



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



TESE

HELIONALDA COSTA SILVA

**SÍNTESE DE NANOCOMPLEXOS LANTANÍDICOS COM LIGANTES
ORGÂNICOS MISTOS - PROPRIEDADES FOTÔNICAS E TÉRMICAS**

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. CRISLENE RODRIGUES S. MORAIS

CAMPINA GRANDE - PB
2012

HELIONALDA COSTA SILVA

**SÍNTESE DE NANOCOMPLEXOS LANTANÍDICOS COM LIGANTES ORGÂNICOS
MISTOS – PROPRIEDADES FOTÔNICAS E TÉRMICAS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Campina Grande - PB
2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586s Silva, Helionalda Costa.
Síntese de nanocomplexos lantanídicos com ligantes orgânicos mistos – propriedades fotônicas e térmicas / Helionalda Costa Silva. – Campina Grande, 2012.
102 f.: il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Crislene Rodrigues da Silva Moraes.
Referências.

1. Nanocomplexos. 2. Lantanídeos. 3. Mesoiónico. 4. Efeito Antena. 5. Potencial Biológico. I. Título.

CDU 546.650 (043)

**SÍNTESE DE NANOCOMPLEXOS LANTANÍDICOS COM LIGANTES
ORGÂNICOS MISTOS – PROPRIEDADES FOTÔNICAS E TÉRMICAS.**

Helionalda Costa Silva

Tese Aprovada em 03/05/2012 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



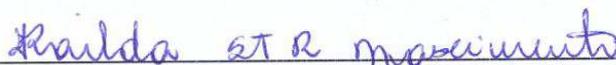
Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Morais
(Orientadora)
UAEMa/UFCG



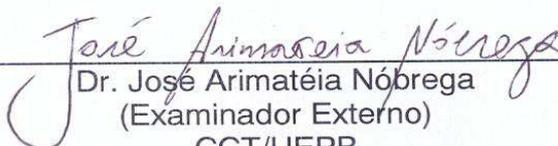
Dr^a. Soraya Alves de Morais
(Examinadora Externa)
CCT/UEPB



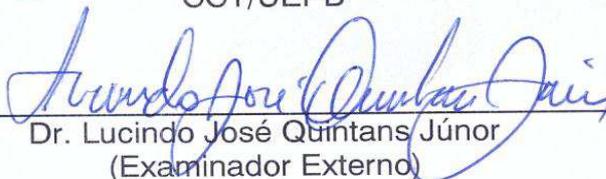
Dr. Hélio de Lucena Lira
(Examinador Interno)
UAEMa/UFCG



Dr^a. Railda S. T. R. do Nascimento
(Examinadora Externa)
CCT/UEPB



Dr. José Arimatéia Nóbrega
(Examinador Externo)
CCT/UEPB



Dr. Lucindo José Quintans Júnior
(Examinador Externo)
DFS/UFS

Agradecimentos

A YHWH, pela vida física e espiritual, restauração e restituição de todas as coisas, quer efêmera ou eterna, conquistada na Cruz por seu Filho Jesus Cristo.

A minha família, meus filhos amados e presentes de Deus para mim: Renaly e Renan, que me motivaram a prosseguir na vida acadêmica, mesmo diante de tantos obstáculos.

Aos meus pais, irmãos, cunhados e em especial a minha mãe pela ajuda, principalmente nas horas em que não podia está presente no cotidiano dos meus filhos.

A Professora Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Moraes, pela confiança depositada em minha pessoa, pelos conhecimentos ministrados e amizade.

A Professora Dr^a. Soraya Alves de Moraes, pela amizade e parceria nas horas em que precisava de ajuda para dar continuidade a pesquisa.

Ao Coordenador da Pós-Graduação, Professor Dr. Gelmires Neves de Araújo e todos os professores do programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da UFCG, em especial ao Professor Dr. Hélio Lira de Lucena, pelo qual tenho carinho e admiração.

Aos Professores, Dr. Bruno de Freitas Lira e Dr. Petrônio Figueiras de Athayde Filho pelo apoio e disponibilidade, junto a Universidade Federal da Paraíba.

Aos Professores, Dr. José Arimatéia Nóbrega e Dr^a. Railda Shelsia T. R. do Nascimento, pelo apoio profissional e amigo durante a pesquisa.

Aos funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais: Márcia, Violeta, Geraldo, Sr. Fernando, Sr. Ananias, André, Mila e Emanuel, pois sempre foram facilitadores para execução desse trabalho.

Aos meus colegas, companheiros e irmãos nesta jornada Norma, Lourenço, Fátima, Alderiza, Marina, Berg e Pablo. O apoio de vocês foi fundamental.

A você Corrita, pessoa simples e amiga, meus sinceros agradecimentos.

A minha querida amiga Blau, mulher guerreira, cúmplice e companheira dos momentos fáceis e difíceis.

Ao conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de Pós-graduação.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para que o presente trabalho se tornasse realidade.

Silva, H. C. Síntese de nanocomplexos lantanídicos com ligantes orgânicos mistos - propriedades fotônicas e térmicas. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

RESUMO

As pesquisas envolvendo a coordenação de íons lantanídicos ganham cada vez mais espaço na área científica, devido às propriedades de luminescência evidenciada nesses metais de transição. Concomitantemente, compostos mesoiônicos despertam muito a atenção por serem heterocíclicos dipolares de estruturas não convencionais, apresentando uma atividade biológica muito diversificada além de serem intermediários em reações de cicloadição, na obtenção de novos derivados heterocíclicos. Nesses termos, esse trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar nanocomplexos dos íons lantanídicos: Nd^{3+} , Eu^{3+} e Er^{3+} com mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxiifenil) 1,3-tiazólio-5-tiolato (MI) e um segundo ligante bipyridínico (bipy), visando potencializar as propriedades de luminescência e biológica dos nanocomplexos. Partindo da reação entre os cloretos dos respectivos lantanídeos com os ligantes orgânicos, sob refluxo de aproximadamente seis horas e temperatura de 60°C , foram obtidos os complexos de neodímio, európio e érbio em forma de nanopós. Os nanocomplexos foram caracterizados por meio de análises físico-químicas, espectrométricas, termoanalíticas, estrutural e morfológica. Os nanocomplexos de íons lantanídicos apresentaram resultados da análise elementar satisfatórios, para os valores teóricos e experimentais, o que comprovou a estequiometria proposta (1:3:1), além de corroborar com os resultados da cromatografia de íons no que se refere a pureza desses materiais. A coordenação dos ligantes com os íons lantanídicos ocorreu através dos átomos de enxofre exocíclico (C-S) dos mesoiônicos do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato e dos átomos de nitrogênio (C-N) da 2'2'-bipiridina, que podem ser observados nos espectros de infravermelho, através dos deslocamentos dessas bandas presentes nos ligantes livres e coordenados. Os complexos sintetizados apresentaram o tamanho do cristalito com variação entre 42,42nm a 79,05nm, o que confere a estes dimensões nanométricas. As micrografias confirmaram a formação de aglomerados e evidenciaram a cristalinidade das estruturas. O nanocomplexo de érbio mostrou-se mais instável termicamente, com perda de massa (81,2%), podendo ter sua aplicação direcionada para fármacos. Dentre os nanocomplexos obtidos o de európio apresentou um espectro de emissão bem definido na região do visível, caracterizando o efeito antena, o que possibilita a sua aplicação em dispositivos moleculares conversores de luz (DMLCs).

Palavras-Chave: Nanocomplexos, Lantanídeos, Mesoiônico, Efeito Antena, Potencial biológico.

Silva, H. C. Synthesis of lanthanide complexes with organic ligands mixed- photonic and thermal properties. Doctoral Thesis. Federal University of Campina Grande - UFCG.

ABSTRACT

Researches involving lanthanide ions coordination wins space more and more in scientific area, due luminescence properties evidenced in those transition metals. Concomitantly mesoionic compounds wake up attention a lot due be dipolar heterocyclic of nonconventional structures, presenting biological activity very diversified besides being intermediate in cycloaddition reactions, to obtaining new heterocyclic derived. In those terms, that work had as objective synthesizes and characterize nanocomplexes of lanthanide ions: Nd^{3+} , Eu^{3+} and Er^{3+} with mesoionic 2-(4-chlorophenyl)-3-methyl-4-(4-methoxyphenyl) 1,3-thiazolium-5-thiolate (IM) and a second bipyridinic bonding (bipy), seeking to increase luminescence and biological properties of nanocomplexes. Starting of reaction between chloride of its respective lanthanide with organic bonding under six hours reflux and temperature of 60 °C, were obtained neodymium, europium and erbium complexes in form of nanopowders. Nanocomplexes were characterized through physical-chemistry, spectrometric, thermoanalytical, structural and morphological analysis. Lanthanidic ions nanocomplexes presented satisfactory results of elementary analysis, for theoretical and experimental values, what confirmed the proposed stoichiometry (1:3:1), besides to corroborate ions chromatography results in what purity of that materials. Bonding coordination with lanthanide ions occurred through exocyclic sulfur atoms (C-S) of mesoionic of 1,3-thiazolium-5-thiolate group and nitrogen atoms (C-N) of 2'2-bipyridine, that can be observed on infrared spectra, by displacements of this bands present on free and coordinate bondings. Sintered complexes presented crystalite size with variation among 42.42nm to 79.05nm, what checks to their nanometric dimensions. Micrographs confirmed agglomerates formation and evidenced crystallinity of structures. Erbium nanocomplex showed more thermal unstable, with mass loss (81.2%), could have its addressed application to drug. Among obtained nanocomplexes europium presented well defined emission spectrum in visible area, characterizing antenna effect which enables its application in light conversion molecular devices (LCMDs).

Keywords: Nanocomplexes, Lanthanide, Mesoionic, Antenna Effect, Biological Potential

PUBLICAÇÕES

H.C. Silva, C.R. Silva Morais, S.A. Santos Dantas, F.C. Mariz, F.R.A. Fonseca, S.A. Morais e L. F. Lopes Lucena. **Neodymium nanocomplexes with 1,3,4-thiadiazole-5-thiolat mesoionic group – synthesis and characterization.** 16th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2009), Beijing, China, 5 - 9 de Julho, 2009.

H.C. Silva; G.B. Campos; C.R.S. Morais; S.A. Santos Dantas; F.C. Mariz; S.A. Morais. **Complexo de érbio com ligantes orgânicos – síntese, caracterização térmica e espectrométrica.** VII Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (VII CBRATEC), São Pedro SP- Brasil, 25-28 de Abril, 2010.

H.C. Silva; G. B.Campos; C. R. Silva Morais; S. A. Santos Dantas; F. C. Mariz; B. F. Lira; M. A.F. Souza. **Synthesis and Characterization of Nanocomplex of Erbium with mesoionic 2(4-chlorophenyl)-3-methyl-(methoxyphenyl)1,3-tiazolium-5-thiolate and 2,2-Bipyridine.** 3rd International Multi-Conference on Engineering and technological Innovation (IMETI 2010), em Orlando-Flórida, Estados Unidos, 29-06 a 02-07 de 2010.

H.C. Silva; G. B. Campos; C. R. Silva Morais; S. A. Santos Dantas; F. C. Mariz; B.F.Lira. **Thermal comportment, Spectrophotometric and complete assignments of ¹H e ¹³C NMR spectra of nanocomplexes of Nd³⁺ coordinate with mesoionic of group 1,3-thiazole-5-thiolate and 2,2-bipiridine.** 17th International Symposium on. Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials(ISMANAM 2010). Zurich, Switzerland. July 4-9, 2010.

H.C. Silva; G.B. Campos; C.R.S. Morais; S.A. Santos Dantas; F.C. Mariz; S.A. Morais. **Nanocomplexes of Nd³⁺ Coordinate With Organic Ligands - Thermal and Spectrophotometric Comportment.** North American Thermal Analysis Society (NATAS 2011) 39th Annual Conference, De Moines-Iowa, USA. August 7–10, 2011.

H.C.Silva, C.R.S. Morais, S.A. Morais, B.F. Lira. **Synthesis, characterization and thermal properties of the complex study of europium (III).** Eighth International Latin American Conference on Powder Technology (PTECH 2011). Florianópolis – SC, Brazil. November 06-09, 2011.

H.C.Silva, C.R.S. Morais, S.A. Morais. **Nanocomplexos de európio e de érbio com ligantes mistos - síntese e estudo comparativo das propriedades térmicas e ópticas.** VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria (CBRATEC VIII). Campos do Jordão, SP - 01 a 04 de Abril de 2012. Submetido ao JTAC em Abril de 2012.

H.C.Silva, C.R.S. Morais. **Síntese e propriedades espectrométricas de um complexo de európio.** 5º Encontro Nacional Sobre Terras Raras (TR2012), João Pessoa-PB Brasil - 10 a 13 de Abril de 2012.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
3.1 Lantanídeos	22
3.1.1 Propriedades Fotofísicas dos Íons Lantanídicos	23
3.1.2 Compostos de Coordenação com Íons Lantanídicos	25
3.1.3 Propriedades Fotofísicas dos Complexos Lantanídicos	26
3.1.4 Complexos Lantanídicos e suas Aplicações	28
3.2 Compostos Mesoiônicos	31
3.2.1 Propriedades e Aplicações dos Compostos Mesoiônicos	34
3.3 Ligantes Heterobi(tri)aris	35
3.4 Síntese de Complexos de Lantanídeos com Mesoiônicos	36
3.5 Técnicas de Análise Térmica	38
3.5.1 Aplicações da Análise Térmica	39
4 METODOLOGIA	42
4.1 Reagentes e Produtos Utilizados nas Sínteses	42
4.2 Preparação das Soluções Intermediárias para a Síntese do Complexo	42
4.2.1 Preparação da Solução 0,7 M de Ácido Clorídrico	43
4.2.2 Preparação da Solução Tampão Buffer pH = 6,0	43
4.2.3 Preparação da Solução de Xilenol Orange (sólida) a 1,0%	43
4.2.4 Preparação da Solução 0,01M de EDTA	43
4.3 Preparação dos Cloretos	43
4.4 Síntese do Composto Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI)	44
4.5 Síntese dos Compostos Intermediários para Preparação do Mesoiônico (MI) do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato	45
4.5.1 Preparação de N-metil-C-4-metóxfenilglicina (1)	45
4.6 Síntese dos Complexos Lantanídicos de Nd⁺³, Eu⁺³ e Er⁺³ e Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI) e Ligante bipy	46
4.7 Caracterização Físico-Química	48
4.7.1 Determinação de Intervalos de Fusão/Decomposição	48
4.7.2 Análise Elementar (AE)	48
4.7.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	48
4.8 Caracterização Estrutural e Morfológica	49
4.8.1 Difração de Raios X (DRX)	49
4.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
4.9 Caracterização Espectrométrica	50

4.9.1 Espectrometria de Massas (MS)	50
4.9.2 Espectrometria de Absorção Eletrônica na Região do UV-visível	50
4.9.3 Espectrometria Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	51
4.9.4 Espectrometria de Emissão (EE)	51
4.10 Caracterização Térmica	52
4.10.1 Termogravimetria (TG)	52
4.10.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 Composto Meso-iônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxi-fenil) 1,3-tiazólio- 5-tiolato (MI), obtido	54
5.2 Complexos Lantanídicos com os Ligantes Orgânicos Mistos	55
5.3 Análise Elementar (AE)	57
5.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e Espectrometria de Massas (EM)	57
5.5 Difração de Raios-X (DRX)	60
5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	65
5.7 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	68
5.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	74
5.9 Espectrometria de Absorção Eletrônica na Região do UV-visível (UV-Vis) ..	78
5.10 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	82
5.11 Espectrometria de Emissão (EE)	88
6 CONCLUSÕES	93
6.1 Sugestões para Futuras Pesquisas	94
REFERÊNCIAS	96
APÊNDICES	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1	Esquema efeito antena de Dispositivo Molecular Conversor de Luz	25
Figura 3.2	Principais processos fotofísicos de transferência de energia contendo íons lantanídicos.....	27
Figura 3.3	Representação genérica para os compostos mesoiônicos.....	32
Figura 3.4	Fármacos de derivados mesoiônicos.....	34
Figura 3.5	Fórmulas estruturais dos ligantes heterobi(tri)aris.....	36
Figura 3.6	Métodos termogravimétricos. (a) TG dinâmico; (b) TG isotérmico e (c) TG quasi-isotérmico.....	39
Figura 4.1	Seqüência sintética para obtenção do composto mesoiônico do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato.....	44
Figura 4.2	Fluxograma do procedimento de síntese dos complexos.....	46
Figura 4.3	Sistema utilizado nas sínteses dos complexos lantanídicos.....	47
Figura 4.4	Espectrofotometro Fluorolog.....	51
Figura 5.1	Composto mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil) 1,3-tiazólio-5-tiolato, sintetizado.....	54
Figura 5.2	Fórmula estrutural (a) e modelo de bolas (b) do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil) 1,3-tiazólio-5-tiolato (MI).....	55
Figura 5.3	a)bipy b)MI c)Nd(MI) ₃ .bipy.4H ₂ O d)Eu(MI) ₃ .bipy.4H ₂ O e)Er(MI) ₃ .bipy.4H ₂ O.....	56
Figura 5.4	Cromatograma do complexo Nd(MI) ₃ .bipy.4H ₂ O.....	57
Figura 5.5	Espectros de massas do complexo Nd(MI) ₃ .bipy.4H ₂ O.....	58
Figura 5.6	Cromatograma do complexo Eu(MI) ₃ .bipy.4H ₂ O.....	58
Figura 5.7	Espectros de massas do complexo Eu(MI) ₃ .bipy.4H ₂ O.....	59
Figura 5.8	Cromatograma do complexo Er(MI) ₃ .bipy.4H ₂ O.....	59
Figura 5.9	Espectros de massas do complexo Er(MI) ₃ .bipy.4H ₂ O.....	59
Figura 5.10	Difratograma de raios-X da bipy.....	61
Figura 5.11	Difratograma de raios-X do composto mesoiônico (MI).....	61
Figura 5.12	Difratograma de raios-X do complexo Nd(MI) ₃ .bipy.4H ₂ O.....	62
Figura 5.13	Difratograma de raios-X do complexo Eu(MI) ₃ .bipy.4H ₂ O.....	63
Figura 5.14	Difratograma de raios-X do complexo Er(MI) ₃ .bipy.4H ₂ O.....	64
Figura 5.15	Micrografias da bipy em escalas de aumento: a)1000x e b)10000x	65
Figura 5.16	Micrografias do mesoiônico MI: (a) 500x e b)10000x.....	66
Figura 5.17	Micrografias do complexo Nd(MI) ₃ bipy.4H ₂ O em escalas de aumento: a) 500x e b) 10000x.....	66
Figura 5.18	Micrografias do complexo Eu(MI) ₃ bipy.4H ₂ O em escala de aumento: a) 500x e b) 10000x.....	67
Figura 5.19	Micrografias do complexo Er(MI) ₃ bipy.4H ₂ O em escalas de aumento: a) 500x e b) 10000x.....	67
Figura 5.20	Curvas TG/DTG do ligante bipy, obtida a razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.....	68
Figura 5.21	Curva TG/DTG do ligante MI, obtida a razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.....	69

Figura 5.22	Curva TG/DTG do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.....	70
Figura 5.23	Curva TG/DTG do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.....	71
Figura 5.24	Curva TG/DTG do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.....	72
Figura 5.25	Curva DSC da 2,2'-bipiridina (bipy) obtida com fluxo de $50\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de nitrogênio e razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	74
Figura 5.26	Curva DSC do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI), obtida com fluxo de $50\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de nitrogênio e razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	75
Figura 5.27	Curva DSC do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida com fluxo de $50\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de nitrogênio e razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	76
Figura 5.28	Curva DSC do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida com fluxo de $50\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de nitrogênio e razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	76
Figura 5.29	Curva DSC do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida com fluxo de $50\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de nitrogênio e razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	77
Figura 5.30	Sobreposição das curvas DSC do mesoiônico (MI) e dos complexos, obtidas com fluxo de $50\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de nitrogênio e razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	78
Figura 5.31	Espectro de absorção na região do UV-visível do ligante bipy.....	79
Figura 5.32	Espectro de absorção na região do UV-visível do mesoiônico.....	79
Figura 5.33	Espectro de absorção na região do UV-visível do $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	80
Figura 5.34	Espectro de absorção na região do UV-visível do $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	80
Figura 5.35	Espectro de absorção região do UV-visível do $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	81
Figura 5.36	Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante bipy....	82
Figura 5.37	Espectro de absorção na região do infravermelho do mesoiônico....	83
Figura 5.38	Espectro de absorção do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	84
Figura 5.39	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	85
Figura 5.40	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	86
Figura 5.41	Modelo da fórmula estrutural dos complexos lantanídicos.....	87
Figura 5.42	Modelo de bolas para os complexos de íons lantanídicos.....	88
Figura 5.43	Espectro de emissão do mesoiônico (MI).....	88
Figura 5.44	Espectro de emissão do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	89
Figura 5.45	Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	90
Figura 5.46	Espectro de emissão do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1	Reagentes, solventes e padrões fórmula e procedência.....	42
Tabela 5.1	Fórmula molecular, massa molar e coloração dos ligantes e complexos.....	55
Tabela 5.2	Intervalo de fusão/decomposição dos ligantes e dos complexos.....	56
Tabela 5.3	Análise elementar do MI e dos complexos obtidos.....	57
Tabela 5.4	Grau de cristalinidade absoluta e o tamanho do cristalito do composto MI e dos respectivos complexos.....	64
Tabela 5.5	Dados da decomposição térmica dos ligantes bipy e MI, obtidos a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.....	69
Tabela 5.6	Dados da decomposição térmica do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3\cdot\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidos a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.....	70
Tabela 5.7	Dados da decomposição térmica do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3\cdot\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidos a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.....	72
Tabela 5.8	Dados da decomposição térmica do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3\cdot\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidos a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.....	73
Tabela 5.9	Principais bandas de absorção na região do UV-Visível dos ligantes bipy, MI e complexos $\text{Nd}(\text{MI})_3\cdot\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{MI})_3\cdot\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{MI})_3\cdot\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Tabela 5.10	Principais bandas de absorção do espectro de infravermelho dos ligantes e dos complexos lantanídicos.....	86

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 3.1	Características dos lantanídeos.....	23
Quadro 3.2	Sistemas mesoiônicos encontrados na literatura.....	33
Quadro 3.3	Nomenclatura de compostos mesoiônicos, exemplificada para mesoiônicos dos sistemas 1,3-tiazólio-5-tiolato, 1,3,4-triazólio-5-tiolato e 1,3,4-oxadiazólio-5-olato.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	Análise elementar
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DMCL	Dispositivos Moleculares Conversores de Luz
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
EE	Espectrometria de Emissão
EM	Espectrometria de Massas
Er(MI) ₃ bipy.4H ₂ O	Complexo de Erbóio com 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato e 2,2' bipyridina
Eu(MI) ₃ bipy.4H ₂ O	Complexo de Európio com 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato e 2,2' bipyridina
FTIR	Espectrometria Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho por Transformações de Fourier
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
LEDs	Light Emission Device
Ln	Lantanídeo
m/z	massa/carga
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MI	Mesoioônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato
Nd(MI) ₃ bipy.4H ₂ O	Complexo de Neodímio com 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato e 2,2' bipyridina
PF	Ponto de fusão
Ph	Radical Fenil
S ₀	Singleto fundamental
S ₁	Singleto excitado
TG	Termogravimetria
TR	Terras Raras
bipy	2,2' bipyridina
UV-Vis	Espectrometria de Absorção Eletrônica na Região do UV-Visível
PSA-F	Prostate Specific Antigen
GdDTPA	Complexo Gadolínio com ácido dietilenotriamina penta-acético

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

É de interesse científico e tecnológico o desenvolvimento de nanomateriais luminescentes a temperatura ambiente, por apresentarem um grande leque de aplicações em displays, celulares, sensores, marcadores para fluoro-imunoensaios, painéis eletrônicos, diodos e Light Emission Device (LEDs).

Nesta perspectiva, as propriedades físicas luminescentes dos complexos de íons lantanídeos com ligantes orgânicos vêm sendo intensificada depois que Lehn (1990) propôs que esses complexos poderiam ser usados como excelentes dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs), absorvendo radiação no ultravioleta e emitindo no visível, tornando-se promissores na aplicação como marcadores ópticos e fluoroimunoensaios. Dentro dessa visão, os ligantes desempenham o papel de antenas, coletando a radiação ultravioleta com alta eficiência quântica, devido às suas altas probabilidades de absorção nesta região do espectro, superando a capacidade limitada dos íons lantanídeos em absorver luz, em virtude da natureza proibida de suas transições f-f. Por sua vez, os íons lantanídeos, Ln^{3+} , são responsáveis pela conversão da energia absorvida e sua liberação como radiação na região do visível (LEHN, 1990).

É também fonte de muitas pesquisas o desenvolvimento de compostos e ou derivados sintéticos com atividade biológica que atuem e sejam úteis nas várias áreas da saúde, a exemplo da quimioterapia do câncer. Nesse contexto, as sínteses de nanocomplexos que agreguem propriedades luminescentes e atividade biológica constituem uma área de relevância científica. Nessa perspectiva, as propriedades espectroscópicas de complexos lantanídicos e ligantes orgânicos com propriedades biológicas são de grande interesse em várias áreas da ciência e da tecnologia. Tais complexos podem atuar também, como excelentes dispositivos moleculares conversores de luz (DMLCs).

Dentre as classes de compostos que apresentam propriedades biológicas, destacam-se os mesoiônicos. Estes constituem um grupo de betaínas heterocíclicas assimétricas e não aromáticas estabilizadas por deslocalização de elétrons e cargas, separadas sobre duas regiões por ligações simples. Estudos realizados indicam que derivados mesoiônicos possuem uma vasta atividade biológica, e possibilidade de aplicação como fármacos e em dispositivos para óptica não-linear.

Nanocomplexos de lantanídeos coordenados com mesoiônicos vem sendo estudados na UFCG desde 2004, numa perspectiva de exploração das suas propriedades luminescentes e biológicas, no entanto a possibilidade de coordenação com um segundo ligante, visando a potencialização destas propriedades, é inédito.

Neste trabalho foram sintetizados três novos nanocomplexos de lantanídeos com ligantes orgânicos mistos, na perspectiva de estudar suas propriedades fotônicas e térmicas e potencializar sua propriedade de luminescência, haja vista a possibilidade de inserir no mercado um produto inédito com vasta aplicabilidade, a exemplo dos Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) e ferramenta diagnóstica, entre outras, as quais têm alcançado uma posição importante na sociedade moderna.

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa teve como objetivo sintetizar complexos inéditos de íons lantanídicos com mesoiônico do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato e ligante bipyridínico, além de avaliar as suas propriedades fotônicas e térmicas.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar complexos nanométricos do tipo $\text{Ln}(\text{MI})_3 \cdot \text{L} \cdot \text{xH}_2\text{O}$, onde Ln, são os íons lantanídicos de Nd^{3+} , Eu^{3+} e Er^{3+} ; MI é o mesoiônico o 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-metóxfenil-1,3-tiazólio-5-tiolato e L, 2,2-bipiridina (bipy).
- Caracterizar os complexos através das análises físico-químicas: Ponto de Fusão, Análise Elementar e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), como forma de verificar a estequiometria e a pureza dos complexos obtidos.
- Caracterizar estruturalmente e morfologicamente os complexos lantanídicos através da Difração de Raios-X e pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), visando observar a cristalinidade, tamanho de cristalito e morfologia dos mesmos.
- Caracterizar espectrometricamente os complexos pelo uso das técnicas: Espectrometria de Massas (EM); Espectrometria de Absorção Eletrônica na Região do UV-Visível; Espectrometria Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho por Transformações de Fourier (FTIR), Espectrometria de Emissão (EE), visando estudar as propriedades fotônicas.
- Caracterizar termicamente os complexos por meio das técnicas de Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial, como forma de avaliar o comportamento térmico.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta etapa serão apresentadas as conceituações que servirão para fundamentar os temas abordados e relevantes desta pesquisa, a saber: Lantanídeos; Propriedades Fotofísicas dos Íons lantanídicos; Compostos de Coordenação com Íons Lantanídicos; Propriedades Fotofísicas dos Complexos Lantanídicos; Complexos Lantanídicos e suas Aplicações; Compostos Meso-iônicos; Propriedades e Aplicações dos Compostos Meso-iônicos; Ligantes Heterobi(tri)aris; Síntese de Complexos de Lantanídeos com Meso-iônicos e Técnicas de Análise Térmica.

3.1 Lantanídeos

Os lantanídeos são também conhecidos pelo nome de “terras raras”, dado a substâncias que possuíam propriedades bem definidas quando submetidas ao aquecimento, não fundiam e nem alteravam seu aspecto exterior, quase não se dissolviam em água e não liberavam gás ao se combinar com ácidos. O descobrimento e o início da separação das terras raras datam do final do século XVIII, quando a Gadolinita foi descoberta (SÁ et al., 2000). A seguir foi descoberto outro óxido, que recebeu o nome de Cerita. Partindo da Gadolinita foram obtidos os elementos: Ítrio, Gadolínio, Itérbio, Lutécio, Túlio, Disprósio, Escândio, Térbio, e Háfnio e da Cerita, os elementos obtidos foram: Lantânio, Gadolínio, Samário, Európio, Praseodímio e Neodímio. O Promécio, elemento artificial, diferentemente dos demais, só veio a ser descoberto em 1947 (KALTSOYANNIS e SCOTT, 1999).

De acordo com a “International Union of Pure and Applied Chemistry” (IUPAC), a expressão “metais de terras-raras”, só deve ser usada para designar o conjunto de elementos constituídos pelo Escândio, Ítrio e do Lantânio ao Lutécio. A nomenclatura “série do Lantânio” é reservada para os elementos de números atômicos 57 e 71. Com relação ao termo “lantânideo”, este deve ser usado exclusivamente para os elementos de número atômico 58 a 71 (Cério - Lutécio).

Para Sá et al., 2000, o termo “terras raras” não vem da dificuldade de se encontrar esses óxidos, mas dos obstáculos encontrados para separá-los dos diversos minerais que os contêm. Atualmente mais de 159 minerais estão catalogados contendo essas terras, contudo poucos podem ser processados

industrialmente, destacando-se entre os mais importantes, a monazita (TRPO_4), a bastanazita (TRFCO_3) e a xenotina (YPO_4), onde TR corresponde a uma mistura de íons.

Os lantanídeos (Ln) integraram a tabela periódica a partir do ano de 1913, data esta em que efetivamente constituíram uma nova série de elementos (JONES, 2002). Estes metais de transição são encontrados no 6º período da tabela periódica, conforme a disposição de seus números atômicos (Z), nomes, símbolos e configuração eletrônica apresentada no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 - Características dos lantanídeos

	Nome	Símbolo	Configuração
57	Lantânio	La	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$
58	Cério	Ce	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$
59	Praseodímio	Pr	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$
60	Neodímio	Nd	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$
61	Promécio	Pm	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$
62	Samário	Sm	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$
63	Európio	Eu	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$
64	Gadolínio	Gd	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$
65	Térbio	Tb	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$
66	Disprósio	Dy	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$
67	Hôlmio	Ho	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$
68	Érbio	Er	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$
69	Túlio	Tm	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$
70	Ytérbio	Yb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$
71	Lutécio	Lu	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$

Fonte: Adaptado da tabela periódica

3.1.1 Propriedades Fotofísicas dos Íons Lantanídicos

Todos os lantanídeos formam cátions trivalentes, embora alguns possam também apresentar estados de oxidação divalentes e tetravalentes, contudo estes íons são quase sempre menos estáveis que os de número de oxidação 3^+ (LEE, 1999). As características físicas e químicas desses íons são decorrentes de suas configurações eletrônicas que, para o caso dos íons trivalentes, é dada por $[\text{Xe}]_4 f^n$, com n variando de 0 a 14 (La a Lu) (WYBOURNE, 1965).

Nos íons lantanídeos, onde a subcamada 4f é incompleta, à medida que o número de elétrons aumenta na configuração, aumenta também a carga nuclear efetiva e, uma vez que há uma blindagem imperfeita dos elétrons 4f por eles mesmos, existe uma maior atração dos elétrons pelo núcleo. Este aumento

significativo de atração elétron-núcleo resulta no efeito conhecido como “contração lanthanídica” que causa uma redução no volume da configuração $4f^n$, sendo possível observar como resultado uma diminuição do raio iônico à medida que o número atômico aumenta (SÁ et al., 2000).

