



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA
DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA**

EMILAY BAESSA TEIXEIRA DIOGO

**COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO ÍONS
LANTANÍDEOS Gd(III), Tb(III), Dy(III) e Ho(III) E LIGANTE
OXAMATO: SÍNTESE E ESTUDOS FOTOFÍSICOS DE
POTENCIAIS MAGNETOS MOLECULARES**

**BELO HORIZONTE
SETEMBRO DE 2021**



**COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO ÍONS
LANTANÍDEOS Gd(III), Tb(III), Dy(III) e Ho(III) E LIGANTE
OXAMATO: SÍNTESE E ESTUDOS FOTOFÍSICOS DE
POTENCIAIS MAGNETOS MOLECULARES**

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

Orientador:

Professor Doutor Emerson Fernandes Pedroso

Coorientador:

Professor Doutor Humberto Osório Stumpf

Belo Horizonte

Setembro de 2021



Departamento de Química – CEFET-MG
Dissertação de Mestrado – Emilay Baessa Teixeira Diogo
Citação

*“O caminho do progresso não
é rápido nem fácil.”*

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

À Deus pela força diária e sustento em momentos difíceis.

Aos meus pais e irmão agradeço por todo apoio, incentivo e pela torcida incondicional.

Ao meu orientador Doutor Emerson F. Pedroso pela orientação, apoio irrestrito durante o desenvolvimento de todo o trabalho e por depositar sua confiança investindo seus esforços visando meu crescimento profissional e emocional.

Ao professor Doutor Humberto O. Stumpf da Universidade Federal de Minas Gerais pela contribuição, atenção e acolhimento em seu grupo de pesquisa permitindo total acesso ao seu laboratório e equipamentos.

À professora Doutora Cynthia L. Martins Pereira da Universidade Federal de Minas Gerais por todo carinho, incentivo, discussões científicas e receptividade em seu grupo de pesquisa.

Ao professor Doutor Eufrânio N. da Silva Júnior da Universidade Federal de Minas Gerais pela sua amizade e por me fazer acreditar que sempre podemos alcançar voos mais altos.

Ao professor Doutor Luiz A. Cury do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais pela fantástica contribuição nos estudos de fotofísica.

Às minhas amigas Maria Lauriene Gomes da Silva e Luciene da Silva, por todas as risadas, força e companheirismo nesses quase 20 anos de amizade.

À Jéssyca Carolina Silveira Lopes por ser uma força da natureza e sempre me ajudar a seguir em frente.

À Isadora Miranda Martins de Melo e a Camila Alves Santos Nogueira Diniz por estarem ao meu lado desde a graduação, seja no momentos mais descontraídos ou no apoio aos estudos.

Ao Cairo Mateus Fausto Araújo, meu primo-irmão, por sempre estar disponível e alegrar nossas vidas com um sobrinho lindo.

Aos colegas do laboratório de Química Sintética e Heterocíclica da UFMG por toda força e disposição em contribuir nas mais diversas discussões científicas.

A todo corpo docente do CEFET-MG pela dedicação em disciplinas ou no convívio de laboratório, em especial ao professor Doutor Wallace Doti do Pim. Com certeza vocês me ajudaram e sou muito grata.

À banca examinadora por aceitar o convite.

Ao CEFET-MG pelo auxílio financeiro e toda estrutura que propiciou o desenvolvimento deste trabalho.

Aos órgãos de fomento CNPQ, CAPES e FAPEMIG pela bolsa concedida e financiamentos à pesquisa.

RESUMO

Neste trabalho é descrito a síntese, caracterização e estudo das propriedades óticas de quatro compostos de coordenação inéditos contendo íons lantanídeos Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) e um ligante do tipo oxamato: 4-metilfenileno(oxamato), aqui denominado 4-mpo, e do seu respectivo sal *N*-4-metilfenileno(oxamato) de tetrabutílamônio denominado Bu₄N⁺(4-mpo). Os compostos de coordenação foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica, difração de raios-X de policristais, análise elementar e temperatura de fusão. O composto contendo o íon Dy(III) teve sua estrutura elucidada por difração de raios-X de monocristal. Através das caracterizações determinou-se que os compostos de coordenação são isoestruturais com fórmula mínima LnC₅₃H₇₆N₅O₁₅S_{1/2}. Estudos de propriedades óticas foram também realizados e determinou-se a eficiência quântica dos compostos de coordenação em solução e em estado sólido. Em solução o composto com o íon Gd(III) apresentou a melhor eficiência quântica (0,62) e no estado sólido o composto com o íon Tb(III) apresentou a melhor eficiência quântica (16,2).

Palavras-chave: Ligante oxamato. Compostos de coordenação. Lantanídeos.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of the following two oxamate type ligands: 4-methylphenylene(oxamate), hereby named 4-mpo, and tetrabutylammonium *N*-4-methylphenylene(oxamate), named Bu₄N⁺(4-mpo) is herein described. These ligands were used for preparing four coordination complexes with lanthanide ions Gd(III), Tb(III), Dy(III) and Ho(III). The achieved coordination compounds were characterized via infrared vibrational spectrometry, thermogravimetric analysis, polycrystal X-ray diffraction, elemental analysis and melting point. The structure of the dysprosium-based compound was elucidated by X-ray diffraction techniques. Determined that the coordination compounds are isostructural with the minimum formula LnC₅₃H₇₆N₅O₁₅S_{1/2}. Optical property studies were performed and the quantum yield of the coordination compounds in solution and in state solid were determined. In solution, the compound with the Gd(III) ion showed the best quantum efficiency (0.62) and in the solid state the compound with the Tb(III) ion showed the best quantum efficiency (16.2) .

Key-words: Oxamate ligands. Coordination compounds. Lanthanides.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Índice.....	v
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	vii
Lista de Tabelas.....	vii
Lista de Figuras.....	ix
1. Introdução.....	1
1.1. Química dos lantanídeos.....	1
1.2. Propriedades luminescentes dos lantanídeos.....	6
1.3. O ligante oxamato.....	10
1.4. Compostos de coordenação com ligante tipo oxamato e íon lantanídeos.....	14
2. Objetivos.....	16
2.1. Objetivos Gerais.....	16
2.2. Objetivos Específicos.....	16
3. Parte Experimental.....	17
3.1. Técnicas experimentais.....	17
3.1.1. Técnicas de cristalização.....	17
3.1.2. Temperaturas de fusão.....	18
3.1.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	18
3.1.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C	18
3.1.5. Difração de raios-X de monocristais.....	19
3.1.6. Difração de raios-X de policristais.....	19
3.1.7. Análise térmica.....	19
3.1.8. Análise elementar.....	19
3.1.9. Medidas óticas.....	20
3.2. Destilação do tetrahidrofurano (THF).....	20
3.3. Síntese dos ligantes e dos compostos de coordenação.....	21
3.3.1. Síntese do ligante 4-metilfenileno(oxamato) [4-mpo].....	21

3.3.2. Síntese do ligante <i>N</i> -4-metilfenileno(oxamato) de tetrabutilamônio [Bu ₄ N ⁺ (4-mpo)].....	22
3.3.3. Síntese dos compostos de coordenação com o ligante Bu ₄ N ⁺ (4-mpo) e íons lantanídeos Gd(III); Tb(III); Dy(III); Ho(III).....	23
4. Resultados e Discussão.....	24
4.1. Síntese dos ligantes 4-mpo e Bu ₄ N ⁺ (4-mpo).....	24
4.1.1. Ligante 4-metilfenileno(oxamato) (4-mpo).....	24
4.1.2. Ligante <i>N</i> -4-metilfenileno(oxamato) de tetrabutilamônio Bu ₄ N ⁺ (4-mpo).....	27
4.2. Compostos de coordenação com o ligante Bu ₄ N ⁺ (4-mpo) e íons lantanídeos Gd(III); Tb(III); Dy(III); Ho(III).....	31
4.2.1. Estrutura cristalina do complexo Bu ₄ N[Dy(4-mpo) ₄].....	35
4.3. Estudos fotofísicos.....	41
5. Conclusão.....	49
6. Referências Bibliográficas.....	50
Anexos.....	I

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

δ	deslocamento químico
ATR	reflectância total atenuada (<i>attenuated total reflectance</i>)
CEFET-MG	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
CHN	análise elementar
d	duplete
DEPT	intensificação da distorção por transferencia de polarização (<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>)
DMSO	dimetilsulfóxido
DRX	difração de raios-X
equiv	equivalentes
IQ-USP	Instituto de Química da Universidade de São Paulo
IV	infravermelho
<i>J</i>	constante de acoplamento
LAREMAR	Laboratório de Ressonância Magnética de Alta Resolução
Ln	lantanídeos
m	multiplete
mpba	ácido <i>meta</i> -fenelinebis(oxamato)
mpo	metilfenileno(oxamato)
opba	ácido <i>orto</i> -fenelinebis(oxamato)
ppba	ácido <i>para</i> -fenelinebis(oxamato)
q	quarteto
qt	quinteto
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	simpleto
S	estado singleto
sx	sexteto
t	tripleto
TG	termogravimetria
THF	tetrahidrofurano
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configuração eletrônica dos átomos e íons dos lantanídeos.....	2
Tabela 2. Os sais utilizados na síntese com seus respectivos produtos, rendimentos obtidos na síntese e a faixa de fusão dos compostos obtidos.....	31
Tabela 3. Principais atribuições dos espectros de infravermelho dos complexos.....	32
Tabela 4. Análise elementar de CHN calculada e experimental com erro relativo para os compostos de coordenação.....	34
Tabela 5. Perda de massa de solvente pela análise termogravimétrica para os compostos de coordenação.....	35
Tabela 6. Dados cristalográficos de $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Dy}(\text{4-mpo})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	38
Tabela 7. Valores de eficiência quântica dos compostos estudados.....	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Geometrias de coordenação para os íons lantanídeos (Ln(III)).	4
Figura 2. Diagrama de Jablonski e os diversos mecanismos de emissão de radiação.	8
Figura 3. Processo de transformação de luz ultravioleta em luz visível por compostos de coordenação com íons Ln(III)	9
Figura 4. Representação do ácido oxâmico e do grupo oxamato com seus modos de coordenação.	10
Figura 5. Alguns ligantes oxamatos mostrando seus principais sítios de coordenação: (a) bis-tetradentado, (b, k) tris-bidentado, (c) quiral, (d) ativo redox, (e, f) bis-bidentado, (g) distópico, (h) bidentado, (i,j) tetradentado.	11
Figura 6. Diferença entre um complexo e metaloligante.	12
Figura 7. Modos de coordenação exibidos por ligantes fenilenobis(oxamato) totalmente e parcialmente desprotonados em relação a um íon metálico (M).	13
Figura 8. Bloco construtor [Cu(opba)] ²⁻ , um exemplo da versatilidade de um ligante do tipo oxamato.	13
Figura 9. Estruturas dos complexos de oxamato praseodímio e hólmio	15
Figura 10. Estrutura cristalina do composto de coordenação de Dy(III) com o ligante <i>N</i> -(2,6-dimetilfenil) ácido oxâmico.	15
Figura 11. Esquema mostrando a absorção de água atmosférica pelo sistema em uma placa de petri.	18
Figura 12. Esquema da síntese do ligante 4-mpo.	21
Figura 13. Esquema da síntese do sal de tetrabutilamônio do ligante 4-mpo [Bu ₄ N ⁺ (4-mpo)].	22
Figura 14. Esquema da síntese dos compostos de coordenação.	23
Figura 15. Espectro de RMN de ¹ H do ligante 4-mpo em CDCl ₃ a 400 MHz.	24
Figura 16. Espectro de RMN de ¹³ C do ligante 4-mpo em CDCl ₃ .	25
Figura 17. Espectro de DEPT do ligante 4-mpo em CDCl ₃ .	26
Figura 18. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 4-mpo.	26
Figura 19. Espectro de RMN de ¹ H do ligante Bu ₄ N ⁺ (4-mpo) em CDCl ₃ a 400 MHz.	27
Figura 20. Espectro de RMN de ¹³ C do ligante Bu ₄ N ⁺ (4-mpo) em CDCl ₃ .	28

Figura 21. Espectro de DEPT do ligante $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$ em CDCl_3 .	29
Figura 22. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para o composto $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$.	30
Figura 23. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para os compostos 4-mpo e $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$.	30
Figura 24. Espectro vibracional na região do Infravermelho do ligante $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$ e do complexo $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Dy}(4\text{-mpo})_4]$.	32
Figura 25. Espectros vibracionais na região do infravermelho do ligante $[\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})]$ e dos complexos $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ln}(4\text{-mpo})_4]$ nas regiões 4000 a 400 cm^{-1} à esquerda, e 1800 a 400 cm^{-1} à direita.	33
Figura 26. Análise termogravimétrica do composto de coordenação $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Dy}(4\text{-mpo})_4]$.	35
Figura 27. Representação da estrutura cristalina de $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Dy}(4\text{-mpo})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ utilizando o programa Mercury. Os Hidrogênios e as águas foram omitidos para melhor visualização.	36
Figura 28. Representação da coordenação do disprósio com ligante oxamato da estrutura $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Dy}(4\text{-mpo})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e as distâncias entre as ligações Dy-O.	37
Figura 29. Representação da ligação de hidrogênio entre os dois íons complexos presentes na estrutura. Os dois cátions tetrabutilamônio e as moléculas de água foram omitidas para melhor visualização (Dy, O, N, S, C, H).	38
Figura 30. Comparação entre os difratogramas de raios-X de policristais experimental e simulado da amostra $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Dy}(4\text{-mpo})_4]$. A) Difratogramas separados e B) difratogramas sobrepostos para melhor visualização.	39
Figura 31. Difração de raios-X de policristais para os compostos de coordenação.	41
Figura 32. Representação das montagens utilizadas nas medições experimentais; A) medida direta; B) medida indireta e C) medida sem amostra. As setas amarelas representam a emissão da amostra fluorescente e as setas em lilás da emissão do feixe do laser espalhado.	42
Figura 33. Solução 4-mpo em DMSO Exc = 371 nm.	43
Figura 34. Parâmetros para determinação da eficiência quântica dos complexos Dy-4mpo em solução.	43

Figura 35. Parâmetros para determinação da eficiência quântica dos complexos (a) Tb-4mpo (b) Gd-4mpo e (c) Ho-4mpo em solução.....	44
Figura 36. Parâmetros para determinação da eficiência quântica dos complexos (a) Dy-4mpo e (b) Tb-4mpo sólidos.	45
Figura 37. Parâmetros para determinação da eficiência quântica dos complexos (a) Gd-4mpo e Ho-4mpo.....	46
Figura 38. Espectros de emissão dos complexos do ligante 4mpo com (a) Dy, (b) Ho, (c) Gd e (d) Tb. (Exc = 371 nm).....	47
Figura 39. Espectro vibracional na região do Infravermelho do ligante $Bu_4N^+(4\text{-mpo})$ e do complexo $Bu_4N[Gd(4\text{-mpo})_4]$	II
Figura 40. Espectro vibracional na região do Infravermelho do ligante $Bu_4N^+(4\text{-mpo})$ e do complexo $Bu_4N[Tb(4\text{-mpo})_4]$	II
Figura 41. Espectro vibracional na região do Infravermelho do ligante $Bu_4N^+(4\text{-mpo})$ e do complexo $Bu_4N[Ho(4\text{-mpo})_4]$	III
Figura 42. Análise termogravimétrica do composto de coordenação $Bu_4N[Tb(4\text{-mpo})_4]$	III
Figura 43. Análise termogravimétrica do composto de coordenação $Bu_4N[Gd(4\text{-mpo})_4]$	IV
Figura 44. Análise termogravimétrica do composto de coordenação $Bu_4N[Ho(4\text{-mpo})_4]$	IV

1. INTRODUÇÃO

1.1. Química dos lantanídeos

Os lantanídeos (Ln) correspondem aos elementos da série do lantânio, mais especificamente desde o número atômico 57 (lantânio – La) ao 71 (lutécio – Lu) e juntamente com escândio (Sc) e ítrio (Y) que também fazem parte do grupo das terras raras. São considerados metais de transição interna da tabela periódica, por possuírem uma subcamada f parcialmente preenchida.

As propriedades químicas dos lantanídeos são semelhantes entre si, consequência do fato de todos formarem majoritariamente o cátion trivalente Ln(III), o que os diferenciam dos demais metais de transição que exibem vários estados de oxidação (COTTON, 2006).

Todos os espécimes lantanídeos derivam da configuração eletrônica do gás nobre xenônio (Xe) e pela sucessiva ocupação de elétrons na camada 4f (com exceção do próprio lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental). Como mencionado acima, o número de oxidação mais comum e estável para os lantanídeos é o +3, no entanto os estados de oxidação +2 e +4 também podem ser observados em alguns casos específicos (Tabela 1).

Seguindo o princípio da distribuição eletrônica de Linus Pauling, a camada 5d apresenta menor energia quando comparada à camada 4f, portanto a configuração eletrônica do lantânio é [Xe] 6s²5d¹. Ao analisar os demais elementos de maior número atômico da mesma família, percebe-se que a maior quantidade de prótons presente no núcleo causa um maior efeito eletrostático sobre os orbitais 4f, os quais se tornam então mais energéticos, mais contraídos e, portanto, mais estáveis do que 5d (conforme os orbitais 4f estão mais próximos do 'núcleo de xenônio'). Por essa razão, o cério (Ce) tem a configuração eletrônica [Xe] 6s²5d¹4f¹, e essa tendência continua com o promécio (Pm) que apresenta configuração [Xe] 6s²4f³, até o európio (Eu), de configuração [Xe] 4f⁷6s². A partir do európio, a estabilidade do orbital f semipreenchido faz com que o próximo elétron seja adicionado ao orbital 5d, como exemplificado pelo gadolínio (Gd) [Xe] 6s²5d¹4f⁷.

Tabela 1. Configuração eletrônica dos átomos e íons dos lantanídeos.

Elemento	Número Atômico	Configuração eletrônica de Ln	Configuração eletrônica de Ln(III)	Configuração eletrônica de Ln(IV)	Configuração eletrônica de Ln(II)
Lantânio (La)	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰		
Céριο (Ce)	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	[Xe]	
Praseodímio (Pr)	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹	
Neodímio (Nd)	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ⁴
Promécio (Pm)	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴		
Samário (Sm)	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵		[Xe] 4f ⁶
Európio (Eu)	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶		[Xe] 4f ⁷
Gadolínio (Gd)	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷		
Térbio (Tb)	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷	
Disprósio (Dy)	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ¹⁰
Hólmio (Ho)	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰		
Érbio (Er)	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹		
Túlio (Tm)	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²		[Xe] 4f ¹³
Ítérbio (Yb)	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³		[Xe] 4f ¹⁴
Lutécio (Lu)	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴		

Fonte: (COTTON, 2006).

No entanto, ao avançar-se para o térbio (Tb), o padrão anterior é retomado, tendo este a configuração [Xe] $6s^2 4f^9$, e os elementos sucessivos ao itérbio (Yb) sendo [Xe] $6s^2 4f^n$ ($n = 10-14$). No último lantanídeo, lutécio (Lu), o orbital 4f está completamente preenchido, e portando apresenta a configuração eletrônica [Xe] $6s^2 5d^1 4f^{14}$ (COTTON, 2006).

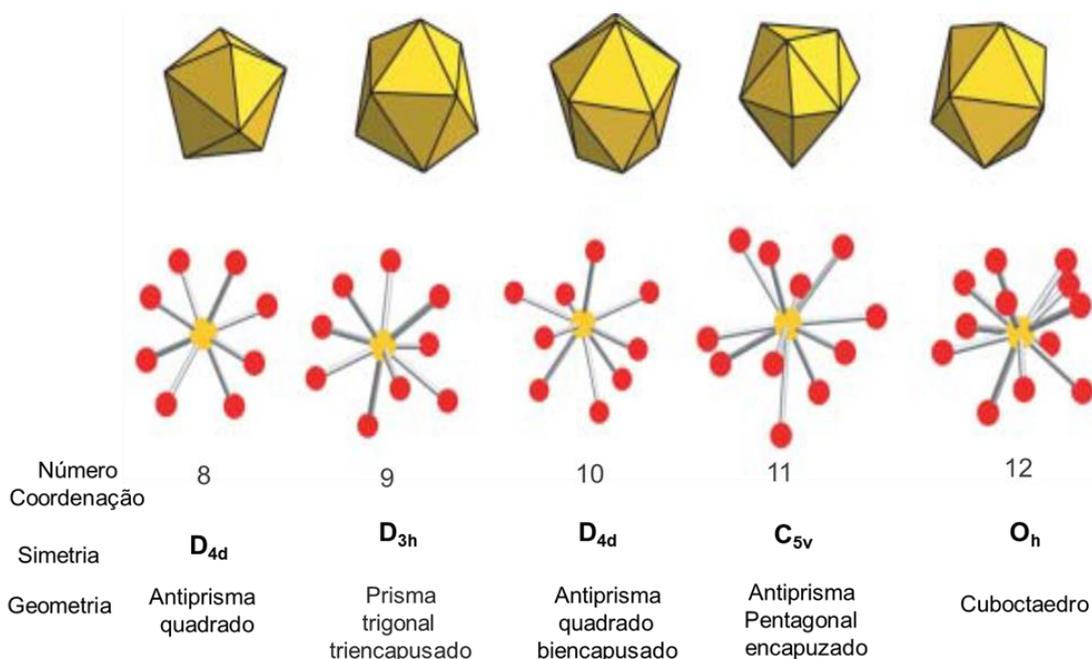
Conforme a série dos lantanídeos é percorrida, observa-se uma diminuição no raio atômico e iônico. O aumento do número atômico leva ao preenchimento dos orbitais 4f, que possuem natureza mais interna e menor capacidade de blindagem do que os elétrons dos orbitais s, p ou d. Dessa forma a carga nuclear efetiva sobre os elétrons localizados em orbitais mais externos à camada 4f é elevada, resultando em uma atração mais intensa sobre os elétrons 5s e 5p e fazendo com que eles se contraíam resultando na observada diminuição dos raios atômicos e iônicos. Esse fenômeno é conhecido como contração dos lantanídeos (COTTON, 2006) e é uma importante característica dessa família, proporcionando aos lantanídeos propriedades únicas em relação ao comportamento magnético, espectroscópicos e luminescentes (ELISEEVA; BÜNZLI, 2011).

