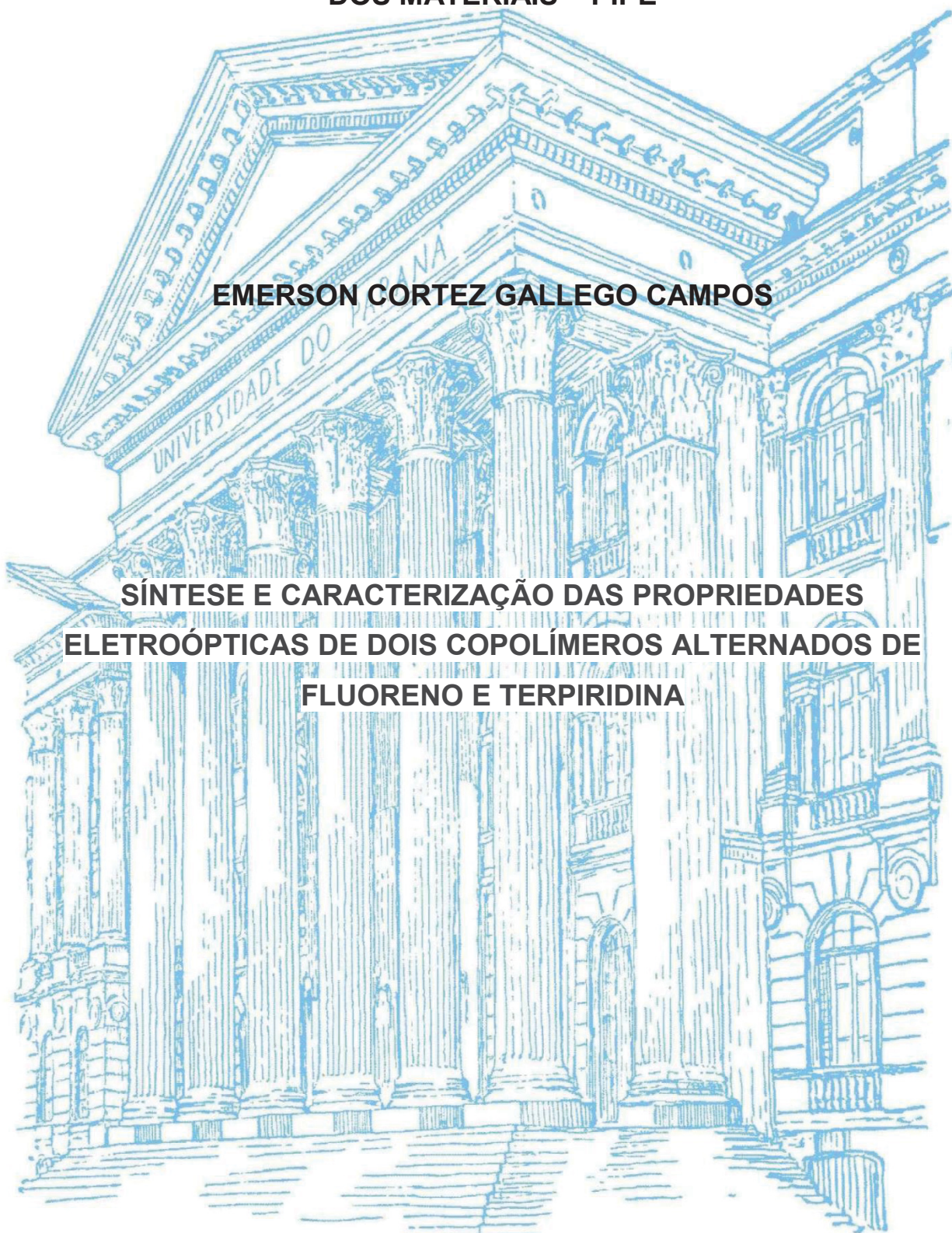


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DOS MATERIAIS – PIPE**

EMERSON CORTEZ GALLEGU CAMPOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES
ELETROÓPTICAS DE DOIS COPOLÍMEROS ALTERNADOS DE
FLUORENO E TERPIRIDINA**

**CURITIBA
2017**



EMERSON CORTEZ GALLEGO CAMPOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES
ELETROÓPTICAS DE DOIS COPOLÍMEROS ALTERNADOS DE
FLUORENO E TERPIRIDINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais – PIPE como requisito parcial à obtenção do título de mestre. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Leni C. Akcelrud
Coorientador: Dr. Denis Augusto Turchetti

**CURITIBA
2017**

C198s Campos, Emerson Cortez Gallego
Síntese e caracterização das propriedades eletroópticas de dois copolímeros alternados de fluoreno e terpiridina / Emerson Cortez Gallego Campos. – Curitiba, 2017.
94 f ; il. color : 30 cm.

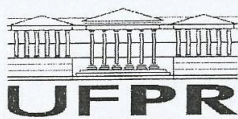
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, 2017.

Orientador: Leni Campos Akcelrud – Co-orientador: Denis Augusto Turchetti

Bibliografia: p. 85-94.

1. Polímeros conjugados. 2. Polímeros condutores. 3. Matelopolímeros. 4. Polimerização. 5. Copolímeros. 6. Policondensação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Akcelrud, Leni Campos. III. Turchetti, Denis Augusto . IV. Título.

CDD: 620.192



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ATA Nº330

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia vinte e dois de Fevereiro de dois mil e dezessete às 13:30 horas, na sala Auditório CEHPAR, UFPR Campus Politécnico, foram instalados os trabalhos de arguição do mestrando **EMERSON CORTEZ GALLEGO CAMPOS** para a Defesa Pública de sua Dissertação intitulada **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETROÓPTICAS DE DOIS COPOLÍMEROS ALTERNADOS DE FLUORENO E TERPIRIDINA**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: LENI CAMPOS AKCEL RUD (UFPR), JEFERSON FERREIRA DE DEUS (UTFPR), EVALDO RIBEIRO (UFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e o mestrando deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela aprovação do aluno. O mestrando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, LENI CAMPOS AKCEL RUD, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 22 de Fevereiro de 2017.

LENI CAMPOS AKCEL RUD

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

JEFERSON FERREIRA DE DEUS

Avaliador Externo (UTFPR)

EVALDO RIBEIRO

Avaliador Interno (UFPR)

Como é feliz o homem que acha a sabedoria e que obtém o entendimento, pois a sabedoria é muito mais proveitosa do que a prata e rende mais do que o ouro.

Provérbios: 3. 13 – 14

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de estudar e a força para perseverar.

À minha esposa Caroline Gallego Campos por me apoiar no desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

À querida Prof. Dr^a. Leni Campos Akcelrud por todo o conhecimento transmitido e por acreditar em meu trabalho.

Ao Coorientador Dr. Denis Augusto Turchetti por estar sempre presente e auxiliando nas sínteses, caracterizações dos polímeros e nos ensinamentos como um todo.

Ao Dr. Cristiano Zanlorenzi pelos ricos esclarecimentos teóricos da área e pela ajuda prestada na conclusão desse trabalho.

Ao Dr. Bruno Fernando Nowacki pelo apoio e por toda ajuda prestada ao longo da pesquisa.

A todos os amigos e parceiros do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS).

Aos colegas Gerald José e Tiago Scheffer pelos momentos de descontração.

A todos professores e funcionários do PIPE que contribuíram para que esse trabalho pudesse ser concluído.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	17
2 – MOTIVAÇÃO	20
2.1 – Objetivo Principal	20
2.2 – Objetivos Específicos	21
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 – Polímeros Semicondutores	22
3.2 – Estrutura Eletrônica dos Polímeros Semicondutores	22
3.3 – Polimerização: Reação de Acoplamento Suzuki	26
3.3.1 – Etapas da Reação de Acoplamento Suzuki	31
3.3.1.1 – Adição Oxidativa	31
3.3.1.2 – Transmetalção	31
3.3.1.3 – Eliminação Redutiva	32
3.4 – Dicroísmo Circular (CD) em Moléculas Ópticamente Ativas	32
3.5 – Metamateriais	34
3.6 – Metalopolímeros	35
3.6.1 – Ligantes Utilizados para Complexação de Íons Lantanídeos	37
3.6.2 – Propriedades dos Íons Lantanídeos	41
3.6.3 – Mecanismos de Transferência de Energia de Íons Lantanídeos	42
3.6.4 – Transições Eletrônicas do íon Térbio (III)	46
4. – MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 – Reagentes e Solventes	49
4.2 – Equipamentos	49
4.3 – Métodos Computacionais	50
4.4 – Breve Descrição das Técnicas Utilizadas	50
4.4.1 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	50
4.4.2 – Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	51
4.4.3 – Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	51
4.4.4 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	51
4.4.5 – Análise Termogravimétrica (TGA)	52
4.4.6 – Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)	52
4.4.7 – Espectroscopia de Dicroísmo Circular (CD)	53

4.5 – Experimental	53
4.5.1 – Síntese do poli[(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-6,6"-2,2':6',2"-terpiridina] (LaPPS71)	53
4.5.2 – Síntese do poli[(9,9-dihexilfluoreno-2,7-il)-alt-6,6"-(2,2':6',2"-terpiridina)] (LaPPS75).....	54
4.5.3 – Síntese do Complexo [Tb(acac) ₃ (terpi)] (Composto Modelo)	55
4.5.4 – Síntese do poli[(9,9-dihexilfluoreno-2,7-il)-alt-6,6"-(2,2':6',2"-terpiridina)] complexado com térbio nos sítios terpiridínicos (LaPPS75Tb)	56
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1 – Caracterizações do poli[(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-6,6"-2,2':6',2"-terpiridina] (LaPPS71).....	57
5.1.1 – Caracterização Estrutural	57
5.1.2 – Caracterização Térmica	63
5.1.3 – Caracterização Fotofísica.....	64
5.2 – Caracterizações da série do poli[(9,9-dihexilfluoreno-2,7-il)-alt-6,6"-(2,2':6',2"-terpiridina)] (LaPPS75).....	69
5.2.1 – LaPPS75	70
5.2.1.1 – Caracterização Estrutural	70
5.2.1.2 – Caracterização Térmica	73
5.2.1.3 – Caracterização Fotofísica.....	74
5.2.2 – [Tb(acac) ₃ (terpi)] (Composto Modelo)	76
5.2.2.1 – Caracterização Térmica.....	76
5.2.2.2 – Caracterização Fotofísica.....	77
5.2.3 – LaPPS75Tb	78
5.2.3.1 – Caracterização Estrutural.....	78
5.2.3.2 – Caracterização Fotofísica	80
6 – CONCLUSÕES	83
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Perspectiva para as aplicações dos OLEDs.	19
Tabela 2 – Principais reações de acoplamento cruzado carbono – carbono.....	27
Tabela 3 – Propriedades gerais do íon Tb ³⁺ no estado fundamental.....	47
Tabela 4 – Deslocamentos químicos de ¹ H RMN do LaPPS71.....	58
Tabela 5 – Deslocamentos químicos de ¹³ C RMN do LaPPS71	61
Tabela 6 – Dados eletrônicos calculados da estrutura do LaPPS71	68
Tabela 7 – Deslocamentos químicos de ¹ H RMN do LaPPS75.....	71
Tabela 8 – Deslocamentos químicos de ¹³ C RMN do LaPPS75	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Aplicações dos polímeros conjugados em dispositivos emissores de luz (OLEDs) (a) Janelas inteligentes (b) Telas flexíveis	18
Figura 2 – Telas OLEDs em aeronaves.....	18
Figura 3 – Estrutura do Poliacetileno (PA).....	22
Figura 4 – Diferença energética entre a banda de valência e a banda de condução de materiais isolantes, semicondutores e condutores.....	23
Figura 5 – Comparação da condutividade elétrica do PA em relação a materiais isolantes, semicondutores e metais convencionais.....	24
Figura 6 – (a) Representação da sobreposição de orbitais de fronteira híbridos e puros e (b) diagrama de bandas correspondente nos polímeros conjugados.....	25
Figura 7 – Estruturas de polímeros intrinsecamente condutores.....	26
Figura 8 – Aplicações de materiais sintetizados por acoplamento Suzuki	28
Figura 9 – Acoplamento Suzuki.....	28
Figura 10 – Pesquisadores contemplados com o prêmio Nobel de Química em 2010. Da esquerda para direita: Akira Suzuki, Ei-ichi Negishi e Richard F. Heck	29
Figura 11 – Mecanismo genérico da reação de acoplamento Suzuki	30
Figura 12 – Transmetalção de compostos organoborônicos com haletos de paládio sob condições básicas	32
Figura 13 – (a) Inatividade óptica ($E_R + E_L = 0$) e (b) Atividade óptica ($E_R + E_L = \alpha$)	33
Figura 14 – Incorporação do centro metálico ao polímero segundo Wolf. Tipo I: metal na cadeia lateral; Tipo II: metal ligado covalentemente a cadeia principal; Tipo III: metal diretamente incorporado na estrutura principal polimérica.....	36
Figura 15 – Substituição dos átomos de hidrogênio do carbono 9 do fluoreno por grupamento alquila.....	37
Figura 16 – Exemplo de mecanismo que influencia a transferência de energia em complexos no (a) estado sólido e (b) em solução, mostrando a extinção da transferência de energia do ligante para o metal e suprimindo sua emissão ...	38
Figura 17 – Estruturas ligantes para a complexação de íons Eu(III), Tb(III): (a) derivado de ácido picolínico, (b) 2,2'-bipiridina, (c) 2,2';6'2''-terpiridina e (d) β - dicetona, onde R_1 e R_2 são radicais orgânicos.....	39
Figura 18 – Estruturas de ligantes coronantes: (a) éter coroa e (b) macrociclo de bipyridinas contendo braços.....	40

