containing spiropyran with photo-, pH- and CO<sub>2</sub>- responsivity. **Polymer**, v. 101, p. 274–283, 2016.

KLAJN, R. Spiropyran-based dynamic materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 1, p. 148–184, 2014.

KORTEKAAS, L. et al. Proton-Stabilized Photochemically Reversible E/ Z Isomerization of Spiroprans. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 122, n. 24, p. 6423–6430, 2018.

KORTEKAAS, L.; BROWNE, W. R. The evolution of spiropyran: Fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 12, p. 3406–3424, 2019.

KOVÁCS, A. et al. “Lanthanide contraction” in [Ln(BTP)<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> complexes. **Structural Chemistry**, v. 26, n. 5–6, p. 1287–1295, 2015.

KRISHNAMURTHY, N.; GUPTA, C. K. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. [s.l.]

CRC Press, 2015.

KUMAR, A.; KUMAR, S. A benzothiazolinic spiropyran for highly selective, sensitive and visible light controlled detection of copper ions in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 390, n. May 2019, p. 112265, 2020.

KURIKI, K.; KOIKE, Y.; OKAMOTO, Y. Plastic Optical Fiber Lasers and Amplifiers Containing Lanthanide Complexes. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 6, p. 2347–2356, 1 jun. 2002.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Third Edit ed. Baltimore: Springer Science+Business Media, 2006.

LEVITUS, M. et al. Direct measurement of the dipole moment of a metastable merocyanine by electromechanical interferometry. **Chemical Physics Letters**, v. 277, n. 1–3, p. 118–124, 1997.

LI, C. et al. Light-Driven Expansion of Spiropyran Hydrogels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 18, p. 8447–8453, 2020.

LIU, C. et al. Lanthanide anilido complexes: Synthesis, characterization, and use as highly efficient catalysts for hydrophosphonylation of aldehydes and unactivated ketones. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 22, p. 8355–8362, 2014.

LIU, G. et al. Solvatochromic spiropyran - a facile method for visualized, sensitive and selective response of lead (Pb<sup>2+</sup>) ions in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 424, n. November 2021, p. 113658, 2022.

MACHADO, R. C. L.; ALEXIS, F.; DE SOUSA, F. B. Nanostructured and Photochromic Material for Environmental Detection of Metal Ions. **Molecules**, v. 24, n. 23, p. 4243, 21 nov. 2019.

MACHITANI, K. et al. Structural characterization for metal-ion complexation and isomerization of crowned bis(spirobenzopyran)s. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 200, n. 1, p. 96–100, 2008.

MANDAL, M. et al. Spiropyran-Merocyanine Based Photochromic Fluorescent Probes: Design, Synthesis, and Applications. **ACS Omega**, v. 7, n. 42, p. 36988–37007, 2022.

MAY, E.; THOENNESSEN, M. Discovery of cesium , lanthanum , praseodymium and promethium isotopes. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 98, n. 5, p. 960–982, 2012.

MCMILLAN, P. F.; HOFMEISTER, A. M. Infrared and Raman Spectroscopy. In: **Handbook of Grignard Reagents**. [s.l.] CRC Press, 1996. p. 121–130.

MENZONATTO, T. G.; LOPES, J. F. The role of intramolecular interactions on the stability of the conformers of a spiropyran derivative. **Chemical Physics**, v. 562, n. July, p. 111654, 2022.

MIGUEZ, F. B. et al. Electronic investigation of light-induced reversible coordination of Co(II)/spiropyran complex. **Dyes and Pigments**, v. 171, n. May, p. 107757, dez. 2019.

MIGUEZ, F. B. et al. Photo-dynamic and fluorescent zinc complex based on spiropyran ligand. **Journal of Molecular Structure**, v. 1211, p. 128105, jul. 2020.

MIGUEZ, F. B. et al. Reversible electrospun fibers containing spiropyran for acid and base vapor sensing. **Journal of Materials Research**, v. 38, n. 2, p. 547–556, 2023.

MONIRUZZAMAN, M.; SABEY, C. J.; FERNANDO, G. F. Photoresponsive polymers: An investigation of their photoinduced temperature changes during photoviscosity measurements. **Polymer**, v. 48, n. 1, p. 255–263, 2007.

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

NATALI, M.; GIORDANI, S. Interaction studies between photochromic spiropyranes and transition metal cations: The curious case of copper. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 10, n. 6, p. 1162–1171, 2012.

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

NETTO, J. F. Z. **Estudo catalítico de fibras poliméricas incorporadas com complexos fotocromáticos de lantanídeos**. [s.l.] Universidade Federal de Itajubá, 2021.

NETTO, J. F. Z. et al. Core-sheath organic-inorganic hybrid electrospun fibers for organophosphorus heterogeneous catalysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 5, 2024.

NETTO, J. F. Z. et al. Synthesis and physicochemical characterization of lanthanide complexes coordinated with spiropyran derivatives. **Chemical Papers**, n. 0123456789, 2025.