A contração lanthanídica faz com que os elétrons da subcamada 4f sejam blindados pelos orbitais 5s e 5p, cujas funções de onda apresentam maior extensão radial que os orbitais 4f. Essa blindagem impede que esses elétrons sofram grande interação com o campo ligante ao redor do íon lanthanídeo, reduzindo a perturbação de seus níveis de energia, produzindo transições eletrônicas discretas entre os níveis 4f. Dessa forma, íons lanthanídeos complexados têm, na maioria dos casos, comportamento semelhante ao de íons livres (WYBOURNE, 1965).

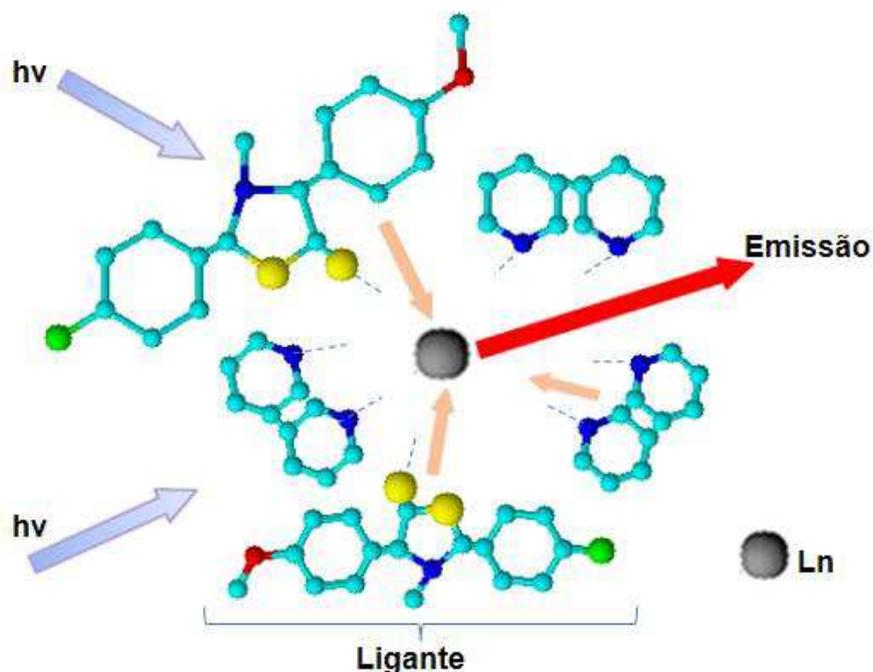
Os íons lanthanídeos podem ser excitados diretamente através da absorção de radiação eletromagnética. No entanto, são necessárias fontes de radiação intensas para excitá-los, como lasers, devido a sua baixa absorvidade molar.

A complexação de íons lanthanídeos a ligantes orgânicos produz uma alternativa para excitação desses íons de forma mais eficaz, que aumenta significativamente a sua luminescência e é conhecida como “efeito antena”, (SABBATINI 1991 e MORAIS et al., 2007).

Desta forma os ligantes são as antenas, coletando a radiação ultravioleta com alta eficiência quântica, devido às suas elevadas absorções nesta região do espectro, superando a capacidade limitada dos íons lanthanídeos em absorver luz, em virtude da natureza proibida de suas transições f-f. Assim, os íons lanthanídicos são responsáveis pela conversão da energia absorvida e sua emissão na região visível, (MORAIS, SOUZA e LOPES, 2005).

Basicamente, a composição de um Dispositivo Molecular Conversor de Luz (DMCL), consiste na ligação entre um íon central e cromóforos orgânicos, estes servem como “antenas”, cuja função é absorver luz ultravioleta ($h\nu$) e transferir sua energia para o íon central, que por sua vez a converte em luz visível (Figura 3.1).

Figura 3.1 Esquema do efeito antena de um Dispositivo Molecular Conversor de Luz



Fonte: Silva (2012).

Pesquisadores Binnermans et al., (1995) e Stefan (2002) relatam que a luminescência dos íons lantanídeos tanto em cristais como em solução é, semelhante à de seus átomos, caracterizada por bandas muito finas e de baixa intensidade e longos tempos de vida, variando de micro a milissegundos.

A luminescência dos íons lantanídeos é resultado de transições entre estados de configuração $4f^n$ com acentuadas características de transições por dipolo-elétrico (JONES, 2002; REISFELD, 2002). Contudo, transições por dipolo-elétrico entre estados de mesma configuração são rigorosamente proibidas por paridade (BLASSE E GRABMAIER, 1994).

Kay (2011) relata que materiais a base de íons terras raras trivalentes (TR^{3+}) apresentam alta pureza de cor devido às emissões (luminescência) características desses íons. Estes fósforos vêm sendo largamente aplicados em diversas áreas, como sinalizadores e marcadores ópticos etc.

3.1.2 Compostos de Coordenação com Íons Lantanídicos

Os cátions dos lantanídeos são ácidos de Lewis que interagem preferencialmente com bases duras (fluoreto e oxigênio), e de forma menos eficaz com bases moles (nitrogênio, enxofre, fósforo, etc.), esta última dá-se na presença

de solventes orgânicos, pois em meio aquoso raramente conseguem competir com as moléculas de água (LEE, 1999).

Dos estados de oxidação possíveis para os lantanídeos, o mais estável é o trivalente, Ln(III), que é característico da grande maioria dos lantanídeos, pois é mais estável termodinamicamente, apresentando raios iônicos de aproximadamente 1Å (RIBEIRO, 2002). Com relação ao arranjo espacial, os íons Ln³⁺ são bastante diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons Ln³⁺ são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12, tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns (MOELLER, 1975).

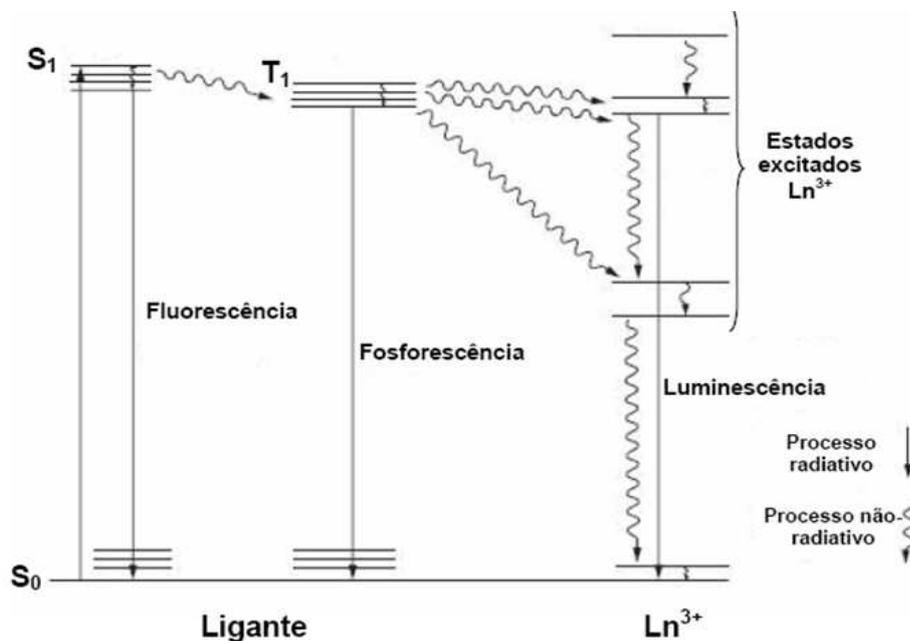
Os orbitais 4f semipreenchidos do estado trivalente encontram-se protegidos do ambiente químico devido a sua maior proximidade do núcleo e à blindagem realizada pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, que apresentam maior extensão radial do que os elétrons 4f. Este fato explica muito da sua química de coordenação, pois, devido à proteção dos elétrons dos orbitais 4f, há um envolvimento pequeno desses orbitais com os orbitais dos ligantes, dando um alto caráter iônico a seus compostos (LEE, 1999).

Segundo Gscheneidner (2005), os elétrons de valência dos íons lantanídeos que estão situados no subnível 4f se encontram protegidos pelos subníveis 5s e 5p totalmente preenchidos, portanto, são pouco influenciados pelo ambiente químico. O estado de oxidação mais comum destes íons é o trivalente (3⁺), porém o Cério, o Praseodímio e o Térbio além de exibirem um estado de oxidação 3⁺, também, podem exibir um estado de oxidação 4⁺ em seus óxidos e fluoretos. O Európio e o Itérbio, no fluoreto, podem ter estado de oxidação 2⁺ ou 3⁺. Os Ln³⁺ quando coordenados a moléculas orgânicas exibem a propriedade de luminescência, oriunda de transições intraconfiguracionais da subcamada 4f, geralmente observada na região do visível (COTTON, 2006).

3.1.3 Propriedades Fotofísicas dos Complexos Lantanídicos

O processo de luminescência observado nos complexos contendo íons lantanídicos pode ser explicado a partir do mecanismo de transferência de energia ligante-metal (Figura 3.2).

Figura 3.2 Principais processos fotofísicos de transferência de energia contendo íons lantanídicos



Fonte: Cotton (2006).

De acordo com Cotton (2006), os principais processos fotofísicos, envolvendo mecanismos de transferência de energia intramolecular em compostos de coordenação contendo íons lantanídicos, observados na Figura 3.2, podem ser descritos como:

- Absorção de energia na região do ultravioleta pelos ligantes, levando a promoção de um elétron do estado singleto fundamental (S_0) para o estado singleto excitado (S_1);
- O estado S_1 pode retornar ao estado fundamental de forma não-radiativa ou radiativa, sendo este último caso chamado de fluorescência ($S_0 \leftarrow S_1$);
- O estado tripleto pode retornar para o estado fundamental de forma radiativa (fosforescência) ou ainda transferir energia de forma não-radiativa para um nível excitado do Ln^{3+} ;
- O íon Ln^{3+} pode sofrer decaimentos para o estado excitado de mais baixa energia, e posteriormente emitir luz, em regiões características de cada íon, sendo o európio na região do vermelho e térbio na região do verde.

Segundo Weissamn (1949), as transições f-f decorrentes dos compostos de coordenação de lantanídeos são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico, mas são permitidos pelos mecanismos de dipolo magnético, quadrupolo elétrico,

acoplamento dinâmico e dipolo elétrico forçado. Existem duas regras que permitem mostrar as transições que serão observadas em um complexo, (JONES, 2002). A primeira é a regra de seleção de spin, onde define que não se pode haver mudança no número quântico de spin total S ($\Delta S=0$). A segunda regra é conhecida como Regra de Seleção de Laporte que está relacionada com as paridades dos estados, e é relaxada quando um complexo não apresenta centro de inversão (JUDD, 1962).

O espectro de luminescência desses compostos apresenta bandas espectrais finas correspondentes às transições f-f, e estão relacionadas à blindagem dos elétrons 4f. Porém, nem todas as transições eletrônicas que ocorrem acarretarão em emissão de luz visível. Também são possíveis as transições $5d \leftarrow 4f$, que originam bandas de emissão largas, pois o subnível 5d é desdobrado pelo campo ligante ao redor do íon. Estas transições aparecem geralmente nos compostos de Cério (Ce^{3+}), Praseodímio (Pr^{3+}) e Térbio (Tb^{3+}). Nos íons lantanídeos há interação spin-órbita que é representada pelo número quântico J (momento angular total) (MALTA, 2003).

Teotônio (2004) relata que os complexos de Gd^{3+} são usados para obter informações sobre os níveis de energia oriundo dos ligantes, considerando que o primeiro nível excitado ${}^6P_{7/2}$ do Gd^{3+} encontram-se em 33.000 cm^{-1} , e os estados tripleto dos ligantes, geralmente, encontram-se localizados energeticamente abaixo do nível ${}^6P_{7/2}$ do íon, dificultando, portanto, a transferência de energia intramolecular.

3.1.4 Complexos Lantanídicos e suas Aplicações

Desde 1993, pesquisas envolvendo os íons lantanídeos são desenvolvidas em função do aproveitamento das propriedades luminescentes desses elementos, possibilitando sua aplicação na produção de Dispositivos Molecular Conversores de Luz, os quais podem encontrar diversas aplicações a exemplo de marcadores luminescentes para utilização em técnicas de fluoro-imunoensaios (SABBATINI, GUARDIGLI E LEHN, 1993).

As propriedades luminescentes dos íons lantanídeos são altamente sensíveis possibilitando sua aplicação como métodos de diagnóstico. Além da luminescência eles coletam e transferem energia, e apresentam fotoestabilidade. Entre outros lantanídeos, o európio é usado no desenvolvimento de técnicas de imunoensaios, porque existe a possibilidade de associação de ligações O-H e C-H (PETROVAS, 1999).

Devido às características magnéticas peculiares dos íons dos lantanídeos Ln(III), estes apresentam grande importância em técnicas de RMN com fins biomédicos. O estudo para a produção de agentes químicos baseados em lantanídeos que pudessem melhorar indiretamente a utilização da técnica não invasiva de RMN começou em 1983; os protótipos de complexos basearam-se no íon Gd(III) e utilizaram ligantes conhecidos como: DTPA (dietilenotriaminopentacetato); DOTA (1,4,7,10-tetraquis (carboximetil) 1,4,7,10-tetraazaciclododecano) e DO3A (1,4,7-tris(carboximetil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano) (DISCHINO et al., 1991). Os compostos com o íon gadolínio Gd(III) são estudados e utilizados para este fim, visto o grande número de publicações sobre o assunto.

Nanopartículas de európio foram utilizadas para quantificar a dosagem sérica do antígeno prostático (PSA-F) e os resultados confirmaram a alta sensibilidade deste, durante o processo de imunoensaio (SOUKKA, 2003).

O íon gadolínio é o único que tem sido utilizado clinicamente em exames não-invasivos. Outros lantanídeos têm sido estudados para este fim como o íon disprósio Dy (III). Reimer et al., (2004), variando a dose de um complexo de gadolínio (GdDTPA), obtiveram maior contraste e brilho, seguido da visualização de metastases no fígado.

Pesquisas vêm sendo desenvolvidas com dopagem de materiais poliméricos com íons de terras raras, com a perspectiva de produção de novos materiais para uso em sistemas fluorescentes e lasers, nesse contexto, foram estudadas as propriedades luminescentes de blendas de poli(carbonato bisfenol A) (PC) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) dopadas com o complexo tenoiltrifluoroacetato de európio (MOURA et al., 2006).

As propriedades luminescentes inerentes aos complexos de terras raras, tais como, longos tempos de vida de fluorescência e emissão em bandas estreitas, além de boa solubilidade em água e estabilidade cinética em meio biológico, também são comuns aos criptatos de íons lantanídeos, como os de Eu(III) e Tb(III) (BLASSE et al., 1988). Estes foram utilizados em fluoroimunoensaios homogêneos empregado no diagnóstico de doenças como o câncer e na quantificação de substâncias produzidas pelo organismo durante a evolução de processos neoplásicos (MATHIS, 1995; SANTOS et al., 2006).

Complexos luminescentes de Eu(III) e Tb(III) com ligantes mistos tais como ácido picolínico-N-óxido e ou 2,2,6,2-terpiridina ou 1,10-fenantrolina, foram sintetizados e caracterizados espectroscopicamente como dispositivos moleculares conversores de luz altamente eficientes. Estes complexos apresentam como conseqüência da presença dos ligantes (efeito antena), uma forte absorção de UV e transferência eficiente de energia dos ligantes para o íon metálico (MORAIS, 2002; LIMA et al., 2006; LOPES et al., 2007).

Complexos de íons lantanídeos Eu(III) e Tb(III) com β -dicetonas, bipyridinas e terpiridinas, assim como criptatos que apresentam propriedades luminescentes, foram desenvolvidos visando várias aplicações na área da saúde, sendo empregadas nas técnicas de fotoluminescência (MORAIS et al., 2005; LOPES, 2006; LOPES et al., 2007; MENEZES, 2007).

Xu et al., (2008) e Tian et al., (2009) sintetizaram complexos de lantanídeos com ácido benzóico, derivados do benzoato e ligantes nitrogenados, visando aplicações como sondas luminescentes em biomedicina e dispositivos emissores em eletroluminescência.

Sanchez et al., (2012) utilizou nanomarcadores luminescentes a base de íons Eu^{3+} e antígeno recombinante (LBC51) para a detecção de anticorpos anti-LTA. A leishimania tegumentar americana (LTA) é uma doença tropical negligenciada que acomete a pele e mucosas. A LTA está se tornando um problema da saúde pública devido ao crescimento do número de casos diagnosticados em populações carentes e semiurbanas. O diagnóstico é realizado pela reação imunoenzimática (ELISA) utilizando lisado total de promastigotas ou imunofluorescência indireta (IFI).

Complexos β -dicetonatos de TR^{3+} , de fórmula geral $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{TPPO})_2]$ foram desenvolvidos e apresentaram propriedades luminescentes, estabilidade térmica, transparência e simplicidade na preparação desses filmes o que faz deles, materiais atraentes para várias aplicações, tais como fabricação de Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs), sinalizadores, marcadores ópticos e displays (HACHISU et al., 2012). Concomitantemente, Silva e Morais (2012) sintetizaram um complexo de Eu^{3+} com ligantes orgânicos mistos com propriedades biológicas, e observou além de um grau de pureza satisfatória, a emissão do íon európio, pela transferência de energia ligante-íon, o que possibilita também o uso desse material em Dispositivos Orgânico Emissores de Luz (OLEDs).

Silva, Morais e Morais (2012), com interesse no design de novos complexos de íons lantanídicos, que amplia seu potencial de aplicação, sintetizou e realizou estudo das propriedades térmicas de um complexo de érbio de fórmula geral $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o qual apresentou instabilidade quando comparado ao complexo de európio de igual fórmula molecular.

3.2 Compostos Meso-iônicos

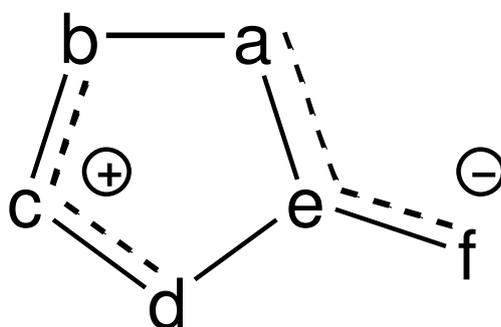
O termo meso-iônico foi sugerido pela primeira vez por Simpson em 1946, para descrever moléculas cuja representação por estrutura covalente ou polar não é possível. O potencial valor dos compostos meso-iônicos como substâncias biologicamente ativas é encontrado no seu caráter aromático planar, seu tamanho relativamente pequeno e a variação da densidade eletrônica ao redor do anel. Embora as moléculas sejam carregadas internamente e possuam alto momento dipolar, elas são globalmente neutras, o que lhes confere *in vivo* a capacidade de atravessar barreiras lipídicas e interagir com macromoléculas (KIER e ROCHE, 1967).

De acordo com Baker e Ollis (1955) os compostos meso-iônicos seriam compostos que apresentassem, em sua estrutura, as seguintes características:

- a) um anel aromático heterocíclico com cinco ou seis elementos, incapaz de ser representado por estrutura covalente;
- b) todos os átomos compartilhando um sexteto de elétrons π , apresentando considerável energia de ressonância;
- c) carga positiva no anel heterocíclico, balanceada por uma carga negativa em átomo ou grupo exocíclico;
- d) estrutura planar, ou próxima a isto.

De acordo com esta definição, a Figura 3.3 é uma representação genérica para os compostos meso-iônicos, onde a,b,c,d,e e f podem ser átomos substituíveis de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), enxofre (S) ou selênio (Se).

Figura 3.3 Representação genérica para os compostos mesoiônicos



Fonte: Oliveira et al. (1996)

Sendo assim os compostos heterocíclicos, incluindo os mesoiônicos, estão envolvidos em diversos tipos de reações químicas. Sua importância está relacionada à possibilidade da introdução de heteroátomos no anel, o que lhes confere diferentes propriedades químicas e biológicas. Algumas das reações envolvendo compostos heterocíclicos referem-se àquelas fundamentais à manutenção da vida, como a provisão de energia, a transmissão de impulsos nervosos, metabolismo e transferência de informação hereditária (POZHARKÜ et al., 1997). Dentre os compostos heterocíclicos, destacam-se por sua possível aplicação terapêutica, os chamados compostos mesoiônicos. A importância dos compostos heterocíclicos é incontestável, particularmente no que se refere ao fato de inúmeros usos como medicamentos.

Sistemas mesoiônicos encontrados na literatura (BAKER et al., 1951; RAMSDEN, 1979; OLLIS e RAMSDEN, 1976; NEWTON e RAMSDEN, 1982) encontram-se descritos no Quadro 3.2 (MORAIS, 2008), enquanto que no Quadro 3.3, encontram-se exemplos da nomenclatura de compostos mesoiônicos dos sistemas 1,3-tiazólio-5-tiolato, 1,3,4-triazólio-5-tiolato e 1,3,4-oxadiazólio-5-olato, respectivamente.

Quadro 3.2 Sistemas mesoiônicos encontrados na literatura

SISTEMA	ÁTOMOS OU GRUPOS DE ÁTOMOS					
	a	b	c	d	e	f
OXAZÓLIO 1,3- oxazólio-5-olato	O	C-R	N-R	C-R	C	O
DIAZÓLIO 1,3-diazólio-4-olato	N-R	C-R	N-R	C-R	C	O
TIAZÓLIO 1,3-tiazólio-5-tiolato	S	C-R	N-R	C-R	C	S
DITIÓLIO 1,3-ditiólio-4-olato	S	C-R	S	C-R	C	O
OXADIAZÓLIO 1,3,4-oxadiazólio-2-tiolato	O	C-R	N-R	N	C	S
OXATIAZÓLIO 1,2,3-oxatiazólio-5-olato	O	N	S	C-R	C	O
TRIAZÓLIO 1,2,3-triazólio-4-aminida	N-R	N	N-R	C-R	C	N-R
TIADIAZÓLIO 1,3,4-tiadiazólio-4-olato	S	C-R	N-R	N	C	O
OXATRIAZÓLIO 1,2,3,4-oxatriazólio-5-tiolato	O	N	N-R	N	C	S
TETRAZÓLIO 1,2,3,4-ditiadiazólio-5-olato	S	N	S	N	C	O
DIOXÓLIO 1,3-dioxólio-4-olato	O	C-R	O	C-R	C	O
OXATIÓLIO 1,3-oxatiólio-5-olato	O	C-R	S	C-R	C	O
SELENAZÓLIO 1,3-selenazólio-4-olato	N-R	C-R	Se	C-R	C	O

R = radical alquila ou arila

Fonte: Morais (2008)

Quadro 3.3 Nomenclatura de compostos mesoiônicos, exemplificada para mesoiônicos dos sistemas 1,3-tiazólio-5-tiolato, 1,3,4-triazólio-5-tiolato e 1,3,4-oxadiazólio-5-olato

ESTRUTURA	NOMENCLATURA
	Mesoiônico 2,4 – difenil-3-metil-1,3-tiazólio-5-tiolato
	Mesoiônico 2,3-difenil-1,3,4-triazólio-5-tiolato
	Mesoiônico 2,3-difenil-1,3,4-oxadiazólio-5-olato

Ph=Radical Fenil

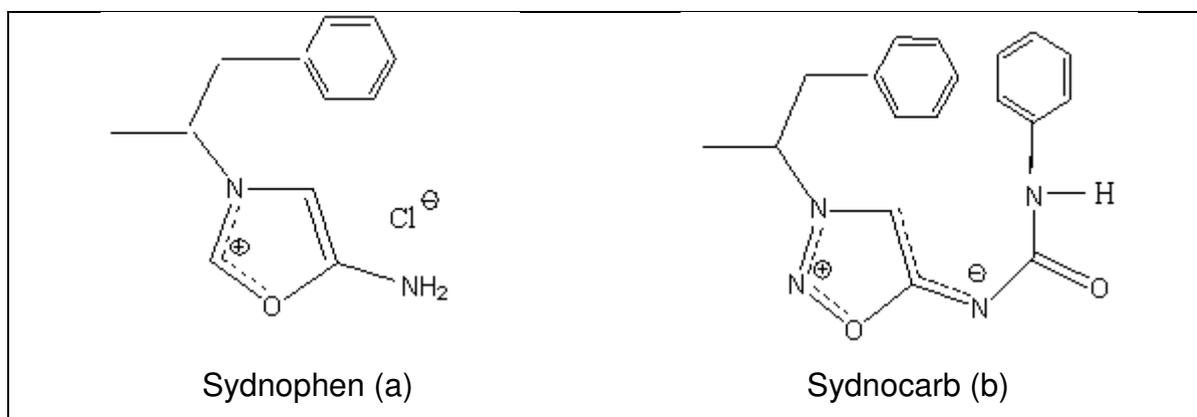
Fonte: Morais (2008)

3.2.1 Propriedades e Aplicações dos Compostos Meso-iônicos

Desde a década de sessenta, vários estudos relatam sobre diversas atividades biológicas de classes de compostos meso-iônicos, detectando atividades tais como: antibacteriana, antitumoral, antifúngica, antimalárica, analgésicas, antiinflamatórias e anticonvulsivantes (KIER e ROCHE, 1967 e 1968 - OLLIS e RAMSDEN, 1976, MELO et al., 2006).

Destaca-se que alguns fármacos de derivados meso-iônicos são utilizados na terapia medicinal, como é o caso do cloridrato do meso-iônico 3-(fenilisopropil)-1,2,3-oxadiazólio-5-imideto (a), utilizado na prática psiquiátrica com o nome “Sydnophen”, como medicamento com ação psicoestimulante e antidepressiva (YASHUSKII e KHOLODOV, 1980). Outro derivado, o meso-iônico 3-(fenilisopropil)-n-(6)-fenilcarbamoil-1,2,3-oxadiazólio-5-imideto (b) provou ser um fármaco de grande utilidade, sob o nome de “Sydnocarb”, no tratamento de várias doenças mentais, com muita vantagem em relação aos produtos de ação similar, Figura 3.4.

Figura 3.4 Fármacos de derivados meso-iônicos



Fonte: Moraes (2008)

Outra característica estrutural dos compostos meso-iônicos que facilita a sua atividade biológica é o fato de que, apesar das suas moléculas apresentarem momentos dipolares altos, elas são, eletronicamente neutras e, portanto solúveis em solventes apróticos, o que permite sua permeabilidade nas barreiras lipídicas (ECHEVARRIA et al., 2002).

A grande variedade de atividades biológicas desses compostos esta relacionada a fatores estruturais e eletrônicos tais como: Características betaínicas que levam a fortes interações com muitas biomoléculas e semelhança de sua

estrutura com as de muitas drogas farmacologicamente ativas, ou ainda, à sua habilidade de interagir eletrostaticamente com duas posições complementares, tal como uma hélice protéica (CADENA et al., 2002 e HALILA et al., 2007). Portanto, a principal aplicabilidade dos compostos mesoiônicos se dá na variedade de atividades biológicas apresentadas por estes compostos betaínicos e seus complexos apresentam-se como importante classe de materiais com aplicações farmacológicas.

Também na busca por novos materiais que relacionam estudos fotônicos com a transmissão e armazenamentos de dados, os compostos mesoiônicos vêm despertando o interesse dos pesquisadores como moléculas promissoras para aplicabilidade em dispositivos que tem como princípio de funcionamento as propriedades ópticas não-lineares (PILLA et al., 2006 e BOSCO et al., 2007).

Morais (2008) estudou cinco compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato, os quais foram caracterizados através de análises espectrométricas e térmicas, além de realizar estudos sobre a cinética de decomposição por termogravimetria isotérmica e não-isotérmica dos compostos, visando à aplicação em óptica não linear.

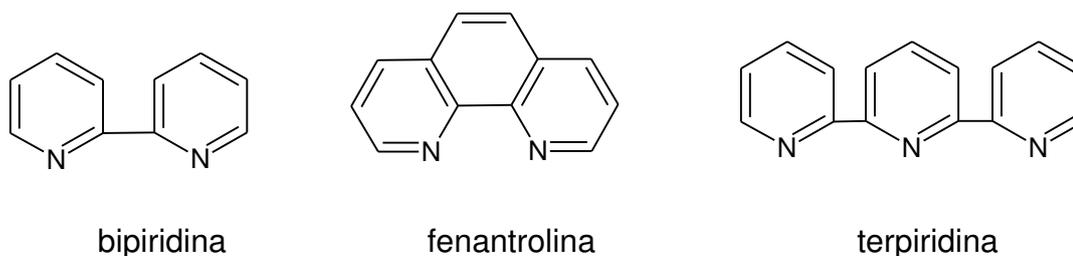
3.3 Ligantes Heterobi(tri)aris

Os ligantes são classificados de acordo com a sua estrutura, e do modo como se ligam ao íon metálico. São classificados ligantes heterobiaris e heterotriaris (bidentados ou tridentados) os compostos orgânicos aromáticos contendo em seu esqueleto estrutural, dois ou três heteroátomos. As aminas heterocíclicas aromáticas: 2,2'-bipiridina; 1,10-fenantrolina e terpiridina fazem parte desse grupo de ligantes, além de serem muito utilizadas em diversas sínteses orgânicas. Estes ligantes coordenam-se com o metal através dos átomos de nitrogênio ou nitrogênio e oxigênio. A forte interação destes ligantes contribui para formação de complexos de lantanídeos com propriedades química e física que permitem seu uso de forma favorável comparativamente a outros complexos.

Júnior (2008) sintetizou e desenvolveu novos materiais e ligantes, baseados em éteres coroa capazes de coordenarem um ou mais íons lantanídeos e mostrou a necessidade da substituição das moléculas de água (1^a esfera de coordenação) por ligantes heterobi(tri)aris (bipiridina, fenantrolina e terpiridina), (Figura 3.5); esses bem

descritos na literatura, geralmente otimizam o processo de luminescência. A 2,2'-bipiridina tem uma vasta aplicabilidade, desde propriedades catalíticas, biológicas e eletroquímicas, até estudos com interação com DNA, através da formação de seus complexos metálicos (DONNICI et al., 2002).

Figura 3.5 Fórmulas estruturais dos ligantes heterobi(tri)aris



Fonte: Júnior (2008)

Seshadri (1979) relata que o complexo liga-se a um único íon metálico através de dois ou mais átomos doadores, formando dessa maneira um complexo quelato. Um quelante bastante encontrado na literatura são as β -dicetonas que têm sido utilizadas na imobilização de sílica para determinação de traços de metais, presentes em baixas concentrações em água. As β -dicetonas formam compostos de coordenação estáveis. O uso destes ligantes deve-se ao fato de diferentes β -dicetonas serem comercialmente disponíveis e suas sínteses relativamente fáceis (SABATINNI, 1996).

Outros ligantes quelantes são as polipiridinas, (MACHADO, 1996), dentre as quais pode citar as mais comumente usadas na formação de complexos de lantanídeos ou com os metais de transição, como por exemplo, a 2,2'-bipiridina (bipy) e 2,3-bis(2-piridil)pirazina (2,3-dpp).

3.4 Síntese de Complexos de Lantanídeos com Mesoioônicos

A síntese do primeiro complexo de íons európio com o mesoioônico dipirido (1,2-a:1'2'-c) imidazólio-1-tiolato foi descrita por Athayde-Filho (1999). Segundo ele, a obtenção deste complexo abre uma perspectiva de que é possível obter estrutura orgânica não-centrossimétrica de composto mesoioônico que poderá apresentar característica estrutural semelhante à de um cristal inorgânico, justificando a

possibilidade de aplicação em dispositivos ópticos não-lineares ou até mesmo como um dispositivo molecular de luz.

Visando a possibilidade de projetar novos materiais como eficientes dispositivos moleculares conversores de luz à base de lantanídeos com ligantes orgânicos, foram sintetizados e caracterizados complexos, do tipo $\text{Ln}(\text{btfa})_3\text{L}$ (onde $\text{Ln}=\text{Er}$ ou Eu), $\text{btfa}=\text{4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona}$ e $\text{L}=\text{1,10-fenantrolina}$ ou 2,2-bipiridina) (SANTANA, 2004).

