



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



TESE

FRANCISCO PINTO FILHO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPÓS OBTIDOS POR
COMPLEXAÇÃO DE LANTANÍDEOS COM TIO-HIDANTOÍNA E 1,10'-
FENANTROLINA**

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. CRISLENE RODRIGUES DA SILVA MORAIS

CAMPINA GRANDE
AGOSTO//2016

FRANCISCO PINTO FILHO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPÓS OBTIDOS POR
COMPLEXAÇÃO DE LANTANÍDEOS COM TIO-HIDANTOÍNA E 1,10'-
FENANTROLINA**

Defesa de tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos.

Linha de pesquisa: Desenvolvimento e Tecnologia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais

CAMPINA GRANDE

AGOSTO/2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

P659d

Pinto Filho, Francisco.

Desenvolvimento e caracterização de nanopós obtidos por complexação de lantanídeos com tio-hidantoína E1,10'-fenantrolina / Francisco Pinto Filho. – Campina Grande, 2016.

110 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais".

Referências.

1. Lantanídeos. 2. Hidantoínas. 3. Nanocomplexos. 4. Ligantes Orgânicos. I. Morais, Crislene Rodrigues da Silva. II. Título.

CDU 546.650 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS



ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE PROCESSOS, REALIZADA EM 29 DE AGOSTO DE 2016.

Candidato(a): Francisco Pinto Filho

Comissão Examinadora: Professores Drs: Crislene Rodrigues da Silva Moraes (UFCG - Orientadora), Líbia de Sousa Conrado de Oliveira (UFCG - Examinadora Externa), Soraya Alves Moraes (UEPB - Examinadora Externa), Marina Elizabeth Dias Altidis (IFPE - Examinadora Externa), Helionalda Costa Silva (UEPB - Examinadora Externa).

Título: “Desenvolvimento e Caracterização de Pós Obtidos por Complexação de Lantanídeos com Tio-Hidantoína e 1,1'-Fenantrolina”

Horário e Local da defesa: 29 de agosto de 2016, às 14:00 horas, Laboratório de Síntese e de Materiais Vitreos (LASMAV).

Em sessão pública, após exposição de 50 minutos, o candidato foi arguido oralmente pela Comissão Examinadora, tendo demonstrado suficiência de conhecimento e capacidade de sistematização no tema de sua tese sendo “Aprovado”. Face a Aprovação declara o Presidente da Banca Examinadora Crislene Rodrigues da Silva Moraes, achar-se o(a) candidato(a) legalmente habilitado(a) a receber o grau de Doutor no domínio da Engenharia de Processos, cabendo a Universidade Federal de Campina Grande providenciar a expedição do Diploma a que o mesmo faz jus. Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata, que é assinada por mim, Maria de Fátima David Sousa, secretária, e pelos membros da Comissão Examinadora. Campina Grande, 29 de agosto de 2016.

Maria de Fatima David Sousa (Secretária)

Professores Drs:

Crislene Rodrigues da Silva Moraes (UFCG - Orientadora)

Líbia de Sousa Conrado de Oliveira (UFCG - Examinadora Externa)

Soraya Alves Moraes (UEPB - Examinadora Externa)

Marina Elizabeth Dias Altidis (IFPE - Examinadora Externa)

Helionalda Costa Silva (UEPB - Examinadora Externa)

"A glória é tanto mais tardia quanto mais duradoura há de ser, porque todo fruto delicioso amadurece lentamente."

Arthur Schopenhauer

A Deus, por minha vida. Aos meus pais Francisco Pinto e Maria das Graças pela educação, pelo incentivo, por ensinar a ser uma pessoa sincera, educada e honesta, e me apoiar nas decisões de minha vida. Aos meus irmãos, Pedro Álvaro, Maria Conceição e Maria Edilda. A minha esposa Marli, pelo companheirismo e paciência nos momentos decisivos. A minha pequena herdeira Ludmila, que isto sirva de exemplo e incentivo na sua vida.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradecer a coordenação de Engenharia de Processos, professor Gilson por ter incentivado a ingressar no curso, e a professor Severino, atual coordenador, pessoa dedicada, um guerreiro que tem trabalhado intensivamente pela melhoria do curso. As secretárias Fátima e Rose, pelo apoio oferecido.

A minha orientadora, professora Dra. Crislene Rodrigues da Silva Moraes, por sua amizade, apoio, respeito, por ter acreditado no meu trabalho e por sua recepção calorosa aqui na UFCG; uma mãe e professora tão dedicada.

A professora Dra. Divanira, por ter me apoiado e incentivado a ingressar no doutorado da UFCG.

Ao professor Dr. Lourenço Aquino, amigo e irmão, por ter me apoiado no momento mais crucial do doutorado, o início. Muito obrigado, agradeço eternamente por isso.

Ao professor Dr. Gledson, cearense, amigo que vim conquistar na Paraíba e que me apoiou e incentivou no doutorado.

Aos meus grandes e queridos amigos, nordestinos, cearense e paraibanos, Maxwell, Abílio, Josué e Rômulo, que tive o prazer de ter momentos de discussão, descontração e troca de experiências.

Aos professores que se disponibilizaram a participar desta banca, Profa. Dra. Líbia, Profa. Dra. Soraya, Profa. Dra. Helionalda e Profa. Dra. Marina. Um agradecimento especial a Dra. Helionalda, mulher guerreira a quem tenho grande admiração.

Ao Professor Dr. José Alixandre (UFCG - Cuité), por ter cedido as amostras de hidantoínas e por ter vindo participar das bancas de seminário I e qualificação.

Ao Professor Dr. Ercules Epaminondas (UFPB), por ter apoiado nas análises de luminescência.

Ao laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da UFCG, pela ajuda através de seus colaboradores (Izabel, Lucius e Nilson). A Profa. Dra. Ana Cristina pelo apoiado nas análises de DRX e FTIR.

Ao grupo da NANOPOL da UFCG, em especial a Profa. Dra. Suédina e a aluna de graduação Fabiana.

Ao grupo de apoio do Laboratório de Caracterização de Materiais, Emanuel, Geraldo, Gilberto e Kátia.

A Embrapa - Fortaleza e a UFPE por ter realizado análise elementar dos complexos.

Aos professores da Pós-Graduação de Engenharia de Processos e de Engenharia e Ciência de Materiais.

Aos colegas técnicos do CDSA – Sumé, que me incentivaram e apoiaram, especialmente Norma, Aldre, Adriano, Amanda e Osvaldo.

Aos colegas do Laboratório de Termoanálises da UFCG, Laríssea, Jucielle, Tatiara, Tiago, Pablo.

Aos alunos e amigos do grupo LASMAV: Adna, Dani, Isis, Joseane, Ângela e Valdênia.

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram com este trabalho.

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPÓS OBTIDOS POR COMPLEXAÇÃO DE LANTANÍDEOS COM TIO-HIDANTOÍNA E 1,10'-FENANTROLINA

RESUMO

A busca por inovações tecnológicas nos últimos anos cada vez mais se intensifica. Neste contexto, dois importantes grupos, os lantanídeos e as hidantoínas se destacam com importantes contribuições em diversas áreas de pesquisas apresentando vasto campo de aplicações. Nesses termos, esta pesquisa teve como objetivo sintetizar e caracterizar nanocomplexos dos íons lantanídicos: Eu^{+3} , Er^{+3} e Nd^{+3} com 5-(4-metilfenil)-3-fenil-2-tioxo-imidazolidin-4-ona (HPA) e um segundo ligante, 1,10'-fenatrolina (Phen), almejando obter complexos com propriedades biológicas. Partindo da reação entre os cloretos dos respectivos lantanídeos com os ligantes orgânicos, sob refluxo de aproximadamente 8 horas e temperatura de 60°C , foram obtidos os complexos de európio, érbio e neodímio. Os nanocomplexos em pó foram caracterizados utilizando técnicas de análises espectroscópicas, térmicas e estrutural. Os complexos de íons lantanídicos apresentaram resultados da análise elementar conforme a estequiometria proposta (1:3:1). A coordenação dos ligantes com os íons lantanídicos ocorreu através dos átomos de oxigênio e enxofre da estrutura do 5-(4-metilfenil)-3-fenil-2-tioxo-imidazolidin-4-ona (HPA) e dos átomos de nitrogênio ($\text{C}=\text{N}$) da 1,10'-fenatrolina, que podem ser observados nos espectros de infravermelho, através dos deslocamentos dessas bandas presentes nos ligantes livres e coordenados. Os espectros UV-Vis apresentaram discretos deslocamentos e mudanças nas intensidades das bandas de absorção dos complexos em relação ao ligante HPA. As curvas TG/DTG do ligante HPA apresentou 3 etapas de decomposição, enquanto, que os complexos apresentaram 4 etapas. O nanocomplexo de Eu^{+3} apresentou menor estabilidade térmica, o que possibilita o uso destes pós como fármacos. As curvas DSC dos nanocomplexos apresentaram uma série de eventos endotérmicos e exotérmicos correspondentes a processos de decomposição, desidratação, fusão e volatilização que corroboram com as curvas termogravimétricas. Todos os complexos lantanídicos obtidos apresentaram dimensões nanométricas, e o complexo de neodímio apresentou a estrutura mais cristalina.

Palavras Chave: Lantanídeos, Hidantoínas, Complexos, Ligantes orgânicos.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION POWDERS OBTAINED BY LANTHANIDE COMPLEXATION WITH HYDANTOIN AND 1,10'- PHENANTHROLINE

ABSTRACT

The search for technological innovations in recent years increasingly intensifies. In this context, two major groups, the lanthanides and hydantoins stand out with important contributions in many areas of research showing wide field of applications. In these terms, this research aims to synthesize and characterize complex of lanthanide ions: Eu^{+3} , Ho^{+3} , Er^{+3} and Nd^{+3} with 5-(4-methyl-phenyl)-3-phenyl-2-thioxo-imidazolidin-4-one (HPA) and a second linker, 1,10-phenanthroline (Phen), aiming to obtain complexes with biological properties. From the reaction between the chlorides of lanthanides with the respective organic ligands under reflux for approximately 8 hours and 60°C , were obtained complexes of europium, holmium, erbium and neodymium. The powder complexes were characterized using spectroscopic techniques, thermal and structural analyzes. The complexes of lanthanide ions showed elemental analysis results according to the proposed stoichiometry (1:3:1). The coordination of the ligands with lanthanide ions occurred through oxygen and sulfur atoms in the structure of 5-(4-methylphenyl)-3-phenyl-2-thioxo-imidazolidin-4-one (HPA) and nitrogen atoms (C = N) of 1,10-phenanthroline, which can be observed in the infrared spectra, through the displacement of these bands present in free and coordinated ligands. UV-Vis spectra showed discrete displacements and changes in the intensities of the absorption bands of the complex compared to the HPA binder. The TG/DTG curves HPA binder 3 had decomposition steps, while the complexes showed 4 and 5 steps. The complex synthesized Er^{+3} showed higher thermal stability. The DSC curves of the complexes showed a series of endothermic and exothermic events corresponding to decomposition processes, dehydration, fusion and volatilization, corroborating the thermogravimetric curves. All lanthanide complexes obtained showed nanometric dimensions, and neodymium complex presented the most crystalline structure.

Keywords: Lanthanides, Hydantoines, Complexes, Organic ligands.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema do efeito antena de um complexo lantanídico.....	27
Figura 2.2 - Esquema do efeito antena de um complexo lantanídico.....	28
Figura 2.3 - Fórmulas estruturais dos ligantes heterobi(tris)aris, bipyridina (A), terpiridina (B) e fenantrolina (C).....	32
Figura 2.4 - Obtenção da hidantoína (1) a partir do ácido aloxânico e do bromo acetilureia.....	33
Figura 2.5 - Estruturas da hidantoína e dos tio-derivados.....	33
Figura 3.1 - Obtenção do composto C-4-metilfenilglicina.....	49
Figura 3.2 - Obtenção do composto 5-(4-metilfenil)-3-fenil-2-tioxo-imidazolidin-4-ona (HPA).....	50
Figura 3.3 - Sistema utilizado nas sínteses dos nanocomplexos.....	52
Figura 4.1- Phen (A), HPA (B), Eu(HPA) ₃ Phen (C), Er(HPA) ₃ Phen (D), Nd(HPA) ₃ Phen (E).....	58
Figura 4.2 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do ligante HPA.....	59
Figura 4.3 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do ligante phen.....	60
Figura 4.4 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do complexo Eu(HPA) ₃ Phen.....	61
Figura 4.5 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do complexo Er(HPA) ₃ Phen.....	62
Figura 4.6 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do complexo Nd(HPA) ₃ Phen.....	63
Figura 4.7 - Espectro de Absorção na Região UV-Vis dos ligantes HPA e Phen, e dos complexos obtidos nas sínteses.....	65
Figura 4.8 - Fórmula estrutural do primeiro modelo dos complexos de íons lantanídicos (Ln = Eu ⁺³ , Er ⁺³ e Nd ⁺³).....	67
Figura 4.9 - TG/DTG da amostra de Phen aquecida da temperatura ambiente até 500°C, razão de aquecimento a 10°C.min ⁻¹ em uma atmosfera de nitrogênio.....	67
Figura 4.10 - TG/DTG da amostra de HPA aquecida da temperatura ambiente até 1000°C, razão de aquecimento a 10°C.min ⁻¹ em uma atmosfera de nitrogênio.....	68
Figura 4.11 - TG/DTG da amostra de Eu(HPA) ₃ Phen aquecida da temperatura ambiente até 1100°C, razão de aquecimento a 10°C.min ⁻¹ em uma atmosfera de nitrogênio.....	70

Figura 4.12 - TG/DTG da amostra de Er(HPA) ₃ Phen aquecida da temperatura ambiente até 1100°C, razão de aquecimento a 10°C.min ⁻¹ em uma atmosfera de nitrogênio.	71
Figura 4.13 - TG/DTG da amostra de Nd(HPA) ₃ Phen aquecida da temperatura ambiente até 1100°C, razão de aquecimento a 10°C.min ⁻¹ em uma atmosfera de nitrogênio.	73
Figura 4.14 - Curva DSC do ligante HPA obtida com fluxo de 50 ml.min ⁻¹ de nitrogênio e razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ aquecida da temperatura ambiente até 400°C.	75
Figura 4.15 - Curva DSC do ligante Phen obtida com fluxo de 50ml.min ⁻¹ de nitrogênio e razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ aquecida da temperatura ambiente até 400°C.	76
Figura 4.16 - Curva DSC do complexo Eu(HPA) ₃ Phen obtida com fluxo de 50 ml.min ⁻¹ de nitrogênio e razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ aquecida da temperatura ambiente até 400°C.....	76
Figura 4.17 - Curva DSC do complexo Er(HPA) ₃ Phen obtida com fluxo de 50ml.min ⁻¹ de nitrogênio e razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ aquecida da temperatura ambiente até 400°C.....	77
Figura 4.18 - Curva DSC do complexo Nd(HPA) ₃ Phen obtida com fluxo de 50ml.min ⁻¹ de nitrogênio e razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ aquecida da temperatura ambiente até 400°C.....	78
Figura 4.19 - Difratoograma de raios-X do ligante Phen.....	79
Figura 4.20 - Difratoograma de raios-X do complexo Eu(HPA) ₃ Phen.	80
Figura 4.21 - Difratoograma de raios-X do complexo Er(HPA) ₃ Phen.....	80
Figura 4.22 - Difratoograma de raios-X do complexo Nd(HPA) ₃ Phen.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Reagentes, solventes e padrões – fórmula e procedência.	48
Tabela 4.1 - Fórmula molecular, massa molar e coloração dos ligantes e complexos.	57
Tabela 4.2 – Solubilidade dos complexos sintetizados em diferentes solventes.....	58
Tabela 4.3 - Análise Elementar dos complexos obtidos.	59
Tabela 4.4 - Principais bandas de Absorção na Região do Infravermelho dos ligantes e dos complexos lantanídicos.....	64
Tabela 4.5 - Principais bandas de absorção na região do UV-Vis dos ligantes (HPA e Phen) e dos complexos lantanídicos $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$, $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ e $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$	65
Tabela 4.6 - Dados da decomposição térmica dos ligantes Phen e HPA, obtidos a razão de $10^\circ\text{C. min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.....	69
Tabela 4.7 - Dados da decomposição térmica do complexo $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$, obtidos a razão de $10^\circ\text{C. min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.....	70
Tabela 4.8 - Dados da decomposição térmica do complexo $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$, obtidos a razão de $10^\circ\text{C. min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.....	72
Tabela 4.9 - Dados da decomposição térmica do complexo $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$, obtidos a razão de $10^\circ\text{C. min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.....	74
Tabela 4.10 - Tamanho de cristalito e cristalinidade dos complexos e do ligante phen.	79

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Configurações eletrônicas e estados de oxidação dos lantanídeos.....24

LISTA DE ABREVIATURAS

LED – Light Emission Device

Phen – 1,10' – fenantrolina

HPA - 5-(4-metilfenil)-3-fenil-2-tioxo-imidazolidin-4-ona

DRX – Difração de Raios – X

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

TG – Termogravimetria

DTG – Termogravimetria Derivada

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

DMCL – Dispositivo Molecular Conversor de luz

OLEDs – Dispositivo Orgânico Emissores de Luz

Pt – Platina

EDTA – Etilenodiaminatetraacético

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFPB – Universidade Federal da Paraíba

ICDD - International Center for Diffraction Data

CSD - Cambridge Structural Database

SUMÁRIO

Capítulo 1	18
1 INTRODUÇÃO	20
1.1. OBJETIVOS	20
1.1.1. Objetivo Geral	20
1.1.2. Objetivos Específicos	20
Capítulo 2	22
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 Lantanídeos	23
2.1.1 Propriedades dos íons lantanídeos	25
2.1.2 Complexos lantanídicos e suas aplicações	29
2.2 Ligantes heterobi(tri)aris	31
2.3 Derivados imidazolidínicos e tio-imidazolidínicos	32
2.3.1 Fundamentos e reações	32
2.3.2 Aplicações	36
2.4 Técnicas de caracterização para complexos lantanídicos	40
2.4.1 Análise Elementar	40
2.4.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	41
2.4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis (UV-Vis)	42
2.4.4 Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)	43
2.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	44
2.4.6 Difração de Raios-X (DRX)	45
Capítulo 3	47
3 METODOLOGIA	48
3.1 Reagentes e produtos utilizados nas sínteses	48
3.2 Preparação do derivado tio-imidazolidínico HPA	48
3.2.1 Obtenção do composto C-4-metilfenilglicina	49
3.2.2 Obtenção do composto HPA	49
3.3 Preparação dos cloretos lantanídicos	50
3.3.1 Preparação da solução 0,7 M de ácido clorídrico	50
3.3.2 Preparação da solução Tampão Buffer pH = 6,0	50
3.3.3 Preparação da solução de xilenol orange (sólida) a 1,0%	51
3.3.4 Preparação da solução 0,01 M de EDTA	51
3.3.5 Sínteses dos cloretos lantanídicos	51
3.4 Síntese dos complexos de lantanídeos com derivados tio-imidazolidínicos e 1,10- fenantrolina	51
3.5 Caracterização	53
3.5.1 Análise Elementar (AE)	53
3.5.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	53
3.5.3 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-visível	53
3.5.4 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	54
3.5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	54
3.5.6 Difração de raios-X (DRX)	54
Capítulo 4	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 Ligantes orgânicos coordenados a metais lantanídicos	57
4.2 Caracterização	58
4.2.1 Análise Elementar (AE)	58

4.2.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	59
4.2.3 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-visível (UV-Vis)	64
4.2.4 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	67
4.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	75
4.2.6 Difração de raios- X (DRX).....	78
Capítulo 5.....	82
CONCLUSÕES	83
RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
REFERÊNCIAS.....	86
APÊNDICE A – SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO LIGANTE HPA/COMPLEXOS	99
APÊNDICE B – SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO LIGANTE PHEN/COMPLEXOS	100
APÊNDICE C – CURVAS TG-DTG ANALISADAS DO LIGANTE HPA	100
APÊNDICE D – CURVAS TG-DTG ANALISADAS DO LIGANTE PHEN	101
APÊNDICE E – CURVAS TG-DTG ANALISADAS DO COMPLEXO Eu(HPA) ₃ PHEN	102
APÊNDICE F – CURVAS TG-DTG ANALISADAS DO COMPLEXO Er(HPA) ₃ PHEN.....	103
APÊNDICE G – CURVAS TG-DTG ANALISADAS DO COMPLEXO Nd(HPA) ₃ PHEN.....	104
APÊNDICE H – CURVA DSC ANALISADA DO LIGANTE HPA	105
APÊNDICE I – CURVA DSC ANALISADA DO LIGANTE PHEN	106
APÊNDICE J – CURVA DSC ANALISADA DO COMPLEXO Eu(HPA) ₃ PHEN	107
APÊNDICE K – CURVA DSC ANALISADA DO COMPLEXO Er(HPA) ₃ PHEN	108
APÊNDICE L – CURVA DSC ANALISADA DO COMPLEXO Nd(HPA) ₃ PHEN	109

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

É de grande interesse científico e tecnológico o desenvolvimento de materiais fotoluminescentes a temperatura ambiente, por apresentarem um grande leque de aplicações em: LED's (Light Emission Device), displays, celulares, sensores, marcadores para fluoro-imunoensaios, painéis eletrônicos, diodos, entre outras.

Neste contexto, a busca por novos materiais com propriedades fotoluminescentes e farmacológicas, com custos adequados para determinada aplicação e que não apresentem efeitos tóxicos, vem se tornando um desafio a comunidade científica.

Os lantanídeos vêm despertando interesse tecnológicos, há muitos anos, devido as suas propriedades físicas e químicas. A atuação desses elementos em diversos segmentos, ocorre em função do aproveitamento de suas propriedades luminescentes com grande potencial para o desenvolvimento de dispositivos moleculares conversores de luz, os quais podem também ser utilizados como marcadores luminescentes em imunoensaios. Recentemente, pesquisas apontam os complexos de lantanídeos como uma alternativa no tratamento de câncer (AL MOMANI et al., 2013).

Na Farmacologia, grande parte das substâncias utilizadas nas soluções terapêuticas são provenientes de diversas origens sintéticas, dentre estas, destacam-se as hidantoínas e seus derivados que vem contribuindo fortemente na obtenção de novos fármacos com atividade antidiabética, antiarrítmicos, antitumoral e anticonvulsiva (BELOGLAZKINA et al., 2014). Nos últimos anos, estudos aplicados com hidantoínas complexados com metais têm crescido em função de suas propriedades biológicas, aparecendo como uma futura alternativa no tratamento de câncer (BAKALOVA; BUYUKLIEV; MOMEKOV, 2014). No entanto, ainda não existem estudos sobre as propriedades térmicas e luminescentes de lantanídeos coordenados com derivados tio-imidazolidínicos, tendo em vista o tipo de aplicação a que se pretende.

Em complexometria, a utilização das técnicas de caracterização é fundamental nas pesquisas e visa à compreensão de diferentes aspectos relativos à composição (massa molecular), estrutural (ligações químicas, estrutura cristalina) e espectroscópicos (Espectroscopia no infravermelho, espectroscopia no UV-Vis). Além

disso, técnicas específicas (térmicas e luminescentes) são também importantes para avaliar as propriedades físicas e químicas

Neste trabalho foram sintetizados três novos nanocomplexos lantanídicos coordenados a derivados tio-imidazolidínicos, e também um ligante heterobiaris, na perspectiva de estudar suas propriedades térmicas, tendo em vista a possibilidade de inserir no mercado um produto inédito com ampla aplicabilidade, a exemplo dos Dispositivos Moleculares Conversores de Luz e fármacos com atividades antitumorais, entre outras.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. *Objetivo Geral*

Este trabalho teve como objetivo desenvolver nanopós obtidos por complexação de lantanídeos com tio-hidantoína e ligante heterobiaris, bem como caracterizar por técnicas espectroscópicas e estruturais, além de verificar suas propriedades térmicas e luminescentes visando propor uma aplicação para este novo material.

1.1.2. *Objetivos Específicos*

- Sintetizar nanopós lantanídicos coordenados com tio-hidantoína e 1,10'-fenantrolina.
- Caracterizar os nanopós por Análise Elementar, como forma de verificar a estequiometria dos complexos obtidos.
- Caracterizar os nanocomplexos utilizando as seguintes técnicas espectroscópicas: Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho por Transformações de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-Visível (UV-Vis)
- Verificar termicamente os nanocomplexos utilizando as técnicas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), como forma de avaliar o comportamento térmico.

- Caracterizar estruturalmente os nanocomplexos lantanídicos por Difração de Raios-X (DRX) visando observar a cristalinidade, tamanho de cristalito e a morfologia dos mesmos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Lantanídeos

Os lantanídeos são também conhecidos pelo nome de “terras raras”, dado as 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 nem liberavam gás ao se combinar com ácidos (SILVA, 2012).

O termo terras raras foi definido como um grupo constituído dos elementos ítrio (Y, Z = 39) e escândio (Sc, Z = 21), e dos elementos lantanídeos. A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) convencionou que o uso do termo lantanídeo é somente para os elementos compreendido entre o Lantânio (La) e o Lutécio (Lu).

Segundo Lee et al. (1999), o termo “terra raras” é uma denominação inadequada, pois muitos deles não são particularmente raros, pois há lantanídeos mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) do que muitos outros elementos. Por exemplo, os elementos túlio e lutécio que são terras raras menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata e o bismuto (MARTINS; ISOLANI, 2005). Segundo De Sá et al (2000), o descobrimento e o início da separação das terras raras datam do final do século XVIII, quando a gadolinita foi descoberta.

Uma das principais fontes minerais constituintes de lantanóides é a monazita, que contém uma mistura de lantanóides e tório, a bastnaesita, e o xenotímio, o qual é a principal fonte dos lantanídeos mais pesados (SHRIVER; ATKINS, 2008). No caso da obtenção dos íons lantanídicos extraídos a partir desses minerais são utilizadas as técnicas de oxirredução, extração líquido-líquido em múltiplas etapas, além da técnica de cromatografia de troca iônica quando se deseja obter íons individuais lantanídicos de pureza elevada. Em 1946, o promécio, foi obtido artificialmente, e estudado por Oak Ridge, no Tennessee, EUA (LEE et al., 1999).

Os elementos terras raras são tipicamente dispersos e são encontrados raramente em depósitos minerais concentrados e economicamente exploráveis (XIE et al., 2014). A China destaca-se na atualidade como o maior produtor mundial de elementos terras raras (XIE et al., 2014). Além disso, o governo chinês tem restringido sua exportação, e incentivado o uso doméstico, com pesquisas e inovações

tecnológicas. Esta restrição chinesa tem sido motivo de preocupação das nações que utilizam os terras raras em aplicações modernas (GOLDMAN, 2014).

O Brasil já se destacou nas décadas de 40 e 50 dominando o processo de extração, separação e obtenção de óxidos de elevada pureza. Além disso, foi um dos principais fornecedores mundiais de monazita e terras raras purificadas (DE SOUSA FILHO e SERRA, 2014). No ano de 2013, o governo brasileiro anunciou a elaboração do novo Marco Regulatório da Mineração de Terras Raras e a implementação do “Plano de Mineração Nacional 2030” (SENADO, 2013).

Segundo Jones e Vargas (2002), o ano de 1913 marca o ingresso da série dos lantanídeos na tabela periódica. Esta série de elementos encontra-se no 6º período da tabela periódica. O Quadro 2.1 abaixo apresenta os elementos, símbolos, configurações eletrônicas dos átomos e dos íons, e os estados de oxidação da série dos lantanídeos.

Quadro 2.1 - Configurações eletrônicas e estados de oxidação dos lantanídeos.

