

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

**PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA DE MINAS GERAIS**

Obtenção de Complexos de Lantanídeos com Espiropiranos e Estudo
de suas Propriedades Eletrônicas

IZADORA FONSECA REIS

Itajubá, 2019

IZADORA FONSECA REIS

Obtenção de Complexos de Lantanídeos com Espiropiranos e Estudo
de suas Propriedades Eletrônicas

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

Orientador: Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa

Itajubá, 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e aos meus pais, Denilson e Sonia por serem compreensivos, amorosos e companheiros. Agradeço aos meus irmãos Isabela e Cesar pelo carinho, principalmente a Isabela que sempre esteve presente me apoiando em qualquer decisão. Agradeço a todos os familiares e amigos que me deram todo apoio possível. Em especial a Dani, Bia e Gra.

Agradeço ao meu orientador professor Frederico, por apoiar minhas ideias, pelo incentivo, compreensão e excelente orientação. E ao grupo de pesquisa no qual eu faço parte, LSPS.

Agradeço à professora Juliana por me incluir na família LaQC mesmo antes de eu fazer parte do grupo de pesquisa e por todo o incentivo e preocupação. Ao grupo LaQC pelo tempo de boa convivência.

Agradeço à minha segunda família, as meninas da Rep. Refúgio das Pererecas por serem ótimas companheiras e amenizar a saudade de casa. Em especial à Val e a Nat que sempre estiveram ao meu lado.

Agradeço às meninas do futsal por amenizarem a tensão e o estresse durante a faculdade e por tornarem meus dias melhores. Um agradecimento especial à Leandra pela qual tenho um grande carinho e admiração.

Agradeço também ao Tex, Amador e Gori pelas ótimas risadas e rolês aleatórios.

E à Capes que tornou possível a realização desse trabalho.

RESUMO

No presente trabalho foi realizada a síntese, caracterização eletrônica e estrutural do espiropirano SPCOOH e a utilização do mesmo como ligante fotocromico na coordenação com os metais da série dos lantanídeos (La, Ce, Eu, Nd, Yb e Er). Os complexos foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia eletrônica de absorção UV-vis e análise vibracional (FTIR-ATR). Os resultados obtidos por essas técnicas mostraram deslocamentos consideráveis, indicando que houve uma complexação. Realizou-se um estudo cinético com a finalidade de verificar a estabilidade dos complexos em solução e um estudo de reversibilidade do complexo LaMC, com o intuito de analisar a eficiência do mesmo quando exposto a diferentes radiações eletromagnéticas. Os resultados obtidos mostraram que todos os complexos são instáveis em solução de DMF. O complexo LaMC apresentou estabilidade em acetonitrila e o mesmo foi pouco eficiente no estudo de reversibilidade. Além desses estudos, o complexo LaMC e o ligante apresentaram a propriedade fluorescente em solução de THF e ambos foram submetidos a um estudo solvatocrômico, para o qual apresentaram essa propriedade. Os complexos LaMC, CeMC e EuMC apresentaram propriedades fluorescentes no estado sólido. Devido a baixa eficiência e instabilidade, o complexo LaMC foi imobilizado em uma matriz polimérica de policaprolactona, por meio da formação de fibras pela técnica de eletrofiação. As fibras foram caracterizadas pelo aspecto macroscópico, ou seja, mudança de cor frente a radiação UV e luz visível. E foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura, análise de superfície e análise termogravimétrica das mesmas.

Palavras-chave: complexos, fotocromismo, espiropiranos e Lantanídeos.

ABSTRACT

In the present work was conducted synthesis, and structural characterization of the electronic SPCOOH spiropyran and its use as photochromic ligand coordinating with the metals of lanthanide series (La, Ce, Eu, Nd, Yb and Er). The complexes were synthesized and characterized by electronic spectroscopy of UV-vis absorption and vibrational analysis (FTIR-ATR). The results obtained by these techniques showed considerable displacements, indicating that there was a complexation. A Kinetic study in order to verify the stability of the complex in solution and a reversibility study was carry out for the LaMC complex, in order to analyze the efficiency of the complex when exposed to electromagnetic radiation. The results obtained showed that all the complexes are unstable in DMF solution. The LaMC complex presented stability in acetonitrile and the same was inefficient in the reversibility study. In these studies, LaMC complex and the ligand showed the fluorescent property in THF solution and they were subjected to a solvatochromic study, for which both showed this property. The LaMC, CeMC and EuMC complexes showed fluorescent solid state properties. Due to low efficiency and instability, LaMC complex was immobilized in a polymer matrix of polycaprolactone, by means of fibers formation through the electrospinning technique. The fibers were characterized by the macroscopic appearance, that is, color change against UV radiation and visible light. And images were obtained by scanning electron microscopy, surface analysis and thermogravimetric analysis of the same.

Keywords: complexes, photochromism, spiropyrans and Lanthanides.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Espectros de absorção ultravioleta-visível de um derivado espiro em solução aquosa e a representação das formas isoméricas espiro e merocianina.⁴ Reproduzido por Photochemical & Photobiological Sciences, 9, Shinji Kajimoto, Ayaka Mori, Hiroshi Fukumura, Photo-controlled phase separation and mixing of a mixture of water and 2-butoxyethanol caused by photochromic isomerisation of spiropyran, 208 - 212, 2010, com permissão da Royal Society of Chemistry..... 3
- Figura 2:** Exemplos das cinco principais classes de moléculas fotocromicas suas representações estruturais dos isômeros incolores e coloridos em solução.¹ 4
- Figura 3:** Fibra de PCL - espiropirano em a) após ser exposta a radiação UV (365 nm) e b) após exposição à radiação na região o visível (450 nm). Arquivo pessoal, dados não publicados..... 5
- Figura 4:** Conversão de um espiropirano dissolvido em alguns solventes, induzida por diferentes tipos de radiação eletromagnética: UV (365 nm, setas roxas), luz visível (setas verdes) e armazenamento no escuro (setas em preto). Os números subscritos de 1- 4 são os solventes: metanol, etanol, n-hexano e éter de petróleo, respectivamente.²² Reproduzido por Dyes and Pigments, 105, Weiguo Tian, Jintao Tian, An insight into the solvent effect on photo-, solvato-chromism of spiropyran through the perspective of intermolecular interactions, 66 - 74, 2014, com permissão da Elsevier. 7
- Figura 5:** Representação da mudança reversível entre as formas espiro (SP) e merocianina (MC). R e R' podem variar em diferentes estudos. 8
- Figura 6:** Formação do complexo após a adição do íon metálico à solução SP, em que M refere-se à Sm^{3+} , Tb^{3+} ou Gd^{3+} 10
- Figura 7:** Aplicação do papel funcionalizado por espiropirano como sensor de radiação UV, no qual o material foi exposto a diferentes doses de radiação em $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Reproduzido por RSC Advances, 6 / 111, W. Li, S. Trosien, H. Schenderlein, M. Graf, M. Biesalski, Preparation of photochromic paper, using fibre-attached spiropyran polymer networks, 109514 - 109518, 2016, com permissão da Royal Society of Chemistry..... 13
- Figura 8:** Representação do espiropirano SPCOOH na forma espiro (SP). 14
- Figura 9:** Representação da reação de obtenção do intermediário iodeto de 2,3,3- trimetil-1-propil- 3H- indólio..... 17
- Figura 10:** Representação da reação para obtenção do SPCOOH..... 18
- Figura 11:** Representação estrutural da mudança reversível entre as formas SP e MC. 19

Figura 12: Esquema ilustrativo para a síntese dos complexos LnMC.....	21
Figura 13: (a).Representação estrutural do PCL (b) e de um sistema de eletrofiliação, Figura adaptada. ⁵⁰	24
Figura 14: Representação do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal.....	26
Figura 15: Espectro de absorção na região do infravermelho para a molécula de SPCOOH. 29	
Figura 16: Espectro de RMN de ^1H do SPCOOH, a 400 MHz em DMSO_{d6}	30
Figura 17: Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis do SPCOOH em THF, espectro preto referente à forma SP (incolor) e espectro roxo referente à forma MC.	32
Figura 18: Representação dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) para as formas SP e MC do SPCOOH.....	33
Figura 19: Comparação entre os níveis de energia dos orbitais moleculares e das transições em a) para um sistema sem duplas conjugadas b) para um sistema com duas ligações duplas conjugadas.	34
Figura 20: Espectros (a) vibracionais e (b) de eletrônicos do LaMC obtidos utilizando solvente anidro ou convencional.	35
Figura 21: Esquema reacional para o complexo LaMC, evidenciando as cores dos materiais de partida e da solução reacional.....	36
Figura 22: Espectros de absorção na região do infravermelho para o SPCOOH e para o LaMC.....	37
Figura 23: Representação da coordenação do ligante MC de forma bidentada ao La^{3+} , com estrutura baseada nas atribuições feitas no espectro FTIR-ATR do complexo, com estequiometria 1:1, sem definição de geometria.	38
Figura 24: Espectros de absorção na região do infravermelho para dos complexos de Ce^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+} sintetizados.....	39
Figura 25: Espectro de absorção na região do UV-vis do complexo LaMC e dos reagentes de partida em THF anidro.	40
Figura 26: Mapa de potencial eletrostático calculado para o ligante na forma MC.....	41
Figura 27: Diagrama qualitativo dos possíveis processos de transferência de energia entre um ligante e os Ln^{3+} de forma geral. Notação: A= absorbância, CI= conversão interna, F_L = fluorescência do ligante, TIS= transição intersistema, P= fosforescência e F_M = fluorescência do metal.	42

Figura 28: Espectros de emissão do complexo LaMC e do SPCOOH na forma MC a) em THF anidro e b) em acetonitrila.	43
Figura 29: Espectros de emissão do complexo LaMC (curva vermelha), CeMC (curva preta) e EuMC (curva azul) no estado sólido.....	44
Figura 30: Representação da simetria dos orbitais f . ³⁸	45
Figura 31: Espectro de absorção na região do UV-vis do complexo CeMC e dos materiais de partida em DMF.	46
Figura 32: Espectro de absorção na região do UV-vis dos complexos EuMC (a), NdMC (b), YbMC (c) e ErMC (d) e dos materiais de partida em DMF.....	47
Figura 33:a) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis para os complexos LnMC em DMF em função do comprimento de onda e b) gráfico de absorbância (no comprimento de onda máximo de cada LnMC) em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos.	48
Continuação da Figura 34:a) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis para os complexos LnMC em DMF em função do comprimento de onda e b) gráfico de absorbância (no comprimento de onda máximo de cada LnMC) em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos.	49
Figura 35: Representação do equilíbrio químico que ocorre durante o experimento de cinética para os complexos LnMC.....	50
Figura 36: Perfil das cinéticas para os complexos LnMC e tempo que a variação na absorbância é da ordem de 10^{-2}	51
Figura 37: Perfil das cinéticas para o complexo LaMC em acetonitrila, acetona, etanol, DMSO, THF e DMF.....	52
Figura 38: Representação estrutural das formas SP e MC e estudo solvatocrômico para o ligante utilizando os solventes Acetonitrila, CHCl_3 , EtOH, DMF, DMSO, THF, CH_2Cl_2 e acetona. a) soluções do ligante após emissão de radiação UV evidenciando a forma MC e em b) soluções do ligante após radiação na região do visível evidenciando a forma SP.	53
Figura 39: Espectros de absorção UV-vis para o ligante em diferentes solventes a) na forma MC em b) na forma SP.....	54
Figura 40: Gráfico de correlação entre a polaridade dos solventes e o $\lambda_{\text{máx}}$ do ligante MC. ...	55
Figura 41: Representação dos solventes utilizados para o experimento de solvatocromismo.	56

Figura 42: Estudo solvatocrômico para o complexo LaMC utilizando os solventes Acetonitrila, , EtOH, DMF, DMSO, THF, e Acetona . a) soluções do complexo após solubilização e em b) soluções do complexo após radiação na região do visível.	57
Figura 43: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo em diferentes solventes demonstrando as formas a) LaMC e b) LaSP.	58
Figura 44: Gráfico de correlação entre a polaridade dos solventes e o $\lambda_{\text{máx}}$ do complexo LaMC e do ligante MC.	59
Figura 45: Estudo solvatocrômico para o complexo LaMC em a) na forma MC, após emissão de radiação UV e em b) Durante emissão de radiação UV.	59
Figura 46: Ciclos de reversibilidade para o complexo LaMC sob radiação UV (On) e visível (Off).....	60
Figura 47: Imagens das fibras de PCL-SPCOOH e PCL-LaMC sob radiação na região do visível(a, c) e sob radiação UV (b, d).	61
Figura 48: Imagem da fibra de PCL-LaMC durante exposição à radiação UV.....	62
Figura 49: Cores obtidas para a fibra de PCL-LaMC durante exposição à radiação UV utilizando o aplicativo Color Grab.	63
Figura 50: Gráfico RGB das cores apresentadas para a fibra de PCL-LaMC.....	63
Figura 51: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as fibras de a) PCL-LaMC, b) PCL-SP, c) PCL-La e d) PCL. Todas as imagens estão com aproximação de 3000x.	64
Figura 52: Ângulo de contato entre a fibras de PCL puro e modificadas e uma gotícula de água.....	65
Figura 53: Análise termogravimétrica das fibras de PCL (32 % em massa), PCL-SP, PCL-La e PCL-LaMC a 3 % em massa.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Estequiometria entre metal - ligante para a realização das reações.....	20
Tabela 2.2: Solvente e condição reacionais para os sais de Lantanídeos utilizado.....	20
Tabela 2.3: Parâmetros que afetam o processo de eletrofição.....	25
Tabela 2.4: Parâmetros de eletrofição utilizados para a obtenção das fibras de PCL 32 % m/m.....	25
Tabela 3.1: Deslocamento químico para os hidrogênios da molécula de SPCOOH, a 400 MHz, em DMSO _{d6}	30
Tabela 3.2: Siglas referentes aos complexos sintetizados.....	35
Tabela 3: Tempo em que s variação na absorbância foi da ordem de 10 ⁻² , valores das constantes obtidas da função em cada solvente.....	52
Tabela 3.4: Solventes e suas respectivas polaridades ⁷⁵ utilizados no estudo solvatocrômico do ligante na forma MC e os comprimentos de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) deste em cada solvente.....	55
Tabela 3.5: Solventes e suas respectivas polaridades ⁷⁵ utilizados no estudo solvatocrômico para o ligante e LaMC e os comprimentos de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) destes em cada solvente..	58
Tabela 3.6: Diâmetro e desvio padrão das fibras obtidas por eletrofição:.....	64

LISTA DE ABREVIÇÕES, SIGLAS E SIMBOLOS

μm - Micrômetro

CPs - Polímeros de coordenação

DMF - *n,n*-dimetilformamida

DMSO - Dimetilsulfóxido

EEL/USP - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

FTIR-ATR - Infravermelho com transformada e Fourier

LnMC - Complexos de Lantanídeos (La, Ce, Eu, Nd, Yb e Er) com o espiropirano SPCOOH na forma MC

MC - Forma merocianina

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MOFs - *Metal - organic frameworks*

PCL - Policaprolactona

PMMA - Polimetilmetacrilato

PS - Poliestireno

PU - Poliuretano

RMN - Ressonância magnética nuclear

SP - Forma espiro

SPCOOH - Ácido 3',3'-Dimetil-6-nitrospiro[2*H*-1-benzopirano-2,2'-[2*H*]indol]-1'(3'*H*)-propanóico

TG - Análise térmica

THF - Tetrahidrofurano

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

UNIFEI - Universidade Federal de Itajubá

UV - Região do ultravioleta

UV-vis - Espectroscopia eletrônica de absorção

Vis - Região do visível

ΔG° - Variação da energia livre de Gibbs padrão

λ - Comprimento de onda

ν_{ass} - Estiramento assimétrico

ν_{s} - Estiramento simétrico

MALDI-TOF - Espectrometria de Massas por Ionização e Dessorção de Matriz Assistida a Laser

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1 Cromismo	2
1.2 Espiropiranos	8
1.3 Lantanídeos.....	10
1.4 Espiropiranos e polímeros	12
1.5 Objetivos.....	14
1.5.1 Objetivos gerais	14
1.5.2 Objetivos específicos	14
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
2.1 Síntese do SPCOOH.....	17
2.2 Síntese dos $\text{LnCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	19
2.3 Síntese dos complexos de lantanídeo utilizando o SPCOOH como ligante (LnMC) 19	
2.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR-ATR).....	21
2.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio (^1H) do SPCOOH	21
2.6 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis) 22	
2.7 Espectroscopia de Emissão (Fluorescência).....	22
a) Solução em um fluorímetro K2 ISS	22
2.8 Propriedades dos complexos	23
2.8.1 Cinética de dissociação.....	23
2.8.2 Estudo solvatocrômico	23
2.8.3 Experimento de reversibilidade (On - Off) do complexo LaMC	23
2.9 Metodologia para Obtenção das Fibras	24
2.10 Caracterização das fibras de PCL e PCL modificadas	25
2.10.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	25
2.10.2 Análise de superfície (ângulo de contato)	25
2.10.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	26
2.10.4 Experimento de exposição da fibra de PCL-LaMC a radiação UV	26
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
3.1 Caracterização do espiropirano SPCOOH.....	29

3.1.1	FTIR-ATR do SPCOOH	29
3.1.2	RMN de ¹ H do SPCOOH	30
3.1.3	UV-vis do SPCOOH.....	31
3.2	Caracterização dos complexos (LnMC)	34
3.2.1	LaMC.....	35
3.2.2	Espectros de absorção dos complexos CeMC, EuMC, NdMC, YbMC e ErMC .	45
3.3	Propriedades dos complexos	47
3.3.1	Cinética de Dissociação dos complexos LnMC em DMF.....	47
3.3.2	Estudo Solvatocrômico.....	53
3.3.3	Experimento de reversibilidade ("On - Off") para o complexo LaMC	60
3.4	Complexos em matriz polimérica de policaprolactona (PCL)	61
3.4.1	Exposição da fibra de PCL-LaMC a radiação UV	62
3.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	64
3.4.3	Análise de superfície (ângulo de contato)	64
3.4.4	Análise termogravimétrica (TG)	65
4.	CONCLUSÕES	68
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

CAPITULO 1
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 Cromismo

O processo químico no qual ocorre uma mudança reversível nas cores de compostos e essa mudança é induzida por diferentes estímulos externos é denominada de cromismo. A forma como essa mudança se manifesta pode ser classificada pelo tipo de estímulo que a causa, como por exemplo: fotocromismo, fenômeno induzido por radiação eletromagnética, baseando-se na isomerização estrutural; solvatocromismo, em que se utiliza, a polaridade entre diferentes solventes para a ocorrência da mudança de cor; termocromismo, que é o cromismo induzido pela mudança de temperatura. Outros tipos que também podem ser citados são o eletrocromismo, ionocromismo, halocromismo, tribocromismo, piezocromismo, dentre outros.¹

Moléculas com características fotocromicas têm sido associadas ao desenvolvimento de novos materiais, os quais apresentam propriedades únicas e promissoras. Esses estudos envolvendo essa classe de compostos ao longo dos anos tem como finalidade a melhoria desses dispositivos e a busca de novas aplicações.² O fotocromismo é definido como sendo um processo químico no qual um composto sofre uma alteração reversível entre dois estados energéticos distintos, possuindo espectros de absorção separados (cores diferentes), conforme ilustrado na Figura 1. Esse fenômeno pode ocorrer independente da estrutura (cristalina ou amorfa) ou em solução. A alteração ocorre sob a influência de radiação eletromagnética, geralmente na região do ultravioleta (UV), sendo o processo reverso observado cessando a fonte de emissão ou emitindo radiação em um comprimento de onda específico para que tal reversão seja possível.^{1,3}

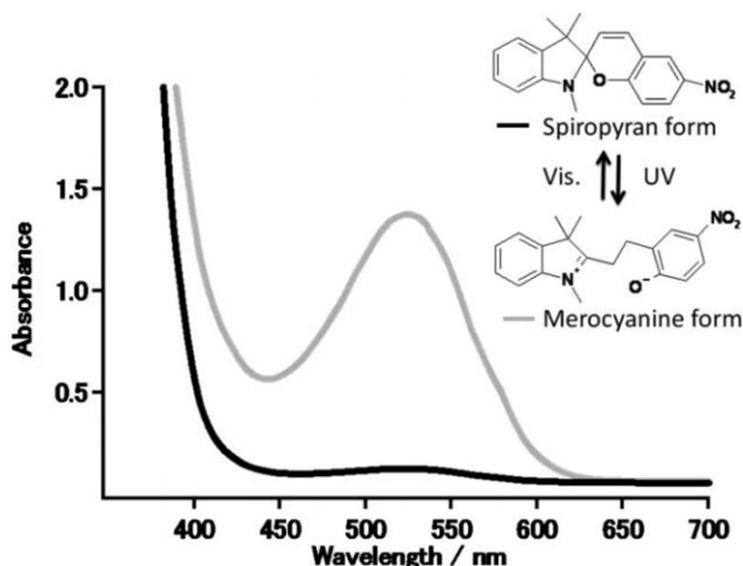


Figura 1: Espectros de absorção ultravioleta-visível de um derivado espiro em solução aquosa e a representação das formas isoméricas espiro e merocianina.⁴ Reproduzido por Photochemical & Photobiological Sciences, 9, Shinji Kajimoto, Ayaka Mori, Hiroshi Fukumura, Photo-controlled phase separation and mixing of a mixture of water and 2-butoxyethanol caused by photochromic isomerisation of spiropyran, 208 - 212, 2010, com permissão da Royal Society of Chemistry.

No espectro eletrônico de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) apresentado da Figura 1, é possível identificar as formas espiro (SP), favorecida pela radiação na região do visível e merocianina (MC), obtida após incidência de radiação UV. A curva em cinza é referente à forma colorida da molécula, pois é possível identificar uma banda na região do visível no espectro de absorção, com comprimento de onda máximo próximo a 550 nm. Já a curva em preto refere-se à forma incolor em solução, uma vez que nenhuma banda de absorção é observada no espectro de absorção na região entre 400 e 750 nm, correspondente a região do visível.⁴

Existem cinco classes principais de moléculas que apresentam a propriedade fotocromica, os espiropiranos ou espiroindolinobenzopiranos, as espiro-naftoxazinas, os naftopiranos, os fulgidos e os diariletos, cujas estruturas estão representadas na Figura 2.^{1,5}

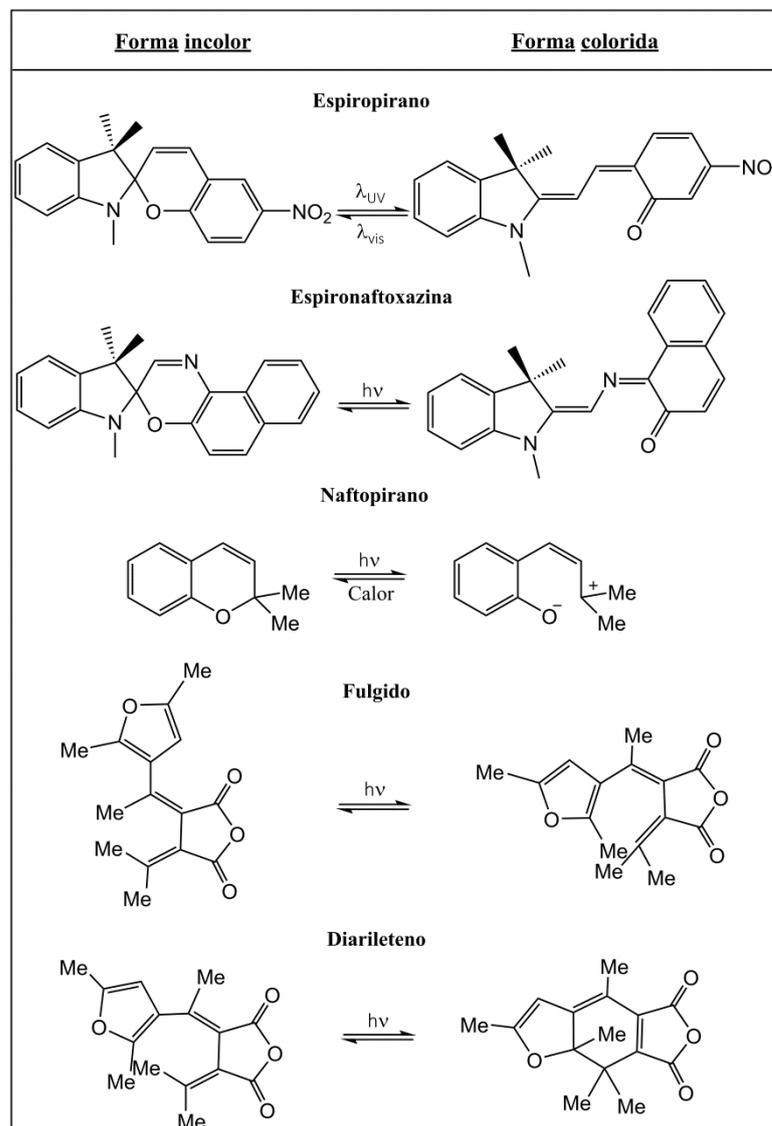


Figura 2: Exemplos das cinco principais classes de moléculas fotocromáticas suas representações estruturais dos isômeros incolores e coloridos em solução.¹

Moléculas com propriedades promissoras como o fotocromismo estão desempenhando papéis cada vez mais importantes em diversas áreas científicas de pesquisa, que vão desde a química, física e ciência dos materiais até a biologia e a nanotecnologia.⁶⁻⁹ A incorporação dessas moléculas em materiais funcionais com propriedades foto-dirigidas induz ao estudo e desenvolvimento de dispositivos inteligentes avançados com novas, múltiplas e versáteis funcionalidades.¹⁰⁻¹² Quando essas moléculas são incorporadas a nanopartículas poliméricas funcionais, por exemplo, essas podem exibir propriedades foto-dirigidas, reversíveis, nanofluorescência e magnetização fotoinduzida.¹³ Reunindo o fotocromismo a materiais nanoeletrônicos pode-se manipular opticamente seus desempenhos eletrônicos em uma escala

micro e nanométrica.¹⁴ Ao introduzir essa propriedade no interior de gaiolas moleculares e *metal-organic frameworks* (MOFs) é possível realizar a captura controlada e a liberação de moléculas hóspedes sob o controle de radiação incidente, com potencial aplicação em catálise, armazenamento de gases e liberação controlada de fármacos.¹⁵ Esses materiais fotocromicos podem atuar também na captura de diferentes metais seletivamente, atuando como potenciais sensores colorimétricos, por exemplo.¹⁶ Além do vasto campo de aplicação mencionado, há produtos vendidos comercialmente em um site europeu modificados com substâncias fotocromicas, como tintas de impressão, adesivos e papel que apresentam essa propriedade.¹⁷ A imagem mostrada na Figura 3 exibe uma fibra de policaprolactona (PCL) modificada com espiropirano, após exposição à radiação UV mostrando a propriedade fotocromica do material, comportamento semelhante ocorre para os produtos mencionados.