Como já foi dito, os orbitais 4f estão localizados mais próximos ao núcleo, ou seja, são mais internos que os orbitais 5d e 6s, e por isso eles são pouco afetados pelo ambiente químico e seus orbitais não podem sobrepor com os orbitais dos ligantes, havendo apenas um pequeno envolvimento dos orbitais 4f, ou seja, não participam significativamente na ligação. Portanto, o efeito do campo ligante é pequeno e os compostos de coordenação com os íons Ln(III) apresentam caráter majoritariamente iônico (CARVALHO, 2016; SOUSA FILHO et al., 2019). Vale ressaltar que apesar de pequena a interação do campo ligante, ela ainda é importante e tem efeitos nos níveis de energia do metal. A interação do campo externo com os orbitais 4f (responsáveis por absorções e emissões ópticas) implica em uma peculiaridade dos íons Ln(III) que faz com que seus espectros apresentem transições 4f-4f representadas por linhas finas, o que caracteriza, por exemplo, alta pureza de cor de emissão. Esse fato é crucial em aplicações tecnológicas que porventura dependam da geração de imagens coloridas relacionadas com a largura das bandas nos espectros de emissão e de absorção (COTTON, 2006; SILVA, 2008).

Outra peculiaridade dos íons Ln(III) se refere aos seus arranjos espaciais, pois apresentam características bastante diferentes dos outros íons metálicos de mesmo estado de oxidação. Os lantanídeos tendem a ter números de coordenação entre 8 e 12, sendo os

mais comuns o 8 e o 9. Por serem principalmente iônicos, a ligação química possui natureza eletrostática e, como resultado, as geometrias dos complexos são governadas por fatores estéricos, resultando assim em geometrias de coordenação esféricas, como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1. Geometrias de coordenação para os íons lantanídeos (Ln(III)).



Fonte: Adaptado de (CAHILL; LILL; FRISCH, 2007).

A partir dos conceitos de Pearson, os lantanídeos são considerados ácidos duros, por possuírem alto número de oxidação e alta razão carga/raio, apresentando em sua preferência ligação com bases duras. Portanto, ligantes que contenham nitrogênio e oxigênio nos sítios de coordenação favorecem a formação dos complexos. As ligações são de caráter predominantemente eletrostático dada a fraca sobreposição dos orbitais f com os orbitais dos ligantes. Essa característica favorece a coordenação dos lantanídeos, por exemplo, com a água, carboxilatos, dicetonatos, aminas aromáticas bidentadas e derivados N-óxido (MARTINS; ISOLANI, 2005; BRITO, 2000).

Materiais constituídos de lantanídeos possuem diversas aplicações que consistem, de uma maneira geral, na exploração das propriedades magnéticas, ópticas ou redox inerentes a tais elementos. São usados em diversos ramos industriais e já são importantes

em muitas tecnologias modernas, como smartphones, televisores e monitores, discos rígidos, veículos híbridos e elétricos (SOUSA FILHO et al., 2019).

Uma das aplicações dos lantanídeos é na indústria do vidro, onde o cério é um dos elementos mais empregados. Este é utilizado como óxido a fim de oxidar o ferro presente no vidro, assim o vidro que inicialmente tinha coloração verde passa a ter uma coloração amarela azulada. Outros lantanídeos também são usados para alterar a cor de vidros, como por exemplos uma mistura de Ce/Ti é utilizada para dar coloração amarela, Nd/Se ou Er para coloração rósea, Nd para coloração azul-violeta e Pr para cor verde (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Os lantanídeos também são utilizados em sistemas biológicos como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, agentes de contraste e agentes antitumorais (COTRUVO, 2019; TEO; TERMINI; GRAY, 2016). A estabilidade redox dos lantanídeos é um dos fatores que tornam estes elementos adequados para diversas aplicações celulares (KACZMAREK et al., 2018).

Na área da catálise, os lantanídeos apresentam importantes aplicações e uma das principais está no processo de craqueamento catalítico de frações do petróleo. As zeólitas são componentes deste processo, e nestas, os lantanídeos são introduzidos via troca iônica ocasionando no aumento da estabilidade e da atividade do catalisador (ZHANG et al., 2016). Outras aplicações importantes na catálise dos lantanídeos são no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos e no tratamento de emissões automotivas (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Devido às suas propriedades magnéticas, os lantanídeos são comumente aplicados em diferente ímãs, sobretudo como ímãs permanentes, por exemplo Sm-Co (SmCo_5 ou $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) e Nd-Fe-B ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) que são aplicados em discos rígidos, autofalantes, memória de computadores e turbinas para a geração de energia eólica (MARTINS; ISOLANI, 2005). Uma propriedade magnética que desperta grande interesse nos lantanídeos é o fato de alguns compostos de coordenação serem capazes de reter a magnetização por um longo período de tempo na ausência de um campo magnético externo, ou seja, exibem relaxação lenta, e portanto, podem ser aplicados em computação quântica, dispositivos de armazenamento de alta densidade e spintrônica (DA CUNHA et al., 2019; GIMAEV et al., 2021).

Suas propriedades luminescentes são extraordinárias e por isso são usados em dispositivos de iluminação (lâmpadas luminescentes econômicas, diodos emissores de luz), telas de televisão e computador, fibras ópticas, amplificadores ópticos, lasers e imagens de células dependem fortemente de íons lantanídeo (BÜNZLI; PIGUET, 2005). Sendo assim as propriedades luminescentes dos lantanídeos serão melhor discutidas a seguir.

1.2. Propriedades luminescentes dos lantanídeos

A luminescência é a principal e a mais antiga aplicação de alguns lantanídeos, foi descoberta por Urbain em 1906, através da emissão do material $Y_2O_3:Eu(III)$, que é o mais importante para o desenvolvimento dos agentes fluorescentes dos tubos de raios catódicos e lâmpadas fluorescentes que vem sendo usados até os dias atuais (CORRÊA, 2017).

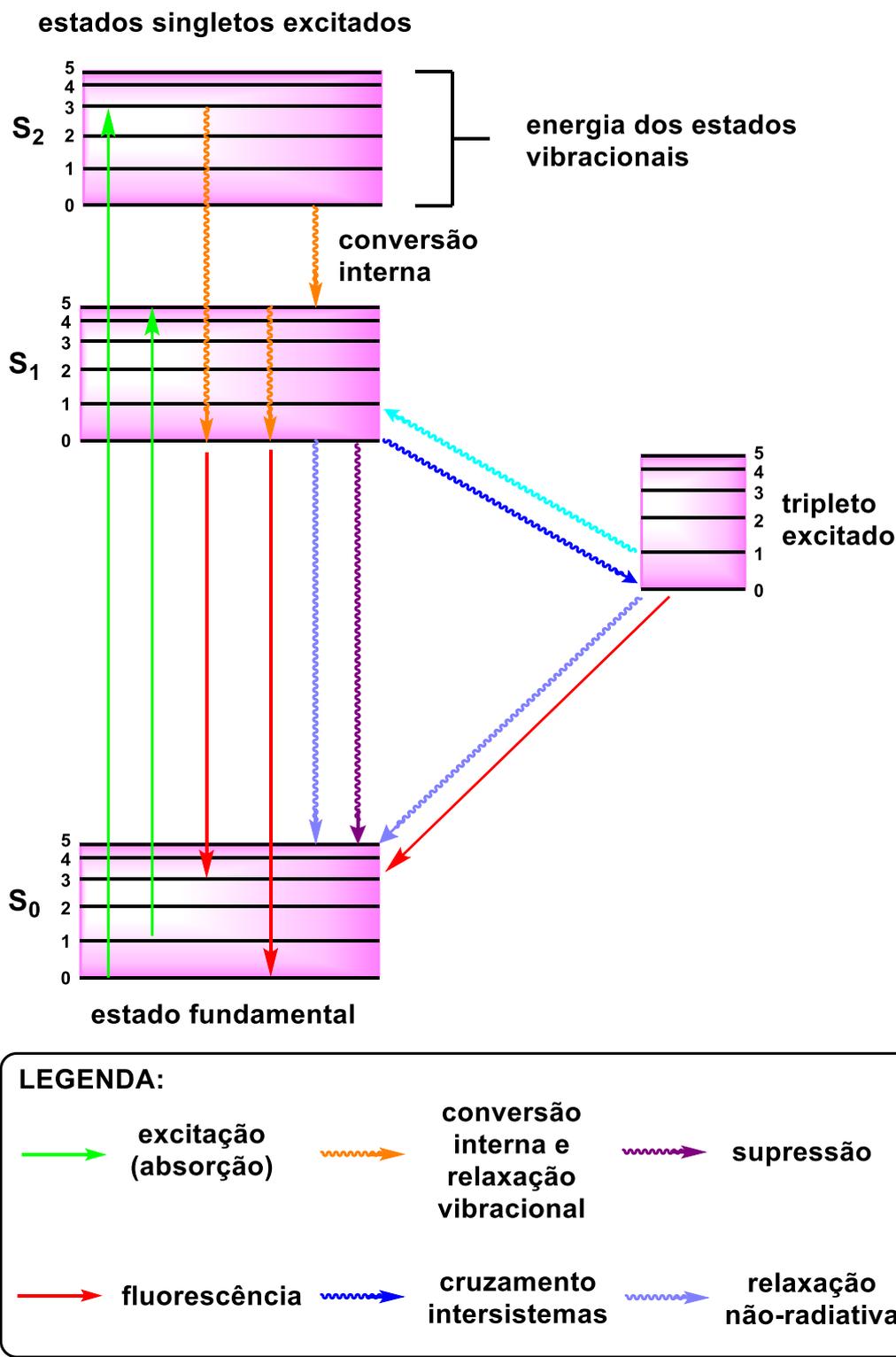
A palavra luminescência vem do latim *lumem*, que significa luz. O termo foi introduzido pela primeira vez como “*luminescenz*” pelo físico e historiador alemão Eilhard Wiedemann em 1888, para descrever todos os fenômenos de luz, que não são apenas condicionados pelo aumento da temperatura, fenômeno conhecido como incandescência (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2011).

O fenômeno de luminescência ocorre quando há o decaimento radiativo de uma substância previamente excitada eletronicamente por absorção de energia. A fonte de excitação caracteriza o tipo de luminescência: fótons (fotoluminescência); campo elétrico (eletroluminescência); processo biológico (bioluminescência); reação química (quimiluminescência); ultrassom (sonoluminescência) (LAKOWICZ, 2006). Uma vez que a espécie seja excitada para um estado eletrônico de maior energia, para que ela retorne ao estado eletrônico de menor energia, denominado estado eletrônico fundamental, podem existir diferentes mecanismos, inclusive emissões de luz. Esses mecanismos podem ser explicados com a ajuda do diagrama Jablonski (Figura 2).

A absorção de energia promove uma molécula de um estado eletrônico fundamental (S_0), para um nível de estado excitado (S_1 , S_2). Após essa absorção a relaxação vibracional ao nível mais baixo pode ocorrer. Nessa transição não radiativa, a energia vibracional é transferida para outras moléculas (solvente ou a matriz, por exemplo), através de colisões. O efeito final é converter parte da energia do fóton absorvido em calor, que é então disseminado por todo o meio. No nível S_1 podem acontecer vários processos. A molécula

pode sofrer relaxação para um nível vibracional S_0 altamente excitado, isto é chamado de conversão Interna. No estado excitado, a molécula pode relaxar voltando ao estado vibracional fundamental e transferir sua energia para as moléculas vizinhas através de colisões. De forma alternativa, a molécula pode passar de um estado singlete excitado S_1 para um nível vibracional excitado T_1 . Este fenômeno é conhecido como cruzamento intersistemas. A partir desse estado, a molécula pode sofrer um novo cruzamento intersistemas culminando no estado S_0 , seguido pela relaxação sem radiação. A transição radiativa $S_1 - S_0$ é chamada fluorescência, ocorre quando o estado excitado tem o spin oposto ao do estado fundamental e é chamado de estado singlete (S), o retorno do elétron excitado ao estado fundamental é mais fácil e, portanto, a velocidade desse mecanismo é mais rápida. A transição radiativa $S_1 - S_0$ é chamada fluorescência, ocorre quando o estado excitado tem o spin oposto ao do estado fundamental e é chamado de estado singlete (S), o retorno do elétron excitado ao estado fundamental é mais fácil e, portanto, a velocidade desse mecanismo é mais rápida. A transição $T_1 - S_0$ é chamada de fosforescência e ocorre quando o estado excitado tem o mesmo spin que o estado fundamental e é chamado de estado tripleto (T), o retorno do elétron ao estado fundamental é uma transição proibida, segundo a regra de Hund e, portanto, a velocidade é mais lenta comparativamente com a fluorescência. Tanto as transições correspondentes à fluorescência como da fosforescência podem terminar em qualquer um dos níveis vibracionais de S_0 e não apenas no estado fundamental. Podemos observar que a energia correspondente ao processo de fosforescência é menor do que a energia do processo correspondente de fluorescência, dessa forma a fosforescência é detectada em comprimentos de onda maiores do que a fluorescência.

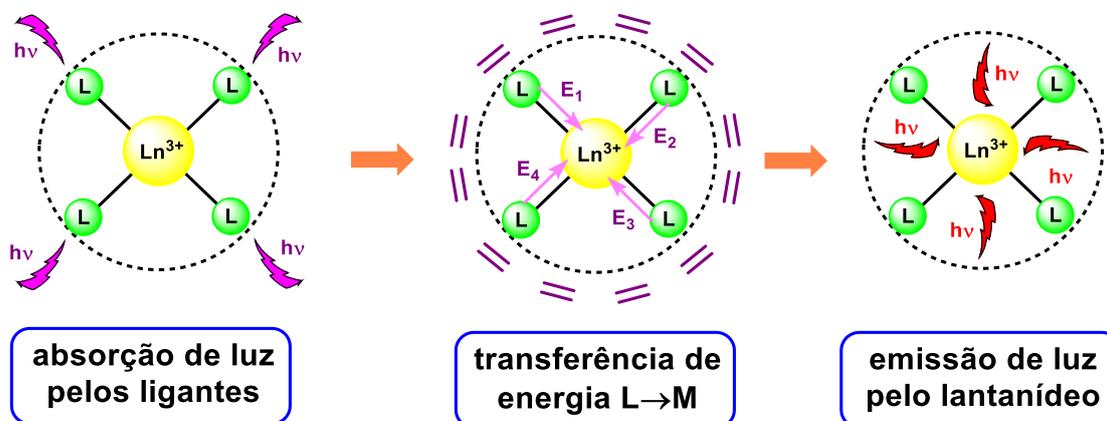
Figura 2. Diagrama de Jablonski e os diversos mecanismos de emissão de radiação.



Fonte: Adaptado de (MARQUES, 2014)

Os íons lantanídeos são caracterizados por espectros de emissão com linhas finas e comprimentos de onda bem definidos, pois o efeito do deslocamento das energias das emissões, mesmo em diferentes ambientes químicos, é pouco atuante (pequena interação do campo ligante) implicando em emissões características para cada íon, por exemplo, Eu(III) vermelha, Sm(III) laranja, Dy(III) amarelo, Tb(III) verde e Tm(III) azul. Já a molécula orgânica (ligante), a energia dos seus estados eletrônicos singlete e tripleto, podem sofrer alterações de acordo com os efeitos indutivos e ressonância dos seus substituintes na estrutura e seu ambiente químico. Portanto o processo de conversão de energia de complexos com íons lantanídeos ocorre pela absorção, dos ligantes, de energia no ultravioleta e em seguida a transferência da energia absorvida para o íon Ln^{3+} e após a emissão na forma de luz visível (COTTON, 2006). Este efeito é conhecido como efeito antena e está representado na Figura 3.

Figura 3. Processo de transformação de luz ultravioleta em luz visível por compostos de coordenação com íons $\text{Ln}(\text{III})$.

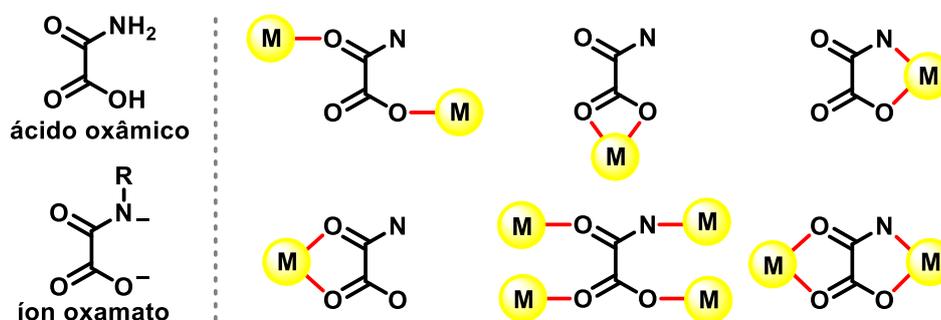


Fonte: Adaptado de (LIMA, 2015)

1.3. O ligante oxamato

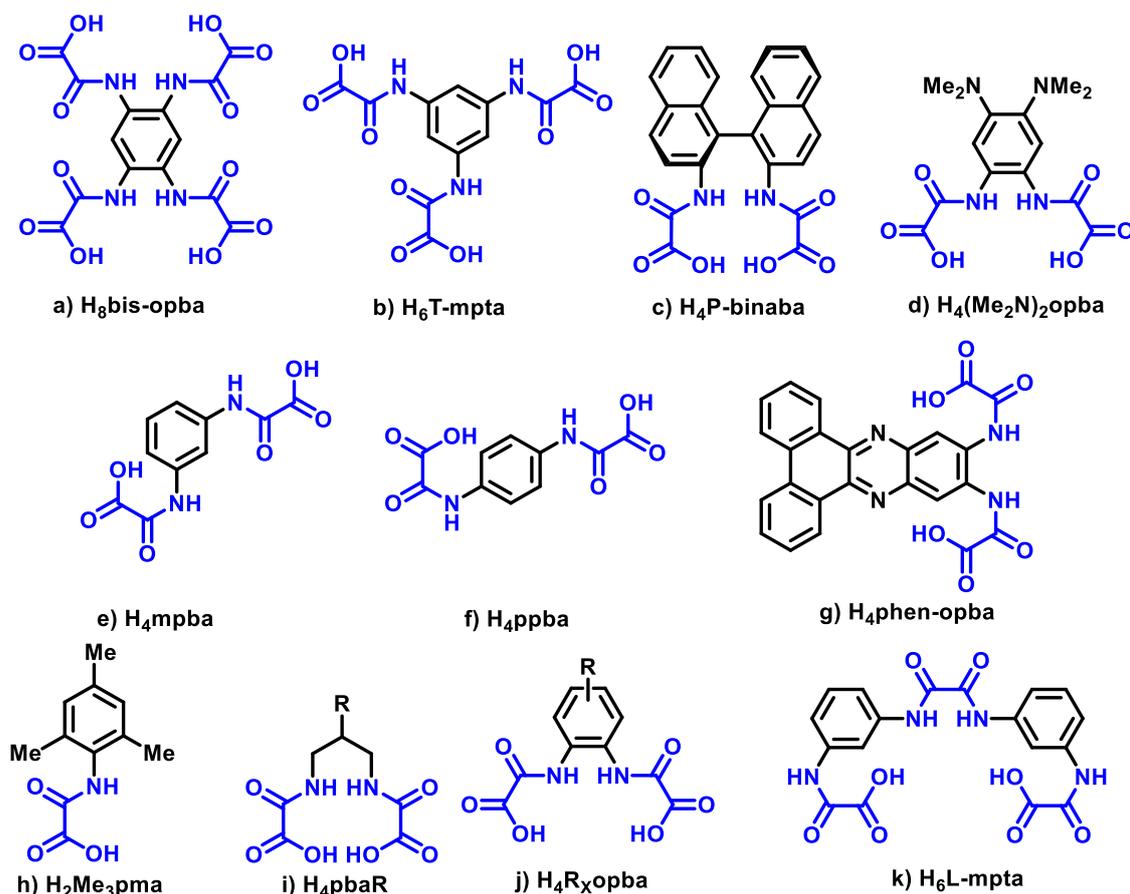
Os ligantes do tipo oxamato são derivados do ácido oxâmico, apresentam quatro modos de coordenação, através do nitrogênio da amida e do oxigênio do carboxilato, além de outro modo de coordenação através dos dois oxigênios carbonílicos, como exemplificado na Figura 4.

Figura 4. Representação do ácido oxâmico e do grupo oxamato com seus modos de coordenação.



A presença do nitrogênio na estrutura possibilita a inserção de cadeias carbônicas levando a diversas estruturas mais elaboradas que possuem propriedades químicas distintas entre si. Com essa diversidade forma-se uma variedade de estruturas com diversas propriedades, podendo serem utilizadas em uma gama de aplicações em preparação de materiais que envolvam íons metálicos (LI, 2020). Alguns derivados de ácido oxâmico que podem ser empregados como ligantes após a desprotonação são representados na Figura 5.

Figura 5. Alguns ligantes oxamatos mostrando seus principais sítios de coordenação: (a) bis-tetradentado, (b, k) tris-bidentado, (c) quiral, (d) ativo redox, (e, f) bis-bidentado, (g) ditópico, (h) bidentado, (i,j) tetradentado.