Elementos	Símbolo	Configuração eletrônica do átomo	Configuração eletrônica M^{3+}	Estados de oxidação
Lantânio	La	$[Xe] 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^0$	+III
Cério	Ce	$[Xe]4f^3 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^1$	+III +IV
Praseodímio	Pr	$[Xe] 4f^4 6s^2$	$[Xe] 4f^2$	+II +III
Neodímio	Nd	$[Xe] 4f^5 6s^2$	$[Xe] 4f^3$	+II +III
Promécio	Pm	$[Xe] 4f^6 6s^2$	$[Xe] 4f^4$	+II +III
Samário	Sm	$[Xe] 4f^7 6s^2$	$[Xe] 4f^5$	+II +III
Európio	Eu	$[Xe] 4f^7 6s^2$	$[Xe] 4f^6$	+III
Gadolínio	Gd	$[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^7$	+III
Térbio	Tb	$[Xe] 4f^9 6s^2$	$[Xe] 4f^8$	+III +IV
Disprósio	Dy	$[Xe] 4f^{10} 6s^2$	$[Xe] 4f^9$	+III +IV
Hólmio	Ho	$[Xe] 4f^{11} 6s^2$	$[Xe] 4f^{10}$	+III
Érbio	Er	$[Xe] 4f^{12} 6s^2$	$[Xe] 4f^{11}$	+III
Túlio	Tm	$[Xe] 4f^{13} 6s^2$	$[Xe] 4f^{12}$	+II +III
Itérbio	Yb	$[Xe] 4f^{14} 6s^2$	$[Xe] 4f^{13}$	+II +III
Lutécio	Lu	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^{14}$	+III

Fonte: Adaptado da Tabela Periódica.

Poderia se esperar que os 14 elementos do cério ao lutécio, fossem obtidos pela adição sucessiva de 1, 2, 3..., 14 elétrons ao nível 4f. Contudo, exceto no caso do Ce, Gd e Lu, o deslocamento do elétron 5d para o nível 4f é energeticamente mais

favorável. Gd mantém o arranjo $5d^1$, porque isso deixa o subnível 4f semipreenchido, o que é energeticamente mais favorável. Lu mantém o arranjo $5d^1$, porque o nível 4f já está totalmente preenchido (LEE et al., 1999). Apesar de alguns íons lantanídeos possuírem estados de oxidação atípicos que predominam quando o íon tem uma subcamada vazia (f^0), semipreenchida (f^7) ou cheia (f^{14}), os lantanídeos se caracterizam pela química dos elementos no estado de oxidação (+III), no qual os orbitais 4f estão localizados na parte interna e sendo totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, e assim tendo envolvimento limitado com os orbitais ligantes (LEE et al., 1999). O alto caráter iônico dos complexos de íons lantanídicos é justificado pelo limitado envolvimento dos orbitais f nas ligações conforme observado no Quadro 1 (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Três estados de oxidação são encontrados para os lantanídeos (+II, +III ou +IV), porém, o estado trivalente é mais comum e mais estável termodinamicamente. Segundo Martins e Isolani (2005), o estado de oxidação (+III) depende da configuração eletrônica, mais também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções. Os únicos elementos nos estados (+II) (+IV), que têm uma química em solução aquosa, são os íons Sm^{+2} , Eu^{+2} , Yb^{+2} e Ce^{+4} . Este último íon tem relevante estabilidade em solução aquosa, podendo ser encontrado neste estado de tetravalência em alguns compostos de alto poder oxidante (LEE et al., 1999; MARTINS; ISOLANI, 2005). Outros elementos que se encontram no estado tetravalente são térbio, praseodímio e neodímio, instáveis em solução, e podendo ser obtidos somente como sólidos, na forma de fluoretos ou óxidos (podem ser não estequiométricos) (SHRIVER et al., 2008).

2.1.1 Propriedades dos íons lantanídeos

As propriedades dos íons metálicos são determinadas pelo seu tamanho e sua carga. Praticamente todos os lantanídeos são geralmente trivalentes e possuem tamanhos quase idênticos. Estas características deixam esses elementos com propriedades químicas e físicas semelhantes, e assim exigindo um trabalho imenso para separá-los com a obtenção de espécies relativamente puras (MARTINS e ISOLANI, 2005). Nos compostos trivalentes, os orbitais 4f ficam localizados na parte interna do átomo, e dessa forma ficam totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, e assim não participando das ligações, apenas com um pequeno

envolvimento com os orbitais dos ligantes. Portanto, os íons formam complexos com alto caráter iônico (LEE et al., 1999) .

Uma característica peculiar dos lantanídeos é o fenômeno denominado “contração lantanídica”, que consiste numa significativa diminuição de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento do número atômico. Ao adicionar um elétron no orbital 4f quando o número atômico cresce, aumenta-se a carga nuclear efetiva e então os elétrons são mais fortemente atraídos pelo núcleo. O aumento da atração é acarretado pela fraca blindagem que um elétron 4f exerce em outro elétron do mesmo orbital. A contração lantanídica é bem conhecida como um dos principais fatores que contribuem na versatilidade e mudanças estruturais nos complexos com metais do bloco “f” (AGUILÀ et al., 2013; HUTCHINGS et al., 2014).

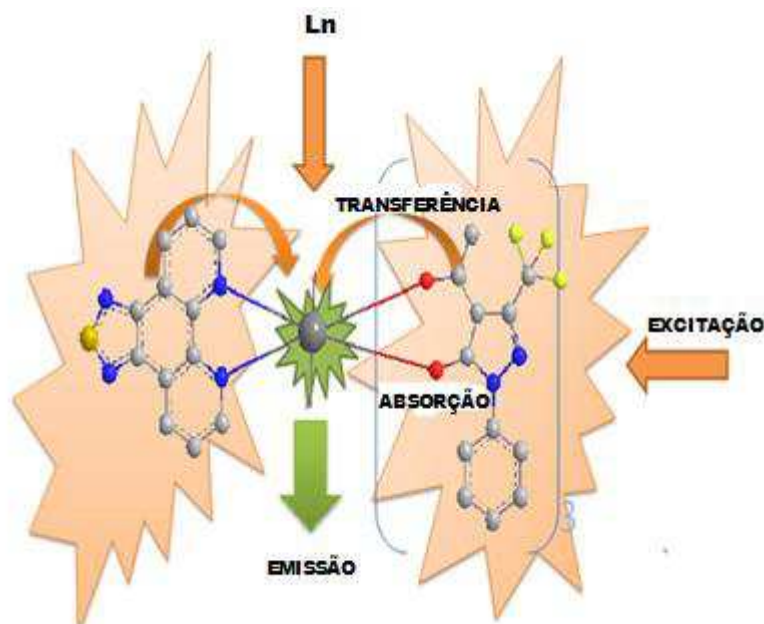
Segundo os conceitos ácidos e bases de Pearson (1963), os lantanídeos são classificados como ácidos duros, coordenando-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas que contenham oxigênio e nitrogênio. Embora o átomo de enxofre seja um doador mole, não são esperadas boas coordenações com lantanídeos, apesar disso, poucos complexos com essa característica têm sido obtidos e apresentados na literatura. Boland e colaboradores (2014) relataram um estudo de uma série de complexos de elementos lantanídicos (Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy e Yb) com ânions de difenilditiofosfinato em que a coordenação ocorre entre o íon lantanídico e o átomo de enxofre do ânion. A interação entre íons de gadolínio (III) com átomos de enxofre formando complexos com tetratiooxalato resultou em materiais com propriedades magnéticas interessantes quando comparadas aos complexos de gadolínio coordenados ao oxalato através do átomo oxigênio (BAUX et al., 2002). Liu, Jensen e Almond (2006) investigaram o comportamento das estruturas eletrônicas de complexos de elementos lantanídicos com ligantes doadores moles, e atribuiu a baixa energia de ligação devido a coordenação ter ocorrido entre o metal lantanídico e o átomo de enxofre.

Uma das principais e mais importante característica dos lantanídicos são as propriedades relativas a parte de emissão de cores. As emissões de cores observadas devem-se às transições *f-f*. Rigorosamente, tais transições são proibidas pela regra de seleção de Laporte, pois a variação no número quântico secundário é igual a zero. Assim, as cores observadas são pouco intensas, pois as transições eletrônicas dependem da relaxação dessa regra. Os orbitais *f* são orbitais internos e se situam numa região mais interna do átomo. Assim, estão bem protegidos das influências da

vizinhança, tais como a natureza e o número de ligantes que formam os complexos, e as vibrações dos ligantes. Portanto, a posição da banda de absorção (isto é, a cor) não varia em função do tipo de ligantes coordenados (LEE et al., 1999).

Segundo Giroto (2010), todos os lantanídeos (+III) exibem alguma emissão luminescente, com exceção dos íons La^{+3} , f^0 , e Lu^{+3} , f^{14} . Os íons Eu^{+3} e Tb^{+3} emitem fortemente na região visível devido a seu particular longo tempo de decaimento e por possuírem estreitas bandas de emissão (VUOJOLA e SOUKKA, 2014). Silva (2012) relata que os íons lantanídeos podem ser excitados diretamente através da absorção de radiação eletromagnética. Portanto, são necessárias fontes de radiação intensas para excitá-los, como lasers, devido a sua baixa absorvidade molar. Uma maneira alternativa de excitar os lantanídeos com relativa facilidade é transferindo energia para um ligante, que é excitado, e este transfere a energia para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência (MARTINS e ISOLANI, 2005). Este efeito é conhecido como efeito antena (Figura 2.1).

Figura 2.1 - Esquema do efeito antena de um complexo lantanídico.



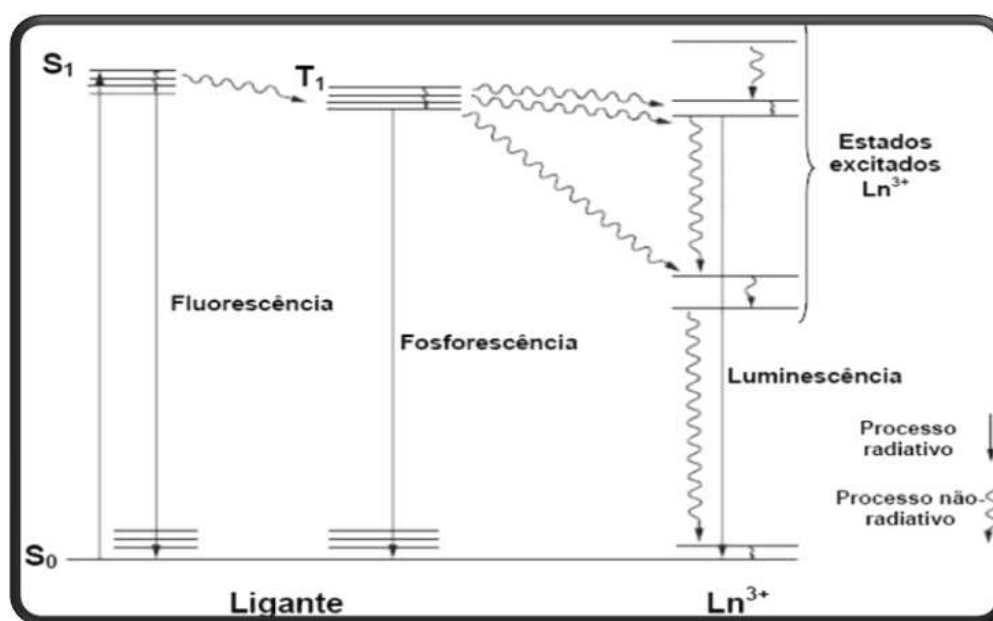
Fonte: Giroto (2010).

A Figura 2.1 também pode ser descrita como um Dispositivo Molecular Conversor de Luz (DMCL), em que consiste basicamente 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 (SILVA, 2012). Estes DMCL's podem encontrar diversas aplicações, tais como: marcadores luminescentes em fluoro-imunoensaios, mini-lasers, fósforos para lâmpadas fluorescentes, detectores solares e micro dispositivo eletroluminescente (FENG e ZHANG, 2013).

O mecanismo de transferência de energia ligante-metal explica o processo de luminescência observado nos complexos contendo íons lantanídicos (Figura 2.2).

Figura 2.2 - Esquema do efeito antena de um complexo lantanídico.



Fonte: Cotton (2013).

Cotton (2013) descreve os principais processos foto físicos, envolvendo mecanismos de transferência de energia intramolecular em compostos de coordenação contendo íons lantanídicos, conforme observados na Figura 2.2, podem ser descritos como:

- Absorção de energia na região ultravioleta pelos ligantes, levando a promoção de um elétron do estado singlete fundamental (S_0) para o estado singlete excitado (S_1);
- O estado S_1 pode retornar ao estado fundamental de forma não radioativa ou radioativa, sendo este último caso chamado de fluorescência ($S_0 \leftarrow S_1$);

- O estado tripleto pode retornar para o estado fundamental de forma radioativa (fosforescência) ou ainda transferir energia de forma não radioativa para um nível excitado do Ln^{3+} ;
- O íon 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 o térbio na região do verde.

Yip et al. (2012) argumenta que ligantes que apresentem boas propriedades de absorção de UV, ausência de modos vibracionais de alta frequência e com a presença de átomos doadores no estado excitado são importantes critérios na escolha de ligantes. Outros fatores tais como temperatura e solvente também têm grande importância na eficiência no processo de conversão de luz (ZHAO et al., 2013). Segundo Bejan (2006), alguns pré-requisitos são necessários para que um complexo lantanídico apresente-se como um bom DMCL: i) os ligantes devem ser cromóforos com elevada absorvidade ($\epsilon > 10^4$) na região UV; ii) o nível do estado tripleto deve estar quase-ressonante e ligeiramente acima do nível emissor do Ln(III) ; iii) pequena distância doador-receptor (ligante-metal); iv) não-sobreposição da banda de absorção do ligante com a banda de emissão do metal; v) ausência de bandas de transferência de cargas; vi) sempre que possível moléculas do solventes coordenados devem ser substituídas por ligantes heterobiaris.

2.1.2 Complexos lantanídicos e suas aplicações

Entre 1930 e 1940 foram realizados os primeiros estudos espectroscópicos de soluções aquosas de lantanídeos, e durante este período descobriram que alguns ligantes orgânicos, tais como salicilaldeído e benzoilacetona, possuíam a capacidade de fotosensibilizar a luminescência de íons európio quando excitado na região ultravioleta (UV) (VUOJOLA e SOUKKA, 2014). Estes primeiros resultados foram fundamentais para que ocorresse um rápido crescimento no número de estudos e aplicações nesse campo de pesquisa.

O desenvolvimento de pesquisas nos últimos anos vem intensificando o uso de complexos de terras raras como dopantes em diversos tipos de matrizes poliméricas, no qual, a combinação das propriedades espectroscópicas dos complexos de terras raras associada com as propriedades físicas e químicas peculiares dos polímeros tem

sido os motivos destas pesquisas (FORSTER et al., 2013). Em pesquisa com Filmes de polihidroxitirato dopados com íons de térbio apresentou um aumento na eficiência de luminescência comparado com o complexo puro, indicando que a matriz polimérica atua com centro de sensibilização (FENG e ZHANG, 2013).

Pesquisas com terras raras também têm sido direcionadas para o desenvolvimento de sensores de temperatura conhecidos como sensor óptico (ANURAG; RAI, 2016). Os princípios físicos desses sensores são baseados no controle da variação da intensidade de fluorescência (FIR), técnica esta que tem atraído considerável atenção por apresentar elevadas medidas sensíveis e precisas (ZHAO et al., 2013). Os resultados de uma pesquisa com vidro fluorofosfato de zinco dopados com baixas concentrações de íons de Er^{+3} revelam que pode ser útil como sensor de temperatura óptico devido à alta sensibilidade e a ausência de processos de transferência de energia não radioativa (VIJAYA et al., 2013).

As β -dicetonas são os ligantes mais comuns em sistemas luminescentes com terras raras por possuírem alta eficiência de emissão, tempo de vida longo, largo deslocamento de Stokes e elevada estabilidade com os íons Ln^{+3} (SANTOS; MESQUITA, 2015). Moraes, Souza e Lopes (2005) com interesse no design de novos complexos de íons lantanídicos, que ampliam seu potencial de aplicação, sintetizou e realizou estudo das propriedades térmicas de complexos de térbio com β -dicetonas, fenantrolina e bipyridina e observou que o complexo de fórmula $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ é mais estável termicamente, o que sugere aplicação desse material em Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs). Composto de β -dicetona coordenado com európio tem sido o complexo lantanídico mais estudado, pois, emite forte emissão ao redor de 614 nm, e isto tem atraído grande interesse com potenciais aplicações no desenvolvimento de novos componentes optoeletrônicos e multicomponentes OLEDs (TAYDAKOV et al., 2016).

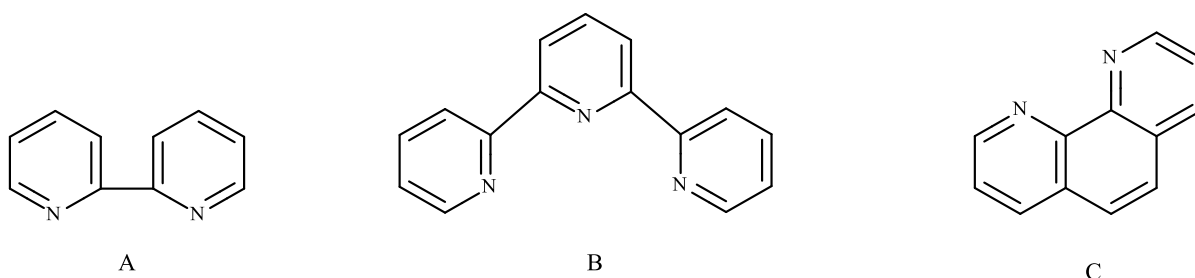
Shelsea et al. (2010) sintetizaram complexos de íons lantanídicos com compostos mesoiônicos e resultou na obtenção de dois complexos orgânicos com características cristalinas e visando aplicações na área da saúde. Complexos de Eu^{+3} com ligantes mistos com propriedades biológicas foram sintetizados, e observou além de um grau de pureza satisfatório, a emissão do íon európio, pela transferência de energia ligante-íon, o que possibilita também o uso desse material em Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) (SILVA, 2012).

Dentre todas as aplicações aqui relatadas, os íons e os complexos lantanídicos são vislumbrados como promissores em aplicações biológicas. Relatos encontrados na literatura afirmam que os íons e complexos atuam como eficientes agentes antimicrobiano e antitumoral (GALICO et al., 2014; WOZNICKA et al., 2007). Um dos fatores que diferenciam os íons lantanídicos em relação aos metais pesados é sua baixa toxicidade, quando utilizado em baixas concentrações. Esta tendência é determinada pelo grau de desvio tendo como íon referência Ca^+ . O grau de desvio dos íons lantanídeos é pequeno, pois há algumas propriedades semelhantes com o íon Ca^+ (WANG et al., 1999). Complexos de hólmio (III) e praseodímio (III) com ácidos cumarino-3-carboxílico apresentaram efeitos inibitórios na proliferação de linhagens de células tumorais (KOSTOVA; STEFANOVA, 2010). Reji, Pearl e Rosy (2013) sintetizaram e avaliaram a atividade anticancerígena de complexos lantanídicos de Eu(III), Gd(III), Nd(III), Sm(III) e Tb(III) com ácido feniltioacético. Os resultados deste trabalho indicaram que os complexos de Eu(III) e Nd(III) apresentaram melhores desempenho contra células cancerígenas do colo cervical. Terras raras (La^{+3} , Ce^{+3} , Nd^{+3} , Er^{+3} , Gd^{+3}) coordenados com 1,10'-fenantrolina exibiram excelentes habilidades anticancerígena contra tumores, tornando-se uma potencial opção na medicina contra o câncer (DONGFANG; SHUZH; GUANGYING, 2008).

2.2 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 (Figura 2.3) 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 químicas e físicas que permitem seu uso de forma favorável comparativamente a outros complexos (SILVA, 2012).

Figura 2.3 - Fórmulas estruturais dos ligantes heterobi(tris)aris, bipyridina (A), terpiridina (B) e fenantrolina (C).



Fonte: Própria (2016).

A 1,10-fenantrolina (Phen) é um clássico ligante quelante bidentado e que desempenha um importante papel no desenvolvimento da química de coordenação como um versátil material de partida nas sínteses orgânica, inorgânica e supramolecular (BENCINI; LIPPOLIS, 2010). A phen constitui um sistema heteroaromático planar, hidrofóbico, pobre em elétrons cujos átomos de nitrogênios estão bem posicionados para agir cooperativamente com os cátions. Essas características estruturais é que determinam a sua habilidade de coordenação com íons metálicos (MAHMOUD; IBRAHEEM, 2014). Du et al (2015) afirmam que a phen é um excelente ligante em efeito antena na luminescência de lantanídeos, desempenhando boa habilidade como segundo ligante.

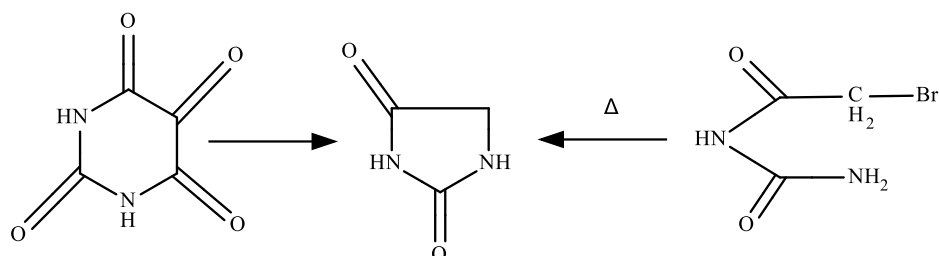
2.3 Derivados imidazolidínicos e tio-imidazolidínicos

2.3.1 Fundamentos e reações

Os primeiros relatos sobre hidantoína, segundo Ware (1950) foram apresentados em 1861 obtidos a partir da redução da alantoína. Daqui em diante, substâncias começaram a ser denominadas hidantoínas, desde que estivessem sido obtidas a partir da redução ou hidrogenação das alantoínas (LÓPEZ; TRIGO, 1985). A primeira fórmula estrutural da hidantoína foi sugerida no ano de 1870. Esta estrutura foi bastante criticada, pois, segundo os críticos, a melhor representação da hidantoína, seria na forma de um ciclo derivado da ureia (WARE, 1950). Atualmente, a hidantoína é denominada como 2,4-diceto-tetra-hidro-imidazol, sendo a denominação recomendada pela IUPAC como imidazolidina-2,4-diona. A Figura 2.4 apresenta a síntese de hidantoína obtida por duas rotas, sendo a primeira pela redução do ácido

aloxânico com ácido iodídrico, e a outra pelo aquecimento do bromo acetilureia. Estas sínteses foram realizadas por Bayer (SOUZA, 2010).

Figura 2.4 - Obtenção da hidantoína (1) a partir do ácido aloxânico e do bromo acetilureia.

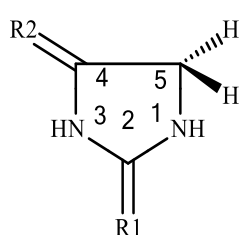


Fonte: Souza (2010).

Uma classe de compostos que possui uma íntima ligação com as hidantoínas são denominadas 2-tio-hidantoínas. Esta relação leva mais ou menos a apresentarem reações análogas na presença de reagentes semelhantes. Outro importante ponto a ser considerado em relação a 2-tio-hidantoína e seus derivados é o fato de serem facilmente convertidos em compostos oxigenados correspondentes. Neste contexto, além de serem mais facilmente preparado e isolado do que os compostos de oxigênio são também mais reativos (WARE, 1950).

Os tio-derivados são formados a partir da substituição dos átomos de oxigênio carbonílicos da hidantoína por átomos de enxofre, em uma ou mais posições, e, portanto, originando três derivados. De Oliveira et al. (2008) apresentaram de forma ilustrativa as possibilidades de substituição do oxigênio por enxofre, além da denominação para cada uma destas substituições (Figura 2.5).

Figura 2.5 - Estruturas da hidantoína e dos tio-derivados.



(a) R1 = O, R2 = O

(b) R1 = S, R2 = O

(c) R1 = O, R2 = S

(d) R1 = S, R2 = S

Fonte: De Oliveira et al. (2008).

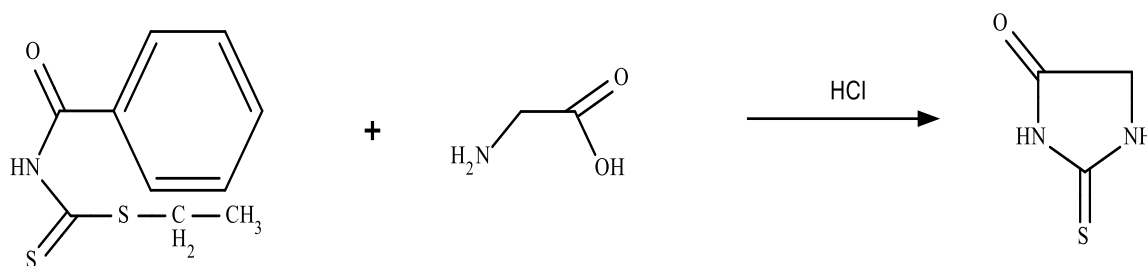
A denominação do tio-derivado dependerá da posição onde o átomo ou átomos de enxofre ocuparão no anel imidazolidínico. No caso a, temos a hidantoína (imidazolidina-2,4-diona). Quando X é substituído por enxofre (S), a estrutura fica com a denominação 2-tioxo-imidazolidina-4-ona (b). A substituição em Y de um átomo de oxigênio por enxofre altera a nomenclatura do anel para 4-tioxo-imidazolidina-2-ona (c). Quando átomos de enxofre (S) se encontram nas posições X e Y do anel, a estrutura denomina-se imidazolidina-2,4-ditiona (d). Com a substituição do oxigênio por enxofre no anel imidazolidínico, evidenciou-se um aumento da polarização do grupo tio-carbonila (DE OLIVEIRA *et al.*, 2008).

O crescente interesse pelas hidantoínas e seus derivados possibilitaram a busca por novas metodologias que propiciassem sínteses com melhores rendimentos, e produtos de maior pureza. Segundo Ware (1950), um dos métodos de ampla aplicação na síntese de hidantoínas é a reação dos ácidos α -amino com cianato de potássio. Esta reação foi apresentada em 1873, e tem sido aplicado na preparação de um largo número de reações que envolve os substituintes na posição C-5, bem como limitado número de substituintes da posição N-1. Foi adicionado neste método o aquecimento e o uso de ácido clorídrico no procedimento, e bons rendimentos quantitativos de hidantoínas foram obtidos a partir de éster etílico da glicina. Este método geral de síntese tem sido usado com um largo número de aminoácidos, bem como certos amidos e nitrilos (WARE, 1950). Vários outros métodos de obtenção e conversão de compostos heterocíclicos em hidantoínas são apresentados no trabalho publicado por López e Trigo (1985).

A primeira tentativa de obtenção de tio-hidantoína relatada na literatura não teve sucesso, mas após algumas mudanças no procedimento, a 2-tio-hidantoína foi sintetizada a partir da reação entre o hidrocloreto de etil-aminocetato na presença do tiocianato de potássio, ambos aquecidos entre 140 a 150°C, e sem solvente (DE OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Souza (2010) cita a obtenção do composto 2-tioxo-imidazolidina-4-ona a partir da reação do ácido benzoil-ditiocarbâmico etil éster com glicina em meio ácido (Figura 2.6).

Figura 2.6 - Descrição da síntese da 2-tioxi-imidazolidina por Wheels e colaboradores.



Fonte: Souza (2010).

López e Trigo (1985) relatam a importância do sistema anelar imidazolidínico e as possibilidades de modificações do anel com a introdução de grupos modificando à reatividade das hidantoínas, tio-hidantoínas e seus derivados. Neste contexto, a reatividade pode ser analisada pela introdução de grupos substituintes em cada uma das posições do anel imidazolidínico. Outra importante informação sobre a reatividade das hidantoínas e tio-hidantoínas é que podem reagir com reagentes eletrofílicos e nucleofílicos (LÓPEZ; TRIGO, 1985).