Nascimento et al., (2006 e 2007), tomando como base as potencialidades fotônicas, microbiológicas e farmacológicas dos complexos mesoiônicos associados a íons lantanídeos, sintetizou complexos de íons Eu(III) e Er(III) com um mesoiônico do grupo tiolato, visando o desenvolvimento de marcadores luminescentes. Estes, após caracterização térmica apresentaram estabilidade, sugerindo a possibilidade de aplicação em imunoenaios.

Considerando a possibilidade de aproveitar as propriedades luminescentes dos íons lantanídeos, somada as propriedades farmacológicas dos compostos mesoiônicos, foram sintetizados e caracterizados complexos nanométricos de európio e érbio, visando à possibilidade de aplicações como marcador e/ou fármaco (NASCIMENTO, 2007 e 2008).

Nesse contexto, se observa que atualmente uma área em crescente atividade são as sínteses de complexos utilizando lantanídeos com o objetivo de atuarem nas mais diversas áreas de luminescência, tais como: agentes de contraste para exame por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) enquanto que outra área de potencial valor são as sínteses dos compostos mesoiônicos por constituírem um grupo de substâncias biologicamente ativas.

Silva et al. (2010), visando uma possível aplicação na área de fármacos e marcadores luminescentes e tendo como base as potencialidades fotônicas de íons lantanídeos associadas às biológicas dos mesoiônicos e da 2,2 bipiridina, sintetizou e caracterizou o complexo de Er^{3+} com o mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-fenil 1,3,4 tiadiazólio-5-tiolato e a bipy.

Diante do exposto percebe-se a importância de continuidade desta pesquisa no que se refere à coordenação de íons lantanídicos com mesoiônicos e um segundo ligante, como forma de potencializar as propriedades fotônicas, pela substituição das moléculas de H_2O no complexo, que provoca um decaimento não radioativo, reduzindo a eficiência da luminescência.

3.5 Técnicas de Análise Térmica

A análise térmica é composta por um grupo de técnicas, na qual as propriedades física e química de uma substância ou de um produto são medidas como uma função do tempo ou da temperatura, enquanto a mesma é submetida a um programa controlado de temperatura e atmosfera definida (Giulio, 1988). Neste grupo de técnicas destacam-se principalmente:

1. Termogravimetria (TG), na qual obtém-se ganho ou perda de massa em função do tempo (com a temperatura constante) ou em função da temperatura.

2. Análise Térmica Diferencial (DTA), que fornece a diferença de temperatura de uma amostra (T_a) comparada à de um material de referência (T_r), termicamente inerte, quando se submete a amostra a um aquecimento ou resfriamento a uma razão constante (as variações de temperatura da amostra ($\Delta T = T_a - T_r$) são causadas pelas transições entálpicas endotérmicas ou exotérmicas).

3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), esta monitora a diferença de energia fornecida ou liberada entre a amostra (sistema reagente) e a referência (sistema inerte), em função da temperatura, quando ambos os sistemas são submetidos a um programa controlado de temperatura. Variações de temperatura na amostra são devidas às reações causadas por mudanças de fase como: fusão, sublimação e vaporização, reação de desidratação, reações de dissociação ou decomposição, inversão da estrutura cristalina, reação de oxidação ou redução, destruição da estrutura da rede cristalina e outras reações químicas.

4. Análise Termomecânica (TMA), na qual a deformação de uma substância é medida sob carga não oscilatória em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Algumas dessas técnicas, quando acopladas a outros sistemas, propiciam um melhoramento na caracterização dos produtos gasosos liberados (DOLIMORE, GAMLEM e TAYLOR, 1984). Podemos citar entre eles: Termogravimetria-Cromatografia à Gás (TG-CG); Termogravimetria-Espectrometria de Massa (TG-MS); Termogravimetria-Cromatografia à Gás-Espectrometria de Massa.

Dentre as técnicas de análise térmicas, as mais utilizadas são TG e DTA, seguidas por DSC e TMA. Como é de se esperar, os fatores podem interferir nos resultados das análises, assim como em qualquer outra técnica instrumental; neste caso os fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados, podem

ser devido a: fatores instrumentais (razão de aquecimento, atmosfera do forno, composição do porta amostra (platina, alumina, alumínio, etc) e geometria do porta-amostra); e característica da amostra (natureza e quantidade da amostra, empacotamento, condutividade térmica e granulometria, (WENDLAND, 1986).

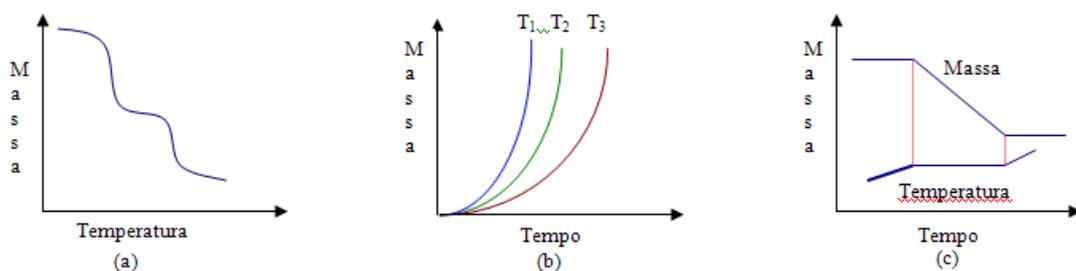
3.5.1 Aplicações da Análise Térmica

A termogravimetria tem sido utilizada em quase todas as áreas, para solucionar problemas químicos e em outros setores como: metalurgia, cerâmica, mineralogia, bioquímica, tecnologia de alimentos, etc. Quando é possível se trabalhar com equipamentos modernos e bem projetados, podem-se obter dados reprodutivos e suficientemente exatos para a maioria das aplicações propostas, além do mais, quando associada a outras técnicas como métodos químicos, FTIR, difração de raio X, etc; suas aplicações tornam-se quase que ilimitadas.

Os principais métodos termogravimétricos são:

- Dinâmico ou não-isotérmico - a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta a uma razão constante ou linear, é o mais utilizado (Figura 3.6 a);
- Isotérmico - a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo mantendo-se a temperatura constante (Figura 3.6 b);
- Quasi-Isotérmico - no momento em que a amostra começa a perder massa ($\Delta m \neq 0$), a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize ($\Delta m = 0$), quando isto ocorre o aquecimento é retomado, este procedimento pode se repetir em cada etapa da decomposição térmica (Figura 3.6 c).

Figura 5.6 Métodos termogravimétricos. (a) TG dinâmico; (b) TG isotérmico e (c) TG quasi-isotérmico



Fonte: Morais (2002)

Muitas são as aplicações da termogravimetria, tais como: Verificação da estabilidade térmica da substância; definição da estequiometria; auxiliar na determinação da composição e estabilidade térmica dos compostos intermediários; composição do resíduo; decomposição térmica em atmosferas e temperaturas variadas; determinação de parâmetros cinéticos e umidade de amostra (detecta 0,5% de umidade) (SHUGAR, 1990).

A forma, a posição e o número de picos endotérmicos e exotérmicos, observados nas curvas DTA e DSC, podem identificar substâncias como: compostos orgânicos e inorgânicos; metais; minerais; madeira; etc. Estas técnicas também são usadas na área farmacêutica na determinação da estabilidade térmica, e, nas indústrias de polímeros, metalurgia e materiais cerâmicos.

METODOLOGIA

4 METODOLOGIA

Nesta etapa serão descritos os procedimentos metodológicos utilizado nas sínteses do composto mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil) 1,3-tiazólio-5-tiolato (MI) e dos complexos lantanídicos de Nd^{3+} , Eu^{3+} e Er^{3+} com o mesoiônico (MI) e o ligante heterobiaril, 2,2 bipyridina (bipy), bem como, as técnicas utilizadas para caracterização físico-química, estrutural, térmica e espectrométrica dos ligantes e dos complexos obtidos.

4.1 Reagentes e Produtos Utilizados nas Sínteses

Os reagentes e solventes utilizados na síntese do MI foram de diversas procedências, continham grau PA ou espectrométrico. Os que não apresentavam qualidade adequada, quando necessário e dependendo da finalidade do uso foram purificados e secos. Os reagentes, solventes e padrões utilizados na síntese dos complexos estão listados na Tabela 4.1, assim como suas fórmulas moleculares e procedências.

Tabela 4.1 Reagentes, solventes e padrões – fórmula e procedência

Produtos	Fórmula Molecular	Procedência
2,2-bipyridina (bipy)	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ (99,9%)	Aldrich
Acetato de Sódio	CH_3COONa	Merck
Ácido Acético	CH_3COOH	Merck
Ácido Clorídrico	HCl (0,7M)	Nuclear
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	Merck
Cloreto de Potássio	KCl	Merck
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Nuclear
Hidróxido de Sódio	NaOH	Merck
Óxido de Neodímio (Nd^{3+})	Nd_2O_3 (99,9%)	Aldrich
Óxido de Európio (Eu^{3+})	Eu_2O_3 (99,9%)	Aldrich
Óxido de Érbio (Er^{3+})	Er_2O_3 (99,9%)	Aldrich
Sal dissódico-EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$	Merck

4.2 Preparação das Soluções Intermediárias para a Síntese do Complexo

As soluções de ácido clorídrico, Tampão Buffer, xilenol orange e de EDTA foram preparadas conforme os métodos descritos por Morais (2002).

4.2.1 Preparação da Solução 0,7 M de Ácido Clorídrico

Foi determinada a concentração do HCl PA, do qual tomou-se 80,8 ml e diluiu-se em água deionizada para obtenção de 500ml de solução. Para confirmação da concentração do ácido realizou-se uma titulação de neutralização, usando o indicador metil-orange.

4.2.2 Preparação da Solução Tampão Buffer pH = 6,0

Pesou-se uma massa de acetato de sódio anidro, a qual foi dissolvida em água deionizada e acrescentado a esta solução um volume de ácido acético glacial e completado o volume para 500,0mL de solução. O pH foi aferido em pHmetro e corrigido em 6,0 por adição de solução aquosa de acetato de sódio.

4.2.3 Preparação da Solução de Xilenol Orange (sólida) a 1,0%

Partindo de 0,10g de xilenol orange e 10,0g de cloreto de potássio (KCl), homogeneizou-se essa solução sólida em gral e pistilo. A solução foi guardada em recipiente de cor âmbar.

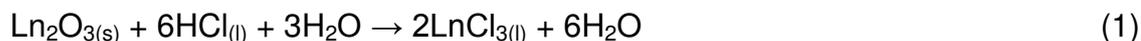
4.2.4 Preparação da Solução 0,01M de EDTA

Partindo de cálculos estequiométricos pesou-se um grama de sal dissódico-EDTA, o qual foi dissolvido em água deionizada perfazendo um volume de 250ml.

4.3 Preparação dos Cloretos

A partir dos óxidos lantanídicos de Eu_2O_3 , Er_2O_3 e Nd_2O_3 foram preparados seus respectivos sais, para ser utilizado na síntese dos complexos (pós). Para uma determinada massa dos óxidos lantanídicos, baseada em cálculos estequiométricos, foi adicionado uma solução aquosa de HCl a 0,7M, sob aquecimento e agitação constantes até a solução tornar-se límpida e transparente. Em seguida foram realizadas evaporações subsequentes com, água deionizada e etanol até obter-se uma solução etanólica límpida e com pH ~ 5. Por fim, os sais lantanídicos na forma de cloretos (LnCl_3), foram diluídos em etanol. Nesses casos, o íon cloreto substituiu o oxigênio numa reação de permutação (dupla troca), conforme Equação 1. A concentração do íon lantanídeo na solução foi determinada por titulação

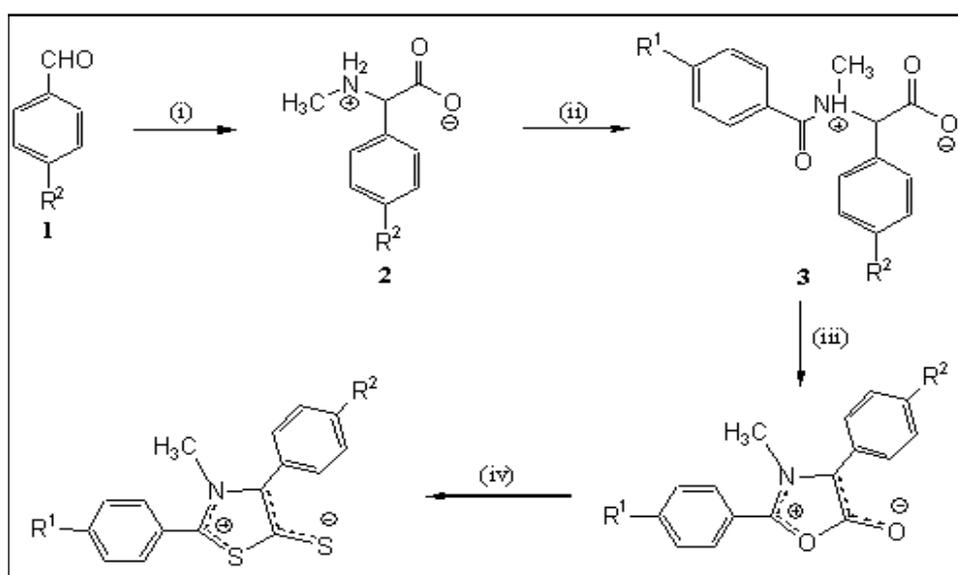
complexométrica com EDTA. Uma alíquota do sal foi retirada e em seguida misturada a uma solução Tampão Buffer pH=6,0, já acrescentada de xilenol orange como indicador (MORAIS, 2002; MORAIS, SOUZA e SANTA CRUZ, 2002; LOPES, MORAIS e SOUSA, 2006).



4.4 Síntese do Composto Meso-iônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil) 1,3-tiazólio-5-tiolato (MI)

Uma visão geral da seqüência sintética do composto meso-iônico do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato pode ser vista na Figura 4.1. A etapa (i) corresponde a reação de Strecker com aril-aldeído **1**, cianeto de sódio e cloreto de metilamônio fornecendo o N-metil-C-arilglicina **2** com bons rendimentos. Em (ii) foi realizado uma aroilação de **2** com cloretos de ácidos, obtendo-se N-metil-N-aroil-C-arilglicina **3** (aminoácido) e (iii) compreende a uma reação de ciclodesidratação de **3** pelo anidrido acético, seguida das (iv) reações de cicloadição e cicloversão 1,3-dipolar com dissulfeto de carbono, obtendo-se, assim, o meso-iônico do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato (ATHAYDE-FILHO, 1999 e LIRA, 2004).

Figura 4.1 Seqüência sintética para obtenção do composto meso-iônico do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato

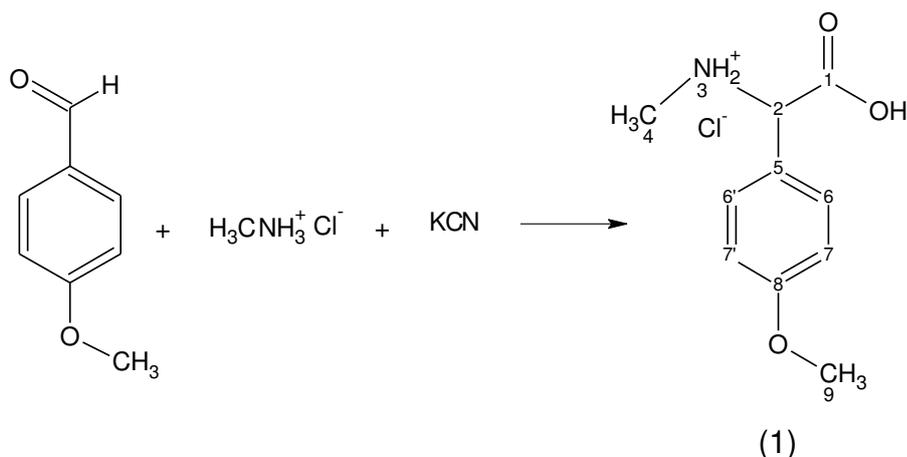


Fonte: Lira (2004)

4.5 Síntese dos Compostos Intermediários para Preparação do Mesoiónico (MI) do grupo 1,3-tiazólio-5-tiolato.

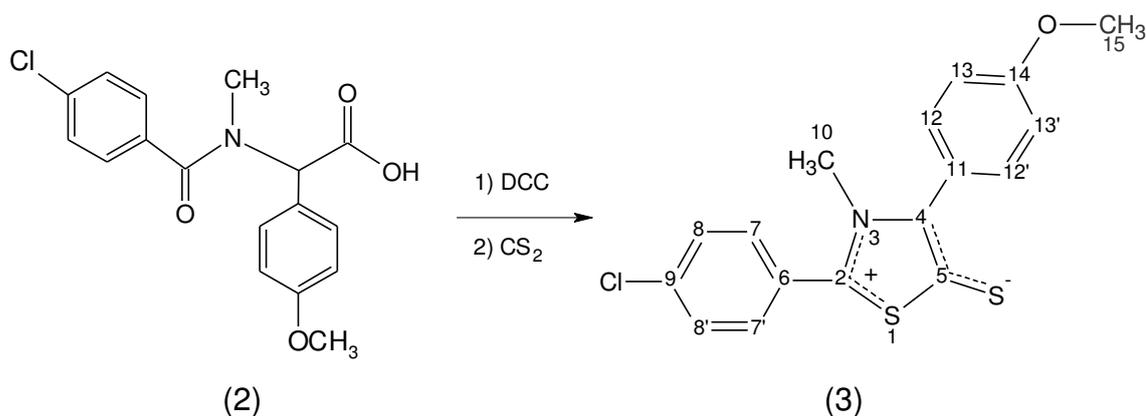
4.5.1 Preparação de N-metil-C-4-metóxfenilglicina

Foram tomados 34g (250 mmoles) de 4-metóxbenzaldeído previamente diluído em 100ml de metanol, ao qual foi adicionado aos poucos sob agitação mecânica a uma solução de 12,25g (250 mmoles) de cianeto de potássio e 16,87g (250 mmoles) de cloridrato de metilamônio em 100ml de água destilada. O Esquema (4.1) representa a reação. Após duas horas de agitação vigorosa, adicionou-se cerca de 250ml de água destilada e tudo foi vertido sobre 250ml de tolueno. A fase tolueno foi coletada e submetida a uma extração com HCl 6N. Após refluxo de quatro horas, evaporou-se a pressão reduzida, cerca de 70% da solução de HCl 6N, obtendo-se assim um precipitado amarelado (ATHAYDE-FILHO, 1999). Filtrou-se o precipitado de N-N-metil-C-4-metóxfenilglicina (1) e em seguida lavou-se com bastante clorofórmio até eliminar toda impureza amarelada.



Esquema (4.1)

O Esquema (4.2) representa reação da mistura de 0,50g (1,5 mmols) de N-(4-clorobenzoil)-N-metil-C-4-metoxifenilglicina (2) e 0,35g (1,7 mmols) de N,N'-diclohexilcarbodiimida que foi refluxada em 2mL de clorofórmio por uma hora. Em seguida, adicionou-se 5,0 mL de dissulfeto de carbono (CS_2), e uma solução de cor vermelha foi formada. A mistura obtida ficou sob refluxo por mais uma hora. A mistura da reação foi lavada várias vezes com etanol a quente para remover o N,N'-diclohexiluréia. O material obtido (3) foi rotoevaporado e recristalizado em etanol/água 1:1 (LIRA et al., 2002). O composto mesoiônico obtido foi denominado de 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-metóxfenil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI).

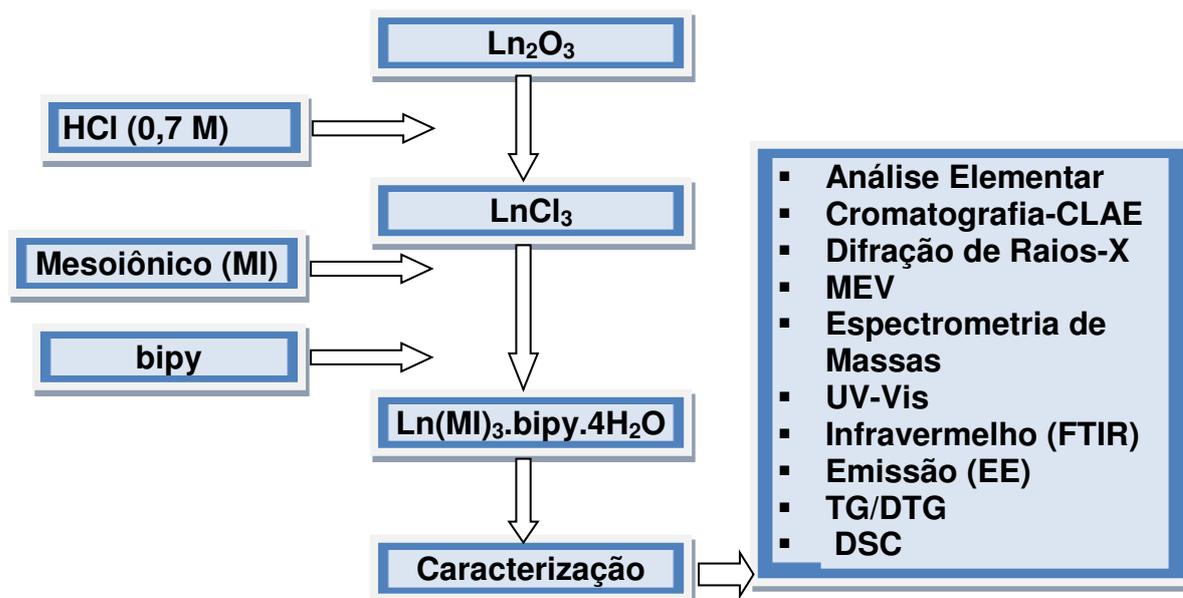


Esquema (4.2)

4.6 Síntese dos Complexos Lantanídicos de Nd⁺³, Eu⁺³ e Er⁺³ e Mesoiãoico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI) e Ligante bipy

Para a síntese dos complexos foi utilizado os respectivos sais dos lantanídeos: NdCl₃, EuCl₃ e ErCl₃, obtidos a partir de seus respectivos óxidos, Nd₂O₃, Eu₂O₃ e Er₂O₃, o composto mesoiônico MI e o ligante 2,2-bipiridina (bipy), conforme o fluxograma para as sínteses apresentado na Figura 4.2.

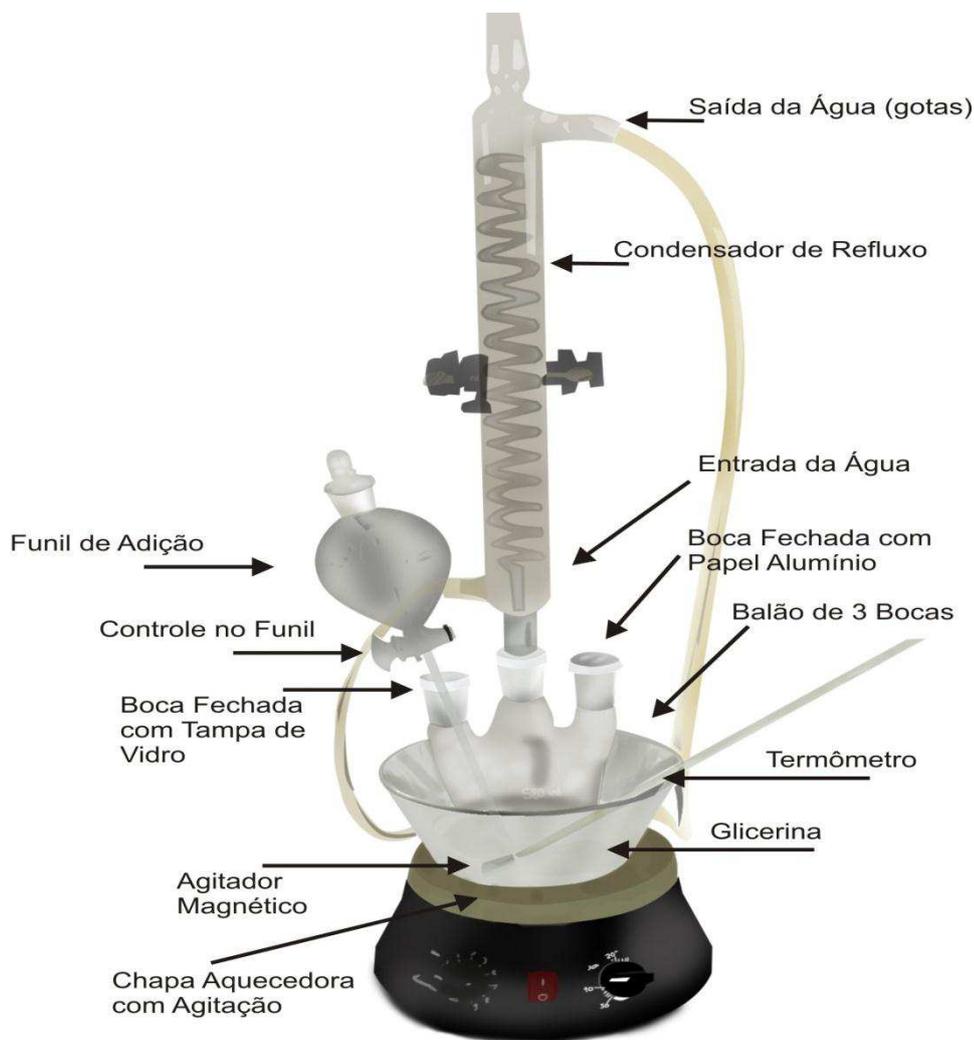
Figura 4.2 Fluxograma do procedimento de síntese dos complexos



Nessa primeira etapa foram realizadas as sínteses dos complexos com os íons lantanídicos Nd^{+3} (Z=60), Eu^{+3} (Z=63) e Er^{+3} (Z=68) e os ligantes, bipy e MI.

Visando a coordenação entre o cátion lantanídico e os ligantes, diluiu-se o mesoiônico (MI) e a bipy em etanol a quente, em seguida foram adicionados respectivamente a solução etanólica do sal de lantanídeo (LnCl_3), em proporções estequiométricas (1:3:1) num balão de três bocas. Passados 30 minutos de refluxo a 60°C , sob agitação magnética constante, foi adicionada gota a gota, uma solução de NaOH à 0,1M, para correção do pH igual a 6, mantendo refluxo por aproximadamente seis horas (Figura 4.3). As soluções obtidas foram evaporadas para remoção do solvente e os cristais em forma de pó foram caracterizados.

Figura 4.3 Sistema utilizado nas sínteses dos complexos lantanídicos



Fonte: Dados da pesquisa (2010)

4.7 Caracterização Físico-Química

4.7.1 Determinação de Intervalos de Fusão/Decomposição

As temperaturas referentes aos intervalos de fusão/decomposição foram obtidas através de um aparelho determinador de Ponto de Fusão marca FISATOM, modelo 430, com razão de aquecimento controlada. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4.7.2 Análise Elementar (AE)

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio consistem em converter os elementos da amostra em gases simples como CO_2 , H_2O e N_2 , pelo método da combustão. A amostra é primeiramente oxidada em uma atmosfera de oxigênio puro. Os produtos gerados na zona de combustão incluem CO_2 , H_2O e N_2 . Os elementos como os halogênios e enxofre são removidos por reagentes na zona de combustão. Os gases resultantes são homogeneizados e controlados em condições exatas de pressão, temperatura e volume e então despressurizados através da coluna, separados e detectados em função de suas condutividades térmicas, e convertidos em porcentagem de C, H e N na amostra (PERKIN ELMER, 1996).

As determinações de análise elementar foram efetuadas nos aparelho Elemental Microanalyser (Perkin Elmer) mod. 240 (IQ-USP) e Analizador elementar (Carlos Erba) Mod. EA1110. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

4.7.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A técnica cromatográfica foi aplicada pela primeira vez em 1903, por M. Tswett, para a separação de pigmentos de plantas. Como a separação gerou bandas coloridas, originou-se o nome cromatografia (HARRIS, 2003).

As análises cromatográficas foram realizadas empregando-se sistema cromatográfico de alta eficiência (HPLC – Shimadzu, Japão) composto por módulo de mistura e dispensação de fase móvel multicanal FCV-10ALvp com eluição

isocrática, sistema controlador SCL-10Avp, auto-injetor SIL-10AF, detector diode array SPDM10 AVP, degaseificador on line DGU-14A. Foram empregadas colunas analíticas RP18 (5 microns, 125 mm x 4,6 mm) e a coluna semipreparativa RP18-E (5 microns, 250 mm x 10,5 mm). A validação do método analítico foi realizada segundo a recomendação da Resolução nº 899 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (BRASIL, 2003). Este ensaio foi realizado no Laboratório de Química Fundamental, Departamento de Química da Universidade Federal de Pernambuco (DQF-UFPE).

4.8 Caracterização Estrutural e Morfológica

4.8.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios-X consiste na incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra sólida segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{hkl} , deve satisfazer a Lei de Bragg: $n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta$.

A difração ocorre quando o comprimento de onda da radiação é comparável aos espaçamentos da rede cristalina do material que causa difração. O padrão obtido é característico do material na amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados. Com efeito, a difração de raio X do pó fornece uma impressão digital da amostra. Essa técnica também pode ser usada para identificar o tamanho e o tipo da célula unitária, medindo-se o espaçamento das linhas no padrão de difração (HELSEN et al., 1998).

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando um Difratorômetro, marca Siemens, modelo D - 5000, na faixa de $2\theta = 10 - 75^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 1,0 s, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre como fonte de radiação monocromática, incidência normal, à temperatura ambiente. A cristalinidade foi obtida no programa (Pmgr) da Shimadzu crystallinity o qual utilizou o coeficiente de correção de Lorentz, onde foi possível calcular a percentagem de fase cristalina e amorfa. Todas as análises de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFPG).

4.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica é amplamente utilizada para a análise microestrutural de materiais, sendo utilizada para verificação da existência e distribuição de defeitos, distribuição de fases e caracterização composicional. Também é utilizada, em muitos casos, como controle de qualidade e verificação de parâmetros de processos (GOLDSTEIN, 1992).

Para as medidas de MEV utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu SSX-550 Superscan com feixes de elétrons secundários e tensão de aceleração de elétrons de 10.000KV. Os pós foram recobertos com uma camada condutora eletrônica, recobrimento em ouro. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4.9 Caracterização Espectrométrica

4.9.1 Espectrometria de Massas (MS)

Os espectros de massas de baixa resolução foram obtidos no espectrômetro de massa modelo Finigan GCQ Mat tipo quadrupolo-íon trap. Esta técnica permite através da fragmentação molecular, determinar desde o peso molecular de um dado composto até sua estrutura, através da análise dos fragmentos registrados. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Química Fundamental, Departamento de Química da Universidade Federal de Pernambuco (DQF-UFPE).

4.9.2 Espectrometria de Absorção Eletrônica na Região do UV-visível

Para obtenção dos espectros de absorção dos ligantes e dos complexos, utilizou-se as amostras na forma de pó e o ensaio foi realizado no equipamento UV-Vis: espectrômetro UV-VIS- NIR (Cary) modelo 5G, com 400 W de potência para medidas de reflectância, com varredura completa que abrange a região de 900 a 190nm. Esta análise foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química/CCEN na Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

4.9.3 Espectrometria Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos, foram obtidos, usando o ar como referência, em um espectrofotômetro de marca PERKIM ELMER, modelo Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR Spectrometer, na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . Estas análises foram realizadas no Laboratório da Caracterização de Materiais (LCM) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4.9.4 Espectrometria de Emissão (EE)

Os espectros de emissão das amostras foram obtidos em um equipamento: espectrofluorímetro do sistema Fluorolog 3 da Jobin Yvon (Figura 4.4). O fluorímetro fornece uma curva de contagens de fótons em função do comprimento de onda. Em todas as medidas realizadas neste aparelho as amostras foram colocadas em cubetas com as quatro faces polidas, com 1 mm de caminho óptico. Os parâmetros utilizados foram: Comprimento de excitação 390nm; Fendas de entrada, saída e intermediária de 1mm; Comprimento de emissão de 400 – 720 nm. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Química da Universidade Federal da Paraíba-UFPB.