Figura 19 – Exemplo de estrutura de ligante criptante.....	40
Figura 20 – Localização dos elementos lantanídeos na tabela periódica	41
Figura 21 – Representação do “efeito antena” em complexos de íons lantanídeos. No exemplo, o círculo verde representa a radiação emitida pelo lantanídeo.....	43
Figura 22 – Transferência de energia intramolecular em complexos de európio e térbio: CIS: cruzamento intersistema e TE: transferência de energia.	44
Figura 23 – Diagrama de Dieke dos níveis de energia da camada $4f^n$ para os íons lantanídeos.....	46
Figura 24 – Principais transições eletrônicas do íon Tb^{3+}	47
Figura 25 – Rota de síntese do LaPPS71.....	54
Figura 26 – Rota de síntese do LaPPS75.....	55
Figura 27 – Rota de síntese do complexo $[Tb(acac)_3(terpi)]$	56
Figura 28 – Rota de síntese do LaPPS75Tb.....	56
Figura 29 – Espectro de RMN de 1H do LaPPS71.....	57
Figura 30 – Espectro de ^{13}C RMN do LaPPS71 na região de C alifáticos	59
Figura 31 – Espectro de ^{13}C RMN do LaPPS71 na região de C aromáticos.....	60
Figura 32 – Espectro de FT-IR do LaPPS71 em pastilhas de KBr	62
Figura 33 – Análise de DCS do LaPPS71	64
Figura 34 – Espectro de absorção em solução de THF, e em estado sólido do LaPPS71.....	64
Figura 35 – Espectro de emissão do LaPPS71 em solução de THF nas concentrações de 10^{-3} a 10^{-6} mol \cdot L $^{-1}$: (a) Intensidade não normalizada e (b) Intensidade normalizada	65
Figura 36 – Espectros de emissão do LaPPS71 em diferentes concentrações, e em estado sólido: (a) Intensidade não normalizada e (b) Intensidade normalizada. (λ_{exc} = 345 nm).....	66
Figura 37 – (a) Espectro de absorção do LaPPS71 em estado sólido (10 mg \cdot mL $^{-1}$) com <i>annealing</i> em várias temperaturas. (b) Espectro de emissão do LaPPS71 em estado sólido (10 mg \cdot mL $^{-1}$), com <i>annealing</i> em várias temperaturas. Ambas medidas realizadas à temperatura ambiente.....	67
Figura 38 – Espectro de dicroísmo circular do LaPPS71.....	68
Figura 39 – Orbitais de fronteira selecionados do tetrâmero do LaPPS71 com átomos de hidrogênio omitidos	69
Figura 40 – Espectro de RMN de 1H do LaPPS75.....	70

Figura 41 – Espectro de RMN de ^{13}C do LaPPS75.....	71
Figura 42 – Espectro de FT-IR do LaPPS75 em pastilhas de KBr	73
Figura 43 – Análise termogravimétrica do LaPPS75.....	74
Figura 44 – Espectros do LaPPS75: (a) absorção e (b) emissão normalizada com variação de concentração ($\lambda_{\text{exc}} = 345 \text{ nm}$).....	75
Figura 45 – Análise termogravimétrica do $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{terpi})]$	76
Figura 46 – Espectro de Uv-Vis do complexo de térbio (intensidade normalizada) Medida realizada à temperatura ambiente	77
Figura 47 – Espectro de fluorescência do complexo de térbio. Medida realizada à temperatura ambiente ($\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$)	78
Figura 48 – Estruturas sintetizadas e comparadas: (a) LaPPS75. (b) Composto modelo e (c) LaPPS75Tb (série LaPPS75).....	79
Figura 49 – Espectro de FT-IR do LaPPS75, composto modelo e LaPPS75Tb, em pastilhas de KBr	79
Figura 50 – Espectro de absorção do LaPPS75Tb à concentração de 10^{-5} M em diferentes solventes	80
Figura 51 – Espectros de fluorescência do LaPPS75Tb em solução com diferentes solventes: (a) $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e (c) $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. ($\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$).	81
Figura 52 – Espectro de fluorescência do LaPPS75Tb em solução $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, obtendo o máximo de emissão excitando em 310 nm.	82

ABREVIATURAS E SIGLAS

LaPPS	Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i> (Diodo Orgânico Emissor de Luz)
LED	<i>Light-Emitting Diode</i> (Diodo Emissor de Luz)
EO	Eletrônica Orgânica
RFID	<i>Radio Frequency Identification</i> (Identificação por Rádio Frequência)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
TGA	Análise Termogravimétrica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível
PA	Poliacetileno
<i>gap</i>	Lacuna energética
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia)
Pd (0)	Paládio de estado oxidativo 0
Pd (II)	Paládio de estado oxidativo 2+
CD	<i>Circular Dichroism</i> (Dicroísmo Circular)

MTMs	Metamateriais
<i>REEs</i>	<i>Rare Earth Elements</i> (Elementos de terras raras)
Nox	Número de oxidação
Ln(III)	Lantanídeos de estado oxidativo 3+
Tb ³⁺	Térbio de estado oxidativo 3+
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
TMS	Tetrametilsilano
KBr	Brometo de potássio
THF	Tetrahidrofurano
K ₂ CO ₃	Carbonato de potássio
MgSO ₄	Sulfato de magnésio
Acac	2,4-pentanodiona
¹ H RMN	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio 1.
¹³ C RMN	Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13.
PDI	Polidispersividade
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _c	Temperatura de cristalização
λ _{exc}	Comprimento de onda de excitação
<i>Annealing</i>	Tratamento Térmico
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria Funcional de Densidade)

TDDFT *Time Dependent Density Functional Theory* (Teoria Funcional de Densidade Dependente do Tempo)

Terpi Terpiridina

DMSO Dimetilsulfóxido

LaPPS71 poli[(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-6,6''-2,2':6',2''-terpiridina)]

LaPPS75 poli[(9,9-dihexilfluoreno-2,7-il)-alt-6,6''-(2,2':6',2''-terpiridina)]

LaPPS75Tb poli[(9,9-dihexilfluoreno-2,7-il)-alt-6,6''-(2,2':6',2''-terpiridina)]
complexado com térbio nos sítios terpiridínicos

RESUMO

O presente trabalho aborda a síntese de dois copolímeros conjugados, derivados de fluoreno e terpiridina, através da policondensação de Suzuki. A diferença dos materiais encontra-se na cadeia lateral dos esqueletos poliméricos, sendo que o LaPPS71 possui um centro assimétrico e o LaPPS75 não possui. Ambos os polímeros foram caracterizados estruturalmente utilizando as técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia de permeação em gel (GPC) apresentando resultados coerentes com polímeros derivados de fluoreno encontrados na literatura. As propriedades fotofísicas de cada material foram estudadas através de espectroscopia de UV-Vis e espectrofluorimetria. Os polímeros em questão apresentaram resultados análogos como: bandas de absorção na região do ultravioleta e emissão na região do azul visível, uma vez que a conjugação efetiva dos materiais é idêntica. Tendo em vista que o LaPPS71 contém centros assimétricos em sua estrutura, o estudo envolvendo a técnica de dicroísmo circular foi realizada, entretanto, devido à planaridade induzida pela unidade terpiridina presente na cadeia, conformações favoráveis à atividade quiro-óptica não foram evidenciadas. O LaPPS75 foi complexado com íons térbio (LaPPS75Tb) e os resultados foram interpretados utilizando as propriedades fotofísicas do polímero original não complexado e um composto modelo ($[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{terpi})]$) com a mesma estrutura da unidade complexada no polímero. O polímero complexado apresentou comportamento fotofísico dependente do solvente, que está sendo considerado para estudo em etapas posteriores.

Palavras chave: polímeros conjugados, metalo-polímeros, complexo de térbio.

ABSTRACT

The present work show the synthesis of two conjugated alternated copolymers derived from fluorene and terpyridine were synthesized through the Suzuki cross coupling polycondensation route. The difference between the two materials lies in the polymeric backbone chain: LaPPS71 has asymmetric centers and LaPPS75 does not exhibit any asymmetric centers. Both polymers have been structurally characterized using nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and gel permeation chromatography (GPC) techniques, and the results obtained are in accordance with fluorene-derived polymers found in literature. The photophysical properties of each material have been studied through ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and fluorimetry. The polymers exhibited similar results, such as absorption bands in the ultraviolet range, and emission bands in the blue range, since the effective conjugation of both materials is identical. Due to the fact that LaPPS71 exhibits asymmetric centers in its structure, a study using the circular dichroism technique was performed; however, once the terpyridine unit causes the backbone to be planar, conformations which are favorable to the chiro-optical activity have not been evidenced. LaPPS75 was coordinated to Terbium(III) ions (LaPPS75Tb), and the results were interpreted using the photophysical properties of the non-coordinated original polymer and a template ($[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{terpi})]$) having the same structure as the unit which is coordinated in the polymer. The complexed polymer show photophysical behavior dependent to solvent nature, that is being considered for study in later stages.

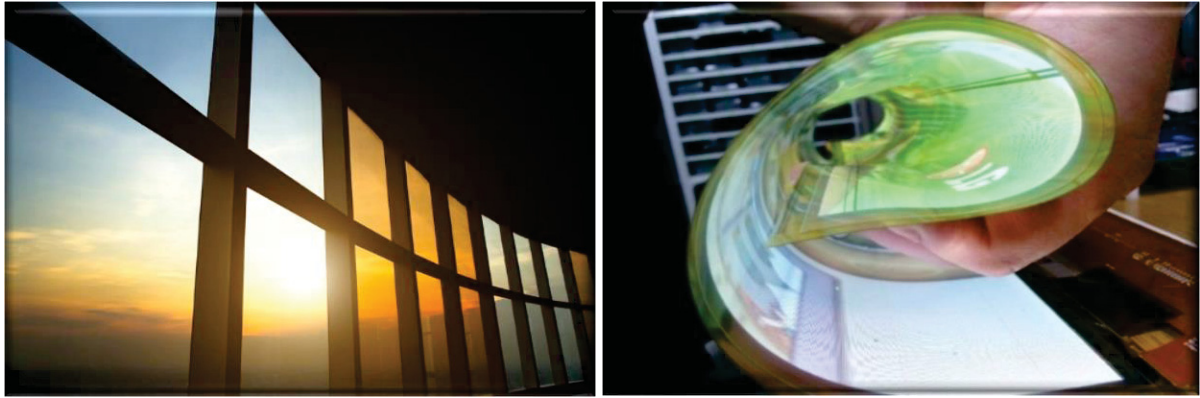
Keywords: conjugated polymers, metallopolymers, terbium complex.

1. INTRODUÇÃO

Devido às suas propriedades únicas, desde sua descoberta nos anos 40, os polímeros têm sido inovadores materiais de estudo. Encontram aplicações, praticamente, em todas as áreas de engenharia. Como exemplo, pode-se citar o polietileno, cujas propriedades isolantes não têm concorrente na área de distribuição de energia elétrica. A vida sem eletricidade é impensável na modernidade e isso se deve ao emprego desse polímero na confecção de cabos de suprimento de energia elétrica. Construção civil, automotiva, aeronáutica, eletro-eletrônica, têxtil, medicina, embalagens, constituem exemplos nos quais a participação dos polímeros é fundamental. As características conferidas aos produtos, nesses casos, baseiam-se nas propriedades térmicas, mecânicas, químicas e de processamento dos polímeros, considerando-os como materiais essencialmente dielétricos. Essa visão foi completamente modificada no final do século passado quando foram descobertas as propriedades de condução elétrica de polímeros conjugados, abrindo um novo e vasto campo a ser explorado: o da eletrônica orgânica. Os estudos envolvendo polímeros conjugados teve início com o pesquisador Hideki Shirakawa (Japão) em parceria com Alan J. Heeger (EUA) e Alan G. MacDiarmid (EUA), sendo esses pesquisadores laureados com o Prêmio Nobel de Química no ano de 2000 pela descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores de eletricidade [1,2].

Tais propriedades, aliadas às características de capacidade de formação de filme, de leveza e de processamento, levaram a aplicações inovadoras, como painéis solares, monitores flexíveis, dispositivos emissores de luz (*Organic Light Emitting Diodes* OLEDs), janelas inteligentes, sensores, para citar os mais relevantes, combinando a capacidade de emitir luz sob a ação de um campo elétrico e, inversamente, de criar uma diferença de potencial quando adequadamente excitados pela radiação luminosa.

Algumas das aplicações dos polímeros conjugados encontram-se ilustradas na Figura 1.



(a)

(b)

Figura 1. Aplicações dos polímeros conjugados em dispositivos emissores de luz (OLEDs) (a) Janelas inteligentes ^[3] (b) Telas flexíveis ^[4].

Em julho de 2014, a indústria eletrônica LG destacou-se por desenvolver um *display* de 18 polegadas de OLED, utilizando como material a poliamida. Acredita-se que essa novidade será o futuro das próximas gerações de visores ^[4]. Outra novidade, lançada pela companhia britânica *Centre for Process Innovation* (CPI), prevê substituição das janelas de aeronaves por telas ultrafinas de alta definição de OLEDs (Figura 2), as quais poderão exibir, em tempo real, o céu durante uma viagem. Uma das principais vantagens nessa substituição é a diminuição de peso da aeronave, fazendo a mesma gastar menos combustível ^[5].



Figura 2. Telas OLEDs em aeronaves ^[5].

A perspectiva de aplicação da eletrônica orgânica (EO) vem crescendo significativamente nessa última década e a projeção do emprego desses materiais indica um crescimento cada vez maior. A Tabela 1 mostra a previsão de aplicação desses materiais, no período 2014-2021, em vários segmentos da indústria eletrônica.

Tabela 1 – Perspectiva para as aplicações dos OLEDs.

Aplicações	Existentes (2013)	Em desenvolvimento (2014-2020)	Planejados (2021+)
Fotovoltaico Orgânico	Carregadores Portáteis	Eletrônicos de consumo, fontes móveis de energia, integração predial para consumo	Integração predial conectada à rede
Displays OLED	<i>Displays</i> em pequenas aplicações	<i>Displays</i> OLED dobráveis, LCD plástico, <i>outdoors</i> , <i>displays</i> OLED enroláveis e (semi)transparentes.	TVs OLED enroláveis e telemedicina
Iluminação OLED	Projetos <i>design</i>	Baterias recarregáveis de célula única, <i>displays</i> impressos, baterias multicélulas impressas, <i>chip</i> impresso flexível	Iluminação em geral
Eletrônicos e componentes	Baterias de célula única, pequenas memórias	Módulos de iluminação decorativos, módulos flexíveis de iluminação	Baterias impressas, etiquetas inteligentes
Sistemas Integrados Inteligentes	Roupas com sensores antifurto, sensores	Rede de sensores, empacotamento inteligente, sensores sobre tecidos, pequenos <i>displays</i> , RFID impresso	OLED sobre tecidos, BIPV

Fonte: [6]

2. MOTIVAÇÃO

O Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS – UFPR) foi fundado em 2002, e teve como objetivo a implantação de um laboratório com especial enfoque na pesquisa de materiais poliméricos conjugados, com vistas a utilização em dispositivos opto-eletrônicos. Desta forma, buscou-se combinar a capacidade semicondutora com as propriedades formadoras de filme e processabilidade dos polímeros. Os materiais da sigla LaPPS têm sido aplicados e testados em dispositivos emissores de luz (LEDs), células solares, sensores, entre outros, além de estudos fundamentais como óptica não-linear, anisotropia e análise conformacional em estado sólido, por diversos grupos de pesquisa no país e no exterior. Duas linhas de pesquisa encontram-se dentro das atividades do LaPPS. Nessas atividades, insere-se a presente pesquisa: polímeros quirais para o desenvolvimento de metamateriais e metalo-polímeros.

Os metalo-polímeros constituem uma classe única de materiais híbridos que incorporam sinteticamente centros metálicos em polímeros orgânicos. Desta forma, aproveita-se vantagens dos materiais inorgânicos tradicionais (catálise, óptica e eletrônica) com a de materiais poliméricos (capacidade de formação de filme com fácil processamento, flexibilidade).