O nitrogênio da posição 3 (N-3) no anel da hidantoína é facilmente alquilado, devido estar favoravelmente localizado entre dois grupos carbonil ativos. Ware (1950) cita que Pinner descobriu que N-3 da hidantoína poderia ser alquilado através do tratamento com haletos alquílicos em solução alcalina. O nitrogênio da posição 1 (N-1) no anel da hidantoína, com comportamento diferente do N-3, não pode ser alquilado de forma direta. O N-1 pode se tornar reativo (ativo), quando o carbono da posição 5 (C-5) do anel da hidantoína está ligado com outro átomo por uma ligação dupla.

A introdução de átomos ou grupos no C-5 pode ser realizado através da condensação da hidantoína pela presença de grupo metilênicos muito reativo nesta posição (WARE, 1950). Em 1911 foram apresentados a condensação da hidantoína pelos aldeídos aromáticos gerando derivados insaturados na posição C-5 (GONZALES et al., 1978; WARE, 1950). Philips e Murphy (1951) apresentaram vários fatores que poderiam influenciar a reatividade nas reações de condensação: a susceptibilidade do carbono da carbonila a ataques nucleofílico, relacionada a efeitos eletrônicos e de ressonância; a reatividade do composto que apresenta o grupo metileno, tipo e quantidade de grupos ativadores presentes; a força da base catalítica; as condições da reação, como meio reacional, temperatura e tempo; o grau relativo

de estabilização por ressonância dos produtos e fatores estéricos. Philips e Murphy (1951) verificaram também que a reatividade do C-5 nas reações de condensação com aldeídos aromáticos é reduzida na presença de grupos doadores de elétrons, enquanto grupos retiradores de elétrons produzem um aumento da reatividade, uma vez que o caráter positivo do carbono da carbonila é ampliado.

A incorporação de átomos ou grupos no carbono da posição 2 (C-2) do anel da hidantoína ocorrem através da reação entre as 2-tio-hidantoínas e 2,4-ditio-hidantoína com agentes alquilantes, resultando na formação de derivados 2-alkil-mercaptano. As reações de alquilações com hidantoínas, apenas os átomos de nitrogênio serão alquilados (WARE, 1950). Em 1930 e 1931 a reação entre o átomo de oxigênio, no C-4 com grupo amino foi apresentada e foi obtido um derivado hidantoínico de quinolina.

Souza (2010) apresenta em seu trabalho várias formas de obtenção de derivados imidazolidínicos-2,4-diona substituídos. Além disso, Souza (2010) afirma que estes derivados podem ser obtidos de duas maneiras: diretamente da ciclização de intermediários que possuem grupos funcionais ou pela introdução dos grupos funcionais em anéis hidantoínicos não substituídos.

2.3.2 Aplicações

De Oliveira et al. (2008) destacam a importância dos derivados hidantoínicos e suas diversas aplicações biológicas, atuando como agentes antimicrobiano, anticonvulsivante e antiparasitária, além de várias outras aplicações. Marton et al. (1993) relatam o uso da iprodiona [3-(3,5-diclorofenil)-N-isopropil-2,4-dioximidazolidina-1-carboxiamida] como agente fungicida, inibindo a germinação dos esporos e o crescimento de micélios de fungos. Avendaño e Menendez (1999) relatam sobre as excelentes propriedades cicatrizantes da alantoína (5-ureido-hidantoína), e seu emprego na indústria de cosméticos. Outra aplicação importante da hidantoína é no tratamento de epilepsia, como um anticonvulsivante denominado 5,5-difenil-hidantoína (KONNERT et al., 2014). Handzlik et al (2012) afirmam que este composto a partir de 1970, devido suas propriedades particulares, passou também a ser utilizado como antiarrítmico cardíaco. O composto 3-benzil-5-(4-cloro-aril)-4-tioxiimidazolidin-2-ona aplicado como antiparasitário, apresenta boas propriedades esquistossomicidas (DA SILVA et al., 2012). Várias outras aplicações são encontradas

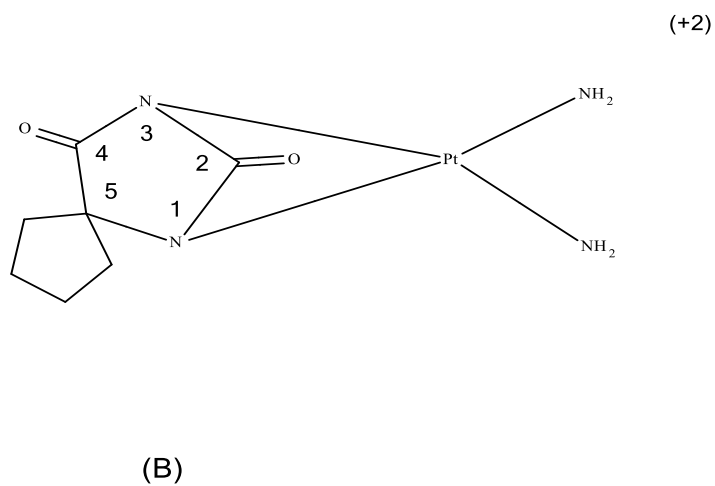
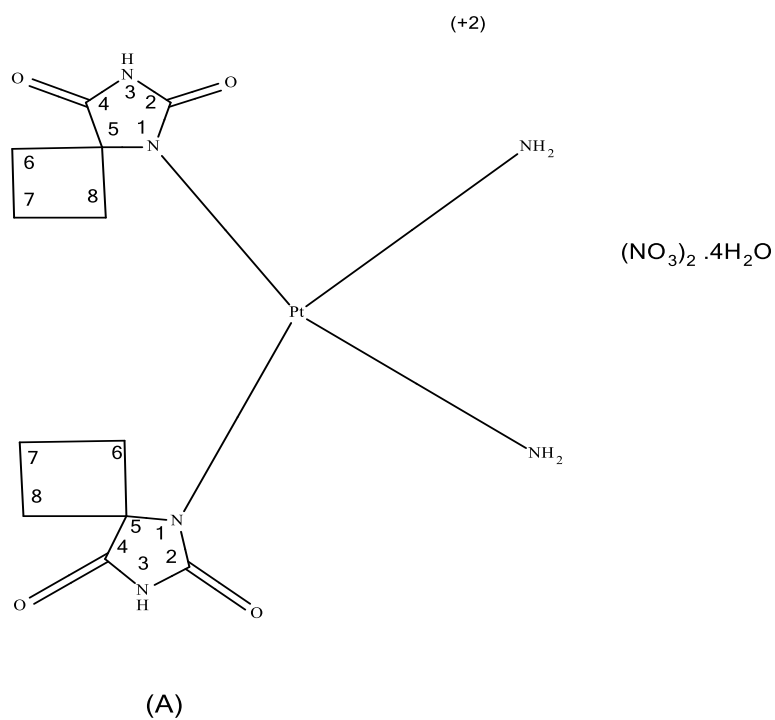
na literatura para as hidantoínas, tais como: atividade antitumoral (SALLAM et al., 2014), tratamento de complicações /diabéticas crônicas (LOPEZ e TRIGO, 1985), inibição de aldose redutase (HAN et al., 2015), atividades herbicidas (DELGADO et al., 2016) e como antisséptico (DE OLIVEIRA *et al.*, 2008).

As tio-hidantoínas e as ditio-hidantoínas também apresentam importantes aplicações. O composto 2,4-ditio-5,5-dimetil-hidantoína é relatado na literatura por apresentar ligeira ação hipnótica (HENZE; SMITH, 1943). O estudo sobre as atividades anticonvulsivas das hidantoínas e tio-hidantoínas de Dang e Madan (1994), revelou que as tio-hidantoínas possuem atividades anticonvulsivas superiores às hidantoínas. Marton et al. (1993) relatam que as 2-tio-hidantoínas apresentam atividades fungicidas e bactericidas.

Há um crescente interesse científico-tecnológico na síntese de íons metálicos coordenados com hidantoínas, em que se possam obter materiais com características e desempenho resultantes das excelentes propriedades apresentadas pelas hidantoínas, aliado ao vasto campo de aplicação que os íons metálicos já alcançaram. Apesar disso, as pesquisas vislumbram obter complexos biocompatíveis e que não comprometam ou danifiquem o metabolismo celular. Na Medicina, um dos mais importantes fármacos anticancerígenos utilizados no tratamento de diversos tipos de tumores malignos são os compostos a base de Pt (+II) (platina), ou melhor, isômero cisplatina (BAKALOVA et al., 2016). Apesar de eficiência desse isômero cis no combate ao câncer, o excesso pode comprometer a formação de glóbulos brancos (LEE et al., 1999). Estes glóbulos são os responsáveis pela defesa do organismo contra o ataque de bactérias e vírus. Diante desta limitação, pesquisadores buscam sintetizar e investigar complexos metálicos com atividade citotóxica e que minimizem os danos às células saudáveis.

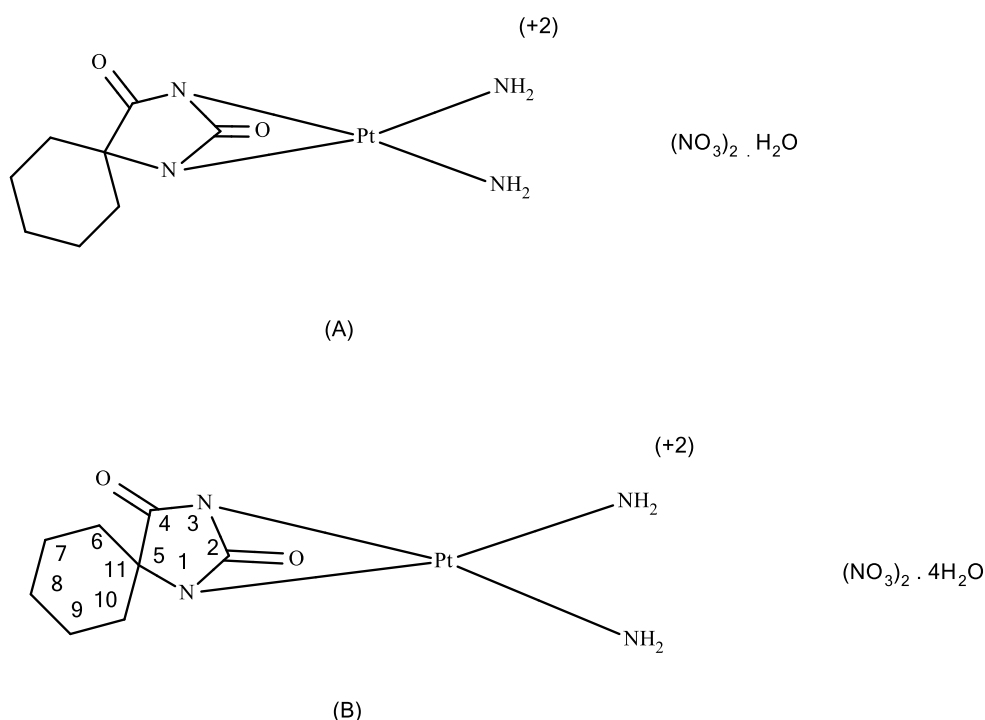
Puszy et al. (2011) avaliaram a susceptibilidade de células cancerígenas *in vitro* com hidantoínas complexadas com prata, e concluíram que estes complexos apresentaram fortes efeitos citotóxicos. Bakalova et. al. (2008), sintetizaram, caracterizaram e avaliaram a atividade biológica de imidazolidina complexada com Platina (II) e (IV), e observaram que este complexo exerceu atividade citotóxica em algumas linhagens de células tumorais. Bakalova (2008) apresenta em seu trabalho algumas estruturas de derivados de hidantoínas complexadas com platina, observou que os ligantes orgânicos são iônicos com ligação bidentada via átomos de nitrogênio (N-1 e N-3) (Figuras 2.7 e 2.8).

Figura 2.7 - Platina (II) coordenado com ciclobutanoespiro-5'-hidantoína (A) e com ciclopentanoespiro-5'-hidantoína (B).



Fonte: Bakalova (2008).

Figura 2.8 - Complexo de Platina (II) coordenado com ciclohexanoespiro-5'-hidantoína (A) e com ciclooctanoespiro-5'-hidantoína (B).



Fonte: Bakalova (2008).

Complexos de Pt(II), Pt (IV), Pd (II) e Pd (IV) com 3-amina-alfa-tetralonaespiro-5-hidantoína foram sintetizadas e estudadas quanto a atividade antitumoral em algumas linhagens de células. Os resultados mostraram que os complexos de Pt (II) obtidos apresentaram atividades tumorais superiores aos complexos de Pd, mas apresentaram valores inferiores às atividades dos fármacos de cisplatinas (BAKALOVA et al., 2013). Bakalova et al. (2014) observaram que os complexos de Pd(II) e Pd(IV) com 3-etil-5-metil-5-(4-piridil)-hidantoina apresentaram resultados citotóxicos eficientes no combate à proliferação de linhagens de células cancerígenas in vitro. Diferentemente dos complexos de platina, os complexos de paládio são muito mais lábeis por causa do efeito blindagem.

Hidantoínas coordenadas a íons de cobre (II) e cobalto (II) foram sintetizadas, caracterizadas e avaliadas biologicamente. Os espectros infravermelho revelaram que a coordenação dos metais ocorreu no grupo carbonila (C=O) presente na estrutura da hidantoína. Outra grande evidência da possível coordenação foi observada no espectro UV-Vis no qual apresentou alterações no pico máximo de absorção da

hidantoína em relação ao complexo obtido. Quanto às propriedades biológicas foram demonstrados que os complexos de Cu(II) e Co(II) apresentaram atividades citotóxicas contra linhagens de células malignas (GEORGIEVA; TODOROV; WESSELINOVA, 2014).

Diante deste contexto, percebe-se a necessidade de pesquisas que desenvolvam novos complexos de íons lantanídicos com ligantes tio-imidazolidínicos e heterobiaris, e que apresentem propriedades coerentes e com potenciais aplicações.

2.4 Técnicas de caracterização para complexos lantanídicos

As técnicas de caracterizações são fundamentais para avaliar a identificação estrutural, verificar a existência de coordenação e compreender algumas de suas propriedades.

2.4.1 Análise Elementar

Lavoisier desenvolveu o método da combustão, no qual era capaz de qualificar e quantificar de uma determinada substância orgânica carbono e hidrogênio. Em 1831, Liebig desenvolveu um método de controle de combustão, possibilitando determinar com precisão a percentagem de cada elemento presente em um composto orgânico (ALLINGER et al., 1978). Nos dias atuais, os equipamentos de análise elementar são constituídos de instrumentos e acessórios capazes de realizar microanálises.

A análise elementar é uma técnica para determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em uma amostra. Nos analisadores elementares, as amostras são oxidadas a 900°C, sob condições estáticas em um ambiente de oxigênio puro que produz uma mistura de dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, nitrogênio elementar, óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre. Na sequência, estes produtos são separados e quantificados em um detector (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A técnica de análise elementar tem como objetivo determinar as quantidades de C, H, N e S constituintes nos complexos lantanídicos. A determinação desses elementos (CNHS) corrobora com a coordenação dos ligantes aos íons lantanídicos.

Os resultados obtidos nesta técnica são comparados com os valores teóricos determinados a partir da estrutura química obtida na síntese. A concordância entre os resultados teóricos e experimental é um indicativo da ocorrência da coordenação. O resultado obtido nessa técnica é primordial para área de complexos.

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

A região espectral do infravermelho compreende radiação com número de onda no intervalo de aproximadamente 12800 a 10 cm^{-1} ou comprimento de onda de 0,78 a 1000 μm . O espectro do infravermelho é dividido em radiação no infravermelho próximo, médio e distante.

A radiação infravermelha não é muito energética, e assim, não ocasiona a ocorrência de transições eletrônicas. A absorção de radiação infravermelha está mais restrita a espécies moleculares que possuem diferenças de energia pequenas entre os vários estados vibracionais e rotacionais. Um importante requisito para absorção da radiação infravermelha é que uma molécula precise sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Nas moléculas, os átomos não se estão em posições fixas, estão em contínuos movimentos em consequência dos inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno das ligações da molécula. As vibrações caem nas categorias de estiramentos e de deformações angulares. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. As vibrações de deformação angular são caracterizadas pela variação do ângulo entre duas ligações (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

A técnica de Espectroscopia de Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho tem como objetivo identificar as principais bandas de absorção num composto orgânico. Essas bandas identificam grupos funcionais em frequências aproximadas. Vibrações assimétricas de grupo carboxilato (COO^-) são encontrados em 1567 cm^{-1} , enquanto as vibrações simétricas em 1394 cm^{-1} (GALICO et al., 2014). Outro exemplo interessante é apresentado na estrutura da 1,10'-fenantrolina, no qual as vibrações relativas ao grupo C=N aparece numa banda em 1632 cm^{-1} (DONGFANG; SHUZH; GUANGYING, 2008).

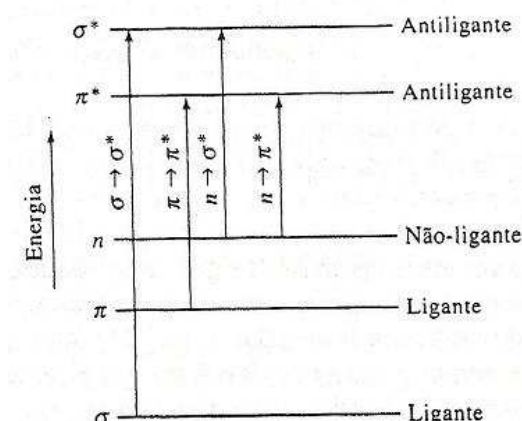
Em complexos, a técnica de Espectroscopia de Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho é grande importância na qual são verificadas mudanças significativas na forma e na posição das faixas de absorbância dos espectros. Conforme exemplo apresentado, as bandas que aparecem em 1632 cm^{-1} são relativas ao grupo C=N na 1,10'-fenantrolina, e são deslocadas para uma banda em 1589 cm^{-1} . Este deslocamento estar associado a vibrações geradas a partir da coordenação entre o íon lantanídico e o átomo de nitrogênio (DONGFANG; SHUZH; GUANGYING, 2008).

2.4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis (UV-Vis)

Medidas de absorção baseadas em radiação ultravioleta e visível encontram vasta aplicação para identificação e determinação de espécies inorgânicas e orgânicas. A absorção de radiação ultravioleta ou visível geralmente resulta da excitação de elétrons de ligação. Neste quesito, a espectroscopia de absorção molecular é valiosa para identificar grupos funcionais em uma molécula (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A Figura 2.9 apresenta os tipos de transições eletrônicas por absorção de radiação que pode ocorrer entre os níveis de energia.

Figura 2.9 - Níveis de energia eletrônica molecular.



Fonte: Skoog, Holler e Nieman (2002).

Nos espectros de absorção UV-Vis de alguns compostos, geralmente são observadas algumas transições características de grupos funcionais (cromóforos). De

acordo com Sun et al. (2015), o espectro UV-Vis apresenta absorção máxima em 264nm. Esta absorção representa a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ baseado na conjugação da ligação dupla característica de aromático. Nos espectros UV dos complexos são observadas mudanças, geralmente pelos deslocamentos batocrômicos ou deslocamento para o vermelho, e/ou alargamento de bandas (CHAI et al., 2011; SUN et al., 2015). Lopez (2005) comparando os valores dos máximos das bandas principais de absorção dos ligantes com os valores obtidos para os complexos, observou que ocorreu um deslocamento das bandas de absorção dos ligantes livres em relação aos complexos, o qual evidenciou a ocorrência de coordenação entre os ligantes e o íon lantanídeo.

2.4.4 Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)

A termogravimetria consiste no estudo da variação de massa de uma determinada amostra, resultante de um processo físico (evaporação, sublimação, condensação) ou químico (decomposição, degradação, oxidação) em função do tempo ou da temperatura.

Há três tipos de técnicas termogravimétricas: isotérmica, semi-isotérmica e a dinâmica. Dentre as três, a termogravimetria dinâmica é geralmente a mais utilizada. Esta técnica consiste em manter a amostra sob aquecimento numa razão linear até a temperatura programada ou preestabelecida (MOTHÉ; DE AZEVEDO, 2009).

Em termogravimetria, alguns fatores podem afetar a natureza, precisão e acurácia dos resultados experimentais. Esses fatores são classificados em duas categorias: fatores instrumentais (Atmosfera do forno, composição da amostra, razão de aquecimento e outros) e características da amostra (calor de reação, condutividade térmica, tamanho da partícula e outros).

Uma forma de auxiliar na visualização das perdas de massas consiste em determinar a derivada da curva TG, conforme a Equação 2.1.

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \quad (2.1)$$

A termogravimetria derivada fornece os principais parâmetros visualmente de forma mais acessível, tais como: temperatura inicial de cada decomposição,

temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima, temperatura final de cada decomposição e a determinação da perda da amostra (MOTHÉ; DE AZEVEDO, 2009) .

As perdas de massas apresentadas nas curvas termogravimétricas de complexos lantanídicos geralmente são atribuídas a perda de ligantes ou de fragmentos de ligantes que estavam coordenados aos íons lantanídicos por decomposição térmica. Zong et al. (2016) analisando as curvas termogravimétricas do complexo $[\text{Er}(\text{3-Br-4-MBA})_3(\text{Phen})\text{H}_2\text{O}]_2$ observou quatro perdas de massas. As perdas foram atribuídas a: 1^a – duas moléculas de H_2O ; 2^a – parte da molécula de phen; 3^a – restante da molécula de phen e parte de 3-Br-MBA; 4^a – restante do fragmento de 3-Br-4-MBA. A massa do resíduo era constituída de Er_2O_3 .

Uma importante informação extraída das curvas TG quando se compara dois ou mais complexos é sobre a estabilidade térmica que determinado composto apresenta. Santos e Mesquita (2015) concluíram que a partir de uma série de resultados TG de complexos lantanídicos ocorreu um decréscimo de estabilidade, e obedece a seguinte ordem: $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phenCl} > \text{Gd}(\text{fod})_3.\text{diphenylbipy} > \text{Eu}(\text{fod})_3.\text{diphenylbipy} > \text{Tb}(\text{fod})_3\text{phenCl} > \text{Gd}(\text{fod})_3.\text{phenCl}$.

2.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A DSC é definida como 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 fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ; DE AZEVEDO, 2009).

A DSC fornece importantes medidas sobre os materiais, dentre elas temos: transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, ponto de ebulição e outros.

As curvas DSC dos complexos fornecem importantes informações sobre processos de desidratação, fusão, decomposição ou degradação. Outra essencial e importante informação complementar é a determinação da entalpia que cada processo apresenta. Segundo Gigante et al. (2014), a perda de uma molécula de água de hidratação nos complexos $(\text{Ln-HEDTA}.\text{H}_2\text{O})$, $\text{Ln} = (\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd})$; observada nas curvas

TG corrobora com a curvas DSC. Nas curvas DSC desses complexos é observado um evento endotérmico relativo ao processo de desidratação.

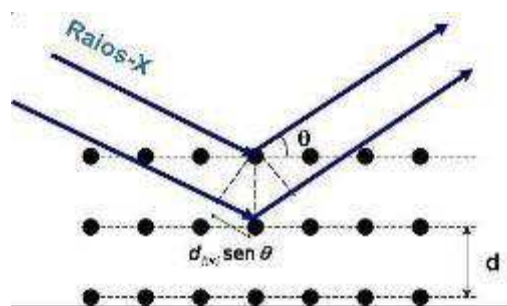
2.4.6 Difração de Raios-X (DRX)

Os raios – X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto produzido pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

As fontes de raios-X frequentemente produzem tanto um espectro de linha como um contínuo. A radiação contínua também é chamada de radiação branca ou Bremsstrahlung. Em um tubo de raios-X, os elétrons produzidos em um cátodo aquecido são acelerados para o ânodo metálico (o alvo) por um potencial da ordem de 100 kV, depois da colisão, parte da energia do feixe de elétrons é convertida em raios-X

O espectro contínuo de uma fonte de feixe de elétrons é o resultado da colisão entre os elétrons do feixe e os átomos do material do alvo. Em cada colisão, o elétron é desacelerado e um fóton de energia de raios-X é produzido. Quando os raios-X são espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorre tanto interferência construtiva como destrutiva, no qual as distâncias entre os centros espalhados são da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação (CULLITY; STOCK, 2001). A Figura 2.10 apresenta a difração de raios X por um cristal conforme apresentado W. L. Bragg.

Figura 2.10 - Difração de raios X por um cristal.



Fonte: Skoog, Holler e Nieman (2002).

Nos estudos com complexos lantanídicos, a difração de raios – X é utilizada para obter características importantes sobre a estrutura, tais como cristalinidade, tamanho de cristalito e outros. Outra importante informação extraída com o uso desta técnica é a capacidade de detectar os raios difratados e assim obter a forma da estrutura cristalina gerada pelo espalhamento dos raios. Nos espectros de difração de complexos de Eu(III), Gd(III), Nd(III), Sm(III) e Tb(III) analisados numa faixa $2\theta = 0-80^\circ$ foram observados que todos os picos não estão bem definidos. Reji, Pearl e Rosy (2013) concluíram que a natureza de todos esses complexos são amorfos.

CAPÍTULO 3

3 METODOLOGIA

Nesta etapa foram descritos os procedimentos utilizados nas sínteses dos complexos lantanídicos de Eu^{+3} , Er^{+3} e Nd^{+3} com o derivado tio-imidazolidínico HPA (5-(4-metilfenil)-3-fenil-2-tioxo-imidazolidin-4-ona) e o ligante orgânico heterobiaris 1,10-fenantrolina (Phen). As propriedades foram avaliadas utilizando caracterizações espectroscópicas, térmicas e estrutural dos complexos obtidos. As amostras de HPA foram sintetizadas no Laboratório de Tecnologia Farmacêutica na Universidade Federal da Paraíba.

3.1 Reagentes e produtos utilizados nas sínteses

Os reagentes, solventes e padrões utilizados nas sínteses estão listados na Tabela 3.1, assim como suas fórmulas moleculares e procedências.

Tabela 3.1 - Reagentes, solventes e padrões – fórmula e procedência.

Reagente químico	Fórmula molecular	Procedência
Ácido clorídrico	HCl	Vetec
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec
1,10-Fenantrolina (phen)	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (99,9%)	Aldrich
Etanol PA	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Nuclear
Acetato de sódio anidro	CH_3COONa	Vetec
Xilenol orange	$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$	Aldrich
Óxido de Érbio (Er^{+3})	Er_2O_3 (99,99%)	Aldrich
Óxido de Európio (Eu^{+3})	Eu_2O_3 (99,99)	Aldrich
Óxido de Neodímio (Nd^{+3})	Nd_2O_3 (99,99)	Aldrich
Sal dissódico - EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$	Merck
Cloreto de amônio	NH_4Cl	Aldrich
Cianeto de potássio	KCN	Aldrich
Metilbenzaldeído	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	Aldrich
Fenilisotiocianato	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$	Aldrich

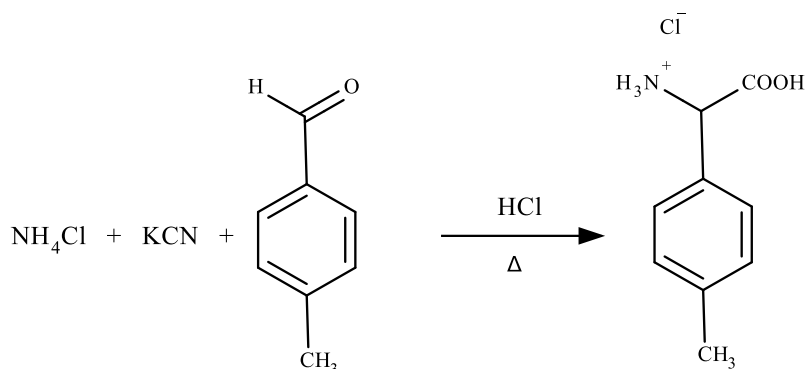
3.2 Preparação do derivado tio-imidazolidínico HPA

O método de obtenção do derivado tio-imidazolidínico consiste em duas etapas: Obtenção do composto C-4-metilfenilglicina e a obtenção do composto 5-(4-metilfenil)-3-fenil-2-tioxo-imidazolidin-4-ona (HPA). Os procedimentos foram descritos conforme Luis (2007).