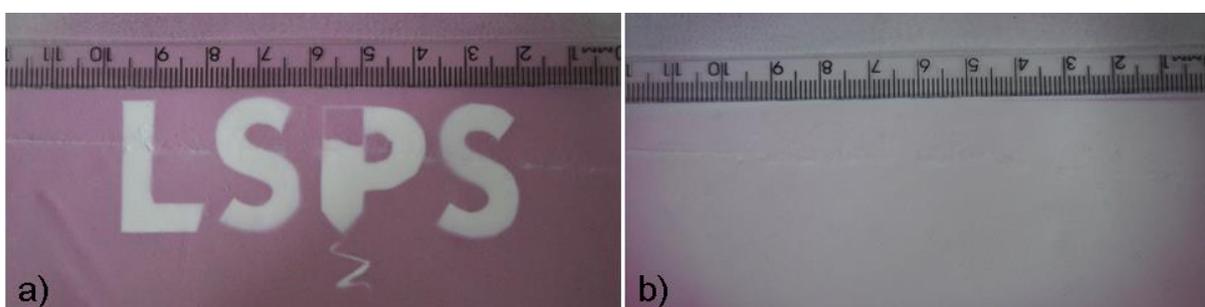


Figura 3:Fibra de PCL - espiropirano em a) após ser exposta a radiação UV (365 nm) e b) após exposição à radiação na região o visível (450 nm). Arquivo pessoal, dados não publicados.

Ainda neste contexto, algumas propriedades desses compostos são de grande interesse para fins comerciais e aplicações, como por exemplo:

- cor forte após emissão de radiação UV;¹⁸
- vasta faixa de cores, varrendo de forma geral o espectro visível;¹⁸
- controle de reversibilidade, preferencialmente quando a coloração deve ser controlada;¹⁹
- durabilidade, a resposta deve ser constante através de vários ciclos.²⁰

Além do uso bem estabelecido de materiais fotocromicos em oftalmologia, especialmente em lentes para óculos de sol e dos produtos comerciais acima citados, como os adesivos e tintas, esses materiais que envolvem uma mudança de cor têm grande potencial em uma vasta gama de aplicações, incluindo: cosméticos; memórias óticas para armazenamento

de dados (tanto em 3D quanto em campo próximo); interruptores foto-ópticos, filtros, visores e muitas outras.¹

Pode-se citar também que algumas dessas classes de moléculas que apresentam a propriedade fotocromica possuem também propriedades solvatocrômicas, fenômeno que ocorre quando um composto é dissolvido em diferentes solventes e muda de cor com uma mudança evidente no espectro eletrônico de absorção ou emissão. A polaridade do solvente é um dos fatores que influencia para a ocorrência dessa propriedade. Outros fenômenos referentes ao solvente como a polarizabilidade, ligação de hidrogênio, acidez e basicidade de Lewis, entre outros, também são fatores que podem ser levados em consideração.²¹ Geralmente considera-se uma das formas isoméricas sendo o estado excitado e a outra o estado fundamental. Quando a forma isomérica que representa o estado excitado é mais polar, conseqüentemente solventes mais polares favorecem sua estabilização, ocorrendo uma diminuição na energia de transição entre as duas formas e é observado um deslocamento batocrômico no espectro de absorção. Por outro lado, se o estado fundamental for mais polar, então leva ao efeito oposto e a um deslocamento hipsocrômico no espectro de absorção.^{1,21} Um estudo realizado em 2014 comprovou que essa propriedade é observada em moléculas com sistemas com extensa conjugação e envolvem interações intermoleculares como dipolo induzido - dipolo induzido e ligação de hidrogênio. Incluindo por exemplo, os espiropiranos, como mostrado na Figura 4.²²

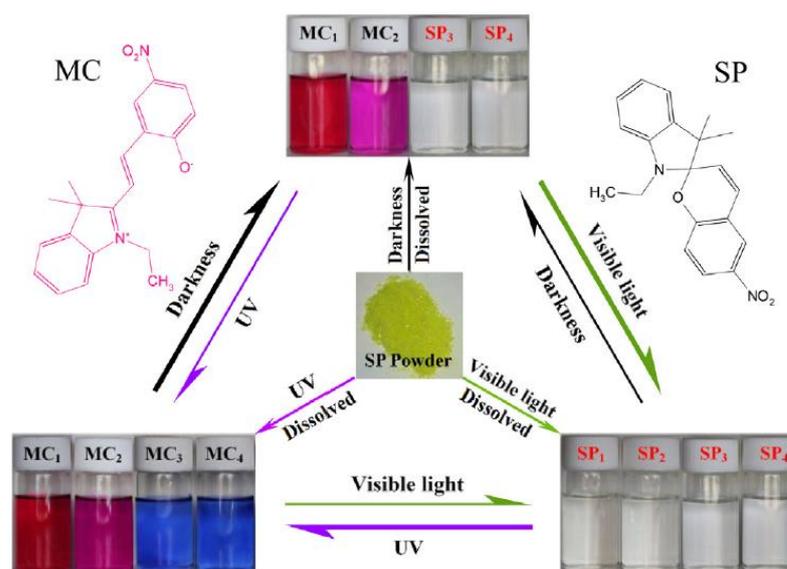


Figura 4: Conversão de um espiropirano dissolvido em alguns solventes, induzida por diferentes tipos de radiação eletromagnética: UV (365 nm, setas roxas), luz visível (setas verdes) e armazenamento no escuro (setas em preto). Os números subscritos de 1- 4 são os solventes: metanol, etanol, n-hexano e éter de petróleo, respectivamente.²² Reproduzido por Dyes and Pigments, 105, Weiguo Tian, Jintao Tian, An insight into the solvent effect on photo-, solvato-chromism of spiropyran through the perspective of intermolecular interactions, 66 - 74, 2014, com permissão da Elsevier.

Observa-se na Figura 4 tanto a propriedade fotocromica quanto a solvatocromica, visto que quando as soluções estavam no escuro, as mesmas apresentaram coloração em solventes polares, como metanol (MC₁) e etanol (MC₂), e foram incolores quando o solvente utilizado foi n-hexano (SP₃) e éter de petróleo (SP₄). Isto evidencia a segunda propriedade mencionada, pois a forma MC, que apresenta maior polaridade, interage de forma a se estabilizar em solventes mais polares e a forma SP, menos polar, interage mais com solventes apolares, isto é, além da polaridade do solvente deve-se levar em consideração a polaridade das formas isoméricas (SP e MC). Entretanto, quando as soluções foram expostas a radiação UV, independente da polaridade do solvente todas apresentaram coloração, evidenciando o fotocromismo (em todos os solventes a forma MC foi favorecida sob radiação UV). Também observa-se que quando as mesmas foram expostas a radiação na região do visível todas ficaram incolores, evidenciano a forma SP.²²

Apesar de não conter aplicações comerciais, o solvatocromismo pode ser utilizado na caracterização de solventes e para entender outras moléculas que apresentam essa propriedade, incluindo modelos comerciais de corantes azo. Também pode ser utilizado em

análises de líquidos, em polímeros, sondas biológicas e outras ligadas a polímeros e no solvatofluorocromismo.^{1,21}

1.2 Espiropiranos

Como mencionado anteriormente, os espiropiranos fazem parte de uma das cinco classes principais de moléculas fotocromicas. Espiros são definidos como moléculas orgânicas contendo dois ou mais ciclos interligados por um único átomo, geralmente o carbono. Os espiropiranos consistem estruturalmente de um anel pirano, geralmente 2*H*-1-benzopirano ligado a um grupo espiro comum a outro anel heterocíclico. Quando expostos a radiação ultravioleta estes compostos isomerizam-se devido a um rearranjo molecular, fornecendo uma conformação estável com duplas ligações conjugadas, denominado forma merocianina (MC). Porém, ao cessar a fonte de energia ou emitir radiação na região do visível, este retorna ao estado inicial, denominado forma espiro (SP).^{1,3,21} A Figura 5 representa essa isomerização, mostrando a mudança conformacional.

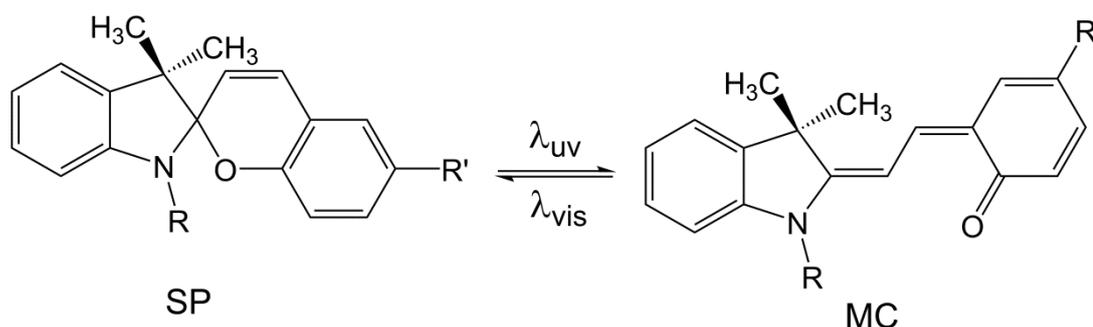


Figura 5: Representação da mudança reversível entre as formas espiro (SP) e merocianina (MC). R e R' podem variar em diferentes estudos.

Além da propriedade fotocromica, os espiropiranos são termocrômicos²³ e solvatocrômicos,²² ou seja, isomerizam-se para a forma merocianina com o aumento da temperatura e essa mesma isomerização é observada dependendo do solvente. Devido a essas propriedades dinâmicas, essa classe de moléculas é promissora em diversas áreas, inclusive em ciência dos materiais, com aplicações em:

- nanopartículas, com potencial aplicação no armazenamento óptico de dados e marcação fluorescente;²⁴
- filmes com propriedades ópticas ajustáveis e antirreflexos, melhorando de forma seletiva a transmissão de luz;²⁵

- polímeros funcionais fotossensíveis com propriedade de adesão celular controlada por radiação regular, na manipulação de células vivas;²⁶
- fibras de celulose fotocromicas na produção de embalagens de segurança, papel de impressão e regravável;²⁷
- nanopartículas fotocromicas biodegradáveis com capacidade de atuar como sondas fluorescentes e com potencial aplicação em tintas inteligentes e displays fotossensíveis.¹⁹

Além dessas aplicações descritas anteriormente, quando na forma MC, os espiropiranos tendem a se ligar a íons metálicos formando complexos em solução e após a emissão de radiação na região do visível o mesmo retorna à forma SP e como consequência ocorre a liberação do metal.¹⁶ Uma potencial aplicação associada a essa capacidade de coordenar metais é a retirada de metais pesados da água, como mostrado no trabalho realizado por Suzuki e colaboradores, no qual foi feito um estudo da remoção de chumbo (Pb^{2+}) da água utilizando um copolímero sintético composto por acrilamina de N-isopropilo e acrilato de espiropiranos, em que a complexação foi analisada por espectroscopia eletrônica UV-vis, sendo que os autores concluíram que houve uma foto reversibilidade satisfatória para o complexo Pb^{2+} -copolímero.²⁸ Em um segundo trabalho, Fries e colaboradores sintetizaram uma série de copolímeros contendo espiropiranos na forma de filmes finos que foram utilizados como sensores colorimétricos para íons divalentes, permitindo a fabricação de sensores de um único polímero que pode distinguir seletivamente e quantitativamente diferentes íons metálicos.²⁹

Recentemente, Abdel-Mottaleb e colaboradores realizaram um estudo de novos complexos de lantanídeo e espiropirano como ligante. Foram investigadas comparações espectroscópicas de absorção e fluorescência, cinética e solvatocromismo em diferentes meios. A adição gradativa de soluções de Sm^{3+} , Tb^{3+} , ou Gd^{3+} em 1,4-dioxano a uma solução incolor de SP torna a mesma uma solução vermelha. Isso indica a formação de um complexo entre a forma MC, que pode atuar como um ligante bidentado, e íons de lantanídeo em solução. Isto é bastante compreensível devido à presença do grupo metoxi na posição orto do oxigênio fenolato, levando a uma notável estabilização da forma MC, conforme Figura 6.

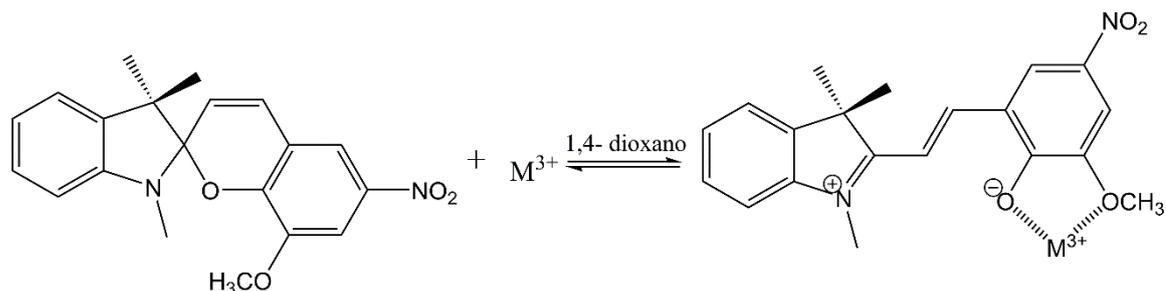


Figura 6: Formação do complexo após a adição do íon metálico à solução SP, em que M refere-se à Sm^{3+} , Tb^{3+} ou Gd^{3+} .

Ainda neste trabalho, o SP foi imobilizado em um filme fino e rígido de polimetilmetacrilato (PMMA), que pode atuar com potencial aplicação como sensor óptico para a identificação de diferentes solventes. Além disso, cálculos computacionais para determinar parâmetros termodinâmicos, em especial a variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) entre as formas incolor (SP) e colorida (MC) foram usados para explicar a isomerização estrutural na presença de diferentes estímulos, como luz, solvente, íons de lantanídeos (III) e suportes macromoleculares.³⁰

Ainda neste contexto, dentre os metais que compõem a Tabela Periódica, é de grande interesse a formação de complexos entre espiropiranos e os metais da série dos Lantanídeos, já que há um crescente desenvolvimento de materiais utilizando os mesmos, principalmente devido a propriedade fotoluminescente dos mesmos.³¹⁻³⁴

1.3 Lantanídeos

Os Lantanídeos representam os elementos do 6º período da Tabela Periódica, em que há o preenchimento parcial ou total dos orbitais 4f. Os metais que correspondem a esse período vão do Cério (Ce) ao Lutécio (Lu). Entretanto, devido à similaridade das propriedades químicas, o Lantânio (La) também entra nessa série de metais, sendo este o primeiro metal da série e o que originou o nome da mesma.³⁵ Apesar de serem conhecidos como terras raras, por serem encontrados na forma de óxidos, eles são relativamente comuns com exceção do Promécio (Pm), o qual não possui isótopos estáveis e é obtido da fissão do Urânio induzida pelo bombardeio de nêutrons. Quando comparados a outros elementos, o Túlio (Tm) que é o Lantanídeo mais raro encontrado na natureza, tem uma abundância semelhante à do iodo e o Cério é cerca de mil vezes mais abundante do que a Prata (Ag). A principal fonte mineral dos primeiros metais da série é a monazita, e o xenotímio é a principal fonte mineral dos

lantanídeos mais pesados. O estimado valor desses metais está associado a dificuldade de separação dos mesmos.³⁶

Esses metais são brancos, macios, na forma sólida são fracos condutores de calor e eletricidade, reagem com vapor de água e ácidos diluídos e são altamente eletropositivos. Já o raio iônico é uma propriedade que varia substancialmente, ele diminui gradualmente do La ao Lu de 116 para 98 pm, esse declínio é atribuído ao aumento da carga nuclear efetiva à medida que os orbitais da subcamada $4f$ são preenchidos, e a efeitos relativísticos.³⁷ Como efeito comparativo, o raio iônico do Ferro III (Fe^{3+}) é 64 pm, dessa forma, o volume ocupado por um íon Ln^{3+} varia de quatro a cinco vezes mais do que um metal $3d$. Assim, os compostos contendo Lantanídeos geralmente apresentam altos números de coordenação (6-12), diferentemente dos metais $3d$ que raramente excedem o número de coordenação 6. O estado de oxidação comum dos Lantanídeos é $3+$, porém outros estados de oxidação são possíveis de ocorrer em alguns metais, como o Ce^{3+} que pode ser oxidado a Ce^{4+} e o Eu^{3+} que pode ser reduzido a Eu^{2+} .³⁸

Os compostos de Lantanídeos possuem uma extensa aplicação, muitas das quais dependem das propriedades associadas a transições eletrônicas $f-f$, como por exemplo, a luminescência da maioria desses metais.³⁹ O óxido de Európio e ortovanadato de Európio são utilizados para dar a cor vermelha às telas de tubos de raios catódicos, e o neodímio, samário e o hólmio estão presentes na composição de lasers.³⁸ O Ce quando dopado com CaAlSiN_3 emite coloração laranja para a utilização em LEDs brancos.⁴⁰ E estudos recentes mostram que devido as propriedades luminescentes o $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ co-dopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ absorve radiação nas regiões do ultravioleta e infravermelho, apresentando potencial aplicação em células solares.⁴¹

Há uma crescente busca na formação de complexos com esses metais, como no trabalho realizado por Einkalf e colaboradores, que sintetizaram uma série de nove sistemas de polímeros coordenados a *metal-organic frameworks* (MOFs) com os metais Európio (Eu^{3+}), Gadolínio (Gd^{3+}) e Térbio (Tb^{3+}). O estudo de polímeros de coordenação (CPs) variam desde estudos topológicos fundamentais até a avaliação de seu uso em uma variedade de aplicações, desde sorção de gás até catálise. Os CPs construídos a partir de íons de Ln^{3+} têm utilidade prática como sensores, novos displays e agentes de bio imagem, como resultado de suas propriedades espectroscópicas únicas, por exemplo a luminescência. Porém, a falta de um modelo adequado para explicar a luminescência desses compostos é uma grande limitação para a concepção de materiais luminescentes funcionais. Uma vez que esses sistemas (Ln-

CPs) não são entidades moleculares, mas sim sólidos de rede, então uma nova estrutura teve que ser desenvolvida para explicar a luminescência nos Ln-CPs.⁴² No trabalho realizado por Attia e colaboradores, foi estudado o efeito dos íons lantanídeos ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ e Sm^{3+}) na presença de um espiropirano dentro de uma matriz polimérica de polimetilmetacrilato (PMMA). Este trabalho relata o comportamento do grupo funcional quelante e sua capacidade de complexação com íons metálicos de lantanídeo, para a estabilização da forma merocianina (MC). Foi preparada uma solução contendo Ln-MC e em seguida a mesma foi adicionada a uma solução de PMMA. Nesse trabalho foram obtidos mapeamentos de luminescência para análises de reconhecimento de padrões a partir dos quais a natureza do solvente e/ou do ligante foi identificada.³²

1.4 Espiropiranos e polímeros

Como mencionado, há na literatura o crescente desenvolvimento de materiais poliméricos unidos a espiropiranos. Em um trabalho realizado por Lee e colaboradores, foi desenvolvido um novo método para incorporação de espiropiranos em poliuretano (PU), no qual foi possível observar a mudança de cor do material induzida por uma ação mecânica. Por espectroscopia eletrônica UV-vis foi possível observar que a absorbância aumentou com o aumento da deformação e quando a tensão foi mantida constante a forma MC foi preferencial, não retornando à forma SP. Com isso, é possível desenvolver uma variedade de diferentes polímeros com capacidades de detecção por uma ação mecânica.⁴³ Em um outro trabalho, W. Li, S. Trosien e colaboradores obtiveram folhas de papel fotocromicas, por meio de imobilização covalente de uma matriz polimérica contendo espiropiranos (SP). Os autores obtiveram um material a partir do qual é possível mensurar diferentes doses de radiação ultravioleta conforme ocorre variações de cor do material, como ilustrado na Figura 7.⁴⁴

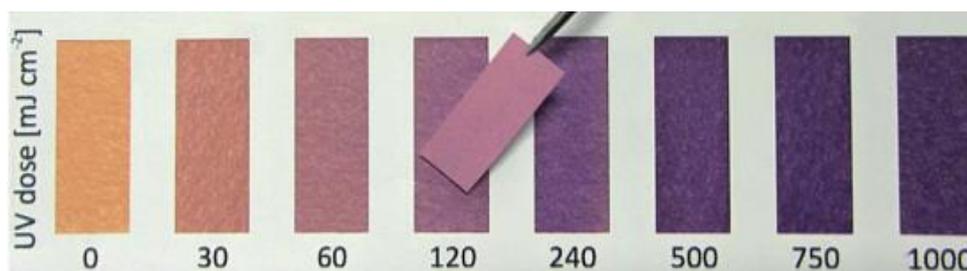


Figura 7: Aplicação do papel funcionalizado por espiropirano como sensor de radiação UV, no qual o material foi exposto a diferentes doses de radiação em $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Reproduzido por RSC Advances, 6 / 111, W. Li, S. Trosien, H. Schenderlein, M. Graf, M. Biesalski, Preparation of photochromic paper, using fibre-attached spiropyran polymer networks, 109514 - 109518, 2016, com permissão da Royal Society of Chemistry.

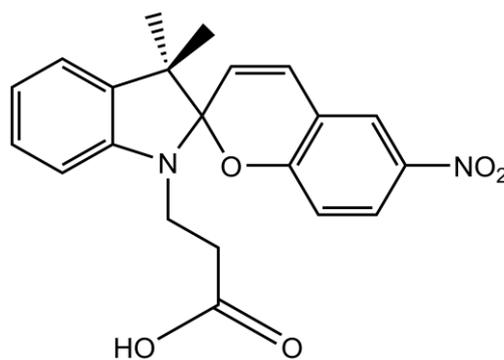
Recentemente, Mostafav e colaboradores exploraram a reação fotocromica de duas moléculas que apresentam essa propriedade, sendo uma referente a um derivado de espiropirano (SP), quando as mesmas foram misturadas em poliestireno (PS) na forma de um filme. Em que foi utilizada a adesão do PS ao vidro como um sistema modelo e foram realizadas medidas de resistência de como isso pode afetar as propriedades de adesão na superfície do mesmo. Os melhores resultados de resistência foram para o sistema SP-PS que aumentou em 7 vezes em relação ao polímero puro. Embora o mecanismo mereça uma investigação mais aprofundada, a demonstração de adesão fotoinduzida em filmes poliméricos é um passo promissor no desenvolvimento de materiais cujas propriedades adesivas podem ser alteradas usando luz.⁴⁵ Além desses usos, essa classe de compostos pode ser aplicada em sistemas poliméricos, para os quais a incidência de radiação pode modular sua fluorescência, a solubilidade, a liberação controlada de compostos e suas propriedades mecânicas.²⁰

Devido ao crescimento dos estudos envolvendo espiropiranos e lantanídeos e a potencialidade dessas substâncias, pretende-se desenvolver novos materiais com propriedades promissoras, como o fotocromismo e a luminescência, vindas desses dois grupos de compostos. Além disso, propõe-se integrar essas propriedades a uma matriz polimérica na produção de fibras com extensa área superficial.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivos gerais

Realizar a síntese e caracterização do espiropirano ácido 3',3'-Dimetil-6-nitrospiro[2H-1-benzopirano-2,2'-[2H]indol]-1'(3'H)-propanóico (SPCOOH), representado na Figura 8 e sua complexação com Lantanídeos (LnMC).