2.1 Objetivo Principal

O objetivo do presente trabalho é a síntese de dois polímeros conjugados inéditos através da policondensação de Suzuki. A cadeia principal de uma das estruturas (LaPPS71) é composta pela combinação de um monômero derivado do fluoreno, contendo centro quiral, com terpiridina dibromada, em configuração alternada. Este material foi sintetizado e foram monitoradas suas propriedades fotofísicas. O outro polímero também derivado de fluoreno (LaPPS75), contém como ramificações duas alquilas constituídas de seis átomos de carbono (cada) na unidade fluoreno, foi sintetizado e posteriormente complexado com íons térbio nos sítios terpiridínicos (LaPPS75Tb), a fim de se obter um metalo-polímero e explorar suas propriedades fotofísicas.

2. 2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as estruturas sintetizadas por meio das análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , Técnicas de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).
- Caracterizar as propriedades térmicas do polímero através de Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).
- Realizar caracterizações fotofísicas dos polímeros e do polímero complexado com íons térbio realizando ensaios de espectrofotometria de absorção molecular e fluorescência molecular, bem como, analisar o rendimento quântico e tempo de decaimento radiativo por meio de espectroscopia de fluorescência dinâmica.
- Determinar a atividade óptica do polímero LaPPS71 utilizando a espectroscopia de dicroísmo circular.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros Semicondutores

Um dos primeiros estudos acerca das propriedades de condução elétrica dos polímeros aconteceu acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa no Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976, onde o objetivo era sintetizar o poliacetileno (PA). Após dopar esse polímero com quantidade 1000 vezes maior que a necessária, verificou-se que a condutividade dessa estrutura era aumentada cerca de 10 ordens de grandeza. Pode-se dizer que, a partir da constatação das propriedades condutoras do poliacetileno, nasceram novas perspectivas de estudo para o fenômeno [7].

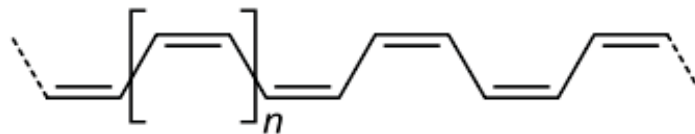


Figura 3: Estrutura do poliacetileno (PA)

O processo de dopagem elétrica consiste na adição de um agente oxidante ou redutor a fim de gerar um elétron desemparelhado capaz de se deslocar ao longo da cadeia polimérica (polaron), processo semelhante à dopagem em semicondutores [8]. A propriedade condutora destes polímeros, por meio de dopagem, surge através do processo de oxidação ou redução. Assim, um polímero pode ter alterações de suas propriedades ópticas e elétricas variando de acordo com seu estado oxidativo [9]. Desta forma é possível obter-se polímeros com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas, similares às dos condutores e semicondutores. Os polímeros com essas propriedades passaram a ser conhecidos como “metais sintéticos”, mais formalmente conhecidos por “polímeros conjugados” [8]. A partir da constatação desses fatos surgiram novas oportunidades de estudos e aplicações para compostos poliméricos.

3.2 Estrutura Eletrônica dos Polímeros Semicondutores

Os polímeros conjugados apresentam uma sequência de ligações simples e duplas alternadas ao longo de sua estrutura, e esse fenômeno é a principal condição

para que um polímero apresente condutividade elétrica ^[10], pois, nessa configuração, permite a deslocalização eletrônica nos orbitais π . Outros fatores, no entanto, influenciam esta mobilidade eletrônica, como é o caso da planaridade da cadeia polimérica, na qual a deslocalização π é interrompida devido a distorções na cadeia ^[11].

A condução nesses materiais acontece a longa distância na estrutura polimérica, nas quais a combinação dos orbitais atômicos formam orbitais moleculares π (ligante) e π^* (anti-ligante), originando um fenômeno semelhante às bandas de energia dos condutores com uma região proibida denominada “*gap*” ou “lacuna energética”, em que a diferença energética entre as bandas define se um material é isolante ou condutor ^[10], como ilustrado a Figura 4.

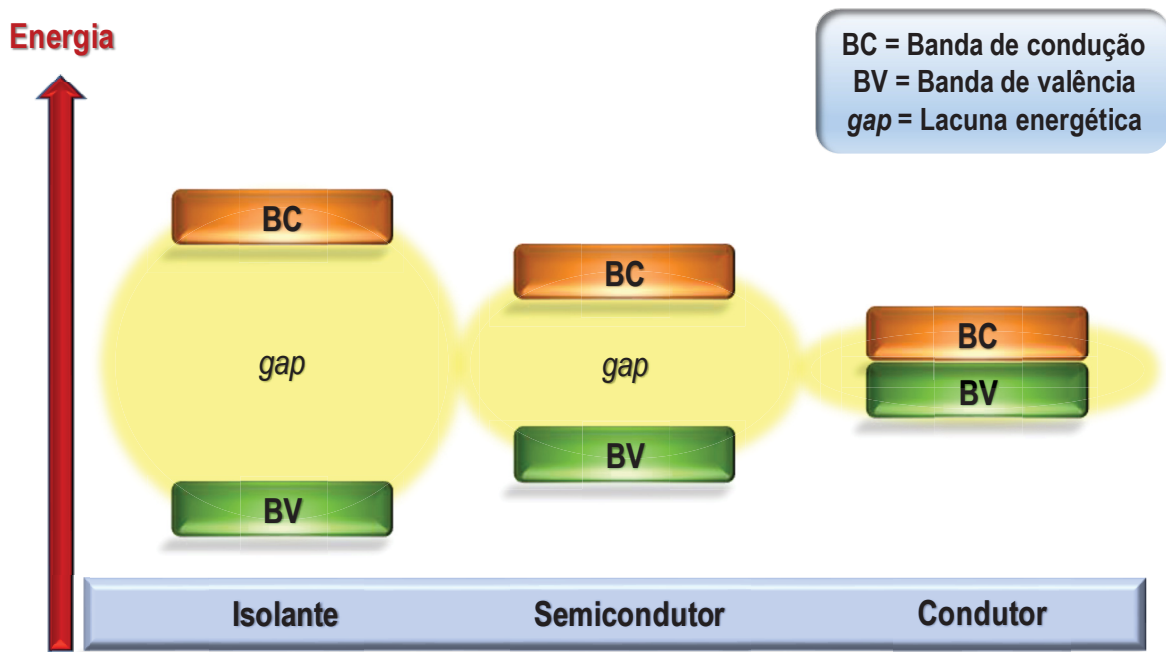


Figura 4: Diferença energética entre a banda de valência e a banda de condução de materiais isolantes, semicondutores e condutores.

Tomando como referência a Figura 4, é possível observar que materiais isolantes apresentam maior *gap* de energia, ou seja, a diferença energética da banda de condução para a banda de valência é maior se comparada aos outros materiais, isso significa que a excitação de um elétron, nessa situação, requer maior energia. Sendo assim, normalmente as estruturas isolantes não suportam a quantidade energética necessária para a excitação do elétron à banda de condução e degradam.

Já para os materiais semicondutores, esse *gap* é menor e ocorre mais facilmente à excitação do elétron à banda de condução. Nos materiais condutores o *gap* é diminuído, assim, a passagem do elétron da banda de valência (BV) a banda de condução (BC) ocorre mais facilmente, se comparados aos materiais isolantes e semicondutores [8]. Os materiais isolantes apresentam, de modo geral, uma condutividade elétrica variando de 10^{-18} a 10^{-9} S/cm. Os materiais semicondutores, incluindo os polímeros conjugados, apresentam condutividade elétrica numa faixa entre 10^{-9} a 10^1 S/cm. Já a condutividade elétrica dos materiais metálicos, como Sn, Mg, Fe, Cu e Ag, encontra-se na faixa de 10^2 a 10^6 S/cm. A Figura 5 ilustra a condutividade elétrica de alguns materiais classificados em isolantes, semicondutores e condutores, com ênfase no poliacetileno (PA), um polímero conjugado destaque como material semicondutor.

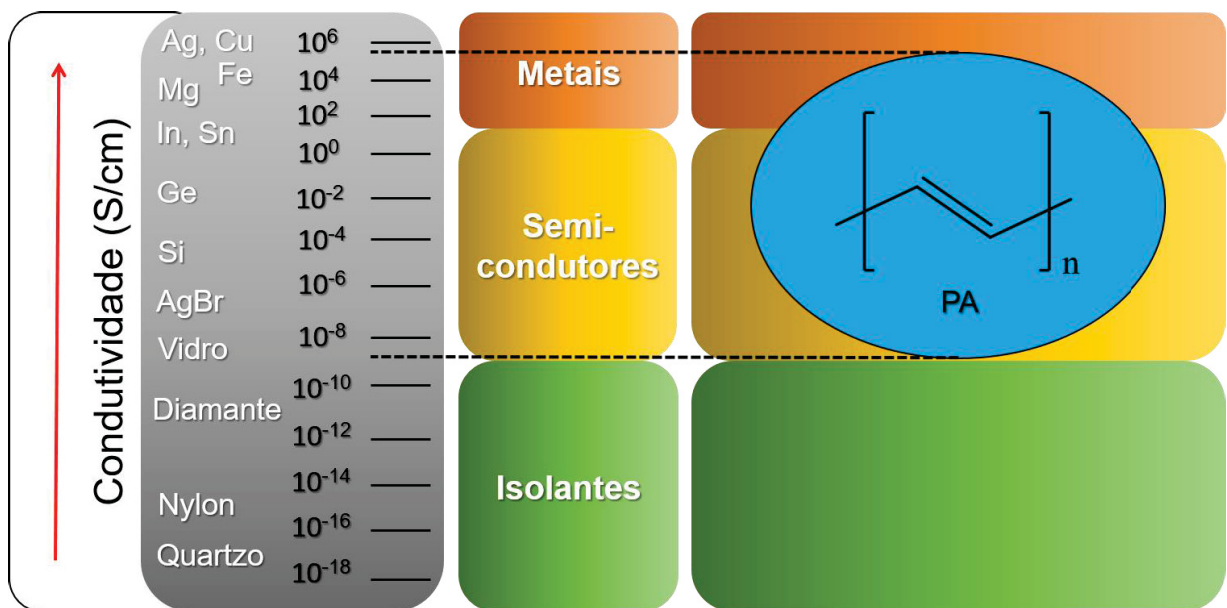


Figura 5: Comparação da condutividade elétrica do PA em relação a materiais isolantes, semicondutores e metais convencionais. Adaptada da referência [12].

A ligação π formada nas estruturas poliméricas gera orbitais π e π^* , provenientes da degenerescência dos orbitais p_z do carbono, bem como a formação de orbitais moleculares do tipo σ e σ^* , a partir dos orbitais híbridos sp^2 dos átomos de carbono. O *gap* existente entre os orbitais deslocalizados da estrutura conjugada é bem menor se comparado aos orbitais σ e σ^* , sendo assim, a excitação do elétron do orbital π para π^* é observada.

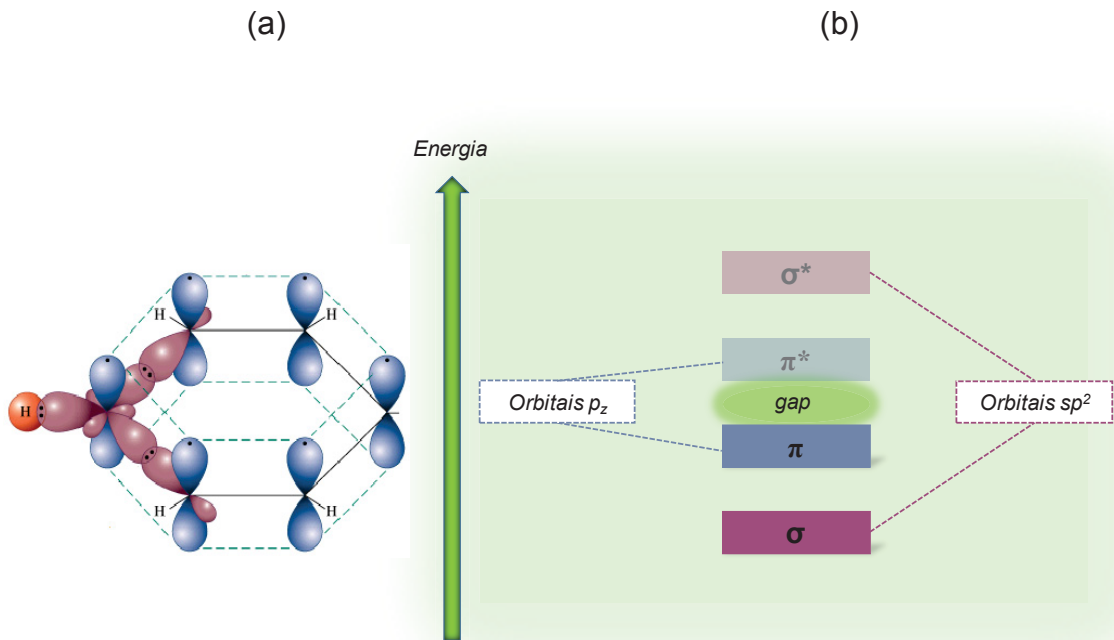


Figura 6: (a) Representação da sobreposição de orbitais de fronteira híbridos e puros e (b) diagrama de bandas correspondente nos polímeros conjugados.

Para estruturas conjugadas, a sobreposição de orbitais geram os conhecidos orbitais de fronteira denominados de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), que significa orbital molecular ocupado de maior energia, e o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), orbital molecular desocupado de menor energia. A diferença energética entre esses orbitais moleculares é a lacuna energética (*gap*) e a condução eletrônica dessas estruturas acontece, de modo geral, promovendo elétrons do orbital HOMO para o LUMO. Entretanto, para que se tenha a fluorescência do sistema conjugado, é necessária a injeção de buracos no orbital HOMO, ou seja, fazer uma drenagem de elétrons nesse orbital para que elétrons do orbital LUMO possam decair liberando fótons ^[10].

Os fenômenos descobertos provenientes da conjugação do poliacetileno (PA) despertaram interesse em diversas comunidades científicas, e estudos posteriores constataram que tal fenômeno é recorrente em outras estruturas poliméricas. A Figura 7 ilustra uma relação de alguns polímeros intrinsecamente condutores.