Figura 4.4 Espectrofluorímetro Fluorolog



Fonte: Registrada pela autora (2011)

4.10 Caracterização Térmica

4.10.1 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca SHIMADZU, modelo DTG-60H - Simultaneous DTA-TGA Apparatus, em atmosfera de nitrogênio com cadinho de alumina, fluxo de 50mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, numa faixa de temperatura que varia da ambiente até 900°C. A massa utilizada será em torno de 3.0 ± 0.5 gramas.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4.10.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Essas medidas informam, qualitativamente e quantitativamente sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ 2002). As curvas DSC foram obtidas em um sistema, TA INSTRUMENTS, modelo DSC 2920 Modulated DSC, com o objetivo de se medir as transições entálpicas dos complexos. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta o resultado das sínteses e caracterizações dos complexos lantanídicos com os ligantes orgânicos mistos.

5.1 Composto Mesoioônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil) 1,3-tiazólio-5-tiolato (MI), obtido.

O composto mesoioônico foi sintetizado a partir de aminoácidos derivados da glicina via reação cicloadição/cicloversão 1,3-dipolar (LIRA et al., 2004), conforme descrita na metodologia. A Figura 5.1 apresenta o composto mesoioônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI) em forma de pó, com cristais avermelhados.

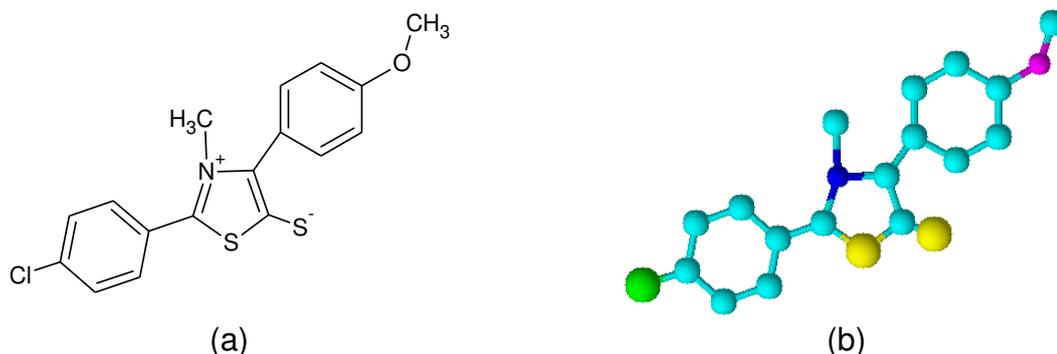
Figura 5.1 Composto mesoioônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil) 1,3-tiazólio-5-tiolato, sintetizado



Fonte: Registrada pela autora (2011)

O composto obtido apresentou rendimento de 60% e massa de 9,20g. Sua fórmula molecular é $C_{17}H_{14}ClNOS_2$ e massa molar de 347,88g/mol. A análise elementar do composto calculado para $C_{17}H_{14}ClNOS_2$ (347,88g/mol) apresentou os seguintes resultados teóricos: %C= 58,69; %H= 4,06; %N=4,03; %S=18,43 e experimentais: %C=58,66, %H=4,31 %N=4,09; %S=17,71. Estes resultados corroboram com os obtidos por Lira (2004) e Moraes (2008). A Figura 5.2 apresenta a fórmula estrutural e modelo de bolas do mesoioônico (MI).

Figura 5.2 Fórmula estrutural (a) e modelo de bolas (b) do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxiifenil) 1,3-tiazólio-5-tiolato (MI)



5.2 Complexos Lantanídicos com os Ligantes Orgânicos Mistos

Foram sintetizados três complexos lantanídicos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{MI})_3.\text{bipy}.4\text{H}_2\text{O}$, onde Ln são os íons Nd^{3+} , Eu^{3+} e Er^{3+} ; MI o mesoiônico e a 2,2'-bipiridina (bipy). O Esquema 5.1 representa a equação química genérica da reação.



Esquema (5.1)

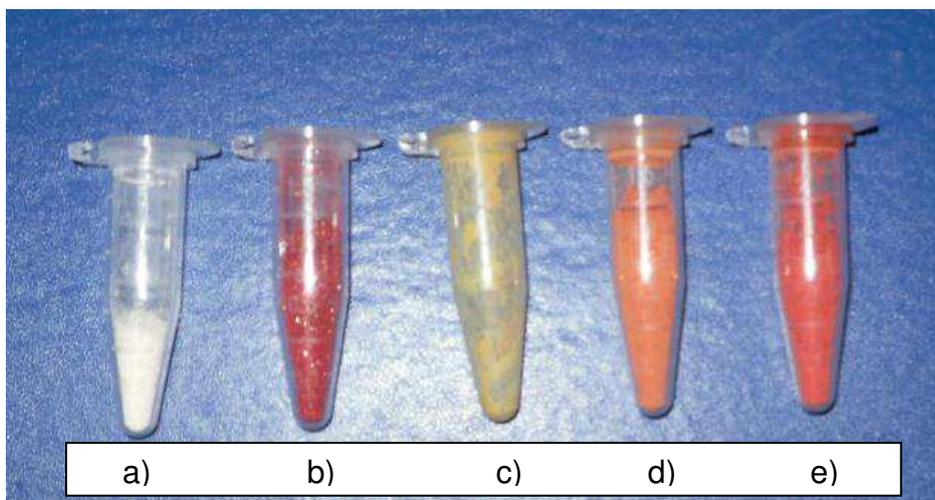
As fórmulas moleculares da bipy, mesoiônico (MI) e dos complexos $\text{Nd}(\text{MI})_3.\text{bipy}.4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{MI})_3.\text{bipy}.4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{MI})_3.\text{bipy}.4\text{H}_2\text{O}$, encontram-se na Tabela 5.1. A massa molar dos complexos é dada considerando que o número máximo de moléculas coordenadas seja de quatro (TIAN et al., 2009).

Tabela 5.1 Fórmula molecular, massa molar e coloração dos ligantes e complexos

	Fórmula Molecular	Massa Molar	Coloração
bipy	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	156,18	branca
MI	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClNOS}_2$	347,88	avermelhada
$\text{Nd}(\text{MI})_3.\text{bipy}.4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Nd}(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClNOS}_2)_3.(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2).4\text{H}_2\text{O}$	1416,06	amarelada
$\text{Eu}(\text{MI})_3.\text{bipy}.4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClNOS}_2)_3.(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2).4\text{H}_2\text{O}$	1423,78	alaranjada
$\text{Er}(\text{MI})_3.\text{bipy}.4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Er}(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClNOS}_2)_3.(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2).4\text{H}_2\text{O}$	1439,08	alaranjada

Através da Figura 5.3 pode se observar a coloração apresentada pelos ligantes e complexos de $\text{Nd}(\text{MI})_3.\text{bipy}.4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{MI})_3.\text{bipy}.4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{MI})_3.\text{bipy}.4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.3 a) bipy b) MI c) $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ d) $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e) $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Fonte: Registrada pela autora (2011)

Os complexos $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidos em forma de pó apresentaram coloração diferentes dos ligantes isolados, o que sugere a reação de complexação.

A Tabela 5.2 apresenta os intervalos de fusão/decomposição dos ligantes isolados e dos complexos sintetizados.

Tabela 5.2 - Intervalo de fusão/decomposição dos ligantes e dos complexos $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Amostras	Intervalo de Fusão/decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	Observações
bipy	73 - 77	Fusão/Decomposição
MI	223 - 227	Decomposição
$\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	138 - 142	Decomposição
$\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	155 - 158	Decomposição
$\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	167 - 169	Decomposição

Observa-se que as temperaturas de fusão/decomposição dos ligantes livres são bastante diferentes quando comparadas aos complexos sintetizados, o que reforça a formação de novas substâncias.

5.3 Análise Elementar (AE)

A Tabela 5.3 apresenta os percentuais teóricos e experimentais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes no mesoiônico e complexos sintetizados.

Tabela 5.3 - Análise elementar do MI e dos complexos obtidos

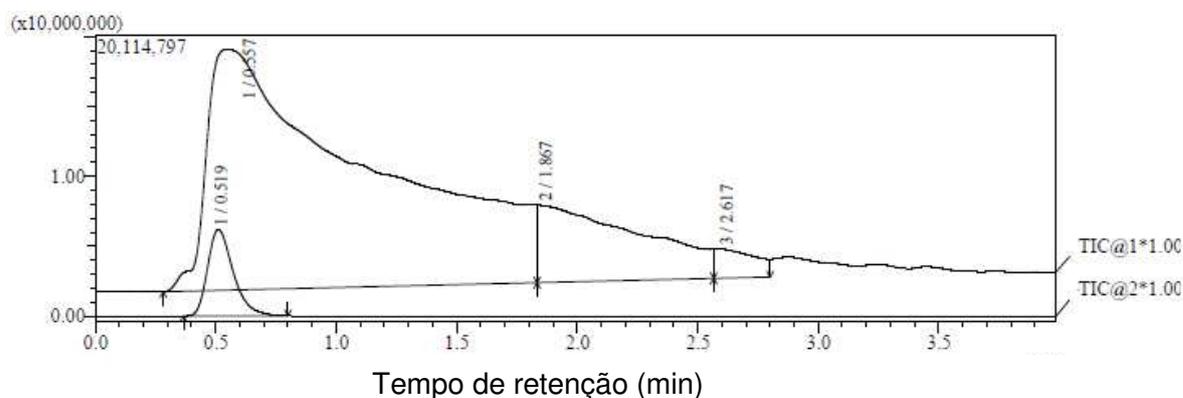
Amostras	% Teórica				% Experimental			
	C	H	N	S	C	H	N	S
MI	58,69	4,06	4,03	18,43	58,66	4,31	4,09	17,71
Nd(MI) ₃ .bipy4H ₂ O	51,73	3,70	4,94	13,58	49,81	3,91	4,79	13,01
Eu(MI) ₃ .bipy4H ₂ O	51,45	3,68	4,92	13,51	49,22	3,85	5,11	12,84
Er (MI) ₃ .bipy4H ₂ O	50,91	3,64	4,86	13,37	48,50	3,49	4,58	13,84

Observa-se uma relativa concordância entre os valores teóricos e experimentais, o que possibilita a confirmação da estequiometria prevista (1:3:1). Os complexos apresentam um erro médio em torno de 3,0%, para o nitrogênio presente no complexo Nd(MI)₃.bipy4H₂O e 6,0% para o hidrogênio do complexo Er(MI)₃.bipy4H₂O. .

5.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e Espectrometria de Massas (EM)

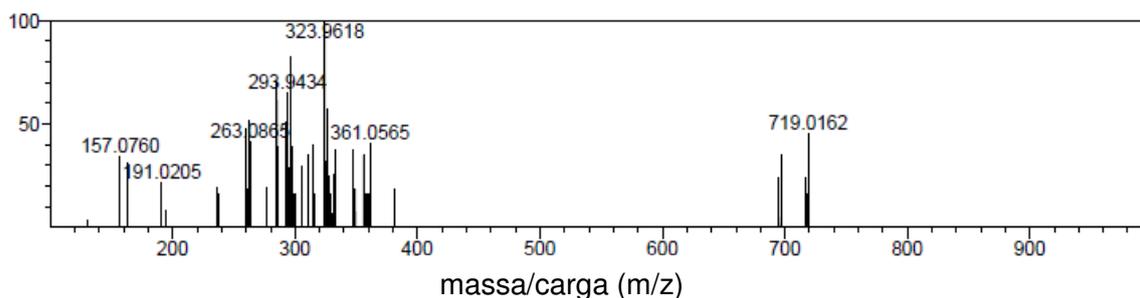
A Figura 5.4 apresenta o cromatograma do complexo Nd(MI)₃.bipy.4H₂O, que apresenta um sinal com tempo de retenção de 0,5 minutos e com linha base uniforme.

Figura 5.4 Cromatograma do complexo Nd(MI)₃.bipy.4H₂O



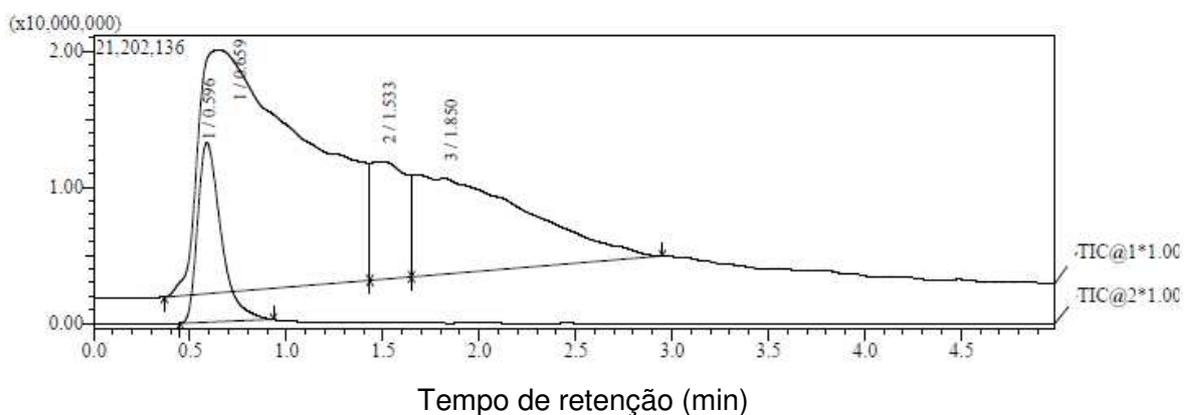
A Figura 5.5 apresenta os espectros de massas do complexo de neodímio.

Figura 5.5 Espectros de massas do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



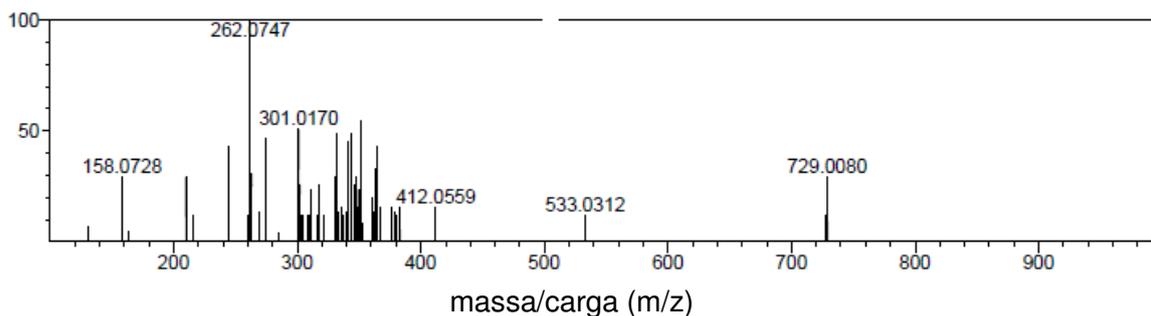
O espectro relativo ao pico 1 apresenta um sinal à 157 m/z, que corresponde a estrutura da bipyridina protonada ($\text{bipy} \cdot \text{H}^+$) e último pico com sinal a 719 m/z, que corresponde ao complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com a perda de duas unidades do ligante mesoiônico (MI). A Figura 5.6 apresenta o cromatograma do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.6 Cromatograma do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



O cromatograma apresenta um sinal com tempo de retenção de 0,6 minutos e linha base uniforme. A Figura 5.7 apresenta os espectros de massas do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

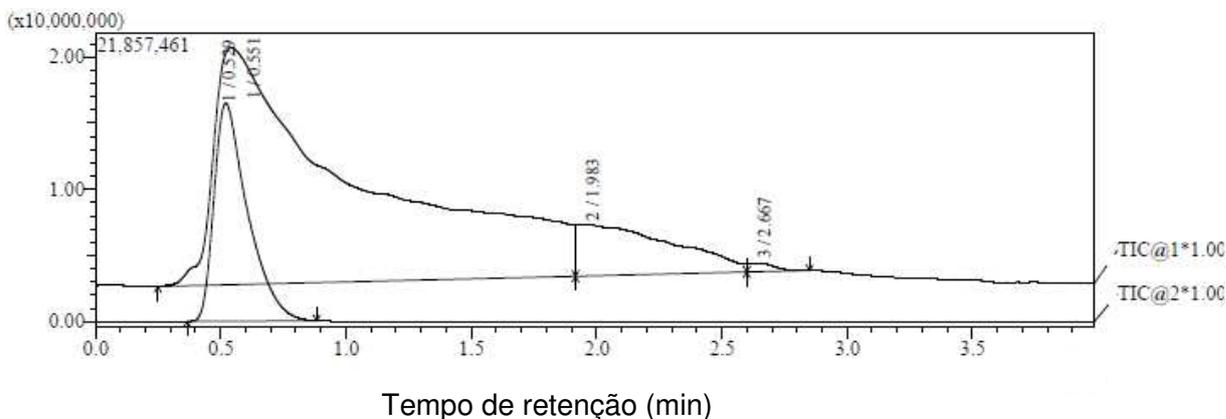
Figura 5.7 Espectros de massas do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Na Figura 5.7 o espectro relativo ao pico 1 apresenta um sinal à 158 m/z, que corresponde a estrutura da biperidina protonada ($\text{bipy} \cdot 2\text{H}^+$) enquanto que o pico com sinal à 729 m/z, corresponde ao complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com a perda de duas unidades do ligante mesoiônico.

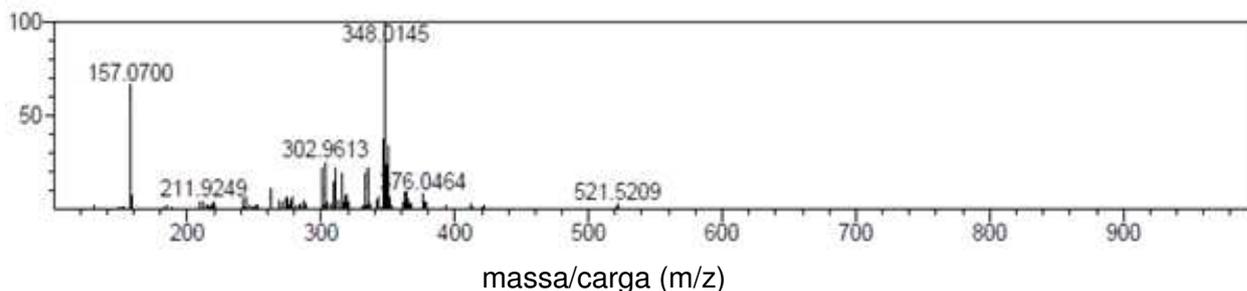
A Figura 5.8 apresenta o cromatograma do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, no qual observa-se um sinal com tempo de retenção de 0,5 minutos e com linha base uniforme.

Figura 5.8 Cromatograma do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Os espectros de massas do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresenta alguns dados significativos no modo positivo (Figura 5.9).

Figura 5.9 Espectros de massas do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



O espectro relativo ao pico 1 (Figura 5.9) apresenta um sinal à 157 m/z, que corresponde a estrutura da bipyridina protonada (bipy.H^+), o que é observado também nos espectros dos complexos de $\text{Nd}(\text{MI})_3\text{.bipy.4H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{MI})_3\text{.bipy.4H}_2\text{O}$. Observa-se outro pico em 348 m/z, que corresponde à perda de uma molécula do mesoiônico (MI).

Os espectros de massas dos complexos apresentam alguns dados significativos, semelhantes e sugestivos principalmente no modo positivo. Os demais picos observados com m/z maiores que 158 e menores que 719 são sugestivos das fragmentações dos ligantes.

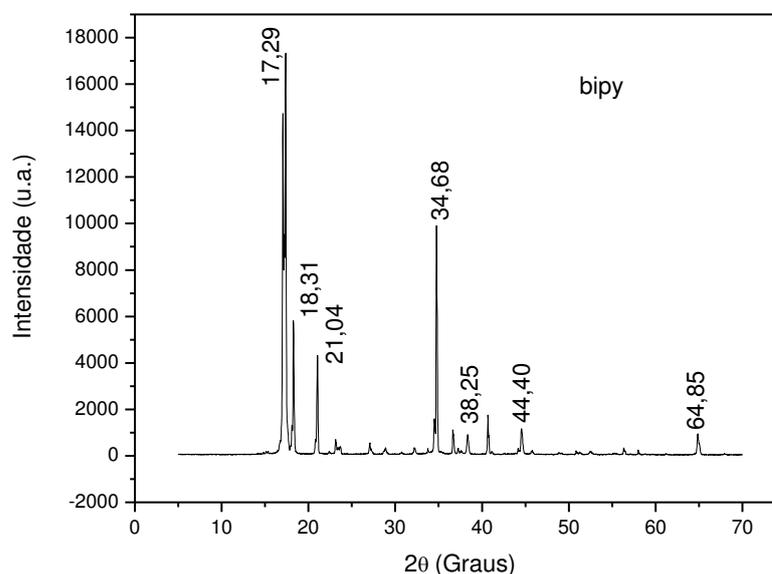
Os cromatogramas de íons dos complexos obtidos demonstram, de forma muito clara, que as amostras apresentam um nível de pureza satisfatório, o que é coerente com os resultados da análise elementar.

5.5 Difração de Raios-X (DRX)

Considerando o composto mesoiônico e os complexos sintetizados como espécies inéditas, verificou-se a ausência de uma carta compatível com as estruturas em estudo no banco de dados do programa PCPDFWIN, assim como no Banco de Dados de Estruturas Cristalinas da CAPES. Portanto, essa análise estrutural foi complementada pelas micrografias MEV.

As Figuras 5.10 a 5.14 apresentam os difratogramas de raios-x da 2,2'-bipyridina (bipy), mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil) 1,3-tiazólio-5-tiolato (MI) e dos complexos $\text{Nd}(\text{MI})_3\text{.bipy.4H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{MI})_3\text{.bipy.4H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{MI})_3\text{.bipy.4H}_2\text{O}$. A Figura 5.10 apresenta o difratograma de raios-x da bipy.

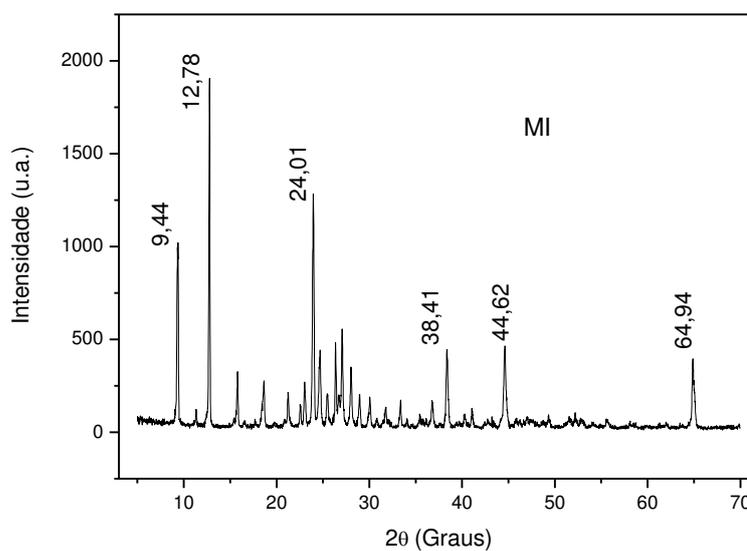
Figura 5.10 Difratoograma de raios-X da bipy



Para a bipy os picos de maior intensidade aparecem em 17,29° e 34,68°, caracterizados pelas distancias interplanares basais: (5,18A° e 2,56A°). Observam-se ainda picos em 18,31(4,79A°) e 21,04 (4,20A°), como também em 38,25° 44,40° e 64,85° correspondentes as distancias basais 2,34A°, 2,06A° e 1,43A°.

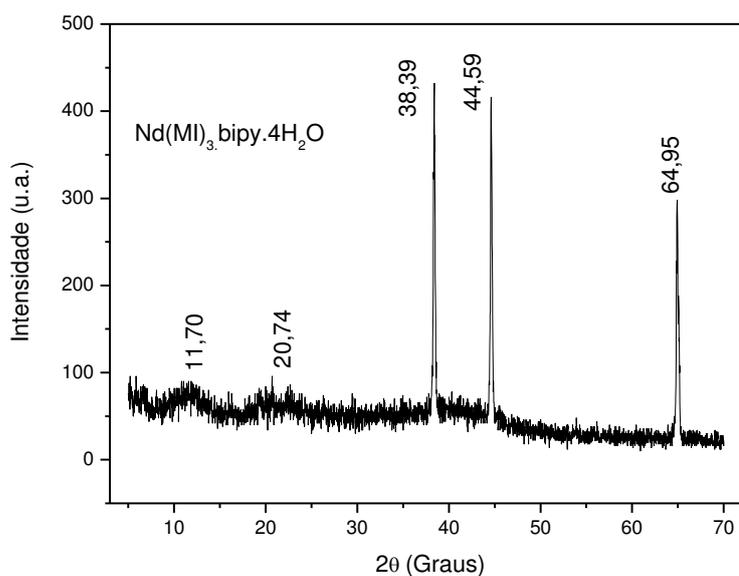
A Figura 5.11 apresenta o difratograma de raios-x do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil) 1,3-tiazólio-5-tiolato (MI).

Figura 5.11 Difratoograma de raios-X do composto mesoiônico (MI)



Para o mesoiônico MI, os picos majoritários aparecem em $9,44^\circ$, $12,78^\circ$ e $24,01^\circ$ correspondentes as distancias interplanares basais ($9,47\text{Å}^\circ$, $6,93\text{Å}^\circ$ e $3,63\text{Å}^\circ$), e os picos minoritários aparecem em $38,41^\circ$ ($2,34\text{Å}^\circ$), $44,62^\circ$ ($2,03\text{Å}^\circ$) e $64,94$ ($1,43\text{Å}^\circ$), enquanto que os demais picos encontrados são de menores intensidades. A Figura 5.12 apresenta o difratograma de raios-x do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

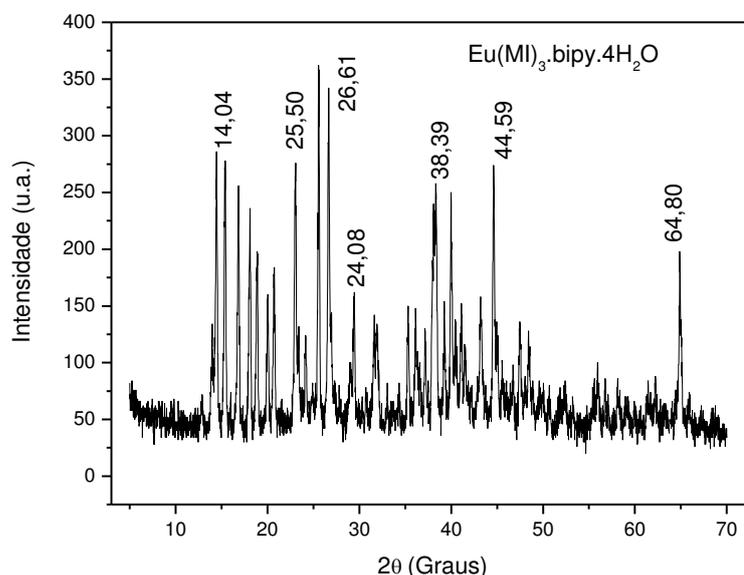
Figura 5.12 Difratograma de raios-X do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



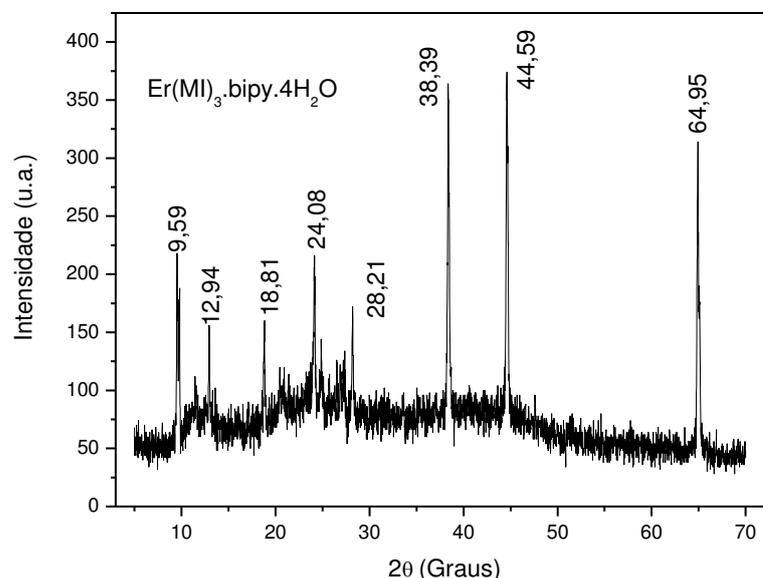
Para o complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, os picos majoritários aparecem em $38,39^\circ$, $44,59^\circ$ e $64,95^\circ$, e correspondem as seguintes distancias basais: $2,34\text{Å}^\circ$, $2,03\text{Å}^\circ$ e $1,43\text{Å}^\circ$. Observa-se no difratograma deste complexo o desaparecimento de picos menores que $38,41^\circ$, que estão presentes nos ligantes livres. Verificam-se também bandas amorfas com máximos em $11,70^\circ$ e $20,74^\circ$.

A Figura 5.13 apresenta o difratograma de raios-x do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.13 Difratoograma de raios-X do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



O complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresenta picos majoritários em $25,50^\circ$ e $26,61^\circ$ referente às distancias basais $3,48\text{Å}$ e $3,34\text{Å}$. Observa-se neste complexo, quando comparado aos ligantes isolados, a permanência de picos como também o surgimento de vários picos entre $14,04^\circ$ ($6,13\text{Å}$) e $24,08^\circ$ ($3,68\text{Å}$). Verifica-se o surgimento de vários picos acima de $26,61^\circ$, ou seja, à medida que 2θ vai aumentando. Destacamos os picos em $38,39^\circ$ ($2,34\text{Å}$), $44,59^\circ$ ($2,03\text{Å}$) e $64,87^\circ$ ($1,43\text{Å}$), caracterizados pelas mesmas distancias interplanares basais presentes nos ligantes isolados e nos três complexos sintetizados. A Figura 5.14 apresenta o difratograma de raios-x do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.14 Difratoograma de raios-X do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

O complexo de érbio apresenta picos majoritários em $38,39^\circ$, $44,59^\circ$ e $64,95^\circ$ correspondentes as distâncias interplanares basais: ($2,34\text{Å}^\circ$, $2,03\text{Å}^\circ$ e $1,43\text{Å}^\circ$) e picos minoritários em $9,59^\circ$ ($9,26\text{Å}^\circ$), $12,94^\circ$ ($6,83\text{Å}^\circ$), $18,81^\circ$ ($4,71\text{Å}^\circ$), $24,08^\circ$ ($3,68\text{Å}^\circ$), $28,21^\circ$ ($3,16\text{Å}^\circ$). Verifica-se nos complexos de $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ quando comparados aos ligantes livres, que alguns picos permanecem porém com variação na intensidade dos mesmos, no entanto ocorre também o desaparecimento e surgimento de novos picos.

Observa-se que os ligantes livres apresentam fases cristalinas enquanto que os complexos possuem características cristalinas, porém com surgimento de discreta amorficidade em todas as amostras analisadas. A Tabela 5.4 apresenta o grau de cristalinidade e o tamanho do cristalito do mesoiônico (MI) e dos complexos $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 5.4 - Cristalinidade e tamanho do cristalito do mesoiônico (MI) e complexos

Amostras	Grau de Cristalinidade (%)	Tamanho do Cristalito (nm)
MI	94,69	64,14
$\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	79,10	79,05
$\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	85,90	42,42
$\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	54,19	73,66

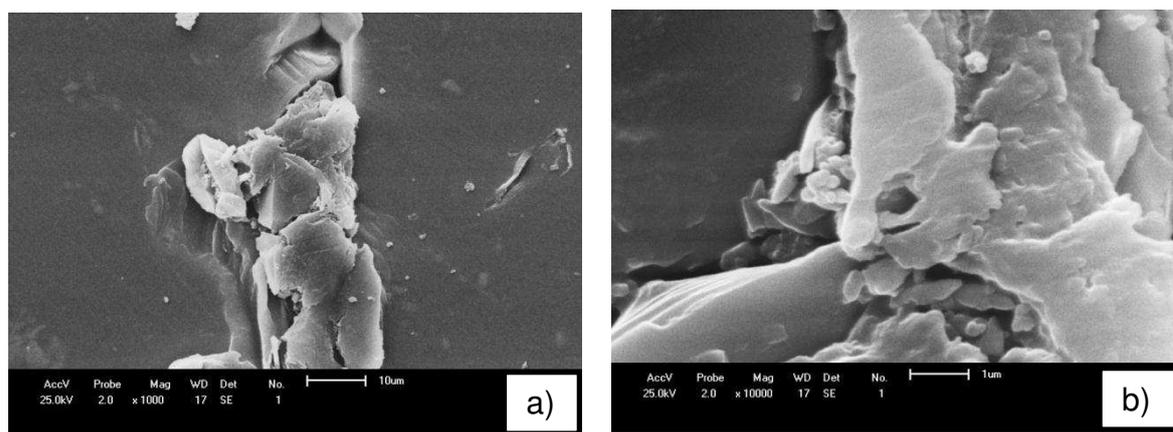
As amostras analisadas apresentaram o tamanho do cristalito com variação entre 42,42nm a 79,05nm, o que confere ao mesoiônico MI e aos complexos, dimensões nanométricas. Ainda com relação ao tamanho do cristalito constata-se que o complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (42,42nm) apresenta o menor cristalito quando comparado aos complexos $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (73,66nm) e $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (79,05nm). Quanto ao grau de cristalinidade observa-se que o mesoiônico (MI) é bastante cristalino (94.69%), enquanto que entre os complexos o de $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (85,90%) é o mais cristalino.