SPCOOH

Figura 8: Representação do espiropirano SPCOOH na forma espiro (SP).

1.5.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o espiro SPCOOH sintetizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR), espectroscopia eletrônica de absorção (UV-vis) e emissão (fluorescência) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H);
- Realizar a síntese dos cloretos de lantanídeos utilizando óxidos desses metais, com excessão do $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e do $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtidos comercialmente. Os óxidos são: Europio (Eu_2O_3), Erbío (Er_2O_3), Neodímio (Nd_2O_3) e Itérbio (Yb_2O_3);
- Realizar a síntese de complexos utilizando o espiro sintetizado SPCOOH com os metais: Lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Cério ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Europio ($\text{EuCl}_3 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$), Erbío ($\text{ErCl}_3 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$), Neodímio ($\text{NdCl}_3 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$) e Itérbio ($\text{YbCl}_3 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$);
- Caracterizar os complexos obtidos pela parte eletrônica, utilizando as técnicas de espectroscopia eletrônica de absorção (UV-vis) e emissão (fluorescência) e estrutural utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR).
- Realizar um estudo cinético para verificar a estabilidade dos complexos em solução.
- Realizar experimentos de reversibilidade em solução por espectroscopia eletrônica (UV-vis), utilizando radiação visível e ultravioleta dos complexos sintetizados.

- Formar fibras de policaprolactona (PCL) por meio da técnica de eletrofiação com o espiropiranos SPCOOH, com os cloretos de lantanídeo e com os complexos formados.
- Caracterizar as fibras por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica (TG) e de superfície (ângulo de contato). Além disso, realizar experimentos de reversibilidade das mesmas, utilizando radiação visível e ultravioleta de forma alternada.

CAPITULO 2
MATERIAIS E MÉTODOS

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta sessão serão descritas as sínteses do SPCOOH, dos $\text{LnCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (exceto para $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que já estavam na forma de sais e foram usados sem purificação prévia) e dos complexos LnMC. Serão relatadas as condições utilizadas para a caracterização e estudo das propriedades dos complexos. E a metodologia para a obtenção e caracterização das fibras poliméricas.

2.1 Síntese do SPCOOH

A síntese do SPCOOH é realizada em duas etapas e a mesma foi feita de acordo com a literatura.⁴⁶ Todos os reagentes e solventes foram comprados comercialmente e usados sem purificação prévia.

A primeira etapa consiste em reagir o 2,3,3- trimetilindoleína (sólido) e o ácido 3-iodopropanóico (líquido) em uma razão molar 1:1 sob aquecimento de 100 °C e atmosfera de nitrogênio durante 3 horas. O sólido obtido foi dissolvido em água destilada e lavado com clorofórmio. Após a retirada da água à pressão reduzida, obteve-se o sólido de nomenclatura iodeto de 1-(2-carboxietil) -2,3,3-trimetil-3*H*-indólio, que foi utilizado sem purificação adicional na próxima etapa de reação. A Figura 9 representa a reação descrita.

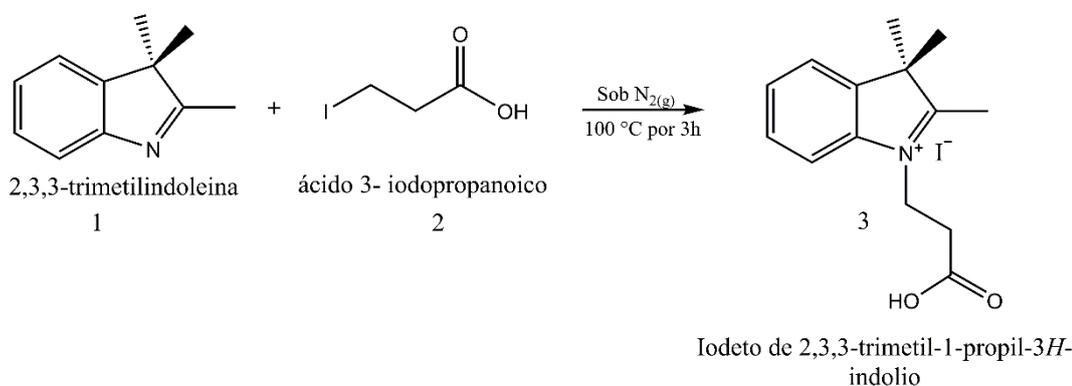


Figura 9: Representação da reação de obtenção do intermediário iodeto de 2,3,3- trimetil-1-propil- 3*H*- indólio.

O iodeto acima com 2- hidróxi-5- nitrobenzaldeído (sólido) e metil piperidina (líquida) em uma razão molar 1:1:1 foram dissolvidos em butanona e a solução foi submetida a refluxo por 3 horas. Após 24 horas de reação houve a formação de um precipitado, em que o mesmo foi filtrado e lavado com metanol, gerando o SPCOOH. A Figura 10 representa a reação descrita.

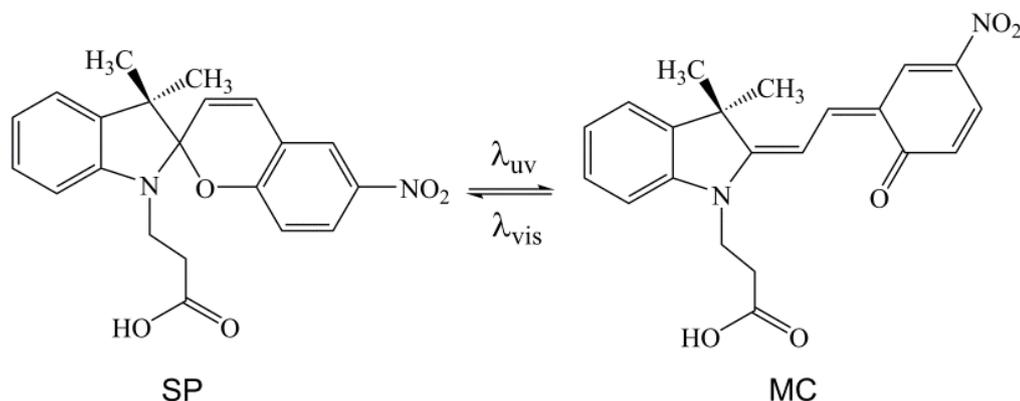


Figura 11: Representação estrutural da mudança reversível entre as formas SP e MC.

2.2 Síntese dos $\text{LnCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$

Os lantanídeos mencionados no objetivo estavam na forma de óxidos (Ln_2O_3), que são pouco reativos e dificultariam a formação dos complexos. Assim sendo, os óxidos (50 mg) foram suspensos em água destilada e à essa mistura adicionou-se uma solução de ácido clorídrico (HCl) em uma razão molar 1:1 HCl/ H_2O (5 mL). Essa mistura foi mantida sob aquecimento brando (40 - 50°C) para que todo óxido fosse solubilizado, obtendo-se a solução do cloreto de interesse. Após a solubilização completa dos óxidos os mesmos foram liofilizados para que o sólido dos mesmos fossem obtidos.⁴⁹ Não foi possível determinar o número de águas de hidratação presentes nos cloretos, então considerou-se a massa molar dos mesmos vendidos comercialmente. Para todos eles são seis águas de hidratação que compõem o sal.

2.3 Síntese dos complexos de lantanídeo utilizando o SPCOOH como ligante (LnMC)

Para a síntese dos complexos foram utilizadas duas condições reacionais, na primeira utilizou-se solvente convencional e atmosfera ambiente e na segunda foi utilizado solvente anidro e atmosfera inerte (N_2). As reações foram feitas em diferentes condições reacionais com o intuito de estudar a influência de água no meio para a formação dos complexos. As mesmas foram feitas em diferentes estequiometrias, já que a proporção entre os centros metálicos e o ligante era desconhecida, essas proporções são apresentadas na Tabela 2.1. Porém, a estequiometria 1:2 metais- ligante foi a que exibiu melhor rendimento (em massa), então todos os resultados serão apresentados em função desta.

Tabela 2.1: Estequiometria entre metal - ligante para a realização das reações.

Complexo	Estequiometria	
	Ln	SPCOOH
LaMC	1	3
	1	2
CeMC	1	3
	1	2
EuMC	1	2
	1	1
NdMC	1	2
YbMC	1	2
ErMC	1	2

Inicialmente a massa de SPCOOH pesada em uma balança analítica foi solubilizada em tetrahidrofurano (THF) ou *n,n* - dimetilformamida (DMF) (dependendo do Ln utilizado, devido a solubilidade dos mesmos). Essa solução ficou exposta a radiação ultravioleta em um sistema com 4 lâmpadas (com comprimento de onda máximo de 365 nm e 26 W de potência) e agitação, até que a mesma apresentasse coloração violeta, o que caracteriza a forma MC (colorida) do ligante. Em seguida adicionou-se o sal metálico solubilizado no mesmo solvente utilizado na solução do ligante, em quantidade suficiente para a solubilização dos sais. A reação permaneceu exposta a radiação ultravioleta e agitação por 1 hora. Esse processo foi realizado para todas as reações e na Tabela 2.2 estão os solventes e atmosfera utilizados na reação para cada um deles

Tabela 2.2: Solventes e condições reacionais para os sais de Lantanídeos utilizado.

Lantanídeos / Solventes	THF convencional Atmosfera ambiente	DMF convencional Atmosfera ambiente	THF anidro Atmosfera N ₂
La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	✓		✓
CeCl ₃ .7H ₂ O		✓	✓
EuCl ₃ .XH ₂ O		✓	✓
NdCl ₃ .XH ₂ O		✓	
YbCl ₃ .XH ₂ O		✓	
ErCl ₃ .XH ₂ O		✓	

Em um tubo de ensaio adicionou-se éter etílico convencional e a solução reacional, em uma proporção 20 vezes (v/v) maior de solvente em relação ao volume da reação. O mesmo foi mantido exposto a radiação ultravioleta por aproximadamente 20 minutos até a formação de um precipitado que em seguida foi centrifugado, liofilizado e armazenado em um dessecador, conforme ilustra a Figura 12. A etapa de precipitação só não foi realizada para os centros metálicos Ce^{3+} e Eu^{3+} , já que a precipitação ocorreu durante a reação de complexação. Portanto, para estes isolou-se diretamente os sólidos.

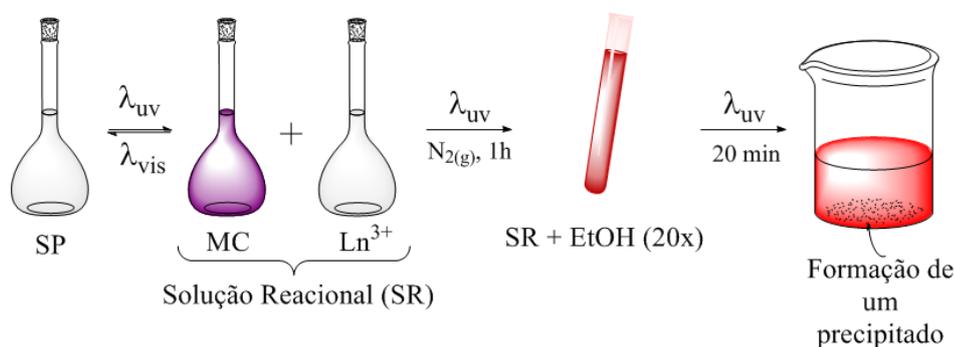


Figura 12: Esquema ilustrativo para a síntese dos complexos LnMC.

2.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos, do ligante e dos sais de Lantanídeos foram obtidos em espectrofotômetro com transformada de Fourier (Perkin Elmer - Spectrum 100) com varredura compreendida entre 4000 e 650 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. As medidas foram feitas no Biomateriais na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), utilizando as amostras no estado sólido, que foram previamente secas para evitar interferências de água e solvente durante as análises. Essa técnica foi importante para a análise dos complexos, pois forneceu informações sobre a coordenação do ligante aos centros metálicos. Isso foi possível por meio de análises relacionada às bandas associadas aos grupos funcionais do ligante, que provavelmente se encontravam ligadas aos íons Lantanídeos. Deste modo, com base na comparação dos espectros do ligante livre e dos complexos, podem-se obter informações sobre a coordenação que corroboram com os dados obtidos dos espectros de absorção eletrônica na região do ultravioleta visível.

2.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio (1H) do SPCOOH

O espectro de RMN de 1H foi obtido em um espectrômetro Bruker DRX 400 AVANCE (400 MHz) do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais

(UFMG). Para o experimento a amostra de SPCOOH foi solubilizada em dimetilsulfóxido (DMSO_{d6}). O resultado obtido foi utilizado para fins de elucidação estrutural do espiropirano sintetizado.

2.6 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos complexos, do ligante e dos sais de lantanídeos foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Varian e modelo Cary 50 Scan, com varredura compreendida entre 200 e 800 nm, com resolução máxima de 1,5 nm. As medidas foram feitas no Biomateriais localizado na UNIFEI, utilizando as amostras em solução em uma cubeta de quartzo com capacidade de 1 mL. Este equipamento foi utilizado para obter todos os espectros dos experimentos realizados para este trabalho. Com essa técnica foi possível obter informações por meio da comparação entre os máximos das principais bandas de absorção do ligante com os valores obtidos para os complexos.

2.7 Espectroscopia de Emissão (Fluorescência)

a) Solução em um fluorímetro K2 ISS

Os espectros de emissão do ligante na forma MC e do complexo LaMC em solução foram obtidos em um fluorímetro K2 ISS sem filtro, com varredura compreendida entre 520 e 800 nm. As medidas foram feitas no Laboratório Nacional de Biociências (LNLS) em Campinas (SP), utilizando as amostras em solução de tetrahidrofurano anidro (THF), em uma cubeta de quartzo com capacidade de 1,4 mL. Com essa técnica foi possível observar mudanças relacionadas à intensidade da banda no comprimento de onda máximo no espectro de emissão do complexo LaMC quando comparado ao ligante na forma MC.

b) Sólido e em solução em um fluorímetro Cary Eclipse

Os espectros eletrônicos de emissão do ligante na forma MC e do complexo LaMC em solução foram realizados em acetonitrila (utilizando uma cubeta de quartzo com capacidade de 1,0 mL). No estado sólido foram realizados espectros eletrônicos de emissão para os complexos LaMC, CeMC e EuMC. Todos os espectros (em solução e no estado sólido) foram obtidos em um fluorímetro Cary Eclipse, com varredura compreendida entre 480 e 750 nm. As medidas foram feitas na Universidade Federal de Minas Gerais no Departamento de Química em Belo Horizonte (MG).

2.8 Propriedades dos complexos

2.8.1 Cinética de dissociação

a) LnMC em DMF

As cinéticas de dissociação de cada complexo foram feitas em DMF para verificar a estabilidade dos mesmos em solução. As curvas de absorção foram obtidas durante 150 minutos com intervalos de tempo de 3 minutos, utilizando um espectrofotômetro UV-vis.

b) LaMC em Acetonitrila, Etanol, DMF, DMSO, THF e Acetona

As cinéticas de dissociação para o LaMC foram realizadas em Acetonitrila, Etanol, DMF, DMSO, THF e Acetona. As curvas de absorção foram obtidas durante 960 minutos com intervalos de tempo de 3 minutos, utilizando um espectrofotômetro UV-vis.

2.8.2 Estudo solvatocrômico

Realizou-se um estudo solvatocrômico do ligante espiropirano e do complexo LaMC em diferentes solventes, afim de verificar o comportamento de ambos nos mesmos. Os solventes foram escolhidos de acordo com a solubilidade das substâncias a serem analisadas, são eles: acetonitrila, clorofórmio (CHCl_3), etanol (EtOH), *n,n* - dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), diclorometano (CHCl_2) e acetona. Para o complexo LaMC não foi possível a utilização de clorofórmio e diclorometano para o estudo, devido à baixa solubilidade do complexo nos mesmos. Os espectros eletrônicos de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro UV-vis.

2.8.3 Experimento de reversibilidade (On - Off) do complexo LaMC

O experimento de reversibilidade, no qual foi utilizado radiação UV e luz visível de forma alternada e controlada em uma mesma solução foi realizado para obter dados relacionados a eficiência do complexo LaMC em solução. No qual, foram realizados espectros de absorção UV-vis de 20 em 20 segundos totalizando 50 ciclos, ou seja, a cada 20 segundos uma das radiações foi incidida sobre a amostra e um espectro gerado. No qual cada ciclo totaliza duas leituras, uma quando a amostra estava sob radiação UV e outra quando exposta a luz visível.

2.9 Metodologia para Obtenção das Fibras

Devido à instabilidade dos complexos em solução, o complexo LaMC foi imobilizado em uma matriz polimérica de policaprolactona (PCL) de estrutura mostrada na Figura 13a. As fibras foram obtidas por meio da técnica de eletrofiação. O equipamento para a utilização desta, é composto por uma bomba de infusão Harvard Apparatus PHD 2000 Infusion e de um gerador de voltagem Gamma High Voltage Research Ormond Beach, FL, conforme ilustrado na Figura 13b. As soluções poliméricas foram realizadas em 8,5 mL de CH_2Cl_2 e 1,5 mL de DMF, com 32 % m/m de PCL e 3 % m/m de SPCOOH, ou de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou de LaMC.

A eletrofiação é uma técnica que consiste basicamente em três componentes principais: uma fonte de alta tensão, uma seringa com uma agulha e um coletor aterrado (normalmente uma placa metálica), como mostrado na Figura 13b.

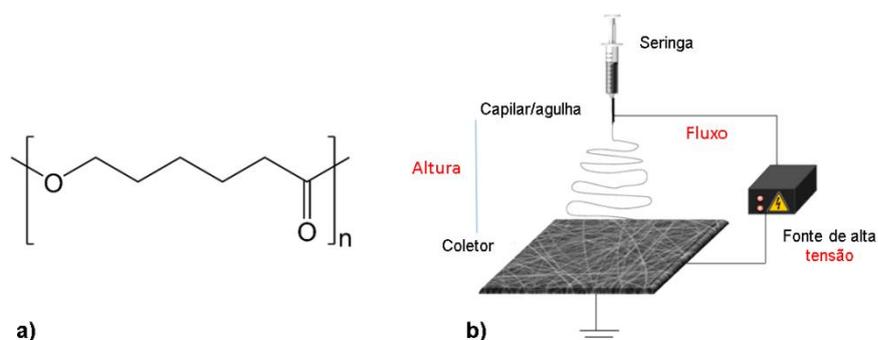


Figura 13: (a).Representação estrutural do PCL (b) e de um sistema de eletrofiação, Figura adaptada.⁵⁰

Inicialmente a solução polimérica inserida dentro da seringa é ejetada de forma controlada por uma bomba de infusão e submetida a um campo elétrico. Devido a uma diferença de potencial, as forças elétricas superam a tensão superficial e um jato de solução é ejetado rumo ao coletor aterrado. Durante o percurso entre a ponta da agulha e o coletor ocorre a evaporação do solvente, sendo coletado apenas o polímero durante o processo.⁵¹ Utilizando esta técnica é possível obter até nanofibras com grande área superficial, que podem ser aplicadas em diversas áreas, como na liberação controlada de fármacos, curativos cicatrizantes, biosensores, roupas de proteção, entre outros.⁵²⁻⁵⁴

Durante o processo de eletrofiação, alguns parâmetros afetam significativamente o diâmetro e a morfologia das fibras. Eles são divididos em parâmetros da solução, parâmetros do processo e parâmetros ambientais, como mostra a Tabela 2.3 abaixo.

Tabela 2.3: Parâmetros que afetam o processo de eletrofiação.

Parâmetros da solução	Parâmetros do processo	Parâmetros ambientais
Concentração	Tensão aplicada	Temperatura
Massa molecular	Taxa de fluxo	Umidade
Viscosidade	Distância do coletor	
Tensão superficial		
Condutividade		

A Tabela 2.4 mostra alguns parâmetros utilizados durante o processo de eletrofiação das fibras de PCL e PCL modificadas (com SPCOOH, La(NO₃)₃.6H₂O e LaMC). Sendo que todas foram obtidas à temperatura em torno de 20 °C.

Tabela 2.4: Parâmetros de eletrofiação utilizados para a obtenção das fibras de PCL 32 % m/m.

Fibras	Distância do coletor (cm)	Taxa de Fluxo (mL/h)	Tensão (kV)
PCL	15	2,0	17
PCL-La	16	0,5	15
PCL-SPMC	15	2,0	9
PCL-LaMC	15	2,0	16

2.10 Caracterização das fibras de PCL e PCL modificadas

2.10.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das fibras de PCL e PCL modificadas foi investigada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias das nanofibras foram obtidas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais em Belo Horizonte (MG).

2.10.2 Análise de superfície (ângulo de contato)

O ângulo de contato (θ) é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota de um líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme ilustrado na Figura 14.

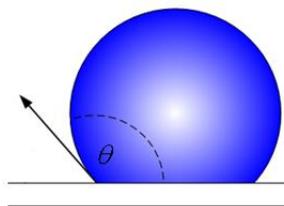


Figura 14: Representação do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal.

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada e informações a respeito da hidrofobicidade e hidrofiliabilidade dessa superfície podem ser obtidas. Isto é, quanto maior for o ângulo θ , menor será a interação entre a gota e a superfície e mais hidrofóbica será a mesma. E quanto menor o ângulo θ , maior a interação da gota com a superfície e mais hidrofílico é o material que compõe essa superfície. Este experimento foi realizado no aparelho KRUSS GmbH Germany, modelo FM40MK2 Easy Drop localizado na Central Analítica na UNIFEI.

2.10.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A técnica termogravimétrica auxilia na análise da perda de massa de uma determinada amostra ao ser gradualmente aquecida, resultando em uma visualização gráfica de % massa x temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Para obter estes dados, o equipamento possui uma balança de alta sensibilidade de aferição. Desta forma, qualquer composto durante a faixa de temperatura estabelecida é liberado em sua maioria na forma de gases, refletindo diretamente na massa da amostra inicial. As análises foram realizadas para verificar a estabilidade térmica das fibras e como meio de comparação entre as fibras de PCL modificadas, com a fibra de PCL puro. Além disso, essa técnica foi usada para confirmar se havia traços de solvente nas fibras após o processo de eletrofiação. As medidas foram realizadas utilizando um equipamento da marca METTLER TG 50; com balança METTLER MT5 e controlador METTLER TC 11 TA PROCESSOR, sob atmosfera de nitrogênio à 10 mL/min, na faixa de temperatura ambiente à 700 $^{\circ}\text{C}$, localizado no Biomateriais na UNIFEI.

2.10.4 Experimento de exposição da fibra de PCL-LaMC a radiação UV

A fibra de PCL-LaMC foi submetida a um experimento que consistia na exposição da mesma a radiação UV (uma lâmpada de 20 W) por um período de 280 minutos. Sendo que a cada 30 minutos uma medida das cores vermelha, verde, azul e uma imagem

foram obtidos utilizando o aplicativo Color Grab. Este experimento foi realizado com a finalidade de analisar o comportamento do material, ou seja, a variação na coloração da fibra ao ser exposta a radiação UV.

CAPITULO 3
RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente será apresentada a caracterização do espiropirano SPCOOH sintetizado e em seguida a caracterização dos complexos. Posteriormente serão apresentados experimentos de cinética (para todos os complexos), solvatocrômicos e de reversibilidade (os dois últimos para o complexo Lantânio). Bem como a aplicação desse complexo em uma matriz polimérica obtida pela técnica de eletrofição.

3.1 Caracterização do espiropirano SPCOOH

Na primeira etapa de síntese do SPCOOH obteve-se um sólido rosa salmão com rendimento de 75 % que foi utilizado sem purificação prévia na segunda etapa. O produto obtido da reação entre o intermediário da primeira etapa e o aldeído 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído, forneceu um sólido verde com rendimento de 70 %, característico do SPCOOH.⁴⁶ O mesmo foi caracterizado por espectroscopias de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR), espectroscopia de RMN de ¹H e por espectroscopia absorção na região do UV-vis.

3.1.1 FTIR-ATR do SPCOOH

Observa-se na Figura 15 o espectro de absorção na região do infravermelho do SPCOOH com as principais atribuições.

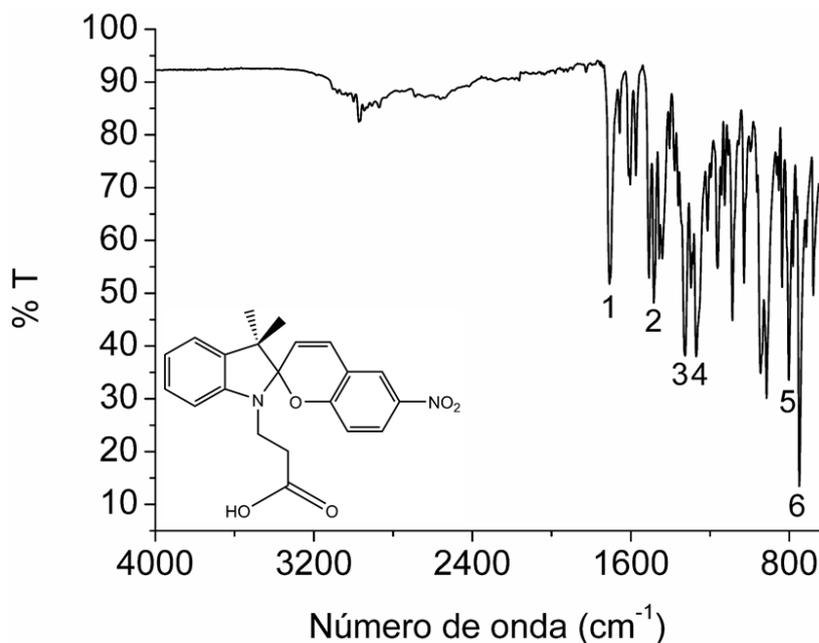


Figura 15: Espectro de absorção na região do infravermelho para a molécula de SPCOOH.