3.2.1 Obtenção do composto C-4-metilfenilglicina

Cianeto de potássio, cloreto de amônia foram dissolvidos em água destilada. Quantidades equimolares de 4-metilbenzaldeído dissolvidos em metanol foram adicionadas em pequenas porções com vigorosa agitação mecânica, a reação continuou por duas horas. Foi adicionada às misturas água destilada e em seguida adicionou-se tolueno. As fases toluênicas foram separadas e extraídas com solução aquosa de HCl 6N. Os extratos ácidos foram refluxados por 8 horas formando C-4-metilfenilglicina sob a forma de cristais brancos após resfriamento. Os cristais obtidos foram purificados por recristalização em etanol-água (1:1). A Figura 3.1 apresenta a obtenção do composto C-4-metilfenilglicina.

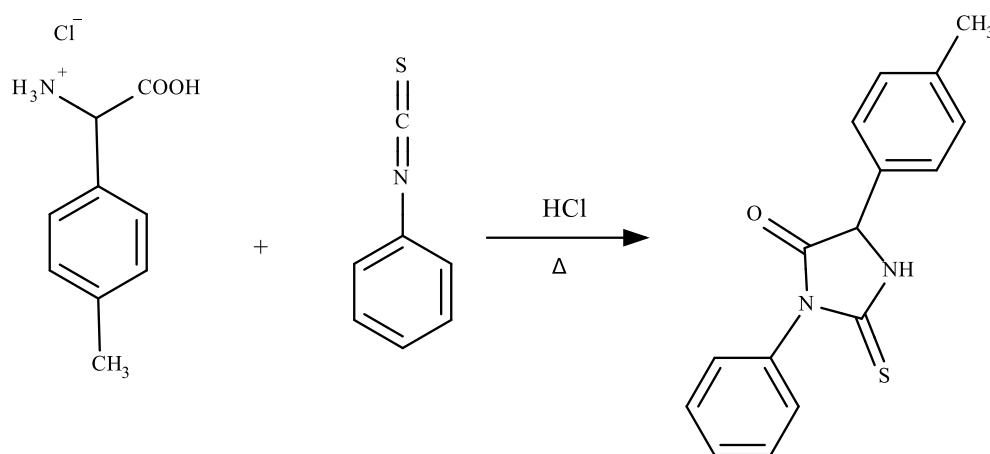
Figura 3.1 - Obtenção do composto C-4-metilfenilglicina.



3.2.2 Obtenção do composto HPA

Os derivados da glicina foram dissolvidos em solução aquosa de hidróxido de potássio a 10%. Após dissolução das glicinas as soluções formadas foram tratadas com fenilisotiocianato e então submetidas a agitação por 4 horas. Em seguida, acidificava-se as soluções com HCl concentrado até formação de precipitados que foram filtrados e colocados em balões com solução aquosa de HCl 6N e refluxados por 2 horas. Após resfriamento formou-se no fundo do balão cristais que foram recristalizados numa mistura etanol-água (1:1), obtendo-se desta forma o composto 5-(4-metilfenil)-3-fenil-2-tioxi-imidazolidin-4-ona (HPA). A Figura 3.2 apresenta a obtenção do composto HPA.

Figura 3.2 - Obtenção do composto 5-(4-metilfenil)-3-fenil-2-tioxi-imidazolidin-4-ona (HPA).



3.3 Preparação dos cloretos lantanídicos

Nas sínteses dos complexos lantanídicos foram utilizados cloretos lantanídicos. As etapas nos procedimentos de preparação destes cloretos incluem: preparação da solução de 0,7 M de ácido clorídrico; preparação da solução Tampão Buffer pH = 6,0; preparação da solução de xilenol orange (sólida) a 1,0%; preparação da solução 0,01 M de EDTA e a preparação dos cloretos. Os procedimentos foram descritos conforme Morais (2002) e Silva (2012).

3.3.1 Preparação da solução 0,7 M de ácido clorídrico

Partindo de cálculos estequiométricos foi determinada a concentração do HCl PA, do qual foi tomado um volume que foi diluído em água deionizada para obtenção da solução. Para confirmação da concentração do ácido foi realizada uma titulação de neutralização, usando o indicador metil-orange.

3.3.2 Preparação da solução Tampão Buffer pH = 6,0

Foram pesados uma massa de acetato de sódio anidro, a qual foi dissolvida em água deionizada, e em seguida foi acrescentado a esta solução um volume de ácido acético glacial. O pH foi aferido em pHmetro e corrigido em 6,0 por adição de solução aquosa de acetato de sódio.

3.3.3 Preparação da solução de xilenol orange (sólida) a 1,0%

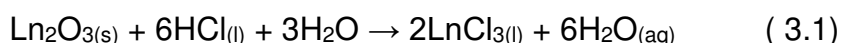
Foram pesados 0,10 g de xilenol orange e 10,0 g de cloreto de potássio (KCl), e foram em seguida misturados e homogeneizados. A mistura foi guardada em recipiente de cor âmbar.

3.3.4 Preparação da solução 0,01 M de EDTA

Partindo de cálculos estequiométricos, foi pesada uma massa de sal dissódico – EDTA, a qual foi dissolvida em água deionizada perfazendo um volume de 1 litro.

3.3.5 Sínteses dos cloretos lantanídicos

A preparação dos cloretos lantanídicos é uma das principais e fundamentais etapa deste trabalho. A partir dos óxidos lantanídicos de Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Nd_2O_3 e Ho_2O_3 foram preparados seus respectivos sais, para serem 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 0,7 M, sob aquecimento e agitação constantes até a solução tornar-se límpida e transparente. Por fim, os sais lantanídicos na forma de cloretos (LnCl_3), foram diluídos em etanol. Nesses casos, o íon cloreto substitui o oxigênio numa reação de permutação (dupla troca), conforme a Equação 3.1. A concentração do íon lantanídico 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, e foi acrescentada de xilenol orange como indicador.



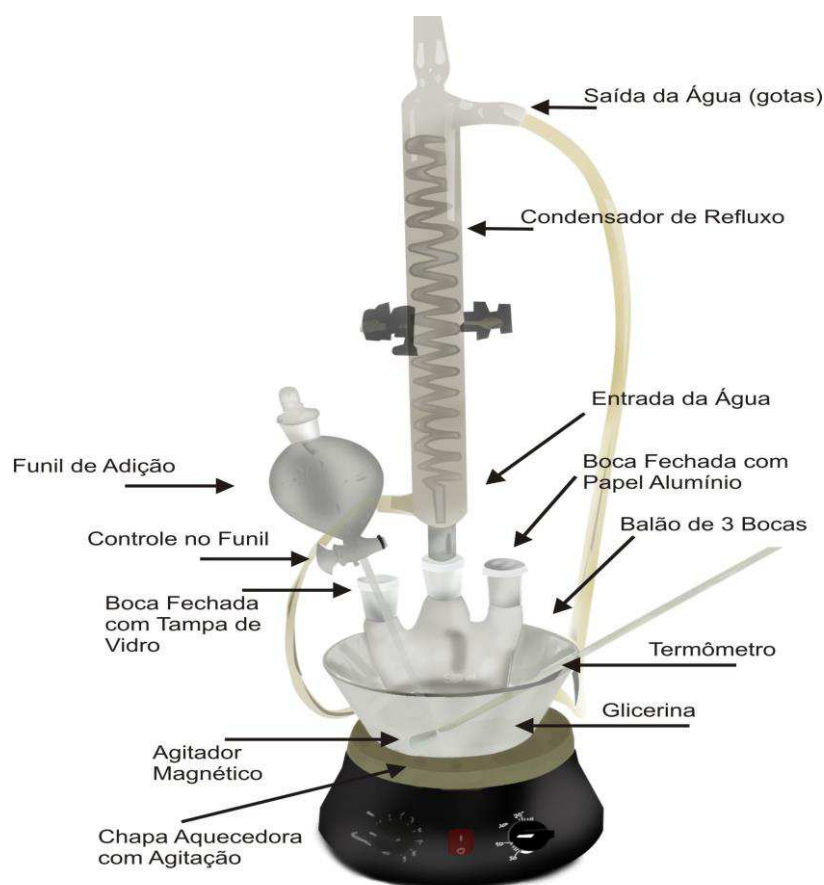
3.4 Síntese dos complexos de lantanídeos com derivados tio-imidazolidínicos e 1,10- fenantrolina

Nesta etapa foram utilizados os respectivos sais dos lantanídeos: EuCl_3 , ErCl_3 e NdCl_3 , que foram obtidos a partir de seus respectivos óxidos, Eu_2O_3 , Nd_2O_3 e Er_2O_3 ,

o derivado tio-imidazolidínico (HPA) e o ligante 1,10-fenantrolina (Phen), para as sínteses dos complexos.

Visando a coordenação entre o cátion lantanídico com os ligantes, foram adicionadas à solução do sal de lantanídeo, o HPA e o segundo ligante phen, em proporções estequiométricas (1:3:1) num balão de três bocas. Inicialmente foi adicionada à solução do sal lantanídico uma solução etanólica de HPA, gota a gota, e após meia hora de refluxo a 65°C, o segundo ligante (phen) foi adicionado. Após 30 minutos de refluxo a 65°C, adicionou-se uma solução etanólica de NaOH 0,1M, gota a gota, até atingir pH 6. Em algumas dessas soluções, foi observado que a adição de NaOH 0,1M proporcionou a imediata precipitação do complexo formado. O refluxo no sistema de reação permaneceu por 8 horas na mesma temperatura e com o mesmo pH para que toda a reação se processasse. As soluções obtidas foram evaporadas para remoção do solvente e os cristais em forma de pó foram caracterizados (Morais, 2002). A Figura 3.3 apresenta o sistema utilizado nas sínteses dos complexos.

Figura 3.3 - Sistema utilizado nas sínteses dos nanocomplexos.



Fonte: Silva (2012)

3.5 Caracterização

3.5.1 *Análise Elementar (AE)*

As determinações de análise elementar dos pós de complexos lantanídicos foram efetuadas no Analisador Elementar CHNS AE CE Instruments EA1110. Este ensaio foi realizado na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

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

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos pós dos ligantes orgânicos e dos complexos lantanídicos foram obtidos, em atmosfera de nitrogênio e temperatura ambiente, em um espectrofotômetro BRUKER, modelo Spectrum VERTEZ 70, na região compreendida entre 4000 e 320 cm^{-1} . As amostras sólidas foram diluídas em KBr, em proporção 1:20 mg de KBr, maceradas em gral de ágata, prensadas e analisadas na forma de partilhas. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMac) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.5.3 *Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-visível*

As medidas foram feitas utilizando solução etanólica dos ligantes orgânicos e dos complexos lantanídicos, com concentrações em torno de 10^{-4} mol L^{-1} tendo como objetivo verificar e comparar os picos máximos de absorção das amostras estudadas. O ensaio foi realizado no equipamento PERKIN-ELMER Lambda, com varredura que abrange a região de 200 a 700 nm. Para estas medidas foi utilizada uma cubeta de quartzo de 1cm de caminho óptico e espessura com uma varredura de 1 mm. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais (NANOPOL) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.5.4 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas dos ligantes orgânicos e dos complexos lantanídicos foram obtidas em uma termobalança, marca SHIMADZU, modelo DTG - 60H - Simultaneous DTA-TGA Apparatus, em atmosfera de nitrogênio com cadinho de alumina, fluxo de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura que varia da ambiente até 300°C para os ligantes orgânicos (Phen). Para os complexos lantanídicos obtidos e o HPA a faixa de temperatura variou da temperatura ambiente até 1000°C . A massa que foi utilizada em todas as amostras ficou em torno de $5,0 \pm 1,0$ miligramas. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Termoanálises, laboratório agregado ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC dos ligantes orgânicos e dos complexos lantanídicos foram obtidas em um sistema da TA Instruments, modelo DSC-Q20, com objetivo de medir as transições entálpicas dos complexos. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio com cadinho de alumínio, fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A massa que foi utilizada em todas as amostras ficou em torno de $5,0 \pm 1,0$ miligramas. A faixa de temperatura utilizada variou da temperatura ambiente até 450°C . Este ensaio foi realizado no Laboratório de Termoanálises, laboratório agregado ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.5.6 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas dos pós de complexos lantanídicos foram obtidos utilizando um difratômetro, marca BRUKER, modelo D2 PHASER, na faixa de $2\theta = 10 - 75^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 1,0s, utilizando a radiação α do cobre como fonte de radiação monocromática, incidência normal, à temperatura ambiente. Todas as análises de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMac) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Analisou-se o tamanho de cristalito (L_c) das fases presentes utilizando-se a equação de Scherrer's (Equação 3.2) (CULLITY; STOCK, 2001):

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Onde k é o coeficiente de forma (valores entre 0,9 e 1), λ é o comprimento de onda, β é a largura do pico (FWHM – “full width at the half maximum”) de pico principal e θ é o ângulo de difração. A determinação da cristalinidade foi realizada utilizando o software Diffrac EVA, desenvolvido pela BRUKER. Os picos de difração dos complexos foram comparados com os padrões cristalográficos da phen, dos óxidos e dos cloretos de lantanídeos com o objetivo de verificar se estas fases cristalinas estão presentes no difratograma do complexo, e indicar se houve ou não formação de um novo composto coordenado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados e a discussão das sínteses e das caracterizações espectroscópicas, térmicas e estrutural de uma tio-hidantoína e um ligante heterobiaris coordenados a metais lantanídicos.

4.1 Ligantes orgânicos coordenados a metais lantanídicos

A reação dos sais lantanídicos EuCl_3 , ErCl_3 e NdCl_3 com os ligantes orgânicos HPA e Phen originou complexos sólidos em forma de pó com a seguinte fórmula geral $\text{Ln}(\text{HPA})_3\text{Phen}$, onde Ln representa os íons dos metais de Eu^{+3} , Er^{+3} e Nd^{+3} ; HPA representa o derivado tio-imidazolidínico e o ligante 1,10-fenantrolina (Phen) o ligante orgânico heterobiaris. As fórmulas moleculares, massas molares e coloração do HPA, phen, $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$, $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$, $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ encontram-se na Tabela 4.1.

A reação 4.1 representa a equação química da reação de coordenação.

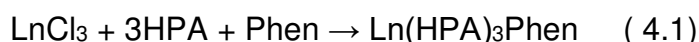


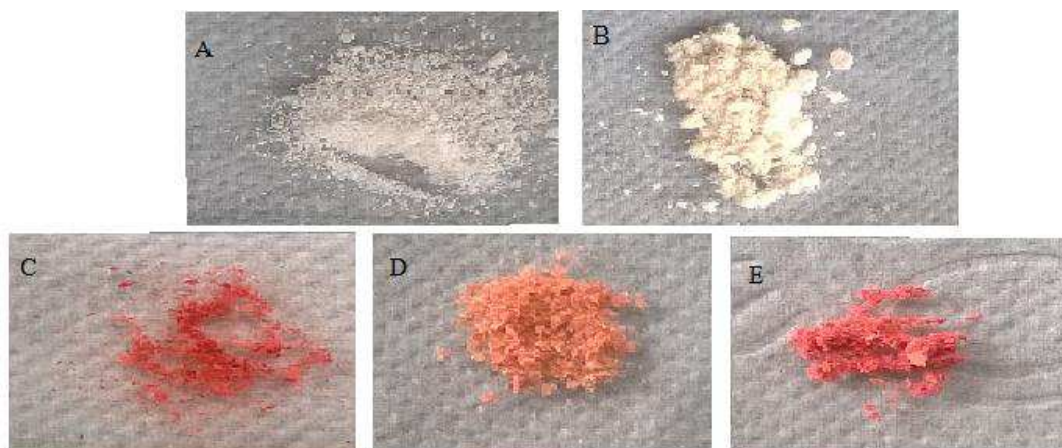
Tabela 4.1 - Fórmula molecular, massa molar e coloração dos ligantes e complexos.

	Fórmula Molecular	Massa molar	Coloração
HPA	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$	282,36	Branca
Phen	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	180,21	Branca
$\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$	$\text{Eu}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$	1161,27	Vermelha
$\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$	$\text{Er}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$	1176,57	Laranja
$\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$	$\text{Nd}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$	1153,55	Rosa

A ocorrência de um fenômeno químico ou reação química ocorre com a alteração da composição da matéria, ou seja, toda e qualquer mudança sofrida por um material de tal forma que ocorra alteração de sua constituição interna. Dessa forma, alguns indícios são importantes para constatar esta alteração, dentre elas, a mudança de cor (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Observa-se na Figura 4.1, a coloração dos nanocomplexos de $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$, $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ e $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$. Estes complexos obtidos na forma de pó apresentaram coloração diferentes dos ligantes isolados, o que sugere a ocorrência de coordenação entre os íons lantanídicos e os ligantes orgânicos.

Figura 4.1- Phen (A), HPA (B), Eu(HPA)₃Phen (C), Er(HPA)₃Phen (D), Nd(HPA)₃Phen (E).



Fonte: Própria (2016).

Na Tabela 4.2 são apresentados testes de solubilidades dos complexos em alguns solventes. As solubilidades foram obtidas à temperatura de 25°C, utilizando-se a concentração fixa de 5g de complexo para cada litro de solvente (5g.L⁻¹).

Tabela 4.2 – Solubilidade dos complexos sintetizados em diferentes solventes.

Complexos	Solventes				
	Água	Álcool etílico	DMSO	Clorofórmio	Álcool metílico
Eu(HPA) ₃ Phen	Ins.	Sol.	Ins.	Ins.	Ins.
Er(HPA) ₃ Phen	Ins.	Sol.	Ins.	Ins.	Ins.
Nd(HPA) ₃ Phen	Ins.	Sol.	Ins.	Ins.	Ins.

Analisando os dados apresentados pode-se observar que todos os complexos sintetizados neste trabalho são insolúveis em água, DMSO, clorofórmio e álcool metílico. Contudo, ficou constatado que os complexos foram bastantes solúveis em álcool etílico.

4.2 Caracterização

4.2.1 Análise Elementar (AE)

Os resultados das análises de C, H, N e S dos complexos Eu(HPA)₃Phen, Er(HPA)₃Phen e Nd(HPA)₃Phen que estão expostos na Tabela 4.3 apresentaram uma boa concordância entre os valores experimentais e os calculados justificando a

estequiometria prevista, onde para cada lantanídeo devem existir 3 ligantes HPA e uma phen.

Tabela 4.3 - Análise Elementar dos complexos obtidos.

Amostras	% Teórica				% Experimental			
	C	H	N	S	C	H	N	S
Eu(HPA) ₃ Phen	61,11	4,27	9,5	8,16	59,96	3,87	9,21	6,44
Er(HPA) ₃ Phen	60,33	4,22	9,38	8,05	58,09	3,88	9,66	8,25
Nd(HPA) ₃ Phen	61,51	4,27	9,56	8,21	60,76	3,79	9,07	8,31

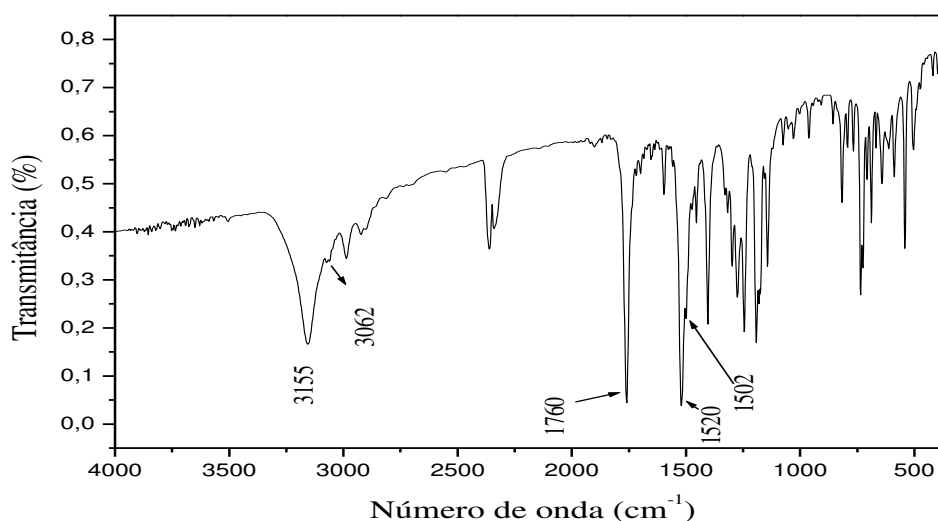
Com relação a análise de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre verificou-se de forma geral que os erros relativos para os complexos lantanídicos se encontram dentro de uma margem aceitável que é de 10%. Diante destes resultados, há indicativo da ocorrência de formação de complexos.

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

Os espectros vibracionais dos ligantes orgânicos livres HPA, 1,10'-fenantrolina (phen), além dos complexos obtidos nas sínteses, Eu(HPA)₃Phen, Er(HPA)₃Phen e Nd(HPA)₃Phen estão apresentados nas Figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6.

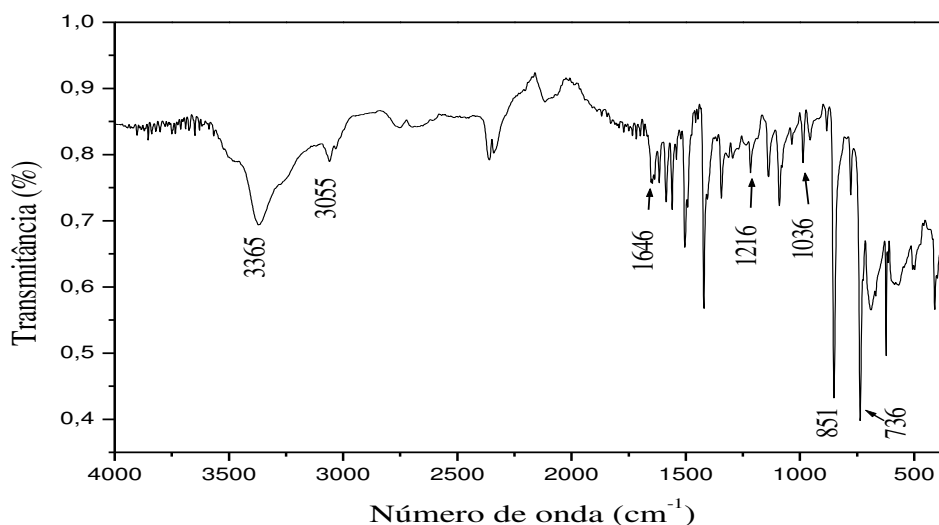
A Figura 4.2 apresenta o espectro de absorção do ligante orgânico HPA.

Figura 4.2 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do ligante HPA.



No espectro do HPA observa-se uma banda em torno de 3155 cm^{-1} atribuída à deformação axial da ligação N-H, corroborando com Luis (2007). A banda em 1760 cm^{-1} apresenta uma forte absorção referente a deformação axial da carbonila (C=O). A presença desta banda também foi observada nos estudos de Aislanidis et al. (2012). As bandas observadas em 1520 e 1502 cm^{-1} correspondem às vibrações da tio-carbonila (C=S), que corroboram com Luis (2007). Observa-se ausência de uma forte banda em 2500 cm^{-1} que indica que neste composto não há modo de estiramento relativo a ligação S-H. Isto reforça a ideia de que a estrutura do HPA é constituída pela presença de uma tio-carbonila (C=S). Numerosas bandas são observadas entre 1598 e 1200 cm^{-1} . A presença destas bandas indica quando a estrutura da tio-hidantoína não tem substituintes presentes nas posições N1 e N3 do anel. Estes resultados corroboram com Souza (2015). A Figura 4.3 apresenta o espectro de absorção da 1,10'-fenantrolina (phen).

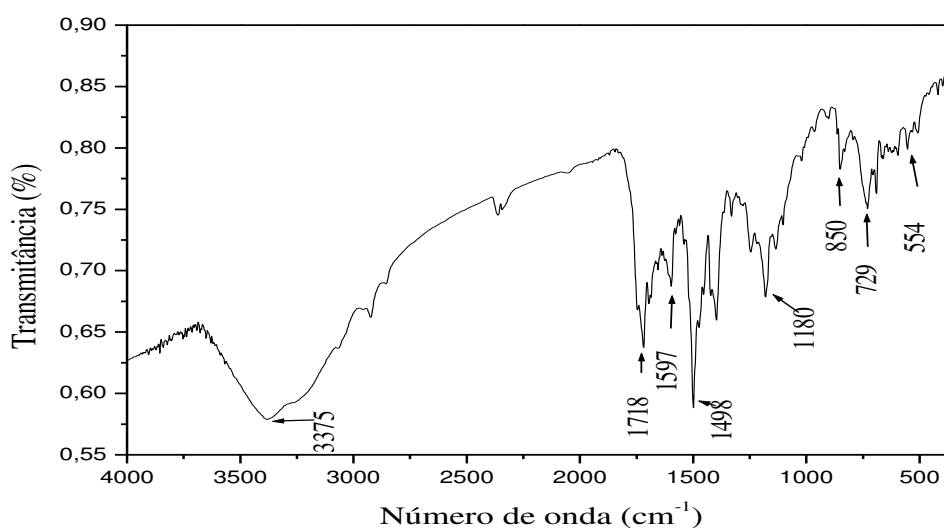
Figura 4.3 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do ligante phen.



As ligações C-H da phen são apresentados no espectro como vibrações de deformação axial e deformação angular. A deformação axial é observada na banda em 3055 cm^{-1} corroborando com o estudo de Lopes (2005). Quanto às deformações angulares são apresentadas no espectro em duas regiões. A primeira região foi observada entre 1216 e 1036 cm^{-1} e correspondem a deformação angular no plano, enquanto a região com vibrações em 851 cm^{-1} e 736 cm^{-1} atribui-se à deformação angular fora do plano. Estes resultados corroboram com Liu et al. (2013). A vibração observada em 1646 cm^{-1} é associada ao estiramento C=N no anel aromático. A

presença desta vibração também foi observada nos estudos de Xiaoxia et al (2015). O estiramento OH observado na região em 3365 cm^{-1} corresponde à presença de água de hidratação na estrutura da phen. A Figura 4.4 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$.

Figura 4.4 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$.