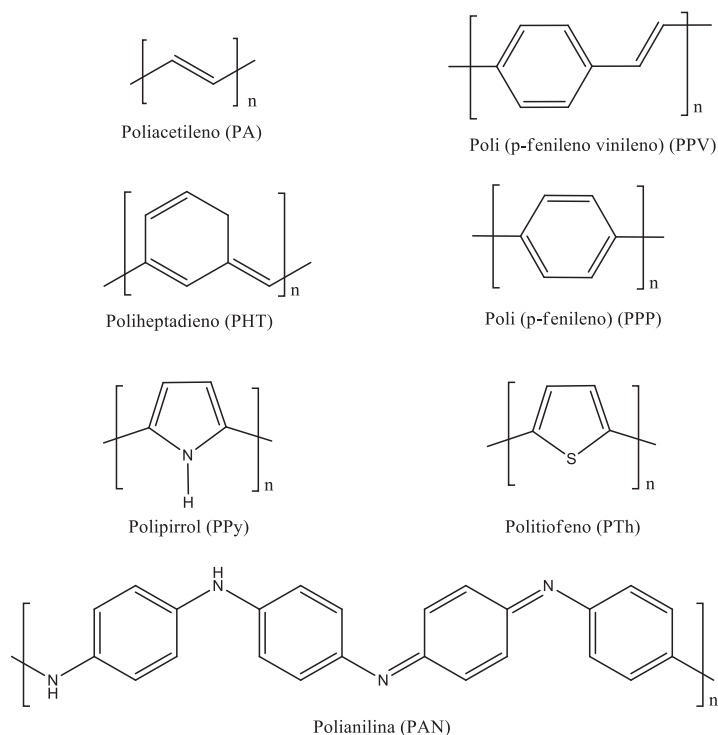


Figura 7: Estruturas de polímeros intrinsecamente condutores. Adaptada da referência [8].

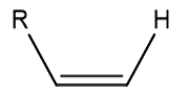
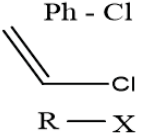
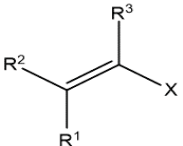
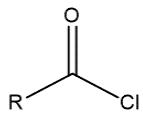
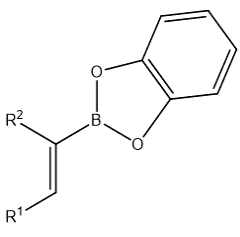
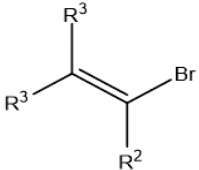
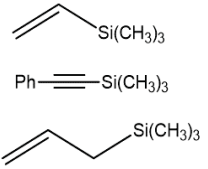
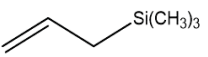
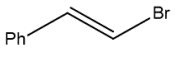
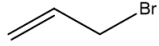
Estudos para o desenvolvimento e aplicação dos polímeros conjugados têm crescido significativamente nos últimos anos e o Brasil tem se destacado no cenário internacional nessa linha de pesquisa, fato que coloca o país na direção certa, já que esses materiais estão propensos a serem destaques na eletrônica no século 21 [13].

3.3 Polimerização: Reação de Acoplamento Suzuki

A Síntese Orgânica constitui um importante processo da atualidade na produção de novos materiais, contribuindo com diversas áreas da Química, as quais são desenvolvidas em prol da formação de ligações carbono-carbono. O avanço nos estudos dessas reações ampliou a variedade de rotas para sínteses de estruturas complexas, a partir de compostos simples. Esse avanço, cada vez mais emergente, teve início a partir da década de 70, através dos estudos de alguns cientistas, como Suzuki-Miyaura, Kumada-Tamao-Corriu, Mizoroki-Heck, Sonogashira, Stille, Negishi e Hiyama [14].

A Tabela 2 relaciona os cientistas citados anteriormente com suas rotas de sínteses, como também, os respectivos metais utilizados como catalisadores.

Tabela 2: Principais reações de acoplamento cruzado carbono – carbono [14].

Reação	Substratos dos trabalhos originais		Catalisador original	Aditivo(s) original(is)	Ano de publicação
	nucleófilo	eletrófilo			
Mizoroki-Heck	 R = Ph; CO ₂ Me	Ph — I	Pd(AcO) ₂	(n-Bu) ₃ N, como base	1972
Kumada-Tamao-Corriu	R-MgBr R = alquil; Ph	 Ph - Cl R — X	Ni(acac) ₂	—	1972
Sonogashira	R—C≡C—H R = H; Ph;CH ₂ OH;	X = I; Br R = Ph; piridil; vinil; estiril	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	CuI, como co-catalisador	1975
Negishi	R—C≡C—ZnCl R = H; alquil	 X = Br; I R ¹ ; R ² ; R ³ = alquil; CO ₂ Me	Pd(PPh ₃) ₄ Cl ₂ Pd(PPh ₃) ₂ Ni(PPh ₃) ₄	—	1977
Stille	R ₄ Sn R = alquil; Ph	 R = alquil; aril	PhCH ₂ Pd (PPh ₃)Cl	—	1978
Suzuki-Miyaura	 R ¹ ; R ² = H; alquil	 R ¹ ; R ² ; R ³ = H; alquil Ar — X X = I; Br; Cl Ar = aril; heteroaril	Pd(PPh ₃) ₄	NaOH; EtONa como bases	1979
Hiyama	 Ph—C≡C—Si(CH ₃) ₃ 	Ph - I  	(η ³ -C ₃ H ₅ PdCl) ₂	TASF, uma fonte de fluoreto como base	1988

As reações de polimerização para a síntese de polímeros conjugados podem ser classificadas de acordo com o acoplamento desejado. As rotas de acoplamento mais utilizadas podem ser divididas em dois grupos: acoplamento de anéis aromáticos, por meio de ligação simples, exemplificado pelas rotas de Suzuki e Yamamoto, ou alternativamente, com o acoplamento segundo as rotas de Wittig, Homer, Glich e Knoevenagel, em que a polimerização produz uma unidade vinileno entre as arilas. Essas duas rotas podem produzir homopolímeros quanto copolímeros [15].

Há um crescente interesse da indústria para aplicação do acoplamento, dentre elas, a rota de Suzuki tem sido muito utilizada na síntese de polímeros precursores de OLEDs [16].

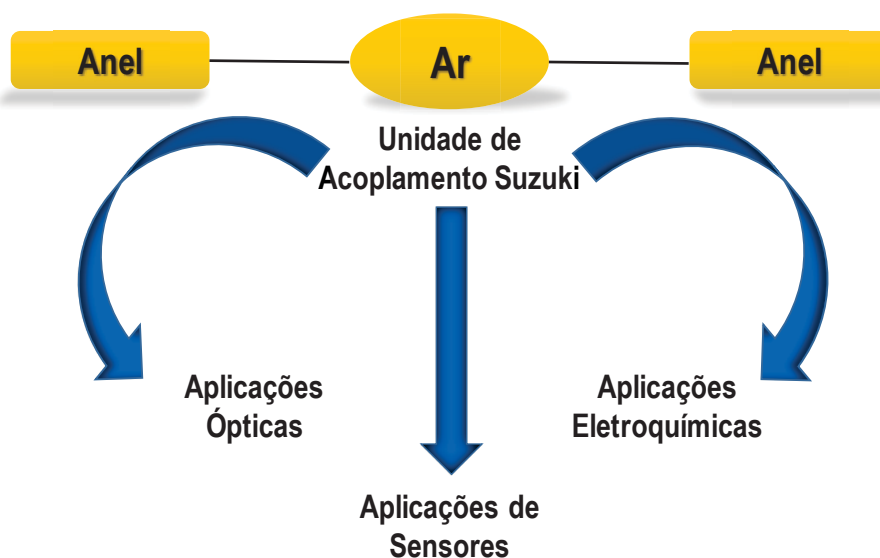


Figura 8: Aplicações de materiais sintetizados por acoplamento Suzuki. Adaptada da referência [17].

A rota de Suzuki-Miyaura representa um dos métodos mais simples e relevantes para a formação de ligação C—C [18,19–22]. A Figura 9 mostra a síntese de Suzuki conforme publicada pela primeira vez, a qual se constitui por acoplamento cruzado entre um ácido organoborônico e um haleto, catalisados por paládio [17].

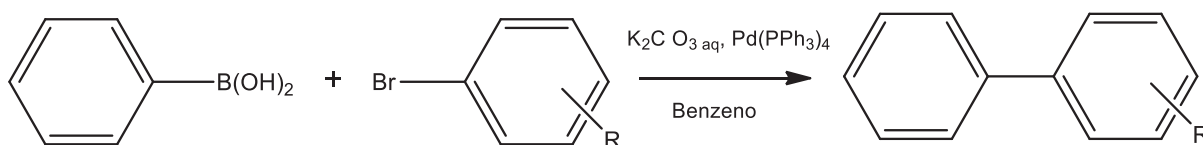


Figura 9: Acoplamento Suzuki.

Existem diversas outras rotas aplicadas a síntese de polímeros conjugados, como já mencionado. Outra característica das rotas de Wittig, Knoevenagel e Gilch é que essas formam duplas ligações entre as unidades repetitivas. Já as rotas lançadas por Stille, Yamamoto e a Suzuki, por exemplo, formam simples ligações entre as unidades monoméricas [18].

A justificativa na escolha do acoplamento Suzuki, dá-se pelo fato que, além de ocorrer em condições favoráveis de reação, essa rota tem demonstrado grande eficiência e excelente rendimento [23] e, ainda, a ligação simples formada tende auxiliar na livre rotação entre as unidades aromáticas, que pode propiciar a formação de hélices na estrutura do polímero, fenômeno esse que é muito desejado quando o objetivo é obter anisotropia e propriedades eletro-ópticas decorrentes. A principal técnica de detecção destas propriedades é o dicroísmo circular, e que será explorado nesta pesquisa.

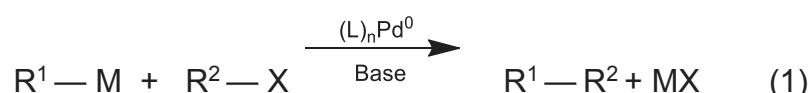
Observa-se um grande número de trabalhos produzidos por vários laboratórios ao redor do mundo, desde a publicação de Suzuki e Miyaura [19], não só em laboratórios acadêmicos, como também de interesse industrial [24]. O desenvolvimento de metodologias para a formação de ligações carbono-carbono tem sido importante tema de pesquisa para os químicos orgânicos sintéticos, sendo tal fato reiterado pelas premiações com o Nobel de Química: Reação de Grignard (1912), Reação de Diels - Alder (1950), Reação de Wittig (1979), Metátese de Olefinas (2005) [25] e, recentemente, em 2010, Akira Suzuki, Richard Heck e Ei-Ichi Negishi, que receberam o prêmio pelas contribuições na área da química orgânica sintética para reações de acoplamento cruzado, catalisadas por paládio [26].



Figura 10: Pesquisadores contemplados com o Prêmio Nobel de Química em 2010. Da esquerda para direita: Akira Suzuki, Ei-ichi Negishi e Richard F. Heck [27].

Existem algumas outras vantagens na reação de Suzuki em relação a outros acoplamentos: ocorre em condições brandas, facilidade na formação de compostos de boro e por suportar uma grande variedade de grupos funcionais [18]. Apresenta também a vantagem de ser realizada em meio bifásico, de apresentar alto rendimento e pelo fato de os catalisadores de paládio (0) serem relativamente estáveis à oxidação e a solventes orgânicos, como também, serem solúveis em água [28].

Pode-se representar, resumidamente, o acoplamento de Suzuki da seguinte forma:



O acoplamento de Suzuki segue um mecanismo basicamente em três etapas. Primeiramente, ocorre a adição oxidativa de halogenetos de arila à espécie Pd (0), a qual forma o composto intermediário ArXPd(II). Em seguida, ocorre a transmetalção do composto de boro, em que, por sua vez, promove a formação do intermediário ArPdAr'. Por fim, ocorre a eliminação redutiva, que acontece com o produto de acoplamento e recuperação do catalisador Pd (0), dando início novamente ao ciclo catalítico [29].

De forma resumida, pode-se representar as três etapas da rota de Suzuki através da Figura 11.

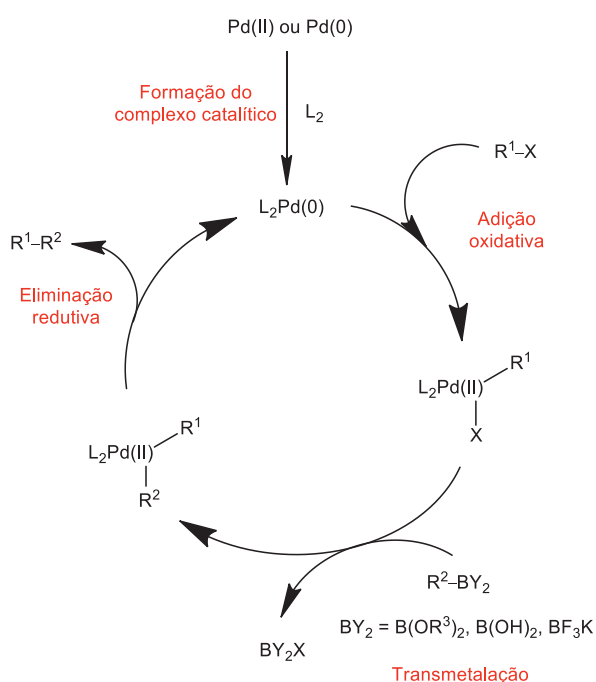


Figura 11: Mecanismo genérico da reação de acoplamento Suzuki [16,18].

3.3.1 Etapas da Reação de Acoplamento Suzuki

3.3.1.1 Adição oxidativa

Após a formação do catalisador, dá-se início a adição oxidativa, a primeira etapa do ciclo catalítico. Nessa fase da rota, o Pd (0) é oxidado a Pd(II) pela adição de halogenetos de arila, em que a reatividade é dependente do haleto adicionado ao complexo catalítico (I > OTf > Br >> Cl) e do substituinte no anel ^[18]. Nessa etapa, iodetos e brometos ativados ocorrem mais facilmente, não sendo necessário o uso de ligantes auxiliares às fontes de Paládio. Diferentemente para cloretos de arila, nos quais a baixa energia de dissociação dificulta a adição desse composto ao Pd(II) e, por esse motivo, se faz uso de ligantes auxiliares, como as fosfinas, que atuam como estabilizadores do Pd (0) ^[16].

3.3.1.2 Transmetalização

Há muita discussão do mecanismo de ocorrência da transmetalização ^[30,31], com várias proposições a respeito, pois essa etapa é altamente dependente do composto organometálico ou das condições do meio reacional (metal, base, ligante, haleto) para o acoplamento ^[18]. A transmetalização é transitória, sendo sua ocorrência em etapa rápida e, portanto, a obtenção de dados experimentais é dificultada ^[32]. Com base na literatura, um dos fatores determinantes para a etapa em questão é a base participante do meio reacional. Duas possibilidades são discutidas para o mecanismo de transmetalização: o grupo organo-boro tem sua nucleofilicidade aumentada na presença de bases, carregadas negativamente devido à formação de compostos borônicos quaternários (ânions boronatos), seguido por ataque de complexo de haleto de paládio ou ocorre a conversão do haleto de paládio a um complexo hidroxopaládio que, em seguida, reage com um composto neutro organo-boro ^[31]. As possíveis rotas são mostradas por meio da Figura 12.