Em 1708 cm⁻¹ (1) há uma banda referente a deformação axial (v) da carbonila (C=O) do ácido carboxílico, em 1484 e 1326 cm⁻¹ (2 e 3) as bandas de estiramento assimétrico (v_{ass})

e simétrico (ν_s) do grupo nitro ($N=O$), respectivamente. O estiramento assimétrico (ν_{ass}) $=C-O-C$ referente ao éter cíclico presente na molécula apresentou uma banda em 1270 cm^{-1} (4). Já em 836 cm^{-1} (5) há uma banda referente ao estiramento (ν) $C-H$ dos dois hidrogênios adjacentes entre o grupo nitro e o éter cíclico. Por fim, em 750 cm^{-1} (6) o estiramento (ν) $C-H$ dos quatro hidrogênios adjacentes presente no anel aromático do grupo benzopirano. Esses resultados estão de acordo com o encontrado na literatura, como no estudo realizado por De Sousa e colaboradores.²⁰

3.1.2 RMN de 1H do SPCOOH

Diante das atribuições realizadas há um forte indicativo de que a molécula sintetizada é aquela proposta referente à estrutura do SPCOOH apresentado anteriormente. Para comprovar e concluir estruturalmente o produto, realizou-se o RMN de 1H , que confirmou a estrutura do SPCOOH com base na literatura. O mesmo será apresentado a seguir.

A Figura 16 representa o espectro de RMN de 1H para a molécula de SPCOOH em $DMSO_{d6}$ com as atribuições dos sinais de hidrogênio apresentados na Tabela 3.1. Os sinais de hidrogênio para a molécula de SPCOOH estão em acordo com aqueles resultados já relatados na literatura.^{46,55}

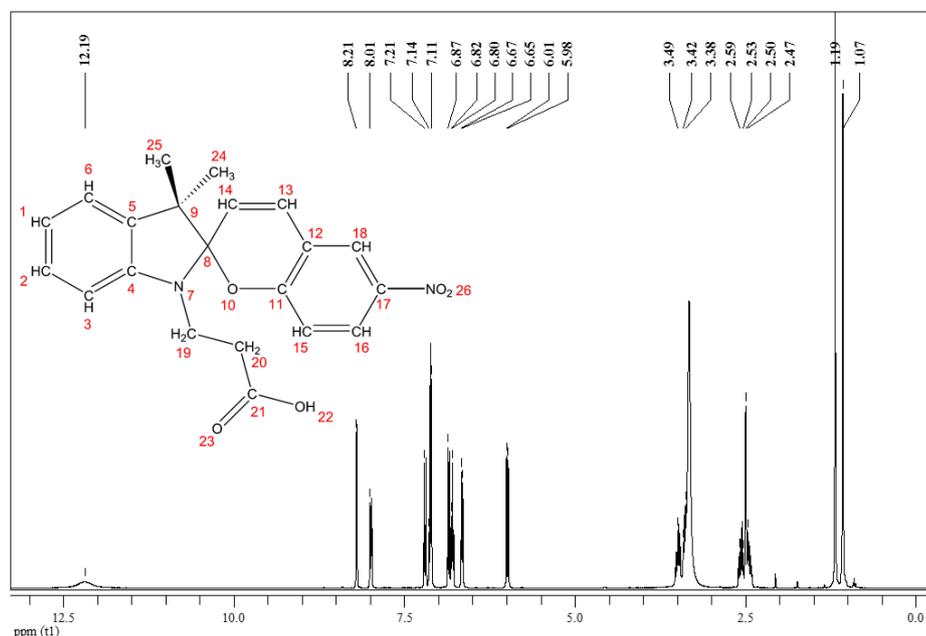


Figura 16: Espectro de RMN de 1H do SPCOOH, a 400 MHz em $DMSO_{d6}$.

Tabela 3.1: Deslocamento químico para os hidrogênios da molécula de SPCOOH, a 400 MHz, em $DMSO_{d6}$.

Hidrogênio	δ (ppm)	Hidrogênio	δ (ppm)
1	6,8	16	8,01
2	7,11	18	8,21
3	6,67	19	3,38 - 3,49
6	7,11	20	2,47 - 2,53
13	7,21	22	12,19
14	6,01	24	1,07
15	6,87	25	1,19

3.1.3 UV-vis do SPCOOH

As absorções de radiação eletromagnética na região UV-vis de uma molécula envolvem transições entre níveis de energia eletrônicos. Ao absorver energia os elétrons podem ser promovidos de um orbital molecular ocupado de menor energia para um desocupado de maior energia, porém dependendo das energias envolvidas, outras transições envolvendo outros orbitais podem ocorrer.⁴⁷

Os espectros eletrônicos de absorção UV-vis apresentados na Figura 17, referem-se a uma solução de SPCOOH em THF. Em preto há um espectro referente à forma SP e em roxo outro referente à forma MC, evidenciando o comprimento de onda máximo em 590 nm na região do visível do espectro eletromagnético em THF, podendo esta variar com a mudança do solvente.

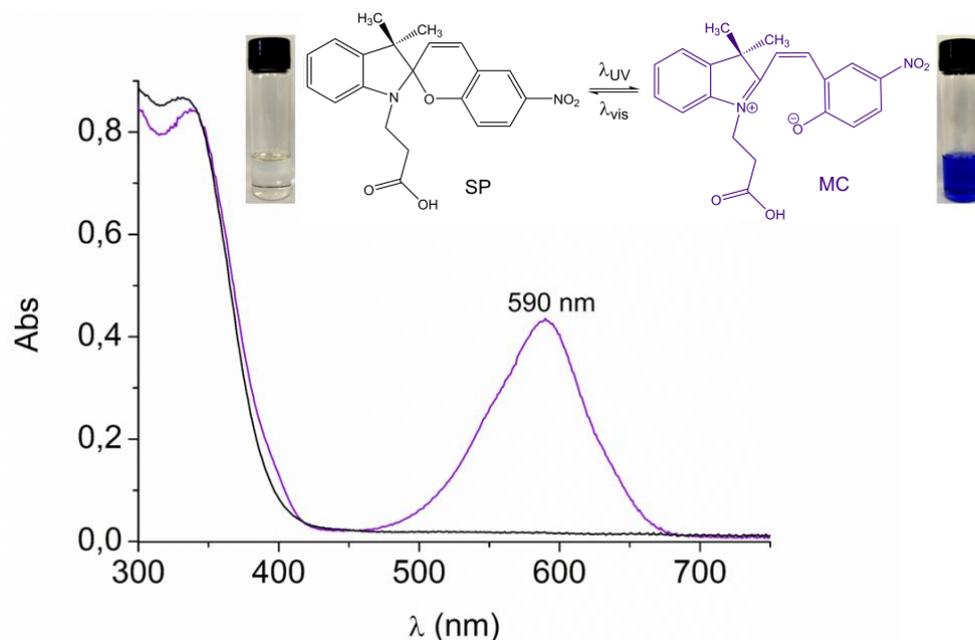


Figura 17: Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis do SPCOOH em THF, espectro preto referente à forma SP (incolor) e espectro roxo referente à forma MC.

Ao absorver radiação ultravioleta ocorre um rearranjo estrutural resultante da quebra da ligação C-O do éter cíclico, fornecendo um aumento no sistema conjugado da molécula. As energias envolvidas nas transições eletrônicas proveniente dessa conjugação diminuem a energia das transições $\pi \rightarrow \pi^*$.^{3,4} A Figura 18 mostra orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) para as formas SP e MC do SPCOOH. Os mesmos foram obtidos em colaboração com o Laboratório de Química Computacional (LaQC) na UNIFEI. Os cálculos foram realizados em fase gás utilizando o programa Gaussian09, DFT como nível de cálculo, funcional B3lyp e função de base 6-31G(d,p).

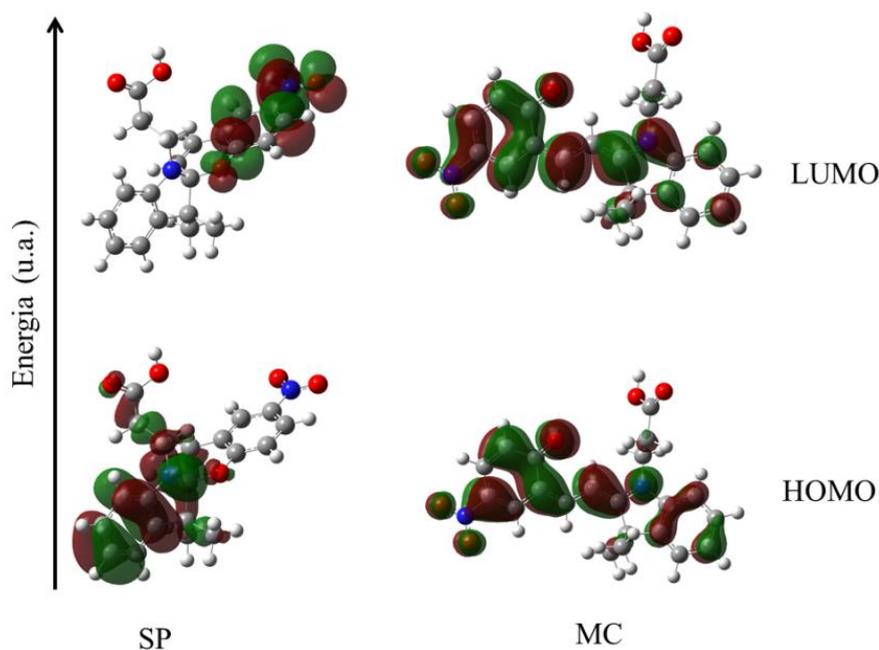


Figura 18: Representação dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) para as formas SP e MC do SPCOOH.

Observa-se que os orbitais apresentam simetria π e que a distribuição de densidade eletrônica para o HOMO ocorre majoritariamente ao longo das ligações químicas e para os orbitais LUMO esta mesma simetria é verificada, porém com distribuição de densidade sobre os átomos e sobre as ligações. A relação da diminuição da energia necessária para a excitação eletrônica com o aumento do comprimento da conjugação pode ser explicado pela teoria de orbitais moleculares (TOM). Isto é, a combinação linear de quatro orbitais atômicos, predominantemente com simetria p , formam quatro orbitais moleculares π (dois ligantes = π_1 e dois antiligantes = π_2^*), conforme ilustrado na Figura 19a. Para um sistema com duplas ligações conjugadas o diagrama mostrado na Figura 19b mostra que a combinação de oito orbitais atômicos p forma oito orbitais moleculares π (ligantes = π_1 e π_2 e antiligantes = π_3^* e π_4^*).^{47,56}

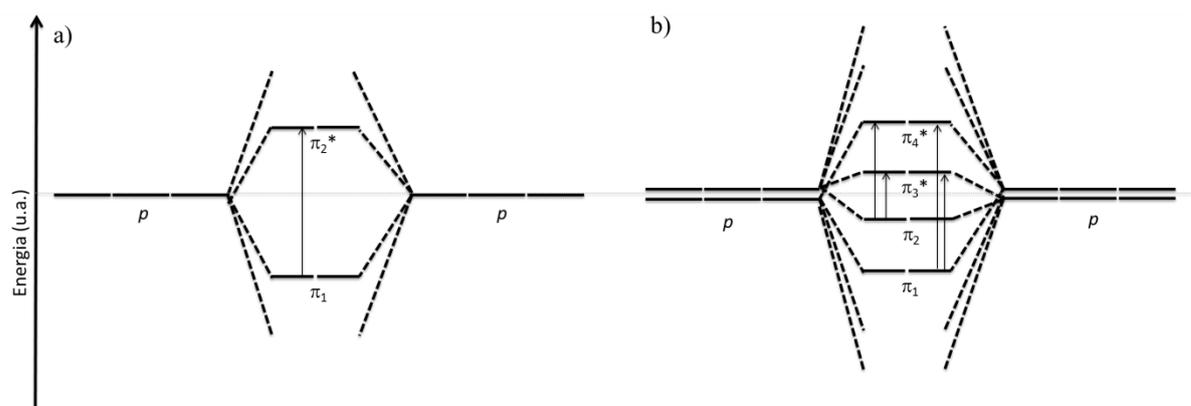


Figura 19: Comparação entre os níveis de energia dos orbitais moleculares e das transições em **a)** para um sistema sem duplas conjugadas **b)** para um sistema com duas ligações duplas conjugadas.

A transição eletrônica para o primeiro sistema envolve transições do tipo $\pi_1 \rightarrow \pi_2^*$. Para o segundo sistema as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ tem energias menores do que o primeiro e podem ocorrer entre: $\pi_1 \rightarrow \pi_3^*$, $\pi_1 \rightarrow \pi_4^*$, $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ e $\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$, devido a proximidade energética entre os orbitais moleculares. Sendo este um resultado geral, isto é, conforme se aumenta o número de orbitais p de um sistema conjugado, as energias das transições entre os orbitais de fronteira ficam com energias cada vez menores.^{47,57} Portanto, a banda na região do visível do espectro eletromagnético caracterizando a forma MC após absorção de radiação UV é resultante dos vários modos excitados de vibração e rotação da molécula, que diminuem as energias das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ entre os orbitais de fronteira. Logo, muitas transições com pequenas diferenças energéticas implicam em um amplo número de linhas muito próximas entre si, conseqüentemente observa-se uma banda larga próxima ao comprimento de onda da transição principal.^{56,57} Em contrapartida, ao absorver radiação na região do visível, ocorre novamente um rearranjo e formação da ligação C-O, caracterizando a forma SP da molécula. Ou seja, as energias envolvidas nas transições eletrônicas para a molécula na forma SP são diferentes daquelas observadas para a forma MC. Em razão disto observam-se dois espectros distintos para o SPCOOH.¹

3.2 Caracterização dos complexos (LnMC)

Primeiramente, os complexos foram nomeados inicialmente pela sigla do lantanídeo utilizado, junto à forma MC do ligante. Então, para o complexo entre La^{3+} e SPCOOH a sigla definida foi LaMC. A tabela abaixo mostra todas as siglas referentes à cada lantanídeo (Ln^{3+}).

Tabela 3.2: Siglas referentes aos complexos sintetizados.

Ln^{3+} - lantanídeo	LnMC
La^{3+} - lantânio	LaMC
Ce^{3+} - Cério	CeMC
Eu^{3+} - Európio	EuMC
Nd^{3+} - Neodímio	NdMC
Yb^{3+} - Íterbio	YbMC
Er^{3+} - Érbio	ErMC

3.2.1 LaMC

A síntese do LaMC foi realizada tanto em THF convencional (com presença de água inferior a 0,05 %) quanto anidro (presença de água inferior a 0,002 %). Comparativamente, foi obtido um rendimento muito melhor utilizando solvente anidro, cerca de três vezes superior ao solvente convencional. Uma possível explicação para a variação nos valores de rendimento comparando os dois solventes pode estar relacionado ao volume de água presente no solvente convencional o que influenciou na coordenação do ligante ao centro metálico, já que os lantanídeos tem grande afinidade em se ligar a moléculas de água.³⁵

Entretanto, pela análise dos espectros de absorção na região do infravermelho comparando os dois produtos de reação não foi detectada nenhuma alteração no que indicasse uma mudança estrutural do complexo como mostrado na Figura 20a.

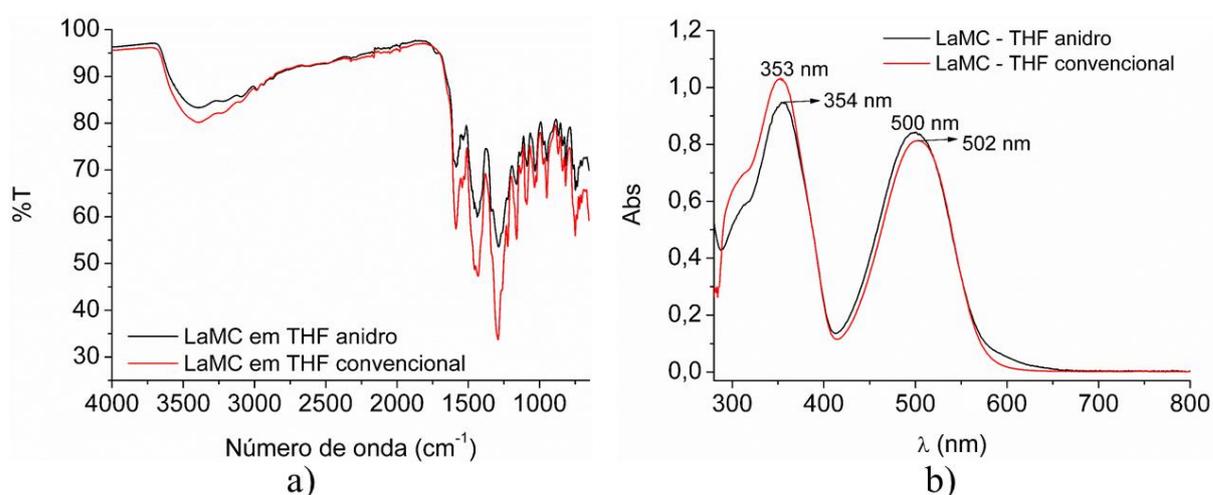


Figura 20: Espectros (a) vibracionais e (b) de eletrônicos do LaMC obtidos utilizando solvente anidro ou convencional.

A maior intensidade está relacionada à detecção do equipamento e não a mudanças estruturais. A mesma análise foi realizada utilizando a espectroscopia de absorção na região do UV-vis para os dois complexos. As bandas (nas regiões do visível e ultravioleta) de ambos os produtos obtidos apresentaram máximos de absorção praticamente coincidentes, como mostrado na Figuras 20b. Com essas atribuições os resultados apresentados para este complexo serão aqueles referentes ao produto obtido utilizando THF anidro, exceto para o FTIR - ATR, que mostrou bandas mais intensas em solvente convencional.

Para a síntese do complexo LaMC, primeiramente obteve-se a forma MC do ligante, caracterizada por uma cor roxa em solução de THF na presença de radiação UV. Após a adição do $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (em THF e incolor) à solução do ligante, a mesma mudou de roxa para vermelha rapidamente, indicando a ocorrência de uma reação química, indicando a ocorrência da coordenação do ligante na forma MC ao centro metálico, como mostrado no esquema da Figura 21. Após a adição da solução reacional em éter etílico anidro, houve a formação de um sólido de mesma coloração da solução, ou seja, vermelho. O sólido isolado e seco a pressão reduzida apresentou a propriedade fotocromica e fluorescente e foi caracterizado pelas técnicas de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis e fluorescência e caracterizador por infravermelho (FTIR-ATR).

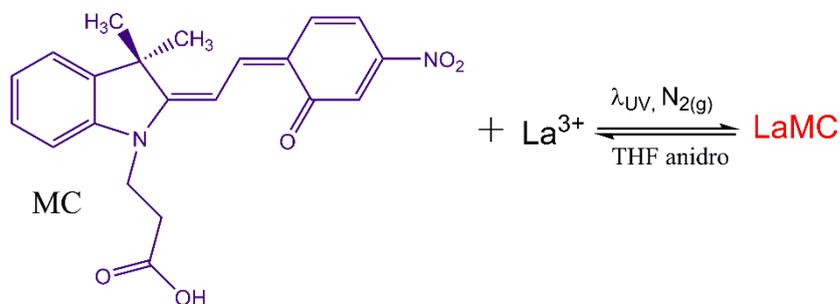


Figura 21: Esquema reacional para o complexo LaMC, evidenciando as cores dos materiais de partida e da solução reacional.

- **FTIR-ATR do LaMC**

A Figura 22 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo LaMC no estado sólido.

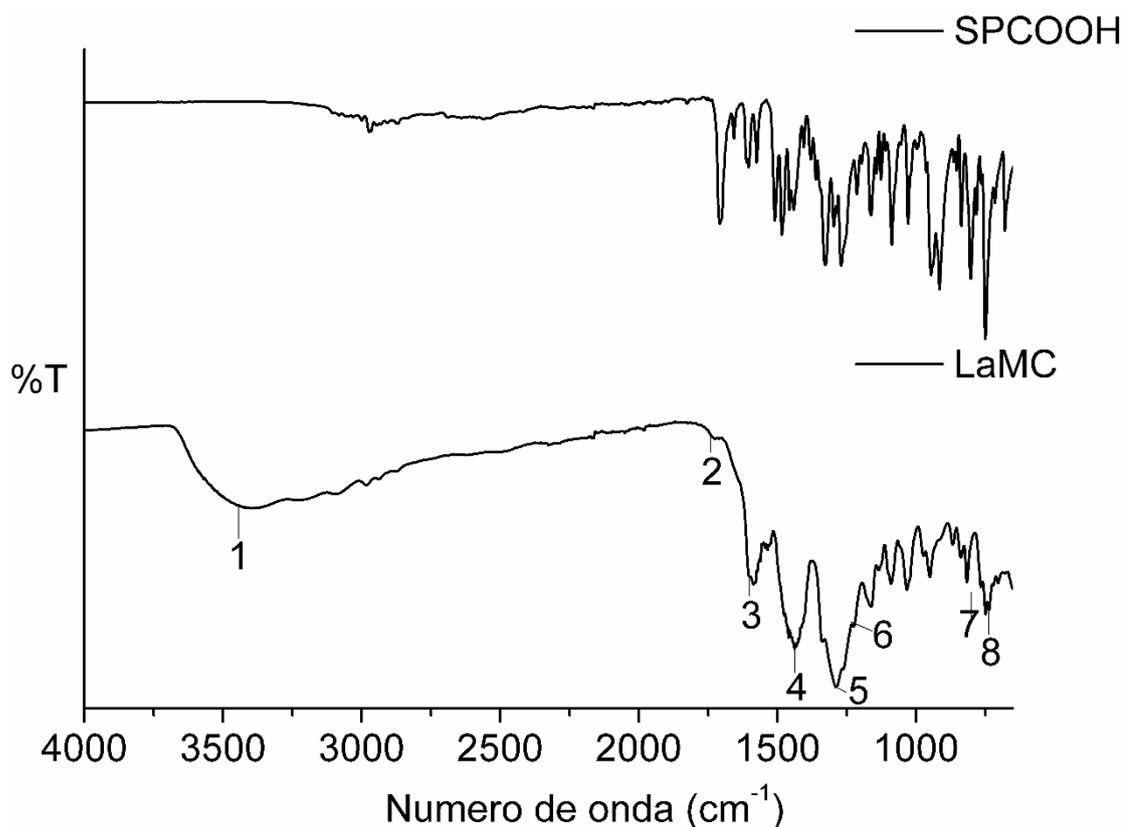


Figura 22: Espectros de absorção na região do infravermelho para o SPCOOH e para o LaMC.

Observa-se no espectro uma baixa definição na linha de base, isso pode ser atribuído à baixa cristalinidade do material, já que o mesmo precipita rapidamente na presença de éter etílico anidro, formando um sólido amorfo. Para a obtenção de um espectro com melhor definição utilizando FTIR-ATR é necessário uma maior cristalinidade do material. Analisando o espectro, há uma banda em 3400 cm^{-1} (1) provavelmente referente ao estiramento (ν) O-H das águas de hidratação e do solvente (THF convencional) utilizado. Uma mudança evidente no espectro foi o desaparecimento da banda em 1708 cm^{-1} (2) característica do estiramento (ν) C=O do ácido carboxílico (observada no espectro da molécula de SPCOOH pura) e o surgimento de uma banda em 1590 cm^{-1} (3), isso indica uma possível coordenação do La^{3+} ao oxigênio desse grupo funcional, já que essa nova banda pode ser atribuída a um deslocamento significativo com relação a anterior. Em 1460 e 1300 cm^{-1} (4 e 5) são as bandas referentes ao estiramento assimétrico (ν_{ass}) e simétrico (ν_{s}) do grupo nítro (N=O) com um pequeno deslocamento em relação ao SPCOOH, devido a presença do centro metálico. Já a banda referente ao estiramento (ν) do grupo éter cíclico (=C-O-C) foi atribuída em 1270 para o ligante e 1220 cm^{-1} (6) para o complexo, um deslocamento significativo de 50

cm^{-1} , ou seja, possivelmente o ligante está se coordenando de forma bidentada ao metal, como representado na Figura 23 sem geometria e estequiometria definida. Já em 820 cm^{-1} (7) há uma banda referente ao estiramento (ν) C-H dos dois hidrogênios adjacentes entre o grupo nitro e o éter cíclico, que no ligante encontra-se em 836 cm^{-1} . Por fim, em 754 cm^{-1} (8) o estiramento (ν) C-H dos quatro hidrogênios adjacentes presente no anel aromático do grupo benzopirano, em que essa banda está localizada em 750 cm^{-1} no espectro do SPCOOH.