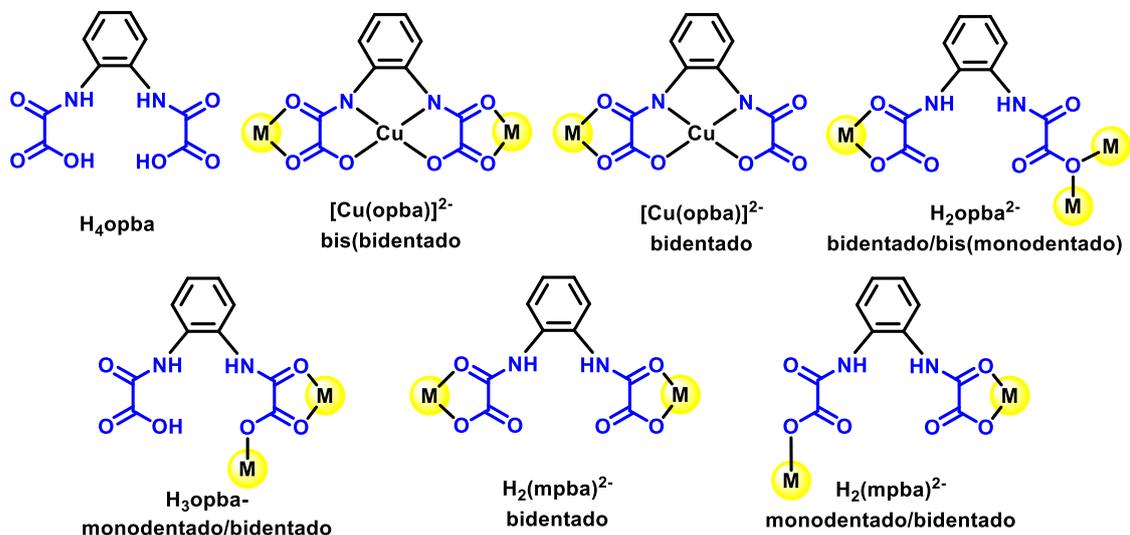


Fonte: (JOURNAUX et al., 2018).

Ligantes do tipo oxamato possuem grupos π -conjugados e podem atuar como pontes, ou seja, possuem sítios de coordenação livres capazes de se ligarem à um segundo íon metálico, permitindo o acoplamento magnético através do ligante e/ou transferência de elétrons entre centros metálicos (CASTRO et al., 2016).

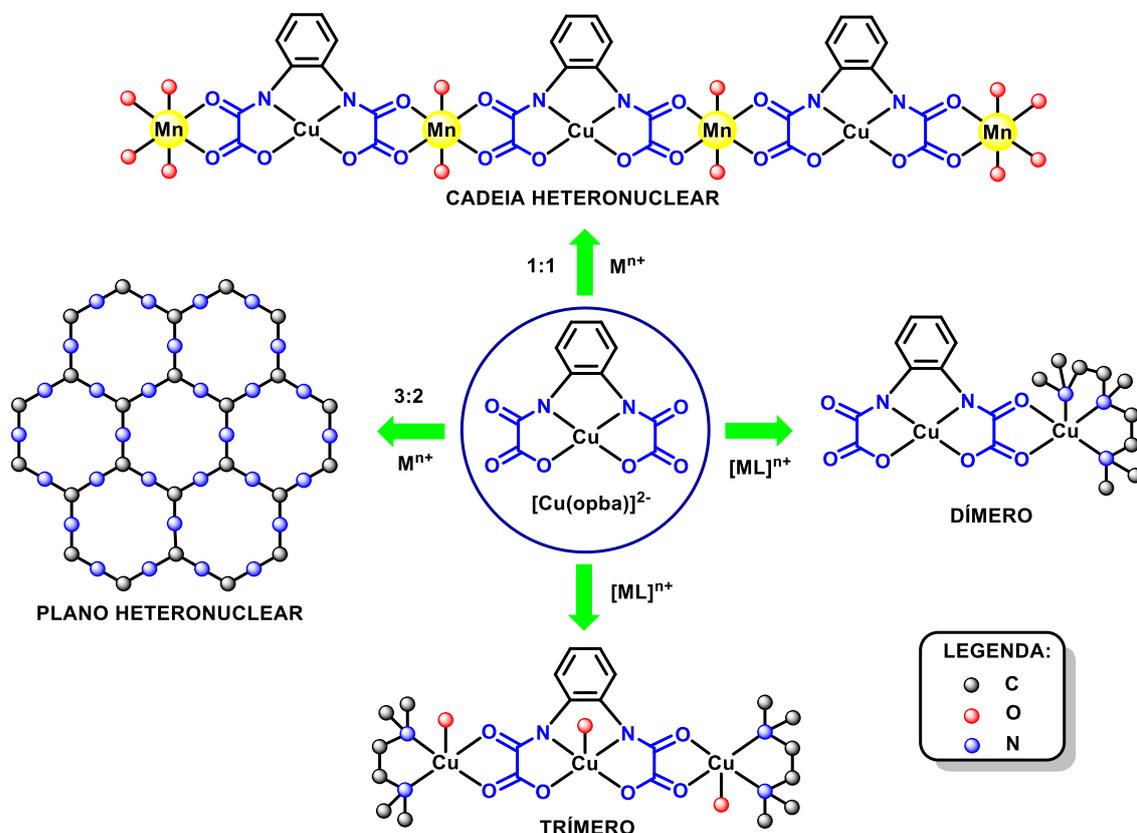
Os sítios de coordenação livres nos complexos precursores do tipo oxamato atuam como metaloligantes, permitindo a construção de compostos com uma arquitetura mais complexa, também chamada de estrutura supramolecular (KUMAR; GUPTA, 2013). Os metaloligantes são compostos de coordenação, com um ou mais centros metálicos, que possuem sítios de coordenação livres capazes de se ligarem à um segundo íon metálico

Figura 7. Modos de coordenação exibidos por ligantes fenilenobis(oxamato) totalmente e parcialmente desprotonados em relação a um íon metálico (M).



Fonte: Adaptado de (SIMÕES, 2014)

Figura 8. Bloco construtor $[Cu(opba)]^{2-}$, um exemplo da versatilidade de um ligante do tipo oxamato.



Fonte: Adaptado de (GUEDES et al., 2010).

Os derivados de ligantes do tipo oxamato têm sido vastamente estudados devido ao seu alto poder coordenativo no que se refere às distintas maneiras de se ligarem a íons de metais (FERRANDO-SORIA et al., 2011; JOURNAUX et al., 2018; PARDO et al., 2008a). Compostos com ligante oxamato são descritos com os mais variados arranjos estruturais, como cadeias e planos (STUMPF et al., 1993b), através das diversas estruturas como sistemas unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais (PARDO et al., 2008b).

Com tamanha diversidade os compostos contendo ligantes oxamato têm as mais variadas propriedades, como propriedades ópticas (PEREIRA et al., 2005), condutividade (DIAS et al., 2010), redes porosas para absorção de gases (PARDO et al., 2008b) e propriedades magnéticas (CUNHA et al., 2012; FERRANDO-SORIA et al., 2017).

1.4. Compostos de coordenação com ligante tipo oxamato e íons lantanídeos

Como foi dito anteriormente ligantes do tipo oxamato e íons lantanídeos possuem propriedades extraordinárias, sendo assim, a combinação dos dois pode gerar compostos com características únicas e com diversas aplicações.

Um dos primeiros estudos envolvendo compostos de coordenação com oxamatos de lantanídeos(III) foi relatado por Perlepes e colaboradores, onde descrevem a síntese do ácido oxâmico com Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Dy(III), Ho(III) e Yb(III) e realizaram estudos das suas propriedades magnéticas, espectroscópicas e térmicas (LAZARIDOU et al., 1990; PERLEPES et al., 1981).

Em outro estudo foi determinada a estrutura cristalina dos complexos contendo íons lantanídeos (praseodímio e hólmio) e ligantes oxamato (PAPADIMITRIOU et al., 1998; VELTSISTAS et al., 1995). As estruturas dos compostos de praseodímio e hólmio são apresentadas na Figura 9. Observa-se que os compostos possuem número de coordenação igual a nove e geometria prismática trigonal triencapuzada, sendo três ligantes oxamatos bidentados e três moléculas de água. Outra observação é o fato do composto com praseodímio formar um polímero de coordenação o que não é observado no composto com hólmio.

Figura 9. Estruturas dos complexos de oxamato praseodímio e hólmio.

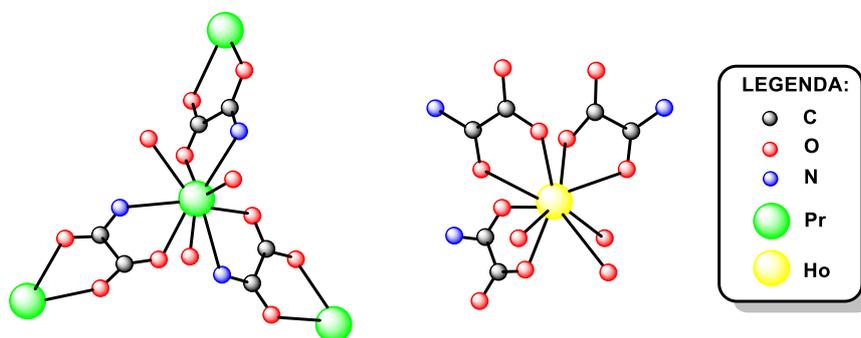
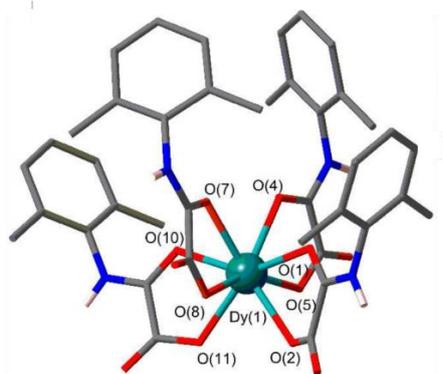


Figura: (VELTSISTAS et al., 1995) e (PAPADIMITRIOU et al., 1998).

Em relação ao magnetismo uma importante descoberta foi relatada primeiramente por Fortea-Pérez e colaboradores, onde descreveram a estrutura cristalina do composto de coordenação contendo íons lantanídeos e um ligante do tipo oxamato que apresentou relaxação lenta da magnetização. Trata-se de um composto de coordenação envolvendo Dy(III) com número de coordenação igual a 8, sendo quatro ligantes bidentados *N*-(2,6-dimetilfenil) do ácido oxâmico, como pode ser visto na Figura 10 (FORTEA-PÉREZ et al., 2013). Materiais com essas propriedades são interessantes devido ao seu potencial de aplicação em computação quântica, dispositivos de armazenamento de alta densidade e spintrônica.

Estudos envolvendo compostos de coordenação com íons lantanídeos e ligantes oxamato são promissores, portanto, há um grande interesse na busca de novos materiais, devido as suas extraordinárias características e potencial aplicação.

Figura 10. Estrutura cristalina do composto de coordenação de Dy(III) com o ligante *N*-(2,6-dimetilfenil) ácido oxâmico.



Fonte: (FORTEA-PÉREZ et al., 2013).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar complexos com o ligante 4-metilfenileno(oxamato) com os íons lantanídeos Gd(III), Tb(III), Dy(III) e Ho(III). Além disso, neste trabalho também serão realizados estudos das propriedades óticas dos compostos obtidos.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar o ligante 4-metilfenileno(oxamato) e o seu respectivo sal *N*-4-metilfenileno(oxamato) de tetrabutilamônio $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$;
- Sintetizar complexos com o ligante 4-metilfenileno(oxamato) e os íons lantanídeos Gd(III), Tb(III), Dy(III) e Ho(III);
- Realizar a caracterização dos compostos obtidos através das análises: temperatura de fusão, IV, CHN, DRX e TG;
- Realizar estudos de suas propriedades óticas tais como: Determinação dos valores de eficiência quântica em solução e sólido dos compostos sintetizados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

São descritos os procedimentos utilizados na síntese dos ligantes e dos compostos de coordenação, as técnicas experimentais para se obter monocristais adequados para o experimento de difração de raios-X e os equipamentos utilizados nas caracterizações com suas especificações.

3.1. Técnicas experimentais

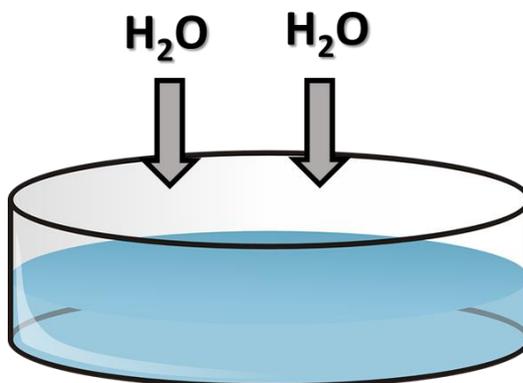
3.1.1. Técnicas de cristalização

Para se efetuar uma análise cristalográfica de qualidade via técnicas de difração de raios-X é necessário realizar a obtenção monocristais de alta qualidade, ou seja, não possuir defeitos como bolhas, incrustações ou serem geminados. Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para tal finalidade (DHERS; FELTHAM; BROOKER, 2015).

Um das técnicas utilizadas neste trabalho é a evaporação lenta. Esta técnica se baseia no aumento gradativo da concentração da solução pela evaporação do solvente. Para que a evaporação ocorra lentamente e apareçam os primeiros germes de cristalização deve-se cobrir o recipiente utilizando plástico-filme com pequenos furos.

A outra técnica utilizada neste trabalho consiste na absorção lenta de água atmosférica pelo sistema por um solvente não volátil com elevada capacidade higroscópica, como pode ser visto na Figura 11. Os reagentes são solubilizados com um solvente ou mistura de solvente, neste trabalho utilizou-se o DMSO/H₂O, deixados em uma placa de petri dentro de uma cuba saturada com água em condições ambientes. Sendo os produtos insolúveis em água, após um tempo, inicia-se a precipitação paulatina dos germes de cristalização como consequência do aumento da quantidade de água na solução.

Figura 11. Esquema mostrando a absorção de água atmosférica pelo sistema em uma placa de petri.



Fonte: Própria Autora.

3.1.2. Temperaturas de fusão

As medidas de faixa de fusão dos compostos foram realizadas em um aparelho digital MQAPF-302 modelo 12038DV com taxa de aquecimento 10°C/ min.

3.1.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de absorção de infravermelho foram realizados no aparelho no IR Prestige 21 da Shimadzu no modo ATR na região de 400 a 4000 cm⁻¹ do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), campus VI.

3.1.4. Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C

As análises de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética de Alta Resolução (LAREMAR), no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), utilizando-se o instrumento Bruker DRX400 de frequência de 400 MHz utilizando CDCl₃ como solvente.

3.1.5. Difração de raios-X de monocristais

Para os experimentos de difração de raios-X por monocristal utilizou-se um difratômetro Oxford-Diffraction GEMINI-Ultra à temperatura ambiente com fonte de radiação de molibdênio. As amostras foram preparadas em suporte de poliamida que não apresenta padrão de difração. A integração dos dados, bem como a correção de absorção foram feitas pelo software *CRYSTALIS* e as estruturas foram resolvidas com o auxílio do programa *SUPERFLIP*.

3.1.6. Difração de raios-X de policristais

As medidas de difração de raios-X de policristais foram realizadas utilizando-se o aparelho Rigaku modelo Miniflex. Equipado com goniômetro do tipo $\theta:2\theta$ (theta:2theta) baseado na geometria de Bragg-Brentano, fenda divergente variável e filtro de níquel. Realizou-se a varredura no modo contínuo (2θ) de 4° a 60° , com amostragem de $0,02$ graus, velocidade de varredura $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ e fonte banda K alpha Cu ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$).

3.1.7. Análise térmica

As análises térmicas (Curvas TG) foram realizadas no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), campus VI, utilizando uma termobalança Shimadzu DTG60 utilizando-se um fluxo 50 mL/min de nitrogênio, em uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ em um cadinho de alumina.

3.1.8. Análise elementar

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), utilizando-se um equipamento CHN Analyser Series II – Perkin Elmer.

3.1.9. Medidas óticas

Para se obter as medidas de fluorescência das amostras em solução ou em estado sólido de todos os compostos utilizou-se um tubo fino de quartzo de 0,3 mm de diâmetro e aproximadamente 2,5 cm de comprimento, onde 50 μ L de cada solução e/ou aproximadamente 1 mg do pó correspondente era inserido. Este tubo foi posicionado na vertical e, para todas as medições, a excitação das amostras foi feita por um laser CW com emissão a 371 nm que atravessava o tubo contendo a amostra, sólida ou em solução, de cima para baixo. O tubo de quartzo, contendo a amostra em pó ou em solução foi inserido previamente numa esfera integradora da marca Ocean Optics de diâmetro de 3,5 cm. A emissão fluorescente integrada da amostra provinda de dentro da esfera era então endereçada de forma colimada e posteriormente focada para dentro de um espectrômetro da marca ANDOR, modelo Shamrock-303i.

As medidas de eficiência quântica das soluções e dos pós foram feitas usando-se a mesma montagem com o tubo de quartzo contendo 50 μ L de solução e/ou aproximadamente 1 mg de pó, inserido na esfera integradora. A obtenção do valor da eficiência quântica de cada amostra segue uma sequência de 5 medidas de diferentes espectros de fluorescência provindos do espectrômetro ANDOR, para diferentes condições, que são descritas por PALLSSON, 2002.

Os espectros de absorção das soluções dos complexos de lantanídeos foram obtidos num espectrofotômetro Rayleigh, model VIS-723G, em temperatura ambiente na concentração de aproximadamente 1 mg/mL, enquanto a solução do ligante 4mpo foi feita em concentração de aproximadamente 2 mg/mL.

3.2. Destilação do tetrahidrofurano (THF)

Adicionou-se cloreto de cálcio anidro a 1 L de tetrahidrofurano (THF) e deixou-se o sistema em repouso por 24 horas. Após esse tempo, filtrou-se para eliminação do cloreto de cálcio e em seguida realizou-se uma destilação na presença de fios de sódio metálico. A solução foi mantida em refluxo por 5 horas antes da coleta do solvente (MORITA; ASSUMPÇÃO, 2007).

3.3. Síntese dos ligantes e dos compostos de coordenação

3.3.1. Síntese do ligante 4-metilfenileno(oxamato) [4-mpo]

A uma solução contendo 1,0 g (9,33 mmol) de *p*-toluidina em 200,0 mL de THF previamente destilado, adicionou-se 1,4 mL (10,0 mmol) de trietilamina, uma vez que esta atua na captura de HCl formado durante a reação, sob agitação constante e banho de gelo. Posteriormente, adicionou-se 1,1 mL (9,85 mmol) de cloreto de etiloxalila gota a gota. Após a adição manteve-se o sistema em refluxo à 75°C durante 90 minutos. Decorrido este tempo, filtrou-se um precipitado branco de cloreto de trietilamônio (Et₃NHCl), que foi descartado. Secou-se o filtrado sob pressão reduzida em rotaevaporador até a formação de um sólido. Lavou-se o sólido obtido com água destilada gelada e seco à vácuo. O esquema da síntese está representado na Figura 12 a seguir. Rendimento: 85%.

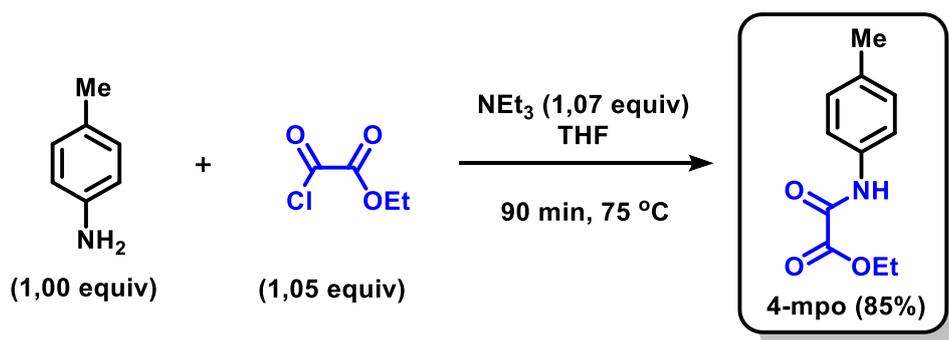
Faixa de fusão: 65,4-66,7 °C.

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,86 (s, 1H), 7,51 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,16 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 4,39 (q, *J* = 14,3 e 7,1 Hz, 2H), 2,32 (s, 3H), 1,41 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 161,2, 153,9, 135,4, 133,9, 129,8, 119,9, 63,8, 21,1, 14,1.

IV (ATR): 3339 (νN–H), 2984 (νC–H), 1703 (νC=O), 1685 (νC=O), 1545 (νC=C) cm⁻¹.

Figura 12. Esquema da síntese do ligante 4-mpo.



3.3.2. Síntese do ligante *N*-4-metilfenileno(oxamato) de tetrabutilamônio [Bu₄N⁺(4-mpo)]

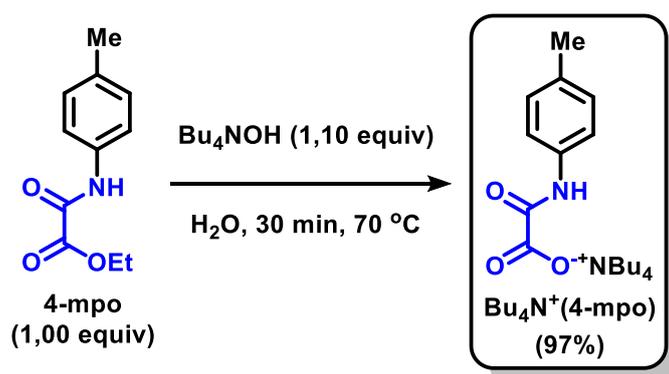
O ligante 4-mpo foi submetido a uma hidrólise visando a substituição do grupo éster por um sal de tetrabutilamônio, para que favoreça a complexação com íons lantanídeos na próxima etapa de síntese. Desta forma, a uma solução contendo 60,0 mg (0,29 mmol) do ligante 4-mpo, previamente sintetizado, em 5,0 mL de água deionizada, adicionou-se 0,21 mL (0,32 mmol) de solução aquosa 10% m/m de hidróxido de tetrabutilamônio sob agitação constante. Manteve-se o sistema em refluxo à 70 °C por 30 minutos. Removeu-se o solvente sob pressão reduzida em rotaevaporador até a obtenção de um óleo amarelo. O esquema da síntese está representado na Figura 13. Rendimento: 97%.