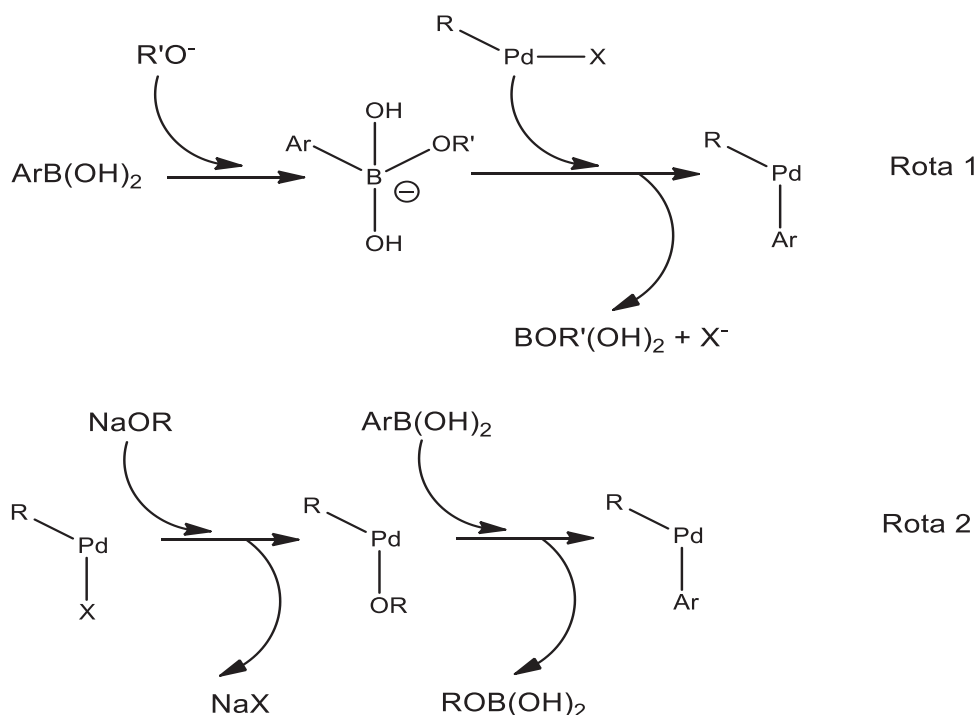


Figura 12. Transmetalção de compostos organoborônicos com haletos de paládio sob condições básicas ^[32].

3.3.1.3 Eliminação redutiva

Essa é a última etapa do ciclo catalítico, na qual ocorre a formação da ligação carbono-carbono, contrária ao fenômeno de adição oxidativa. Nela, acontece a redução do catalisador, regenerando a espécie cataliticamente ativa, o que dá início a um novo ciclo ^[33]. O complexo de paládio com ligantes de fosfina, por exemplo, os quais são muito utilizados em acoplamento Suzuki, desempenha papel importante na velocidade de ocorrência da eliminação redutiva.

3.4 Dicroísmo Circular (CD) em Moléculas Opticamente Ativas

Estruturas que apresentam centros quirais possuem a capacidade de interagir com um feixe de luz incidente e alterar a polarização deste, podendo ser observado um sinal de CD ^[34]. Uma molécula opticamente ativa apresenta os coeficientes de extinção ϵ_L e ϵ_R , os quais representam a absorção das luzes circularmente polarizada para a esquerda e direita ^[35], respectivamente, sendo tal propriedade denominada de birrefringência ^[36].

A espectroscopia de Dicroísmo Circular (CD - *Circular Dichroism*) consiste em incidir uma luz circularmente polarizada sobre uma amostra, onde ϵ_L e ϵ_R são medidos simultaneamente em função do comprimento de onda, em relação à interação da amostra com esse feixe de luz incidente. A diferença entre os coeficientes de extinção ($\Delta\epsilon$), dado em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, representa a intensidade de luz absorvida preferencialmente em um dos sentidos, ou seja, se a amostra não absorver luz ou absorver em igual intensidade para as componentes ϵ_L e ϵ_R , a luz seria reconstituída em seu plano original ^[34]. Quanto maior $\Delta\epsilon$, maior será a elipicidade molar ($[\theta]$), obtendo maior ângulo de desvio e maior intensidade do sinal medido pelo equipamento ^[36].

Se uma molécula apresenta plano de simetria, a soma de todos os momentos dos dipolos elétricos e magnéticos é *zero*, não produzindo desvio do eixo de propagação e, conseqüentemente, a molécula será opticamente inativa. Entretanto, para moléculas quirais, a interação com a radiação eletromagnética terá intensidade diferenciada para as componentes E_L e E_R , cujo somatório resultará em um ângulo α , que representa o desvio do eixo de propagação original. O fenômeno em questão está representado por meio da Figura 13.

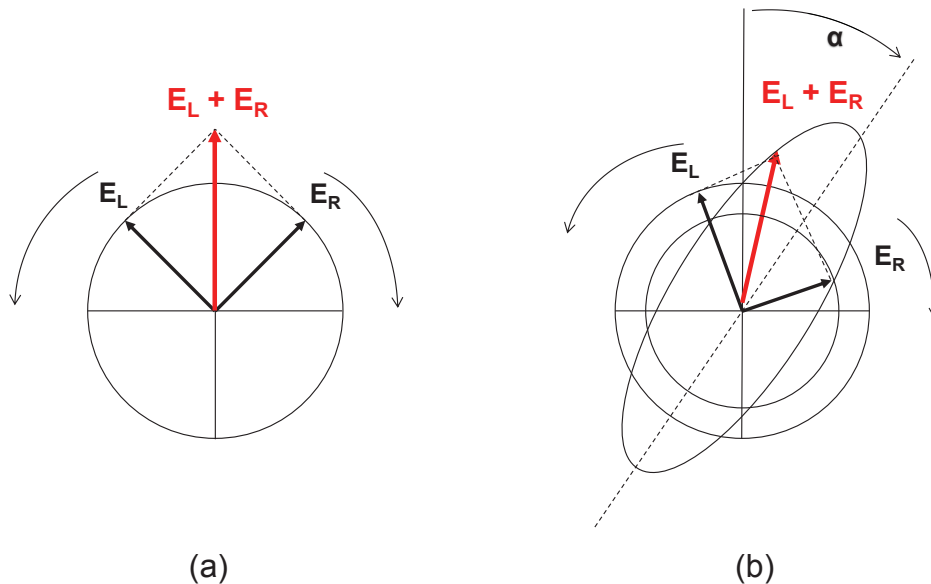


Figura 13: (a) Inatividade óptica ($E_L + E_R = 0$) e (b) Atividade óptica ($E_L + E_R = \alpha$) ^[34,36]

A técnica de espectroscopia de Dicroísmo Circular é muito aplicada a área biológica, especificamente nos campos de Farmácia e Bioquímica, devido a estudos de estruturas helicoidais das proteínas ^[37,38], e recentemente na Química, nos estudos referentes a polímeros conjugados ^[39,40].

3.5 Metamateriais

Os metamateriais (MTMs) basicamente são estruturas nanométricas, em que o comprimento da estrutura é menor que o comprimento da radiação eletromagnética incidente. Apresentam propriedades eletromagnéticas homogêneas incomuns não encontradas na natureza [41]. Essa classe de materiais, prevista teoricamente pelo pesquisador russo Viktor Veselago, em meados de 1967, revelou comportamento inusitado com a possibilidade destes materiais apresentarem índice de refração negativo (n) [42], característica fundamental para tornar objetivos invisíveis a frequências discretas de radiação eletromagnética. No ano de 1999, J. B. Pendry, através da publicação intitulada “*Magnetism from Conductors and Enhanced Nonlinear Phenomena*”, mostrou ser possível a criação desses materiais a partir de finas folhas metálicas com eficaz permeabilidade magnética [43], uma vez que a permissividade elétrica (ϵ) e a permeabilidade magnética (μ) são parâmetros importantes da equação de dispersão que relaciona a frequência de uma onda (ω) monocromática e o vetor de onda (\vec{k}) [41].

O desenvolvimento de polímeros com propriedades-chave de MTMs, por exemplo, a isotropia 3D, em meios com índice de refração negativo, (propriedade descoberta no início do século XXI) tem surgido como área alternativa de materiais semicondutores de baixo custo. A área da fotônica de quirais está desenvolvendo novas concepções com o advento de materiais com propriedades ópticas não acessíveis naturalmente [44]. Nestes casos a quiralidade é introduzida em cadeias poliméricas através da conformação helicoidal de sua cadeia principal, incorporando centros assimétricos nas cadeias laterais. Isso resulta em dicroísmo circular, principal característica associada à ordenação em escala molecular [44].

O índice de refração como parâmetro primário de um determinado material pode ser descrito pela Equação (2) em que ϵ' e μ' representam a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética, respectivamente, e κ é um parâmetro relacionado com a quiralidade, caracterizando a dissimetria molecular, conferida pela presença de átomos de carbono assimétricos e/ou a presença de morfologias preferenciais tais como estruturas helicoidais.

$$n_{eff} = \sqrt{\epsilon' \mu'} \pm \kappa \quad (2)$$

A Equação (2) mostra que valores baixos de índice de refração podem ser alcançados com a diminuição de ε' e μ' , estratégia que foi desenvolvida por John Pendry no início dos anos 2000. Entretanto, essas propriedades são de difícil controle e a tendência é a diminuição do n_{eff} através da preparação de materiais quirais que se caracterizam pelo alto κ (parâmetro de quiralidade prescindindo de valores negativos para de ε' e μ').

O Parâmetro de quiralidade (κ) está fortemente associado à morfologia, simetria e ordenação dos materiais poliméricos. Isso faz com que o parâmetro tenha grande influência nas propriedades eletromagnéticas desses materiais.

Essa abordagem foi usada na proposição da estrutura do LaPPS71, na qual o centro quiral está presente na cadeia lateral do polímero. A estrutura deveria apresentar bons resultados na espectroscopia de dicroísmo circular, pois acredita-se que o centro assimétrico presente na estrutura possa induzir a conformação helicoidal no polímero produzindo CD, que está diretamente correlacionado ao parâmetro de quiralidade (κ), representando o quanto uma onda eletromagnética é polarizada pelo meio, fator intrínseco ao cálculo de índice de refração do material conforme mostrado na Equação 2.

3.6 Metalopolímeros

Os estudos sobre metalopolímeros tiveram início no ano de 1995 com Michael Wolf e colaboradores ^[45], e constituem uma classe de híbridos, nos quais centros metálicos são incorporados em estruturas poliméricas. Dessa forma, pode-se obter vantagens de ambas as partes: das propriedades do centro metálico incorporado (óptica, eletrônica, magnética), como também, da estrutura orgânica quando conjugada (condutividade elétrica, eletrocromismo, luminescência, alta taxa de mobilidade transportadora)^[45-47], bem como as vantajosas propriedades mecânicas, flexibilidade, fácil processamento e baixo custo dos polímeros ^[48,49]. A complexação de centros metálicos em polímeros pode formar materiais multifuncionais com propriedades que individualmente não se observariam em ambos ^[50]. A literatura reporta uma ampla gama de aplicações a esses materiais, tais como sensores químicos, eletrocatalisadores, dispositivos OLED's, e fotocondutores ^[47,50]. De acordo

com Michael Wolf, as estruturas desses híbridos, podem ser de três tipos [45], conforme mostra a Figura 14.

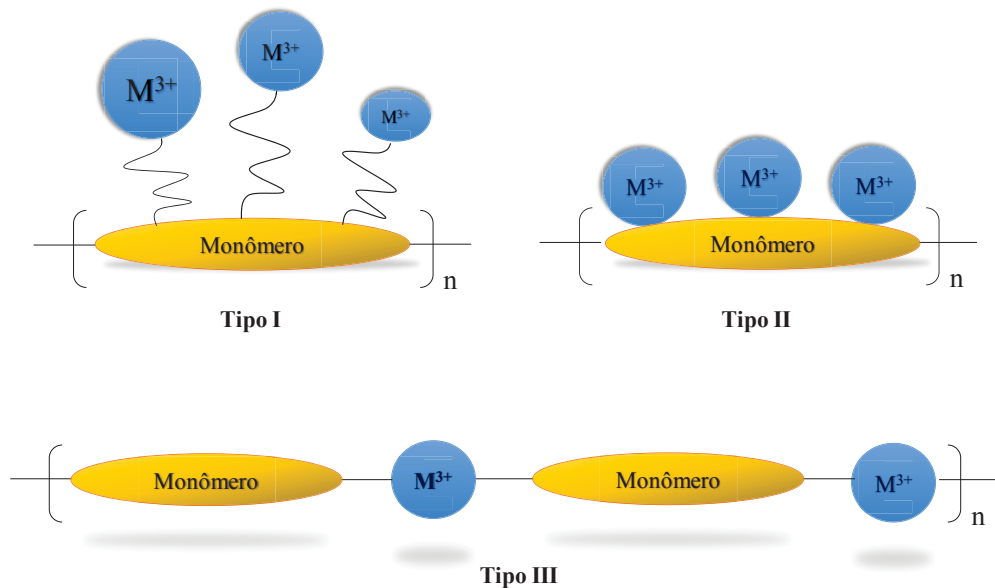


Figura 14: Incorporação do centro metálico ao polímero segundo Wolf [45]. Tipo I: metal na cadeia lateral; Tipo II: metal ligado covalentemente a cadeia principal; Tipo III: metal diretamente incorporado na estrutura principal polimérica. Adaptada da referência [45].

Estruturas híbridas do tipo I, apresentam centro metálico conectado na forma de “pingente” à cadeia principal da estrutura orgânica conjugada. Na estrutura do tipo II, o centro metálico está conectado diretamente à estrutura principal do polímero, o que conseqüentemente acarreta maior interação eletrônica entre o metal e a cadeia principal, diferentemente do tipo I, em que a ramificação atua como isolante eletrônico. No caso do tipo III, o metal está inserido na cadeia principal do polímero e participa na deslocalização eletrônica da estrutura [45].

Metalopolímeros do tipo I podem oferecer propriedades como condutividade elétrica ao longo da cadeia principal do polímero, passividade química ou eletroquímica de oxidação ou redução [46], como também, permite a concepção de materiais que apresentam propriedades luminescentes dos íon lantanídeos e do polímero conjugado de forma independente, tendo como conseqüência a dificuldade em encontrar um sistema no qual a emissão do polímero não se sobreponha à emissão do metal [51].

Ao se comparar o tipo I com os tipos II e III, esses dois últimos apresentam maior eficiência de transferência de energia em relação ao tipo I, pois neles, os íons lantanídeos estão covalentemente ligados à cadeia principal do polímero, o que pode proporcionar a comunicação eletrônica entre polímero e metal [45,52]. No sistema do tipo II, as propriedades do complexo de lantanídeo são influenciadas pela matriz polimérica, mas como o complexo é sinteticamente incorporado na cadeia polimérica, a preparação deste tipo de material apresenta a dificuldade de se encontrar ligantes passíveis de complexação e que possam ser utilizados como monômeros na reação de polimerização. O tipo III contém o centro metálico desempenhando papel estrutural no esqueleto polimérico, fazendo com que o polímero possa crescer em mais de uma direção [46].