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As amostras foram preparadas partindo da solubilização em acetona PA, secagem, e metalizadas com uma fina camada de ouro, conforme procedimento padrão. As Figuras 5.15 a 5.19 apresentam as micrografias obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados, em escala de aumento, especificados em cada uma delas.

A Figura 5.15 apresenta a micrografia da 2,2'-bipiridina (bipy), em escalas de aumento: (a)1000x e (b)10000x.

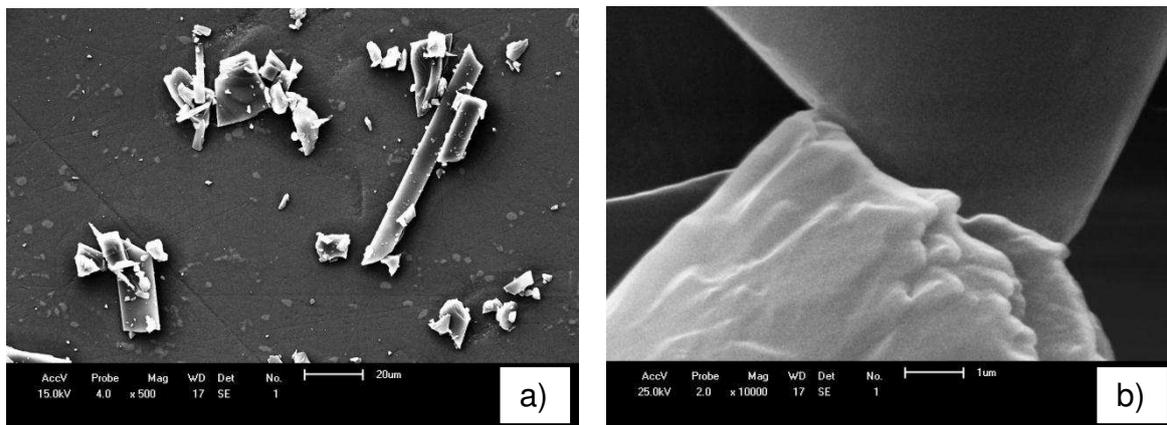
Figura 5.15 Micrografias da bipy, em escalas de aumento: a)1000x e b)10000x



A micrografia da bipy revela uma morfologia característica, com uma superfície definida, lisa e polida o que evidencia a cristalinidade do material. É possível distinguir na imagem com aumento de 10000x, cantos vivos.

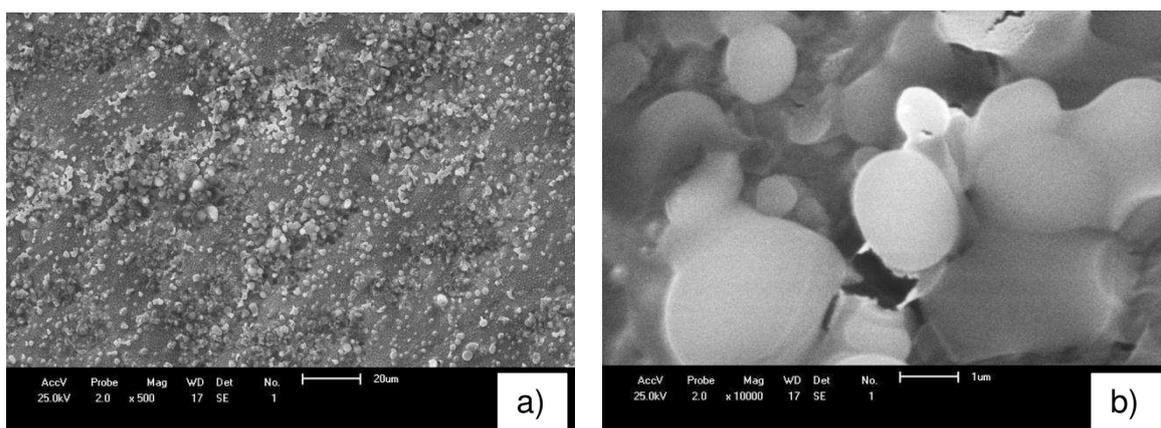
A Figura 5.16 apresenta a micrografia do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil) 1,3-tiazólio-5-tiolato (MI), em escalas de aumento: (a) 500x e (b)10000x.

Figura 5.16 Micrografias do mesoiônico MI em escalas de aumento: (a) 500x e (b) 10000x



A característica morfológica do mesoiônico MI é marcada pela presença de cristais, tipo bastões, e fragmentos bem definidos observados na imagem com aumento de 500x. As partículas apresentam distribuição irregular, com aspecto liso e polido, evidenciando a cristalinidade do composto, comprovada pelo difratograma de raios-X (Figura 5.11), no qual o grau de cristalinidade é de 94,69%. A Figura 5.17 apresenta a micrografia do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, em escalas de aumento: (a) 500x e (b) 10000x.

Figura 5.17 Micrografias do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em escalas de aumento: a) 500x e b) 10000x

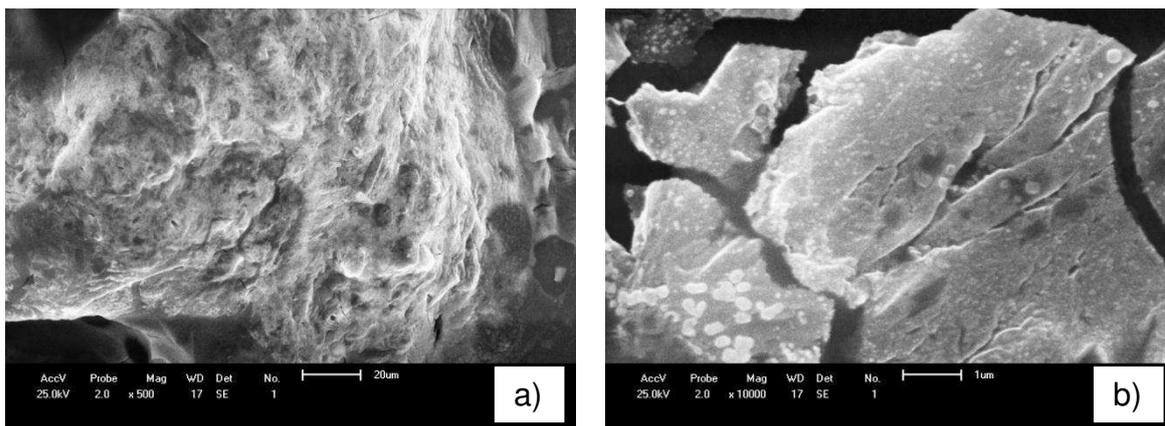


Para o complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, observa-se uma superfície com a presença de partículas de tamanhos regulares e formato arredondados com aglomerados dispersos na mesma. A imagem com aumento de 10000x, apresenta a homogeneidade dos aglomerados de partículas. Segundo Gaspar (2007), os complexos de neodímio possuem uma tendência em formar partículas esféricas, que

se constituem em aglomerados, portanto, as micrografias obtidas corroboram com essas informações.

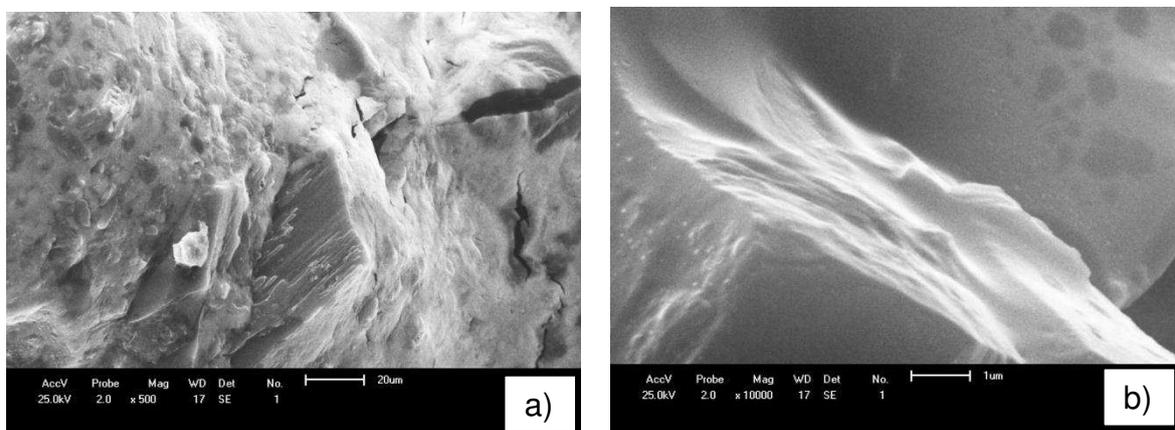
A Figura 5.18 apresenta a micrografia do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, em escalas de aumento: (a) 500x e (b) 10000x.

Figura 5.18 Micrografias do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em escala de aumento: a) 500x e b) 10000x



O complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é caracterizado por uma superfície com a presença de partículas de tamanhos irregulares, como também, observa-se a formação de aglomerados. A micrografia mostra no aumento em 10000x que o material é cristalino com orientação de crescimento lamelar, observando-se aglomerados em placas na sua maioria, corroborando com os dados de Felinto et al, (2003). A Figura 5.19 apresenta a micrografia do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, em escalas de aumento: (a) 500x e (b) 10000x.

Figura 5.19 Micrografias do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em escalas de aumento: a) 500x e b) 10000x



A morfologia do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresenta uma superfície bem definida com lamelas mostradas no aumento da imagem em 10000x, cujo aspecto é liso com cantos vivos, que caracteriza a cristalinidade desse material.

Foi possível observar nas imagens morfológicas da bipy e do mesoiônico MI, a presença de cristais definidos com distribuição uniforme, o que comprova a cristalinidade desses materiais. Comparando as micrografias dos ligantes isolados com a dos complexos sintetizados percebe-se diferentes aspectos morfológicos. Comparando os complexos entre si, observa-se que o complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresenta característica morfológica, dada pelo Nd(III), bastante diferente dos demais, Gaspar (2007).

5.7 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As Figuras 5.20 a 5.21 apresentam as curvas termogravimétricas e derivadas dos ligantes 2,2'-bipiridina (bipy) e mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxi-fenil) 1,3-tiazólio-5-tiolato (MI), obtidas a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.

Figura 5.20 Curvas TG/DTG do ligante bipy, obtida a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.

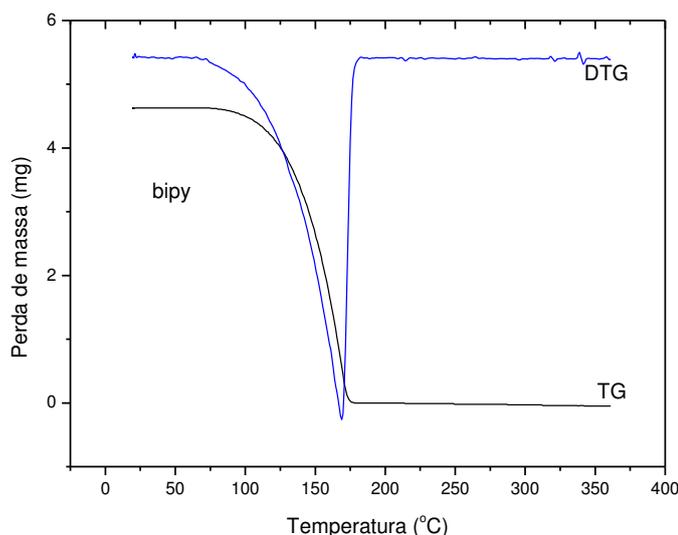
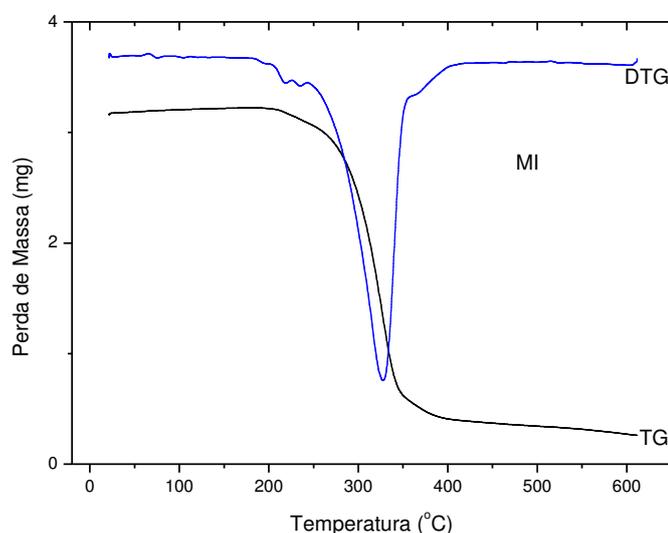


Figura 5.21 Curva TG/DTG do ligante MI, obtida a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.



A Tabela 5.5 apresenta os dados da decomposição térmica dos ligantes bipy e MI, obtidos através das curvas TG e mesurados as perdas de massa e as temperaturas características das reações de decomposição. As atribuições foram sugeridas segundo o modelo proposto para os principais fragmentos obtidos para o espectro de massa do composto mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil) 1,3-tiazólio-5-tiolato (MI) do sistema 1,3-tiazólio-5 tiolato (Apêndice).

Tabela 5.5 Dados da decomposição térmica dos ligantes bipy e MI, obtidos a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio

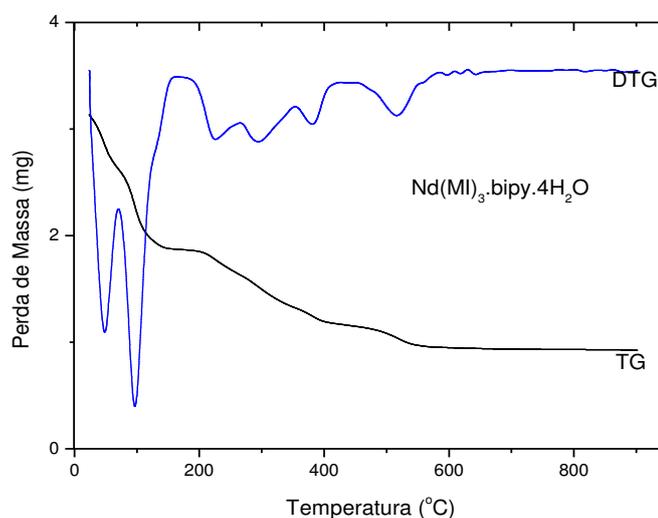
Compostos	Etapas	Varição Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Temp Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de Massa Experimental %	Perda de Massa Experimental mg	Perda de Massa Teórica %	Perda de Massa Teórica mg	Atribuições
bipy	1	73 – 182	153	100,0	4,62	100,0	4,62	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$
MI	1	93 – 248	0,00	4,4	0,14	4,3	0,13	CH_3
	2	248 – 354	316	78,4	2,47	72,9	2,29	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} + \text{C}_8\text{H}_7\text{SNO}$
	3	354 – 608	366	10,4	0,33	12,4	0,38	C_2S

Observa-se que para o ligante bipy a perda de massa de 100% (4,62mg) ocorreu em uma única etapa na faixa de temperatura de 73°C até 182°C , referindo-se à sua fusão seguida de decomposição térmica.

O composto mesoiônico MI apresentou três etapas de decomposição, sendo que na primeira etapa houve perda de massa em cerca de 4,4% (0,14mg) em uma faixa de temperatura que variou entre 93°C até 248°C , correspondente a saída do grupo metil ($-\text{CH}_3$) da molécula, seguido de uma segunda perda de massa de 78,4% (2,47mg) em uma faixa de temperatura entre 248°C e 354°C , referente a saída da

maior parte da molécula, composta pelos grupos: clorofenil, metóxfenil e anel heterocíclico com átomos de enxofre e nitrogênio. Por fim, uma perda de 10,4% (0,33mg) em uma faixa de temperatura que variou entre 354°C e 608°C, referente ao restante da sua decomposição. A Figura 5.22 apresenta a curva termogravimétrica e derivada do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas a razão aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.

Figura 5.22 Curva TG/DTG do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.



A Tabela 5.6 apresenta os dados da decomposição térmica do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidos através das curvas TG e mesurados as perdas de massa e as temperaturas características das reações de decomposição.

Tabela 5.6 Dados da decomposição térmica do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidos a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio

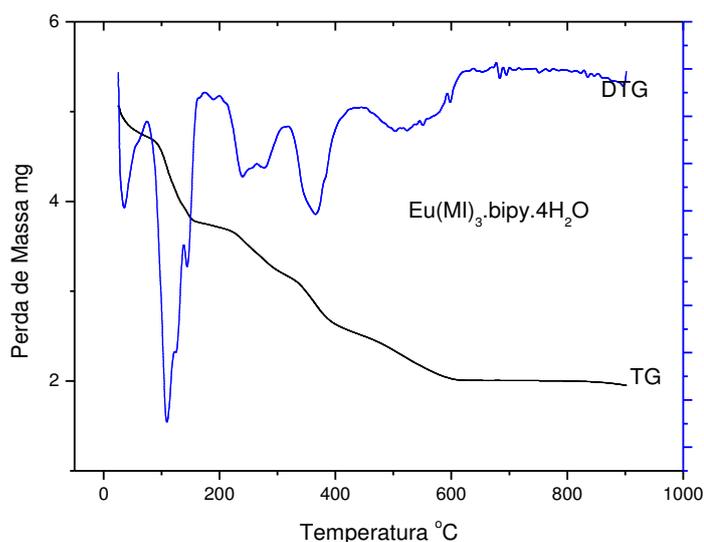
Compostos	Etapas	Variação Temp. (°C)	Temp Pico (°C)	Perda de Massa Experimental		Perda de Massa Teórica		Atribuições
				%	mg	%	mg	
$\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1	31 – 78	42	16,5	0,52	16,6	0,52	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$
	2	78 – 165	100	21,6	0,68	23,1	0,73	$4\text{H}_2\text{O} + \text{C}_7\text{H}_7\text{O} + \text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}$
	3	166 – 267	222	7,8	0,24	7,5	0,23	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$
	4	267 – 355	297	9,7	0,31	9,7	0,31	$\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl} + \text{CH}_3$
	5	355 – 434	377	5,1	0,16	4,8	0,15	C_5H_9
	6	434 – 615	509	6,8	0,21	7,1	0,22	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$
	Resíduo	>615	-	32,0	1,00	-	-	óxido

O complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, apresentou seis etapas de perda de massa. A primeira perda de 16,5% para a faixa de temperatura de 31°C a 78°C refere-se à

saída do solvente etanol e da molécula da bipy. Na etapa seguinte, entre 78° C e 165° C a perda foi de 21,6% (0,68mg), atribuída as moléculas de água de coordenação e aos grupos metóxfenil e clorofenil de um primeiro mesoiônico. Na terceira etapa ocorre à saída de um grupo metóxfenil com perda de massa de 7,8% numa faixa de temperatura de 166°C a 267°C. As etapas seguintes com perdas de massas de 9,7%; 5,1% e 6,8%, em uma faixa de temperatura que variou entre 267°C e 615°C, observa-se a saída de grupo clorofenil, possivelmente, de um segundo mesoiônico coordenado ao metal lantanídico e também a saída de outros grupos alquilas, provenientes da decomposição térmica do complexo, por fim observa-se um percentual de 32% (1,00mg) de resíduo (óxido).

A Figura 5.23 apresenta a curva termogravimétrica e derivada do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.23 Curva TG/DTG do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.



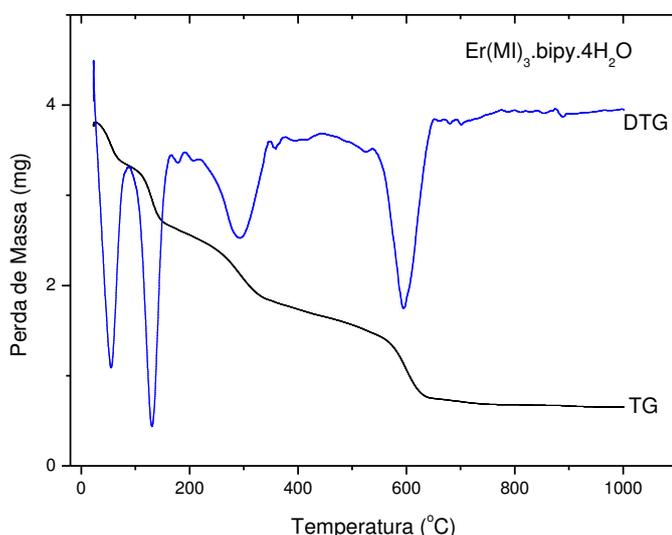
A Tabela 5.7 apresenta os dados da decomposição térmica do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidos através das curvas TG e medidos as perdas de massa e as temperaturas características das reações de decomposição e atribuições.

Tabela 5.7 Dados da decomposição térmica do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidos a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio

Compostos	Etapas	Variação Temp. ($^\circ\text{C}$)	Temp Pico ($^\circ\text{C}$)	Perda de Massa Experimental		Perda de Massa Teórica		Atribuições
				%	mg	%	mg	
$\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1	28 – 79	36	6,2	0,31	5,5	0,27	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
	2	79 – 175	115	19,2	0,97	19,1	0,96	$4\text{H}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2 + \text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}$
	3	175 – 314	248	11,3	0,57	11,7	0,54	$\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_4$
	4	314 – 441	359	13,0	0,66	12,8	0,65	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O} + \text{C}_6\text{H}_4$
	5	441 – 610	517	9,9	0,50	9,7	0,49	$\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl} + \text{CH}_4$
Resíduo	>610	-		40,4	2,06	-	-	óxido

O complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, apresentou cinco etapas de perda de massa, de 6,2% (0,31mg) para a faixa de temperatura de 28°C a 79°C atribuída a saída de etanol, enquanto que na segunda etapa, para a faixa de 79°C a 175°C ocorre a maior perda de massa 19,2% (0,97mg) atribuída a saída da bipy, moléculas de água de coordenação e de um grupo clorofenil. Nas etapas seguintes para a faixa de temperatura de 175°C a 610°C ocorrem perdas de 11,3% (0,57mg) 13,0% (0,66mg) e 9,9% (0,50mg) atribuídas a saída de moléculas clorofenil de um segundo mesoiônico e grupos alquila; grupo metóxfenil do mesoiônico acompanhados de fragmentos alquila e na última etapa saída de um grupo clorofenil resultantes da decomposição térmica do complexo. O complexo apresentou resíduo (óxido) de 40,4% (2,06mg) para temperaturas maiores que 610°C . A Figura 5.24 apresenta a curva termogravimétrica e derivada do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.24 Curva TG/DTG do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.



A Tabela 5.8 apresenta os dados da decomposição térmica do complexo, obtidos através das curvas TG e medidos as perdas de massa e as temperaturas características das reações de decomposição e atribuições.

Tabela 5.8 Dados da decomposição térmica do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidos a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio

Compostos	Etapas	Variação Temp. ($^\circ\text{C}$)	Temp Pico ($^\circ\text{C}$)	Perda de Massa Experimental		Perda de Massa Teórica		Atribuições
				%	mg	%	mg	
$\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1	27 – 91	52	12,9	0,49	12,8	0,48	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}$ $\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{C}_7\text{H}_4\text{Cl} + \text{C}_5\text{H}_9$ $2\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_4$ $3\text{C}_7\text{H}_7\text{O} + \text{C}_4\text{H}_9$
	2	91 – 193	127	19,5	0,74	19,5	0,73	
	3	193 – 401	279	22,5	0,85	22,3	0,84	
	4	401 – 660	583	26,3	0,99	26,2	0,99	
	Resíduo	>660	-	18,8	0,63	-	-	óxido

O complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, apresentou quatro etapas de decomposição térmica com perda de massa de 12,9% (0,49mg) para a faixa de temperatura de 27°C a 91°C , atribuída a saída de molécula de solvente etanol, e parte da molécula da bipy. Para a segunda etapa da decomposição 19,5% (0,74mg) é atribuída ao restante da molécula da bipy, água de coordenação, grupo clorofenil e fragmentos alquila. Na faixa de temperatura 193°C a 401°C com perda de 22,5% (0,85mg) saíram duas moléculas do grupo clorofenil de um segundo e terceiro mesoiônico acompanhada de grupo alquila. Na última etapa com perda de 26,3% (0,99mg) atribui-se a saída de três moléculas de grupos metóxfenil dos três mesoiônicos coordenados.

Comparando a decomposição térmica dos três complexos e suas perdas totais de massas, observa-se que o complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sofreu decomposição em quatro etapas, com perda total de 81,2% seguido do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com cinco etapas e perda total de 59,6% e por último o complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que apresentou seis etapas de decomposição e perda total de 68,0%. O complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresentou a maior perda de massa na primeira (16,5%) e segunda (21,6%) etapas da sua decomposição térmica na faixa de 31°C a 165°C enquanto o complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ teve sua maior perda de 19,2% na segunda etapa na faixa de 79°C a 175°C , por último o complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresentou as maiores perdas de massas na terceira (22,5%) e quarta (28,2%) na faixa de 193°C a 660°C .

Comparando os complexos e considerando a estabilidade térmica, o complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é mais estável, tendo em vista que até temperatura de

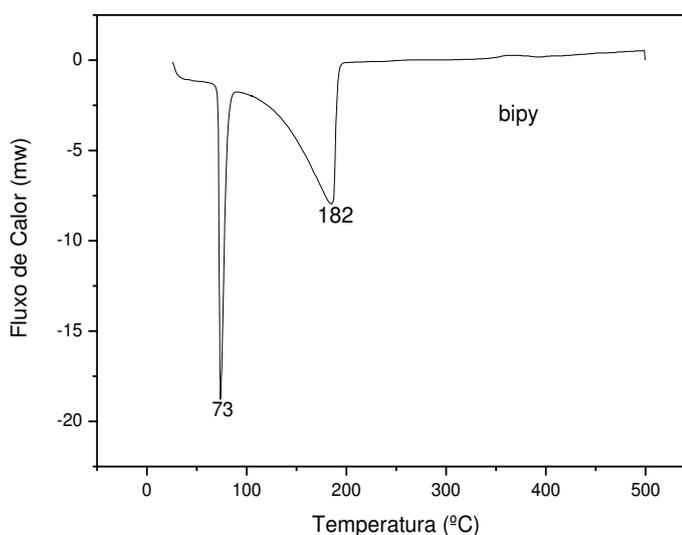
79°C permaneceu sem sofrer decomposição, enquanto que o complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em temperatura menor (78°C) se decompõe, liberando a molécula da bipy. Quanto ao complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ até temperatura de 91°C libera apenas parte da molécula da bipy. Os complexos de $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, são os mais instáveis termicamente, o que possibilita o uso destes como fármacos. Considerando as forças de ligação dos íons lantanídicos com os ligantes, sugere que o mais estável, quanto à estrutura do composto e o que coordena mais fortemente com o metal, é o complexo de európio.

5.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC forneceram informações com relação às transições entálpicas da 2,2'-bipiridina (bipy), mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI) e dos complexos sintetizados, quando submetidas às seguintes condições de análise: fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de nitrogênio, com razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 500°C .

As Figuras 5.25 a 5.29 apresentam os perfis calorimétricos da bipy, mesoiônico (MI), $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A Figura 5.25 apresenta o perfil calorimétrico do ligante bipy.

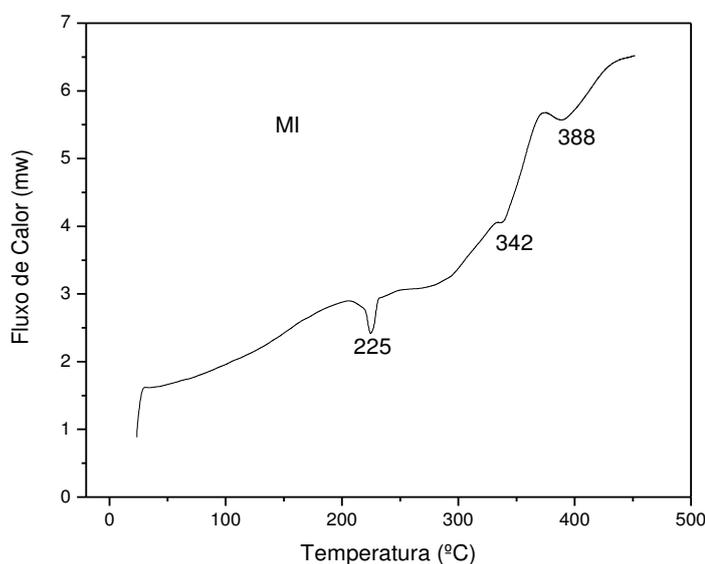
Figura 5.25 Curva DSC da 2,2'-bipiridina (bipy) obtida com fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de nitrogênio e razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$



A curva DSC da bipy apresenta um pico endotérmico a 73°C, decorrente de sua fusão, seguido imediatamente de uma banda endotérmica com máximo em 182°C, proveniente da decomposição do material (SILVA et al., 2010). Esses dados corroboram com os resultados obtidos na decomposição térmica, curva TG, do material.

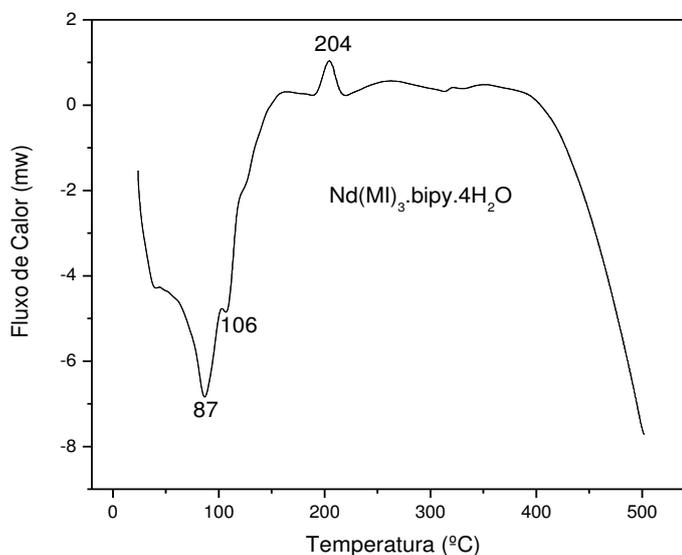
A Figura 5.26 apresenta o perfil calorimétrico do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI).