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 7,50 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,05 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 3,29-3,25 (m, 8H), 2,26 (s, 3H), 1,60 (qt, *J* = 7,4 Hz, 8H), 1,38 (sx, *J* = 7,4 Hz, 8H), 0,95 (t, *J* = 7,3 Hz, 12H).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 164,1, 163,0, 136,1, 132,7, 129,3, 118,9, 58,8, 24,1, 20,9, 19,8, 13,8.

IV (ATR): 3304 (νN–H), 2960 (νC–H), 2871 (νC–H), 1654 (νC=O), 1529 (νC=C) cm⁻¹.

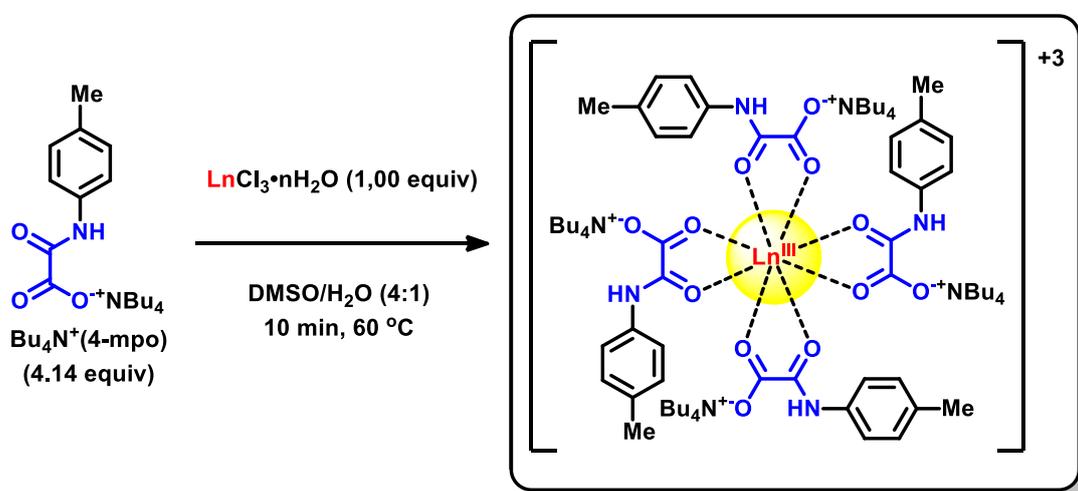
Figura 13. Esquema da síntese do sal de tetrabutilamônio do ligante 4-mpo [Bu₄N⁺(4-mpo)].



3.3.3. Síntese dos compostos de coordenação com o ligante $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$ e íons lantanídeos Gd^{3+} ; Tb^{3+} ; Dy^{3+} ; Ho^{3+}

Os compostos de coordenação foram sintetizados utilizando os sais $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $\text{Ln} = \text{Gd}$; Dy ; Ho ou Tb e $n =$ quantidade em mol de água por mol de LnCl_3 . Utilizou-se a proporção de 4 ligantes para 1 metal, uma vez que se espera complexos com números de coordenação igual a 8. Abaixo (Figura 14) será descrito o procedimento padrão utilizado nas sínteses dos compostos.

Figura 14. Esquema da síntese dos compostos de coordenação.



PROCEDIMENTO PADRÃO: Em uma solução contendo 0,29 mmol do $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$ em 8,0 mL de DMSO sob agitação constante e aquecimento à 60°C , é adicionada uma solução contendo 0,07 mmol de sal do metal em 2,0 mL de água deionizada. Após 10 minutos sob aquecimento, o sistema foi filtrado e transferido para uma placa de petri, a qual foi tampada com plástico-filme com pequenos furos e deixada em repouso à temperatura ambiente por 10 dias.

Não foi possível obter monocristal pelo método de síntese descrito acima. Portanto para obtenção do monocristal, após a síntese, o béquer onde foi realizada a síntese foi colocado em uma cuba contendo água deionizada. O sistema foi tampado e com isso a atmosfera da cuba foi saturado por vapor d'água, que devido as características do solvente usado na síntese, absorveu água lentamente. Observou-se assim a formação do monocristal após quatro dias.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

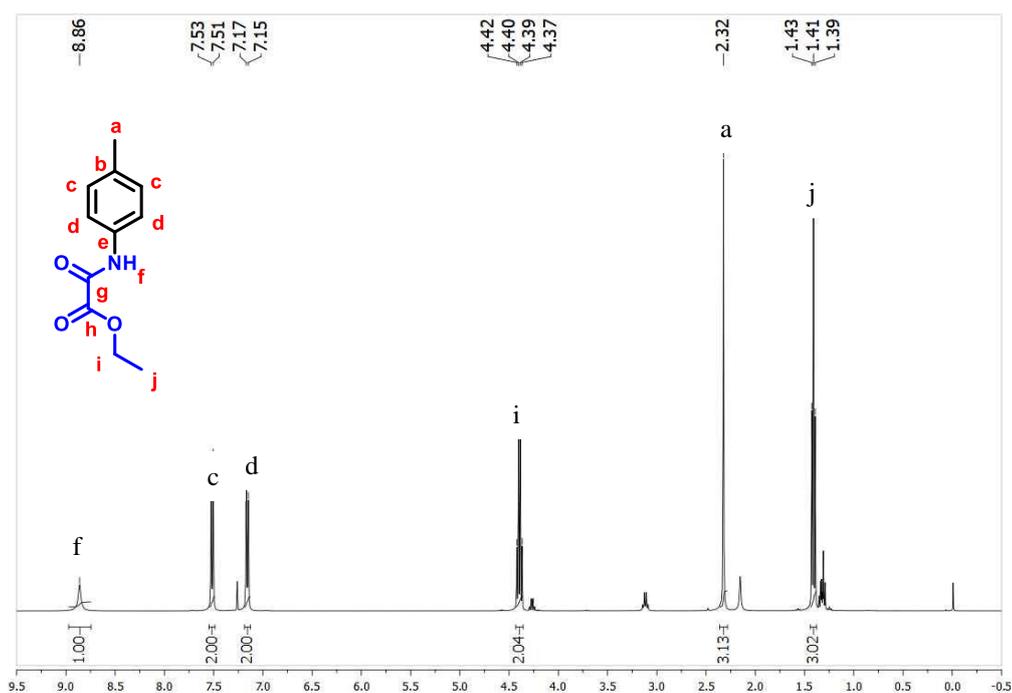
4.1. Síntese dos ligantes 4-mpo e Bu₄N⁺(4-mpo)

Uma vez devidamente sintetizados e purificados, os ligantes 4-mpo e Bu₄N⁺(4-mpo) foram então caracterizados por técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e ponto de fusão.

4.1.1. Ligante 4-metilfenileno(oxamato) (4-mpo)

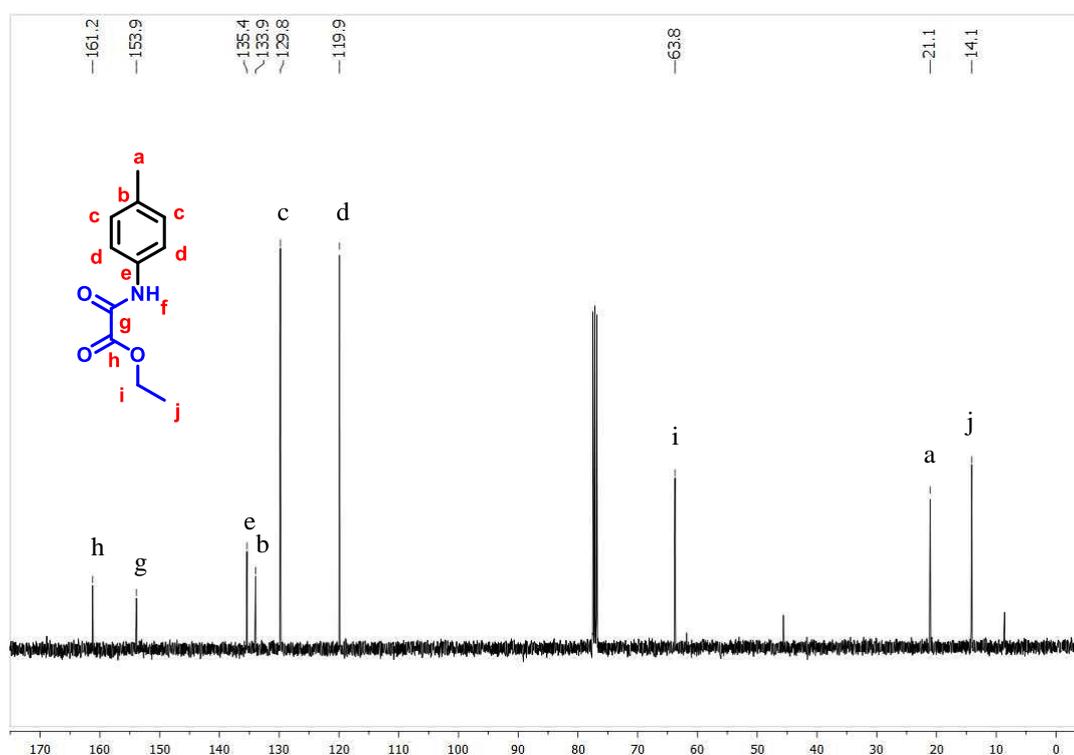
O espectro de RMN de ¹H do ligante 4-mpo apresentou um total de seis sinais, como pode ser visto na Figura 15. O singlete em 2,32 ppm (H^a) é referente aos hidrogênios do grupo metil. O singlete em 8,86 ppm é referente ao hidrogênio (H^f) mais desblindado ligado ao nitrogênio. Os sinais apresentados na forma de dois dupletos centrados em 7,51 e 7,16 ppm são atribuídos aos hidrogênios aromáticos (H^c e H^d). O quarteto centrado em 4,39 ppm (Hⁱ) e o triplete em 1,41 ppm (H^j) são sinais do grupo etil do éster, pois apresentam a mesma constante de acoplamento (J = 7,1 Hz) comum para grupos alquilas.

Figura 15. Espectro de RMN de ¹H do ligante 4-mpo em CDCl₃ a 400 MHz.



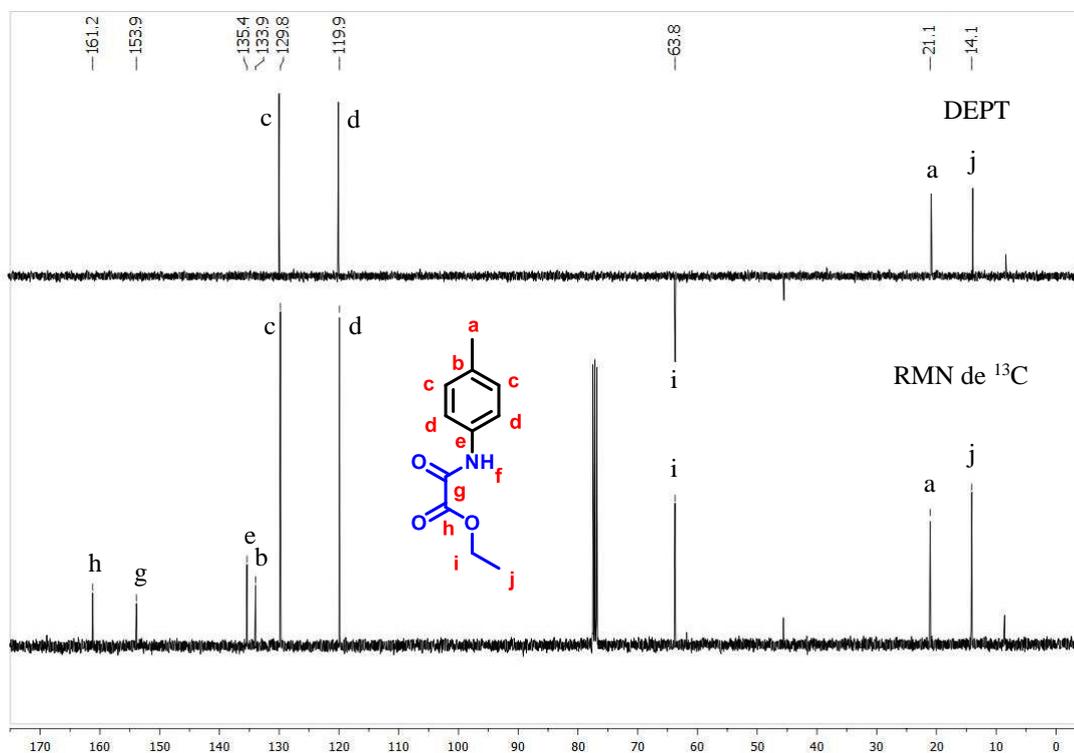
No espectro de RMN de ^{13}C (Figura 16), observa-se um tripleto centrado em 77,1 ppm atribuído ao sinal residual do solvente CDCl_3 . O sinal de 21,1 ppm é atribuído ao carbono C^a da metila. Os sinais de 14,1 (C^j) e 63,8 (C^i) ppm são atribuídos aos carbonos do grupo CH_2CH_3 do éster. Os sinais dos carbonos aromáticos hidrogenados estão em 119,9 (C^c) e 129,8 (C^d) ppm e os carbonos substituídos apresentam menor intensidade em 133,9 (C^b) e 135,4 (C^e) ppm. Já os carbonos carbonílicos estão na região mais desblindada em 153,9 (C^g) e 161,2 (C^h).

Figura 16. Espectro de RMN de ^{13}C do ligante 4-mpo em CDCl_3 .



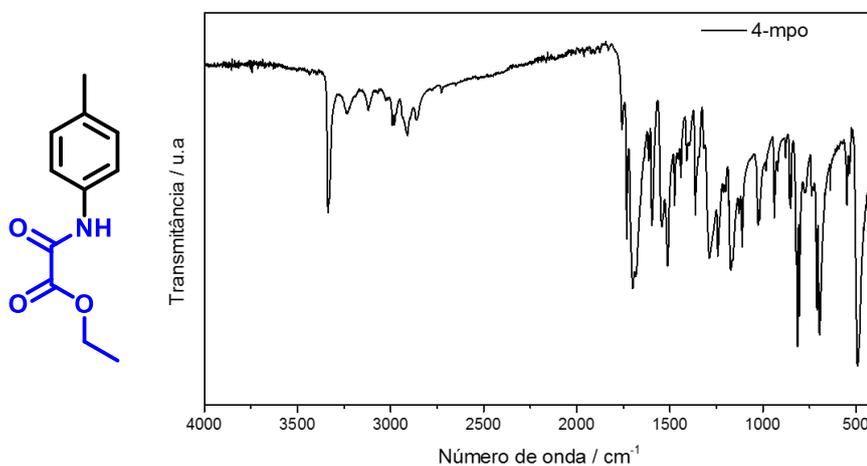
Ao comparar os espectros de RMN de ^{13}C e DEPT 135 (Figura 17) observa-se o desaparecimento dos sinais relativos aos carbonos não hidrogenados C^b , C^e , C^g e C^h , e a mudança de fase do sinal referente ao carbono CH_2 (C^i). Confirmando as atribuições dadas a estrutura do ligante 4-mpo.

Figura 17. Espectro de DEPT 135 do ligante 4-mpo em CDCl_3 .



O espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 4-mpo está apresentado na Figura 18. Observa-se uma banda fina em 3339 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação N–H. As bandas referentes às carbonilas aparecem em 1703 cm^{-1} e 1685 cm^{-1} .

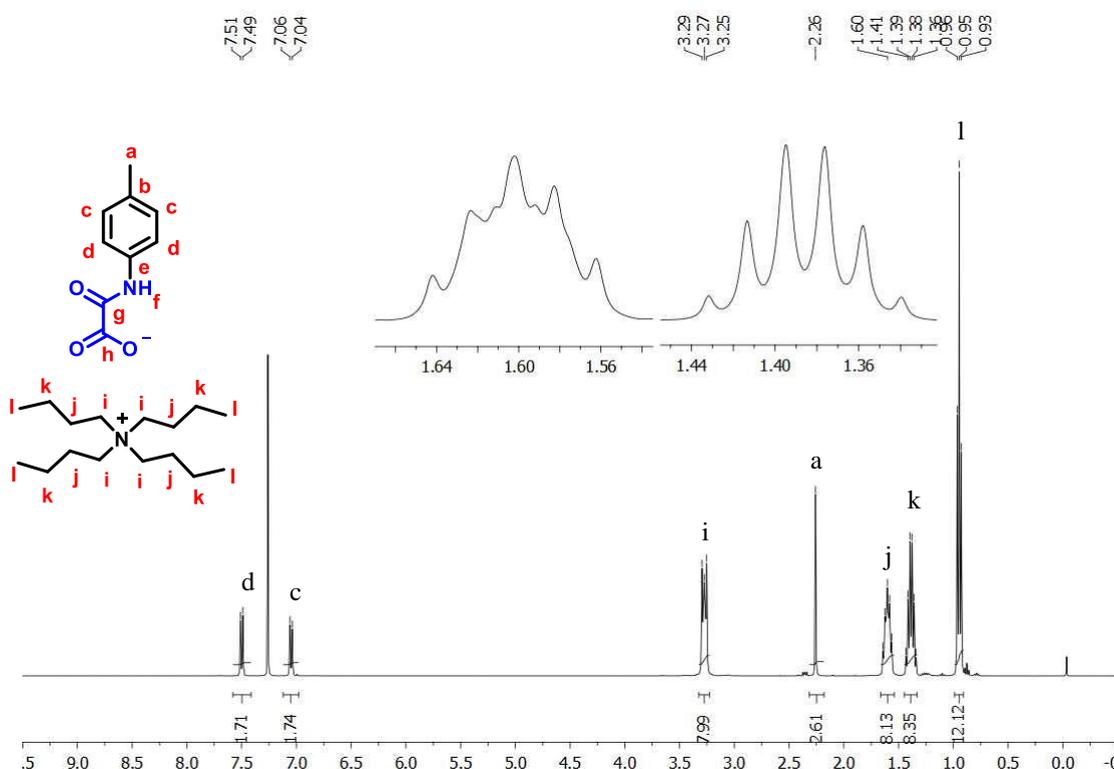
Figura 18. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 4-mpo.



4.1.2. Ligante *N*-4-metilfenileno(oxamato) de tetrabutilamônio Bu₄N⁺(4-mpo)

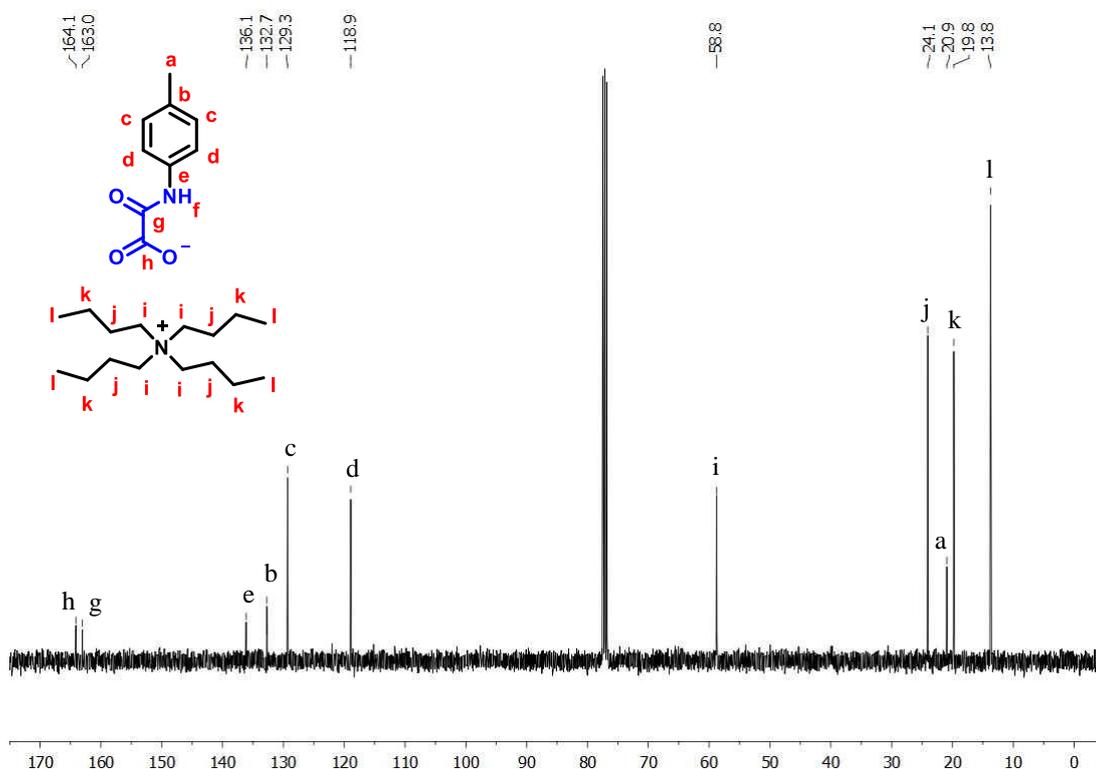
Na Figura 19 está representado o espectro de RMN de ¹H do ligante Bu₄N⁺(4-mpo) em CDCl₃ a 400 MHz. Comparando-se com o espectro de RMN de ¹H do 4-mpo (Figura 14, pág. 22) observa-se o desaparecimento dos sinais referentes ao grupo etil ligado ao oxigênio do éster e o surgimento de quatro sinais referentes ao cátion tetrabutilamônio, sendo estes o triploto com deslocamento químico em 0,95 ppm (H^l), sexteto centrado em 1,38 ppm (H^k), quinteto com 1,60 ppm (H^j) e o multipeto referente ao Hⁱ em 3,29-3,25 ppm. Observa-se também os sinais dos hidrogênios na forma de dois dupletos centrados em 7,05 e 7,50 ppm atribuídos aos hidrogênios aromáticos H^c e H^d respectivamente. No espectro não é possível observar o sinal H^f, podendo estar relacionado com o excesso de hidróxido de tetrabutilamônio utilizado durante o preparo do composto, o que pode ser evidenciado pela integração dos sinais dos hidrogênios atribuídos ao cátion tetrabutilamônio ser maior do que esperado.