3.6.1 – Ligantes Utilizados para Complexação de Íons Lantanídeos

Os polímeros sintetizados no presente trabalho apresentam como estrutura base o fluoreno. Os polímeros formados por fluoreno são muito desejados para aplicação em vários dispositivos optoeletrônicos, sendo os candidatos mais promissores como emissor de luz azul [53], além de possuir boa condutividade e solubilidade em variados solventes [54]. São destacados também por formarem filmes com excelentes propriedades como estabilidade térmica e alto rendimento quântico de fluorescência [53]. Nos polímeros sintetizados e apresentados neste trabalho, foi feita a substituição dos átomos de hidrogênio do carbono 9 do polifluoreno por grupos laterais alquila (Figura 15), o que confere melhor solubilidade [55], evitando o empacotamento dessa estrutura, mantendo a planaridade da cadeia, sem causar alteração na conjugação.

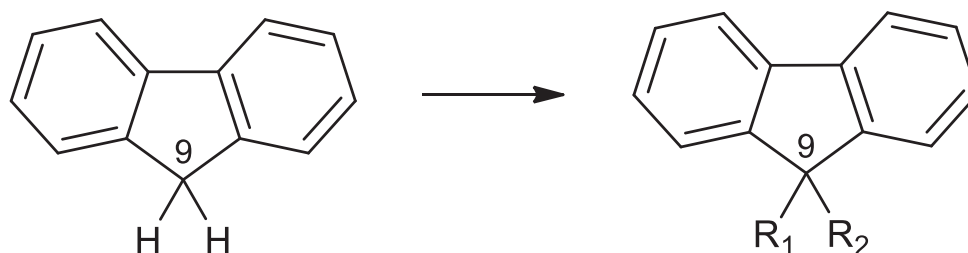


Figura 15: Substituição dos átomos de hidrogênio do carbono 9 do fluoreno por grupamento alquila.

As estruturas poliméricas sintetizadas e apresentadas pelo presente trabalho, possuem como esqueleto o fluoreno e a terpiridina, sendo essa última, a estrutura que apresenta sítios passíveis para a complexação de íons metálicos. A terpiridina é classificada como um ligante tridentado e compõe uma das estruturas mais estudadas em compostos de coordenação [51,56–58].

Os íons lantanídeos, de modo geral, possuem baixo coeficiente de extinção molar [59], por essa razão é que não se observa a excitação direta dos íons terras-raras. Para contornar essa situação, são utilizadas moléculas ligantes, pois esses compostos são espécies facilmente excitadas que transferem a energia recebida para o íon lantanídeo [60] que, por sua vez, emite luz em comprimento de onda específico.

Os ligantes, ou agentes complexantes, podem ser estruturas orgânicas cíclicas, ou alifáticas, contendo heteroátomos que apresentam pares eletrônicos não compartilhados. Sua conformação será influenciada pela posição do heteroátomo que, ao coordenar-se ao centro metálico, forma o complexo [61]. Uma das classes de ligantes mais estudadas são os quelantes. Essas estruturas são formadas quando uma molécula orgânica possui mais de um centro de coordenação, constituídas por átomos doadores de elétrons como o nitrogênio, oxigênio, etc [62]. A capacidade quelante da terpiridina lhe confere uma eficiente transferência energética ao centro metálico, porém, por ser um ligante podante, ou seja, ligante aberto, o centro metálico fica exposto ao meio, permitindo a interação de solventes, podendo causar uma supressão na emissão do íon Ln(III) [63]. Dependendo do estado do complexo (sólido ou em solução) o ligante pode se comportar como antena ou como fluoróforo [63], como exemplificado na Figura 16.

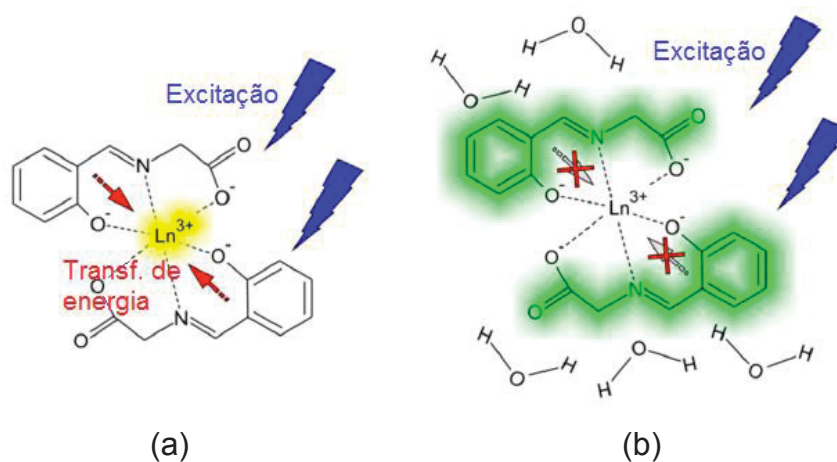


Figura 16: Exemplo de mecanismo que influencia a transferência de energia em complexos no (a) estado sólido e (b) em solução, mostrando a extinção da transferência de energia do ligante para o metal e suprimindo a emissão [63].

Outras estruturas podem atuar como ligantes, por exemplo, as β -dicetonas. Essas moléculas são muito utilizadas por formarem compostos estáveis de coordenação ^[64], sendo uma das estruturas mais usadas para a síntese de complexos de íons lantanídeos contendo Eu(III) e Tb(III), originando complexos altamente luminescentes com excelente rendimento quântico ^[65]. A Figura 17 mostra exemplos de ligantes podantes usados para complexação desses íons.

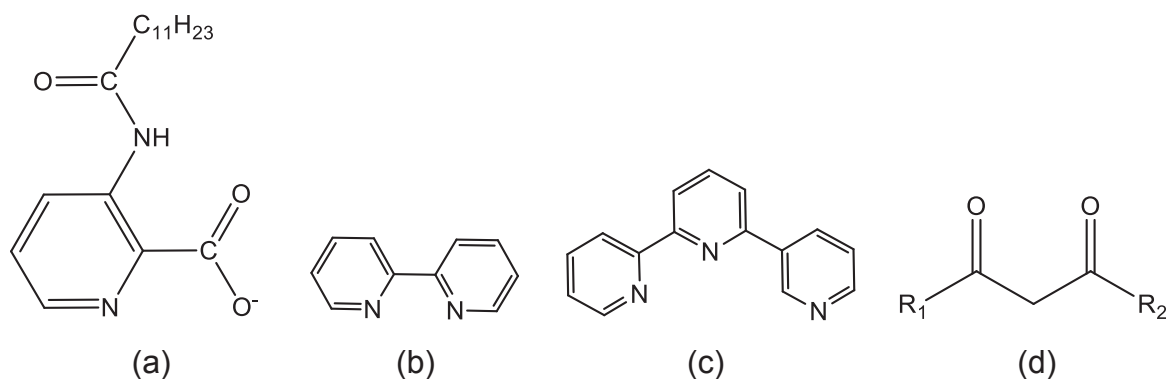


Figura 17: Estruturas ligantes para a complexação de íons Eu(III), Tb(III): (a) derivado de ácido picolínico, (b) 2,2'-bipiridina, (c) 2,2';6'2''-terpiridina e (d) β -dicetona, onde R₁ e R₂ são radicais orgânicos.

Além dos ligantes podantes, apresentados na Figura 17, tem-se também os coronantes, os quais são compostos macrocíclicos caracterizados por conter heteroátomos entre dois átomos de carbono ^[66]. Nesses compostos, o íon metálico ocupa o centro da cavidade do macrociclo, conferindo-lhe maior estabilidade por estar menos exposto ao ambiente químico. Pode-se aumentar ainda mais a estabilidade do centro metálico ao utilizar ligantes coronantes com braços, os quais conferem proteção tridimensional ao cromóforo central ^[66]. A Figura 18 mostra um exemplo de éter coroa, um clássico ligante coronante, sintetizado pela primeira vez por Pedersen ^[67], bem como um ligante macrociclo contendo braços, à base de bipiridina.

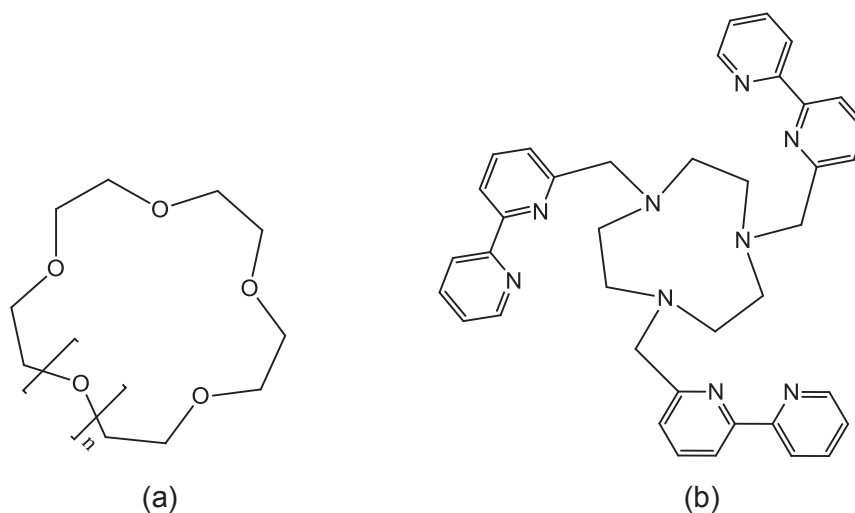


Figura 18: Estruturas de ligantes coronantes: (a) éter coroa e (b) macrociclo de biperidinas contendo braços. Adaptada da referência [66].

Outra classe de ligante são os chamados criptantes ou macrobíclicos. Esses ligantes, são estruturas orgânicas de elevada organização que prende o centro metálico em sua cavidade tridimensional, formando uma espécie de gaiola. Esse encapsulamento, isola o íon coordenado contra interações que possam ocorrer com solventes, ou ainda, dificultando possíveis trocas entre íons [66,68]. A utilização desse tipo de ligante para a coordenação de íons lantanídeos, mostra que são emissores eficientes quando encapsulados [69], obtendo maior tempo de vida e conseqüente minimização da coordenação da água ao centro metálico. A Figura 19 mostra o primeiro ligante criptante utilizado em um terra-rara por meio do encapsulamento do íon Eu(III) .

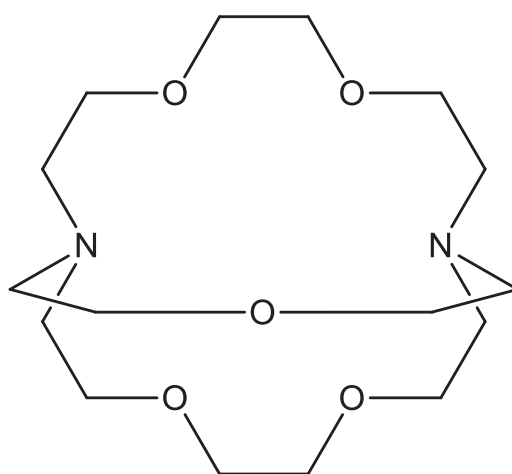


Figura 19: Exemplo de estrutura de ligante criptante. Adaptada da referência [66].

3.6.2 Propriedades dos íons lantanídeos

Os lantanídeos fazem parte do grupo 3 da tabela periódica, são compostos por quinze elementos, compreendidos entre os números atômicos de 57 a 71 (do lantânio ao lutécio). A Figura 20 mostra a localização desses elementos na tabela periódica.

O termo "elementos de terras raras" (REEs), é usado para designar os quinze elementos da série dos lantanídeos, incluindo os elementos escândio ($Z = 21$) e o ítrio ($Z = 39$), devido às suas semelhanças químicas [70] e abundância na natureza [71]. A semelhança entre esses elementos foi uma dificuldade, tanto na separação, como na caracterização [72], pois compõem o mesmo minério e possuem comportamento como uma única organização química, o que levou a completa descoberta desses elementos se estender por mais de um século [70].

A palavra "terra" foi concebida por cientistas no final do século XVIII, usada para referir-se a óxidos metálicos. A palavra "rara", dá-se pelo fato desses óxidos terem sido encontrados em minerais raros, naquela época. Porém, hoje esses elementos são considerados relativamente abundantes. Estudos apontam que as reservas mundiais de terras raras são suficientes para serem exploradas por muitos séculos ainda, levando em consideração o nível de consumo desses elementos atualmente [73].

1 H hydrogen 1.008																	18 He helium 4.0026
3 Li lithium 6.941	4 Be beryllium 9.0122											13 B boron 10.81	14 C carbon 12.011	15 N nitrogen 14.007	16 O oxygen 15.999	17 F fluorine 18.998	10 Ne neon 20.180
11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium 24.305											13 Al aluminum 26.982	14 Si silicon 28.086	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.06	17 Cl chlorine 35.453	18 Ar argon 39.948
19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.867	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546	30 Zn zinc 65.382	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.630	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.972	35 Br bromine 79.904	36 Kr krypton 83.798
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.95	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.072	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.603	53 I iodine 126.90	54 Xe xenon 131.29
55 Cs caesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57-71 Ln lanthanides	72 Hf hafnium 178.492	73 Ta tantalum 180.95	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.233	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.97	80 Hg mercury 200.59	81 Tl thallium 204.38	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
57 La lantânio	58 Ce cério	59 Pr praseodímio	60 Nd neodímio	61 Pm promécio	62 Sm samário	63 Eu európio	64 Gd gadolínio	65 Tb térbio	66 Dy disprósio	67 Ho hólmio	68 Er érbio	69 Tm túlio	70 Yb itérbio	71 Lu lutécio			

Figura 20: Localização dos elementos lantanídeos na tabela periódica. Adaptada da referência [74].

Geralmente, os íons lantanídeos se apresentam com número de oxidação 3+, porém, em alguns casos, podem variar seu Nox entre 2+ e 4+, como no caso do elemento samário (2+ e 3+), európio (2+ e 3+), térbio (3+ e 4+) e itérbio (2+ e 3+) [75], entretanto, esses outros estados de oxidação são menos estáveis quando comparados ao trivalente. Os lantanídeos apresentam configuração eletrônica do gás nobre xenônio, com o preenchimento sucessivo do orbital $4f$ ($[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$). Nesses íons, as transições eletrônicas são caracterizadas pelo orbital $4f$, que se encontra blindado pelos orbitais $5s$ e $5p$ [76], fazendo com que suas propriedades não sejam afetadas pelo ambiente químico [77], mantendo suas características, mesmo após a complexação, apresentando comportamento como se estivesse na forma de íon isolado [15]. Esse fato é um dos fatores que diferem os íons Terras-Raras dos metais de transição, em que os elétrons $3d$ são influenciados pelo ambiente químico devido à camada ser mais externa. De modo geral, as propriedades dos íons lantanídeos não diferem consideravelmente entre si, fazendo com que eles tenham características químicas muito semelhantes. Porém, a forma como os orbitais $4f$ estão preenchidos ao longo da série, pode resultar em diferentes propriedades magnéticas e espectroscópicas [77]. Outro fenômeno que traz distinções entre os íons Terras-Raras se deve a contração lantanídica, que é a diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico [75,78], culminando no decréscimo da basicidade, resultando em alterações na solubilidade e estrutura do cristal [77]. Os íons $Ln(III)$, na formação de complexos, atuam como ácido de Lewis e possuem grande afinidade com ligantes orgânicos doadores de elétrons (base de Lewis), por exemplo, estruturas ligantes que possuam como átomos constituintes oxigênio, nitrogênio e enxofre [58,64, 75,79].