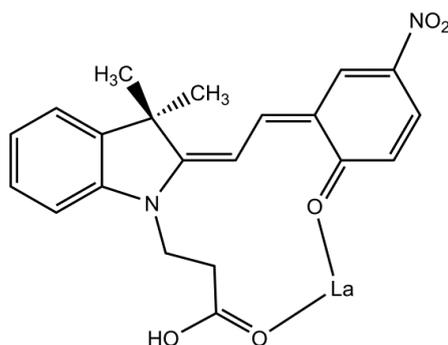


Figura 23: Representação da coordenação do ligante MC de forma bidentada ao La^{3+} , com estrutura baseada nas atribuições feitas no espectro FTIR-ATR do complexo, com estequiometria 1:1, sem definição de geometria.

Para os demais complexos obtidos a partir dos Ln^{3+} (Ce^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+}) os espectros de absorção na região do infravermelho são semelhantes, como mostra a Figura 24.

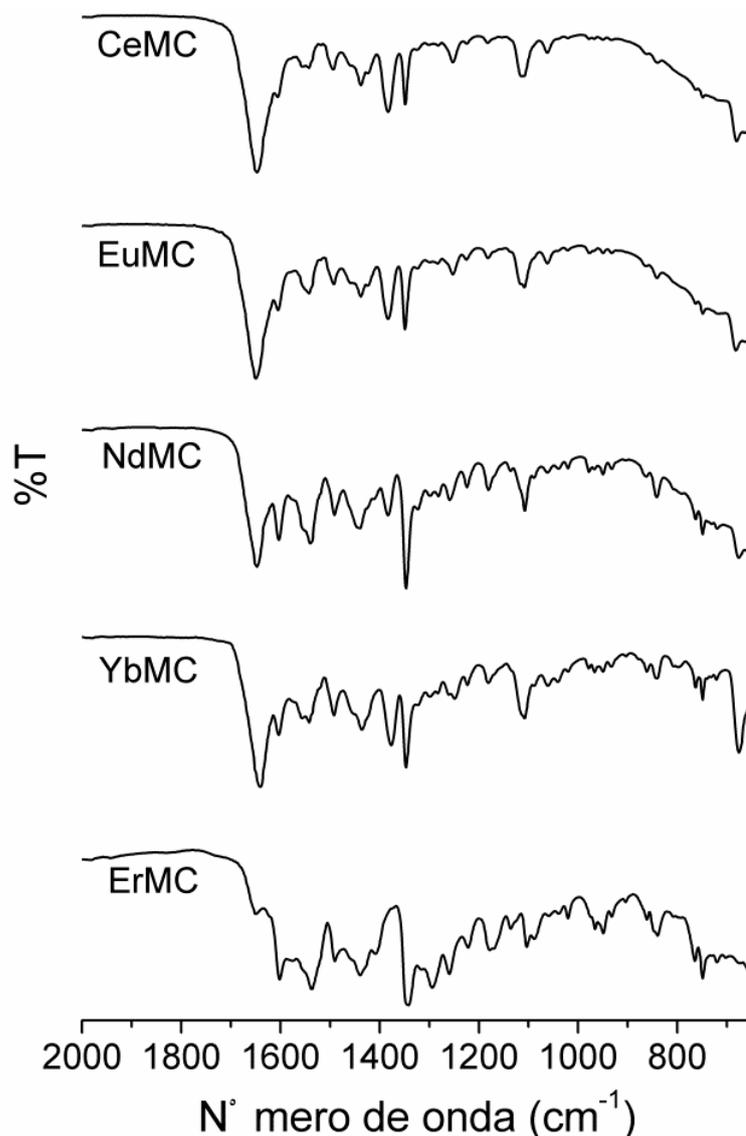


Figura 24: Espectros de absorção na região do infravermelho para dos complexos de Ce^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+} sintetizados.

Houve deslocamentos nas mesmas bandas descritas anteriormente para o complexo LaMC. As mudanças nas intensidades das bandas foram mais evidenciadas para o complexo ErMC, porém foram realizadas as mesmas atribuições que o anterior, já que o ligante é o mesmo e a variação ocorreu no centro metálico.

- **UV-vis do LaMC**

A Figura 25 mostra os espectros eletrônicos de absorção UV-vis para o complexo LaMC, para o SPCOOH nas formas SP e MC e para o $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, representado na mesma como La^{3+} .

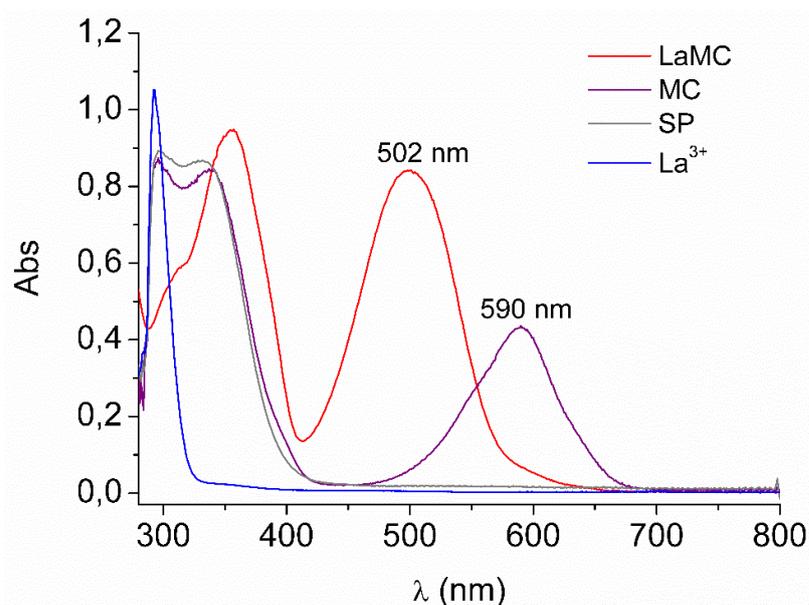


Figura 25: Espectro de absorção na região do UV-vis do complexo LaMC e dos reagentes de partida em THF anidro.

Os espectros relacionados ao ligante (curvas roxa e cinza) já foram bem descritos anteriormente. Observa-se na figura em azul a curva referente a uma solução de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, realizada em THF anidro. Os espectros eletrônicos de absorção de complexos de lantanídeos geralmente mostram bandas estreitas na região do visível, associadas às fracas transições eletrônicas entre os orbitais $f-f$, formando fracos acoplamentos spin-orbita e fracas interações com ligantes. Porém, o Lantânio é o único Lantanídeo que não apresenta elétrons nos orbitais f , sendo que a banda de alta energia observada no espectro próxima a 300 nm é atribuída a transições eletrônicas relacionadas a transferências de carga do nitrato para o La^{3+} .³⁵ O espectro eletrônico de absorção UV-vis para o complexo LaMC na região do UV-vis em THF anidro representado em vermelho, exibe um perfil diferente quando comparado aos espectros referentes ao $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o ligante MC. Observa-se um deslocamento significativo na banda na região do visível do LaMC em 502 nm em relação ao MC que apresenta o máximo de absorção em 590 nm. Geralmente complexos envolvendo Lantanídeos e ligantes orgânicos são pouco relatados, principalmente pelo fato desses metais não apresentarem orbitais disponíveis que possam fazer retrodoação com os ligantes. Conseqüentemente, a formação de complexos com esses metais comumente envolvem ligantes bons doadores e não receptores de densidade eletrônica.^{36,38} A quebra da ligação C-O que aumenta a extensão da conjugação, juntamente com o grupo funcional ácido, resulta na possibilidade de usar essa forma isomérica como um ligante na complexação com metais.^{58,59}

Portanto, o deslocamento hipsocrômico observado pode estar relacionado com as transições eletrônicas de mais alta energia entre o centro metálico fortemente eletropositivo e o ligante. Porém com a complexidade do sistema é difícil prever quais orbitais estão envolvidos na transições eletrônicas entre o La^{3+} e o ligante na forma MC. É difícil prever quais transições eletrônicas ocorrem, porém o mapa de potencial eletrostático calculado para o ligante na forma MC apresentado na Figura 26 mostra quais os sítios mais prováveis para a ocorrência de uma reação química. O mapa foi obtido utilizando a mesma metodologia empregada para os cálculos dos orbitais de fronteira em colaboração com o LaQC.

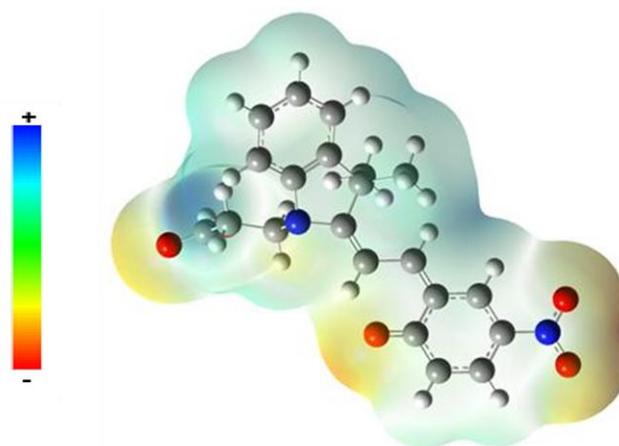


Figura 26: Mapa de potencial eletrostático calculado para o ligante na forma MC.

As regiões voltadas para a cor amarela destacadas no mapa mostram os sítios de potencial negativo da molécula. Isto é, os sítios relacionados a possíveis interações com centros positivos, como os Lantanídeos.⁶⁰ Este resultado mostrando centros negativos nos oxigênios do ácido carboxílico e da cetona cíclica corroboram com resultados de que a coordenação do Lantânio está ocorrendo nesses dois sítios.

- **Fluorescência**

Um dos atributos de interesse utilizando terras raras é obter materiais com propriedades fluorescentes, por isso a utilização de metais da série dos Lantanídeos.⁶¹⁻⁶³ As emissões das terras raras ocorrem por meio de transições radioativas entre os níveis de energia $4f^n$.⁶⁴ As interações Colombianas e de spin orbita entre os elétrons presentes nesses níveis permitem que eles não sejam degenerados, fazendo com que ocorra uma separação entre eles e que conseqüentemente levam a energias diferentes. Portanto, devido à remoção da degenerência, todo íon lantanídeo trivalente é caracterizado por um estado fundamental e um estado excitado (mais energético em relação ao fundamental).^{65,66} Com exceção do Sm^{3+} e

Eu^{3+} , em temperatura ambiente cada íon Lantanídeo apresenta o estado excitado vazio, devido a diferença de energia entre eles. Os dois metais citados apresentam as energias entre o nível fundamental e excitado suficientemente próximas para que o segundo seja ocupado e consequentemente apresente a propriedade fluorescente à temperatura ambiente, devido a transições eletrônicas que ocorrem entre esses níveis.⁶⁵

Para contornar o impasse de que a maioria dos íons Lantanídeos isolados apresentam baixos coeficientes de absorção de radiação, os mesmos são complexados a ligantes orgânicos com altos coeficientes de absorção. Assim, em um primeiro momento esses ligantes quando expostos a radiação UV absorvem energia que é transferida para o íon metálico através de relaxação cruzada ou trivialmente chamada, efeito antena. Isto é, a energia absorvida é transferida do estado excitado do ligante para os níveis $4f$ do íon metálico.^{67,68} O diagrama de Jablonski representado na Figura 27 ilustra um mecanismo de transferência de energia e emissão entre um ligante e os Ln^{3+} de forma geral.⁶⁹⁻⁷¹

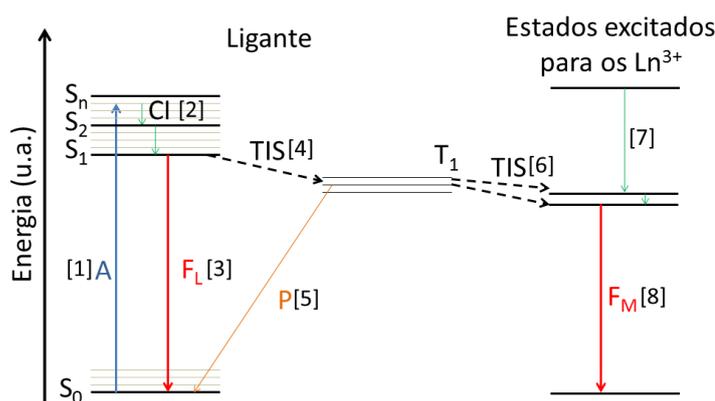


Figura 27: Diagrama qualitativo dos possíveis processos de transferência de energia entre um ligante e os Ln^{3+} de forma geral. Notação: A= absorvância, CI= conversão interna, F_L = fluorescência do ligante, TIS= transição intersistema, P= fosforescência e F_M = fluorescência do metal.

Ao absorver radiação em um comprimento de onda específico, inicialmente o elétron é excitado do nível de menor energia (S_0) para um nível de maior energia (S_n) [1] (processo representado pela seta azul). Assim que o elétron é excitado ocorrem decaimentos chamados não radioativos ou de conversão interna, liberando energia por rotação e/ou vibração [2] (setas verdes). Ocorrerão transições não radioativas de $S_n \rightarrow S_1$, isto é, do estado de maior energia para o qual o elétron foi excitado para o estado excitado de menor energia. Após atingir S_1 o elétron retorna ao estado fundamental por processos não radioativos ou radioativos, se for radioativo da origem a fluorescência do ligante [3] (representado pela seta vermelha) que é

definida como sendo a perda de energia por emissão de fótons entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin (singleto - singleto). Outra possível trajetória é uma transição proibida caracterizada por uma inversão de spin de um estado singleto para um tripleto de menor energia [4]. Esta transição é chamada de transição intersistema e ocorre após uma mudança de multiplicidade. Após atingir T_1 podem ocorrer processos não radioativos ou radioativos, se for radioativo ocorre a fosforescência do ligante [5] que é definida como uma transição radioativa entre estados eletrônicos com diferentes multiplicidades de spin (tripleto - singleto). Caso ocorra o efeito antena, isto é, a transferência de energia do ligante para o metal, observa-se uma nova transição intersistema [6]. Essa transição é realizada de T_1 para os níveis de menor energia do metal próximos a energia referente a T_1 . Vale ressaltar que os níveis ilustrados podem variar para cada metal, já que cada um apresenta um estado fundamental diferente, caracterizando transições eletrônicas com diferentes energias associadas, como por exemplo, os estados fundamentais para o Ce: $^2F_{5/2}$, Eu: 7F_0 e Nd: $^4I_{9/2}$. Dentro das transições que podem acontecer, ocorrem aquelas obrigatoriamente não radioativas [7], isto é, do estado de excitado de maior energia para o estado excitado de menor energia. Ou aquelas que podem ser radioativas ou não, caso seja um processo radioativo ocorre a fluorescência do metal [8].^{35,36,39,72}

A Figura 28a,b mostra os espectros de emissão do ligante na forma MC (curvas violeta) com intensidade máxima em 610 nm e do complexo LaMC (curva vermelha) com intensidade máxima em 594 nm em THF e com intensidades máxima em 625 nm e 590 nm em acetonitrila. A imagem junto à Figura 28a mostra que o complexo apresenta fluorescência de coloração amarela em THF.

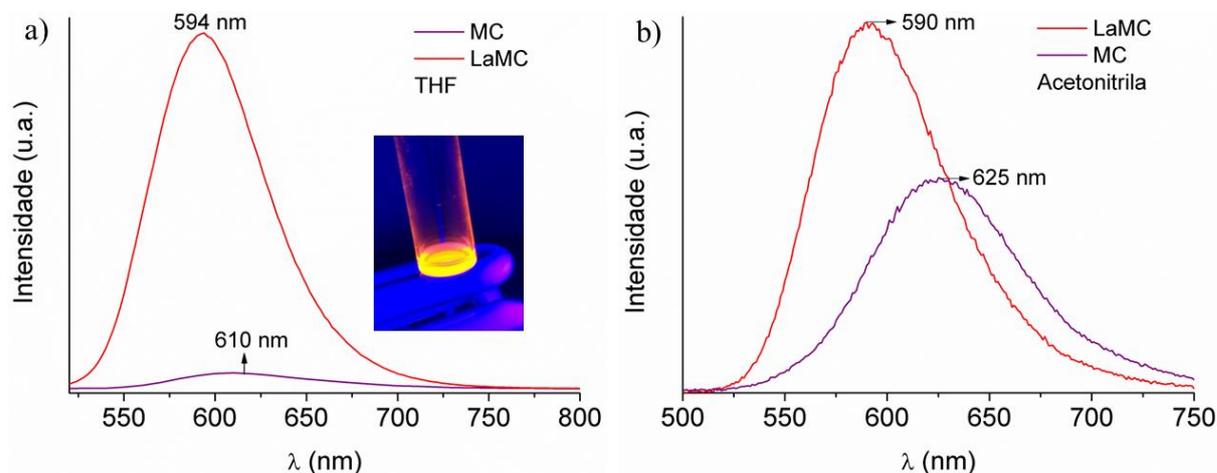


Figura 28: Espectros de emissão do complexo LaMC e do SPCOOH na forma MC a) em THF anidro e b) em acetonitrila.

Em solução houve um aumento qualitativo comparando-se o espectro do complexo LaMC em relação ao ligante MC em THF, entretanto, em acetonitrila a diferença entre os dois sistemas foi menor. Não é possível comparar os espectros a e b entre si, pois foram realizados em equipamentos e concentrações diferentes. O aumento na intensidade ocorreu em decorrência da transferência de energia proveniente das transições eletrônicas que ocorrem entre os níveis de energia do ligante para o metal. Devido a não elucidação estrutural para o complexo LaMC não foi possível prever as transições eletrônicas entre ligante e metal, para descrever o mecanismo de transferência de energia.

Outro fator levado em consideração é a influência do solvente, portanto foram realizados espectros eletrônicos de emissão para os complexos LaMC, CeMC e EuMC no estado sólido, os mesmos estão representados na Figura 29.

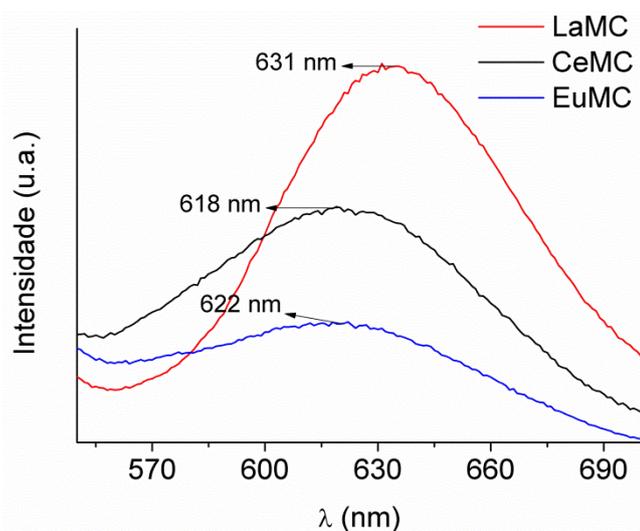


Figura 29: Espectros de emissão do complexo LaMC (curva vermelha), CeMC (curva preta) e EuMC (curva azul) no estado sólido.

Observa-se nos espectros de emissão mostrados na Figura 29 que o complexo LaMC apresentou maior intensidade de emissão do que o CeMC e EuMC. Nas formas de cloretos, nitrados e óxidos somente o Eu desses três metais apresenta fluorescência a temperatura ambiente. Ao complexar um ligante orgânico ocorre a transferência de energia por transições eletrônicas pelo afeito antenna. A diferença na intensidade pode estar associada a efeitos de relaxação cruzada interna que ocorre nos níveis de energia, mais pronunciada para o Eu^{3+} , isto é, ocorre uma competição entre as transições eletrônicas nos níveis do metal e as transições

provenientes da transferência de energia feita pelo ligante. Em relação aos três complexos, ocorre também a relaxação por processos não radioativos.

3.2.2 Espectros de absorção dos complexos CeMC, EuMC, NdMC, YbMC e ErMC

Os íons Lantanídeos apresentam espectros de absorção com bandas muito estreitas e de baixa intensidade (transições $f-f$) que geralmente aparecem na região do visível. Com base na simetria dos orbitais f representados pela Figura 30 e de acordo com as regras de seleção, os íons Lantanídeos isolados apresentam transições eletrônicas de mesma paridade entre os estados. Isto é, qualquer inversão no centro de simetria dos orbitais f resulta em uma mudança de sinal para o orbital, portanto são de simetria *ungerade* (u). Desse modo ocorrerão transições do tipo $u \rightarrow u$, proibidas por Laporte. A relaxação à regra ocorre devido a vibrações assimétricas que removem momentaneamente o centro de inversão, resultando em bandas de baixa intensidade.⁷³ Porém, outras transições são observadas devido à regra de seleção de spin, isto é, transições eletrônicas que ocorrem entre estados espectroscópicos com multiplicidade de spin igual a zero.

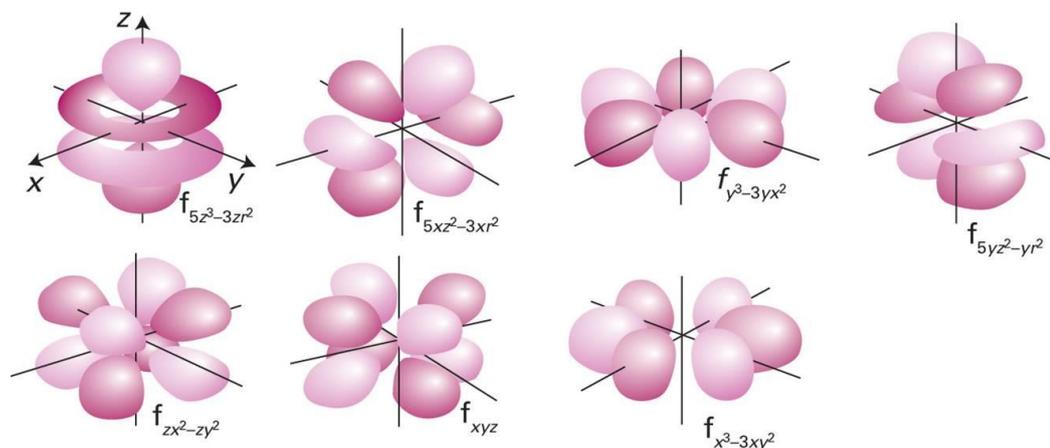


Figura 30: Representação da simetria dos orbitais f .³⁸

Os níveis de energia da configuração eletrônica $4f^n$ ($1 > n > 13$) dos Ln^{3+} são característicos de cada um dos íons. Devido à blindagem das subcamadas mais externas $5s^2$ e $5p^6$ pelos elétrons $4f$ serem pouco eficientes, a carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos que os elétrons $4f$ é consideravelmente elevada, resultando em uma atração mais intensa sobre os elétrons mais externos. Conseqüentemente o desdobramento dos níveis de energia não são muito afetados pelo ambiente químico ao redor do Ln^{3+} . Essa característica

difere os Lantanídeos dos metais de transição, cujos elétrons *d* são afetados pelo ambiente químico ou devido à interação do campo ligante.^{73,74}

A Figura 31 mostra os espectros de absorção do complexo CeMC (curva vermelha), do ligante nas formas MC e SP (curvas roxa e cinza, respectivamente) e do CeCl₃.7H₂O ou Ce³⁺ (curva azul) em DMF.

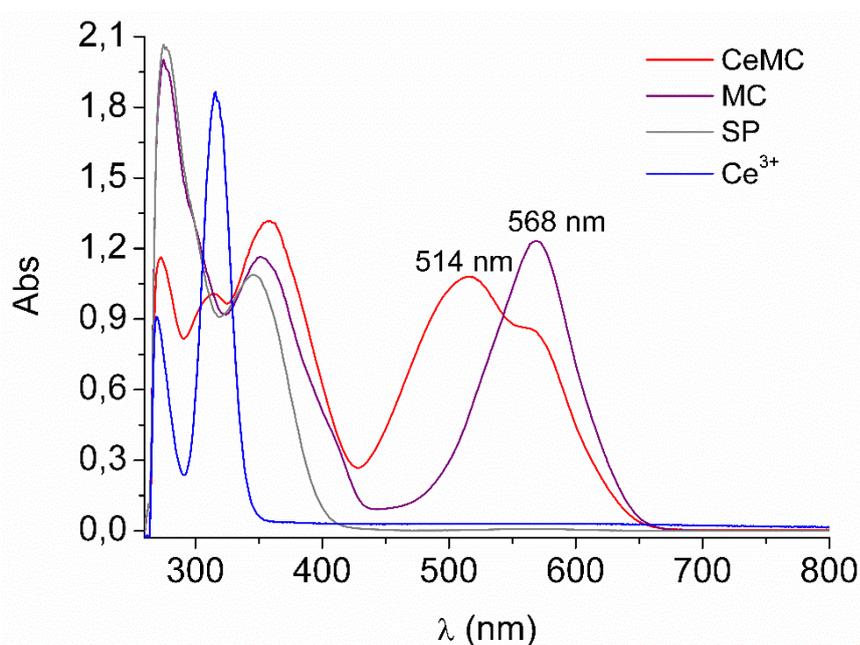


Figura 31: Espectro de absorção na região do UV-vis do complexo CeMC e dos materiais de partida em DMF.