Figura 19. Espectro de RMN de ¹H do ligante Bu₄N⁺(4-mpo) em CDCl₃ a 400 MHz.



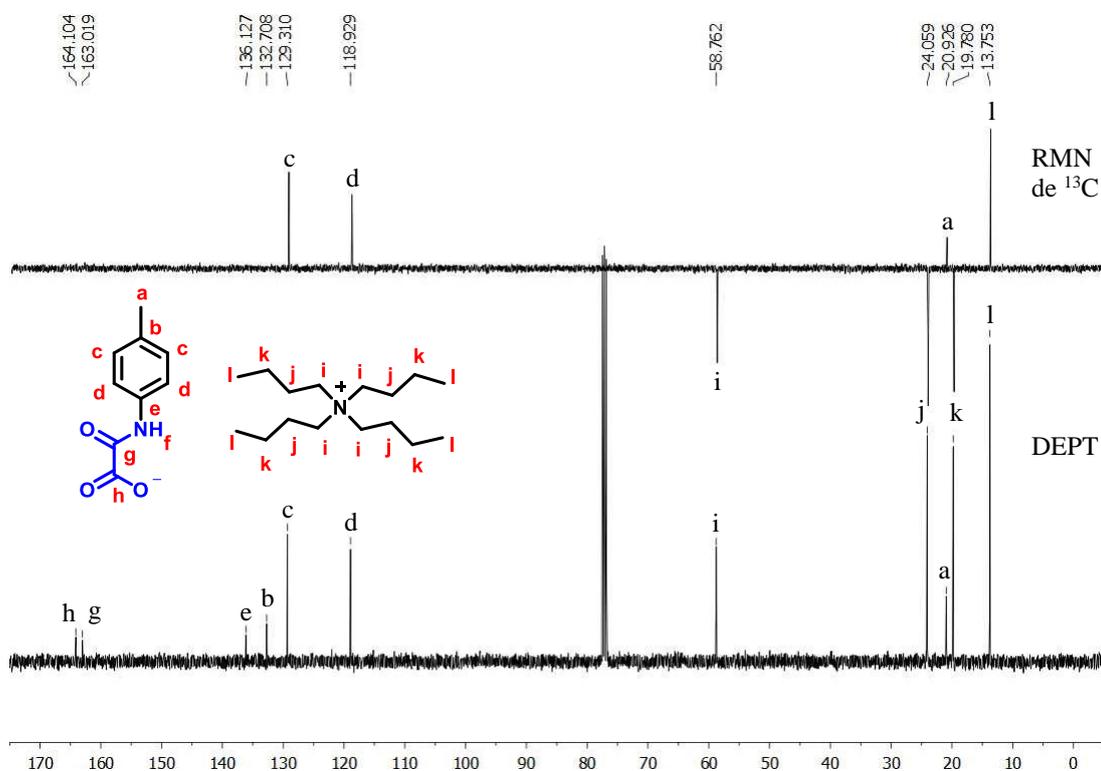
No espectro de RMN ^{13}C (Figura 20) os sinais referentes ao cátion tetrabutilamônio 13,8; 19,8; 24,1 e 58,8 ppm são atribuídos ao C^{l} , C^{k} , C^{j} e C^{i} respectivamente. Os carbonos carbonílicos são atribuídos aos deslocamentos químicos em 163,0 (C^{g}) e 164,1 (C^{h}) ppm. Observa-se os sinais dos carbonos aromáticos hidrogenados em 118,9 (C^{d}) e 129,3 (C^{e}) ppm e os carbonos substituídos apresentam menor intensidade em 132,7 (C^{b}) e 136,1 (C^{c}) ppm.

Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C do ligante $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$ em CDCl_3 .



Ao se comparar o espectro de RMN de ^{13}C com o DEPT 135 representado na Figura 21, observa-se o desaparecimento dos sinais atribuídos aos carbonos não hidrogenados C^{b} , C^{c} , C^{g} e C^{h} e a inversão dos sinais referentes aos carbonos CH_2 C^{i} , C^{j} e C^{k} confirmando a estrutura atribuída do ligante $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$.

Figura 21. Espectro de DEPT 135 do ligante $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$ em CDCl_3 .



O espectro vibracional na região do infravermelho do ligante $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$ está apresentado na Figura 22. O estiramento da ligação N–H é observado em 3304 cm^{-1} . Quando comparado com o espectro do 4-mpo observa-se o surgimento de duas bandas em 2960 cm^{-1} e 2871 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao estiramento da ligação C–H do cátion tetrabutilamônio, como pode ser observada na Figura 23 A banda referente a carbonila está em 1654 cm^{-1} .

Figura 22. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para o composto $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$.

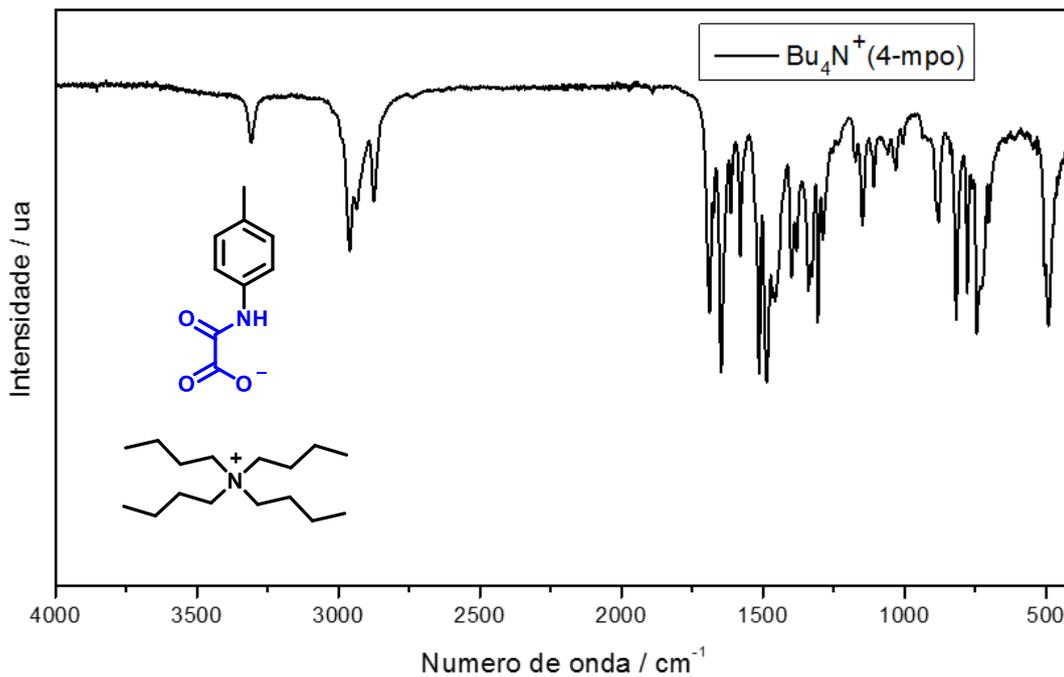
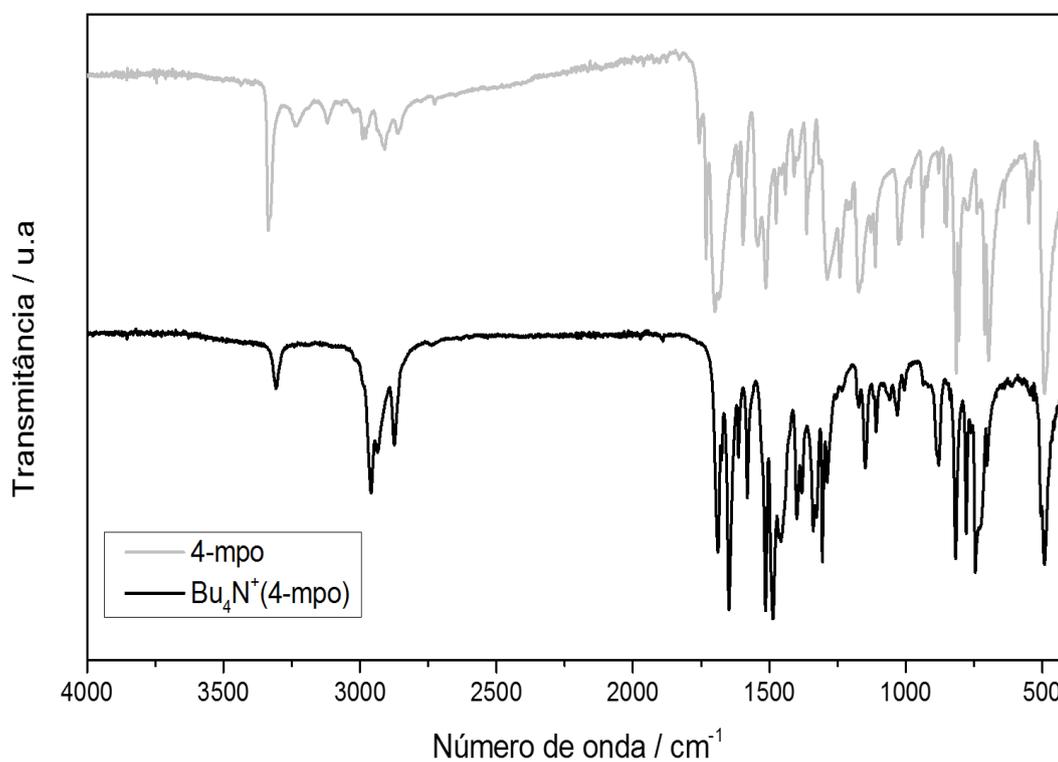


Figura 23. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para os compostos 4-mpo e $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$.



4.2. Compostos de coordenação com o ligante $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$ e íons lantanídeos Gd(III) ; Tb(III) ; Dy(III) ; Ho(III)

Os compostos de coordenação foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, temperatura de fusão, análise elementar, análise termogravimétrica e difração de raios-X de policristais. O complexo $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Dy}(4\text{-mpo})_4]$ teve sua estrutura resolvida por difração de raios-X de monocristais.

Na Tabela 2 têm-se o sal do metal utilizado, o rendimento de cristais obtidos e a faixa de fusão para cada complexo sintetizado.

Para o cálculo do rendimento considerou-se que os compostos sejam isoestruturais (fato comprovado adiante neste trabalho) com a seguinte fórmula $\text{Ln}_2\text{C}_{106}\text{H}_{152}\text{N}_{10}\text{O}_{30}\text{S}$.

Tabela 2. Os sais utilizados na síntese com seus respectivos produtos, rendimentos obtidos na síntese e a faixa de fusão dos compostos obtidos.

Sal	Compostos	Rendimento (%)	Temperatura de fusão (°C)
$\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Dy}(4\text{-mpo})_4]$	42	222,8- 224,4
$\text{GdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Gd}(4\text{-mpo})_4]$	34	222,3-223,8
$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Tb}(4\text{-mpo})_4]$	46	223,4- 224,7
$\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ho}(4\text{-mpo})_4]$	32	222,9- 223,7

Sendo os espectros vibracionais dos compostos muitos semelhantes, apenas será mostrado o do $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Dy}(4\text{-mpo})_4]$ os espectros dos complexos $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Gd}(4\text{-mpo})_4]$, $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Tb}(4\text{-mpo})_4]$ e $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ho}(4\text{-mpo})_4]$ se encontram nos anexos.

Na Figura 24 têm-se o espectro vibracional na região do infravermelho do ligante $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$ e do composto de coordenação $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Dy}(4\text{-mpo})_4]$. Comparando-se os espectros foi possível observar um deslocamento e um alargamento da banda referente a ligação N–H do complexo. Este alargamento pode ser atribuído à presença da interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio presente no composto de coordenação (VAZ, 2018). Comparando as carbonilas observa-se um deslocamento batocrômico nos seus estiramentos, que pode evidenciar a coordenação das carbonilas com o metal.

Há o surgimento de uma banda em torno de 1016 cm^{-1} nos espectros atribuída a ligação S=O do DMSO utilizado na síntese que pode estar coordenada na estrutura, como pode ser observado na Figura 25 (RAMALINGAM; SOUNDARARAJAN, 1967). As bandas de vibração metal-ligante aparecem em frequências abaixo de 400 cm^{-1} e por isso não puderam ser observadas. Na Tabela 3 está mostrando as principais bandas e suas respectivas atribuições.

Figura 24. Espectro vibracional na região do Infravermelho do ligante $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$ e do complexo $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Dy}(4\text{-mpo})_4]$.

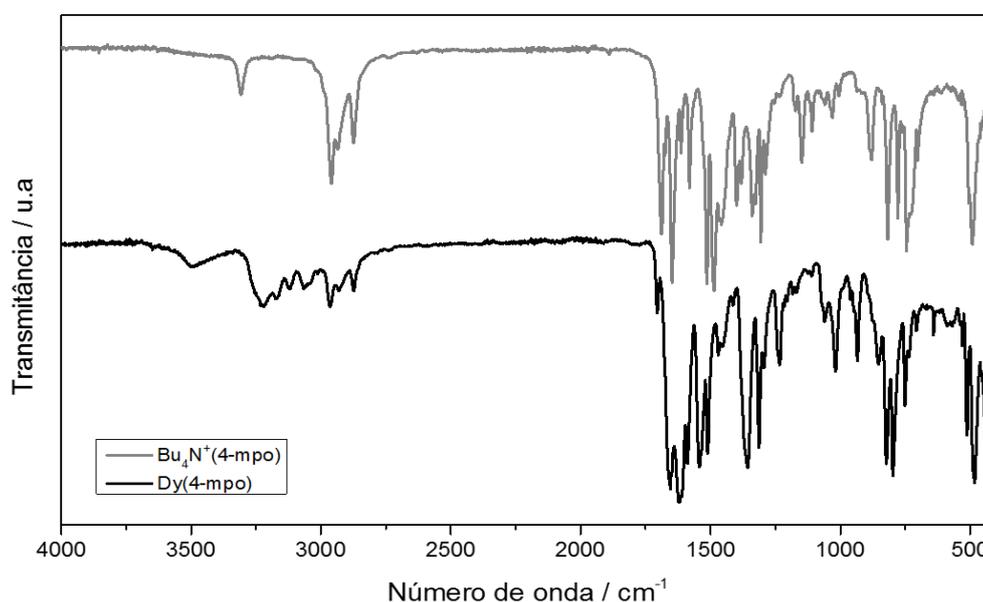
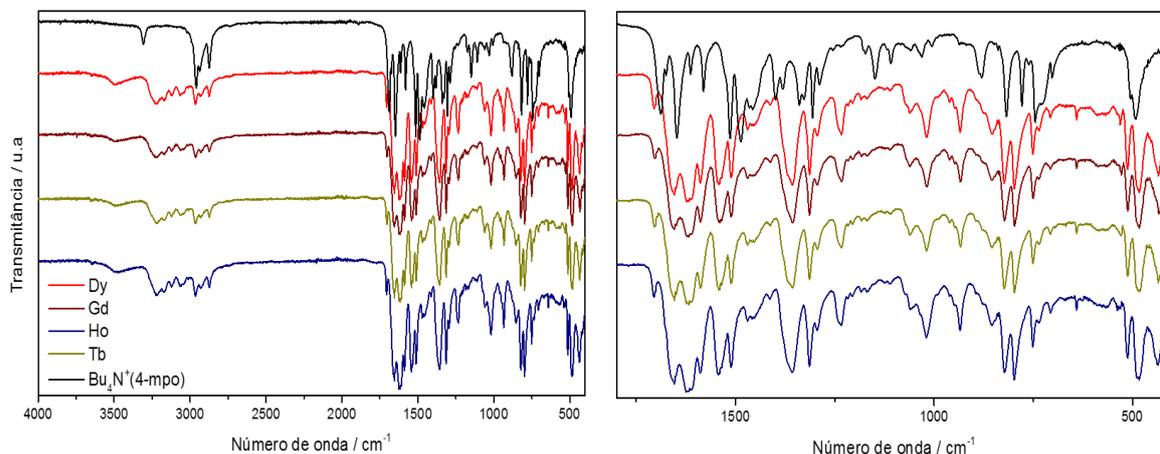


Tabela 3. Principais atribuições dos espectros de infravermelho dos complexos.

Composto	Atribuição/ cm^{-1} νNH	Atribuição/ cm^{-1} νCH	Atribuição/ cm^{-1} $\nu\text{C=O}$	Atribuição/ cm^{-1} $\nu\text{C=C}$	Atribuição/ cm^{-1} $\nu\text{S=O}$
$[\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})]$	3304	2960, 2871	1654	1520	
$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Dy}(4\text{-mpo})_4]$	3225	2966, 2871	1657	1512	1018
$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Gd}(4\text{-mpo})_4]$	3224	2965, 2872	1654	1515	1016
$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Tb}(4\text{-mpo})_4]$	3226	2962, 2874	1656	1513	1014
$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ho}(4\text{-mpo})_4]$	3227	2963, 2875	1656	1513	1015

Na Figura 25 é representado os espectros na região do infravermelho dos compostos de coordenação nas regiões de 4000 a 400 cm^{-1} e 1800 a 400 cm^{-1} . A partir dos espectros de absorção na região do infravermelho na região de 400 a 1800 cm^{-1} para os compostos, observa-se que não houve mudanças significativas entre o formato das bandas e o número de onda entre eles. Este comportamento sugere que os complexos sejam isoestruturais, fato confirmado pela análise dos dados de difração de raios-X de pó, que será mostrado adiante neste trabalho.

Figura 25. Espectros vibracionais na região do infravermelho do ligante $[\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})]$ e dos complexos $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ln}(4\text{-mpo})_4]$ nas regiões 4000 a 400 cm^{-1} à esquerda, e 1800 a 400 cm^{-1} à direita.



A análise elementar realizada para os compostos de coordenação está representada na Tabela 4. Considerando que os compostos sejam isoestruturais, supôs-se que a sua fórmula mínima seria $\text{LnC}_{53}\text{H}_{76}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{S}_{1/2}$. Em relação ao erro relativo observa-se que os compostos obtiveram erros menores que 4% em todos os casos, portanto está de acordo com proposta da estrutura dos compostos de coordenação.

Tabela 4. Análise elementar de CHN calculada e experimental com erro relativo para os compostos de coordenação.

Bu₄N[Ln(4-mpo)₄]	C (%)	Erro Relativo (%)	H (%)	Erro Relativo (%)	N (%)	Erro Relativo (%)
Dy Teórico	52,97		6,37		5,83	
Dy Experimental	53,20	0,43	6,32	0,78	5,76	1,20
Ho Teórico	52,86		6,36		5,82	
Ho Experimental	52,63	0,44	6,34	0,31	5,65	2,92
Tb Teórico	53,13		6,39		5,85	
Tb Experimental	53,37	0,45	6,37	0,31	5,78	1,19
Gd Teórico	53,20		6,40		5,85	
Gd Experimental	52,66	1,01	6,19	3,28	5,74	1,88

Sendo a análise termogravimétrica (TG) dos compostos de coordenação muito semelhantes apenas será discutido a TG do Bu₄N[Dy(4-mpo)₄], as dos outros compostos se encontram nos anexos. Na Figura 26 está representado a TG do Bu₄N[Dy(4-mpo)₄].

Pela TG vemos uma perda de massa de aproximadamente 7% até 210°C, essa perda está relacionada com a saída de solvente, sendo 5 H₂O e 1 DMSO, o que está de acordo com a proposta estrutural dos compostos de coordenação. Entre 250°C a aproximadamente 400°C tem-se a decomposição da parte orgânica com perda de aproximadamente 70% de massa e como resíduo tem-se a formação de óxido de disprósio, referentes à 17% de massa. Na Tabela 5 se encontra a perda de solvente e os resíduos de todos os compostos de coordenação.

Figura 26. Análise termogravimétrica do composto de coordenação $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Dy}(\text{4-mpo})_4]$

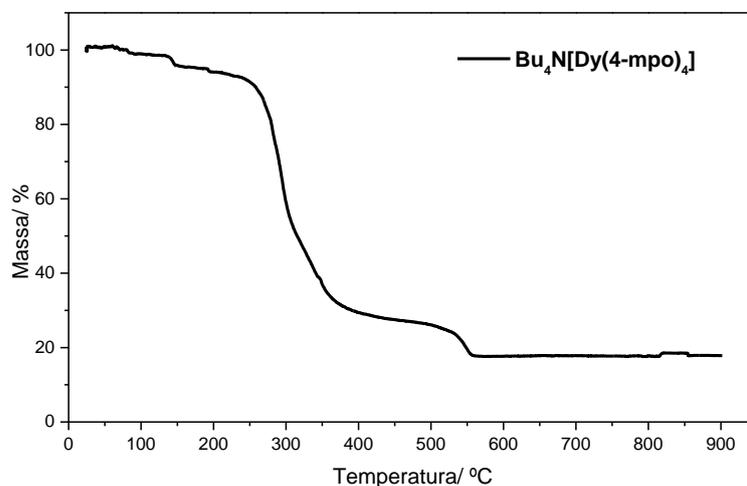


Tabela 5. Perda de massa de solvente e resíduo pela análise termogravimétrica para os compostos de coordenação.