NIKOLAEVA, O. G. et al. Photochromic coumarin spiropyranes with switching of optical properties by lanthanide ions. **Russian Chemical Bulletin**, v. 68, n. 6, p. 1223–1231, 2019.

OZHOGIN, I. V. et al. Synthesis and study of new photochromic spiropyranes modified with carboxylic and aldehyde substituents. **Journal of Molecular Structure**, v. 1196, p. 409–416, 2019.

OZHOGIN, I. V et al. Methyl 5'-Chloro-8-formyl-5-hydroxy-1',3',3'-trimethyl-spiro-[chromene-2,2'-indoline]-6-carboxylate. **Molbank**, v. 2023, n. 1, p. M1549, 12 jan. 2023.

PANDEY, N. et al. Solvatochromism and estimation of ground and excited state dipole moments of 6-aminoquinoline. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 267, p. 120498, 2022.

QIU, Q. et al. Optically Controlled Recovery and Recycling of Homogeneous Organocatalysts Enabled by Photoswitches. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 62, n. 13, 2023.

REICHARDT, C. Solvation Effects in Organic Chemistry: A Short Historical Overview. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 87, n. 3, p. 1616–1629, 4 fev. 2022.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

ROCHA, J. et al. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal–organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, n. 2, p. 926–940, 2011.

SAVCHENKO, V. et al. Spiropyran/Merocyanine Amphiphile in Various Solvents: A Joint Experimental–Theoretical Approach to Photophysical Properties and Self-Assembly. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 19, 2022.

SCARMAGNANI, S. et al. Polystyrene bead-based system for optical sensing using spiropyran photoswitches. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 42, p. 5063–5071, 2008.

SELVANATHAN, P. et al. Highly Axial Magnetic Anisotropy in a N3O5Dysprosium(III) Coordination Environment Generated by a Merocyanine Ligand. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 43, p. 15222–15226, 2016.

SELVANATHAN, P. et al. Trans to cis photo-isomerization in merocyanine dysprosium and yttrium complexes. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 12, p. 4139–4148, 2018.

SHEN, Q. et al. Conformation-induced electrostatic gating of the conduction of spiropyran-coated organic thin-film transistors. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 24, p. 10807–10812, 2009.

SHIRAIISHI, Y.; OSHIMA, T.; HIRAI, T. Isomerization, Protonation, and Hydrolysis Properties of Naphthalimide-Containing Spiropyran in Aqueous Media. **Journal of Physical Chemistry B**, 2024.

SYLVIA, G. M. et al. A rationally designed, spiropyran-based chemosensor for magnesium.

**Chemosensors**, v. 6, n. 2, p. 1–12, 2018.

THAGGARD, G. C. et al. Confinement-Driven Photophysics in Hydrazone-Based Hierarchical Materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 62, n. 2, 2023a.

THAGGARD, G. C. et al. Breaking the photoswitch speed limit. **Nature communications**, v. 14, n. 1, p. 7556, 20 nov. 2023b.

THAGGARD, G. C. et al. Switching from Molecules to Functional Materials: Breakthroughs in Photochromism With MOFs. **Advanced Materials**, v. 2410067, p. 1–19, 2024.

THOMPSON, H. W. **Comprehensive Inorganic Chemistry**. [s.l: s.n.]. v. 30

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

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. **Plant and Soil**, v. 267, n. 1–2, p. 191–206, dez. 2004.

WALKEY, M. C. et al. Chemically and Mechanically Controlled Single-Molecule Switches Using Spiroyrans. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 40, p. 36886–36894, 2019.

WANG, D. et al. Photoswitching in a Liquid Crystalline Pt(II) Coordination Complex. **Chemistry - A European Journal**, v. 30, n. 20, p. 1–9, 2024.

WANG, M. et al. Preparation and performance of reversible thermochromic phase change microcapsules based on negative photochromic spiropyran. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 659, n. December 2022, p. 130808, 2023.

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

WOODRUFF, D. N.; WINPENNY, R. E. P.; LAYFIELD, R. A. Lanthanide Single-Molecule Magnets. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 7, p. 5110–5148, 10 jul. 2013.

YANG, Z.; WANG, F.; LIU, H. Dual responsive spiropyran-ended poly(N-vinyl caprolactam) for reversible complexation with metal ions. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 4, 2019.

ZANG, L.; ZHAO, H. Lutetium-containing sinoporphyrin sodium: a water-soluble photosensitizer with balanced fluorescence and phosphorescence for ratiometric oxygen sensing.

**RSC Advances**, v. 10, n. 54, p. 32938–32945, 2020.

ZINNA, F.; DI BARI, L. Lanthanide Circularly Polarized Luminescence: Bases and Applications. **Chirality**, v. 27, n. 1, p. 1–13, 16 jan. 2015.