Observa-se um deslocamento de 54 nm no máximo da banda de absorção na região do visível (514 nm), quando comparada ao o máximo da banda de absorção na região do visível (568 nm) do ligante na forma MC em DMF. Há também um ombro no espectro do complexo nessa mesma região, sendo este coincidente com a banda do ligante na forma MC, isso indica que além do complexo há ligante puro na forma MC presente no produto obtido. Além dessas observações, o espectro do complexo exibe um perfil diferente do observado nos espectros referentes aos reagentes, sugerindo então que novas transições eletrônicas estão ocorrendo e a coordenação do ligante ao Ce³⁺.

Para os demais complexos EuMC, NdMC, YbMC e ErMC, observa-se nos espectros de absorção na região do UV-vis, mostrado na Figura 32, as mesmas variações consideradas para o complexo CeMC.

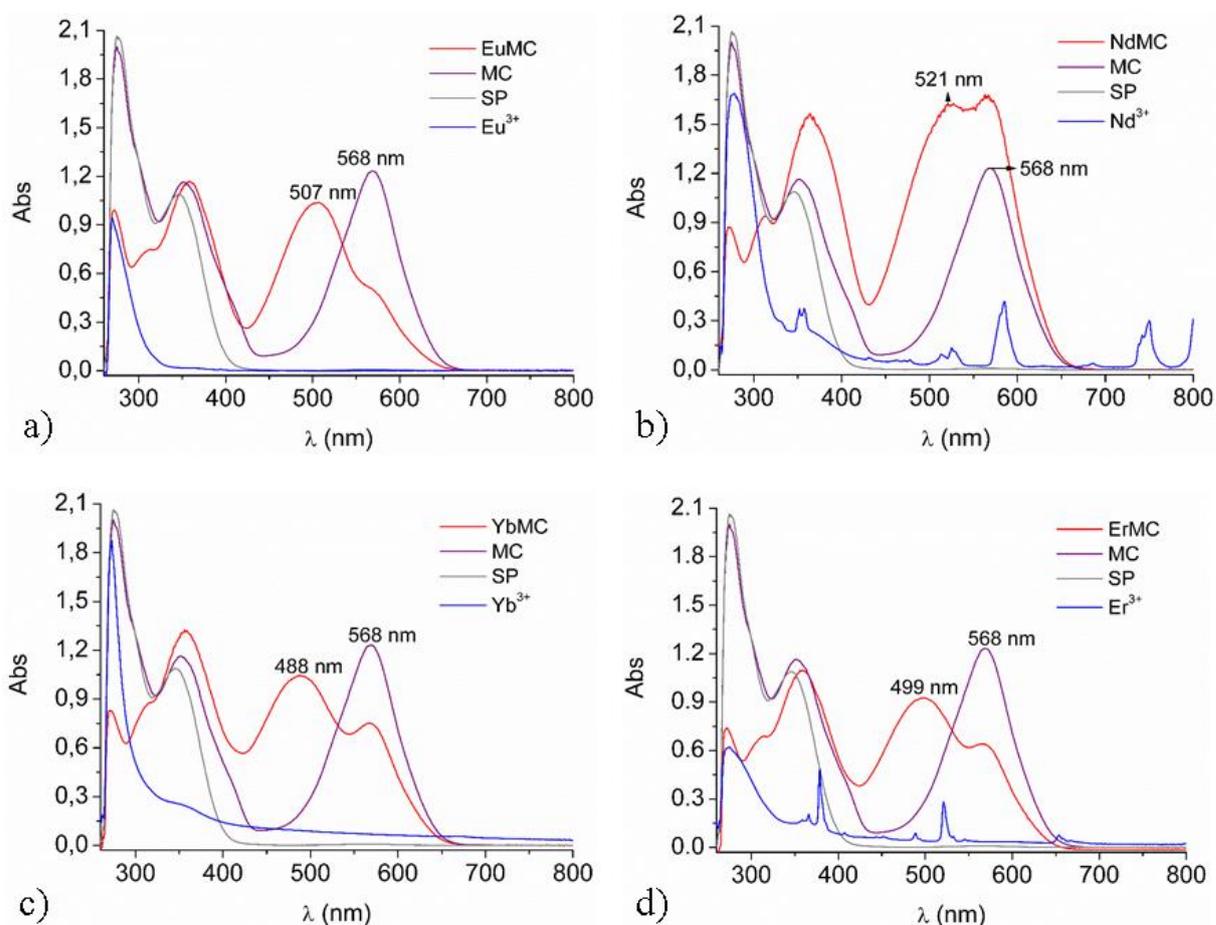


Figura 32: Espectro de absorção na região do UV-vis dos complexos EuMC (a), NdMC (b), YbMC (c) e ErMC (d) e dos materiais de partida em DMF.

Houve deslocamentos semelhantes na banda observada na região do visível dos complexos quando comparados ao ligante na forma MC, que variaram conforme alteração do centro metálico. Como esperado já que a transferência de energia do ligante para o metal envolve diferentes níveis associados a cada íon metálico. Foram observadas bandas estreitas na região do visível para os espectros eletrônicos de absorção para o Nd^{3+} ($\text{NdCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) e para o Er^{3+} ($\text{ErCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$), que foram associadas às fracas transições eletrônicas entre os orbitais $f-f$, formando fracas acoplamentos spin-orbita e fracas interações com os ligantes Cl^- .³⁵

3.3 Propriedades dos complexos

3.3.1 Cinética de Dissociação dos complexos LnMC em DMF

A instabilidade dos complexos foi verificada qualitativamente pela descoloração dos mesmos em solução (DMF). A Figura 33 mostra as variações da absorbância em função do

comprimento de onda e a variação da absorbância em função do tempo (fixando o comprimento de onda máximo) para todos os complexos em DMF.

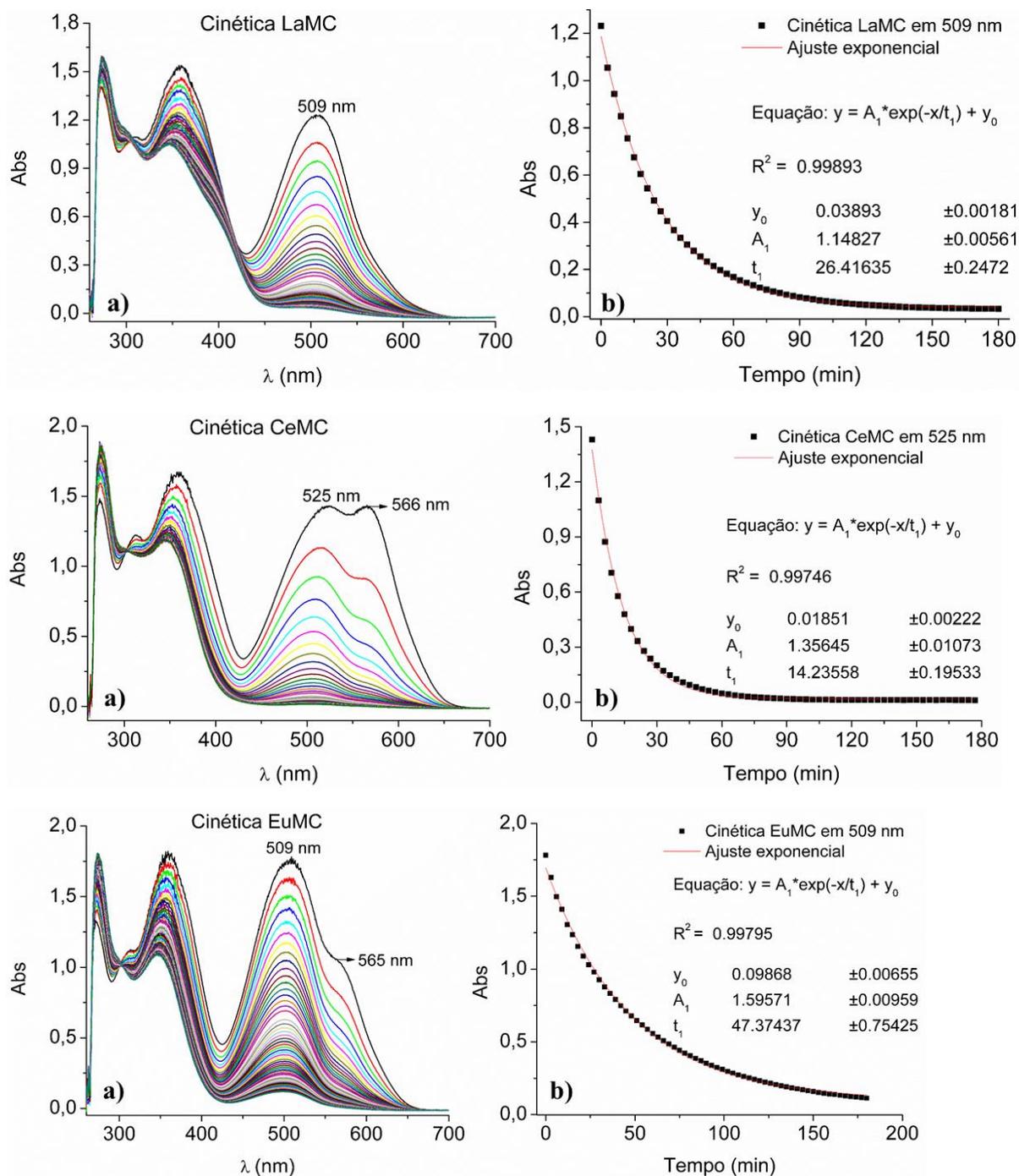
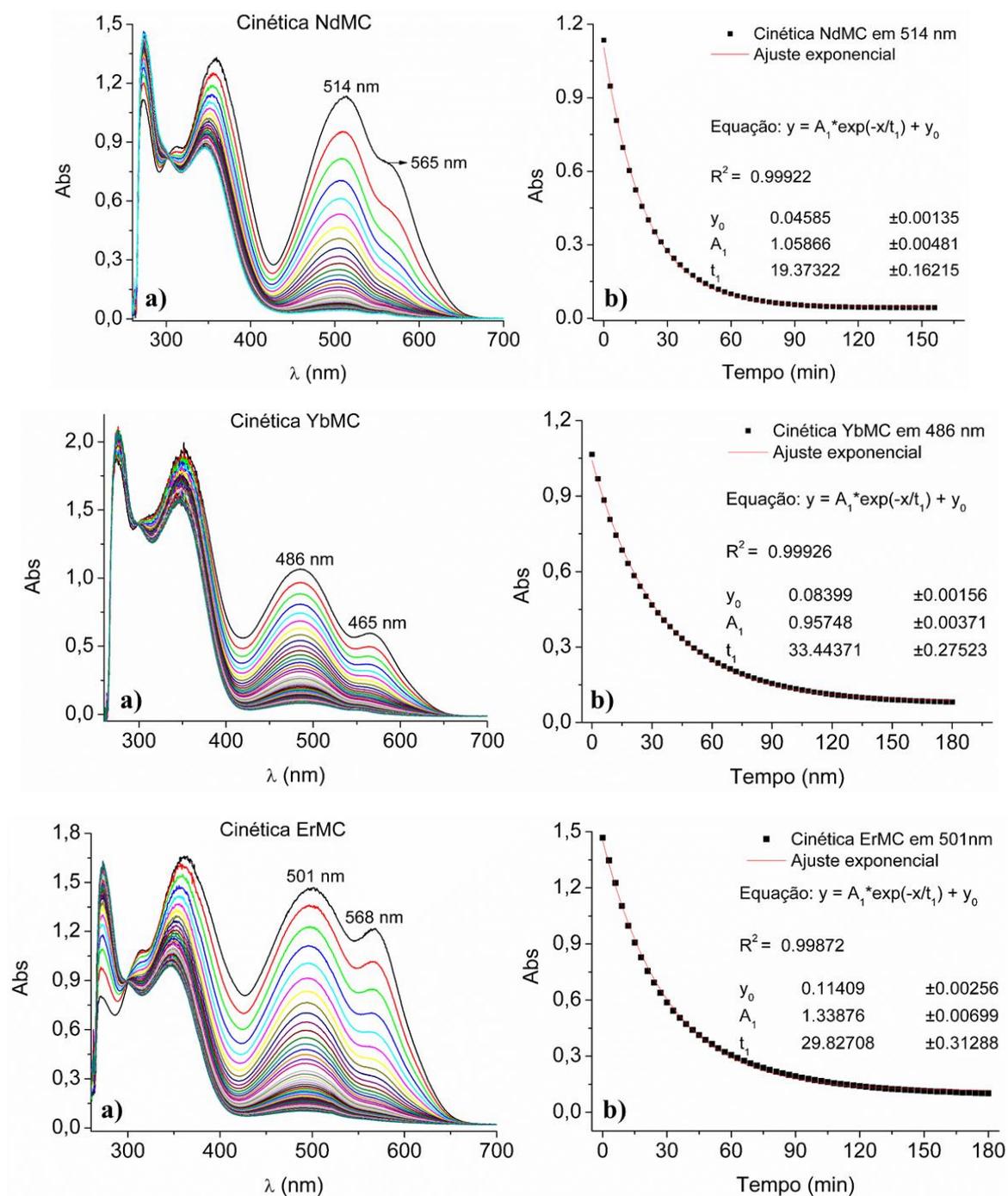


Figura 33: **a)** Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis para os complexos LnMC em DMF em função do comprimento de onda e **b)** gráfico de absorbância (no comprimento de onda máximo de cada LnMC) em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos.



Continuação da Figura 34: **a)** Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis para os complexos LnMC em DMF em função do comprimento de onda e **b)** gráfico de absorbância (no comprimento de onda máximo de cada LnMC) em função do tempo e ajuste exponencial dos pontos.

Todos os complexos exibiram o mesmo perfil de dissociação isto é, a absorbância diminuiu ao longo do tempo. Com exceção do complexo LaMC todos apresentaram uma banda ou ombro no comprimento de onda característico do ligante (568 nm), indicando que

havia ligante livre remanecente da reação. Com a diminuição da absorvância, possivelmente houve a dissociação dos complexos de acordo com o equilíbrio químico representado na Figura 35.

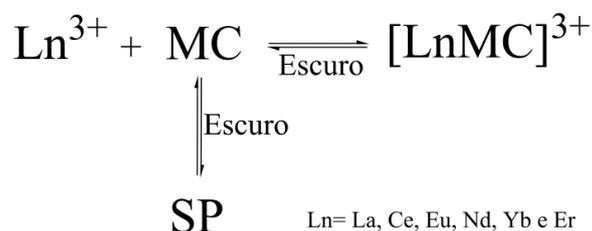


Figura 35: Representação do equilíbrio químico que ocorre durante o experimento de cinética para os complexos LnMC.

Como o experimento foi realizado no escuro, a forma MC livre isomeriza-se para a forma SP (mais estável sem influência de radiação), corroborando com a ocorrência da descoloração das soluções. O ajuste matemático obtido dos gráficos de absorvância em função do tempo forneceu funções exponenciais negativas do seguinte tipo:

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

Observa-se na função que y se aproxima de y_0 , realizando uma estimativa na qual ocorre uma variação mínima na absorvância da ordem de 10^{-2} , é possível inferir que $y - y_0 \approx 10^{-2}$. O tempo em que essa variação na absorvância é da ordem de 10^{-2} foi calculado e apresentado junto ao perfil de todas as curvas de absorção x tempo para os complexos, na Figura 36.

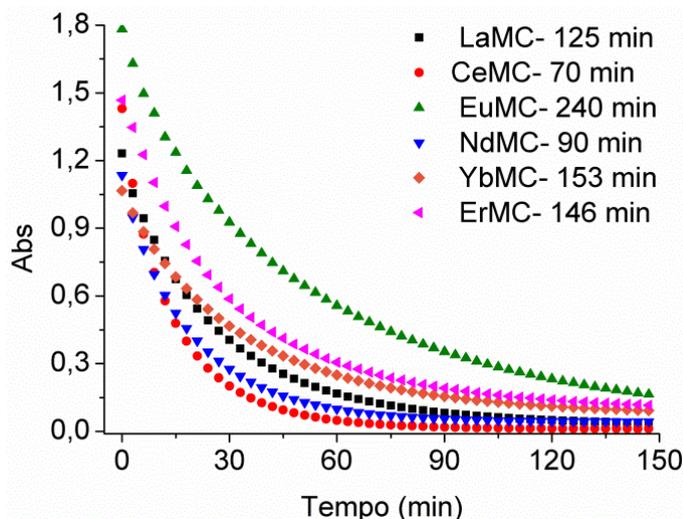


Figura 36: Perfil das cinéticas para os complexos LnMC e tempo que a variação na absorbância é da ordem de 10^{-2} .

Os valores calculados são considerados o tempo necessário para que a exponencial fique constante, conseqüentemente o tempo necessário para que ocorra a dissociação máxima do complexo. O tempo de dissociação variou significativamente entre os complexos, no qual o que teve a dissociação mais rápida foi o complexo CeMC em aproximadamente 70 minutos e o mais lento foi o EuMC em aproximadamente 240 minutos. A ordem crescente do menor tempo de descoordenação completa para o maior entre os complexos é: CeMC < NdMC < LaMC < ErMC < YbMC < EuMC. A justificativa para a descoordenação do metal ainda é desconhecida, bem como a variação do tempo. Porém, uma possível explicação é o excesso de solvente em solução que desloca o ligante MC da esfera de coordenação, resultando em um novo complexo entre o centro metálico e o solvente. Dessa forma, o ligante MC livre isomeriza-se para a forma SP, caracterizado qualitativamente pela descoloração das soluções.

Para verificar a influência de outros solventes nas cinéticas de dissociação, realizou-se um experimento com o complexo de LaMC em seis solventes diferentes, sendo estes: acetonitrila, acetona, etanol, DMSO, THF e DMF. As curvas cinéticas de absorbância (no comprimento de onda máximo) em função do tempo estão representadas na Figura 37. Para uma maior precisão nos resultados, houve um aumento no tempo de experimento de 150 para 960 minutos.

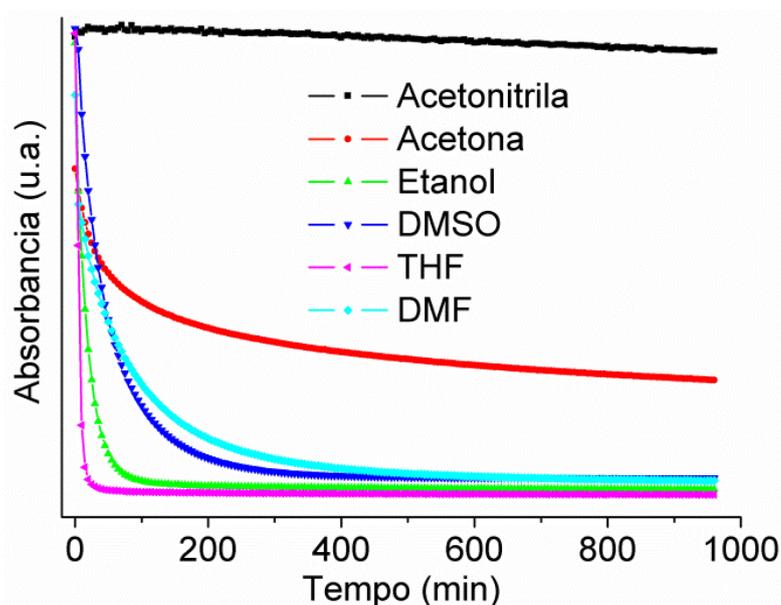


Figura 37: Perfil das cinéticas para o complexo LaMC em acetonitrila, acetona, etanol, DMSO, THF e DMF.

Com a variação do solvente o complexo exibiu comportamentos diferentes em acetonitrila e acetona, já em etanol, DMSO e THF o perfil foi semelhante quando comparado ao DMF. Com exceção da acetonitrila e da acetona, a equação obtida de cada cinética segue a função exponencial representada pela Equação 1. Dessa forma foram calculados os tempos de dissociação para o complexo nesses solventes, seguindo o mesmo modelo apresentado anteriormente. Portanto, o tempo em que a variação na absorbância foi da ordem de 10^{-2} esta apresentado na Tabela 7, junto aos valores das constantes obtidas da função em cada solvente.

Tabela 3: Tempo em que a variação na absorbância foi da ordem de 10^{-2} , valores das constantes obtidas da função em cada solvente.

Solventes	y_0	A_1	t_1	R^2	Tempo / min
Etanol	0,02385 $\pm 0,00063$	1,05447 $\pm 0,00693$	18,14957 $\pm 0,19616$	0,99463	85
DMF	0,0537 $\pm 0,00187$	0,72729 $\pm 0,00927$	88,95882 $\pm 1,87311$	0,98042	176
DMSO	0,05362 $\pm 0,00107$	1,08405 $\pm 0,00739$	52,45226 $\pm 0,56554$	0,99461	246
THF	0,00851 $\pm 0,00068$	1,17429 $\pm 0,00918$	6,29286 $\pm 0,09991$	0,99035	30

A maior estabilidade encontrada para o complexo com excessão da acetonitrila e da acetona foi em DMSO, com um tempo de 246 minutos aproximadamente. Após esse tempo o complexo se dissocia e a descoloração da solução indica que ocorre a formação da forma SP do ligante. A maior estabilidade do complexo em acetonitrila está associada com uma menor interação desse solvente com a esfera de coordenação do LaMC. Isso significa que a acetonitrila não desloca as moléculas de MC coordenadas ao La, mostrando uma variação mínima na absorbância. Um comportamento semelhante ocorre em acetona, porém parte do complexo se dissocia e entra em equilíbrio.

3.3.2 Estudo Solvatocrômico

3.3.2.1 Solvatocromismo do ligante SPCOOH

A Figura 38a mostra o ligante na forma MC após emissão de radiação UV em diferentes solventes (acetonitrila, clorofórmio (CHCl₃), etanol (EtOH), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), tetraidrofurano (THF), diclorometano (CH₂Cl₂) e acetona.

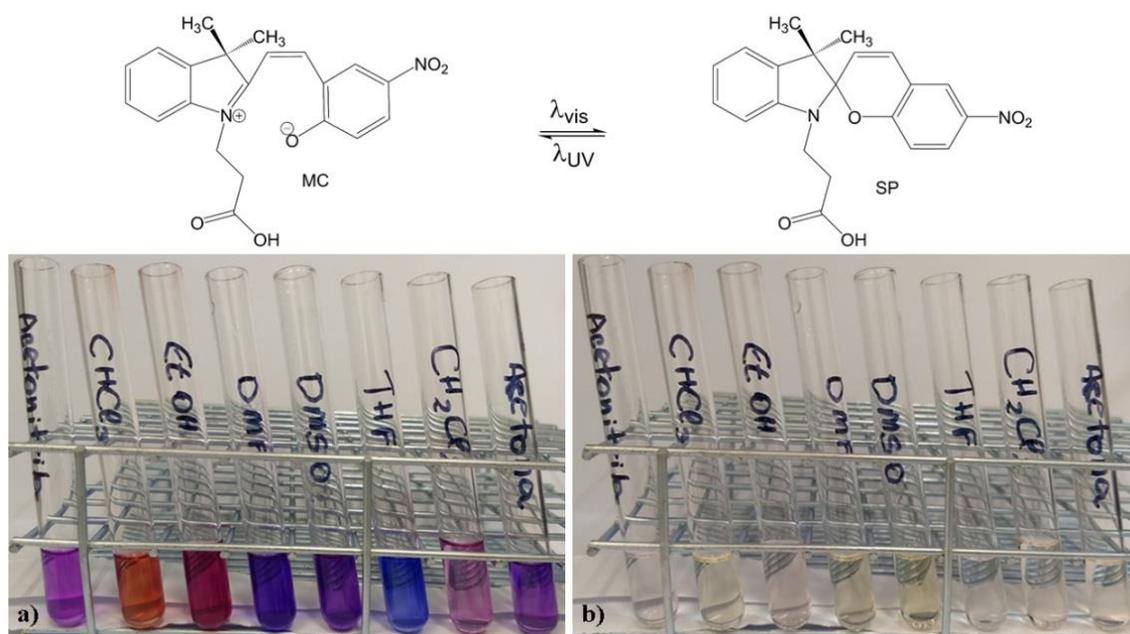


Figura 38: Representação estrutural das formas SP e MC e estudo solvatocrômico para o ligante utilizando os solventes Acetonitrila, CHCl₃, EtOH, DMF, DMSO, THF, CH₂Cl₂ e acetona. **a)** soluções do ligante após emissão de radiação UV evidenciando a forma MC e em **b)** soluções do ligante após radiação na região do visível evidenciando a forma SP.

Percebe-se na mesma as diferentes cores que a molécula apresenta nesses diferentes solventes, demonstrando a propriedade solvatocrômica do ligante na forma MC. Já na Figura

38b observa-se que após a emissão de radiação de luz visível que todas as soluções ficaram praticamente incolores, evidenciando a mudança conformacional da molécula da forma MC para a forma SP. As soluções referentes a Figura 38a,b forneceram os espectros de absorção na região do UV-vis mostrados na Figura 39a,b.