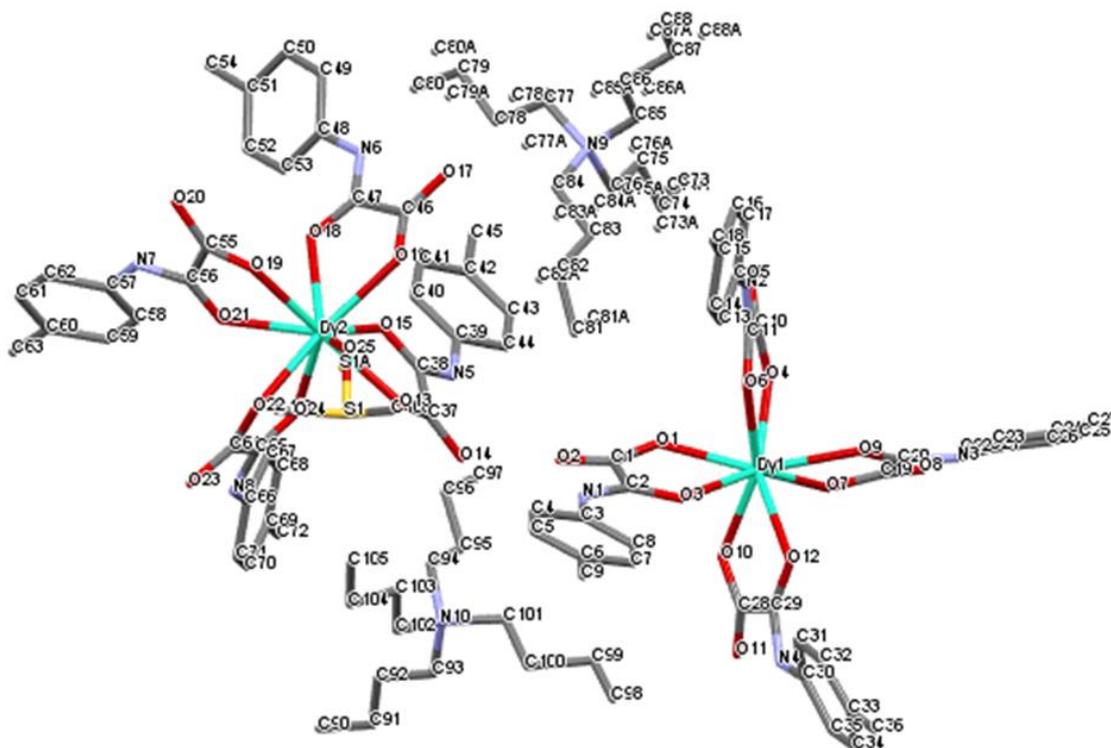
$\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{4-mpo})_4]$	Perda de solvente (%) $5\text{H}_2\text{O} + \text{DMSO}$	Erro relativo (%)	Resíduo (%)	Composição resíduo
Dy Teórico	6,99	0,29	15,52	Dy_2O_3
Dy Experimental	7,01		17,27	
Ho Teórico	6,98	3,01	15,68	Ho_2O_3
Ho Experimental	7,19		20,19	
Tb Teórico	7,01	2,09	15,60	Tb_4O_7
Tb Experimental	7,16		18,25	
Gd Teórico	7,02	3,56	15,14	Gd_2O_3
Gd Experimental	7,27		19,68	

4.2.1. Estrutura cristalina do complexo $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Dy}(\text{4-mpo})_4]$

O composto de coordenação com o íon Dy teve sua estrutura elucidada por difração de raio-X de monocristal como será discutido a seguir.

Na célula unitária do composto $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Dy}(\text{4-mpo})_4]$ é possível observar a presença de dois centros metálicos de disprósio onde duas unidades de tetrabutilamônio são os contra-íons, além de cinco moléculas de água de hidratação. Cada centro metálico está coordenado a quatro ligantes 4-mpo. Em um dos íons complexos presentes na célula apresenta além dos 4 ligantes 4-mpo, uma molécula de DMSO, que foi o solvente usado (Figura 27). Dessa forma a fórmula molecular do complexo é $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Dy}(\text{4-mpo})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

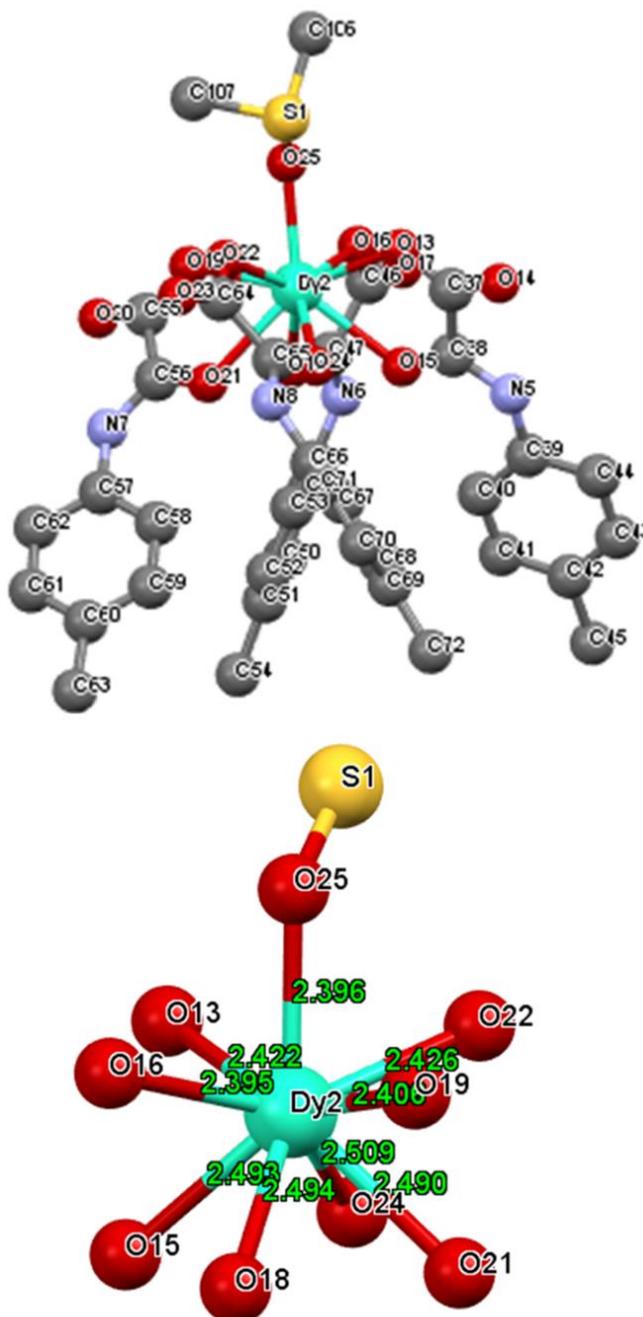
Figura 27. Representação da estrutura cristalina de $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Dy}(\text{4-mpo})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ utilizando o programa Mercury. Os Hidrogênios e as águas foram omitidos para melhor visualização.



A estrutura cristalina do composto $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Dy}(\text{4-mpo})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ apresenta uma célula triclinica. A geometria ao redor de apenas um dos centros metálicos é antiprismática quadrada encapusada, em que o antiprisma é formado pelos oito átomos de oxigênio do grupo oxamato, e o oxigênio do solvente DMSO é coordenado no topo. No outro íon complexo presente na estrutura não apresenta o ligante DMSO. Os quatro oxigênios do grupo amida de cada ligante, formam um dos planos do antiprisma com as distâncias de

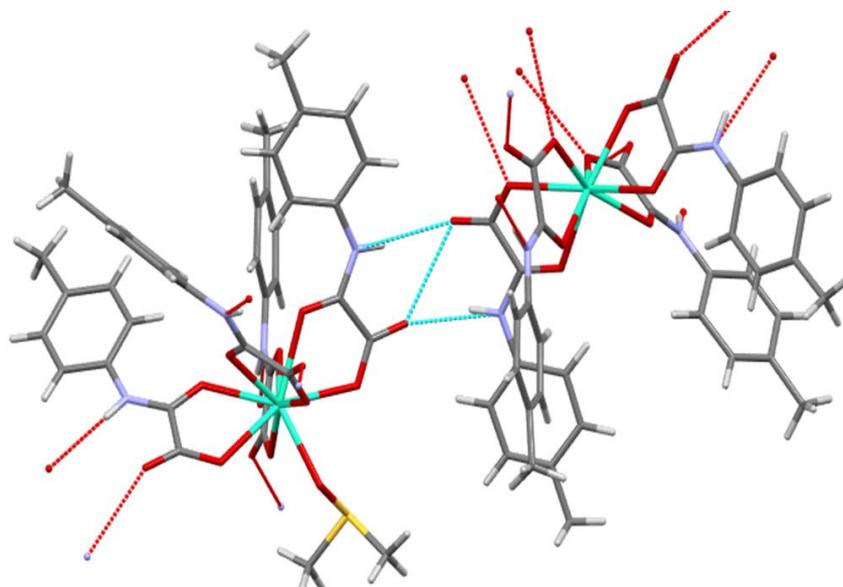
ligação Dy–O, iguais a 2,490; 2,493; 2,494 e 2,509 Å, já os oxigênios do ânion carboxilato formam a outra base do antiprisma com ligações Dy–O mais curtas 2,395; 2,406; 2,422 e 2,426 Å. A ligação entre Dy–O do DMSO tem 2,396 Å e está no topo do antiprisma, como pode ser visto na Figura 28.

Figura 28. Representação da coordenação do disprósio com ligante oxamato da estrutura (Bu₄N)[Dy(4-mpo)₄].H₂O e as distâncias entre as ligações Dy–O.



Os íons complexos interagem entre si através de ligações de hidrogênio, como apresentado na Figura 29. As ligações de hidrogênio ocorrem entre os átomos de oxigênio dos grupos carbonil e entre as amidas do ligante oxamato presentes no outro íon complexo.

Figura 29. Representação da ligação de hidrogênio entre os dois íons complexos presentes na estrutura. Os dois cátions tetrabutilamônio e as moléculas de água foram omitidas para melhor visualização (Dy, O, N, S, C, H).



Alguns dados obtidos do refinamento da estrutura $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Dy}(4\text{-mpo})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ se encontram na Tabela 6.

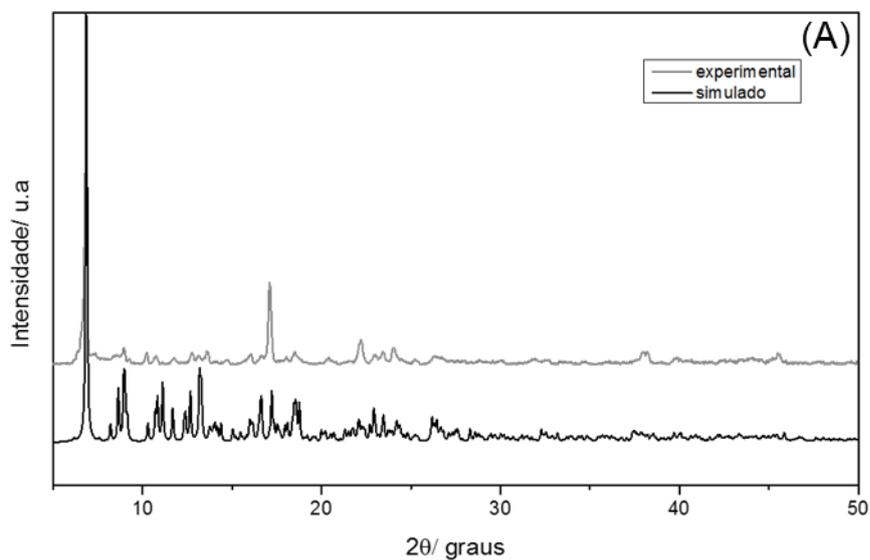
Tabela 6. Dados cristalográficos de $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Dy}(4\text{-mpo})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

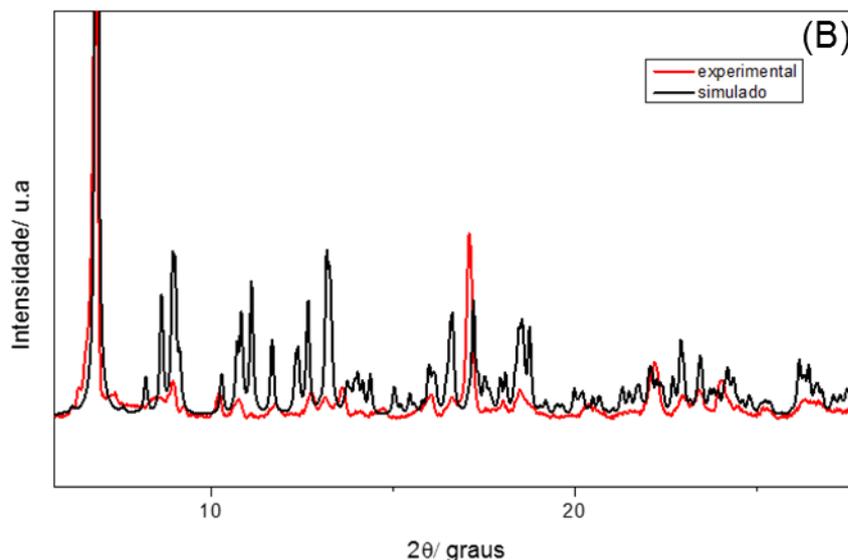
Fórmula molecular	$\text{C}_{106} \text{H}_{152} \text{Dy}_2 \text{N}_{10} \text{O}_{30} \text{S}$
Massa molar/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2403,46
Grupo espacial	P-1
Z/Z'	Z:2 Z':1
a / Å	15.1482(6)
b / Å	15.1592(6)

$c / \text{Å}$	27.1721(11)
$\alpha / ^\circ$	76.305(3)
$\beta / ^\circ$	77.195(3)
$\gamma / ^\circ$	89.203(3)
$V / \text{Å}^3$	5906.59

Para verificar se o conjunto de cristais obtidos possui a mesma estrutura do composto elucidado com a difração do monocristal mostrado acima, fez-se a simulação do padrão de difração de raios-X de policristais teórico e comparou-se com o do padrão de difração experimental para o $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Dy}(\text{4-mpo})_4]$. A comparação entre os dois padrões de difração está mostrada na Figura 30.

Figura 30. Comparação entre os difratogramas de raios-X de policristais experimental e simulado da amostra $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Dy}(\text{4-mpo})_4]$. A) Difratogramas separados e B) difratogramas sobrepostos para melhor visualização.

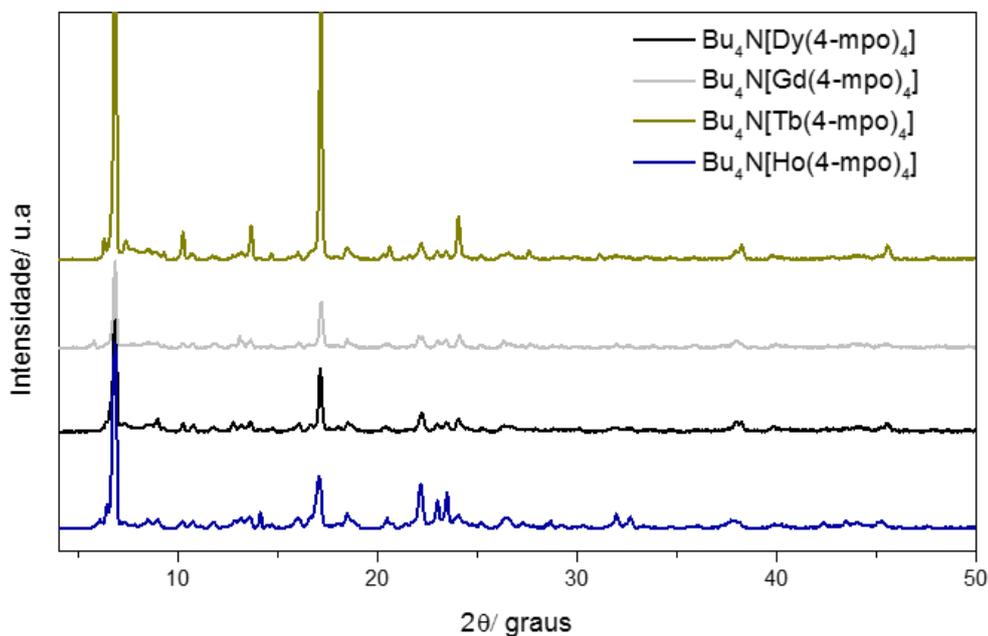




A partir da comparação dos difratogramas verifica-se a coincidência dos picos mais intensos, tendo em vista que a posição dos picos é associada apenas aos planos cristalográficos e aos parâmetros de rede do composto, conclui-se que os compostos de coordenação são isoestruturais. A diferença na intensidade dos picos e alguns picos experimentais apresentarem-se levemente deslocados em relação aos picos simulados pode indicar que o material em pó apresenta baixa cristalinidade. O conjunto de policristais pode apresentar mais de uma fase desta mesma estrutura e sendo a estrutura elucidada por difração de monocristal com dois compostos de coordenação com diferente número de coordenação pode justificar assim a baixa compatibilidade dos padrões.

Para analisar a estrutura dos demais cristais não submetidos ao experimento de difração de raios-X de monocristal, comparou-se os difratogramas dos outros compostos de coordenação com o difratograma da estrutura elucidada, como mostrado na Figura 31. Através da comparação dos difratogramas verifica-se grande coincidência na posição e formato de picos, portanto conclui-se que os compostos de coordenação são isoestruturais.

Figura 31. Difração de raios-X de policristais para os compostos de coordenação.

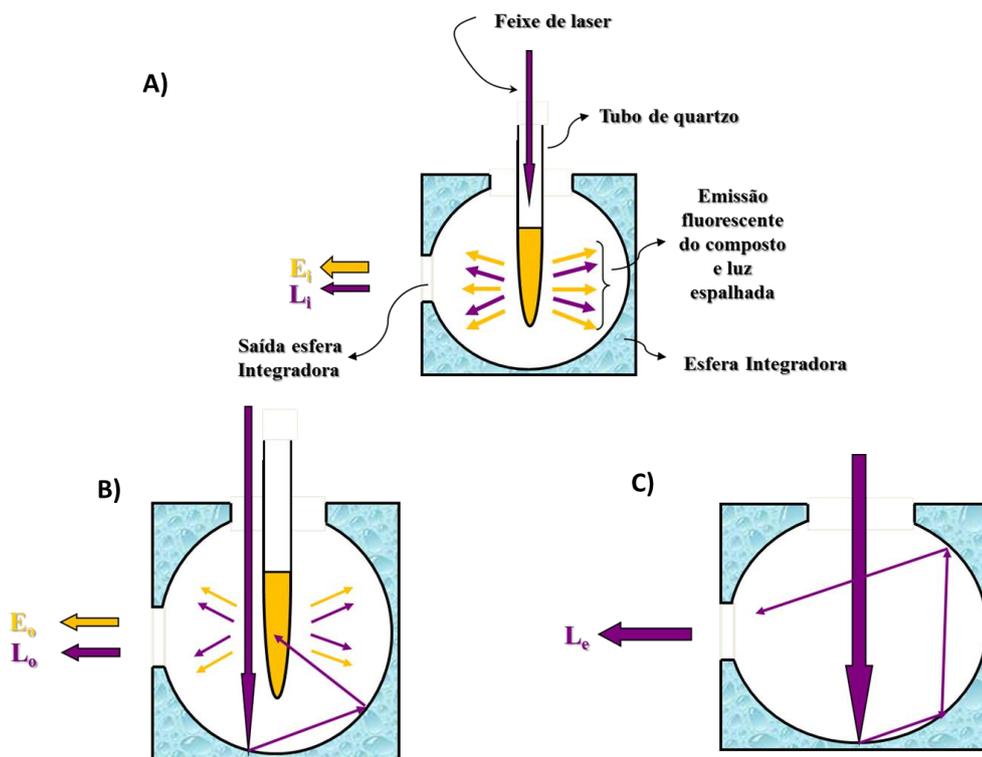


4.3. Estudos fotofísicos

Visando conhecer mais detalhes dos aspectos estruturais e o comportamento dos complexos frente a análises de espectroscopias de absorção e fluorescência, medidas absolutas de eficiência quântica de todos os compostos foram obtidas utilizando-se uma esfera integradora e o método proposto por MELLO, 1997. Neste procedimento três medidas são requeridas, sendo a primeira delas uma medição direta, realizada com a amostra fluorescente na esfera e no caminho do feixe incidente, a segunda medição é uma medida indireta, a amostra fluorescente está dentro da esfera, mas fora do caminho do feixe incidente, e a terceira medição é realizada sem a amostra fluorescente na esfera, como exemplificado na Figura 32 (LEYRE, 2014). A Figura 33 ilustra os espectros obtidos na determinação da eficiência quântica da solução de 4-mpo em DMSO. Nesta abordagem, a região espectral está dividida em dois componentes: “L”, que é a região de comprimento de onda da irradiação incidente (Figura 33a) e E, que é a região de comprimento de onda

de emissão da amostra (Figura 33b). Observa-se que quando nenhuma amostra está presente na esfera, nenhum sinal será detectado na região E (Figura 32b).

Figura 32: Representação das montagens utilizadas nas medições experimentais; A) medida direta; B) medida indireta e C) medida sem amostra. As setas amarelas representam a emissão da amostra fluorescente e as setas em lilás da emissão do feixe do laser espalhado.