3.6.3 Mecanismos de Transferência de Energia de Íons Lantanídeos

Para os íons lantanídeos, as transições $f \rightarrow f$ são proibidas, segundo a regra de Laporte [78,80], pois apresentam os estados inicial e final com a mesma paridade. Para que a transição seja permitida, o operador do dipolo elétrico deve possuir estado de multiplicidade oposto. Portanto, de acordo com essa regra, torna-se um evento raro a excitação direta dos íons lantanídeos devido os coeficientes de absorção serem muito baixos [81]. Considerando esse fenômeno, a excitação dos íons terras-raras se torna mais eficiente com a coordenação a ligantes orgânicos, que absorvem energia,

e a transferem para o estado excitado 5D_J do lantanídeo, onde a energia é emitida na forma de luz [46,64,78].

Portanto, a alta luminescência dos complexos de íons terras-raras deve-se à transição entre os orbitais $f \rightarrow f$, em que o mecanismo de transferência de energia depende de processos radiativos e não radiativos no complexo, bem como, da eficiência na transferência energética do ligante para o centro metálico, conhecido por “efeito antena” [46,64,78,80]. Nesse mecanismo, a espécie doadora (D) transfere energia para a espécie aceitadora (A) através da interação entre as nuvens eletrônicas dos envolvidos. A Figura 21 mostra o mecanismo do “efeito antena” que ocorre entre ligante–metal.

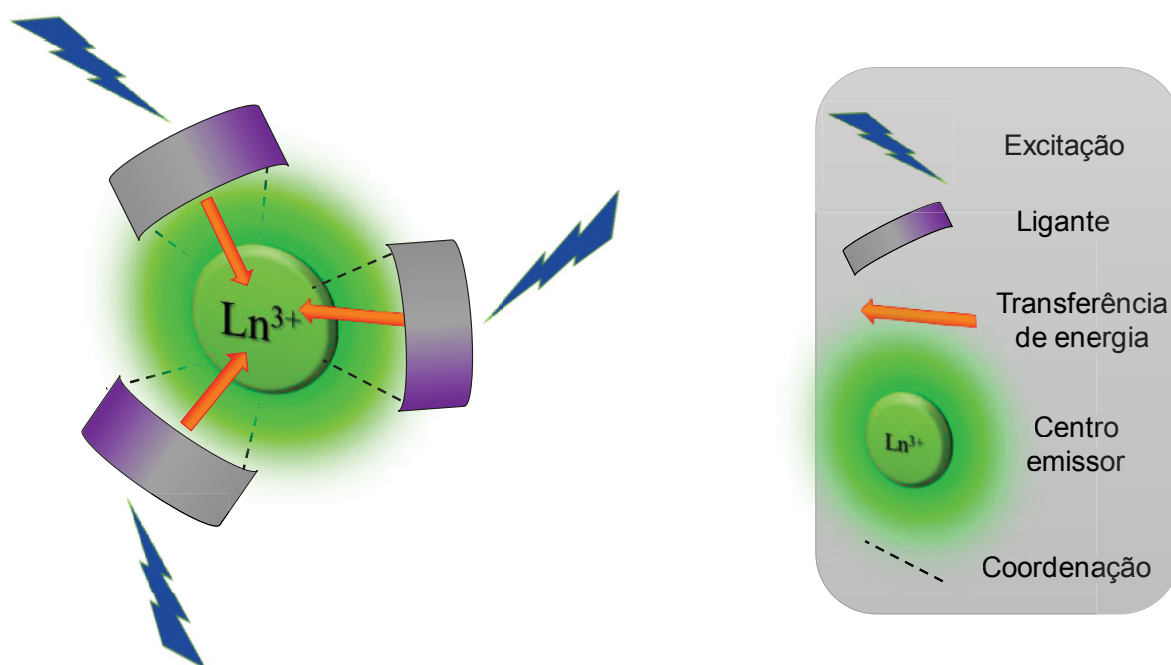


Figura 21: Representação do “efeito antena” em complexos de íons lantanídeos. No exemplo, o círculo verde representa a radiação emitida pelo lantanídeo.

Uma das vantagens dos metalo-polímeros, é que por meio de mecanismos específicos de transferência de energia [82], pode-se obter a emissão tanto da parte orgânica, como do centro metálico. Nas moléculas orgânicas, a fluorescência é produzida somente por meio do estado singlete, apresentando rendimento teórico de 25% [15]. Porém, quando complexados, devido à transferência de energia ligante-metal, partindo dos estados triplete (T) e singlete (S) da molécula orgânica, pode-se elevar tal rendimento a 100%, tanto na foto como na eletroluminescência [83].

Normalmente, a transferência energética entre o ligante e o íon lantanídeo pode ocorrer de três formas:

- por meio de um cruzamento intersistema, em que o estado excitado singlete S_1 do ligante, transfere energia para o estado excitado tripleto T_1 do mesmo e, em seguida, para o nível emissor do íon lantanídeo.
- o estado singlete S_1 do ligante, transfere a energia diretamente para o estado emissor do íon lantanídeo.
- os estados excitados singlete S_1 e tripleto T_1 do ligante, transferem energia diretamente para o íon lantanídeo.

A Figura 22 elucida o primeiro caminho de transferência de energia, sendo o mais observado entre o ligante e o íon lantanídeo.

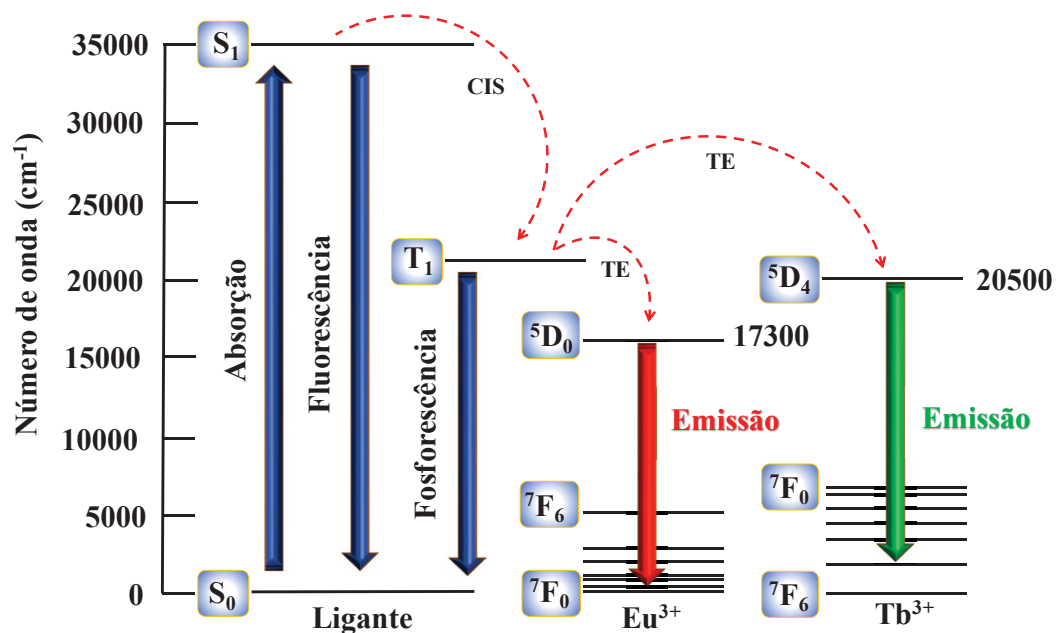
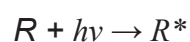
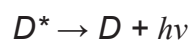


Figura 22: Transferência de energia intramolecular em complexos de európio e térbio: CIS: cruzamento intersistema e TE: transferência de energia. Adaptada da referência [84].

Considerando uma interação intermolecular, a transferência energética pode ocorrer em duas etapas: emissão radiativa do doador (D) e, em seguida, absorção da radiação pela espécie receptora (R) [82], como representando a seguir:



Com base nos mecanismos apresentados anteriormente (Figura 22), dentre os três caminhos possíveis, a transferência energética ligante-metal ocorre através do primeiro caminho, ou seja, por meio do cruzamento intersistema, na maioria dos casos observados [15].

Para que se tenha uma eficiente transferência energética ligante-metal, faz-se necessário que o nível de energia do estado triplete do ligante esteja acima ou próximo do nível emissor do íon lantanídeo, pois caso contrário, se o nível do ligante for mais baixo energeticamente que o nível emissor do íon lantanídeo, pode ocorrer uma transferência de energia reversa [15].

Complexos formados pelos lantanídeos Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , são destacados por apresentarem considerável intensidade luminescente, pois neles, há uma diferença grande entre os estados fundamentais, e seus níveis emissores, levando em consideração que o nível emissor do íon lantanídeo se encontra próximo ou abaixo do estado triplete do ligante.

Com isso, para que se tenha uma eficiente transferência de energia ligante-metal, é importante fazer uma combinação adequada em um complexo, levando em consideração o nível energético do estado triplete do ligante, com o nível emissor do íon lantanídeo, pois esse é um fator importante para luminescência do centro metálico.

Os níveis de energia dos elétrons 4f dos íons lantanídeo, foram determinados experimentalmente por Dieke, Carnall e colaboradores [85,86]. Os níveis energéticos desses foram obtidos com base no espectro óptico de cada lantanídeo, dopados na estrutura de LnF_3 . Os dados determinados experimentalmente, originaram um diagrama, o qual está representado na Figura 23. Esse diagrama toma por referência os íons Ln^{3+} , e tem confiabilidade considerando diversos ambientes químicos.

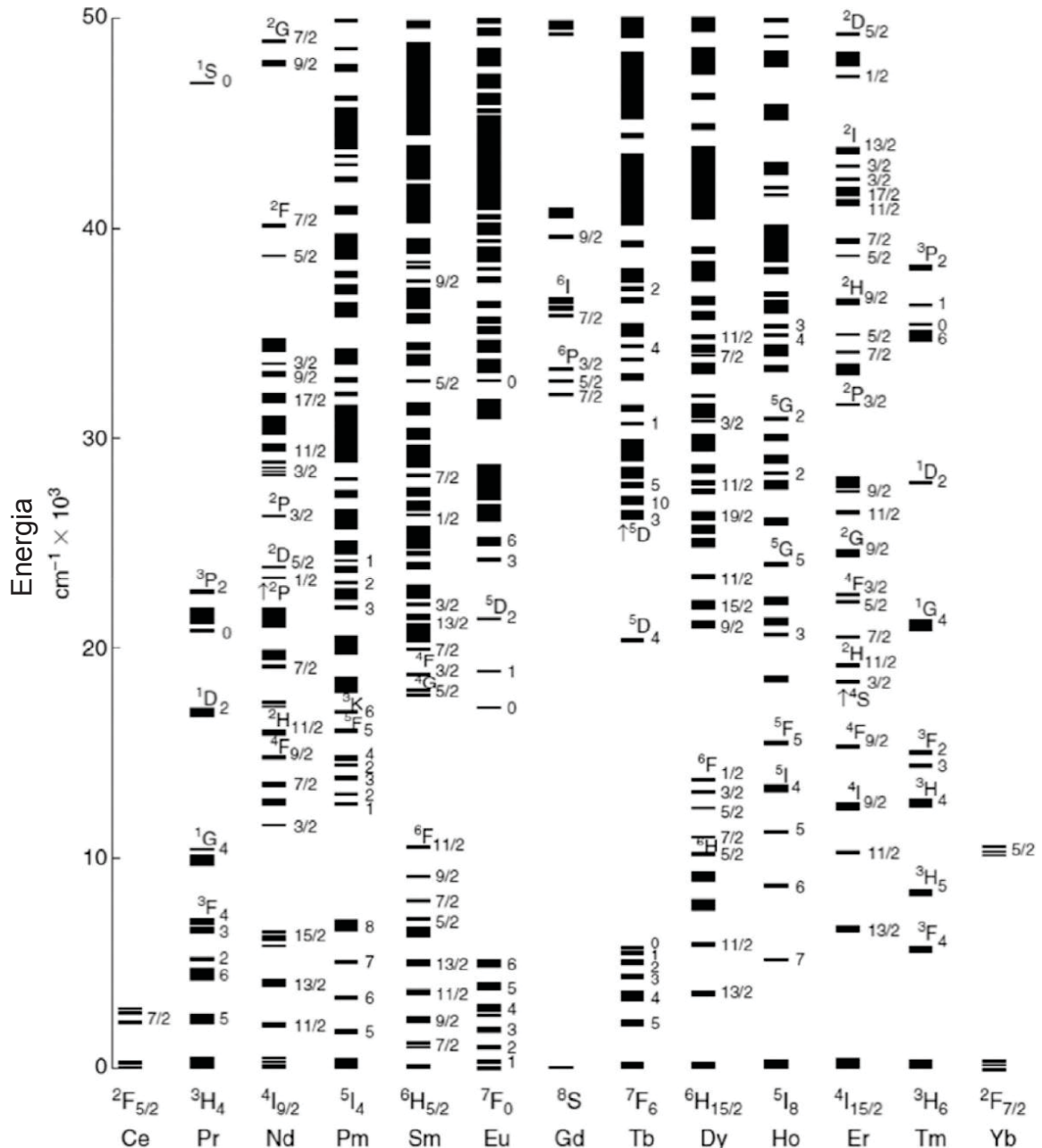


Figura 23: Diagrama de Dieke dos níveis de energia da camada $4f^n$ para os íons lantanídeos [77].

3.6.4 Transições Eletrônicas do íon térbio (III)

Muitas propriedades dos íons Terras-Raras, devem-se às características da configuração $4f$, que possui 7 orbitais ($2\ell + 1$), originados pelo número quântico azimutal ($\ell = 3$). Devido ao fato de o orbital $4f$ desses elementos se encontrar blindado pelos orbitais $5s$ e $5p$, o ligante não afeta as propriedades desses metais, sendo assim, a energia do campo ligante sobre os lantanídeos é pequena, favorecendo o

acoplamento spin-órbita nesses elementos [15]. O momento angular total (J), provém da combinação entre o momento angular de spin total (S), com o momento angular orbital total (L), o que resulta nos níveis espectroscópicos $^{2S+1}L_J$. A seguir, a tabela 3 apresenta algumas informações do íon Tb^{3+} .

Tabela 3: Propriedades gerais do íon Tb^{3+} no estado fundamental.