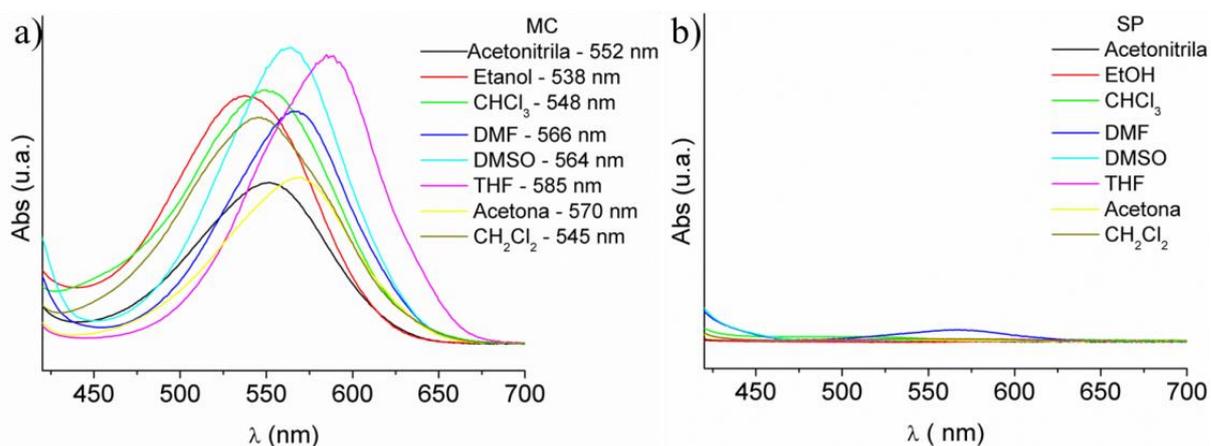


Figura 39: Espectros de absorção UV-vis para o ligante em diferentes solventes **a)** na forma MC em **b)** na forma SP.

Observa-se na Figura 39a, que o comprimento de onda máximo que evidencia a forma MC varia de 538 a 585 nm entre os solventes utilizados. Já quando o mesmo está na forma SP, quase não são observadas bandas na região do visível.

O equilíbrio entre as conformações SP e MC é controlado pela diferença de energia entre as duas formas. O estado mais estável sem influência de agentes externos é considerado o estado fundamental e o estado energeticamente desfavorável, isto é, obtido por meio de radiação ou temperatura, por exemplo, é considerado como sendo o estado excitado. Logo, o estado excitado durante o processo de isomerização é a forma MC, obtido após incidência de radiação UV, e o estado fundamental é a forma SP. O estado energético de uma molécula de soluto rodeada por moléculas de solvente é determinado por dois fatores primários: interações intermoleculares, por exemplo, interações soluto - solvente e interações soluto - soluto, no qual estas são predominantemente interações feitas por ligação de hidrogênio e dipolo induzido - dipolo induzido.¹ A absorção espectroscópica da forma MC na região visível é determinado pela diferença de energia média entre o estado fundamental e o estado excitado. Isto é, a mudança conformacional entre as duas formas resulta em transições eletrônicas com diferentes estados energéticos. A presença de um solvente influencia nos níveis de energia entre as conformações SP e MC por meio de interações físicas soluto – solvente por ligação de hidrogênio e dipolo induzido - dipolo induzido.²² A Tabela 3.4 e a Figura 40 mostram uma

relação entre a polaridade dos solventes e o $\lambda_{\text{máx}}$ do ligante na forma MC quando este está em solução nestes solventes.

Tabela 3.4: Solventes e suas respectivas polaridades⁷⁵ utilizados no estudo solvatocrômico do ligante na forma MC e os comprimentos de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) deste em cada solvente.

Solventes	Polaridade (Kcal.mol ⁻¹)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
THF	37,4	585
CHCl ₃	39,1	548
CH ₂ Cl ₂	40,7	545
Acetona	42,2	570
DMF	43,2	566
DMSO	45,1	564
Acetonitrila	45,6	552
EtOH	51,9	538

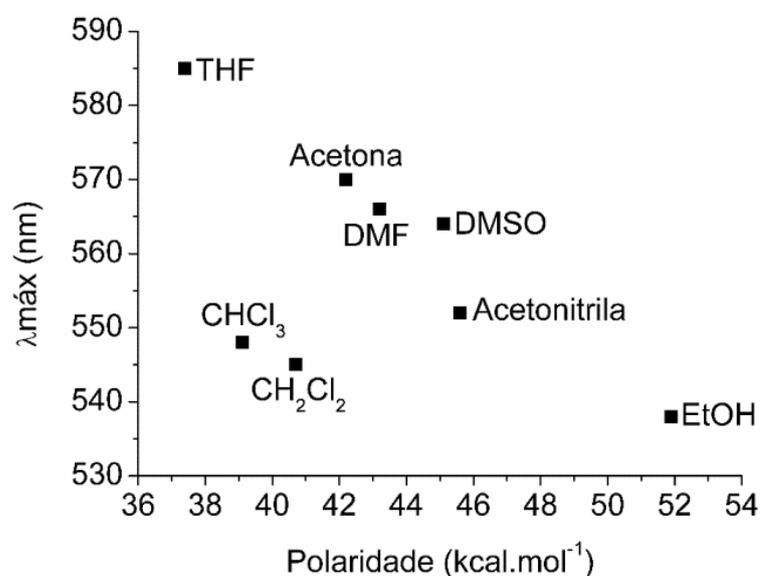


Figura 40: Gráfico de correlação entre a polaridade dos solventes e o $\lambda_{\text{máx}}$ do ligante MC.

Com exceção dos solventes clorados (CHCl₃ e CH₂Cl₂) a tendência é que o aumento da polaridade provoca um deslocamento hipsocrômico (para menores comprimentos de onda) resultando em um solvatocromismo negativo. A Figura 41 representa a estrutura dos solventes utilizados.

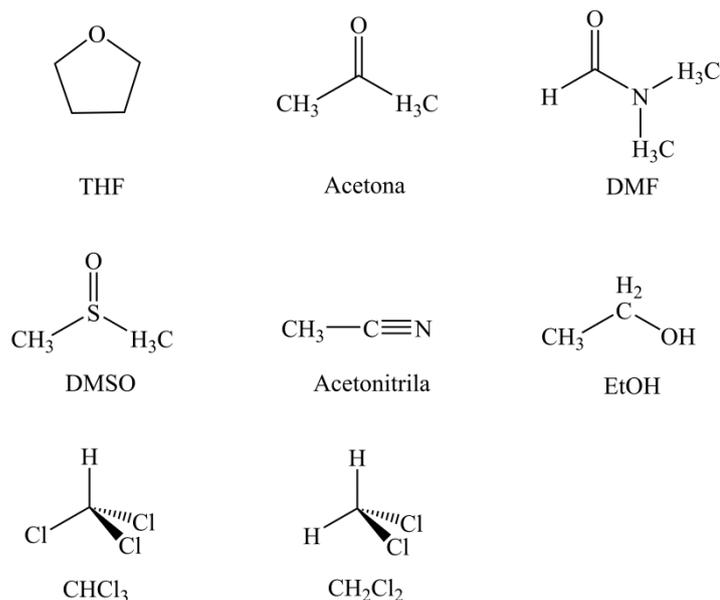


Figura 41: Representação dos solventes utilizados para o experimento de solvatocromismo.

Baseando-se nas estruturas, particularmente para este sistema, as fortes interações intermoleculares entre o SPCOOH e as moléculas de solvente são principalmente realizadas por meio de ligações de hidrogênio (com exceção de CHCl₃ e CH₂Cl₂). Estas são energeticamente favoráveis para a forma MC, isto é, a predominância da forma MC está relacionada com transições eletrônicas de menor energia entre os níveis de energia dessa conformação e os níveis associados a cada solvente. Portanto, analisando a tendência entre a polaridade e o comprimento de onda máximo (λ_{\max}), para este sistema a maior polaridade dos solventes gera transições eletrônicas de mais alta energia (Menores λ_{\max}).

3.3.2.2 Solvatocromismo do complexo LaMC

O estudo solvatocrômico realizado para o complexo LaMC seguiu a mesma analogia do ligante espiropirano, com exceção dos solventes clorados (CHCl₃ e CH₂Cl₂) devido à baixa solubilidade do complexo nos mesmos. A Figura 42a mostra as soluções do complexo em cada solvente, no qual para esse sistema não houve incidência de radiação, ou seja, ao dissolver o complexo na solução contendo o solvente, o mesmo já se encontrava colorido. A Figura 42b mostra as soluções contendo o complexo após incidência de radiação na região do visível.

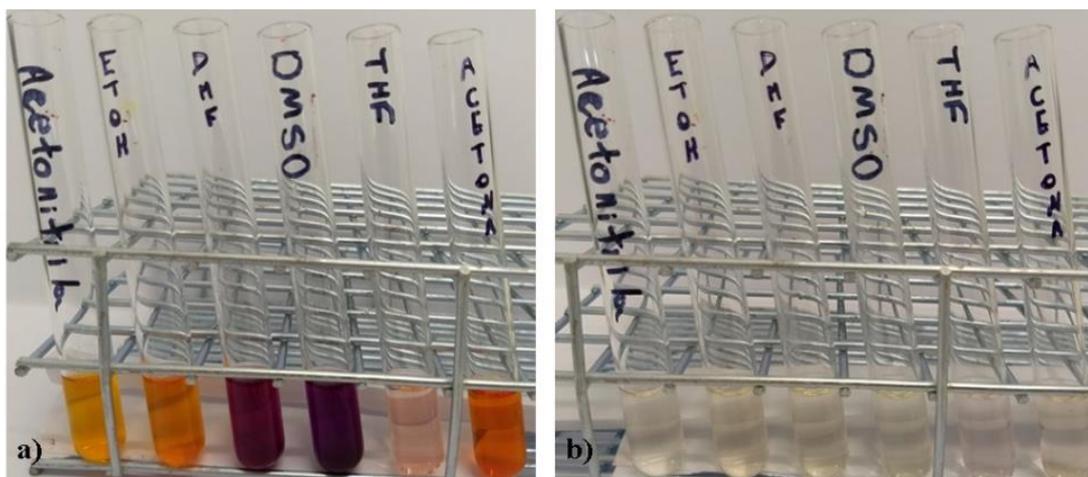


Figura 42:Estudo solvatocrômico para o complexo LaMC utilizando os solventes Acetonitrila, , EtOH, DMF, DMSO, THF, e Acetona . **a)** soluções do complexo após solubilização e em **b)** soluções do complexo após radiação na região do visível.

As soluções coloridas após solubilizar o complexo em cada solvente era uma ocorrência esperada, já que tudo indica que o centro metálico La^{3+} está complexado na forma MC do ligante, que é colorida. As diferentes cores observadas nos tubos são consequência das diferentes interações intermoleculares entre o complexo e cada solvente, principalmente por meio de ligação de hidrogênio, resultando em um solvatocromismo semelhante ao do ligante puro. Observa-se que todas as soluções ficaram incolores sob influência de radiação na região do visível, indicando uma possível dissociação do LaMC devido ao grande volume de solvente que estaria interagindo em relação à quantidade de soluto presente em cada tubo. Dessa forma, a radiação na região do visível influencia diretamente para a formação da conformação SP que consequentemente não háje como um bom ligante complexante e libera o centro metálico em solução. A Figura 43a,b representa os espectros de absorção das soluções mostradas anteriormente.

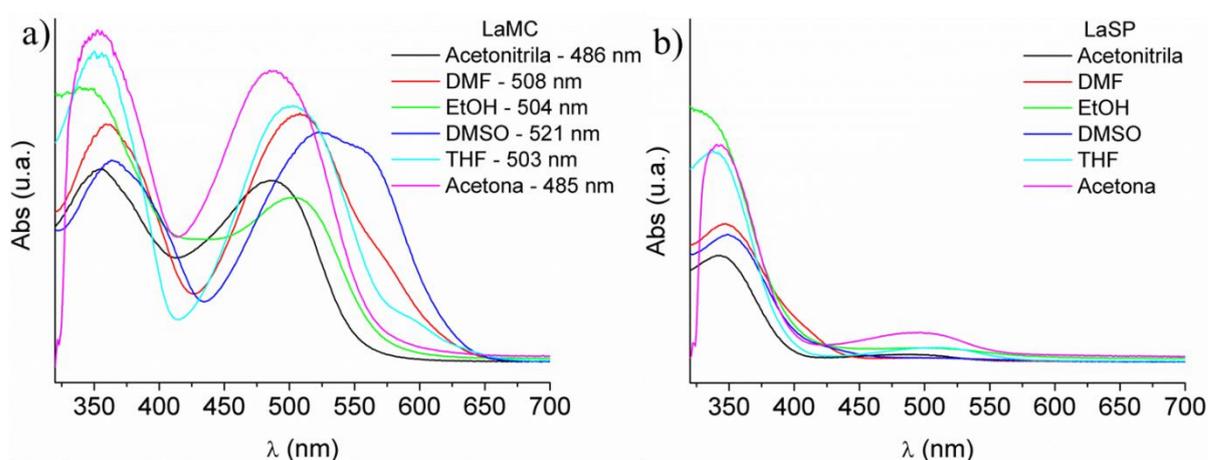


Figura 43: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo em diferentes solventes demonstrando as formas a) LaMC e b) LaSP.

Observa-se que o comprimento de onda máximo varia de 485 a 521 nm de solvente para solvente. Já quando o mesmo está na forma SP, essa banda é praticamente suprimida na região do visível, indicando que uma pequena quantidade do complexo ainda existe em equilíbrio com a forma dissociada do mesmo. Esse resultado pode ser correlacionado com as cinéticas de dissociação apresentadas anteriormente. Percebe-se nos valores apresentados na Tabela 3.5 que não há uma relação direta entre a polaridade dos solventes e o $\lambda_{\text{máx}}$ do complexo.

Tabela 3.5: Solventes e suas respectivas polaridades⁷⁵ utilizados no estudo solvatocrômico para o ligante e LaMC e os comprimentos de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) destes em cada solvente.

Solventes	Polaridade (Kcal.mol ⁻¹)	$\lambda_{\text{máx}}$ do LaMC (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ do MC (nm)
THF	37,4	503	585
Acetona	42,2	485	570
DMF	43,2	508	566
DMSO	45,1	521	564
Acetonitrila	45,6	486	552
EtOH	51,9	504	538

Com este resultado não é possível prever se o solvatocromismo é positivo (quando há deslocamento batocrômico, ou seja, para maiores comprimentos de onda) ou negativo (quando há deslocamento hipsocrômico, ou seja, para menores comprimentos de onda), pois os solventes interagem com o complexo de forma a ocorrer deslocamentos tanto para maiores

comprimentos de onda quanto para menores, independente da polaridade dos solventes. A Figura 44, mostra a discrepância entre os $\lambda_{\text{máx}}$ do LaMC e do ligante MC.

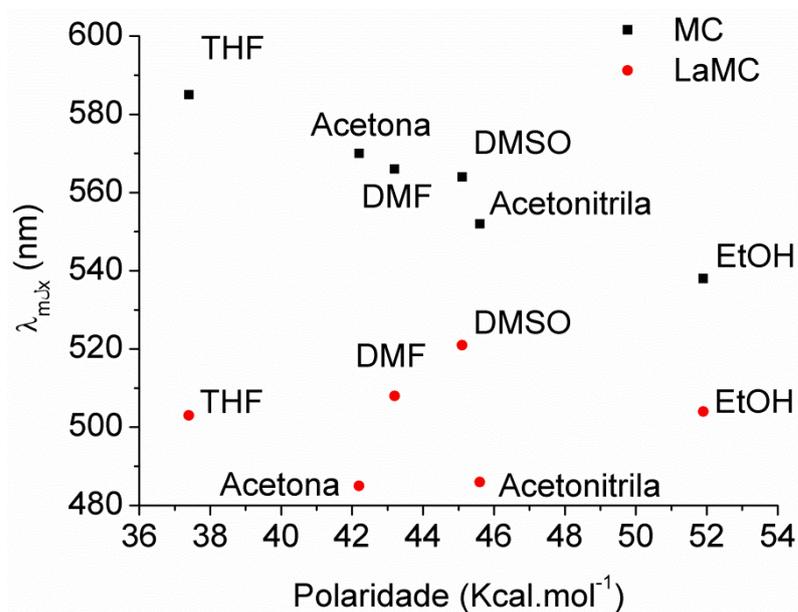


Figura 44: Gráfico de correlação entre a polaridade dos solventes e o $\lambda_{\text{máx}}$ do complexo LaMC e do ligante MC.

Correlacionando os dados de comprimento de onda máximo do complexo em relação ao ligante MC, percebe-se que todos os $\lambda_{\text{máx}}$ do LaMC foram menores quando comparados ao ligante MC. Assim sendo, as transições eletrônicas entre os solventes e o complexo são de mais alta energia do que as energias envolvidas nas transições com o ligante puro. Observa-se também que há uma tendência no $\lambda_{\text{máx}}$ do ligante MC a diminuir com o aumento da polaridade, já para o complexo não há uma tendência ordenada do $\lambda_{\text{máx}}$ em aumentar ou diminuir com o aumento da polaridade dos solventes. A Figura 45a refere-se às soluções do complexo mostradas na Figura 42b após exposição à radiação UV.

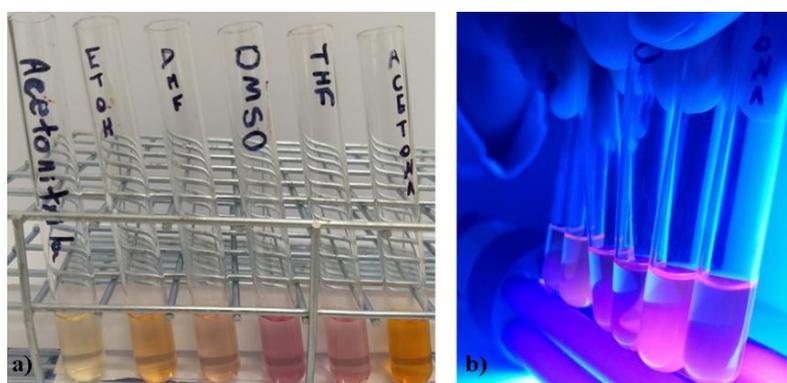


Figura 45: Estudo solvatocrômico para o complexo LaMC em a) na forma MC, após emissão de radiação UV e em b) Durante emissão de radiação UV.

Observa-se qualitativamente que houve uma perda significativa na coloração das soluções. Tal afirmação indica que o comprimento de onda do feixe incidido acelerou o processo de dissociação do complexo em solução e que o mesmo não é estável quando exposto a essa radiação. Já a Figura 45b mostra as soluções durante exposição à radiação UV, na qual constata-se que apesar da baixa estabilidade em solução, o complexo apresentou a propriedade fluorescente em todos os solventes, sendo que a intensidade vista de forma qualitativa variou entre os mesmos.

3.3.3 Experimento de reversibilidade ("On - Off") para o complexo LaMC

A Figura 46 constatou que ao incidir radiação UV e luz branca de forma alternada, houve uma intensa queda na absorvância do complexo ao longo dos ciclos.

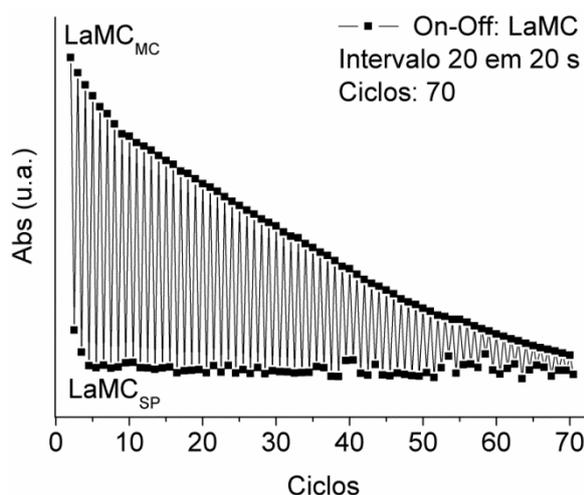


Figura 46: Ciclos de reversibilidade para o complexo LaMC sob radiação UV (On) e visível (Off)

Esse resultado comprova a instabilidade do complexo LaMC em solução sendo que a eficiência da reversibilidade é extremamente afetada pela radiação, levando à dissociação do complexo, devido as possíveis interações entre o solvente e o centro metálico. Em consequência desses resultados e da cinética de dissociação em solução, o complexo foi imobilizado em uma matriz polimérica de PCL, com a finalidade de estabilizar e otimizar a reversibilidade do mesmo. Esse tipo de estratégia para a molécula do ligante livre tem sido amplamente utilizada para diversas aplicações.^{10,76-78}

3.4 Complexos em matriz polimérica de policaprolactona (PCL)

Em consequência dos resultados obtidos desses experimentos, o complexo LaMC foi imobilizado em uma matriz polimérica de policaprolactona (PCL), com a finalidade de estabilizar o mesmo e verificar as propriedades fotocromica e fluorescente do complexo no estado sólido. O PCL foi selecionado como matriz por apresentar um caráter hidrofóbico, permitindo que sua estrutura permaneça inalterável na presença de água⁷⁹, possui baixa ordem de toxicidade, é maleável e facilmente modulado.⁸⁰ Esse polímero pode atuar em diversas aplicações, como na liberação controlada de fármacos, na engenharia tecidual, como aditivo na fabricação de poliuretanos, sendo uma das aplicações a utilização do PCL em fios para sutura, por ser degradado por hidrólise éster em condições fisiológicas.^{81,82}

Foram obtidas fibras de PCL puro, PCL - Lantânio (PCL-La), PCL - espiro (PCL-SPCOOH) e PCL - complexo (PCL-LaMC). Após serem obtidas por eletrofiação as três primeiras apresentaram coloração branca e a fibra modificada com complexo apresentou coloração laranja. As fibras de PCL-SPCOOH e PCL-LaMC foram expostas a radiação ultravioleta e visível, conforme mostra a Figura 47, com a finalidade de analisar a propriedade fotocromica das mesmas.

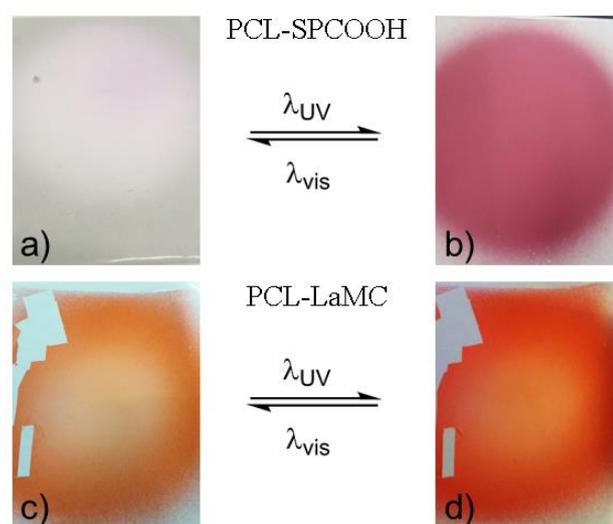


Figura 47:Imagens das fibras de PCL-SPCOOH e PCL-LaMC sob radiação na região do visível(a, c) e sob radiação UV (b, d).

Observa-se na Figura 47 que ao submeter a fibra de PCL-SPCOOH a radiação na região do visível, a mesma continuou apresentando coloração branca (Figura 47a). Porém, quando a mesma foi exposta a radiação ultravioleta, a cor passou de branca para rosa intenso (Figura 47b) sendo o processo reversível, logo a fibra modificada com o espiropirano SPCOOH exibiu a propriedade fotocromica. O mesmo processo foi executado com a fibra de

PCL-LaMC e observado que quando a mesma foi submetida a radiação visível, esta apresentou coloração laranja (Figura 47c) e quando o procedimento foi realizado com radiação UV, a fibra apresentou coloração laranja intenso (Figura 47d) sendo que o processo é reversível, constatando a propriedade fotocromica da fibra modificada com o complexo LaMC. Além da propriedade fotocromica, a fibra de PCL-LaMC apresentou a propriedade fluorescente também, como mostra a Figura 48, no qual observa-se qualitativamente a emissão da fibra durante exposição à radiação UV.

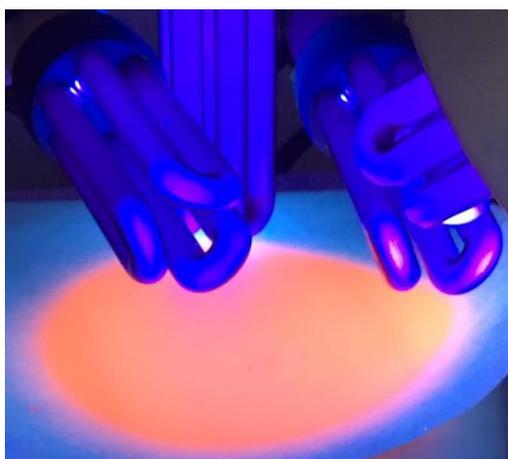


Figura 48: Imagem da fibra de PCL-LaMC durante exposição à radiação UV.