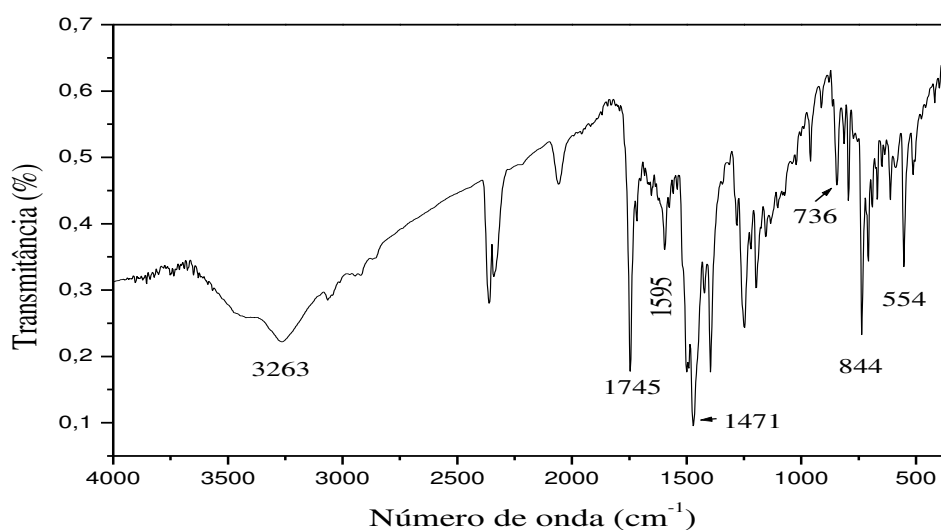


Analisando o espectro do complexo $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ pode-se observar que o mesmo apresenta uma banda em 3375 cm^{-1} , referente a vibrações do grupo OH livre na superfície, decorrente possivelmente do resíduo de álcool etílico, reagente utilizado na síntese deste complexo. No mesmo espectro nota-se também o aparecimento de uma nova banda em 1597 cm^{-1} e atribui-se ao deslocamento da banda relativa a ligação C=N da fenantrolina para baixas frequências, e, portanto, indicando a participação do nitrogênio da fenantrolina na formação da ligação com os íons de $\text{Eu}(\text{III})$. Xiaoxia e colaboradores (2015) relatam que o deslocamento da banda relativa a ligação C=N para baixos números de onda está atribuído a coordenação de íons lantanídicos com os dois átomos de nitrogênio da estrutura da 1,10'-fenantrolina. O deslocamento da banda relativa ao estiramento C-H de 851 e 736 cm^{-1} para 850 e 729 cm^{-1} reforçam a tese da coordenação dos íons de európio com os átomos de nitrogênio da fenantrolina (XIAOXIA et al., 2015).

A banda observada em 1498 cm^{-1} pode ser atribuída ao deslocamento da banda relativa à ligação C=S para frequência menor, indicando a participação do enxofre do HPA na formação da ligação com os íons de $\text{Eu}(\text{III})$. Estudos apontam que

o deslocamento para frequências menores nos espectros de absorção na região do infravermelho de tio-hidantoínas coordenadas a metais indicam a participação do enxofre como elemento de ligação (AHMEDOVA et al., 2008; ASLANIDIS et al., 2012; SMIT et al., 2013). O espectro do ligante HPA apresenta uma banda 1760 cm^{-1} referente ao estiramento C=O. Esta banda encontra-se deslocada para 1718 cm^{-1} no espectro do complexo. Isto evidencia a formação de uma ligação entre o oxigênio (C=O) do HPA e o íon lantanídico, corroborando com Anoop et al. (2012). Uma forte evidência da coordenação entre o íon Eu^{+3} e a carbonila (C=O) da molécula de HPA é o aparecimento de uma nova banda em 554 cm^{-1} . Esta evidência corrobora com Brzyska e Ozga (2004). A Figura 4.5 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$.

Figura 4.5 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do complexo $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$.

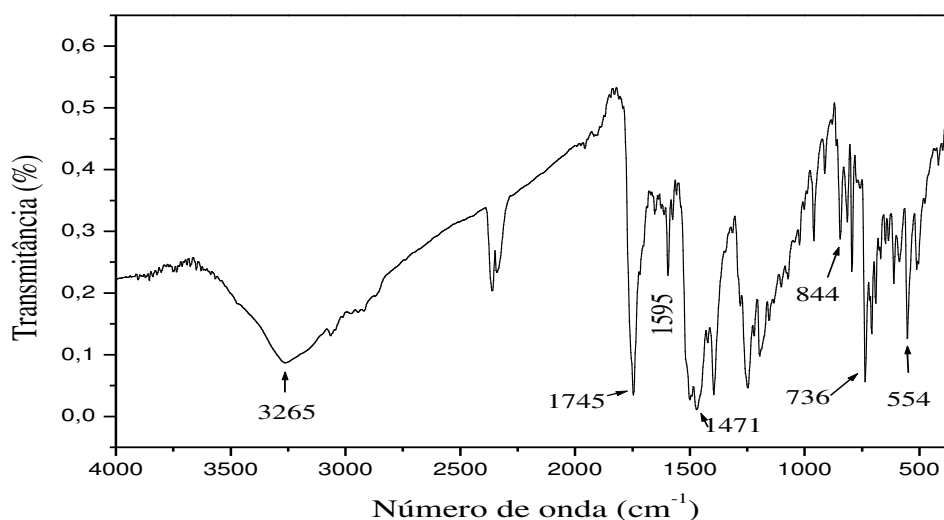


O espectro do complexo $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ apresenta uma banda em 3263 cm^{-1} atribuída a vibrações do grupo OH livre na superfície, provavelmente originadas a partir de resíduo do álcool etílico, reagente utilizado na síntese deste complexo. O ligante HPA apresentam fortes bandas em 1760 cm^{-1} e 1520 cm^{-1} , ambas respectivamente atribuídas a vibrações de deformação do grupo C=O e C=S. No espectro do complexo estas bandas foram deslocadas para 1745 cm^{-1} e 1471 cm^{-1} . Os deslocamentos observados indicam os íons de érbio estejam coordenados ao HPA pelos elementos de oxigênio e enxofre. A coordenação entre os íons lantanídicos e o

enxofre presente na estrutura da tiohidantoina corrobora com Ahmedova et al (2008). O deslocamento da banda relativa a ligação C=O para frequências menores no espectro do complexo indica possível coordenação entre com os íons érbio e corroboram com Anoop et al. (2012).

O aparecimento de bandas em 1595 cm^{-1} e $844\text{-}736\text{ cm}^{-1}$ no espectro do complexo apresentam o deslocamento para frequências menores das bandas referentes à deformação da ligação C=N e C-H presentes na estrutura da phen. Estes deslocamentos indicam coordenação dos íons de érbio com os átomos de nitrogênio e corroboram com Xiaoxia et al. (2015). Uma forte evidência da coordenação entre o íon Er^{+3} e a carbonila (C=O) da molécula de HPA é o aparecimento de uma nova banda em 554 cm^{-1} . Esta observação corrobora com Brzyska e Ozga (2004). A Figura 4.6 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$.

Figura 4.6 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do complexo $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$.



O espectro do complexo $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ apresenta uma banda em 3265 cm^{-1} atribuída a vibrações do grupo OH livre na superfície, provavelmente originadas a partir de resíduo do álcool etílico, reagente utilizado na síntese deste complexo. No espectro do complexo apresenta o aparecimento de novas bandas em 1745 e 1471 cm^{-1} . Estas bandas podem estar associadas, respectivamente, com os deslocamentos das vibrações referentes aos grupos C=O e C=S, e indicando coordenação entre os íons de neodímio e os elementos de oxigênio e enxofre presentes na estrutura do

HPA. Estes deslocamentos observados em relação aos grupos C=O e C=S nos espectros de absorção dos complexos para frequências menores também foram observados nos estudos de Ahmedova et al. (2008), Aslanidis et al. (2012), Smit et al. (2013) e Anoop et al. (2012).

O aparecimento de bandas em 1595 cm^{-1} e $844\text{-}736\text{ cm}^{-1}$ no espectro do complexo apresentaram o deslocamento para frequências menores das bandas referentes à deformação da ligação C=N e C-H presentes na estrutura da phen. O deslocamento das bandas relativas às ligações de C=N e C-H para baixas frequências são atribuídas à coordenação dos íons lantanídicos com os átomos de nitrogênio da fenantrolina, e isto está em concordância com os resultados dos estudos apresentados por Xiaoxia et al. (2015). Uma forte evidência da coordenação entre o íon Nd^{+3} e a carbonila (C=O) da molécula de HPA é o aparecimento de uma nova banda em 554 cm^{-1} corroborando com Brzyska e Ozga (2004). A Tabela 4.4 apresenta as principais bandas de absorção na região do infravermelho dos ligantes e dos complexos lantanídicos.

Tabela 4.4 - Principais bandas de Absorção na Região do Infravermelho dos ligantes e dos complexos lantanídicos.

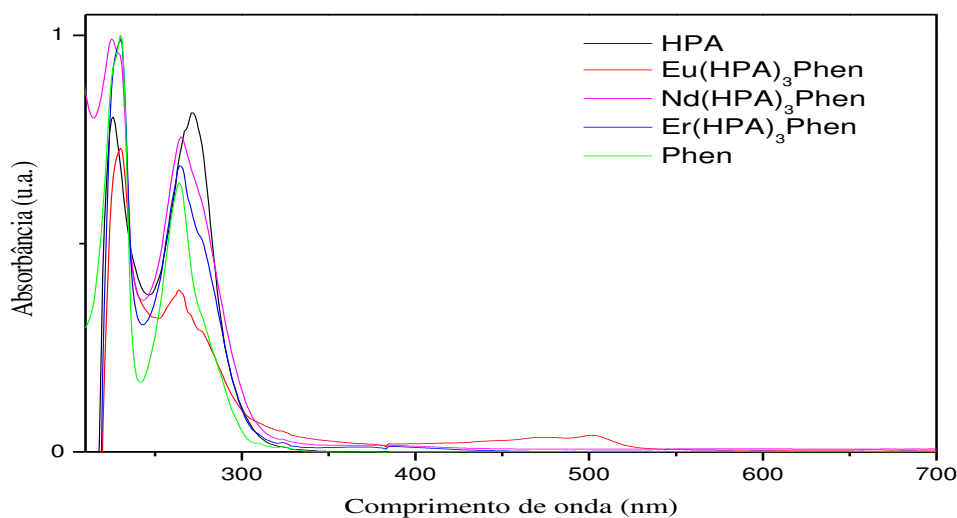
Compostos	Atribuições (cm^{-1})						
	C=O	C=S	C=N	(C-H) _{axial}	(C-H) _{ang.}	O-H	N-H
Phen	ND	ND	1646	3055	1216/1036 e 851/736	3365	ND
HPA	1760	1520/1502	ND	3062	ND	ND	3155
Eu(HPA) ₃ Phen	1718	1498	1597	ND	850/729	3375	ND
Er(HPA) ₃ Phen	1745	1471	1595	ND	844/736	3263	ND
Nd(HPA) ₃ Phen	1745	1471	1595	ND	844/736	3265	ND

Na Tabela 4.4 comparando 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 C=S, C=O e C=N, presentes nos ligantes livres e depois coordenados.

4.2.3 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-visível (UV-Vis)

Na Figura 4.7 são apresentados os espectros de absorção eletrônica na região do UV-visível dos ligantes HPA e Phen, e dos complexos Eu(HPA)₃Phen, Er(HPA)₃Phen e Nd(HPA)₃Phen sintetizados e obtidos na forma de pó.

Figura 4.7 - Espectro de Absorção na Região UV-Vis dos ligantes HPA e Phen, e dos complexos obtidos nas sínteses.



Os ligantes orgânicos (HPA e Phen) utilizados neste trabalho são constituídos de grupos cromóforos que indicam a existência de absorção na região UV-Vis. Observa-se nos espectros UV-Vis um discreto deslocamento das bandas de absorção dos complexos em relação às bandas de absorção dos precursores orgânicos utilizados nas sínteses. Além disso, essas bandas são apresentadas nos espectros como uma somatória das bandas dos ligantes utilizados neste trabalho. A Tabela 4.5 apresenta os valores máximos das principais bandas de absorção eletrônica dos complexos do tipo Ln(HPA)₃Phen e dos ligantes orgânicos (HPA e Phen).

Tabela 4.5 - Principais bandas de absorção na região do UV-Vis dos ligantes (HPA e Phen) e dos complexos lantanídicos Eu(HPA)₃Phen, Er(HPA)₃Phen e Nd(HPA)₃Phen.

Complexo / ligante livre	Região no UV (nm)
HPA	226; 271
Phen	230; 264
Eu(HPA) ₃ Phen	230; 264
Er(HPA) ₃ Phen	230; 264
Nd(HPA) ₃ Phen	225; 265

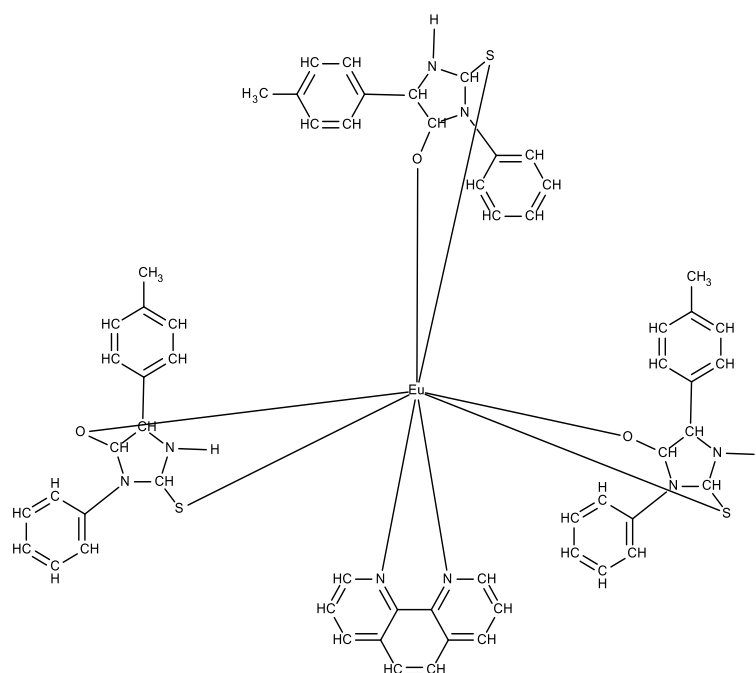
O espectro de absorção eletrônica do HPA apresenta bandas de absorção em 226 e 271 nm. A banda de menor comprimento é referente às transições eletrônicas do tipo $\eta \rightarrow \sigma^*$, e o pico que se encontra no maior comprimento é atribuído às transições

do tipo $\eta \rightarrow \pi^*$ (LÓPEZ; TRIGO, 1985). Os picos de absorção UV-Vis observados no espectro do ligante orgânico HPA são relativos ao grupo da tio-carbonila. As curvas UV-Vis da Phen no espectro da Figura 4.7 apresentam bandas de absorção em 230 e 262 nm. Essas bandas de absorção no espectro da phen são atribuídas às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ (CHANGHAO; MING; GUANMING, 2007). O espectro do complexo $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ apresenta bandas de absorção máximas em 230 e 264 nm. A banda de absorção mais intensa em 226 nm no espectro do ligante HPA apresenta um leve deslocamento para o vermelho no espectro do complexo $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$. A banda de absorção em 271 nm do ligante HPA foi deslocada para 264 nm, reforçando o indicativo de coordenação do íon európio ao HPA.

O complexo $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ apresenta bandas de absorção em 230 e 264 nm. Estas bandas estão deslocadas para regiões de comprimentos diferentes em relação às bandas do espectro do ligante HPA. No espectro do $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$, as bandas de absorção UV-Vis observadas no ligante HPA são ligeiramente deslocada para região de menor comprimento de onda. Essas mudanças nas bandas de absorção são indicativos de coordenação entre os íons de neodímio e de érbio com o ligante HPA. Além disso, as bandas de absorção da phen são similares nos complexos de európio, érbio e neodímio. Isto implica que a formação da coordenação entre os átomos de nitrogênio e os íons lantanídicos não tem muita influência na absorção UV da phen (CHAI et al., 2011; WANG et al., 2010). Embora seja observado que as intensidades das bandas apresentadas no espectro da Figura 4.7 sejam diferentes, as curvas dos complexos são similares aos dos ligantes livres no espectro, sugerindo que a coordenação dos lantanídeos não tem efeito significativo nas transições $\eta \rightarrow \sigma^*$, $\eta \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Em geral, os íons lantanídicos não contribuem no espectro dos seus complexos, pois, as transições f-f são proibidas de Laporte e de natureza muito fraca (LEKHA et al., 2014).

Diante dos resultados já apresentados e discutido é proposto um modelo de fórmula estrutural de complexos de íons lantanídicos. O modelo representa os íons lantanídicos ($\text{Ln} = \text{Eu}^{+3}$, Er^{+3} e Nd^{+3}) coordenados aos ligantes HPA e Phen (Figura 4.8).

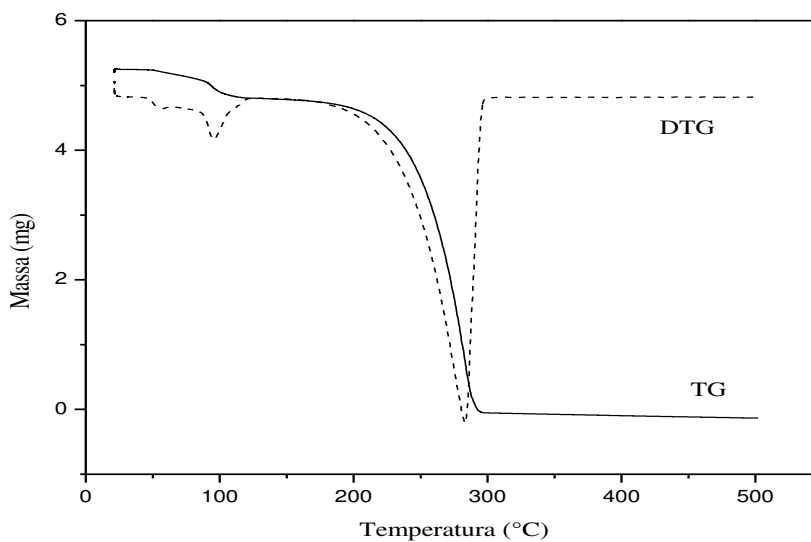
Figura 4.8 - Fórmula estrutural do primeiro modelo dos complexos de íons lantanídicos ($\text{Ln} = \text{Eu}^{+3}$, Er^{+3} e Nd^{+3}).



4.2.4 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

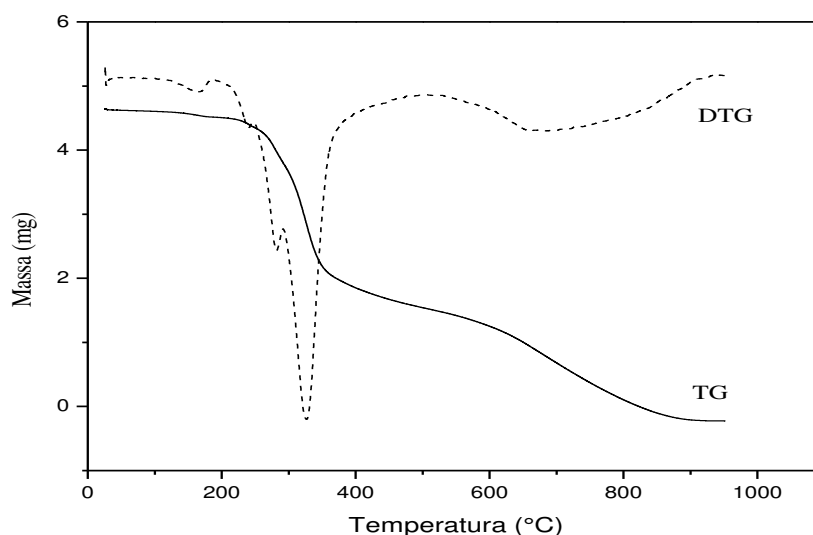
A Figura 4.9 apresenta a curva termogravimétrica e derivada do ligante 1,10' – fenantrolina (phen) obtido a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio.

Figura 4.9 - TG/DTG da amostra de Phen aquecida da temperatura ambiente até 500°C , razão de aquecimento a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em uma atmosfera de nitrogênio.



A curva termogravimétrica e os dados de decomposição do ligante phen constatou-se a ocorrência de duas etapas de decomposição química, sendo que na primeira etapa houve perda de massa em cerca de 8,7% (0,45mg) em uma faixa de temperatura que variou de 22 a 168°C, e que é correspondente a perda de água de hidratação constituinte na estrutura da phen. A segunda perda de massa corresponde a etapa relativa a decomposição térmica da estrutura da phen. A Figura 4.10 apresenta a curva termogravimétrica e derivada do ligante (5-(4-metilfenil)-3-fenil-2-tioxo-imidazolidin-4-ona) (HPA) obtido a razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

Figura 4.10 - TG/DTG da amostra de HPA aquecida da temperatura ambiente até 1000°C, razão de aquecimento a 10°C.min⁻¹ em uma atmosfera de nitrogênio.



A Tabela 4.6 apresenta os dados da decomposição térmica dos ligantes Phen e HPA obtidos através das curvas TG e mensurados as perdas de massa e as temperaturas características das reações de decomposição. As atribuições foram realizadas relacionando as perdas mássicas com as massas moleculares dos fragmentos provenientes da estrutura dos ligantes e dos complexos. As atribuições tiveram como base o modelo proposto para os principais fragmentos obtidos para o espectro de massa do composto (5-(4-metilfenil)-3-fenil-2-tioxo-imidazolidin-4-ona) (HPA) (LUIS, 2007).

Tabela 4.6 - Dados da decomposição térmica dos ligantes Phen e HPA, obtidos a razão de 10°C. min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.

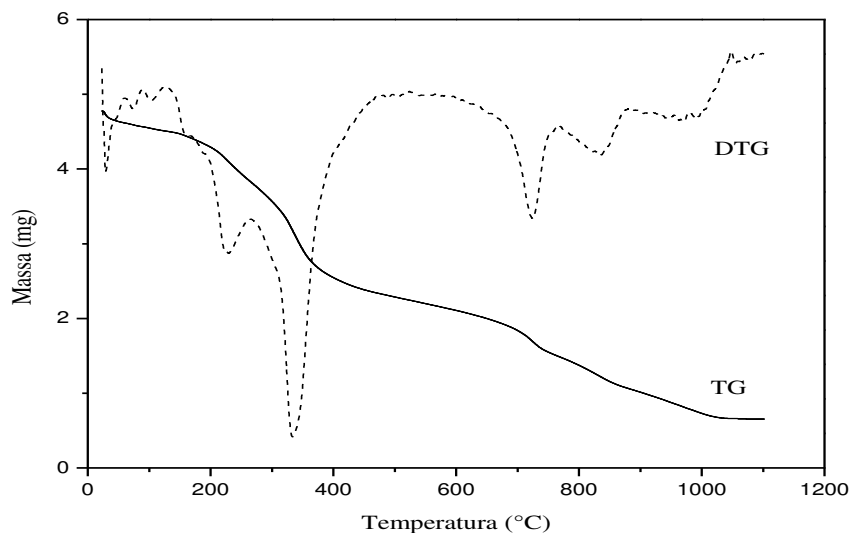
Compostos	Etapas	Variação Temp. (°C)	Temp. Pico (°C)	Perda de Massa Experimental		Perda de Massa Teórica		Atribuições
				%	mg	%	mg	
Phen	1	22 - 168	91	8,7	0,45	9,1	0,47	H ₂ O
	2	168 - 298	268	91,3	4,81	100	4,81	C ₁₂ H ₈ N ₂
HPA	1	52 - 292	263	16,8	0,82	16	0,74	CH ₃ e HCO
	2	292 - 488	326	47,1	2,24	47,1	2,23	C ₆ H ₅ NCS
	3	488 - 950	700	36,1	1,79	37,5	1,78	C ₆ H ₅ CHNH

O composto HPA apresentou três etapas de decomposição. A primeira perda de 17,2% que ocorreu na faixa de temperatura de 52 a 292°C refere-se à parte da molécula que corresponde aos fragmentos de CH₃ e CHO. A segunda etapa que corresponde a maior perda de massa com perda de 47,1% e temperatura de pico em 326°C pode ser atribuída a saída de uma molécula de fenilisotiocianato. A terceira e última etapa de degradação térmica na molécula do ligante HPA ocorreu na faixa de temperatura entre 488 e 950°C, e perda mássica correspondente a 36,1% (1,79mg). Esta etapa pode ser atribuída a parte da estrutura do composto contendo uma molécula de benzilamina. De maneira geral, observa-se que dentre os dois ligantes o ligante HPA apresentou maior resistência térmica.

As curvas termogravimétrica e derivada dos complexos mostram perdas de massa em quatro etapas, correspondendo a saída de ligantes e fragmentos dos ligantes constituintes. Observa-se que as decomposições térmicas ocorrem em um grande número de etapas consecutivas e/ou sobrepostas. Para todos os complexos, após a desidratação há formação de compostos anidros estáveis.

A Figura 4.11 apresentam as curvas termogravimétrica e derivada do complexo Eu(HPA)₃Phen obtidas a razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

Figura 4.11 - TG/DTG da amostra de $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ aquecida da temperatura ambiente até 1100°C , razão de aquecimento a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em uma atmosfera de nitrogênio.



A Tabela 4.7 apresenta os dados da decomposição térmica do complexo $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ obtido através das curvas TG e mensurados as perdas de massa e as temperaturas características das reações de decomposição. As atribuições foram realizadas relacionando as perdas mássicas com as massas moleculares dos fragmentos provenientes da estrutura dos ligantes e dos complexos.

Tabela 4.7 - Dados da decomposição térmica do complexo $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$, obtidos a razão de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.

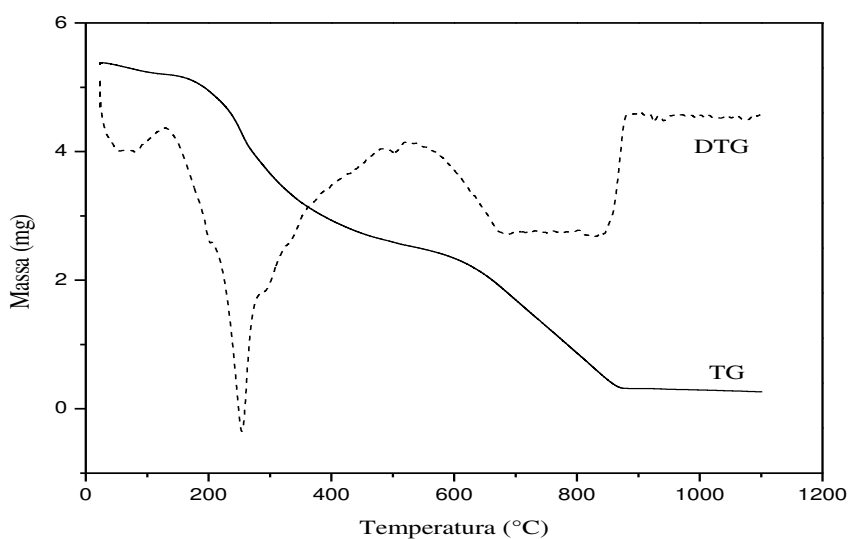
Compostos	Etapas	Variação Temp. ($^\circ\text{C}$)	Temp. Pico ($^\circ\text{C}$)	Perda de Massa Experimental		Perda de Massa Teórica		Atribuições
				%	mg	%	mg	
$\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$	1	91 - 262	206	15,1	0,71	15,5	0,73	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$
	2	262 - 467	333	32,2	1,51	32,2	1,51	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$ e $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
	3	467 - 763	663	18,1	0,84	17,8	0,83	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$, HCO , CH_2N e CH_3
	4	763 - 1100	875	18,1	0,85	18,3	0,86	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$ e C_6H_6
	Resíduo	>1100			16,5	0,77		Óxido

A curva termogravimétrica e os dados de decomposição do complexo $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ anidro apresentou a ocorrência de 4 etapas de decomposição química,

sendo que na primeira etapa houve perda de massa em cerca de 15,1% (0,71 mg) em uma faixa de temperatura que variou de 91 a 262°C, e corresponde a saída da molécula de phen da estrutura. A segunda etapa com perda de 32,2% e temperatura de pico em 333°C pode ser atribuída a perda de uma molécula de HPA juntamente com um grupo benzil presentes na estrutura do complexo. Nesta etapa, as perdas de massa experimental e teórica apresentaram o mesmo valor, indicando uma excelente concordância com os fragmentos perdidos. A terceira etapa de degradação térmica do complexo ocorreu na faixa de temperatura que varia de 262 e 467°C, e perda mássica correspondente a 18,1% (0,84 mg). Esta etapa pode ser atribuída a saída de uma molécula de fenilisotiocianato. Além disto, houve a perda também de um grupo metil, CHO e CH₂N. A última de etapa de decomposição apresentou perda de massa de 18,1%, e que podem ser atribuídos novamente a saída de uma molécula de fenilisotiocianato, e de um benzeno provenientes da decomposição térmica do complexo. Por fim, observa-se um percentual de 16,5% (0,77 mg) de resíduo (óxido).