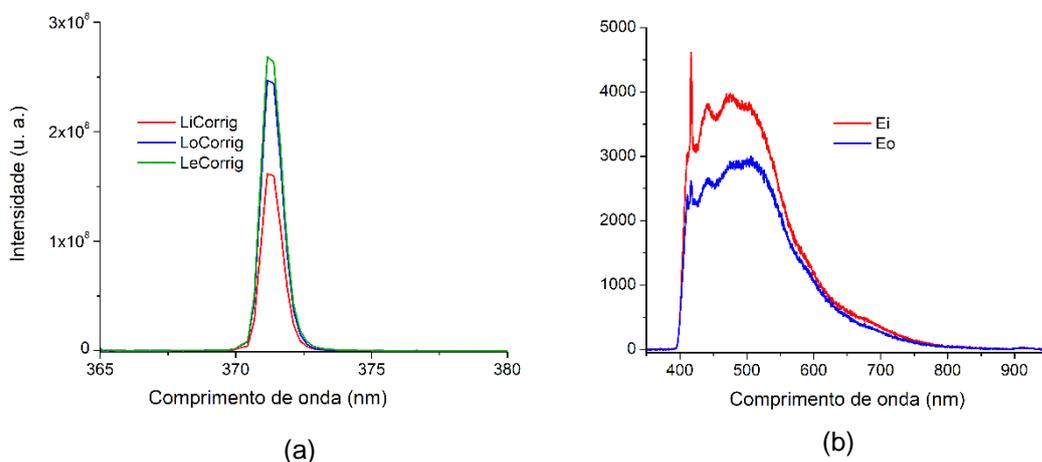
Como resultado dessas medições, tem-se cinco parâmetros necessários para a determinação da eficiência quântica, sendo eles $E_i(\lambda)$ e $E_o(\lambda)$ que são, respectivamente, a luminescência integrada como um resultado da excitação direta da amostra e a excitação secundária, proveniente da luz da excitação refletida nas paredes da esfera atingindo a amostra. A é a absorvância, encontrada pelos perfis de excitação integrados para duas situações: $L_i(\lambda)$, a excitação integrada quando a amostra é excitada diretamente, $L_o(\lambda)$ que é a excitação integrada quando a luz de excitação atinge a parede da esfera e, por fim, $L_e(\lambda)$ que é o perfil de excitação integrado para a esfera vazia (PALLSSON, 2002). Esses

parâmetros resultam no valor de eficiência quântica de fotoluminescência de acordo com a Equação 1:

$$\Phi_{PL} = \frac{E_i(\lambda) - (1-A)E_0(\lambda)}{L_E(\lambda)A} \quad (1)$$

onde $A = \frac{L_0(\lambda) - L_i(\lambda)}{L_i(\lambda)}$ (2)

Figura 33. Solução 4-mpo em DMSO Exc = 371 nm a) emissão da luz espalhada do laser excitado e b) emissão de fluorescência da amostra.



O mesmo procedimento foi utilizado para a determinação da eficiência quântica dos complexos de lantanídeos em solução como pode ser observado nas Figuras 33 e 34.

Figura 34. Parâmetros para determinação da eficiência quântica dos complexos Dy-4mpo em solução.

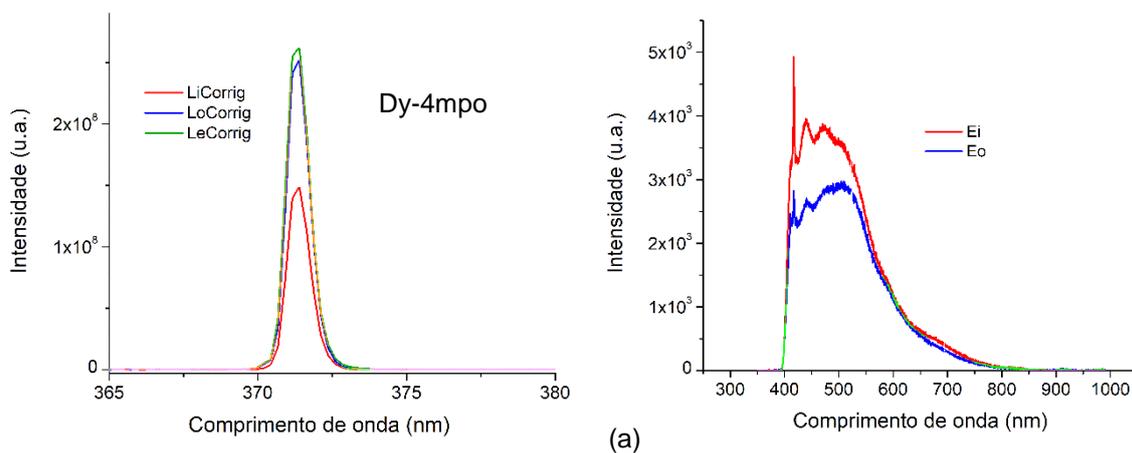
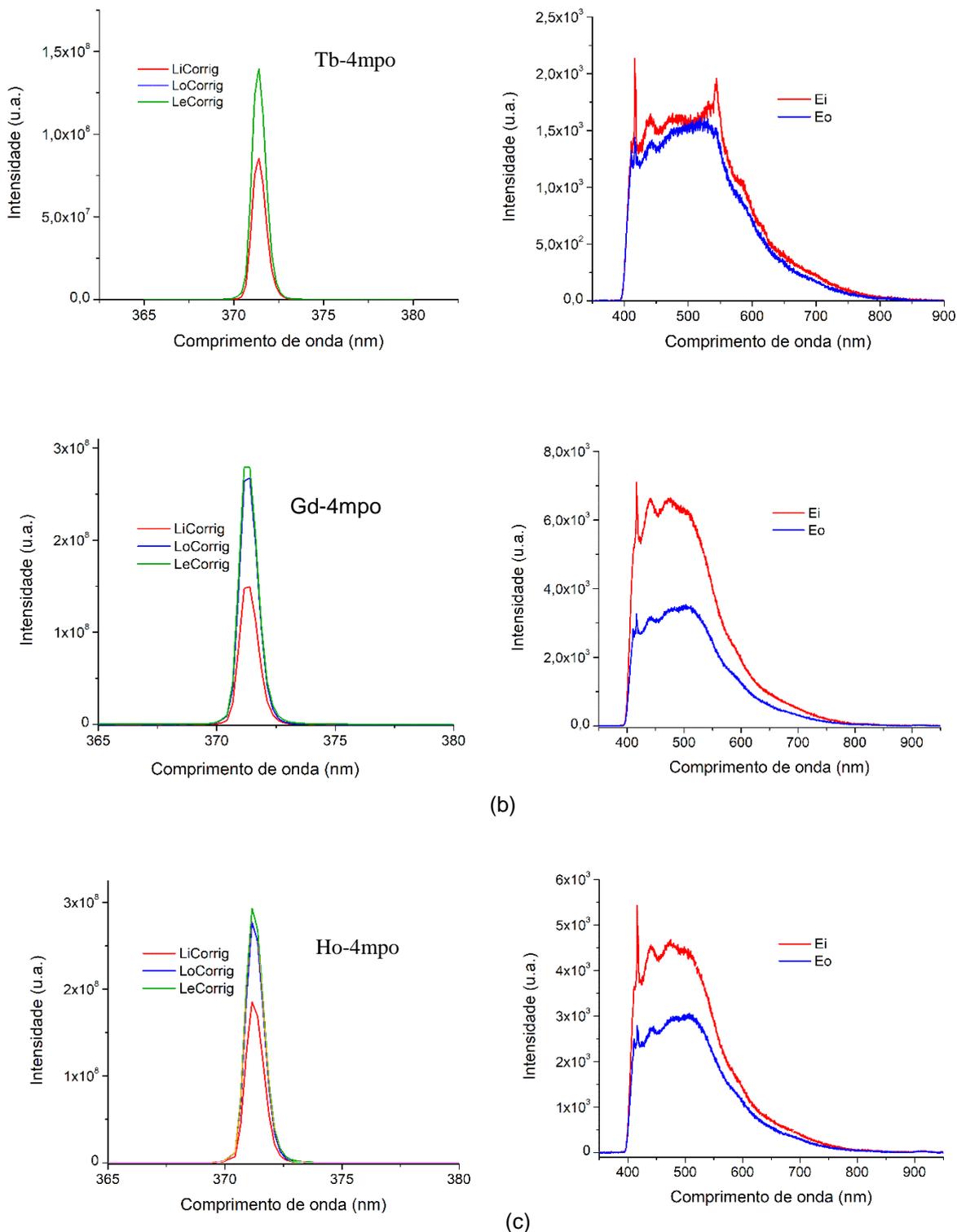


Figura 35. Parâmetros para determinação da eficiência quântica dos complexos (a) Tb-4mpo (b) Gd-4mpo e (c) Ho-4mpo em solução.



Para as medidas do sólido os parâmetros se encontram na Figuras 36 e 37.

Figura 36. Parâmetros para determinação da eficiência quântica dos complexos (a) Dy-4mpo e (b) Tb-4mpo sólidos.

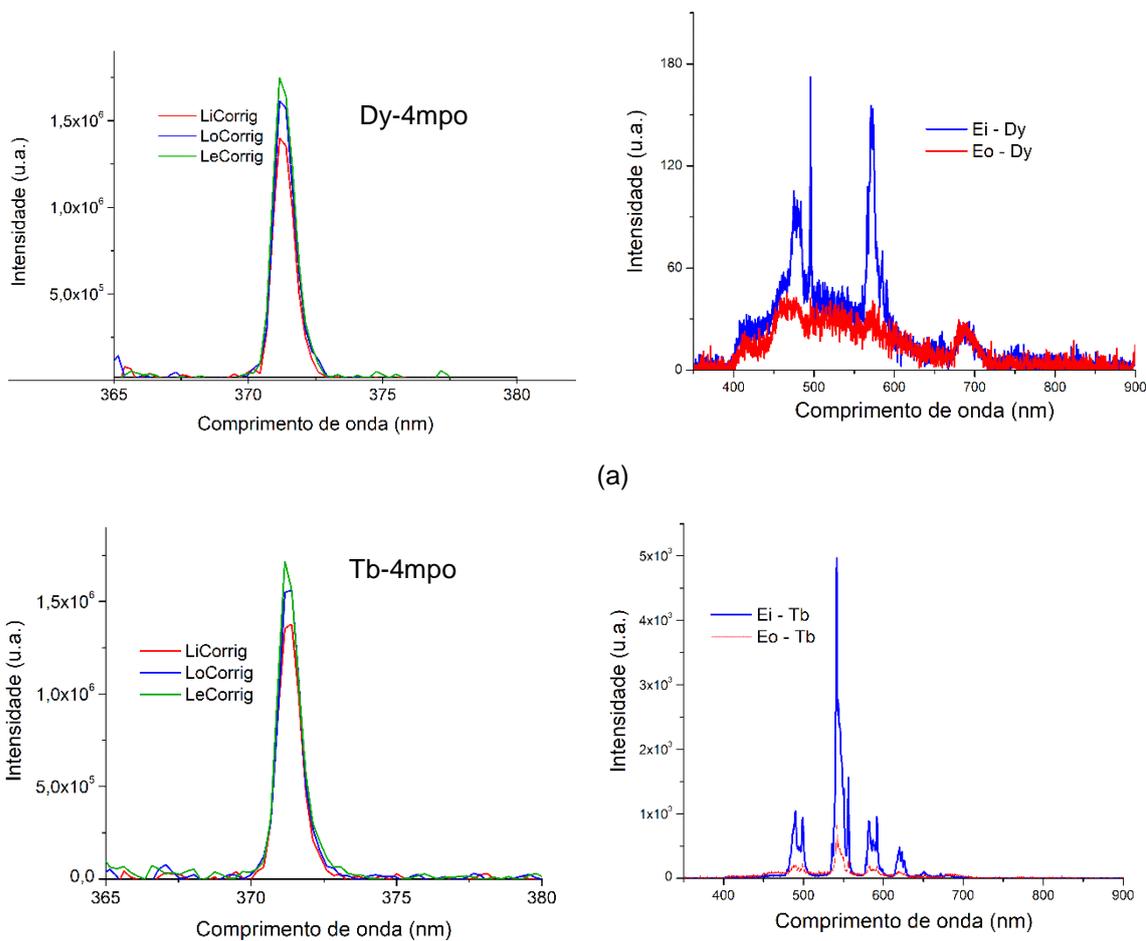
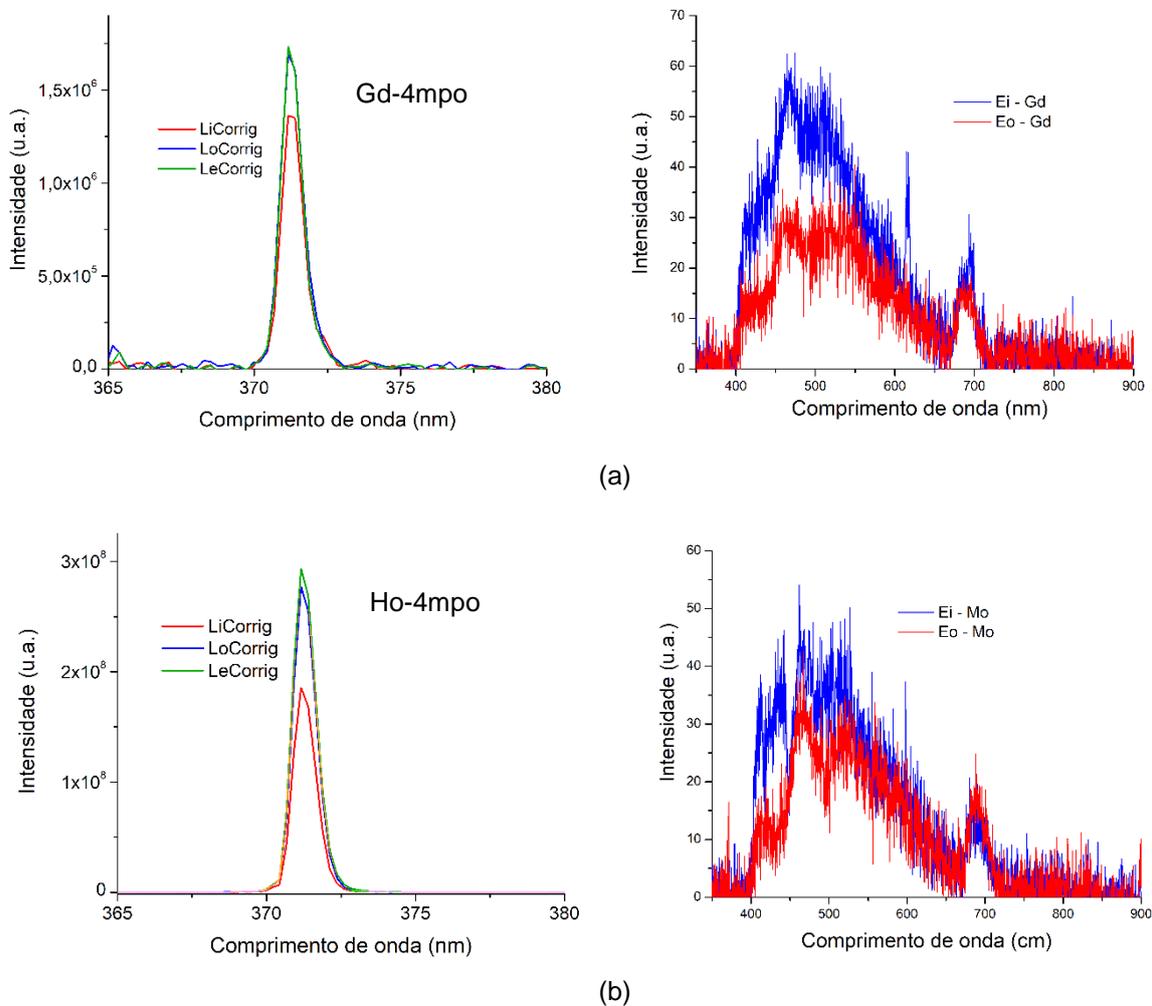


Figura 37. Parâmetros para determinação da eficiência quântica dos complexos (a) Gd-4mpo e Ho-4mpo.



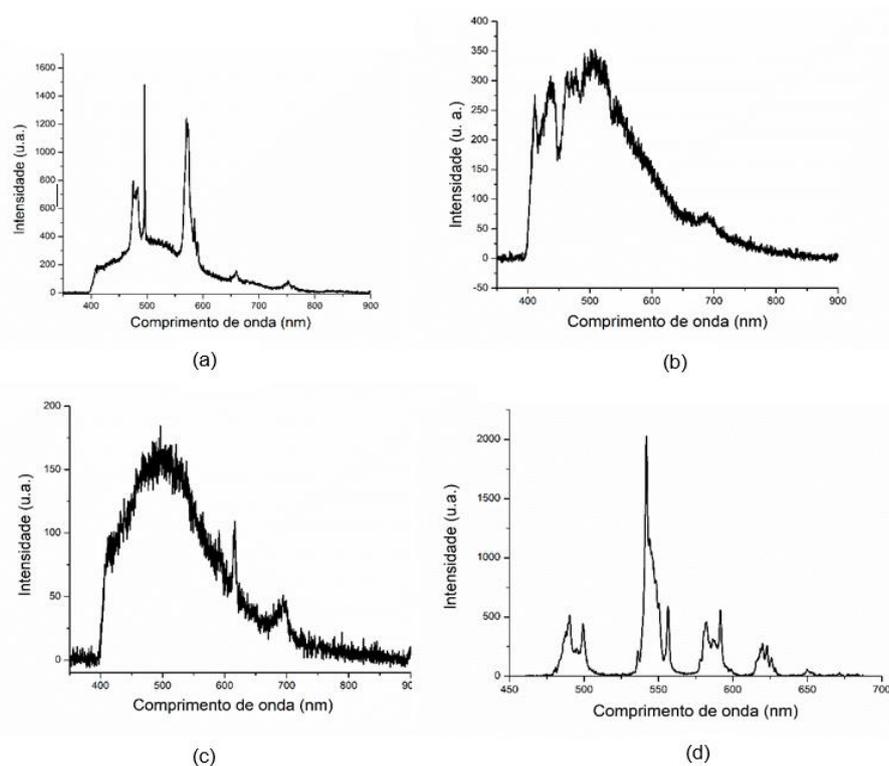
Os valores de eficiência quântica obtidos através desse procedimento se encontram descritos na Tabela 7.

Tabela 7. Valores de eficiência quântica dos compostos estudados.

Eficiência Quântica (Φ)		
Solução	Material	Φ
Solução	4mpo	0.35 %
Solução	Dy-4mpo	0.33 %
Solução	Gd-4mpo	0.62 %
Solução	Ho-4mpo	0.45 %
Solução	Tb-4mpo	0.29 %
Sólido	Dy-4mpo	2.15 %
Sólido	Gd-4mpo	1.15 %
Sólido	Ho-4mpo	0.66 %
Sólido	Tb-4mpo	16.2 %

As excelentes propriedades fotofísicas dos complexos trivalentes de lantanídeos podem ser atribuídas pela blindagem dos orbitais 4f pelas subcamadas 5d6s² preenchidas, resultando em características espectrais especiais, tais como linhas de emissão estreitas e emissões de cor puras, que são quase inafetadas pelo campo ligante (SILVA, 2019). Os espectros de emissão dos complexos obtidos são mostrados na Figura 38.

Figura 38. Espectros de emissão dos complexos do ligante 4mpo com (a) Dy, (b) Ho, (c) Gd e (d) Tb. (Exc = 371 nm).



Comparando os resultados obtidos com a literatura temos que complexos trivalentes de lantanídeos apresentam valores de eficiência quântica mais altos que os encontrados neste trabalho como pode ser visto na revisão Bunzli, 2015. Porém para melhor comparação procurou-se resultados com o ligante do tipo oxamato e os mesmos lantanídeos utilizados neste trabalho e ainda não há relatos suficientes para comparação, mas podemos citar um trabalho de Maciel e colaboradores (Maciel,2021), onde eles utilizaram o ligante oxamato e o íon Tb(III) obtendo uma eficiência quântica de 7,8 aproximadamente metade do valor obtido neste trabalho.

O nosso grupo de pesquisa está estudando esses complexos e em um resultado ainda não publicado, substituiu o grupo metila do ligante pelo halogênio cloro e sintetizou-se um complexo utilizando o íon Tb(III) e o resultado da eficiência quântica obtido é de 31,9 quase duas vezes maior que deste trabalho. Sendo o grupo metila ativador do anel aromático e o cloro desativador do anel aromático esse resultado pode indicar que grupos ativadores ligados ao anel aromático não favorece o processo de luminescência, contudo com apenas um resultado não é possível confirmar essa informação sendo necessário mais estudos.

Em termos gerais, os complexos aqui descritos apresentam importantes propriedades fotofísicas que os tornam importantes candidatos para estudos mais aprofundados de suas características fotofísicas.

Vale salientar que devido a pandemia causada pelo novo corona vírus iniciada em 2020 e potencialmente agravada a partir de março do mesmo ano, o trabalho aqui apresentado não pode ser completamente finalizado devido as dificuldades e restrições ocasionadas pela pandemia. Neste sentido, não foi possível concluir os estudos visando a determinação de propriedades importantes dos complexos aqui descritos, como por exemplo, propriedades magnéticas. É nosso objetivo realizar estes estudos em um futuro próximo, tendo como perspectivas futuras a produção de material adequado para uma publicação em um jornal de alto impacto e visibilidade internacional. Apesar das dificuldades em concluir este trabalho, a pandemia nos proporcionou esforços inimagináveis e o presente trabalho é fruto de extrema dedicação e responsabilidade para com a ciência e o Programa de Pós-graduação do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

5. CONCLUSÃO

Foram sintetizados e caracterizados as estruturas dos ligantes 4-mpo e $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$. Analisando-se os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C e da pequena faixa de fusão pode-se afirmar que os materiais foram preparados e caracterizados de forma correta e inequívoca para os estudos subsequentes envolvendo a síntese dos compostos de coordenação.