Figura 5.26 Curva DSC do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI), obtida com fluxo de 50mL.min⁻¹ de nitrogênio e razão de aquecimento 10°C.min⁻¹



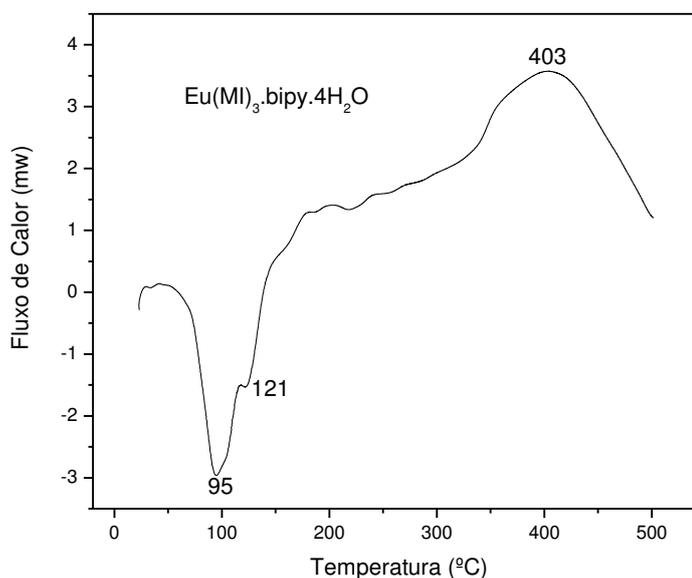
A curva DSC do mesoiônico (MI) apresenta três eventos endotérmicos com máximos em 225°C, 342°C e 388°C decorrentes das etapas de decomposição do composto enquanto que a curva termogravimétrica apresenta a maior perda de massa de 78,4%, para a faixa de temperatura de 248°C a 354°C. A Figura 5.27 apresenta o perfil calorimétrico do complexo Nd(MI)₃.bipy.4H₂O.

Figura 5.27 Curva DSC do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida com fluxo de $50\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de nitrogênio e razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$



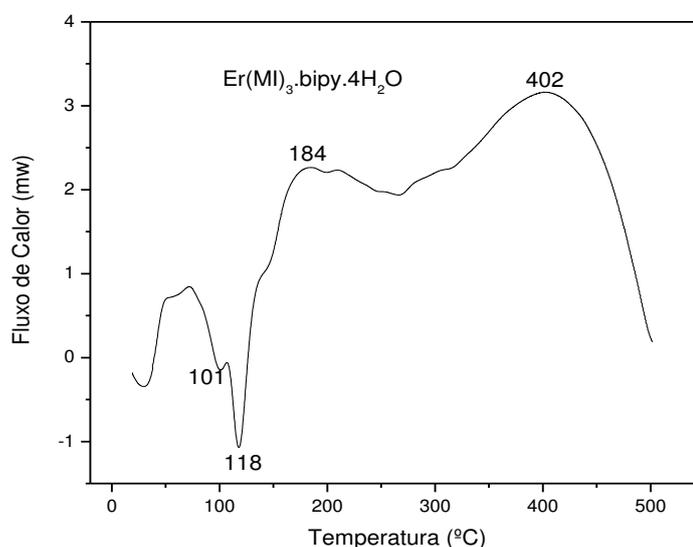
Para o complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, observa-se um pico endotérmico com máximo em 87°C e outro em 106°C , característico da volatilização do solvente, como também da saída de parte da bipy que funde a 73°C seguida de decomposição térmica. Observa-se ainda um pico exotérmico com máximo em 204°C , referente às demais decomposição térmica do complexo. A Figura 5.28 apresenta o perfil calorimétrico do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.28 Curva DSC do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida com fluxo de $50\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de nitrogênio e razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$



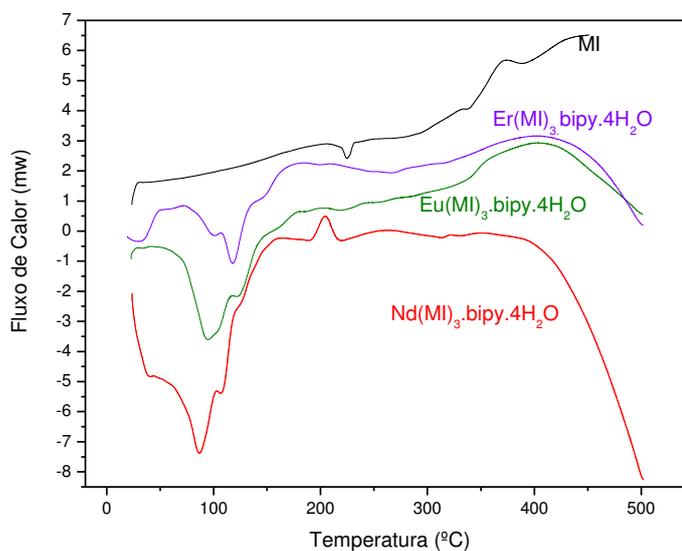
Para o complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, observa-se dois eventos endotérmicos nas temperaturas 95°C e 121°C , o que é percebido pela curva termogravimétrica a maior perda de massa (19,2%) para a faixa de temperatura de 79°C a 175°C referente a segunda etapa de decomposição, seguido de uma banda exotérmica com máximo em 403°C referente ao restante da sua decomposição térmica. A Figura 5.29 apresenta o perfil calorimétrico do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.29 Curva DSC do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida com fluxo de $50\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de nitrogênio e razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$



A curva DSC do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresenta os picos endotérmicos com máximos em 101°C e 118°C decorrentes da sua decomposição, seguidos de dois outros eventos exotérmicos com máximos em 184°C e 402°C característicos das demais decomposições térmica do complexo. A Figura 5.30 apresenta a sobreposição das curvas DSC do mesoiônico MI e dos respectivos complexos, $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.30 Sobreposição das curvas DSC do mesoiônico (MI) e dos complexos



Observa-se uma semelhança nos perfis calorimétricos dos complexos, com a ocorrência de deslocamentos de eventos endotérmicos e exotérmicos, característicos das etapas de decomposição dos mesmos. Os deslocamentos observados podem ser explicados, pela presença dos diferentes íons lantanídeos, quando são coordenados, visto que, os ligantes usados na complexação são os mesmos. As curvas DSC dos complexos apresentaram comportamento térmico diferente quando comparado aos ligantes livres, o que possivelmente evidencia a formação de novo material.

5.9 Espectrometria de Absorção Eletrônica na Região do UV-visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do UV-visível dos ligantes e dos complexos foram obtidos com as amostras na forma de pó. As Figuras 5.31 a 5.35 apresentam os espectros dos ligantes 2,2'-bipiridina (bipy), mesoiônico (MI) e complexos Nd(MI)₃.bipy.4H₂O, Eu(MI)₃.bipy.4H₂O e Er(MI)₃.bipy.4H₂O.

As Figuras 5.31 e 5.32 apresentam os espectros na região do UV-visível dos ligantes bipy e mesoiônico (MI) respectivamente.

Figura 5.31 Espectro de absorção na região do UV-visível do ligante bipy

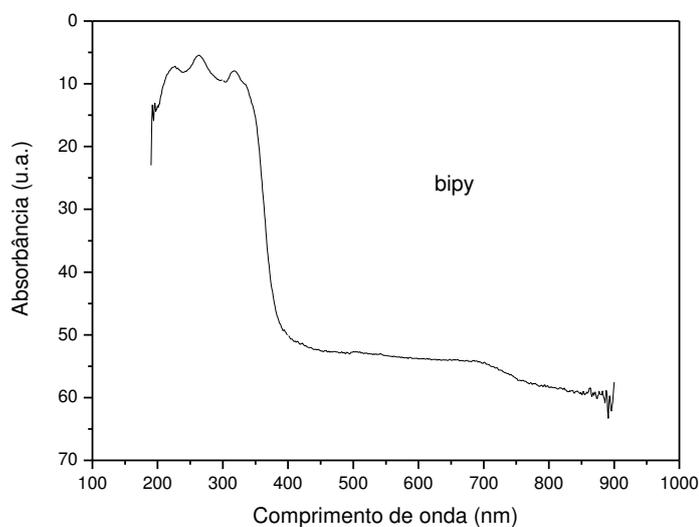
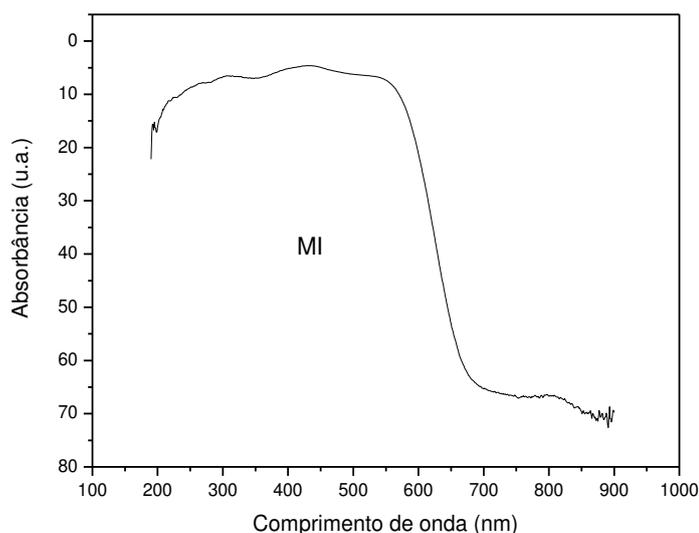
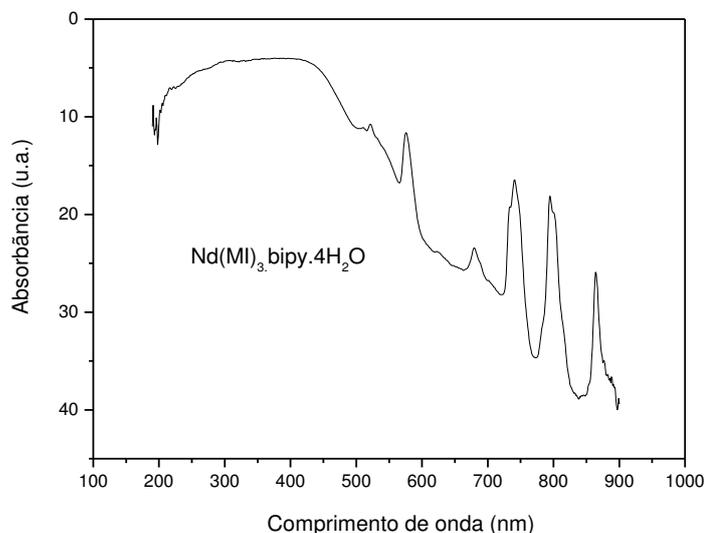


Figura 5.32 Espectro de absorção na região do UV-visível do mesoiônico MI

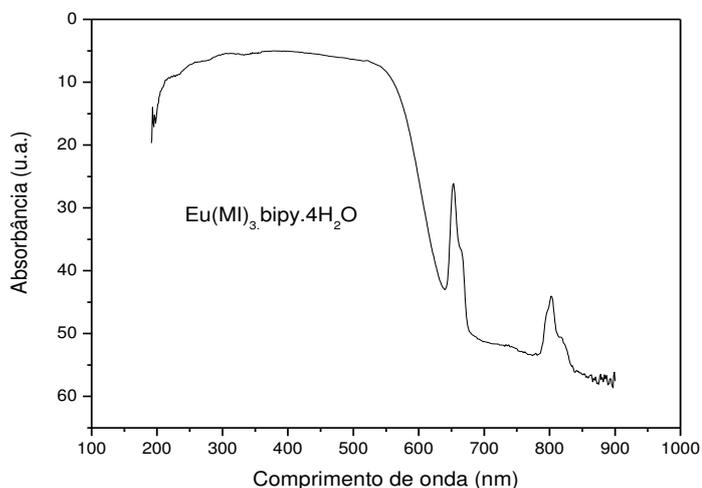


Observa-se que o espectro de absorção eletrônica na região do UV-visível do ligante bipy (Figura 5.31) apresenta banda larga com máximo em 265nm, característico, enquanto que o mesoiônico MI (Figura 5.32) apresenta uma banda larga com máximo em 424nm.

A Figura 5.33 apresenta o espectro de absorção eletrônica na região do UV-visível do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.33 Espectro de absorção na região do UV-visível do $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

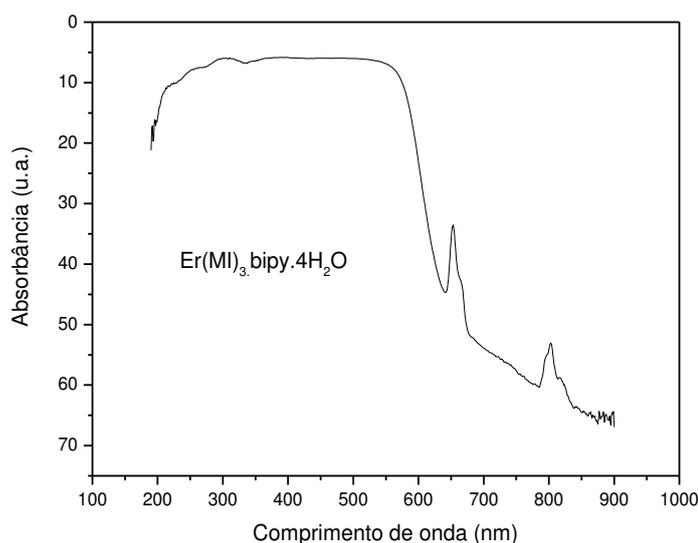
O espectro de absorção na região do ultravioleta do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figura 5.33) apresenta bandas em 741nm, 794nm e 866nm, referentes às transições intraligantes do complexo. As bandas em 315 e 575nm são características da absorção do íon neodímio (LOPES, 2008). A banda larga em 291nm é atribuída à transição intraligante biperidínico, deslocada no complexo, sendo observada no espectro do ligante livre em 265nm. O deslocamento e surgimento de novas bandas confirmam a coordenação. A Figura 5.34 apresenta o espectro de absorção eletrônica na região do UV-visível do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.34 Espectro de absorção na região do UV-visível do $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

O espectro na região do UV-visível do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figura 5.34) apresenta bandas em 653nm e 804nm, atribuídas às transições intraligantes do complexo. Observa-se uma banda larga em 297nm que é atribuída à transição intraligante bipyridínico, deslocada no complexo, e presente no espectro do ligante livre em 265nm. A formação do complexo ocasiona um deslocamento das bandas de absorção para a região de maiores comprimentos de onda, com também o aparecimento de novas bandas de absorção na região do visível.

A Figura 5.35 apresenta o espectro de absorção eletrônica na região do UV-visível do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.35 Espectro de absorção na região do UV-visível do $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



O espectro na região do UV-visível do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figura 5.35) apresenta bandas em 651nm e 802nm, atribuídas às transições intraligantes do complexo. Observa-se uma banda larga semelhante ao complexo de európio com máximo em 303nm que também, atribui-se a transição intraligante da bipy, deslocada no complexo, quando comparada ao ligante puro.

Observou-se que a formação dos complexos ocasionou deslocamentos das bandas de absorção para a região de maiores comprimentos de onda, com também o aparecimento de novas bandas de absorção.

A Tabela 5.9 apresenta os máximos das principais bandas de absorção eletrônica na região do UV-Visível do ligantes 2,2'-bipiridina (bipy), mesoiônico (MI) e complexos sintetizados.

Tabela 5.9 Principais bandas de absorção na região do UV-Visível dos ligantes bipy, MI e complexos $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

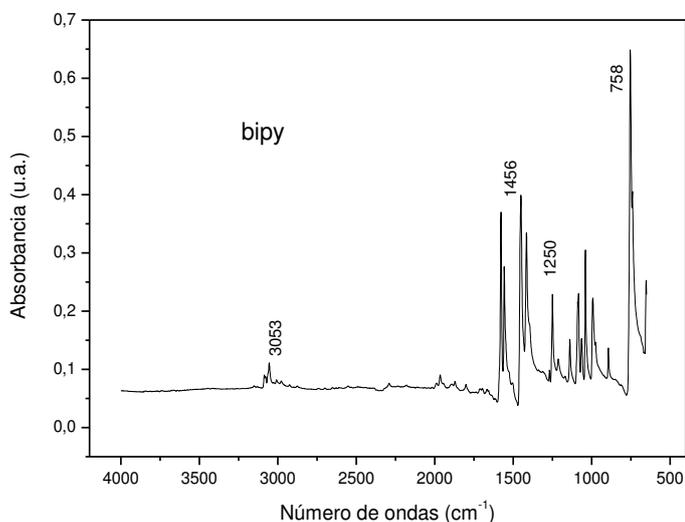
Amostras	Região no UV (nm)
bipy	265; 318
MI	303; 424
$\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(291) (315; 575) (747; 794; 866)
$\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(297) (653; 804)
$\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(303) (651; 802)

A intensa absorção na região do ultravioleta é, geralmente, característica fundamental dos complexos com elevada luminescência na região do visível. A partir dos dados de espectroscopia eletrônica de absorção, analisamos a formação dos complexos através do deslocamento dos máximos de absorção e alargamento dos picos (bandas). Quando comparados entre si, o complexo de érbio apresentou uma maior absorção na região do UV-visível. Pode-se então atribuir à complexação pela modificação das bandas de absorção na região do UV, visto que os complexos apresentaram energias diferentes, quando comparados aos ligantes livres.

5.10 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

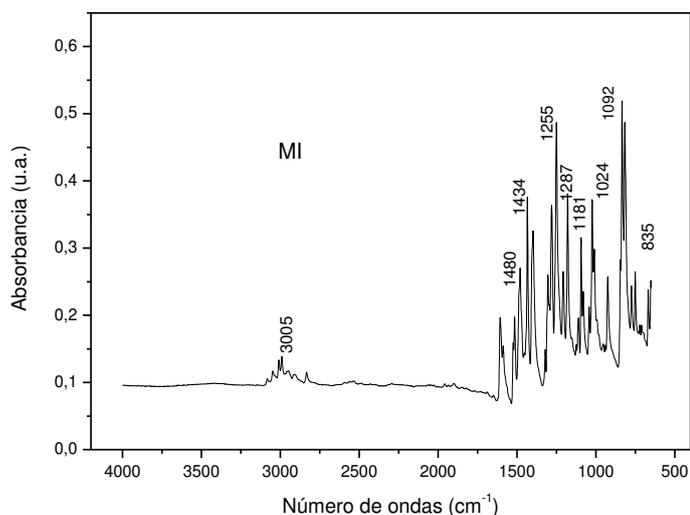
Os espectros vibracionais dos ligantes e complexos estão apresentados nas figuras 5.36 a 5.40. A Figura 5.36 apresenta o espectro de absorção do ligante bipy.

Figura 5.36 Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante bipy



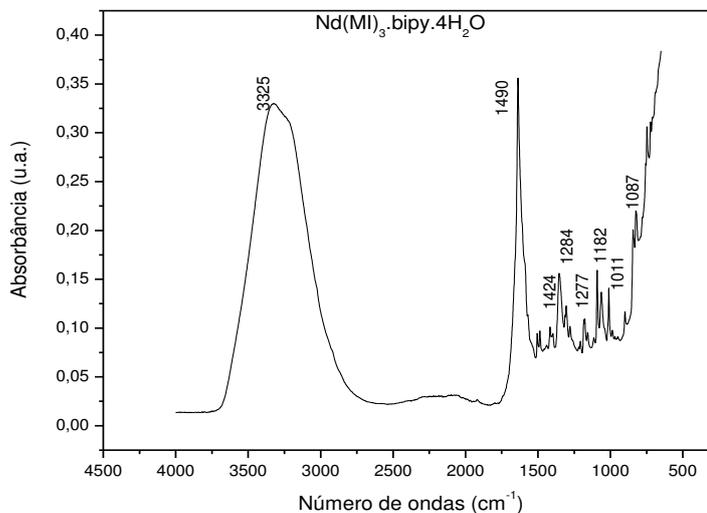
Observa-se no espectro da bipy, uma banda fraca em 3053 cm^{-1} atribuída à ligação de deformação axial $\delta(\text{C-H})$ aromático. Na região de 1456 cm^{-1} verifica-se uma absorção referente ao estiramento $\nu(\text{C=N})$, enquanto que em 1250 cm^{-1} e 758 cm^{-1} as absorções são atribuídas ao estiramento assimétrico dos grupos, $\text{C}_{(\text{ar})}\text{-N}$ e C-H , fora do plano (PING et al., 2006). A Figura 5.37 apresenta o espectro de absorção do ligante mesoiônico (MI).

Figura 5.37 Espectro de absorção na região do infravermelho do mesoiônico (MI)



No espectro do mesoiônico (MI) é observada uma banda fraca de 3005 cm^{-1} , atribuída à ligação de deformação axial $\delta(\text{C-H})$ aromático. As absorções observadas em 1480 cm^{-1} , 1434 cm^{-1} , 1181 cm^{-1} , 1092 cm^{-1} , 1287 cm^{-1} e 1024 cm^{-1} referem-se aos grupos: $(\text{C} = \text{N})$, $(\text{N} - \text{CH}_3)$, $(\text{C} - \text{O} - \text{C})$, $(\text{C}_{(\text{ar})} - \text{Cl})$, $(\text{C} - \text{S}^-)$ e $(\text{C} - \text{S})$, respectivamente, enquanto que em 1255 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação, $\text{C}_{(\text{ar})}\text{-N}$ e C-H , fora do plano, em 835 cm^{-1} , corroborando com as absorções na região do infravermelho para esse mesoiônico, obtidas por Moraes 2008, e segundo dados relatados por Lopes 2004.

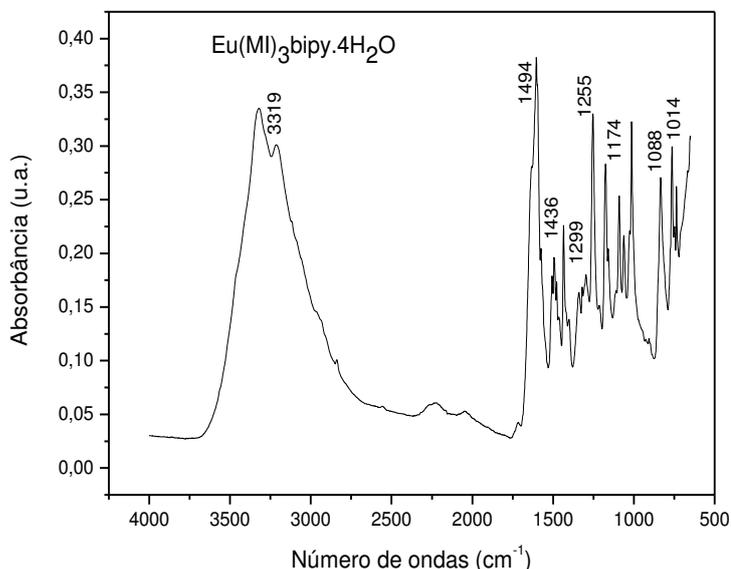
A Figura 5.38, apresenta o espectro na região do infravermelho do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.38 Espectro de absorção do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

Analisando o espectro do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pode-se observar que o mesmo apresenta uma banda de comprimento de onda em 3325 cm^{-1} , referente a vibrações do grupo OH, decorrente possivelmente de moléculas de água coordenada. Os espectros dos ligantes apresentam uma banda em 1456 cm^{-1} (bipy) e 1480 cm^{-1} (MI) referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$. Essa banda encontra-se deslocada para 1490 cm^{-1} no espectro do complexo. As demais bandas de absorção presentes do mesoiônico MI: 1181 cm^{-1} , 1092 cm^{-1} , 1287 cm^{-1} , e 1024 cm^{-1} atribuídas aos grupos: C - O - C, $\text{C}_{(\text{ar})} - \text{Cl}$, C - S⁻ e C - S, respectivamente, encontram-se deslocadas para 1182 cm^{-1} , 1087 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} e 1011 cm^{-1} no complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Esse deslocamento de bandas no complexo para regiões de menor energia em relação ao ligante livre evidencia a coordenação.

A Figura 5.39 apresenta o espectro de absorção do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

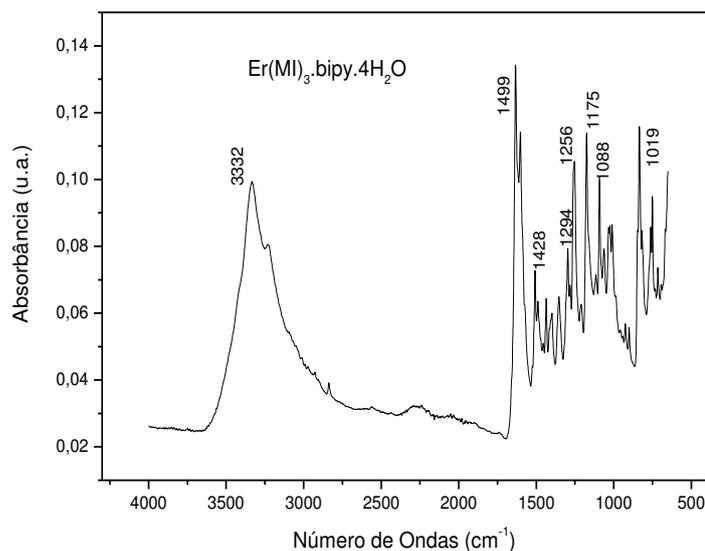
Figura 5.39 Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Observa-se no espectro do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, uma banda de comprimento de onda em 3319cm^{-1} , referente a vibrações do grupo OH, possivelmente de moléculas de água coordenada. Os ligantes apresentam uma banda em 1456cm^{-1} (bipy) e 1480cm^{-1} (MI) referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$. Essa banda encontra-se deslocada para 1494cm^{-1} no espectro do complexo. Outras bandas de absorção que estão presentes do mesoiônico MI: 1181cm^{-1} , 1092cm^{-1} , 1287cm^{-1} , e 1024cm^{-1} atribuídas aos grupos: C - O - C, C_(ar) - Cl, C - S⁻ e C - S, respectivamente, encontram-se deslocadas para 1174cm^{-1} , 1088cm^{-1} , 1299cm^{-1} e 1014cm^{-1} no complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

A Figura 5.40 apresenta o espectro de absorção do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3\text{bipy}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.40 Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



O espectro do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresenta uma banda de comprimento de onda em 3332cm^{-1} , referente a vibrações do grupo OH, proveniente de moléculas de água coordenada. Os espectros dos ligantes apresentam uma banda em 1456cm^{-1} (bipy) e 1480cm^{-1} (MI) referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$. Essa banda encontra-se deslocada para 1499cm^{-1} no espectro do complexo. As demais bandas de absorção presentes do mesoiônico MI: 1181cm^{-1} , 1092cm^{-1} , 1287cm^{-1} , e 1024cm^{-1} atribuídas aos grupos: C - O - C, $\text{C}_{(\text{ar})} - \text{Cl}$, C - S⁻ e C - S, respectivamente, encontram-se deslocadas para 1175cm^{-1} , 1088cm^{-1} , 1294cm^{-1} e 1019cm^{-1} no complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o que sugere a coordenação.

A Tabela 5.10 apresenta as principais bandas de absorção na região do infravermelho dos ligantes e dos complexos lantanídicos.

Tabela 5.10 Principais bandas de absorção do espectro de infravermelho dos ligantes e dos complexos lantanídicos

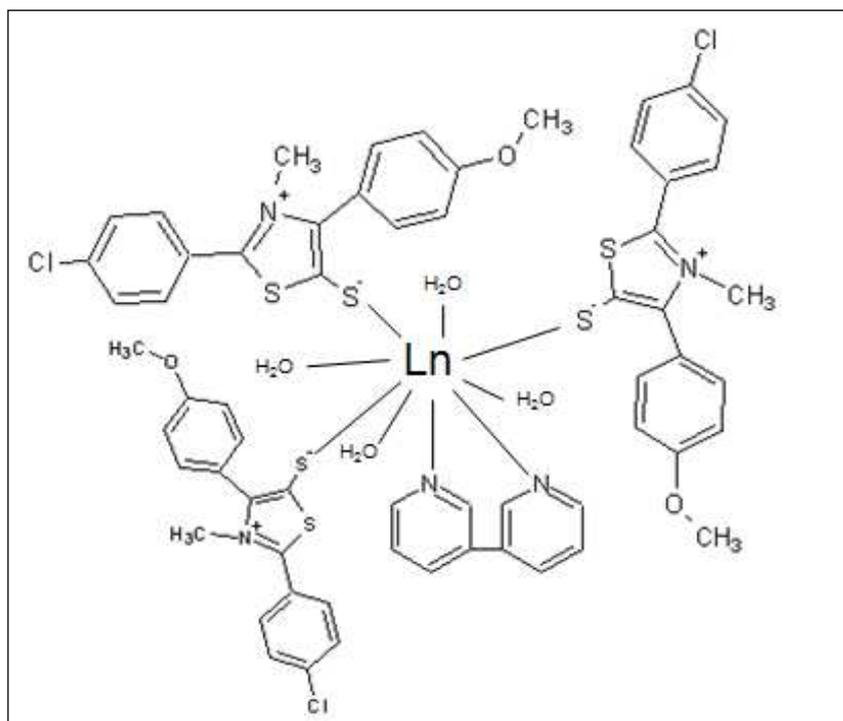
Compostos	Atribuições $\nu(\text{cm}^{-1})$							
	C - S	C - S ⁻	$\text{C}_{(\text{ar})} - \text{Cl}$	C - O - C (s/as)	$\text{C}_{(\text{ar})} - \text{N}$	N - CH ₃	C = N	O - H
bipy	-	-	-	-	1250	-	1456	-
MI	1024	1287	1092	1181	-	1434	1480	-
$\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1011	1284	1087	1182	1277	1424	1490	3325(B)F
$\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1015	1299	1089	1167	1255	1433	1493	3319(B)F
$\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1019	1294	1088	1175	1256	1428	1499	3332(B)F

Nos espectros dos complexos observa-se a banda de absorção do grupo tiolato exocíclico (C-S), deslocada, entre 1284 a 1299 cm^{-1} que se encontra presente no ligante mesoiônico (MI) em 1287 cm^{-1} , corroborando com (LIRA, 2004).

A bandas de absorção características dos grupos funcionais, C - S, C - S⁻, C_(ar) - Cl, C - O - C, C_(ar) - N, N - CH₃ e C = N, que estão presentes no ligantes livres encontram-se deslocadas nos complexos lantanídicos, o que evidencia a coordenação.

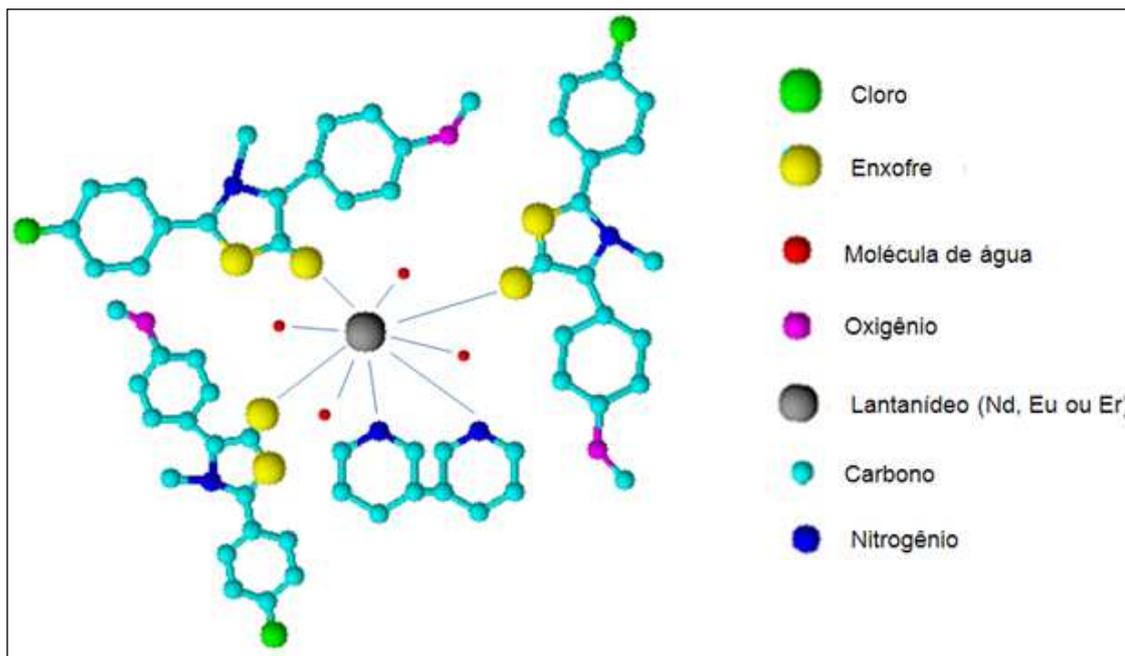
Analisando comparativamente as bandas de absorção dos ligantes e dos complexos, observa-se que a ocorrência de coordenação entre os íons lantanídicos e os ligantes, pode ser comprovada pelo deslocamento das bandas de referência ao CS- e C-N, presente nos ligantes livres e depois coordenados, sugerindo que a mesma se deu através do átomo de enxofre do composto mesoiônico (MI), que se encontra fora do ciclo, bem como através de átomos de nitrogênio da 2,2'-bipiridina (bipy). A Figura 5.41 propõe um modelo geral para a fórmula estrutural dos complexos de íons lantanídicos, onde Ln representa respectivamente os íons Nd³⁺, Eu³⁺ e Er³⁺, enquanto que, a Figura 5.42 sugere uma representação para o modelo de bolas.