3.4.1 Exposição da fibra de PCL-LaMC a radiação UV

A fibra de PCL-LaMC foi submetida a um experimento que consistia na exposição da mesma a radiação UV por um período de 570 minutos. Sendo que a cada 30 minutos uma medida foi realizada utilizando o aplicativo Color Grab, com a finalidade de analisar o comportamento do material, isto é, a variação na coloração da fibra ao ser exposta a radiação UV. Na Figura 49 observa-se que ao longo do tempo houve uma variação na coloração do material, sendo que quanto maior foi o tempo de exposição, mais a matriz polimérica passou de vermelha para um rosa apagado.

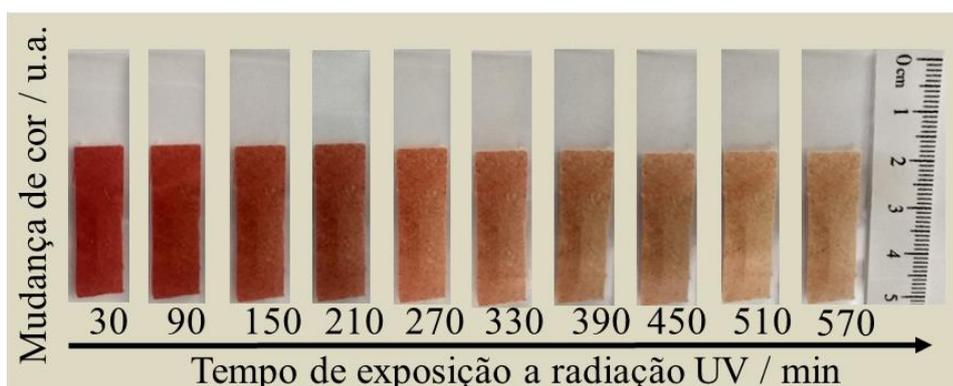


Figura 49: Cores obtidas para a fibra de PCL-LaMC durante exposição à radiação UV utilizando o aplicativo Color Grab.

Utilizando os dados de (RGB) *Red* (R), *Green* (G) e *Blue* (B) obtidos para cada cor, utilizando o aplicativo mencionado, foi possível formar um gráfico de valores de RGB x tempo de exposição da fibra à radiação UV, ilustrado na Figura 50.

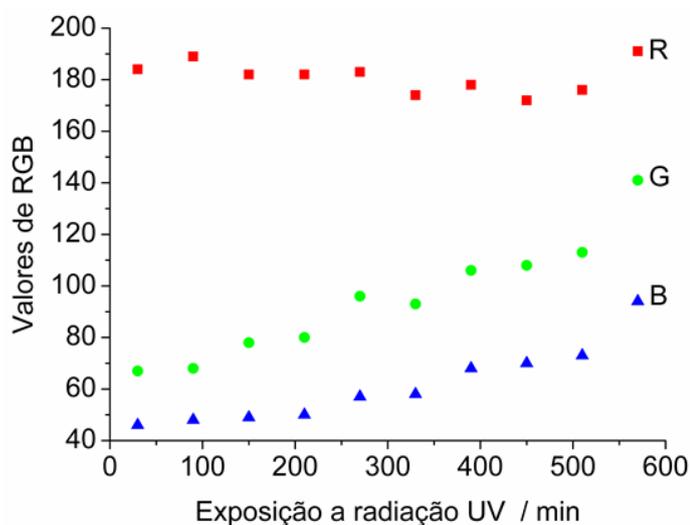


Figura 50: Gráfico RGB das cores apresentadas para a fibra de PCL-LaMC.

De acordo com o gráfico, as cores verde e azul apresentaram maior variação quando comparados ao vermelho, evidenciando que o material apresentou sensibilidade considerável a radiação UV.⁸³ Pelo comportamento observado, a fibra de PCL-LaMC apresenta propriedade com potencial aplicação como um dosímetro de radiação UV.⁷⁷ Considerando que as medidas realizadas possuem erros operacionais intrínsecos próprios da análise, este experimento foi considerado relativamente qualitativo. Porém, os resultados foram relevantes do ponto de vista de possíveis aplicações para a fibra produzida.

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura das fibras obtidas por eletrofição de PCL e PCL modificadas estão apresentadas na Figura 51.

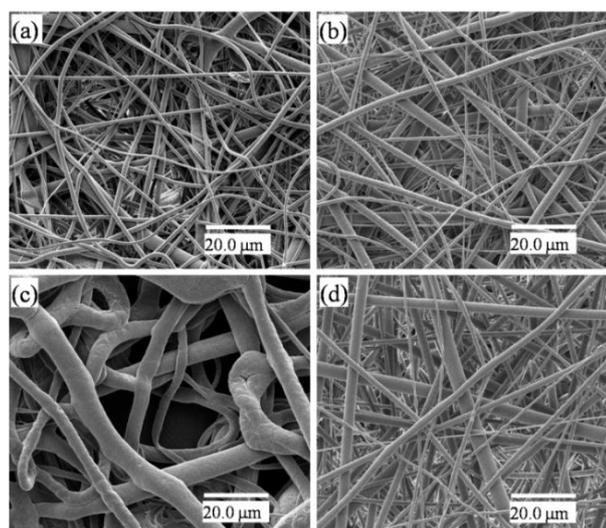


Figura 51: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as fibras de **a)** PCL-LaMC, **b)** PCL-SP, **c)** PCL-La e **d)** PCL. Todas as imagens estão com aproximação de 3000x.

Analisando as micrografias, observa-se que nas fibras não há a presença de gotas em sua estrutura e que as mesmas são pouco homogêneas. Os diâmetros e os desvios padrões das mesmas são apresentados na Tabela 3.6 para cada um dos sistemas poliméricos.

Tabela 3.6: Diâmetro e desvio padrão das fibras obtidas por eletrofição:

PCL (μm)	PCL-La (μm)	PCL-SPCOOH (μm)	PCL-LaMC (μm)
$0,826 \pm 0,112$	$1,646 \pm 0,322$	$1,453 \pm 0,403$	$0,413 \pm 0,049$

Pelos valores apresentados, foram obtidas microfibras com diâmetro variando de 0,413 - 1,646 μm . Observa-se que os desvios calculados exibiram valores relativamente altos, isso ocorreu em consequência de uma não uniformidade na distribuição ao longo do material.

3.4.3 Análise de superfície (ângulo de contato)

A Figura 52 representa as imagens entre uma gota de água e as superfícies poliméricas de PCL e PCL modificadas, com os respectivos ângulos de contato (θ) de cada uma.

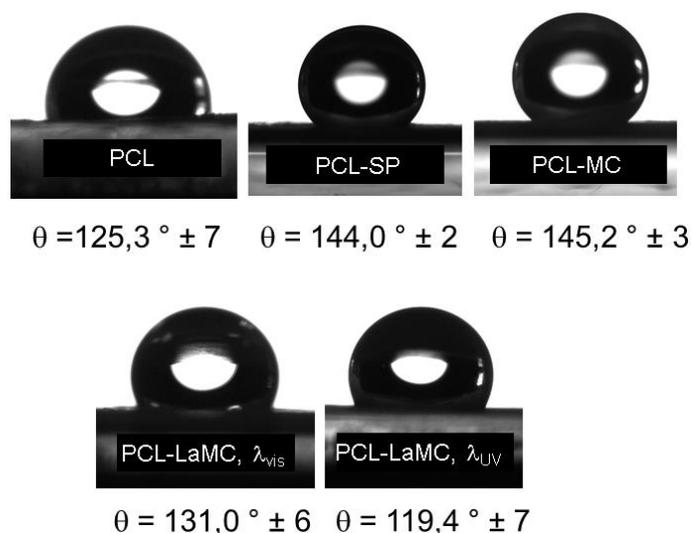


Figura 52: Ângulo de contato entre as fibras de PCL puro e modificadas e uma gotícula de água.

Comparando-se o ângulo das fibras modificadas com espiro (SPCOOH) e complexo (LaMC) com a fibra de PCL pura, observa-se que as duas primeiras têm ângulo maior do que a fibra pura. Ou seja, as fibras modificadas tornaram o material obtido mais hidrofóbico do que o polímero puro.

Uma amostra das fibras modificadas com espiro (SPCOOH) e complexo (LaMC) foram preparadas e submetidas a radiação na região do visível e ultravioleta. O ângulo de contato da fibra de espiro após exposição às radiações não houve mudança significativa, passando de 144° (SP- λ_{vis}) para 145° (MC- λ_{uv}). Já a fibra modificada com complexo apresentou uma variação maior, passando de 131° (LaMC- λ_{vis}) para 119° (LaMC- λ_{uv}). Essa variação no ângulo de contato após exposição das fibras a diferentes fontes de radiação, pode ser atribuída às propriedades fotocromáticas do complexo presente na superfície das fibras, no qual possui formas de isomerização que possivelmente interage de diferentes formas com a superfície da fibra.²⁰

3.4.4 Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 53 mostra os resultados das análises termogravimétricas (TG) realizadas de todas as fibras produzidas.

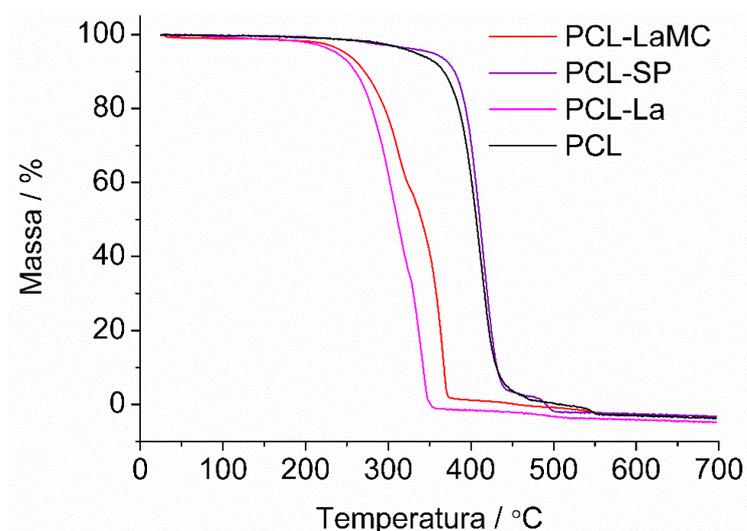


Figura 53: Análise termogravimétrica das fibras de PCL (32 % em massa), PCL-SP, PCL-La e PCL-LaMC a 3 % em massa.

O objetivo principal destes ensaios foi demonstrar que a estabilidade térmica das fibras varia conforme as mesmas são modificadas com complexo (LaMC), espiro (SP) e Lantânio (La). Nota-se que as fibras contendo o metal Lantânio (curvas rosa e vermelha) apresentaram estabilidade térmica menor (evento ocorre próximo a 200 °C) do que a fibra modificada com SP (curva roxa) e a fibra de polímero puro (curva preta) (evento ocorre próximo a 400 °C). Apesar de apresentarem estabilidades térmicas diferentes, pode-se inferir que todas as fibras são estáveis termicamente próximo a 200 °C.

Além de verificar a estabilidade térmica das fibras, foi possível comprovar que não há resíduo de solvente proveniente do processo de eletrofição. Os solventes diclorometano e dimetilformamida, usados nas soluções poliméricas que foram eletrofiadas, apresentam temperatura de ebulição de 39,6 e 153 °C, respectivamente. Pode-se notar na curva de TG, que avalia a perda de massa do material durante o aumento gradativo da temperatura, que não houve nenhuma alteração visível nestas temperaturas de ebulição. Apenas as variações de massa que representam a degradação do polímero podem ser vistas. Desta forma, confirmou-se a eliminação do solvente durante o processo de eletrofição, no trajeto do jato entre a saída da agulha e a placa coletora.

CAPÍTULO 4
CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

Este trabalho compreendeu a síntese e caracterização do espiropirano SPCOOH e a coordenação do mesmo com Lantanídeos para a formação de complexos. Todos os compostos propostos foram sintetizados e de acordo com os dados obtidos por espectroscopia eletrônica de absorção UV-vis e FTIR-ATR, houve uma mudança significativa nos espectros, comprovando a formação dos complexos. Já o experimento de cinética forneceu resultados sobre a estabilidade dos complexos em solução, no qual foi constatado que todos são relativamente instáveis em solução, com exceção do complexo LaMC que é estável em acetonitrila. Os resultados de fluorescência no estado sólido para os complexos LaMC, CeMC e EuMC compreenderam que os três apresentam essa propriedade, sendo mais pronunciada para o primeiro complexo.

Além da caracterização eletrônica e análise vibracional para o complexo LaMC, realizou-se também espectros de emissão em solução do mesmo. No qual, foi comprovando um aumento considerável na banda característica de emissão do LaMC em relação ao ligante MC. Os estudos solvatocrômicos mostraram que o complexo e o ligante apresentam cores diferentes quando solubilizados nos mesmos solventes, fornecendo espectros de absorção UV-vis distintos dependendo da natureza do solvente, evidenciando a propriedade solvatocrômica para o ligante e para o LaMC. O experimento de reversibilidade mostrou uma baixa eficiência do complexo quando exposto a radiação UV e visível de forma alternada. No qual foi evidenciado por espectroscopia eletrônica UV-vis que a absorbância diminui em função do tempo no decorrer dos ciclos. As fibras de PCL modificadas com o ligante e o complexo LaMC apresentaram a propriedade fotocrômica e a segunda mencionada também apresentou a propriedade fluorescente. Conforme imagens obtidas de MEV, foram obtidas microfibras sem a presença de gotas. Já as análises de superfície mostraram que as fibras modificadas são mais hidrofóbicas do que a fibra de PCL puro e a fibra de PCL-LaMC quando exposta a radiação UV ou visível apresentou variação na hidrofobicidade. As análises térmicas das fibras mostraram que todas são termicamente estáveis até aproximadamente 300 °C, e que as que continham o metal La são mais termicamente instáveis do que a fibra de PCL puro e modificada com o ligante.

CAPITULO 5
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Hutchings, P. B. a. M. G. *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry*; 2 ed.; The Royal Society of Chemistry, 2010.
- (2) Mehlana, G.; Bourne, S. A. *Crystengcomm* **2017**, *19*, 4238-4259.
- (3) Klajn, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148-184.
- (4) Kajimoto, S.; Mori, A.; Fukumura, H. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 208-212.
- (5) Ko, C. C.; Yam, V. W. W. *Accounts Chem. Res.* **2018**, *51*, 149-159.
- (6) Fu, Y. X.; Han, H. H.; Zhang, J. J.; He, X. P.; Feringa, B. L.; Tian, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11870-11870.
- (7) Straight, S. D.; Kodis, G.; Terazono, Y.; Hambourger, M.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 280-283.
- (8) Tian, W. G.; Zhang, J. M.; Yu, J.; Wu, J.; Zhang, J.; He, J. S.; Wang, F. S. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 8.
- (9) Xiao, Y.; Zarghami, S.; Wagner, K.; Wagner, P.; Gordon, K. C.; Florea, L.; Diamond, D.; Officer, D. L. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 8.
- (10) Raisch, M.; Genovese, D.; Zaccheroni, N.; Schmidt, S. B.; Focarete, M. L.; Sommer, M.; Gualandi, C. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 6.
- (11) Schwartz, H. A.; Ruschewitz, U.; Heinke, L. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, *17*, 864-873.
- (12) Zhang, Y. X.; Ren, B. P.; Yang, F. Y.; Cai, Y. Q.; Chen, H.; Wang, T.; Feng, Z. Q.; Tang, J. X.; Xu, J. X.; Zheng, J. J. *Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 17.
- (13) Cao, X. S.; Gan, W. P.; Shi, Y.; Xu, H.; Gao, H. F. *Chem.-Asian J.* **2018**, *13*, 3723-3728.
- (14) Petriashvili, G.; Devadze, L.; Chanishvili, A.; Zurabishvili, C.; Sepashvili, N.; Ponjavidze, N.; De Santo, M. P.; Barberi, R. *Opt. Mater. Express* **2018**, *8*, 3708-3716.
- (15) Wang, L.; Li, Q. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1044-1097.
- (16) Sahoo, P. R.; Prakash, K.; Kumar, S. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *357*, 18-49.

- (17) SFXC Special Effects and Coatings. Disponível em: <www.sfxco.co.uk> acesso em: Dezembro de **2019**.
- (18) Irie, M.; Fulcaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174-12277.
- (19) Zhu, M. Q.; Zhang, G. F.; Hu, Z.; Aldred, M. P.; Li, C.; Gong, W. L.; Chen, T.; Huang, Z. L.; Liu, S. Y. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1543-1552.
- (20) De Sousa, F. B.; Guerreiro, J. D. T.; Ma, M. L.; Anderson, D. G.; Drum, C. L.; Sinisterra, R. D.; Langer, R. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9910-9917.
- (21) Minkin, V. I. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2751-2776.
- (22) Tian, W. G.; Tian, J. T. *Dyes Pigment.* **2014**, *105*, 66-74.
- (23) Howlader, P.; Mondal, B.; Purba, P. C.; Zangrando, E.; Mukherjee, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7952-7960.
- (24) Zhu, M. Q.; Zhu, L. Y.; Han, J. J.; Wu, W. W.; Hurst, J. K.; Li, A. D. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4303-4309.
- (25) Cho, J.; Hong, J. K.; Char, K.; Caruso, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9935-9942.
- (26) Edahiro, J.; Sumaru, K.; Tada, Y.; Ohi, K.; Takagi, T.; Kameda, M.; Shinbo, T.; Kanamori, T.; Yoshimi, Y. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 970-974.
- (27) Tian, X. J.; Wang, B.; Li, J. P.; Zeng, J. S.; Chen, K. F. *Carbohydrate Polymers* **2017**, *157*, 704-710.
- (28) Suzuki, T.; Kato, T.; Shinozaki, H. *Chem. Commun.* **2004**, 2036-2037.
- (29) Fries, K. H.; Driskell, J. D.; Samanta, S.; Locklin, J. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 3306-3314.
- (30) Abdel-Mottaleb, M. S. A.; Saif, M.; Attia, M. S.; Abo-Aly, M. M.; Mobarez, S. N. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, *17*, 221-230.
- (31) Atabekyan, L. S.; Chibisov, A. K. *High Energy Chem.* **2018**, *52*, 230-235.
- (32) Attia, M. S.; Khalil, M. M. H.; Abdel-Mottaleb, M. S. A.; Lukyanova, M. B.; Alekseenko, Y. A.; Lukyanov, B. *Int. J. Photoenergy* **2006**, *9*.

- (33) Nourmohammadian, F.; Ghahari, M.; Gholami, M. D. *J. Appl. Spectrosc.* **2015**, *82*, 561-566.
- (34) Simoncelli, S.; Roberti, M. J.; Araoz, B.; Bossi, M. L.; Aramendia, P. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6878-6880.
- (35) Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, 2006.
- (36) Scott, N. K. a. P. *The f Elements*; Oxford Science Publications, 1999.
- (37) Richard, A. R.; Fan, M. H. *J. Rare Earths* **2018**, *36*, 1127-1135.
- (38) Atkins, P. w. S., D. F. *Química Inorgânica*; 4 ed.; Artmed Editora S.A., 2006.
- (39) Bunzli, J. C. G.; Comby, S.; Chauvin, A. S.; Vandevyver, C. D. B. *J. Rare Earths* **2007**, *25*, 257-274.
- (40) Wu, W. J.; Chao, K. F.; Liu, W. Q.; Wei, L. S.; Hu, D. H.; Wang, T. Y.; Tegus, O. *J. Rare Earths* **2018**, *36*, 1250-1255.
- (41) Buarque, J. M. M.; Manzani, D.; Scarpari, S. L.; Nalin, M.; Ribeiro, S. J. L.; Esbenshade, J.; Schiavon, M. A.; Ferrari, J. L. *Mater. Res. Bull.* **2018**, *107*, 295-307.
- (42) Einkauf, J. D.; Clark, J. M.; Paulive, A.; Tanner, G. P.; de Lill, D. T. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5544-5552.
- (43) Lee, C. K.; Davis, D. A.; White, S. R.; Moore, J. S.; Sottos, N. R.; Braun, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16107-16111.
- (44) Li, W.; Trosien, S.; Schenderlein, H.; Graf, M.; Biesalski, M. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 109514-109518.
- (45) Mostafavi, S. H.; Tong, F.; Dugger, T. W.; Kisailus, D.; Bardeen, C. J. *Macromolecules* **2018**, *51*, 2388-2394.
- (46) Fissi, A.; Pieroni, O.; Ruggeri, G.; Ciardelli, F. *Macromolecules* **1995**, *28*, 302-309.
- (47) PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introdução à Espectroscopia*; 4 ed., 2010.
- (48) Ribeiro, C. M. R.; De Souza, N. Â. *Química Nova* **2007**, *30*, 1026-1031.
- (49) Nunes, W. D. G. 2015, p 58.
- (50) Costoya, A.; Concheiro, A.; Alvarez-Lorenzo, C. *Molecules* **2017**, *22*, 21.

- (51) Muerza-Cascante, M. L.; Haylock, D.; Hutmacher, D. W.; Dalton, P. D. *Tissue Eng. Part B-Rev.* **2015**, *21*, 187-202.
- (52) Bhardwaj, N.; Kundu, S. C. *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28*, 325-347.
- (53) Ghafoor, B.; Aleem, A.; Ali, M. N.; Mir, M. J. *Drug Deliv. Sci. Technol.* **2018**, *48*, 82-87.
- (54) Ghosal, K.; Agatemor, C.; Spitalsky, Z.; Thomas, S.; Kny, E. *Chem. Eng. J.* **2019**, *358*, 1262-1278.
- (55) Keum SR, R. H., Choi YK, Lim SS, Kim SH, Koh K. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2005**, *43*, 873-876.
- (56) James E. Huheey, E. A. K., Richard L. Keiter, Okhil K. Medhi *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*; 4 ed., 2005.
- (57) Tarr, G. L. M. a. D. A. *Inorganic Chemistry*; 3 ed.; Prentice Hall, 2003.
- (58) Perry, A.; Kousseff, C. J. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 1542-1550.
- (59) Selvanathan, P.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Bernot, K.; Huang, G.; Le Guennic, B.; Norel, L.; Rigaut, S. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 4139-4148.
- (60) Asiri, A. M.; Ersanli, C. C.; Sahin, O.; Arshad, M. N.; Hameed, S. A. *J. Mol. Struct.* **2016**, *1111*, 108-117.
- (61) Harris, M.; Henoumont, C.; Peeters, W.; Toyouchi, S.; Vander Elst, L.; Parac-Vogt, T. N. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 10646-10653.
- (62) Talewar, R. A.; Mahamuda, S.; Rao, A. S.; Joshi, C. P.; Moharil, S. V. *J. Lumines.* **2018**, *202*, 1-6.
- (63) Yang, Y. W.; Su, P. R.; Tang, Y. *ChemNanoMat* **2019**, *4*, 1097-1120.
- (64) Tchang-Brillet, W. U. L.; Wyart, J. F.; Meftah, A.; Mammari, S. *Atoms* **2018**, *6*, 20.
- (65) Buonocore, G. E.; Li, H.; Marciniak, B. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 55-87.
- (66) Tobita, S.; Arakawa, M.; Tanaka, I. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5649-5654.
- (67) Jiyan Chen, P. R. S. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2000**, *135*, 27-32.
- (68) Sammes, P. G.; Yahioğlu, G. *Nat. Prod. Rep.* **1996**, *13*, 1-28.
- (69) Crosby, G. A.; Alire, R. M.; Whan, R. E. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 743-&

- (70) Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Freeman, J. J. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2493-&.
- (71) R.E.Whan, G. A. C. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1962**, *8*, 315-327.
- (72) Grasso, A. N.; Teixeira, L. D.; Vieira, N. D.; Courrol, L. C. *J. Fluoresc.* **2009**, *19*, 715-721.
- (73) Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; Rana, R. S. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3443-3457.
- (74) Jaque, J. G. S. L. E. B. D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*; John Wiley & Sons, 2005.
- (75) Reichardt, C. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.
- (76) Doan, H. N.; Tsuchida, H.; Iwata, T.; Kinashi, K.; Sakai, W.; Tsutsumi, N.; Huynh, D. *P. Rsc Advances* **2017**, *7*, 33061-33067.
- (77) Kinashi, K.; Iwata, T.; Tsuchida, H.; Sakai, W.; Tsutsumi, N. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 11926-11932.
- (78) Kinashi, K.; Suzuki, T.; Yasunaga, H.; Tsuchida, H.; Sakai, W.; Tsutsumi, N.; Yamane, H. *Dyes Pigment.* **2017**, *145*, 444-450.
- (79) Amass, W.; Amass, A.; Tighe, B. *Polym. Int.* **1998**, *47*, 89-144.
- (80) Sinha, V. R.; Bansal, K.; Kaushik, R.; Kumria, R.; Trehan, A. *Int. J. Pharm.* **2004**, *278*, 1-23.
- (81) Malikmammadov, E.; Tanir, T. E.; Kiziltay, A.; Hasirci, V.; Hasirci, N. *J. Biomater. Sci.-Polym. Ed.* **2018**, *29*, 863-893.
- (82) Sasmazel, H. T.; Gumusderelioglu, M.; Gurpinar, A.; Onur, M. A. *Bio-Med. Mater. Eng.* **2008**, *18*, 119-128.
- (83) Santos, E. D. B.; Moher, P.; Ferlin, S.; Fostier, A. H.; Mazali, I. O.; Telmer, K.; Brolo, A. G. *Sci Rep* **2017**, *7*, 11.