A Figura 4.12 apresentam as curvas termogravimétrica e derivada do complexo Er(HPA)₃Phen obtidas a razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

Figura 4.12 - TG/DTG da amostra de Er(HPA)₃Phen aquecida da temperatura ambiente até 1100°C, razão de aquecimento a 10°C.min⁻¹ em uma atmosfera de nitrogênio.



A Tabela 4.8 apresenta os dados da decomposição térmica do complexo Er(HPA)₃Phen obtido através das curvas TG e mensurados as perdas de massa e as temperaturas características das reações de decomposição. As atribuições foram realizadas relacionando as perdas mássicas com as massas moleculares dos fragmentos provenientes da estrutura dos ligantes e dos complexos.

Tabela 4.8 - Dados da decomposição térmica do complexo Er(HPA)₃Phen, obtidos a razão de 10°C. min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.

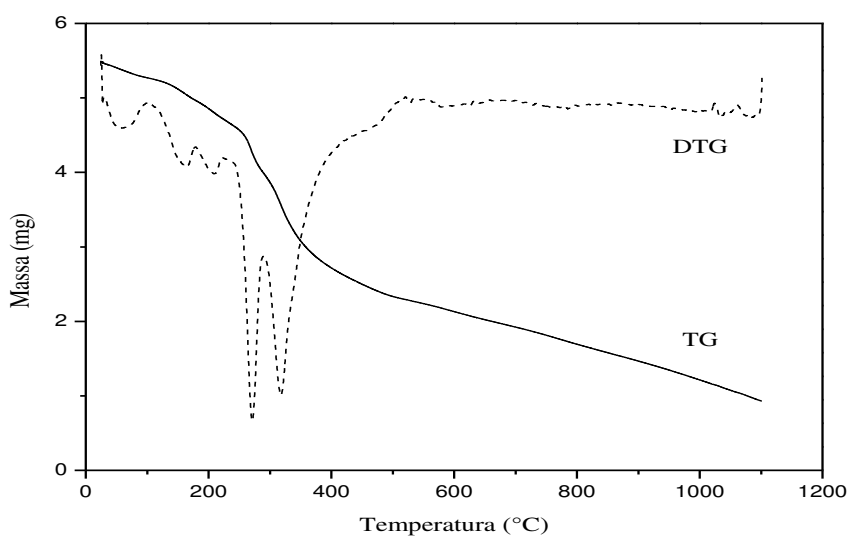
Compostos	Etapas	Variação Temp. (°C)	Temp. Pico (°C)	Perda de Massa Experimental		Perda de Massa Teórica		Atribuições
				%	mg	%	mg	
Er(HPA) ₃ Phen	1	125 – 210	187	6,5	0,34	6,5	0,34	C ₆ H ₆
	2	210 - 293	245	22	1,14	22	1,14	C ₁₂ H ₈ N ₂ e C ₆ H ₅
	3	293 – 523	341	23	1,19	23	1,19	C ₆ H ₅ NCS (2x), HCO, CH ₂ N e CH ₃
	4	523 - 892	732	43	2,22	43	2,22	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ OS, HCO, CH ₂ N e CH ₃ e C ₆ H ₆
	Resíduo	>892			5,5	0,31		

A curva termogravimétrica e os dados de decomposição do complexo Er(HPA)₃Phen anidro apresentou a ocorrência de 4 etapas de decomposição química, sendo que na primeira etapa houve perda de massa em cerca de 6,5% (0,34mg) em uma faixa de temperatura que variou de 125 a 210°C, e corresponde a saída de uma molécula de benzeno da estrutura. A segunda etapa com perda de 22% e temperatura de pico em 245°C pode ser atribuída a perda de uma molécula de phen juntamente com um grupo fenil presentes na estrutura do complexo. A terceira etapa de degradação térmica do complexo ocorreu na faixa de temperatura que varia de 293 e 523°C, e perda mássica correspondente a 23% (1,19 mg). Esta etapa pode ser atribuída a saída de duas moléculas de fenilisotiocianato. Além disto, houve a perda também de grupo metil, CHO e CH₂N. A última de etapa de decomposição apresentou perda de massa de 43% (2,22mg), e esta perdas são atribuídas a perda de uma molécula de HPA. Observa-se novamente nesta etapa a saída de um grupo metil, benzeno, e também de fragmentos de HCO e CH₂N provenientes da decomposição

térmica do complexo, por fim observa-se um percentual de 5,5% (0,31 mg) de resíduo (óxido).

A Figura 4.13 apresentam as curvas termogravimétrica e derivada do complexo $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ obtidas a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio.

Figura 4.13 - TG/DTG da amostra de $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ aquecida da temperatura ambiente até 1100°C , razão de aquecimento a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em uma atmosfera de nitrogênio.



A Tabela 4.9 apresenta os dados da decomposição térmica do complexo $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ obtido através das curvas TG e mensurados as perdas de massa e as temperaturas características das reações de decomposição. As atribuições foram realizadas relacionando as perdas mássicas com as massas moleculares dos fragmentos provenientes da estrutura dos ligantes e dos complexos.

Tabela 4.9 - Dados da decomposição térmica do complexo $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$, obtidos a razão 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	
$\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$	1	101 – 234	168	11,5	0,61	11,5	0,61	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ e CH_3
	2	234 – 291	265	13,1	0,69	13,4	0,70	$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ e C_6H_5
	3	291 – 438	324	27	1,42	27,2	1,43	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$, HCO e CH_3
	4	438 - 1100	738	30,7	1,62	30,7	1,63	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$ e C_6H_5
	Resíduo	>1100			17,7	0,93		

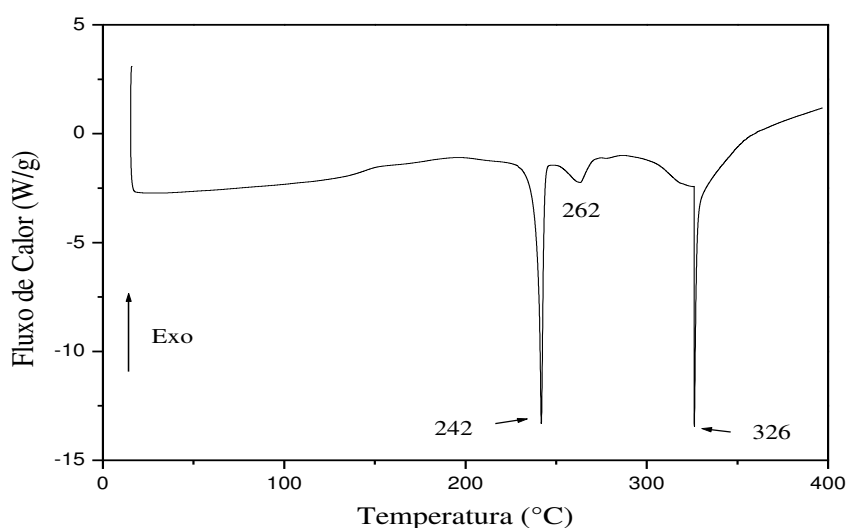
A curva termogravimétrica e os dados de decomposição do complexo $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ anidro apresentou a ocorrência de 4 etapas de decomposição química, sendo que na primeira etapa houve perda de massa em cerca de 11,5% (0,61mg) em uma faixa de temperatura que variou de 101 a 234°C , e corresponde a saída de uma parte da molécula de phen e do grupo metil presentes na estrutura do complexo. Nesta etapa, as perdas de massa experimental e teórica apresentaram o mesmo valor, indicando uma excelente concordância com os fragmentos perdidos. A segunda etapa com perda de 13,1% e temperatura de pico em 265°C pode ser atribuída as perdas relativa ao restante da molécula de phen, que ainda estava presente na estrutura do complexo, e de um grupo fenil. A terceira etapa de degradação térmica do complexo ocorreu na faixa de temperatura que variou de 291 e 438°C , e perda mássica correspondente a 27% (1,42 mg). Esta etapa pode ser atribuída a saída de duas moléculas de fenilisotiocianato. Além disto, houve a perda também de um grupo metil e de HCO. A última de etapa de decomposição apresentou perda de massa de 30,7%, e esta perdas são atribuídas a saída de uma molécula de HPA e de um grupo fenil. Por fim observa-se um percentual de 17,7% (0,93 mg) de resíduo (óxido).

Comparando os complexos e considerando a estabilidade térmica, o complexo $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ é o mais estável, tendo em vista que o composto permaneceu até 125°C sem sofrer decomposição, enquanto os demais complexos nesta temperatura já tinham iniciado o processo de decomposição. Esta estabilidade térmica pode estar associada ao pequeno raio iônico que o elemento érbio possui, conferindo a este complexo elevada energia de ligação, atribuindo ligações mais fortes e estáveis.

4.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

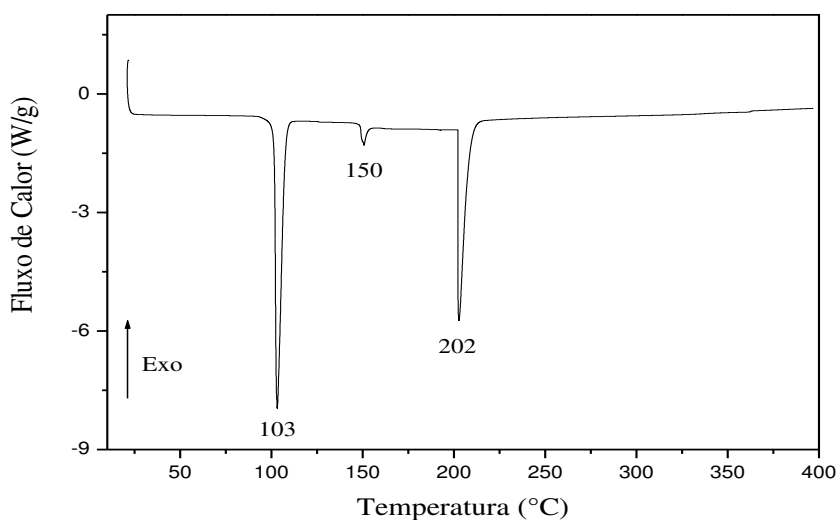
As curvas DSC fornecem informações com relação às transições entálpicas da amostra 5-(4-metilfenil)-3-fenil-2-tioxi-imidazolidin-4-ona) (HPA), 1,10-fenantrolina (Phen), e dos complexos sintetizados, quando submetidas às seguintes condições de análise: fluxo de 50 ml.min⁻¹ de gás nitrogênio, com razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ da temperatura ambiente até 400°C. As Figuras 4.14 a 4.18 apresentam os perfis calorimétricos do HPA, Phen, Eu(HPA)₃Phen, Er(HPA)₃Phen e Nd(HPA)₃Phen.

Figura 4.14 - Curva DSC do ligante HPA obtida com fluxo de 50 ml.min⁻¹ de nitrogênio e razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ aquecida da temperatura ambiente até 400°C.



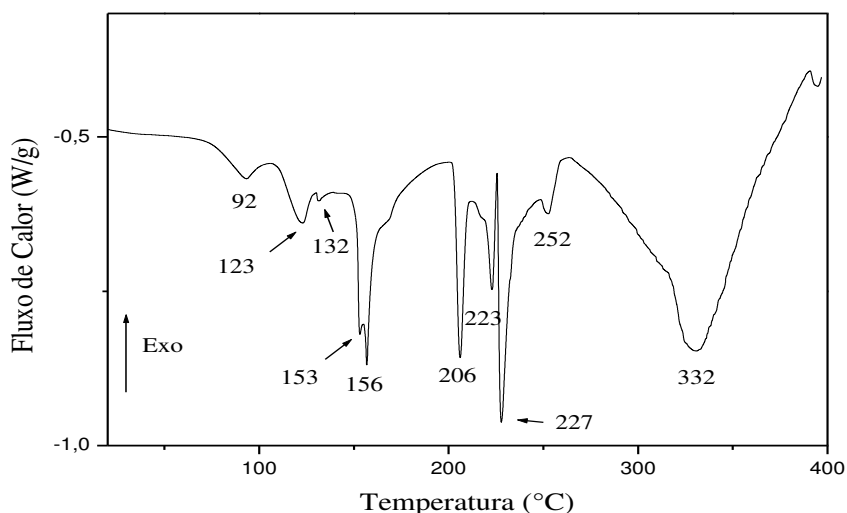
A curva DSC da HPA apresenta três eventos endotérmicos com máximos em 242, 262 e 326°C. O primeiro evento é decorrente do processo de fusão. Os dois eventos seguintes corroboram com os resultados de decomposição térmica, curva TG deste material. O pico apresentado em 262°C é relativo na curva TG do HPA a primeira etapa de decomposição. A maior perda de massa apresentada na TG é atribuída a saída da molécula de fenilisotiocianato (C₆H₅NCS) da estrutura do complexo, conforme mostrada na curva DSC em 326°C. Nesta etapa, a entalpia de decomposição corresponde a 122,88 KJ.mol⁻¹ (282,36 J.g⁻¹). A Figura 4.15 apresenta o perfil calorimétrico do complexo do ligante Phen.

Figura 4.15 - Curva DSC do ligante Phen obtida com fluxo de $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ aquecida da temperatura ambiente até 400°C .



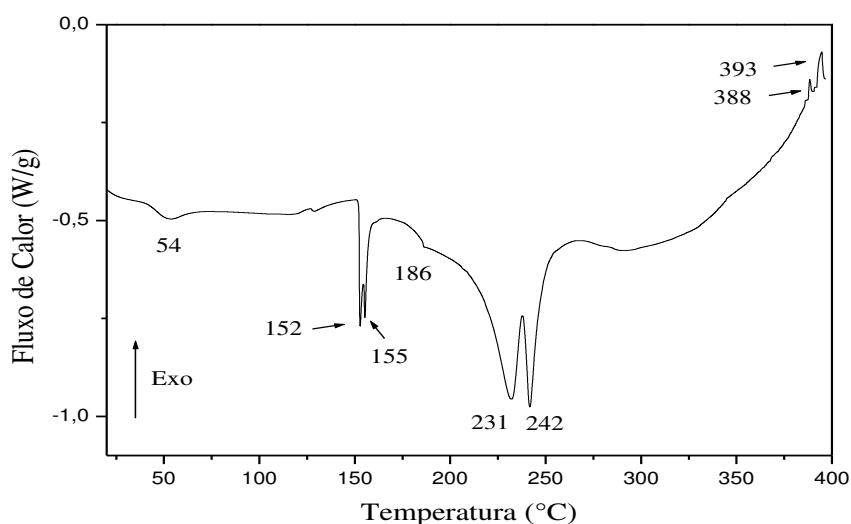
A curva DSC da phen apresenta um pico endotérmico em 103°C decorrente de sua fusão. Dois picos endotérmicos são apresentados na sequência. O primeiro pico que ocorre em 150°C é relativo a saída de uma molécula de água de hidratação, conforme apresentado na curva TG da phen. O valor determinado da entalpia de desidratação do evento anterior foi de $30,3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. O terceiro pico em 202°C corresponde a maior perda de massa, e é decorrente do processo de decomposição térmica da estrutura da phen. A Figura 4.16 mostra o DSC complexo $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$.

Figura 4.16 - Curva DSC do complexo $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ obtida com fluxo de $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ aquecida da temperatura ambiente até 400°C .



Para o complexo $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ observa-se uma série de picos endotérmicos sendo todos decorrentes dos processos de decomposição. Todos os picos endotérmicos compreendidos entre 92 e 252°C correspondem a primeira perda de massa observada na curva termogravimétrica deste complexo. Todos os eventos anteriores equacionam um total energético de 40,2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. O pico em 332°C corresponde a maior perda de massa, e é decorrente do processo de decomposição térmica que envolve a saída de fragmentos da molécula de HPA. Neste último evento a entalpia de decomposição apresentou valor total de 51,3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A Figura 4.17 apresenta o perfil calorimétrico do complexo $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$.

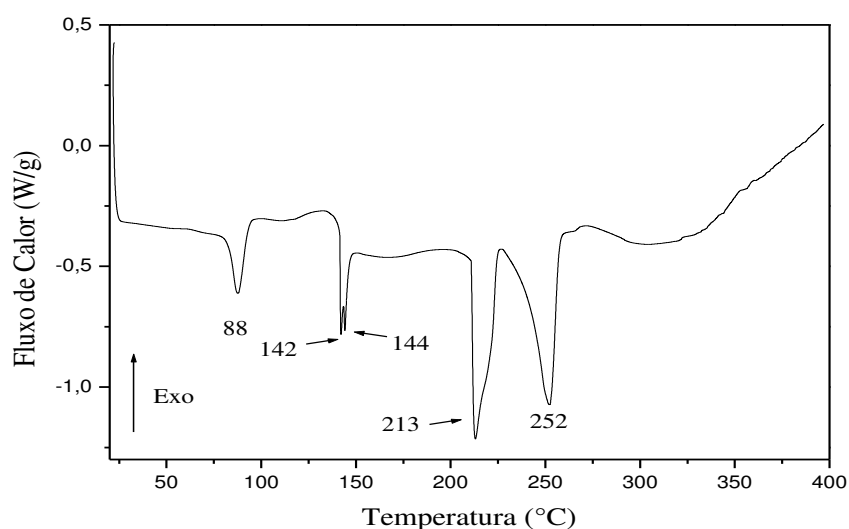
Figura 4.17 - Curva DSC do complexo $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ obtida com fluxo de $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ aquecida da temperatura ambiente até 400°C .



Para o complexo $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ observa-se uma série de picos endotérmicos e exotérmicos sendo todos decorrentes dos processos de volatilização de solvente livre e de decomposição. O pequeno pico que aparece em 54°C provavelmente esteja relacionado ao calor de volatilização do excesso de álcool utilizado na síntese deste complexo. Observa-se que os picos em 152, 155 e 186°C correspondem a primeira perda de massa apresentada na curva termogravimétrica, e que foi atribuída a decomposição de fragmentos de Phen e HPA. Na sequência, dois eventos endotérmicos (231 e 242°C) são observados e totalizam calor de entalpia equivalente a 23,9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Na curva DSC do complexo $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ também são observados a presença de dois picos exotérmicos, e conforme a avaliação realizada nas curvas

termogravimétricas deste complexo foram atribuídos a vários fragmentos de HPA, dentre eles, o fenilisotiocianato. A Figura 4.18 apresenta o perfil calorimétrico do complexo $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$.

Figura 4.18 - Curva DSC do complexo $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ obtida com fluxo de $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ aquecida da temperatura ambiente até 400°C .



Para o complexo $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ observa-se uma série de picos endotérmicos sendo todos decorrentes dos processos de volatilização de solvente livre e de decomposição térmica. O pico que aparece em 88°C provavelmente esteja relacionado ao calor de volatilização do excesso de álcool utilizado na síntese deste complexo. Observa-se que todos os picos endotérmicos compreendidos entre 142 e 213°C correspondem a primeira perda de massa, conforme observada na curva termogravimétrica deste complexo. Os calores de entalpia destes eventos equivalem a $84,4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Na sequência, um evento endotérmico em 252°C , segundo a curva termogravimétrica, atribuídos a decomposição de parte da molécula de phen e de HPA totalizaram em termos energéticos o equivalente a $61,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4.2.6 Difração de raios- X (DRX)

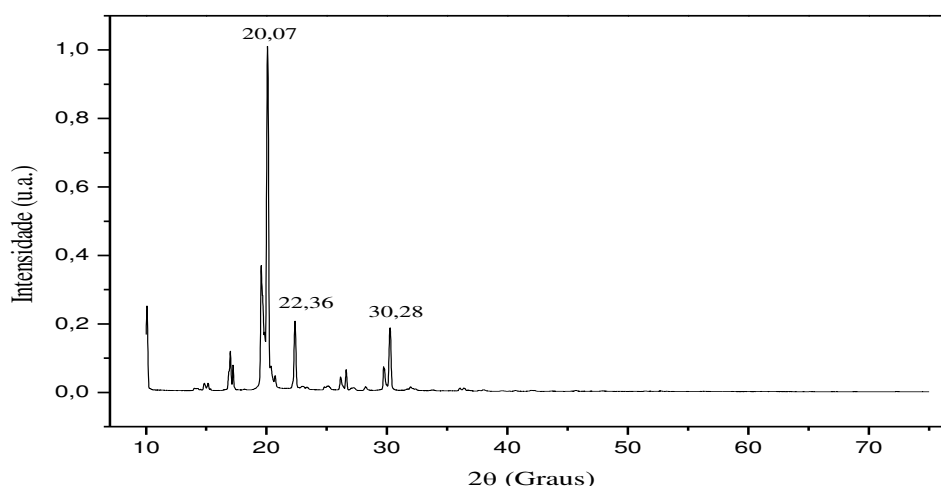
Antes das sínteses dos complexos serem realizadas foram feitos acessos no International Center for Diffraction Data (ICDD) e no Cambridge Structural Database

(CSD) para verificar se existiam padrões de difração dos complexos, e constatou-se a ausência de carta compatível com as estruturas. As Figuras 4.19 a 4.22 apresentam os difratogramas de raios-X do phen, $\text{Eu(HPA)}_3\text{Phen}$, $\text{Er(HPA)}_3\text{Phen}$ e $\text{Nd(HPA)}_3\text{Phen}$. A Tabela 4.10 apresenta os tamanhos de cristalito e de cristalinidade dos complexos e do ligante phen.

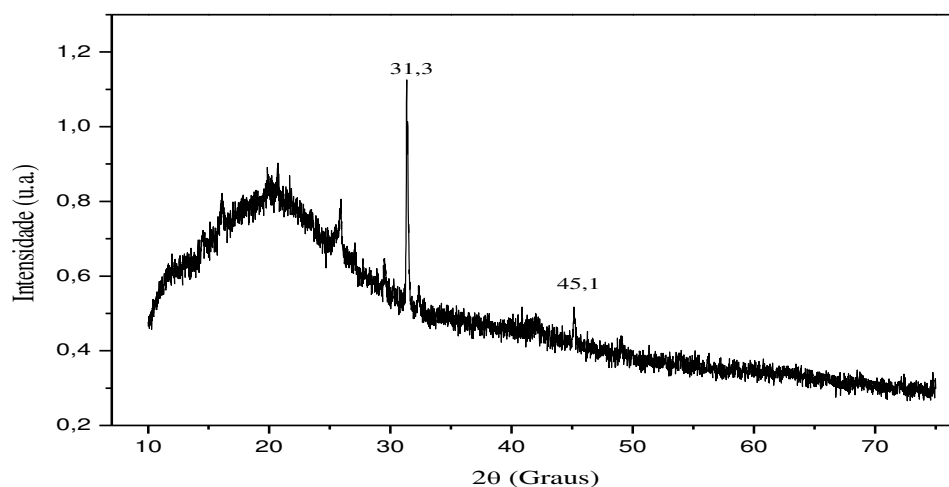
Tabela 4.10 - Tamanho de cristalito e cristalinidade dos complexos e do ligante phen.

Complexo / Ligante livre	Tamanho de Cristalito (nm)	Cristalinidade (%)
Phen	47,05	90,9
$\text{Eu(HPA)}_3\text{Phen}$	62,91	24,2
$\text{Er(HPA)}_3\text{Phen}$	36,12	52,8
$\text{Nd(HPA)}_3\text{Phen}$	46,09	65,7

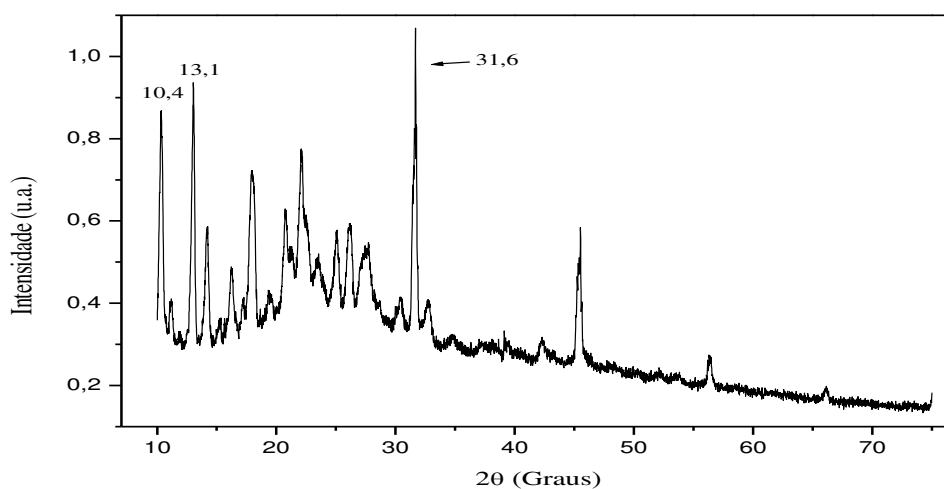
Figura 4.19 - Difratograma de raios-X do ligante Phen.



A Figura 4.19 apresenta os padrões de difração de raios-X da phen, e observam-se que os três picos principais encontram-se em $2\theta \approx 20,1$; $22,6$ e $30,3^\circ$. Os picos observados para esta fase cristalina corroboram com os dados do PDF 7-570 do ICDD. O tamanho de cristalito e a cristalinidade determinados para esta fase, respectivamente, foi 47,05 nm e 90,9%. A Figura 4.20 apresenta o difratograma do complexo $\text{Eu(HPA)}_3\text{Phen}$.

Figura 4.20 - Difratoograma de raios-X do complexo $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$.

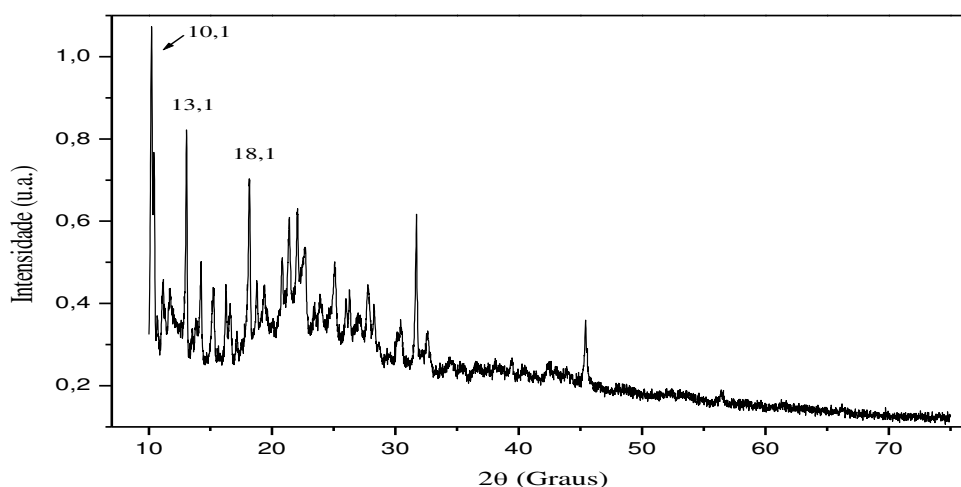
A Figura 4.20 apresenta os padrões de difração de raios-X do complexo $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$. O difratograma deste complexo apresenta um intenso background refletido no seu baixo valor de cristalinidade que ficou em torno de 24,2%. Apesar deste resultado, os principais picos de difração desse complexo não coincidiram com os padrões de difração da phen, dos óxidos de európio (Eu_2O_3) e dos cloretos de európio (EuCl_3). Isto é indicativo da coordenação entre o íon lantanídeo com os ligantes HPA e phen. O tamanho de cristalito desta fase, conforme apresentado na Tabela 4.10, apresenta dimensões nanométricas. A Figura 4.21 apresenta o difratograma do complexo $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$.