Figura 5.41 Modelo da fórmula estrutural dos complexos de íons lantanídicos



Fonte: Dados da pesquisa (2011)

Figura 5.42 Modelo de bolas para os complexos de íons lantanídicos

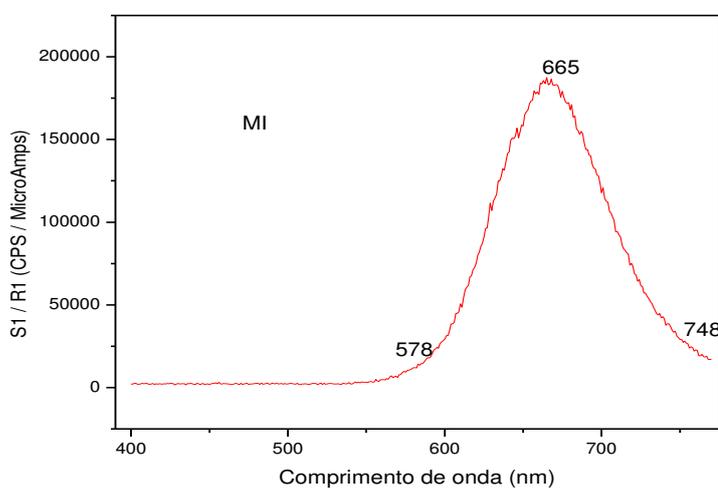


Fonte: Dados da pesquisa (2011)

5.11 Espectrometria de Emissão (EE)

As Figuras 5.43 a 5.46 apresentam os espectros de emissão do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil) 1,3-tiazólio-5-tiolato (MI) e dos complexos, $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que foram excitados e monitorados no comprimento entre 400nm e 720nm. A Figura 5.43 apresenta o espectro de emissão do mesoiônico (MI).

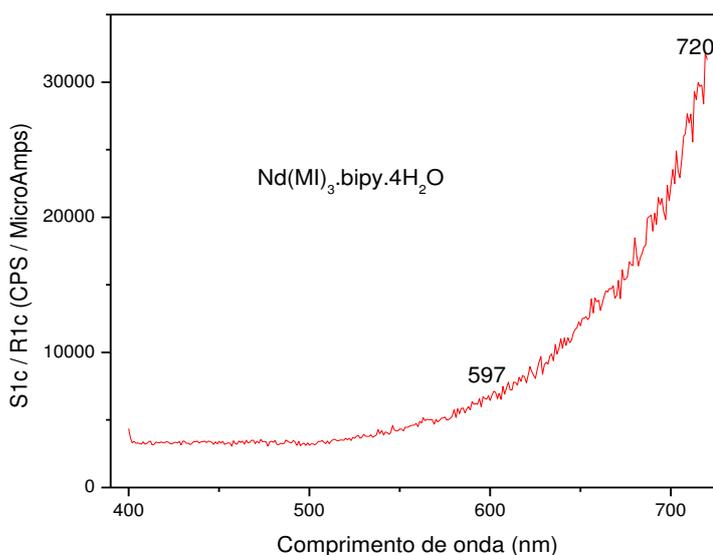
Figura 5.43 Espectro de emissão do mesoiônico (MI)



O espectro de emissão do mesoiônico MI apresenta uma banda larga de emissão que se estende de 578nm a 748nm com máximo em 665nm.

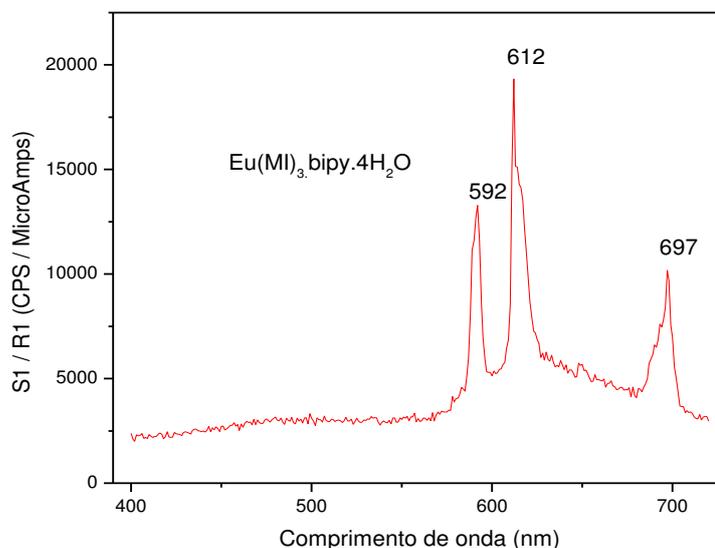
A Figura 5.44 apresenta o espectro de emissão do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.44 Espectro de emissão do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



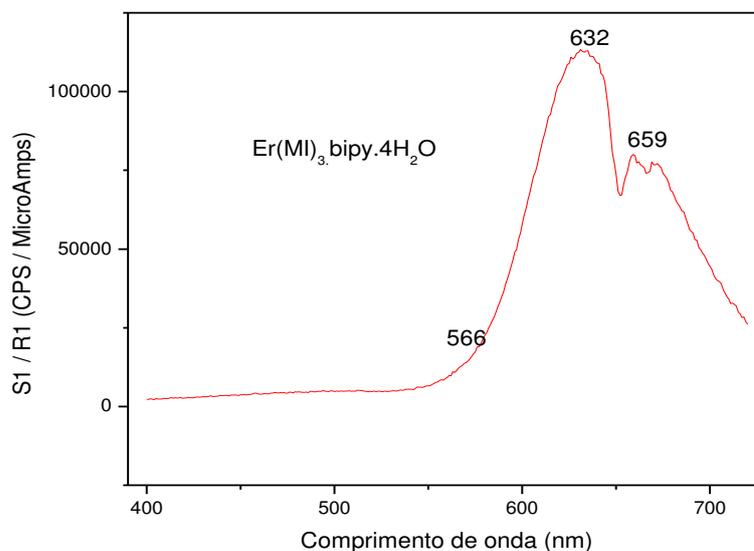
O espectro de emissão do complexo $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresenta a formação de uma banda larga que começa em torno de 597nm, não sendo possível visualizar as emissões referentes ao íon Nd^{3+} , devido as limitações do equipamento, pois para a observação das transições típicas do íon Nd^{3+} , os espectros de emissão devem ser obtidos no intervalo de 700 a 1500 com excitação a 798 nm (BÜNZLI, 1989). Todavia, comparando o espectro de emissão do ligante MI e do complexo, observa-se um deslocamento na banda de emissão de 665nm no MI para o comprimento de onda na região em torno de 720nm do $\text{Nd}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

A Figura 5.45 apresenta o espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.45 Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

O espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresenta banda de emissão com picos finos e bem definidos em: 592nm, 612nm e 697nm. A intensidade máxima do complexo deu-se no comprimento de onda de 612nm enquanto que a intensidade máxima do mesoiônico MI, isolado, foi em 665nm, evidenciando tanto a complexação como o efeito antena, onde o íon európio emissor sobrepõe a região de emissão do ligante MI. A luminescência do complexo de európio é resultado da energia de excitação transferida do ligante MI para o íon Eu^{3+} . O forte pico de emissão em 612nm, característico do íon, ocorre na transição nos níveis $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do európio (SILVA, 2008). O resultado mostra que o complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresenta um espectro de emissão bem definido na região do visível, com uma forte luminescência resultante da absorção de luz pelo ligante orgânico seguido de uma transferência de energia intramolecular do estado excitado do ligante para estado excitado do íon emissor Eu^{3+} .

A Figura 5.46 apresenta o espectro de emissão do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.46 Espectro de emissão do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

O espectro de emissão do complexo $\text{Er}(\text{MI})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresenta banda com intensidade máxima no comprimento de onda de 632nm enquanto que o ligante mesoiônico (MI) isolado emite no comprimento de onda 665nm. Esse deslocamento de banda de 665nm para 632nm sugere a formação do complexo. Nesse caso, a luminescência observada é oriunda do ligante MI, e não do complexo de érbio. O mesoiônico MI possui baixa estrutura de nível quando comparado ao metal, por isso o ligante é quem capta a energia do íon lantanídico.

CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

Nesta pesquisa foram sintetizados os nanocomplexos $\text{Nd}(\text{MI})_3\text{.bipy.4H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{MI})_3\text{.bipy.4H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{MI})_3\text{.bipy.4H}_2\text{O}$ e caracterizados através de análises: físico-química, espectrométrica, térmica, estrutural e morfológica. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que:

- Os nanocomplexos sintetizados apresentaram resultados da análise elementar confirmados pela estequiometria prevista (1:3:1) e os cromatogramas de íons apresentaram um grau de pureza satisfatório.
- Os difratogramas dos nanocomplexos apresentaram estruturas cristalinas, evidenciadas nas micrografias, com tamanho de cristalito em escala nanométrica.
- Os espectros de UV-vis apresentaram diferentes bandas de energia quando comparados aos ligantes livres, enquanto os espectros de infravermelho indicam que a coordenação ocorreu pelo átomo de enxofre exocíclico (C-S^-) do mesoiônico (MI) e pelos átomos de nitrogênios (C-N) da 2'2-bipiridina (bipy). Quanto a emissão dos complexos, apenas o complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3\text{.bipy.4H}_2\text{O}$ evidenciou o efeito antena, possibilitando o seu uso em dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs).
- Considerando a estabilidade térmica, no que se refere à temperatura inicial de decomposição dos nanocomplexos e pelos seus espectros de massa, o mais estável termicamente é o complexo $\text{Eu}(\text{MI})_3\text{.bipy.4H}_2\text{O}$, fato este que reforça o seu uso em DMCLs. Quanto aos complexos $\text{Nd}(\text{MI})_3\text{.bipy.4H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{MI})_3\text{.bipy.4H}_2\text{O}$ são instáveis termicamente, possibilitando o uso destes pós como fármacos.

6.1 Sugestões para Futuras Pesquisas

- Realizar estudos cinéticos dos nanocomplexos sintetizados, através do processo de decomposição térmica a partir de curvas termogravimétricas dinâmicas e isotérmicas.
- Realizar os estudos de Ressonância Magnética Nuclear.
- Testar a atividade biológica dos nanocomplexos.
- Estudar os níveis de toxicidade dos nanocomplexos lantanídicos.
- Determinar e estudar as estruturas de cada nanocomplexo através da técnica de difração de raios x.
- Estudar e determinar a modelagem dos nanocomplexos lantanídicos.
- Testar os nanocomplexos para atividade anti-tumoral.
- Complexar o mesoiônico com outros íons lantanídicos, como também realizar a síntese com outros mesoiônicos.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

ATHAYDE-FILHO, P.F, MILLER, J., SIMAS, A.M., LIRA, B.F., LUIS, J.A.S., ZUCKERMAN-SCHPECTOR, **Synthesis Journal of Synthetic organic Chemistry**, 5, 685-690, 2003.

ATHAYDE-FILHO, P. F., **Compostos Mesoiónicos Perspectivas para Polímeros Não-convencionais, Conversores Moleculares de Luz, Dispositivos para óptica Não-linear e Fármacos**. Tese de Doutorado, UFPE, 1999.

BAKER, W. M. A, OLLIS, W. D., **Quart. Rev** p. 11-15, 1957.

BAKER, W. M. A, OLLIS, W.D., POOLE, V. D., **Journal Chemical Society**, 289 (1951).

BINNERMANS, K.; GÖRLLER-WALRAND, C, **Chem. Phys. Lett.**, v. 235, p. 163, 1995.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C., **Luminescent Materials**. Berlin: Springer Verlag, 1994.

BLASSE, G., [Eu_bpy-bpy-bpy]₃cryptate: **luminescence and conformation**. **Chem. Phys. Lett.**, v. 146, p. 347-351, 1988.

BOSCO, A.C.C., ATHAYDE-FILHO, P.F., SIMAS, A.M., MACIEL, G.S., RAKOV, N., ARAÚJO, CID B. de, ACIOLI, L.H., MILLER, J., **Chemical Physics Letters**, 449, 101-106 (2007).

BRASIL. **Manual de Boas Práticas em Biodisponibilidade/Bioequivalência**. Volume II. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília, 2002a.

BRASIL. **Ministério da Saúde**. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RE N° 899, de 29 de março de 2003, DOU de 02 de junho de 2003.

BÜNZLI JC.G., CHOPPIN G.R., **Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences**; Elsevier, Amsterdam (1989).

CADENA, S.M.S.C.; CARNIERI, E.G.S.; ECHEVARRIA, A.; OLIVEIRA, M.B.M. Interference of MI-D, **A new mesoionic compound, on artificial and native membranes**. *Cell Biochem. Funct. Sussex*, v. 20, p. 31-37, 2002.

COATS, A.W. and REDFERN, J.P., **Nature**, 201 68. (1964)

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**, A Wiley Textbook Series, Ed. Wiley, 2006.

DISCHINO, D. D.; DELANEY, E. J.; EMSWILER, J. E.; GAUGHAN, G. T.; PRASAD, J. S.; SRIVASTAVA, S. K.; TWEEDLE, M. F. **Synthesis of nonionic gadolinium chelates useful as contrast agents for magnetic resonance imaging. 1,4,7-Tris(carboxymethyl)-10-substituted-1,4,7,10-tetraazacyclododecanes and their corresponding gadolinium chelates**. *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)* 1265-1269, (1991).

DOLIIMORE, D., GAMLEM, G. A. and TAYLOR, T.J., **Thermochimica Acta**, 75-59 (1984).

DONNICI, C. L., **Quím. Nova**, Vol. 24 N° 4, 668-675. (2002)

ECHEVARRIA, A., GALEMBECH, S., MACIEL, M. A. M., MILLER, J., **Reactions of aroylchlorides with 1,4-difhenylthiosemicarbazide: formation of both 1,3,4-thiadiazolium- 2-aminides and 1,3,4-triazolium-2-thiolate**. Heterocyclic Comm., v. 1 (2-3), p. 129-136, 2002.

FELINTO, M. C. F., TOMIHAMA, C. S., BRITO, H. F., TEOTONIO, E. .S., MALTA, O. L. **Synthesis and luminescent properties of supramolecules of β -diketonate of Eu (III) and crown ethers as ligands**. J. Solid. State Chemistry, v.171, p.189-194, 2003.

GASPAR, R. L., STUCCHI, E. B., MASSABNI, A. C. **Complexos de neodímio com ácidos α -hidroxicarboxílicos - síntese e propriedades ópticas**. Instituto de Química da USP. 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. **Águas de Lindóia – SP (2007)**.

GIOLITO, I., IANASHIRO, M., **Cerâmica**, 34 (225) 163 (1988).

GOLDSTEIN, J. I., NEWBURY, D. E., ECHLIN, P. D. JOY, C. A, ROMIG. D., LYMAN., Jr L.E, FIORI., LIFSHIN .,C. E. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**; Plenum Press, New York; 2nd. Edition (1992).

GSCHENEIDNER, Jr., J.C.G. BÜNZLI, V.K. PECHARSKY., **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, Vol. 35, Chapter 225, Eds. K.A. 107-272. Elsevier, Amsterdam, 2005.

HACHISU, G.S., KAI, J., TEOTONIO, E.E.S., NUNES, L.A.O., MALTA, O. L., RITO, H. F., FELINTO, M.C.F.C. **Estudo de propriedades luminescentes de filmes nanoestruturados de PMMA e PHB dopados com [Eu(tta)₃(TPPO)₂]** 5^o Encontro Nacional sobre Terras Raras – TR2012- João Pessoa-Paraíba, Brasil (2012).

HALILA, G.C. et.al. **Effect of sydnone SYD-1, a mesoionic compound On energy-linked function of rat liver mitochondria.**// *Chemico-Biological interactions*.- 169.- p. 160-170. (2007)

HARRIS, D.C.; **Análise Química Quantitativa**. Sexta Edição. Editora LTC. 2003.

HELSEN, et al. L. **Total recycling of CCA treated wood waste by low-temperature pyrolysis**. *Waste Management* 18 571-578. (1998)

HOROWITZ, H.H. and METZGER, R., **Anal. Chem.**, 35 (1963) 1964.

JONES, C. J. A **Química dos Elementos dos Blocos d e f**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

JUDD, B. R. **Optical absorption intensities of rare-earth ions**. *Phys. Rev.*, v. 127, p. 750-761, 1962.

JÚNIOR, S. A., **Éteres coroa com íons lantanídeos: de compostos de coordenação a novos materiais nanoestruturados de sílica**, Tese de Doutorado UFPE (2008).

KALTSOYANNIS, N, SCOTT, P. **The of elements**. Oxford: Oxford University Press, 1999.

KAY J., Felinto, M. C. F. C., Nunes L. A. O., Malta, O. L. and Brito, H.F. **J. Mater. Chem.**, 2011, 21, 3796.

KIER, L. B.; ROCHE, E. B. **Medicinal chemistry of the mesoionic compounds** .J. Pharm.Sci., Washington DC, v. 56, n. 2, p. 149-168, 1967 e 1968.

LEE, J.D. Quím.inorg. "**Química inorgânica não tão Concisa**" 5ª edição Editora: Edgard Blucher, São Paulo, 1999.

LENH, J. M., **Angew Chem.**, Ed. Engl, 29-1304. (1990)

LIMA, P. P.; JUNIOR, S. A.; MALTA, O. L.; CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; PAVITHRAN, R.; REDDY, M. L. P. **Synthesis, characterization and luminescence properties of Eu³⁺-3-phenyl-4-(4-toluoyl)-5-isoxazonate based organic-inorganic hybrids**. European Journal of Inorganic Chemistry, v. 2006, p. 3923-3929, 2006.

LIRA, B. F., **Síntese e caracterização de novos derivados mesoiônicos, para uso em óptica não-linear e atividade biológica**. Tese de Doutorado - DQF, UFPE, 2004.

LIRA, B.F., **Optics Communications**, USA, 264, 225-228 (2006).

LOPES, D.F.; CAMPOS, K.R.; MOTA, W.S.; SILVA, M.C.; SILVA, R.A.; MARLETTA, A.; **Síntese e caracterização óptica de filmes poliméricos dopados com íons de cromo e neodímio**.Revista Horizonte científico, v.1, n.8; 2008.

LOPES, W. A, FASCIO, M., **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**. Quim. Nova, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004

LOPES, W. S.; MORAIS, C. R. S.; SOUSA, A. G.; LEITE, V. D.; FIRMO, B. D. A. **Study of isothermal decomposition of lanthanide mixed complexes with 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanodione and 1,10-phenatroline**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 87, p. 841-845, 2007.

LOPES, W. S.; MORAIS, C. R. S.; SOUSA, A. G. **Synthesis and Determination of the Kinetic Parameters for Non-isothermal decomposition of Complexes Ln(thd)₃phen**. Materials Science Forum., v. 530-53, p. 506-512, 2006.

MACHADO, M.C.N., **Estudo cinético da termodecomposição de complexos bis(dialquilditiocarbamato) Cd (II) por termogravimetria dinâmica e isotérmica**, Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 1996.

MALTA, O. L., CARLO, L. D. S., **Química Nova**, 26 (889-895), 2003.

MADHUSUDANAN, P.M., KRISHNAN, K. NINAN, K. N., **Thermochimica Acta**, 221 -13, (1993)

MATHIS, G., **Probing molecular interactions with homogeneous techniques based on rare earth cryptates and fluorescence energy transfer**. Clin. Chem., v. 41, p. 1391-1397, 1995.

MELO, J.O.F; DONNICI, C.L; AUGUSTI, R; FERREIRA, V.F, SOUZA, M.C.B.V; FERREIRA, M.L.G; CUNHA, A.C., **Heterociclos 1,2,3-triazolicos: Histórico, métodos de preparação, aplicações e atividades farmacológicas**, (2006).

MENEZES, E. H. S. C., **Criptatos de Ln(III) conjugados à Concanavalina A: marcadores ópticos de tecidos mamários humanos**. Dissertação de Mestrado - DQF, UFPE, 2007.

MILLER, J.; MOURA G. L. C.; OLIVEIRA, M. B.; PEREIRA, A. B.; GALEMBECK, S. E.; SIMAS, A. M. **Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements**, 108,75 (1996).

MOELLER, T.; **The Chemistry of the Lanthanides**, Pergamon Texts in comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, vol. 26-1975.

MOTHÉ, C. G. e AZEVEDO, A. D., **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Editora, 2002.

MORAIS, C. R. S.; GAMEIRO, C. G.; CRUZ, P. D. S.; JUNIOR, S. A.; SOUSA, A. G.; SOLEDADE, L. E. B., **Thermal decomposition of lanthanide(III) complexes with 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry., v. 87, p. 887-891, 2007.

MORAIS, C. R. S. ; LOPES, W. S.; SOUSA, A. G.; CRUZ, P. D. S. **Synthesis, Characterization and Kinetics of the Thermal Decomposition the Luminescent Power of Samarium (III) with Mixed Ligands**. Metastable Mechanically Alloyed And Nanocrystalline Materials, v. 1, p. 462-467, 2004.

MORAIS, C. R. S. ; SOUZA, A. G.; CRUZ, P. D. S. **Kinetic study of the thermal decomposition of Eu⁺³ with b-diketone ligants and 1,10-phenanthroline or 2,2-dipyridine**. Journal of Alloys and Compounds., v. 344, p. 101-104, 2002.

MORAIS, C. R. S.; SOUZA, A. G.; LOPES, W. S. **Synthesis and thermal characterization of luminescent powers of terbium(III) with mixed ligands**. Advanced Powder Technology, Suíça. v. 499, p. 535-539, 2005.

MORAIS, C.R.S. **Síntese, Caracterização e Estudo Cinético da Termodecomposição de Complexos de Íons Lantanídeos (III) com β-Dicetonas e Ligantes Mistos**. Tese de Doutorado, DQ, UFPE, 2002.

MORAIS, S. A. **Estudo Cinético da Decomposição Térmica de Compostos Meso-iônicos com Perspectivas para Aplicação em Dispositivos Ópticos Não-lineares**. Tese de Doutorado, UFPB, 2008.

MOURA A. P., R. BONZANINI, D.S.VELASCO, A. C. BENTO, J.M.A. CAIUT, S.J.L.RIBEIRO, E. RADOVANOVIC, E. M. GIROTTO, E.C.MUNIZ, A. RUBIRA.

Estudos das propriedades luminescentes de blendas de PC/PMMA dopadas com tenoiltrifluoroacetato de európio(III). 17^o CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil-2006.

NASCIMENTO, R. S. T. R.; MORAIS, C. R. S.; ATHAYDE-FILHO, P. F.; **Síntese e caracterização térmica de complexos de érbio com 2(4-cloro-fenil)-3-fenil-1,3,4-tiodiazólio-5-tiolato.** In: IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2004, Poços de Caldas. Anais do IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. v. 1, p. 11, 2004.

NASCIMENTO, R. S. T. R.; MORAIS, C. R. S.; LIRA, H. L.; ATHAYDE-FILHO, P. F.; MORAIS, S. A. **Comportamento térmico e espectroscópico de complexos de Eu (III) e Er (III) coordenados com o mesoiônico 2(4-clorofenil)-3-fenil-1,3,4-tiadiazólio-5-tiolato.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos-REMAP., v. 2, p. 2, 2007.

NASCIMENTO, R. S. T. R. , **Síntese e Caracterização de Nanocomplexos de lantanídeos com Mesoiônicos: perspectivas para Marcadores Tumorais Imunohistoquímicos e Fármacos.** Tese de Doutorado – Engenharia de Processos-UFCG (2008).

NEWTON, C.G.; and RAMSDEN, C.A.; **Tetrahedron**, 38 (20), 2965 (1982).

OLLIS, W.D.; and RAMSDEN, C.A.; **Adv. Heterocyclic Chem.**, 19, 1 (1976).

OLLIS, W. D., RAMSDEN, C. A. **Synthesis of mesoionic anhydro-2-arylamino-1.3.4-oxadiazolium hidroxides.** J. Chem. Soc., D-Chem. Commun., v. 19, p. 1222-1223, 1971.

OLIVEIRA, M. B., MILLER, J. A., PEREIRA, B., S. E., GALEMBECK, G., MOURA L. C., SIMAS, A. M., **Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements**, 108, 75 (1996).

PERKIN ELMER **User's Manual. Elemental Analysis**, Norwalk: Perkin Elmer, 1996.

PETROVAS, C., **Determination of tumor necrosis factor (TNF- α) in serum by highly sensitive enzyme amplified lanthanide.**, v. 32, p. 241-247, 1999.

PILA, V.; ARAÚJO, C. B.; SIMAS, A. M.; MILLER, J.; ATHAYDE-FILHO, P.F.; SÁ, G. F., **Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes.** Coord. Chem. Rev., v. 196, p. 165-195, 2006.

PING, L., HUANG, M.; PAN, W.; ZHANG, Y.; HU, J.; DENG, W. **Synthesis and luminescence properties of europium and terbium complexes with pyridine-or bipyridine-linked oligothiophene ligand.** Journal of Luminescence, 121:109-112 S.I.WEISSMAN.1942.J.Chem.Phys, 2006.

POZHARSKÜ, A. F.; SOLDATENKOV, A. T.; KATRITZKY, A. R. **Heterocycles in life and society**. Chichester : John Wiley & Sons, 301p. 1997

RAMSDEN, C.A.; *Comp. Org. Chem.*, 4 (1979).

REIMER, P.; SCHNEIDER, G.; SCHIMA, W. **Hepatobiliary contrast agents for contrastenhanced MRI of the liver: properties, clinical development and applications**. *Eur. Radiol.* (14): 559-578. 2004.

REISFELD, R. **Rare earth complexes in sol-gel glasses**. *Mater. Sci.*, v. 20, p. 5-18, 2002.

RIBEIRO, A. O.; **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

SÁ, G.F., MALTA, O.L., MELLO D, C., SIMAS, A.M., LONGO, R.L., SANTA-CRUZ, P.A. and SILVA Jr., E.F., **Coord. Chem. Rev.** 196 (N 1) 165-195. (2000)

SABBATINI, N.; DELLONTE, S.; BLASSE, G. **Chem. Phys. Lett.**, v.129, p.41, 1986.

SABBATINI, N.; DELLONTE, S.; CIANO, M.; BONAZZI, A.; BALZANI, V. **Spectroscopic and photophysical properties of the europium (III) cryptate**. *Chem. Phys. Lett.*, v. 107, p. 212, 1984.

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J.-M, **Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices**. *Coord. Chem. Rev.*, v. 123, p. 201-228, 1993.

SABBATINI, N., **Lanthanide luminescence in supramolecular species**. *J. Lumin.*, v. 48-49, p. 463-468, 1991.

SANCHEZ, E.M.R., KODAIRA, C. A., LOURENÇO, A. V. S., GOTO H., GIDLUND M., FELINTO, M. C., BRITO, M. E. F., WERKHAUSER, R. P., BRITO, H. F. **Avaliação da nanopartícula CAH1-Eu como marcador de imunoenaios para o diagnóstico da leishimania tegumentar americana (LTA)**. 5º Encontro Nacional sobre Terras Raras – TR2012- João Pessoa-Paraíba, Brasil (2012).

SANTANA, K. R. Moraes, C. R. S. - **Síntese, caracterização térmica e estudo cinético da decomposição de pós luminescentes**. Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande – 2004.

SANTOS, B. S.; FARIAS, P. M. A.; MENEZES, F. D.; FERREIRA, R. C.; JUNIOR, S. A.; FIGUEIREDO, R. C. B. Q.; CARVALHO JÚNIOR, L. B. **CdS-Cd(OH)₂ core shell quantum dots functionalized with Concanavalin a lectin for recognition of mammary tumor**. *Physica Status Solidi A-Applied Research*. v. 3, n. 11, p. 4017-4022, 2006.

SASTRI V. S., BÜNZLI J.-C., RAMACHANDRA RAO V., G. RAYUDU V. S., PERUMAREDDI. J. R., **Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes**, Ed Elsevier, 2003.

SESHADRI, T. A. KETTRUP, Z. FRESENIUS., **Anal. Chem.** 296- 247.(1979)

SHUGAR, G. J., **The Chemist's Ready Reference Handbook**, Magraw-hill Inc., USA, 1990.

SIMPSON, J.C.E. **6-aminoacetoveratrone and Dimethoxy-3-methylantranil**. J.Chem.Soc., London, pt 1, p. 94-95, 1946.

SILVA, F.R.O.; SAMAD, R.E.; GOMES, L.; **Enhancement of Europium Emission Band of Europium Tetracycline Complex in the Presence of Cholesterol**. Journal of Fluorescence, v.18,n.1,p.169-174, 2008.

SILVA, H. C., CAMPOS, G. B., DANTAS, S. A S., MARIZ, F. C., MORAIS, C. R. S., MORAIS, S. A. **Complexo de érbio com ligantes orgânicos – síntese, caracterização térmica e espectrométrica**. VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria– São Pedro – SP – Brasil, 2010.

SILVA, H. C., MORAIS, C. R. S., MORAIS, S. A. **Nanocomplexos de európio e de érbio com ligantes mistos – síntese e estudo comparativo das propriedades térmicas e ópticas**. VIII Brazilian Congress and III Pan-American Congress on Thermal Analysis and Calorimetry. Campos Jordão SP Brazil, 2012.

SILVA, H. C., MORAIS, C. R. S. **Síntese e propriedades espectrométricas de um complexo de európio**. 5º Encontro Nacional sobre Terras Raras – TR2012-João Pessoa-Paraíba, Brasil (2012).

SILVA, H. C., **Síntese de Nanocomplexos Lantanídicos com Ligantes Orgânicos Mistos – Propriedades Fotônicas e Térmicas**. Tese de Doutorado, UFCG (2012).

SOUKKA, T., **Highly sensitive immunoassay of free prostate-specific antigen in serum using europium (III) nanoparticle label**. Acta Chimica., v. 328, p. 45-58, 2003.

STEFAN, L. J. **Alloys Compd.**, v. 341, p. 45 (2002)

TEOTONIO, E. E. S., et al. **Inorg. Chim. Acta**, 357 (451-460), (2004)

TIAN L., Ren N., ZHANG, J.J., SUN, S.J., YE, H.M., BAI, J.H., WANG, R.F., J. Chem. Eng. **College of Chemistry and Material Science**, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, PR China Data 54 69, (2009)

VAN KREVELEN, W. VAN HEERDEN, C., **Hutjens Fuel**, 30-253, (1951)

WEISSAMN, S. I., **J. Chem. Phys** 17 - 1782. (1949)

WENDLAND, W.W., **Thermal Analyses**, Third Edition. New York, Jonh Wiley and Sons, 1986.

WYBOURNE, B. G.; **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. New York: Wiley- Interscience, 1965.

XU, L.J, WANG, S.P., WANG, R.F., ZHANG, J.J., J. **Coord. Chem**. College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, PR China 61- 23 (2008).

YASHUSKII, V.G., E KHOLODOV, L.B.; **Russian Chem**. (1980).