Foram sintetizados e caracterizados quatro complexos inéditos contendo íons lantanídeos Gd(III), Tb(III), Dy(III) e Ho(III) e o respectivo ligante oxamato. Além de diversos métodos espectroscópicos e espectrométricos empregados na determinação estrutural dos complexos, a estrutura do complexo $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Dy}(4\text{-mpo})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ foi resolvida por difração de raios-X de monocristal reconfirmando o padrão estrutural das substâncias aqui preparadas e suas características isoestruturais.

Estudos fotofísicos dos complexos sintetizados foram realizados, com a determinação da eficiência quântica de fluorescências dos compostos em solução e em fase sólida (pó). As melhores eficiências quânticas foram obtidas com os complexos Gd-4mpo (0,62 %) em solução e Tb-4mpo (16,2 %) em fase sólida.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRITO, H. F. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 304, p. 336–339, 2000.
- BÜNZLI, J. C. G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 12, p. 1048–1077, 2005.
- BUNZLI, J. C. G.; On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293, p. 19–47, 2005.
- CAHILL, C. L.; LILL, T. DE; FRISCH, M. Homo- and heterometallic coordination polymers from the f elements. **Cryst Eng Comm**, p. 15–26, 2007.
- CARVALHO, G. B. **Síntese, caracterização e investigação da fotoluminescência de complexos da pirazinacarboxamida com íons lantânio e lantanídeos**. 2016. Tese Doutorado. Programa de pós-graduação em química; Universidade Federal do Rio Grande do Norte Instituto de Química.
- CASTRO, I. et al. Dicopper(II) pyrazolenophanes: Ligand effects on their structures and magnetic properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 135–152, 2016.
- CORRÊA, L. A. **Síntese, caracterização e estudos luminescentes de novos híbridos orgânico-inorgânicos: complexos de eu(iii), tb(iii) e gd(iii) com ligantes 1,3-dicarbonílicos não usuais**. 2017. Dissertação de mestrado. Instituto de Ciências Exatas Departamento de Química; Universidade Federal de Minas Gerais.
- COTRUVUO, J. A. The Chemistry of Lanthanides in Biology: Recent Discoveries, Emerging Principles, and Technological Applications. **ACS Central Science**, v. 5, n. 9, p. 1496–1506, 2019.
- COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. [s.l: s.n.].
- CUNHA, T. T. et al. Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas de um polímero de coordenação contendo cobalto(II) e cobre(II). **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1776–1781, 2012.
- DA CUNHA, T. T. et al. Slow magnetic relaxation in mononuclear gadolinium(III) and dysprosium(III) oxamate complexes. **Polyhedron**, v. 169, p. 102–113, 2019.
- DHERS, S.; FELTHAM, H. L. C.; BROOKER, S. A toolbox of building blocks, linkers and crystallisation methods used to generate single-chain magnets. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 296, p. 24–44, 2015.

- DIAS, M. C. et al. A new molecular magnetic semiconductor based on tetrathiafulvalene (tff) and oxamato ligand (opba): $[tff]_2[Cu(opba)] \cdot H_2O$. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 7, p. 1274–1282, 2010.
- DUL, M. et al. Supramolecular coordination chemistry of aromatic polyoxalamide ligands : A metallosupramolecular approach toward functional magnetic materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 19–20, p. 2281–2296, 2010.
- ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J. C. G. Rare earths: Jewels for functional materials of the future. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 6, p. 1165–1176, 2011.
- FERRANDO-SORIA, J. et al. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of $M II Cu II$ chains (M=Mn and Co) with sterically hindered alkyl-substituted phenyloxamate bridging ligands. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 7, p. 2176–2188, 2011.
- FERRANDO-SORIA, J. et al. Molecular magnetism, quo vadis? A historical perspective from a coordination chemist viewpoint☆. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 339, p. 17–103, 2017.
- FORTEA-PÉREZ, F. R. et al. Slow Magnetic Relaxation in a Hydrogen-Bonded 2D Array of. **Inorganic Chemistry**, p. 4777–4779, 2013.
- GIMAEV, R. R. et al. Magnetic and electronic properties of heavy lanthanides (Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Tm). **Crystals**, v. 11, n. 2, p. 1–26, 2021.
- GUEDES, G. P. et al. Compostos magnéticos moleculares - O desenvolvimento de novos materiais magnéticos nanoestruturados. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1756–1764, 2010.
- JOURNAUX, Y. et al. Design of Magnetic Coordination Polymers Built from Polyoxalamide Ligands: A Thirty Year Story. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2018, n. 3, p. 228–247, 2018.
- KACZMAREK, M. T. et al. Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 370, p. 42–54, 2018.
- KALINKE, L. H. G. **Polímeros de coordenação: estratégias, design de ligantes oxamato, síntese e caracterização** Lucas Hoffmann Greggi Kalinke. 2019.
- KUMAR, G.; GUPTA, R. Molecularly designed architectures-the metalloligand way. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 24, p. 9403–9453, 2013.

- LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. [s.l: s.n.].
- LAZARIDOU, V. et al. Synthesis, physical properties and spectroscopic studies of oxamato (-1) lanthanide(III) complexes. **Journal of The Less-Common Metals**, v. 158, n. 1, p. 1–14, 1990.
- LEYRE, S. et al. Absolute determination of photoluminescence quantum efficiency using an integrating sphere setup. **Review of scientific instruments** vol. 85, p. 123115, 2014.
- LIMA, N. B. DE. **Complexos de európio: intensificação da luminescência, nova rota de síntese e seus aspectos termodinâmicos**. 2015. Tese Doutorado. Centro de Ciências Exatas e da Natureza Departamento de Química Fundamental Universidade Federal de Pernambuco.
- L.-O. Pallsson, A.P. Monkman, Measurements of Solid-State Photoluminescence Quantum Yields of Films Using a Fluorimeter. **Adv. Mater.** 2002, 14, 757.
- MARQUES, L. F. **Novos complexos de lantanídeos contendo ânions carboxilatos e ligantes nitrogenados: busca por novos dispositivos moleculares conversores de luz**. 2014. Tese de doutorado. Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora.
- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.
- MACIEL, J. W. O. et al. Europium(III), Terbium(III), and Gadolinium(III) Oxamato-Based Coordination Polymers: Visible Luminescence and Slow Magnetic Relaxation. **Inorganic Chemistry**, v. 60, p. 6176–6190.
- MELLO, J. C. de, et al. An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence Quantum Efficiency. **Adv. Mater.** Vol 9, p. 230, 1997.
- MORITA, T.; ASSUMPCÃO, R. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança e descarte de produtos químicos**. p. 1–336, 2007.
- PAPADIMITRIOU, C. et al. The preparation and X-ray structure of $[\text{Ho}(\text{oxam})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. **Inorganica Chimica Acta**, v. 267, n. 2, p. 299–303, 10 jan. 1998.
- PARDO, E. et al. Ligand design for multidimensional magnetic materials: A metallosupramolecular perspective. **Dalton Transactions**, n. 21, p. 2780–2805,

- 2008a.
- PARDO, E. et al. A Metallacryptand-Based Manganese(II)–Cobalt(II) Ferrimagnet with a Three-Dimensional Honeycomb Open-Framework Architecture. **Angewandte Chemie**, v. 120, n. 22, p. 4279–4284, 2008b.
- PEREIRA, C. L. M. et al. A crystalline phase transition and optical properties in a Co II/CuII oxamato-bridged ferrimagnetic chain. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 24, p. 5018–5025, 2005.
- PERLEPES, S. P. et al. Lanthanide(III) Complexes of Oxamic Acid. **Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences**, v. 36, n. 6, p. 697–703, 1981.
- RAMALINGAM, S. K.; SOUNDARARAJAN, S. Dimethyl sulphoxide complexes of lanthanide and yttrium nitrates. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 29, n. 7, p. 1763–1768, 1967.
- SILVA, A. A. Estudo das propriedades ópticas e estruturais de espinélios do tipo $ZnAl_2O_4$ contendo Eu^{3+} ou Tb^{3+} . 2008. Dissertação mestrado. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista
- SILVA, M.A. et al. A new photoluminescent terbium(III) coordination network constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid: Synthesis, structural characterization and application as a potential marker for gunshot residues. **Inorganica Chimica Acta**, vol. 495, p. 118967, 2019.
- SIMÕES, T. R. G. **Síntese de Magnetos Moleculares à Base de Ligantes Derivados de Fenilenobis(oxamato) via Estratégia Metalosupramolecular**. 2014. Tese doutorado. Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais.
- SOUSA FILHO, P. et al. Terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1208–1224, 2019.
- STUMPF, H. O. et al. Crystal Structure and Metamagnetic Behavior of the Ferrimagnetic Chain Compound $MnCu(opba)(H_2O)_2 \cdot DMSO$ ($opba = o$ -Phenylenebis(oxamato) and $DMSO =$ Dimethyl Sulfoxide). **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 25, p. 5687–5691, 1993a.
- STUMPF, H. O. et al. Dimensionality of MnII/CuII Bimetallic Compounds and Design of Molecular-Based Magnets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n.

- 15, p. 6738–6745, 1993b.
- TEO, R. D.; TERMINI, J.; GRAY, H. B. Lanthanides: Applications in Cancer Diagnosis and Therapy. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 59, n. 13, p. 6012–6024, 2016.
- VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory. **Journal of Chemical Education**, v. 88, n. 6, p. 731–738, 2011.
- VAZ, R. C. A. **Estudo magneto-estrutural de compostos de coordenação contendo lantanoides e ligantes do tipo oxamato**. 2018. Instituto de Ciências Exatas- Departamento de Química Universidade Federal de Minas Gerais.
- VELTSISTAS, P. G. et al. Synthesis and X-ray structure of an (oxamato)praseodymium polymer, $[\text{Pr}(\text{HNCOCO}_2)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$. **Polyhedron**, v. 14, n. 9, p. 1251–1253, 1995.
- ZHANG, L. et al. Investigation on the mechanism of adsorption and desorption behavior in cerium ions modified Y-type zeolite and improved hydrocarbons conversion. **Journal of Rare Earths**, v. 34, n. 12, p. 1221–1227, 2016.

Anexos

Figura 39. Espectro vibracional na região do Infravermelho do ligante $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$ e do complexo $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Gd}(4\text{-mpo})_4]$.

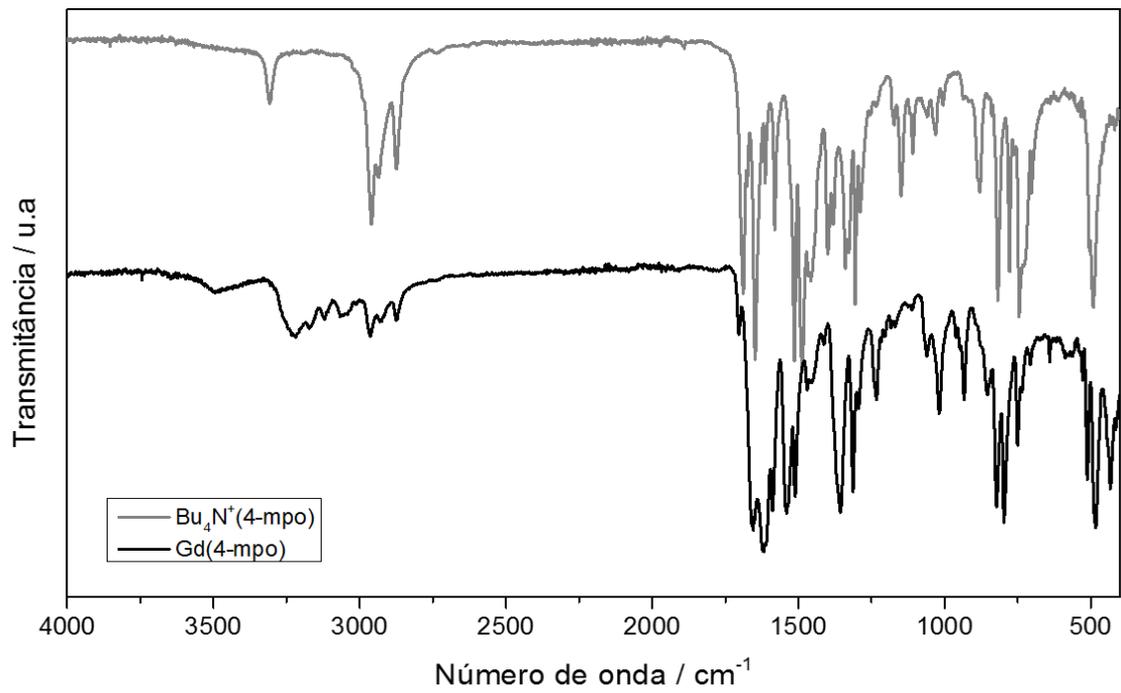


Figura 40. Espectro vibracional na região do Infravermelho do ligante $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$ e do complexo $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Tb}(4\text{-mpo})_4]$.

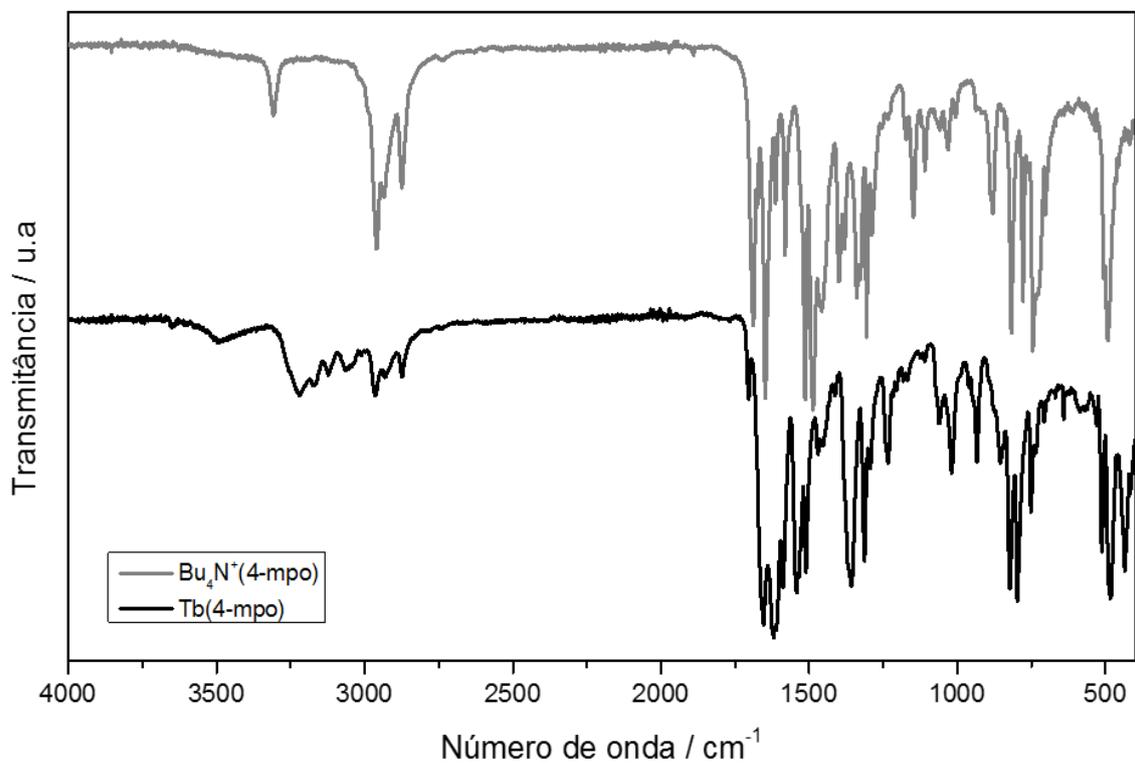


Figura 41. Espectro vibracional na região do Infravermelho do ligante $\text{Bu}_4\text{N}^+(4\text{-mpo})$ e do complexo $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ho}(4\text{-mpo})_4]$.

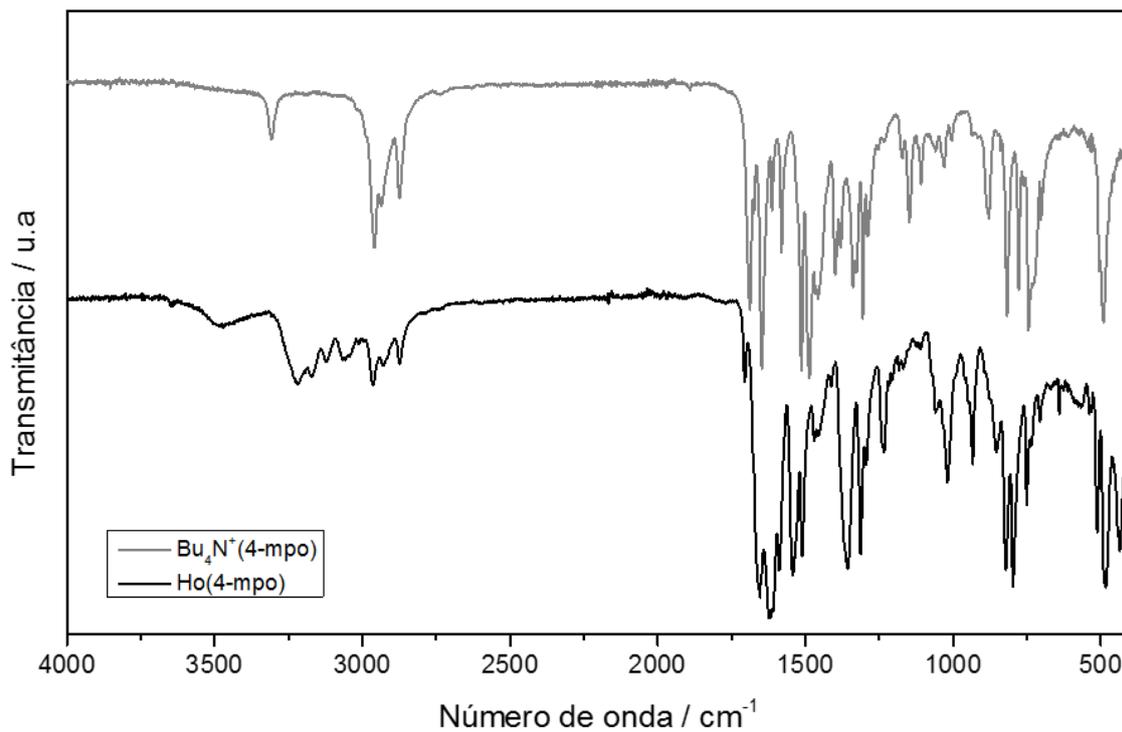


Figura 42. Análise termogravimétrica do composto de coordenação $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Tb}(4\text{-mpo})_4]$

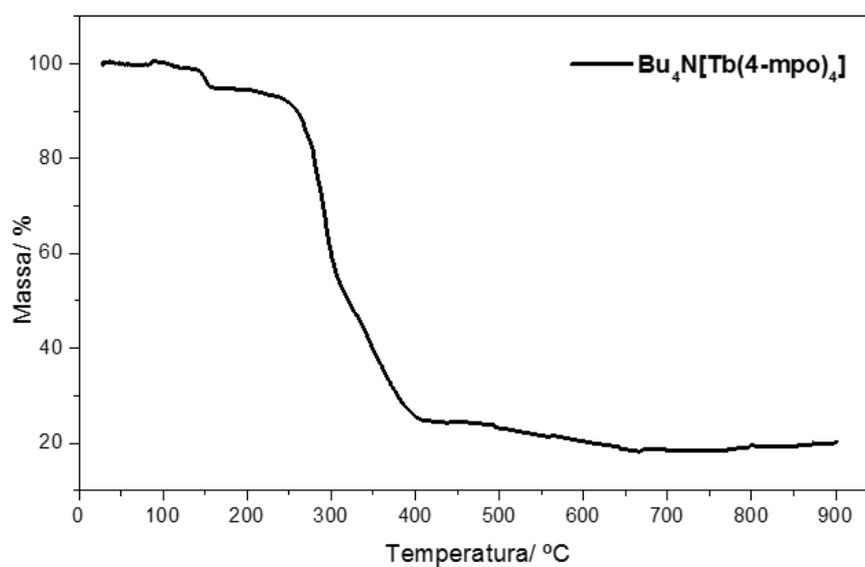


Figura 43. Análise termogravimétrica do composto de coordenação $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Gd}(\text{4-mpo})_4]$

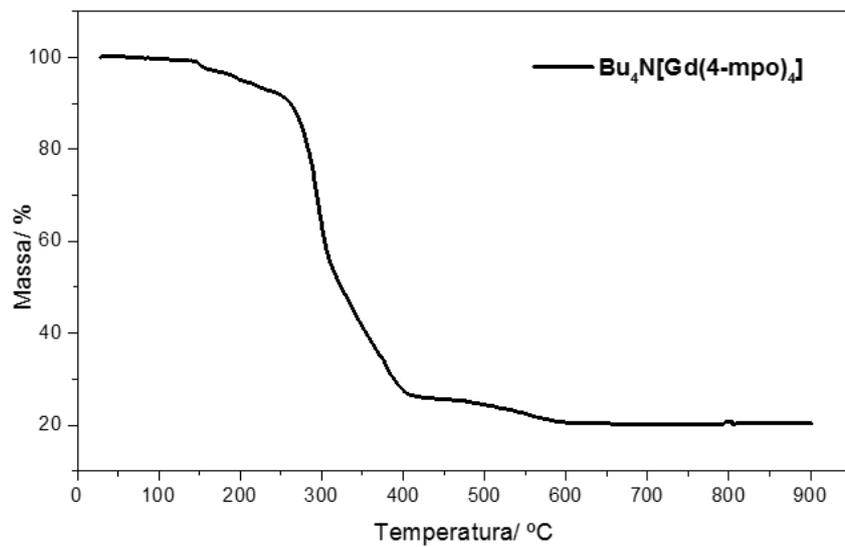


Figura 44. Análise termogravimétrica do composto de coordenação $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ho}(\text{4-mpo})_4]$