Figura 4.21 - Difratoograma de raios-X do complexo $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$.

A Figura 4.21 apresenta os padrões de difração de raios-X do complexo $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$. O difratograma deste complexo apresenta uma série de picos e um

leve background em baixos ângulos, e apresentou 52,8% de cristalinidade. Comparando os principais picos de difração deste complexo com os padrões de difração da phen, do óxido de érbio (Er_2O_3) e do cloreto de érbio (ErCl_3) observou-se que não são compatíveis. Isto é uma forte evidência da ocorrência de coordenação entre o íon lantanídeo e os ligantes. O tamanho de cristalito desse composto foi 36,12 nm. A Figura 4.22 apresenta o difratograma do complexo $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$.

Figura 4.22 - Difratograma de raios-X do complexo $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$.

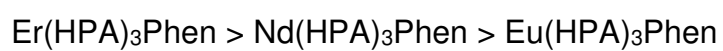


A Figura 4.22 apresenta os padrões de difração de raios-X do complexo $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$. O difratograma deste complexo apresenta características mais cristalinas, com um baixo background e 65,7% de cristalinidade. Os principais picos de difração desse complexo não coincidiram com os padrões de difração da phen, dos óxidos de neodímio (Nd_2O_3) e dos cloretos de neodímio (NdCl_3). Isto é indica que ocorreu coordenação entre o íon lantanídeo com os ligantes HPA e phen. O tamanho de cristalito deste complexo, observado na Tabela 4.10, apresenta dimensões nanométricas.

CONCLUSÕES

Nesta pesquisa foram sintetizados os complexos $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$, $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$, $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ e caracterizados utilizando as seguintes análises: espectroscópica, térmica e estrutural. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que:

- Os complexos obtidos em forma de pó são solúveis apenas em álcool etílico, e insolúveis em água e outros solventes orgânicos à temperatura de 25°C e concentração de 5g.L^{-1} .
- A análise elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre) dos complexos de Eu^{+3} , Er^{+3} e Nd^{+3} sintetizados estão em concordância com as fórmulas gerais propostas ($\text{Ln}(\text{HPA})_3\text{Phen}$), onde Ln representa o íon lantanídeo .
- Os espectros vibracionais na região do IV indicam que o HPA se coordena aos íons lantanídeos pelos átomos de oxigênio e de enxofre formando um quelante bidentado, o que ficou constatado pelo aparecimento das bandas características do HPA. Com relação ao ligante phen verificou-se que a ligação ocorre através dos átomos de nitrogênio (C=N).
- Os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis dos complexos apresentaram um pequeno deslocamento em relação aos ligantes livres, o que pode ser atribuído à coordenação do ligante. Não ocorreu interação eletrônica entre o átomo de nitrogênio da phen com os íons lantanídicos.
- Considerando a estabilidade térmica, no que se refere à temperatura inicial de decomposição do complexo, o mais estável termicamente é o nanocomplexo $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{Phen}$, fato este que reforça a sua coordenação. Quanto aos nanocomplexos $\text{Nd}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ e $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{Phen}$ são instáveis termicamente, possibilitando o uso destes pós como fármacos.



- Os difratogramas dos nanocomplexos apresentaram tamanho de cristalito em escala manométrica, e o complexo de neodímio foi o que apresentou melhor ordenamento cristalino.

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa sugerem-se, como recomendações para trabalhos futuros, os temas seguintes:

- Testar a atividade biológica dos complexos.
- Estudar os níveis de toxicidade dos complexos lantanídicos.
- Testar os complexos para atividade antitumoral.
- Determinar a estrutura cristalina de cada complexo utilizando a técnica de difração de raios-X para monocristal.
- Estudar e determinar a modelagem dos complexos lantanídicos utilizando o modelo Sparkle para cálculo de coordenação de compostos lantanídicos.
- Realizar estudos cinéticos dos complexos sintetizados, utilizando o processo de decomposição térmica a partir de curvas termogravimétricas dinâmicas e isotérmicas.
- Realizar estudos de luminescência numa faixa de comprimento mais ampla e em temperaturas mais baixas.

REFERÊNCIAS

A. A., S.; MOHYELDIN, M. M.; FOUDAH, A. I.; AKL, M. R.; NAZZAL, S.; MEYER, S. A.; LYU, YONG-YU; EL SAYED, K. A. Marine natural products-inspired phenylmethylene hydantoin with potent in vitro and in vivo antitumor activities via suppression of Brk and FAK signaling. **Organic & biomolecular chemistry**, v. 12, n. 28, p. 5295-5303, 2014.

AGUILÀ, D.; BARRIOS, L. A.; VELASCO, V.; ARNEDO, L.; ALIAGA-ALCALDE, N.; MENELAOU, M.; TEAT, SIMON J.; ROUBEAU, OLIVIER; LUIS, FERNANDO; AROMÍ, G. Lanthanide contraction within a series of asymmetric dinuclear [Ln₂] complexes. **Chemistry – A European Journal**, v. 19, n. 19, p. 5881-5891, 2013.

AHMEDOVA, A.; MARINOVA, P.; TYULIEV, G.; MITEWA, M. Copper complexes of two cycloalkanespiro-5-dithiohydantoin: Synthesis, oxidation states and characterization. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, n. 5, p. 545-548, 2008.

AL MOMANI, W. M.; TAHA, Z. A.; AJLOUNI, A. M.; SHAQRA, Q. M. A.; AL ZOUBY, M. A study of in vitro antibacterial activity of lanthanides complexes with a tetradentate Schiff base ligand. **Asian Pacific journal of tropical biomedicine**, v. 3, n. 5, p. 367-370, 2013.

ALLINGER, N. L. **Química orgânica**. 2ª edição, Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1978.

ANOOP, M. R.; BINIL, P. S.; SUMA, S.; SUDARSANAKUMAR, M. R. Synthesis and spectral characterization of lanthanide complexes with 1, 2-diphenyl-4-butyl-3, 5-pyrazolidinedione: luminescent property of Tb (III) complex. **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 7, p. 709-715, 2012.

ANURAG, P.; RAI, Vineet Kumar. Rare earth doped materials for temperature sensors. **Spectroscopic Techniques for Security Forensic and Environmental Applications**, Nova Publisher, USA, p. 279-292, 2014.

ASLANIDIS, P.; KYRITSIS, S.; LALIA-KANTOURI, M.; WICHER, B.; GDANIEC, M. Copper (I) halide complexes of 2-thiohydantoin and 5, 5-diphenyl-2-thiohydantoin. **Polyhedron**, v. 48, n. 1, p. 140-145, 2012.

AVENDAÑO, C.; MENENDEZ, J. C. Hydantoin and Its Derivatives. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, v. 4th, nº 1, p. 1071, 2000.

BAKALOVA, A. Investigation of "structure-activity" relationships of new Pt (ii) and Pt (iv) complexes with some 5,5-disubstituted hydantoins and 1-aminocycloalkanecarboxylic acids. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 43, n. 3, p. 357-364, 2008.

BAKALOVA, A.; BUYUKLIEV, R.; MOMEKOV, G.; IVANOV, D. Synthesis and cytotoxic activity of new platinum and palladium complexes with 3-amino- α -tetralonespiro-5'-hydantoin. **J Chem Technology Metallurgy**, v. 48, n. 6, p. 631-6, 2013.

BAKALOVA, A.; NIKOLOVA-MLADENOVA, B.; BUYUKLIEV, R.; CHERNEVA, E.; MOMEKOV, G.; IVANOV, D. Synthesis, DFT calculations and characterisation of new mixed Pt (II) complexes with 3-thiolanespiro-5'-hydantoin and 4-thio-1H-tetrahydropyranspiro-5'-hydantoin. **Chemical Papers**, v. 70, n. 1, p. 93-100, 2016.

BAKALOVA, A; BUYUKLIEV, R.; MOMEROV, G. Palladium complexes with 3-substituted derivatives of synthesis, study and vitro cytotoxicity. **Croatica Chemica Acta**, v. 87, n. 3., p. 195-199, 2014.

BAUX, C.; DAIGUEBONNE, C.; GUILLOU, O.; BOUBEKEUR, K.; CARLIER, R.; SORACE, L.; CANESCHI, A. New sulfur rich lanthanide based materials: synthesis and magnetic properties. **Journal of alloys and compounds**, v. 344, n. 1, p. 114-119, 2002.

BEJAN, C.C.C. **Síntese de um novo polímero de coordenação com íons lantanídeos**. 2006. 180f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de

Pernambuco, Recife - Pernambuco.

BELOGLAZKINA, E. K.; MAJOUGA, A. G.; MIRONOV, A. V.; YUDINA, A. V.; KUZNETSOVA, O. Y.; ZYK, N. V. Conversion of 2-thiohydantoin and their derivatives to the corresponding hydantoin in the processes of complexation reactions with Copper (II) chloride dihydrate. **Polyhedron**, v. 76, p. 45-50, 2014.

BENCINI, A.; LIPPOLIS, V. 1, 10-Phenanthroline: a versatile building block for the construction of ligands for various purposes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 17, p. 2096-2180, 2010.

BOLAND, K. S.; HOBART, D. E.; KOZIMOR, S. A.; MACINNES, M. M.; SCOTT, B. L. The coordination chemistry of trivalent lanthanides (Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb) with diphenyldithiophosphinate anions. **Polyhedron**, v. 67, p. 540-548, 2014.

BRZYSKA, W.; OZGA, W. Thermal and spectral studies of rare. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 78, p. 999–1007, 2004.

CHAI, W. J.; LI, W. X.; SUN, X. J.; REN, T.; SHI, X. Y. Fluorescence enhancement of lanthanide(III) perchlorate by 1,10-phenanthroline in bis(benzoylmethyl) sulfoxide complexes and luminescence mechanism. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 2, p. 225–230, 2011.

CHANGHAO, Y.; MING, Z.; GUANMING, Q. Synthesis and characterization of rare earth complexes. **Journal of Rare Earths**, v. 25, p. 117–121, 2007.

COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2013.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3ª edição, New York: Pearson, 2001.

DA SILVA, A. C. A.; NEVES, J. K. D. A. L.; IRMÃO, J. I.; COSTA, V. M. A.; SOUZA, V. M. O.; DE MEDEIROS, P. L.; DA SILVA, E. C.; DE LIMA, M.C.A.; PITTA, I.R.;

ALBUQUERQUE, M.C.P.A.; GALDINO, S. L. Study of the activity of 3-benzyl-5-(4-chloro-arylazo)-4-thioxo-imidazolidin-2-one against Schistosomiasis mansoni in mice. **The Scientific World Journal**, v. 2012, p. 1 – 8, 2012.

DANG, P.; MADAN, A K. Structure-activity study on anticonvulsant (thio) hydantoins using molecular connectivity indices. **Journal of chemical information and computer sciences**, v. 34, n. 5, p. 1162–6, 1994.

DE OLIVEIRA, S. M.; DA SILVA, J. B. P.; HERNANDES, M. Z.; DE LIMA, M. D. C. A.; GALDINO, S. L.; DA ROCHA PITTA, I. Estrutura, reatividade e propriedades biológicas de hidantoínas. **Quimica Nova**, v. 31, n. 3, p. 614–622, 2008.

DE SA, G. F.; MALTA, O. L.; DE MELLO DONEGÁ, C.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; DA SILVA, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165–195, jan. 2000.

DE SOUSA FILHO, PAULO C.; OSVALDO A. SERRA. "Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas." **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

DELGADO, G. E.; RODRÍGUEZ, J. A.; MORA, A. J.; BRUNO-COLMENÁREZ, J.; UZCÁTEGUI, J.; CHACÓN, C. Supramolecular structure of 5-methyl-5-phenyl hydantoin and hydrogen-bonding patterns in 5,5'-substituted hydantoins. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 629, n. 1, p. 96–104, 2016.

DONGFANG, X. U.; SHUZHI, M. A.; GUANGYING, D. U. Synthesis , characterization , and anticancer properties of rare earth complexes with Schiff base and o-phenanthroline. **Journal of Rare Earths**, v. 26, n. 5, p. 643–647, 2008.

DU, M.; WANG, X.; CHEN, M.; LI, C. P.; TIAN, J. Y.; WANG, Z. W.; LIU, C. S. Ligand Symmetry Modulation for Designing a Mesoporous Metal-Organic Framework: Dual Reactivity to Transition and Lanthanide Metals for Enhanced Functionalization. **Chemistry - A European Journal**, v. 21, n. 27, p. 9713–9719, 2015.

FENG, J.; ZHANG, H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes : a review. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, p. 387–410, 2013.

FORSTER, P. L.; PARRA, D. F.; KAI, J.; BRITO, H. F.; LUGAO, A. B. Influence of gamma irradiation on photoluminescence properties of polycarbonate films doped with Eu^{+3} beta -diketonate complex. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 84, p. 47–50, 2013.

GÁLICO, D. A.; LAHOUD, M. G.; DAVOLOS, M. R.; FREM, R. C. G.; FRAGA-SILVA, T. F. C.; VENTURINI, J.; ARRUDA, M.S.P.; BANNACH, G. Spectroscopic, luminescence and in vitro biological studies of solid ketoprofen of heavier trivalent lanthanides and yttrium(III). **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 140, p. 160–166, 2014.

GEORGIEVA, S.; TODOROV, P.; WESSELINOVA, D. Synthesis, characterization and cytotoxic activity of novel Cu (II) and Co (II) complexes with 3-amino-5-dimethylhydantoin. **Comptes Rendus Chimie**, v. 17, n. 12, p. 1212–1220, 2014.

GIGANTE, A. C.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C.; LIMA, L. S.; TREU-FILHO, O.; PIVATTO, M.; IONASHIRO, M. Spectroscopic study and thermal behavior of trivalent lanthanides and yttrium (III) chelates of EDTA using TG-DSC , FTIR , and TG-DSC coupled to FTIR. **Journal Therm. Anal. Calorim.**, v. 115, p. 127–135, 2014.

GIROTTI, E. **Síntese, caracterização e estudo de novos complexos de Európio(III) e Térbio(III), contendo como ligantes a [1,2,5] tiadiazolo[3,4-f][1,10] fenantrolina e derivados de pirazolonas.** 2010. 95f Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - Santa Catarina.

GOLDMAN, J. A. The U.S. Rare Earth Industry: Its Growth and Decline. **Journal of Policy History**, v. 26, n. 02, p. 139–166, 2014.

GONZÁLEZ, M. M.; ARIZA, J. G.; PINO, F.; VILLANOVA, R. G. Derivatives of 2-thiohydantoin as spectrophotometric analytical reagents. **Talanta**, v. 25, n. 6, p. 331–337, 1978.

HAN, Z.; RCHEULISHVILI, N.; PAPUKASHVILI, D.; HAO, X.; ZHU, C. Aromatic Heterobicyclics-Based Design of Aldose Reductase Inhibitors as Drug Candidates for the Treatment of Diabetic Complications. **Advanced Techniques in Biology & Medicine**, v. 03, n. 03, p. 3–5, 2015.

HANDZLIK, J.; BAJDA, M.; ZYGMUNT, M.; MACIĄG, D.; DYBAŁA, M.; BEDNARSKI, M.; FILIPEK, P.; MALASWKA, B. KIEĆ-KONONOWICZ, K. Antiarrhythmic properties of phenylpiperazine derivatives of phenytoin with α 1-adrenoceptor affinities. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, v. 20, n. 7, p. 2290–2303, 2012.

HENZE, H. R.; SMITH, P. E. Direct Replacement of Oxygen in Hydantoins and Barbiturates by Sulfur. **Journal of the American Chemical Society**, v. 65, n. 6, p. 1090–1092, 1943.

HUTCHINGS, A. J.; HABIB, F.; HOLMBERG, R. J.; KOROBKOV, I.; MURUGESU, M. Structural rearrangement through lanthanide contraction in dinuclear complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 4, p. 2102–2112, 2014.

JONES, C. J.; VARGAS, M. D. **A química dos elementos dos blocos d e f**. 1ª edição, ed. São Paulo: Ed. Bookman 2002.

KONNERT, L.; RENEAUD, B.; DE FIGUEIREDO, R. M.; CAMPAGNE, J. M.; LAMATY, F.; MARTINEZ, J.; COLACINO, E. Mechanochemical preparation of hydantoins from amino esters: Application to the synthesis of the antiepileptic drug phenytoin. **Journal of Organic Chemistry**, v. 79, n. 21, p. 10132–10142, 2014.

KOSTOVA, I.; STEFANOVA, T. Cytotoxicity of new Ho(III) and Pr(III) complexes. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. SUPPL. 1, p. 40–46, 2010.

LEE, J. D. et al. **Química Inorgânica não tão concisa**. 1ª edição, ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

LEKHA, L.; RAJA, K.K.; RAJAGOPAL, G.; EASWARAMOORTHY, D. Synthesis,

spectroscopic characterization and antibacterial studies of lanthanide(III) Schiff base complexes containing N, O donor atoms. **Journal of Molecular Structure**, v. 1056-1057, p. 307–313, 2014.

LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES, S. Spectroscopic study of the Eu^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+} complexes with ligands derived from dicarboxylic acids. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 805–808, 2005.

LIU, G. K.; JENSEN, M. P.; ALMOND, P. M. Systematic behavior of charge-transfer transitions and energy level variation in soft donor complexes of the trivalent lanthanides. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 6, p. 2081–2088, 2006.

LIU, J. Y.; REN, N.; ZHANG, J. J.; HE, S. M.; WANG, S. P. Crystal structures, thermal properties, and biological activities of a series of lanthanide compounds with 2,4-dichlorobenzoic acid and 1, 10-phenanthroline. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 18, p. 6156-6163, 2013.

LOPES, W. S. **Síntese, caracterização e cinética de decomposição Térmica de complexos de lantanídeos**. 2005. 160f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba.

LÓPEZ, C. A.; TRIGO, G. G. The Chemistry of Hydantoins. **Advances in Heterocyclic Chemistry**, v. 38, n. C, p. 177–228, 1985.

LUIS, J. A. D. S. **Novos derivados imidazolidínicos-2 , 4-diona e 2-tioxo-4-ona : estudos químico , biológico e termoanalítico**. 2007. 245f. Tese (Doutorado em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba.

MAHMOUD, W. A.; IBRAHEEM, I. H. Synthesis and Spectral Analysis of Mn (II), Cu (II), Ni (II) and Cd (II) Complexes with Mixed Ligands containing 1 , 10- phenanthroline and Schiff base derived of 4- aminoantipyrine. **Baghdad Science Journal**, v. 11, n. 4, p. 1519–1527, 2014.

MARTINS, R. F.; NERI, C.R.; SOUSA FILHO, P. C. D.; SERRA, O. A.; OLIVEIRA, K. T. D. Estudos fotoluminescentes em compostos de íons terras raras coordenados por um derivado carbazólico. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2118–2123, 2010.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Rare earths: Industrial and biological applications. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

MARTON, J.; ENISZ, J.; HOSZTAFI, S.; TIMAR, T. Preparation and Fungicidal Activity of 5-Substituted Hydantoins and Their 2-Thio Analogs. **J. Agric. Food Chem**, v. 41, p. 148–152, 1993.

MORAIS, C. R. S. **Síntese, caracterização e estudo cinético da termodecomposição de complexos de íons lantanídeos (III) com beta-dicetonas e ligantes mistos**. 2002. 160f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco.

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**, v. 499, p. 535–539, 2005.

MOTHÉ, C. G.; DE AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. 2^o edição, ed. São Paulo: Artliber, 2009.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **The Journal of the American Chemical Society**, v. 83, n. 22, p. 3533–3339, 1963.

PHILLIPS, A. P.; MURPHY, J. G. The Correlation of Structure and Reactivity of aromatic aldehydes III. The Condensation of aromatic aldehydes with hydantoin. **Journal of Organic Chemistry**, v. 333, n. 1947, p. 954–962, 1951.

PUSZYŃSKA-TUSZKANOW, M.; GRABOWSKI, T.; DASZKIEWICZ, M.; WIETRZYK, J.; FILIP, B.; MACIEJEWSKA, G.; CIEŚLAK-GOLONKA, M. Silver (I) complexes with hydantoins and allantoin: Synthesis, crystal and molecular structure, cytotoxicity and pharmacokinetics. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 105, p. 17–22, 2011.

REJI, T. F. A. F.; PEARL, A. J.; ROSY, B. A. Synthesis, characterization, cytotoxicity, DNA cleavage and antimicrobial activity of homodinuclear lanthanide complexes of phenylthioacetic acid. **Journal of Rare Earths**, v. 31, n. 10, p. 1009–1016, 2013.

SANTOS, E. R.; MESQUITA, M. E. DE. Kinetic study of thermal decomposition of new Eu(III), Tb (III) and Gd (III) complexes with beta-diketone ligands and 4,4-diphenyl-2,2-dipyridyl, chloride of 1 , 10-phenantroline. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 60, p. 15–18, 2015.

SENADO FEDERAL. Terras Raras - Estratégias para o futuro. Set. 2013. Disponível em:

<http://www.senado.gov.br/noticias/jornal/emdiscussao/Upload/201304%20%20setembro/pdf/em%20discuss%C3%A3o!_setembro_2013_internet.pdf>. Acesso em: 05 set. 2016.

SHELSEA, R. S. T. R.; DA SILVA MORAIS, C. R.; DE LUCENA LIRA, H.; DE MORAIS, S. A.; DE ATHAYDE FILHO, P. F.; LUCENA, L. D. F. L.; DE SOUZA, A.G.; CAMPOS, G. B. Synthesis and characterization of nanocomplexes of Eu (III) and Er (III) coordinate with 2(4-clorophenil)-3-phenyl-1,3,4-thiadiazoleo-5-tiolate mesoionic. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, p. 603–605, 2010.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4ª edição, ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2008.

SILVA, H. C. **Síntese de Nanocomplexos Lantanídicos com Ligantes Orgânicos Mistos - Propriedades Fotônicas e Térmicas**. 2012. 103f. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª edição ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª edição ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

ŠMIT, B.; RADOSLAV, Z.; RADOSAVLJEVIĆ, A.; MIHAILOVIĆ, A. D.; MILENA, G.; DRAGANA, S.; MARKO, N. Synthesis, characterization and cytotoxicity of a palladium(II) complex of 3-[(2-hydroxybenzylidene)amino]-2-thioxoimidazolidin-4-one. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 78, n. 2, p. 217–227, 2013.

SOUZA, S. A. DE. **Síntese e caracterização de novas imidazolidinas- 2 , 4-diona E 2-tioxo-4-Ona com potencialidade Para atividade biológica**. 2010. 85f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba.

SOUZA, S. A. DE. **Estudos Químicos e Biológicos de Compostos Heterocíclicos Derivados dos Núcleos Imidazolidina-2,4-Diona e 2-Tioximidazolidina-4-ona**. 2015. 201f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba.

SUN, H. J.; WANG, A. L.; CHU, H. B.; ZHAO, Y. L. Fluorescent studies on the interaction of DNA and ternary lanthanide complexes with cinnamic acid-phenanthroline and antibacterial activities testing. **Luminescence**, v. 30, n. 2, p. 131–136, 2015.

TAYDAKOV, I. V.; AKKUZINA, A. A.; AVETISOV, R. I.; KHOMYAKOV, A. V.; SAIFUTYAROV, R. R.; & AVETISSOV, I. C. Effective electroluminescent materials for OLED applications based on lanthanide 1.3-diketonates bearing pyrazole moiety. **Journal of Luminescence**, v. 177, p. 31–39, 2016.

VIJAYA, N.; BABU, P.; VENKATRAMU, V.; JAYASANKAR, C. K.; LEÓN-LUIS, S. F.; RODRÍGUEZ-MENDOZA, U. R.; MARTÍN, I.R.; LAVÍN, V. Sensors and Actuators B: Chemical Optical characterization of Er⁺³-doped zinc fluorophosphate glasses for optical temperature sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 186, p. 156–164, 2013.

VUOJOLA, J.; SOUKKA, T. Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use

in bioanalytical applications. **Methods and Applications in Fluorescence**, v. 2, n. 1, p. 1–28, 2014.

WANG, J. F.; REN, N.; ZHANG, J. J.; WU, K. Z.; WANG, S. P. Synthesis , Crystal Structure and Thermal Properties of a Holmium (III) Benzoate Complex with 1,10-Phenanthroline. **J. Chem. Eng. Data**, v. 55, p. 4982–4989, 2010.

WANG, K.; LI, R.; CHENG, Y.; ZHU, B. Lanthanides - The future drugs? **Coordination Chemistry Reviews**, v. 190-192, p. 297–308, 1999.

WARE, E. The chemistry of the hydantoins. **Chemical Reviews**, v. 46, n. 3, p. 403–470, 1950.

WOŹNICKA, E.; KOPACZ, M.; UMBREIT, M.; KŁOS, J. New complexes of La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) and Gd(III) ions with morin. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 101, n. 5, p. 774–782, 2007.

XIAOXIA, Q.I.; REN, N.; ZHANG, D.; ZHANG, J. Synthesis, Spectroscopic, Thermochemical Properties of Lanthanide Complexes with 3, 4-Diethoxybenzoic Acid and 1, 10-Phenanthroline. **Chem. Res. Chin. Univer.**, v. 31, n. 6, p. 1039–1045, 2015.

XIE, F.; ZHANG, T. A.; DREISINGER, D.; DOYLE, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. **Minerals Engineering**, v. 56, p. 10–28, 2014.

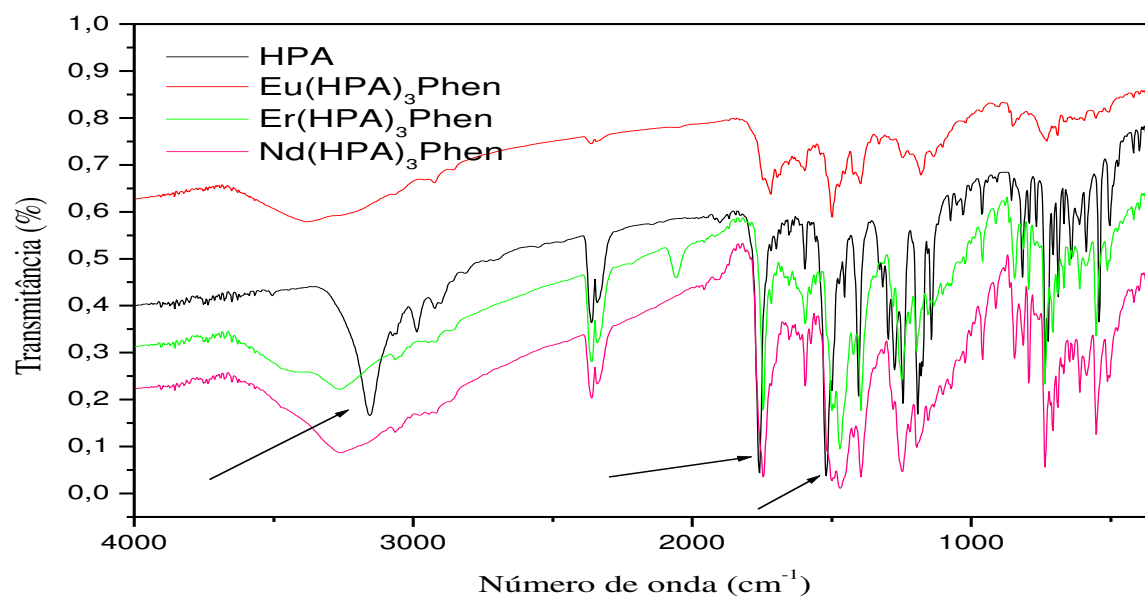
YIP, Y. W.; WEN, H.; WONG, W. T.; TANNER, P. A.; WONG, K. L. Increased antenna effect of the lanthanide complexes by control of a number of terdentate n-donor pyridine ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 13, p. 7013–7015, 2012.