APÊNDICES

APÊNDICE A

(CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS)

FIGURA A.1 - MESOIÔNICO 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato

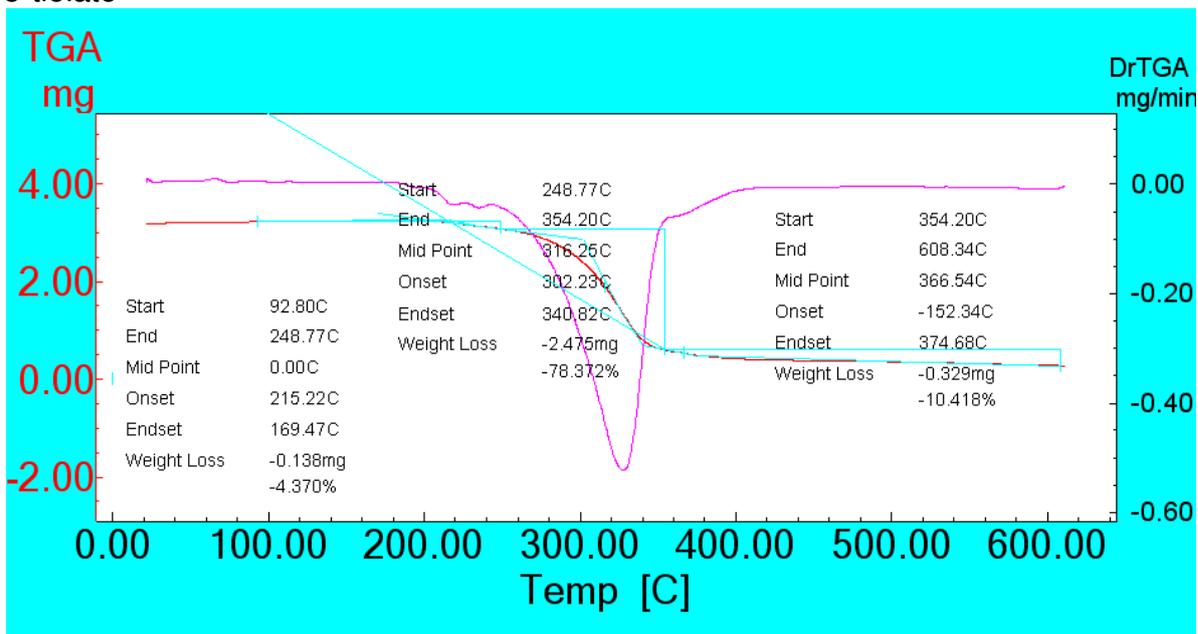


FIGURA A.2 – COMPLEXO (Nd(MI)₃.bipy.4H₂O)

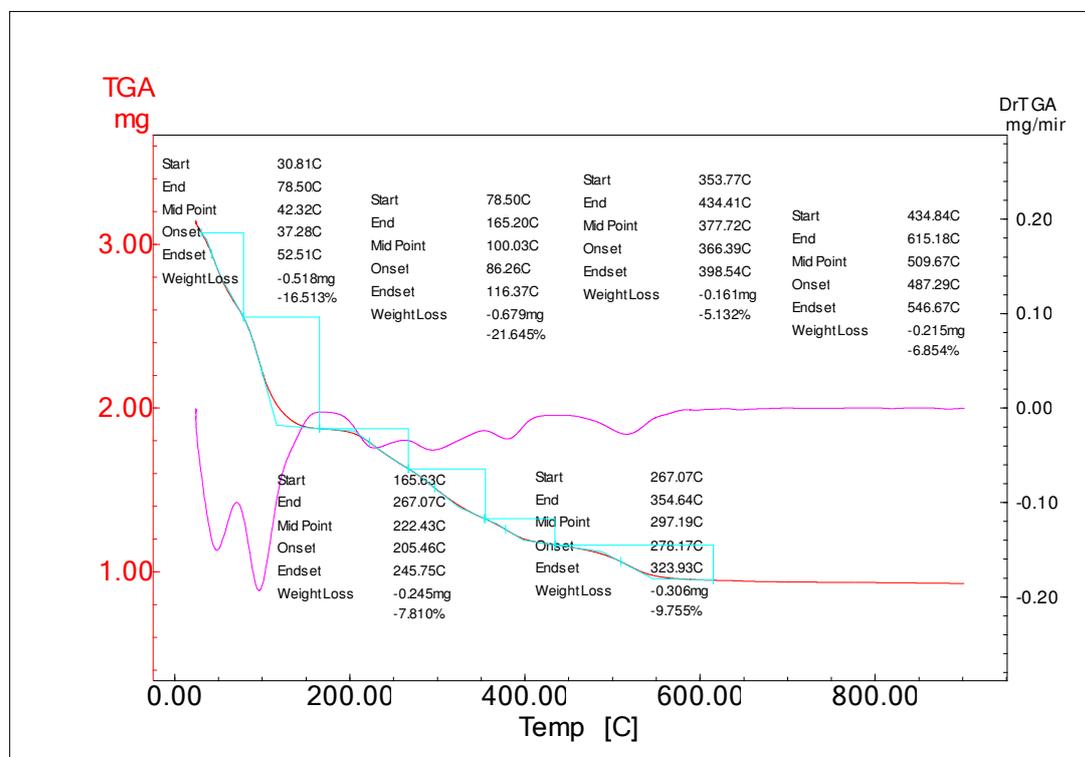


FIGURA A.3 - COMPLEXO (Eu(MI)₃.bipy.4H₂O)

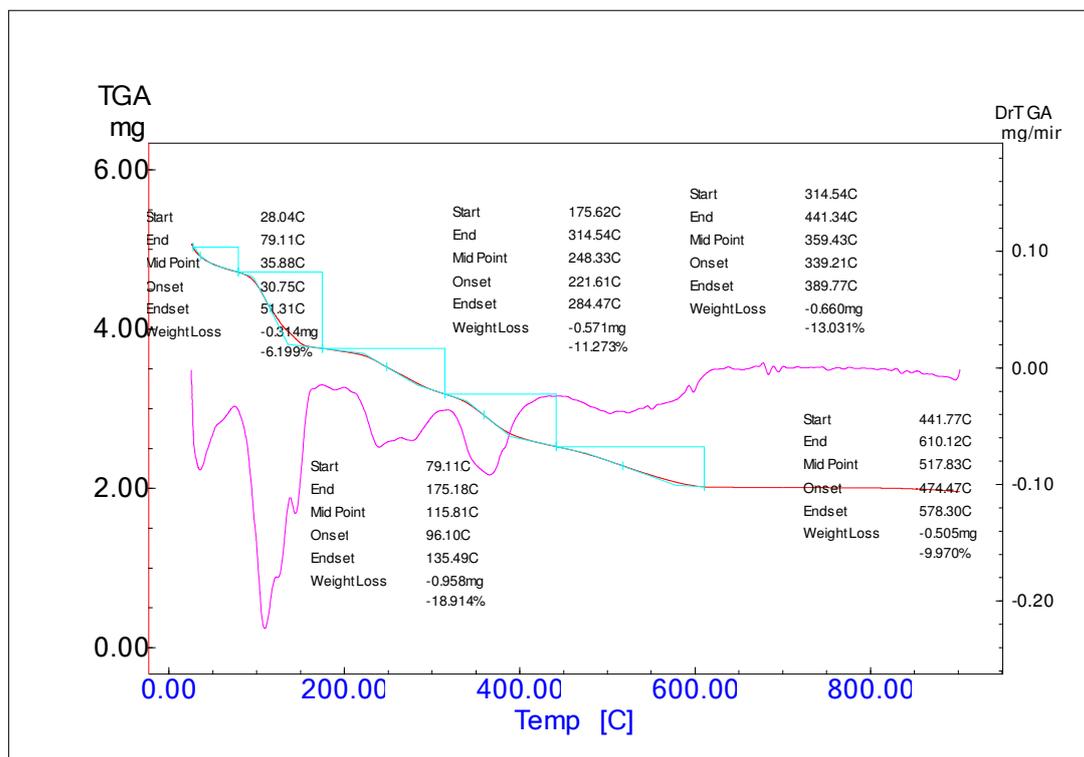
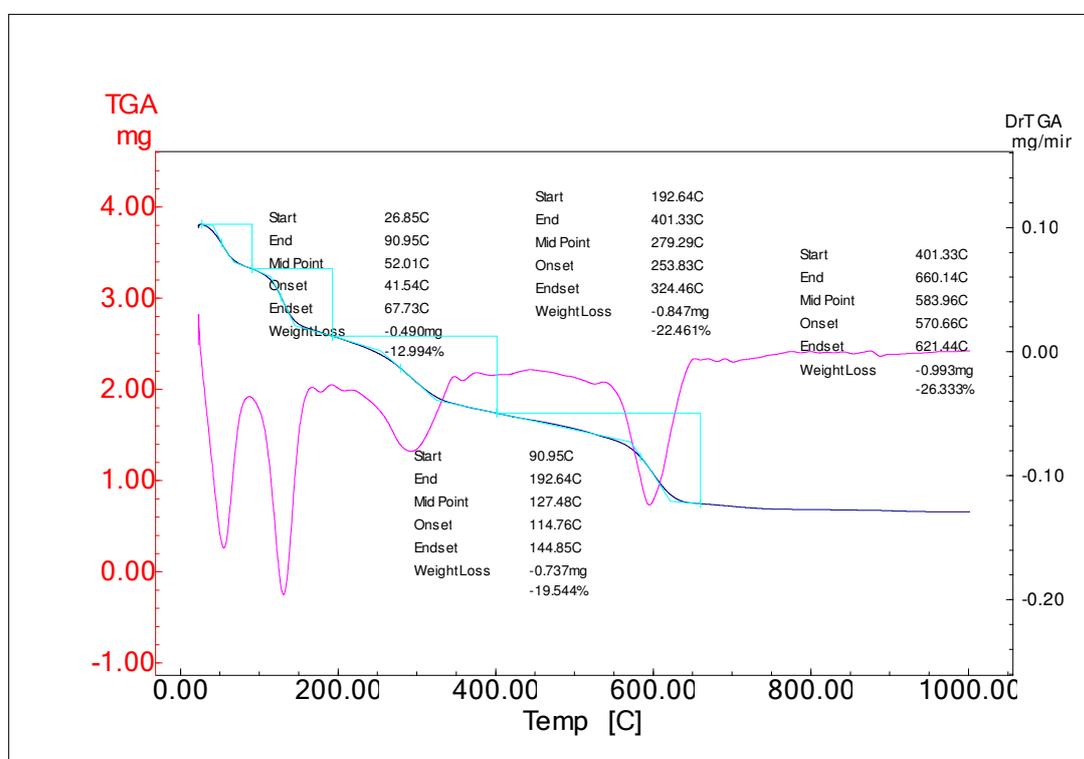


FIGURA A.4 - COMPLEXO (Er(MI)₃.bipy.4H₂O)



APÊNDICE B

(CROMATOGRAMA DE ÍONS)

Figura B-1 - Cromatograma do complexo $\text{Nd}(\text{MI-1})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

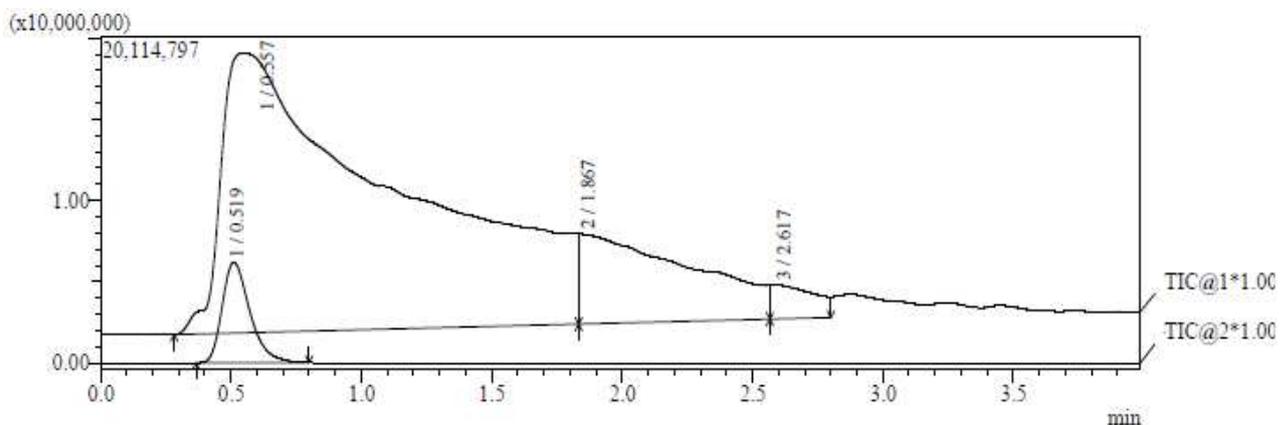


Figura B-2 - Cromatograma do complexo $\text{Eu}(\text{MI-1})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

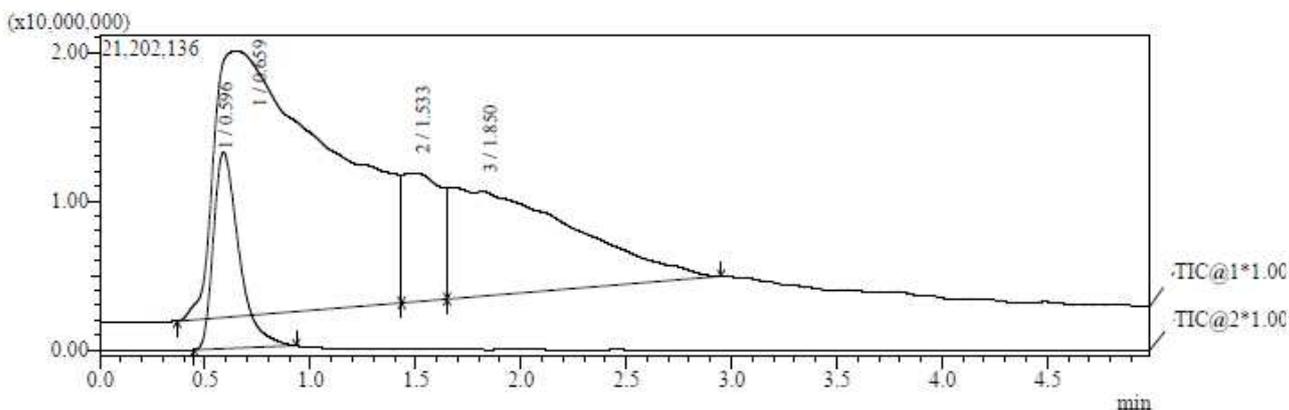
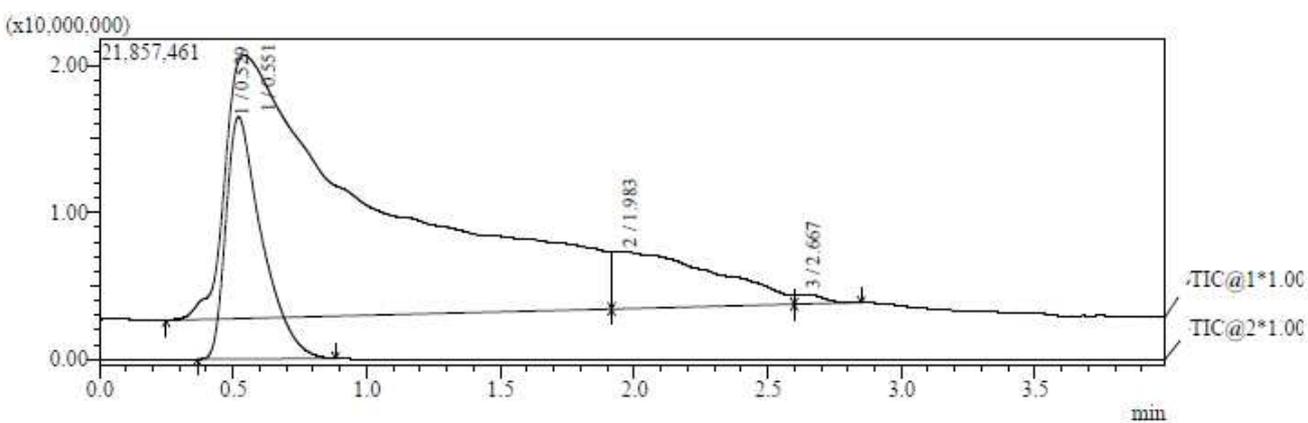


Figura B-3 - Cromatograma do complexo $\text{Er}(\text{MI-1})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



APÊNDICE C

(ESPECTROS DE MASSAS)

Figura C.1 - Espectros de massa do complexo $\text{Nd}(\text{MI-1})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

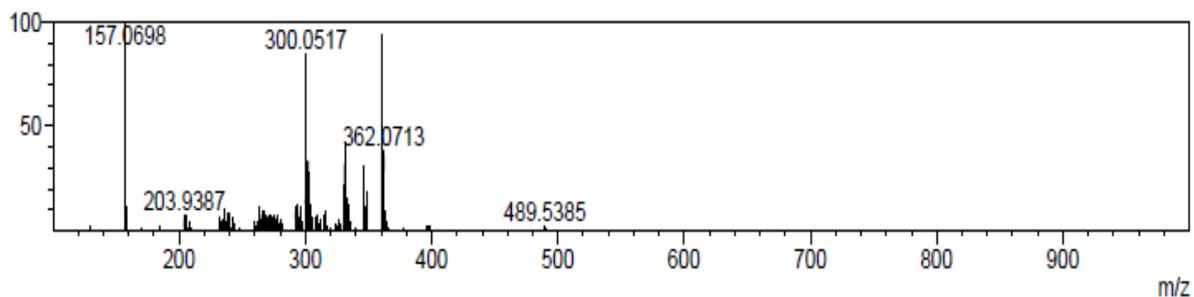


Figura C.2 - Espectros de massa do complexo $\text{Nd}(\text{MI-1})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

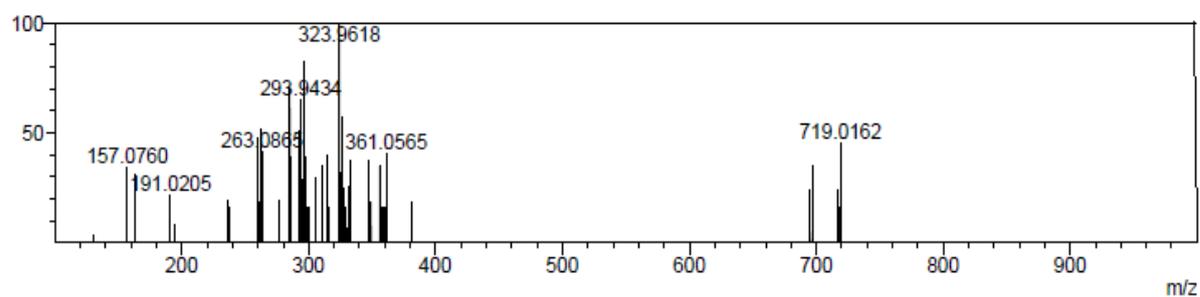


Figura C.3 - Espectros de massa do complexo $\text{Eu}(\text{MI-1})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

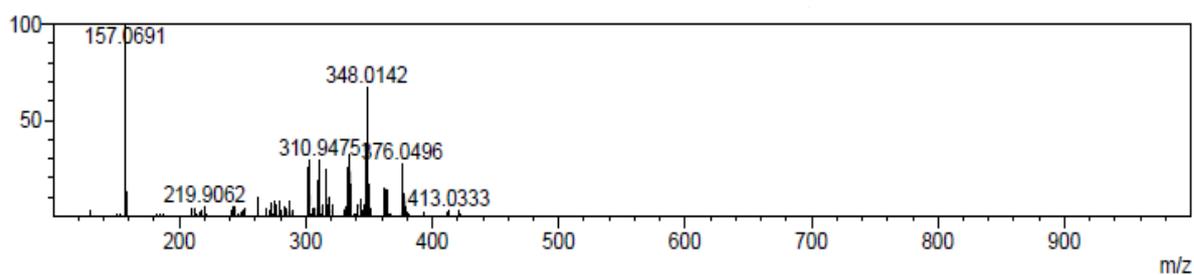


Figura C.4 - Espectros de massas do complexo $\text{Eu}(\text{MI-1})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

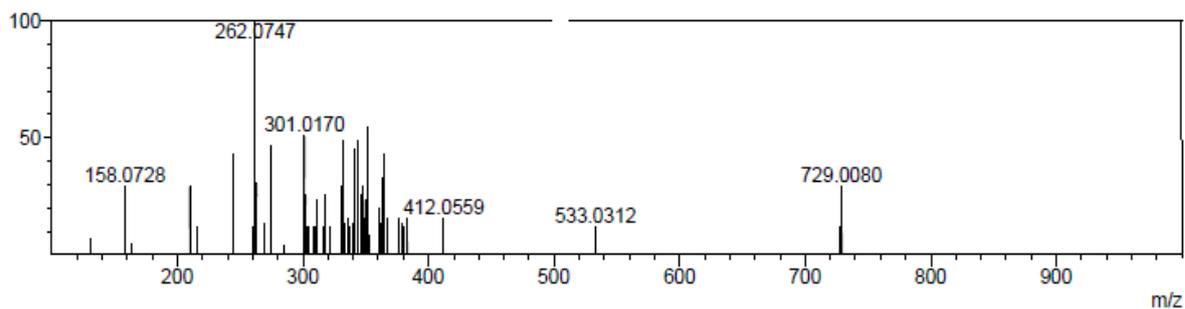


Figura C.5 - Espectros de massas do complexo $\text{Er}(\text{MI-1})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

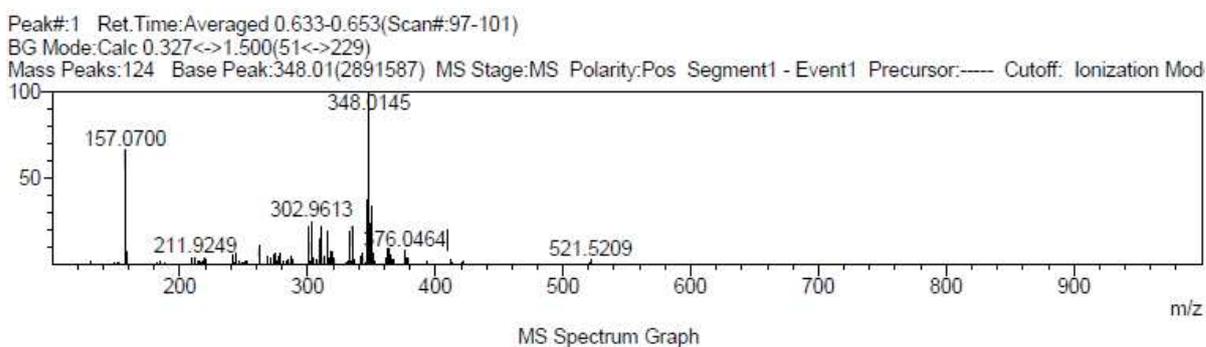
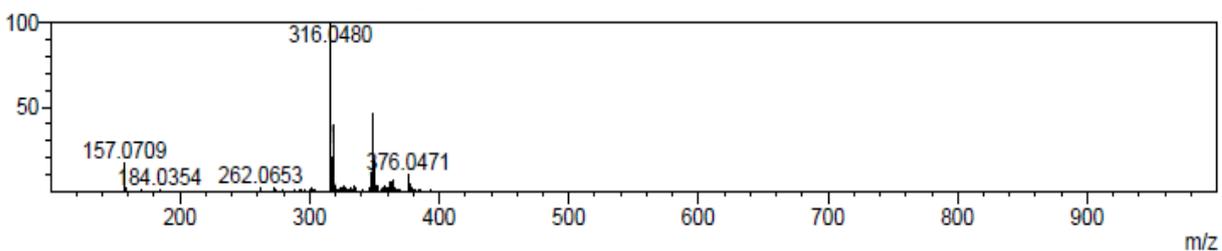


Figura C.6 - Espectros de massas do complexo $\text{Er}(\text{MI-1})_3 \cdot \text{bipy} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



APÊNDICE D

(CRISTALINIDADE DO MESOIÔNICO E COMPLEXOS)

FIGURA D.1 - CRISTALINIDADE DO COMPOSTO MESOIÔNICO

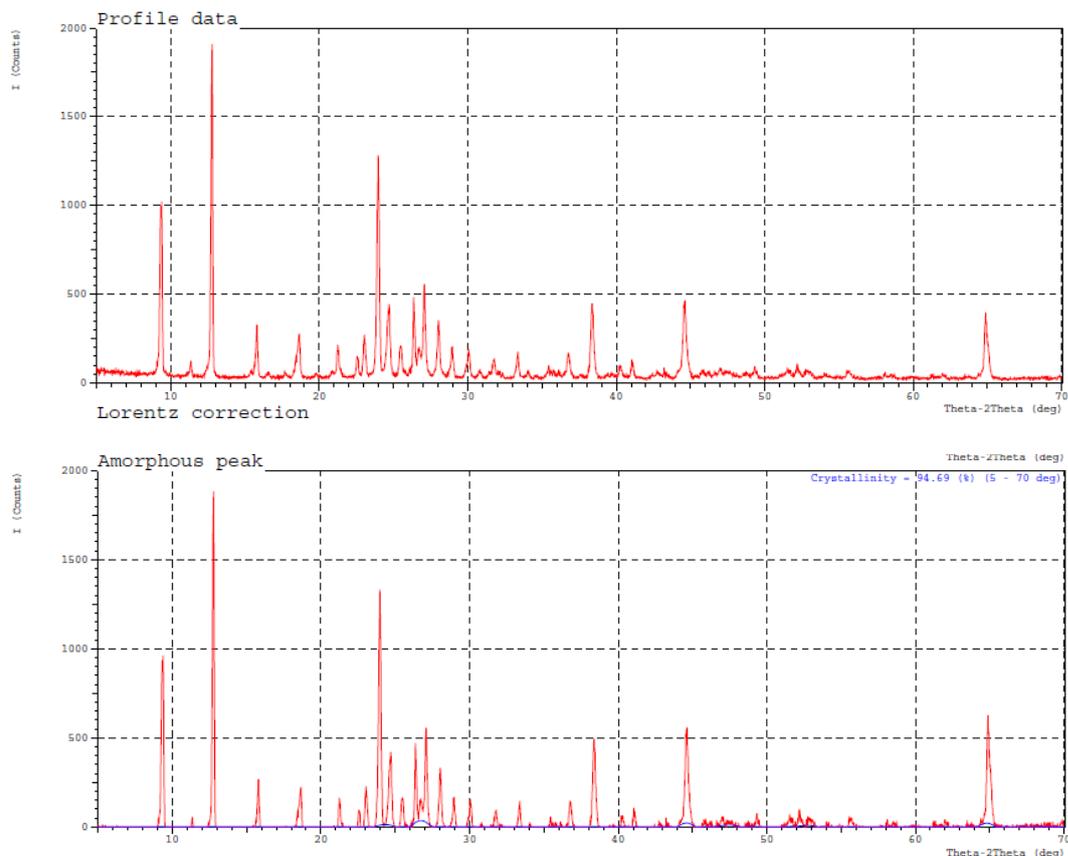


FIGURA D.2 - CRISTALINIDADE DO COMPLEXO DE NEODÍMIO

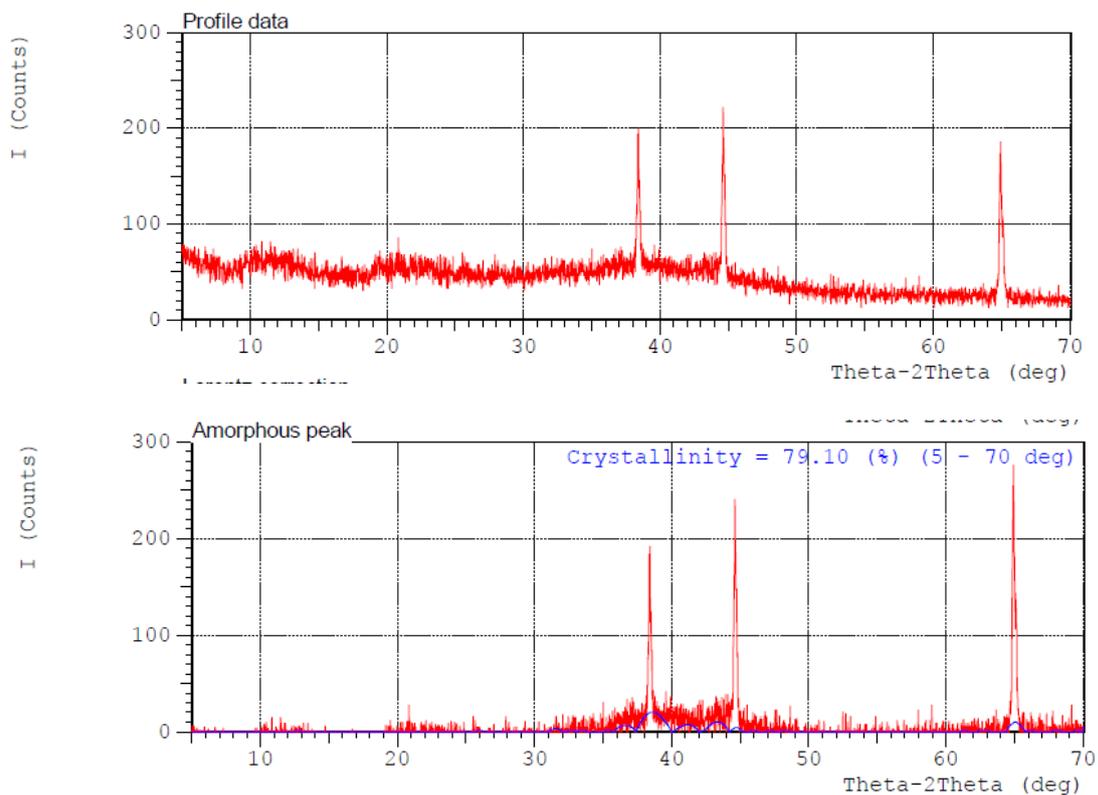


FIGURA D.3 - CRISTALINIDADE DO COMPLEXO DE EURÓPIO

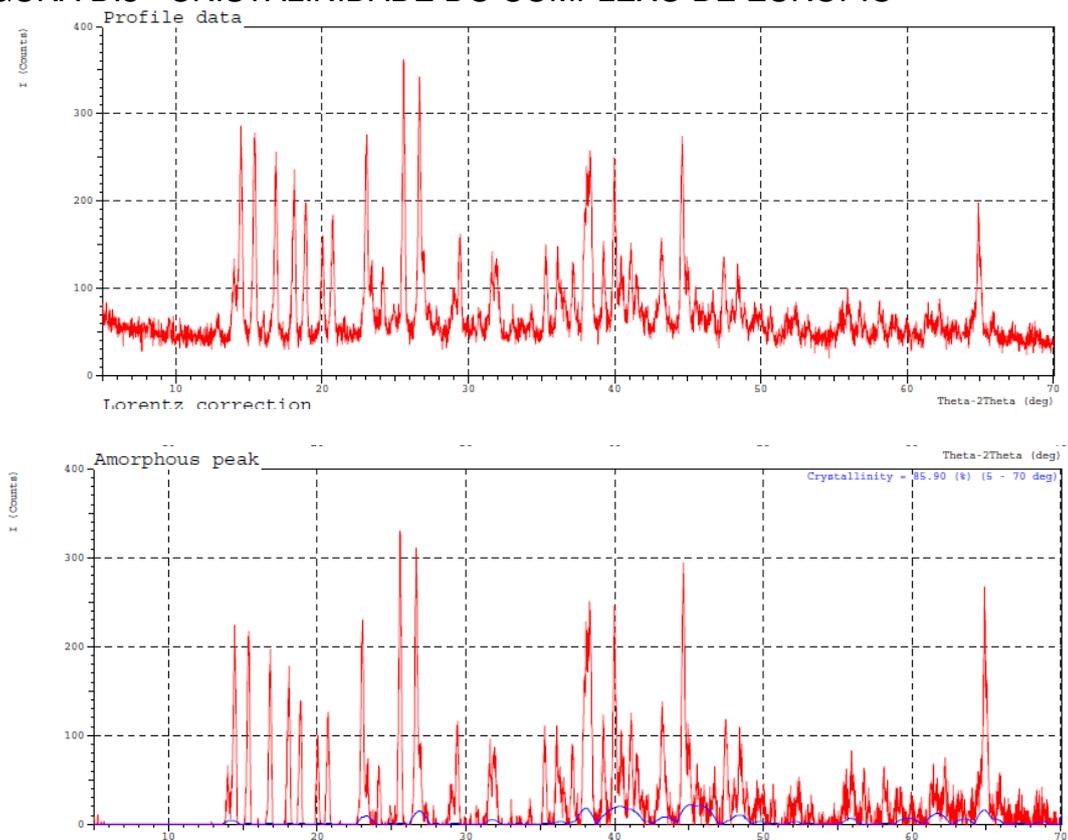


FIGURA D.4 - CRISTALINIDADE DO COMPLEXO DE ERBIO