XU, W.; ZHAO, H.; LI, Y.; ZHENG, L.; ZHANG, Z.; CAO, W. Optical temperature sensing through the upconversion luminescence from Ho³⁺/Yb³⁺ codoped CaWO₄. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 188, p. 1096–1100, 2013.

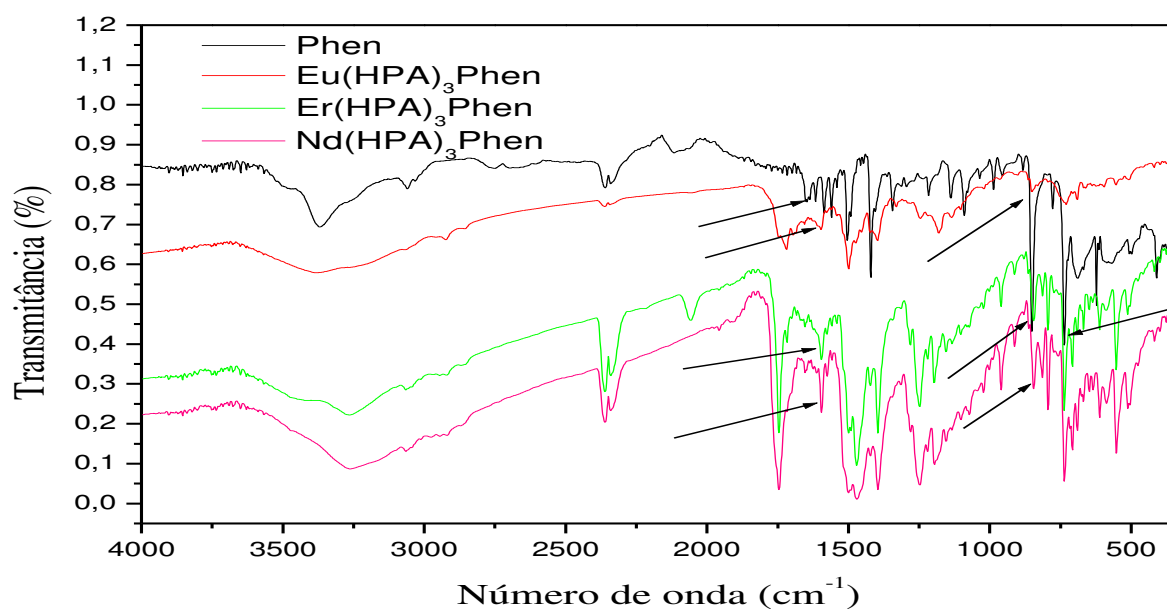
ZONG, G. C.; REN, N.; ZHANG, J. J.; QI, X. X.; GAO, J. Lanthanide complexes with

3-bromine-4-methyl benzoic acid. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 1, p. 105–116, 2016.

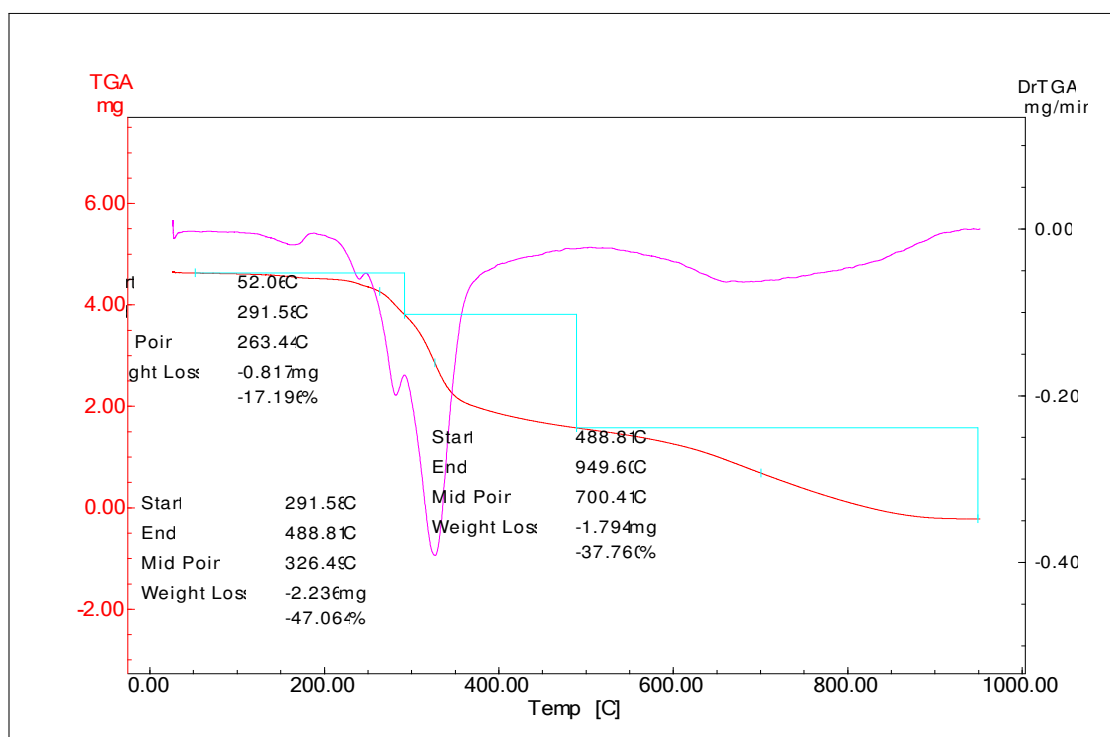
APÊNDICE A – SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO LIGANTE HPA/COMPLEXOS

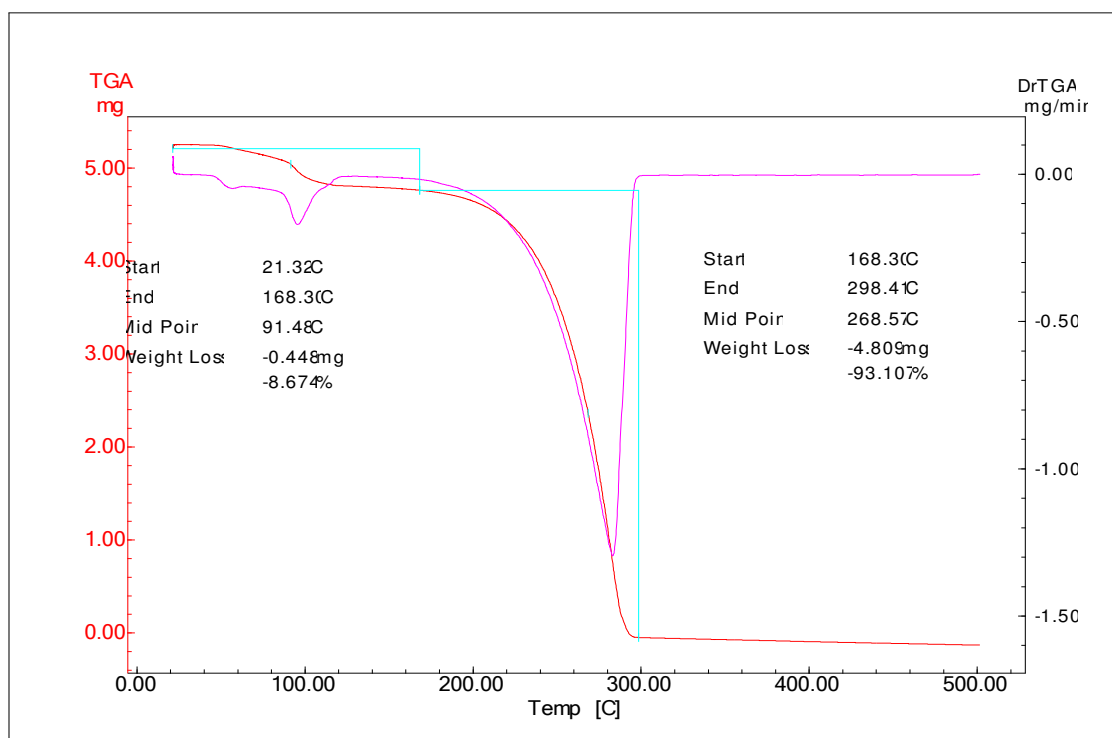


APÊNDICE B – SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO LIGANTE PHEN/COMPLEXOS

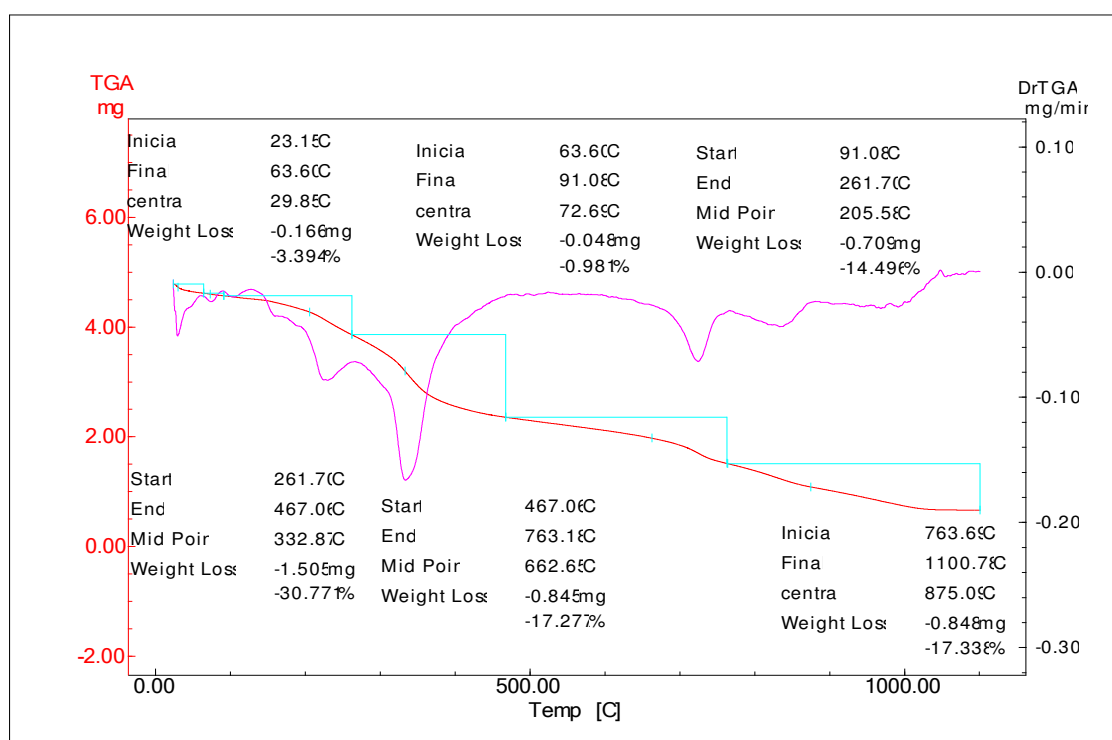


APÊNDICE C – CURVAS TG-DTG ANALISADAS DO LIGANTE HPA

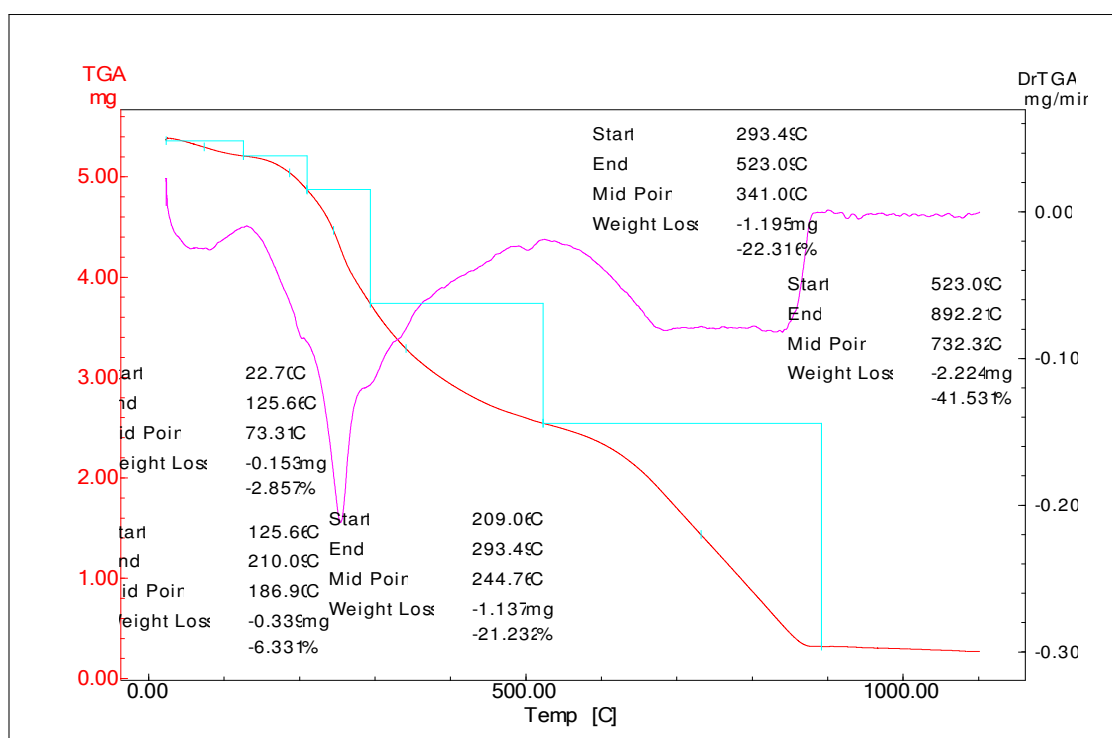


APÊNDICE D – CURVAS TG-DTG ANALISADAS DO LIGANTE PHEN

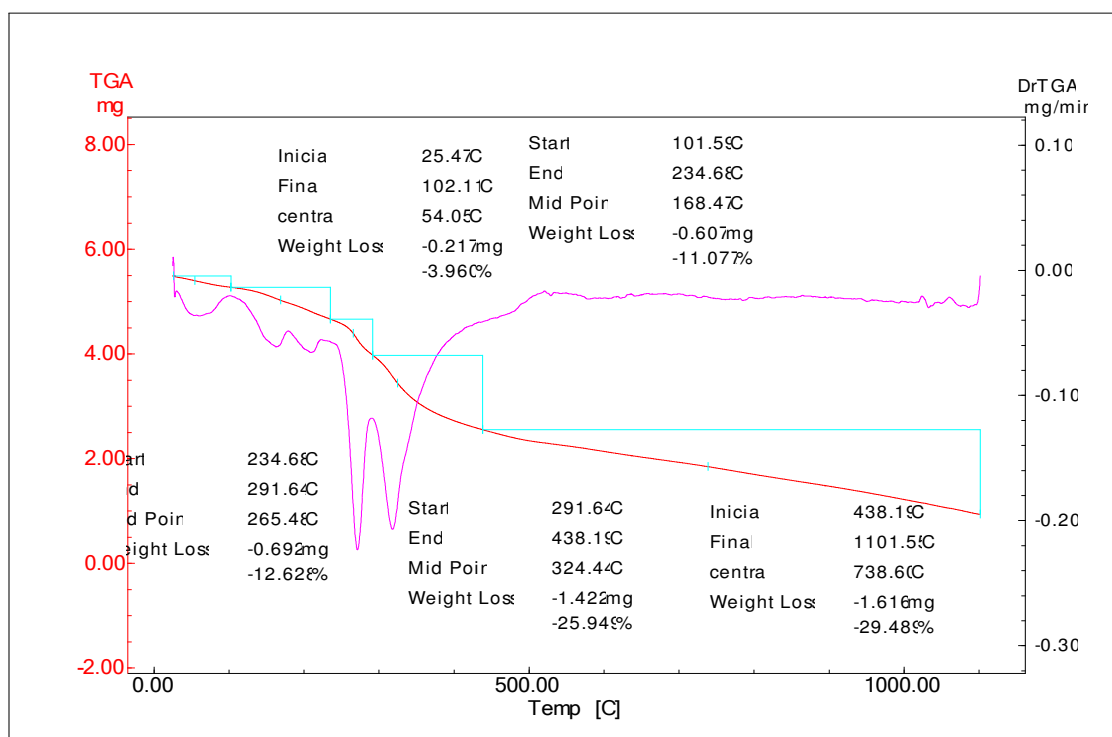
APÊNDICE E – CURVAS TG-DTG ANALISADAS DO COMPLEXO Eu(HPA)3PHEN

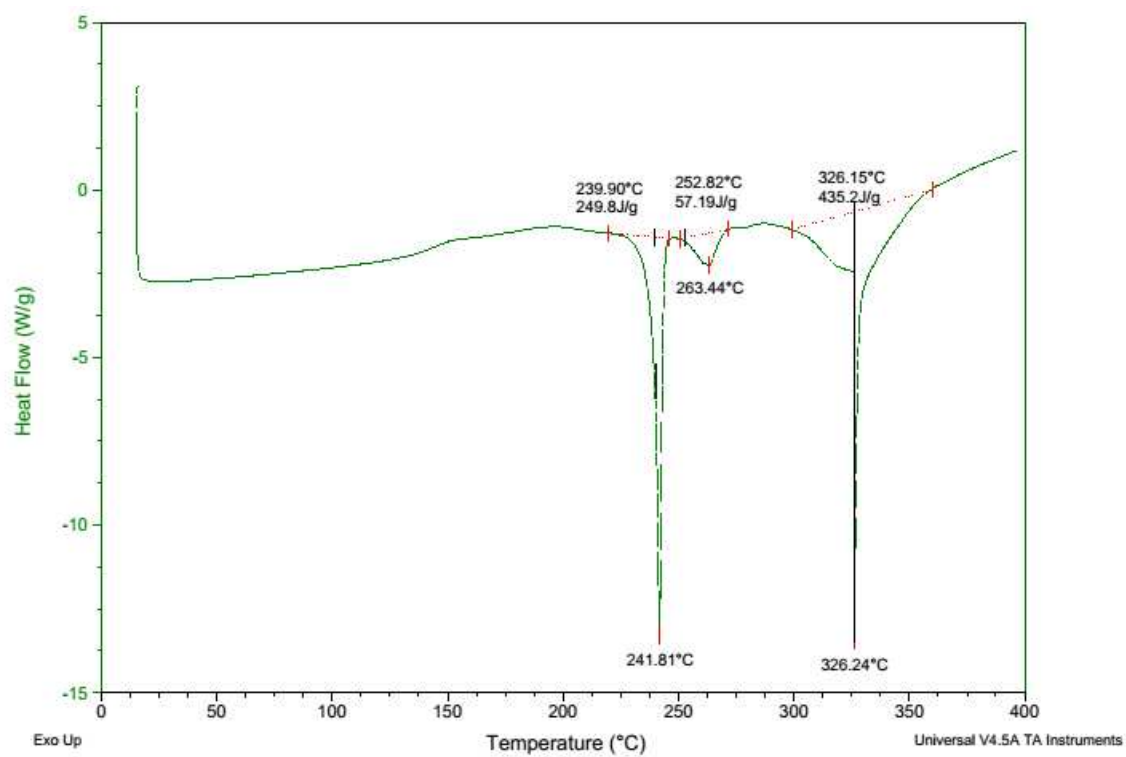


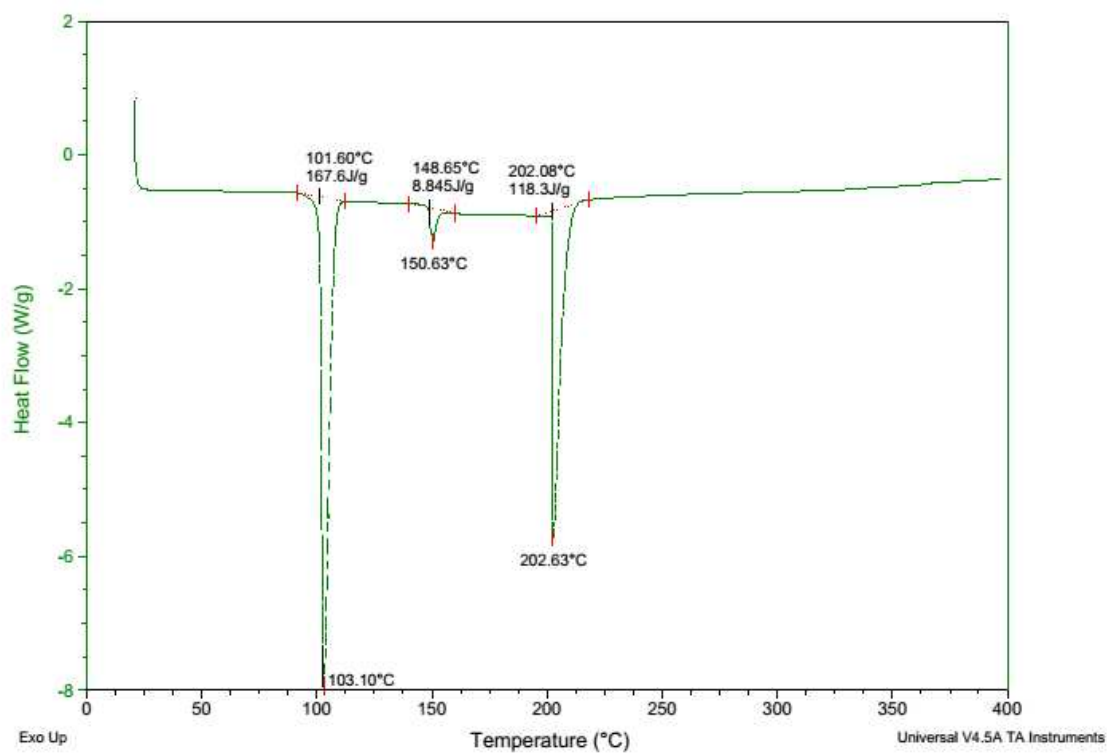
APÊNDICE F – CURVAS TG-DTG ANALISADAS DO COMPLEXO $\text{Er}(\text{HPA})_3\text{PHEN}$

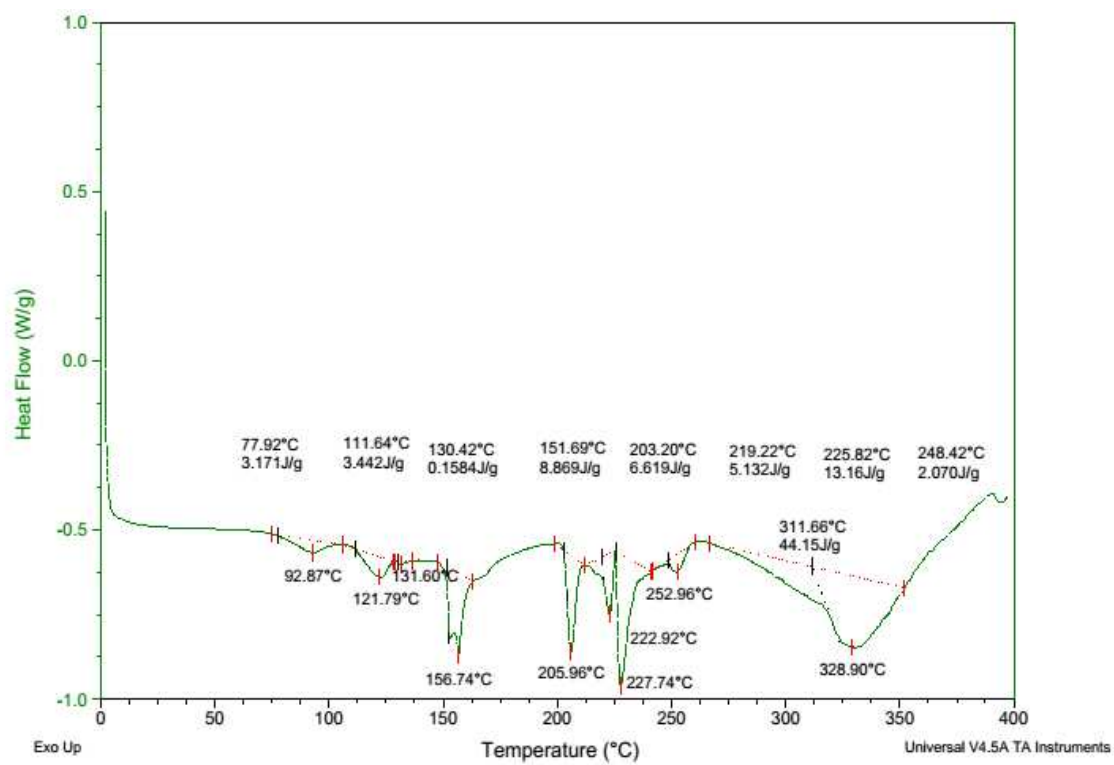


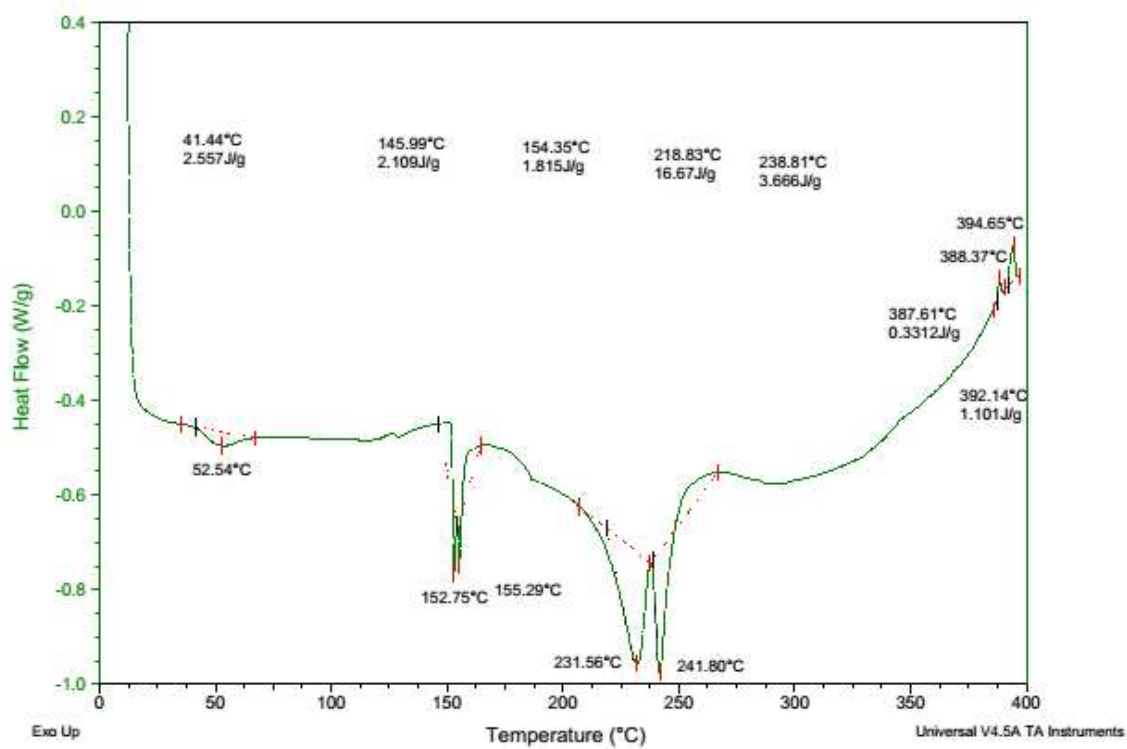
APÊNDICE G – CURVAS TG-DTG ANALISADAS DO COMPLEXO Nd(HPA)₃PHEN



APÊNDICE H – CURVA DSC ANALISADA DO LIGANTE HPA

APÊNDICE I – CURVA DSC ANALISADA DO LIGANTE PHEN

APÊNDICE J – CURVA DSC ANALISADA DO COMPLEXO $\text{Eu}(\text{HPA})_3\text{PHEN}$ 

APÊNDICE K – CURVA DSC ANALISADA DO COMPLEXO Er(HPA)₃PHEN

APÊNDICE L – CURVA DSC ANALISADA DO COMPLEXO Nd(HPA)₃PHEN