Íon	Raio iônico (Å)	Elétrons no orbital 4f	S ($\sum s$)	L ($\sum \ell$)	J (L + S)	Conf. Eletrônica (Nível $^{2S+1}L_J$)
$^{65}Tb^{3+}$	0.92	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	3	3	6	[Xe]4f ⁸ (7F_6)

Para o íon Tb^{3+} , as emissões observadas ocorrem a partir do estado excitado 5D_4 ($\sim 20.500 \text{ cm}^{-1}$), para os níveis menos energéticos 7F_j ($J = 0, 1...6$) [79, 87, 88]. Portanto, a emissão pode ocorrer para cada uma das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$, porém, a mais intensa ocorre por meio da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, compreendida entre 540 e 555 nm. As transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{0,1}$ são fracas, enquanto que a intensidade das demais transições decaem na ordem $^5D_4 \rightarrow ^7F_6 > F_4 > F_3 > F_2$ [79], como mostrado na Figura 24.

O íon Tb^{3+} , apresenta *gap* de energia em torno de 14.800 cm^{-1} , entre o estado excitado, e o próximo nível mais baixo de energia ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), que corresponde a emissão de luz verde visível [59,78].

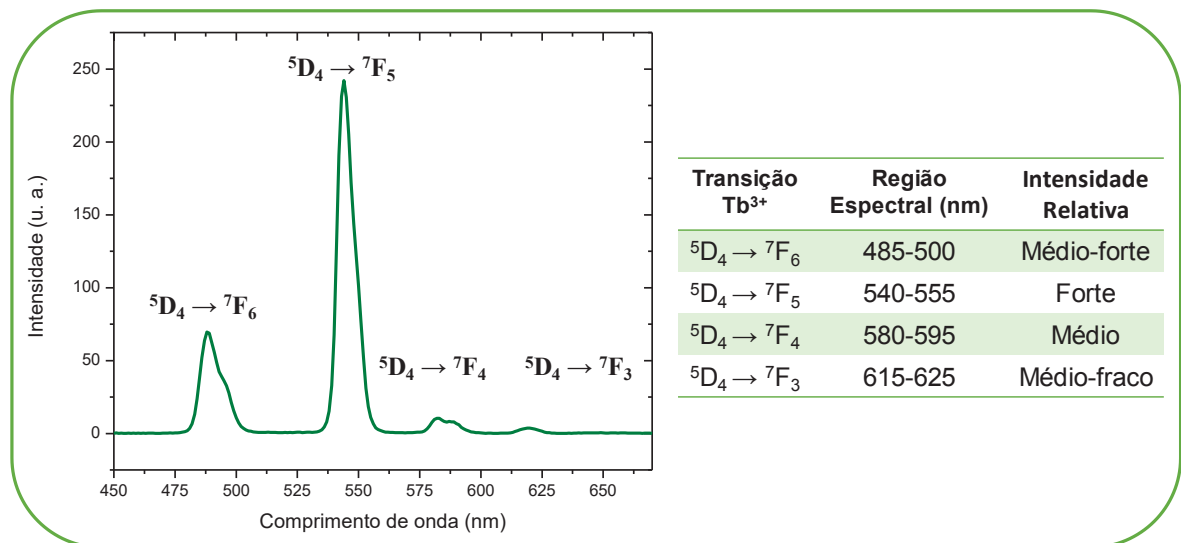


Figura 24: Principais transições eletrônicas do íon Tb^{3+} . Tabela adaptada da referência [79].

Entre os íons terras-raras, o térbio tem sido constantemente estudado devido suas propriedades luminescentes, que produzem linhas espectrais acentuadas e intensas, como também, apresenta alta pureza de cor e longo tempo de luminescência. Tendo em vista tais propriedades, o térbio tem se destacando por ser um bom emissor de luz verde, constituindo estruturas químicas para as mais diversas aplicações, como, LED's, *displays* fluorescentes, sensores biológicos para detecção de esporos bacterianos, por exemplo, e detectores de espécies químicas, como, solventes, íons, etc. [89, 90, 91]. Os estudos e desenvolvimento de novas arquiteturas de estruturas químicas, contendo íons térbio, tem sido emergente até o momento, principalmente em compostos híbridos de íons lantanídeos com materiais poliméricos, que, além dos benefícios de se obter um único composto na junção das propriedades das duas espécies (orgânica e inorgânica), observa-se também, maior eficiência na transferência energética ligante–metal, favorecendo a luminescência do íon lantanídeo, devido ao mecanismo do efeito antena.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e Solventes

Carbonato de potássio (Vetec, 99%), 6,6"-dibromo-2,2':6',2"-terpiridina (Aldrich, 90%), 2,7-bis(4,4',5,5'-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-((S)-2 metilbutilpropanoato))fluoreno, tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0) (Aldrich, 99%) e hidróxido de sódio (Biotec, P. A.), cloreto de térbio (III) hexahidratado (Aldrich 99,99%), 2,4-pentanodiona (Aldrich 99%) e trietilamina (Aldrich 99,6%).

Diclorometano (Synth, 99.5%), tetrahidrofurano (Synth, 99.8%), clorofórmio (Vetec, P.A.), acetato de etila (Synth, 99.5%), tolueno (Aldrich, 99.3%), metanol (Aldrich, 99.6%), etanol (Synth, 99.5%) e dimetilsulfóxido (Vetec, 99,9%). Para a análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), foi usado clorofórmio deuterado, contendo 1% (v/v) de tetrametilsilano - TMS (Sigma-Aldrich, P.A.) como padrão.

Para a purificação foi usada coluna cromatográfica de 15 cm de altura por 2 cm de diâmetro, contendo sílica como fase estacionária. Foi usado também diclorometano e acetato de etila na proporção de 4 : 1 como fase móvel.

4.2 Equipamentos

Como caracterização estrutural foram realizadas as medidas de RMN de ^1H e ^{13}C do LaPPS71 e LaPPS75 em parceria com o Setor de Ciências Biológicas da UFPR e foi utilizado o equipamento Varian Inova-400 Instrument (399.65 MHz para ^1H e 100.40 MHz para ^{13}C) com solução polimérica contendo clorofórmio deuterado (CDCl_3) e TMS como referência. Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizados em pastilhas de KBr no laboratório multiusuário de infravermelho no Departamento de Química da UFPR utilizando o equipamento BOMEM (Hartmann & Braun) MB-Serie, varrendo a faixa espectral entre 4000 a 400 cm^{-1} e 24 scans/min. A massa molar da estrutura polimérica foi determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando tetrahidrofurano (THF) como fase móvel e poliestireno como padrão. Para a caracterização térmica foram realizadas Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) sendo utilizado o equipamento Netzsch DSC 204 F1. O ensaio foi feito entre $20\text{ }^\circ\text{C}$ e $250\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de N_2 com velocidade de varredura de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de N_2 de $15\text{ mL}/\text{min}$. Para a Análise Termogravimétrica (TGA), utilizou-se o equipamento

Netzsch TG209 e os parâmetros foram: faixa de temperatura de 0 °C e 550 °C sob atmosfera de N₂ e 550 °C e 850 °C sob atmosfera de O₂ com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Ambas as caracterizações térmicas foram realizadas junto ao Instituto Lactec sob supervisão da Prof. Dr^a Marilda Munaro. O espectro de UV-Vis foi medido em um espectrômetro Shimadzu UV-3101PC no laboratório multiusuário do Departamento de Química da UFPR. Os estudos de fluorescência foram acompanhados por um espectrofotômetro Shimadzu RF-5301PC em estado sólido e solução no próprio LaPPS. Os espectros de Dicroísmo Circular (CD) foram obtidos por meio de um espectrofotômetro JASCO J-715 com faixa de detecção de -2000 até +2000 junto ao Departamento de Bioquímica do Setor de Ciências Biológicas da UFPR sob supervisão do Prof. Dr. Marcelo Muller.

4.3 Métodos Computacionais

A geometria e os níveis de fronteira da estrutura do LaPPS71 foram determinados a partir do tetrâmero otimizado correspondente, constituído de fluoreno (F) e terpiridina (Terpi), e foram simulados por meio da Teoria Funcional de Densidade (DFT), utilizando funcional híbrido B3LYP ^[92] e função de base 6-311G(d, p). A estrutura foi submetida a uma análise vibracional, confirmando que a mesma se encontrava no mínimo global. Tendo como base a estrutura otimizada, o cálculo do espectro eletrônico foi realizado utilizando a teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TDDFT), e as energias de transição foram estimadas pelos valores de força de oscilador (f). Todas as simulações foram realizadas por meio do programa GAUSSIAN 09 ^[93].

4.4 Breve Descrição das Técnicas Utilizadas

4.4.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), é uma técnica analítica que permite elucidar estruturalmente compostos químicos, desde os mais simples aos mais complexos, de modo não destrutivo ^[94]. Núcleos de determinados compostos, são excitados por ondas de rádio, admitindo uma orientação diferente da inicial. Ao retornarem para seus estados primitivos, esses núcleos perdem energia, emitindo radiação característica, a qual é captada, e após um tratamento matemático

aplicando a transformada de Fourier, é obtido o espectro relacionando a intensidade do sinal e a frequência aplicada [94,95].

4.4.2 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional de FTIR, é uma técnica qualitativa e quantitativa muito utilizada na caracterização estrutural de polímeros e diversas outras espécies moleculares. O espectro de FTIR, é gerado devido a interação da radiação infravermelha (IV) com a amostra, ou seja, uma molécula absorve energia da radiação incidente gerando uma oscilação vibracional molecular, sem ocorrências de transições eletrônicas. As vibrações moleculares podem ser de dois tipos: deformações axiais (estiramentos) e deformações angulares. A energia vibracional molecular é detectada, e após aplicado o tratamento matemático (transformada de Fourier), é gerado o espectro de FTIR. O infravermelho corresponde a faixa do visível ao microondas do espectro eletromagnético, sendo comumente mais explorada a região entre 4000 e 400 cm^{-1} [96,97].

4.4.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O GPC ou cromatografia de exclusão de tamanhos, é um método físico de separação de moléculas, e ferramenta importante na determinação da massa molecular de polímeros [98]. Essa técnica, é basicamente composta pela fase móvel e a fase estacionária. A fase estacionária, é a componente que ocupada a coluna, e a fase móvel, a responsável por arrastar a substância ao longo da fase estacionária, com o objetivo de separar moléculas de diferentes tamanhos. A separação dos componentes, acontece em velocidades distintas, devido ao tamanho das moléculas e a interação delas com a fase estacionária [99].

4.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Essa é uma técnica termoanalítica, sendo uma das mais utilizadas. O DSC realiza o monitoramento da variação de entalpia que ocorre com uma determinada amostra, em relação a um material de referência durante o processo de aquecimento, ou resfriamento do sistema. O mecanismo de medição pode ser de dois tipos: DSC

com Compensação de Potência, onde a amostra e a referência estão sob a mesma temperatura, porém, com aquecedores elétricos individuais, onde a diferença entálpica das amostras é captada. Tem-se também o DSC com Fluxo de Calor, nesse, a amostra e a referência, que estão contidos em seus respectivos suportes, são alocadas em um disco de metal aonde ocorre a troca de calor com o forno, obtendo a variação energética de ambas amostras ^[100]. Dentro da área de polímeros, essa técnica é corriqueiramente utilizada para caracterizar temperatura de fusão, cristalização, temperatura de transição vítrea (T_g), entre outras ^[101].

4.4.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Essa técnica mede a variação da massa de uma amostra, em relação a um programa controlado de temperatura e/ou, o tempo a qual é submetida. O uso da TGA é vastamente aplicado na área de polímeros, uma vez que ela permite obter dados, como temperatura de degradação do material, intervalo de temperatura onde a amostra mantém ou altera sua estrutura química, monitoramento de reações químicas como oxidação, desidratação, entre outras; obtendo assim conclusões sobre a estabilidade térmica, composição de produtos intermediário e de resíduo de uma dada amostra ^[102].

4.4.6 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A espectroscopia de UV-Vis, é um método óptico muito utilizado na caracterização e identificação de vários compostos químicos, tendo em vista que a interação da matéria com radiações eletromagnéticas é específica para cada estrutura química. Na espectroscopia de UV-Vis, é medida a absorbância (A) e transmitância (T) de uma dada amostra. A absorção da radiação eletromagnética no ultravioleta (UV), está situada entre os comprimentos de onda de 200 a 400 nm, e a região do visível (Vis), entre 400 a 800 nm. A interação da matéria com a radiação eletromagnética na região do UV e Vis, está associada com a absorção da radiação pela molécula, ocorrendo a transição do elétron de um estado menos energético, para outro de maior energia ^[103]. A absorbância e a transmitância, são descritas pela lei de Beer-Lambert, a qual relaciona a intensidade da luz incidente (I_0) e a intensidade da luz transmitida (I). Essa última, se relaciona diretamente com a absorvidade molar

(\mathcal{E}), que é característica de cada substância, o caminho óptico da luz através do recipiente (L), como também, com a concentração da solução (C) [104]. A partir desses parâmetros, é formulada a Equação 3 para obtenção da absorvância, bem como, a transmitância de uma determinada amostra:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \varepsilon CL \quad (3)$$

4.4.7 Espectroscopia de Dicroísmo Circular (CD)

A técnica de espectroscopia de Dicroísmo Circular (CD), mensura a absorção diferencial da luz circularmente polarizada para a direita (R), ou para esquerda (L), ao interagir com um dado cromóforo opticamente ativo. Esse cromóforo, apresentará os coeficientes de extinção ε_R e ε_L , os quais representam o sentido rotacional da luz. Ambos os coeficientes de extinção são medidos simultaneamente considerando o comprimento de onda da luz (λ), em que a diferença de ε , fornecerá o sentido da luz circularmente polarizada após atravessar a amostra. A diferença na absorvância dos coeficientes de extinção ($\Delta\varepsilon$), medido em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, é dada pela equação 4 [34,36,105]:

$$\Delta\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_L(\lambda) - \varepsilon_R(\lambda) \quad (4)$$

4.5 Experimental

4.5.1 Síntese do poli[(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-6,6"-2,2':6',2"-terpiridina] (LaPPS71)

O polímero LaPPS71, foi sintetizado por meio do mecanismo de acoplamento Suzuki. Em uma publicação anterior pela equipe do LaPPS (*Design and synthesis of polymers for chiral photonics*) [44], foi reportada a síntese e caracterização estrutural de um monômero quiral, derivado do fluoreno, sendo esse monômero, o precursor do polímero inédito sintetizado e estudado neste trabalho.

Em um balão de gargalo alto, foram adicionados, com agitação, 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno (0,2

g, 0,285 mmol), 6,6"-dibromo-2,2':6,2"-terpiridina (0,123 g, 0,314 mmol), solução $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de K_2CO_3 (12 mL) e tolueno (36 mL), em atmosfera de argônio. Após 30 minutos, tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0) (0,02 g, 0,017 mmol) foi adicionado ao meio reacional, e a mistura levada a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitada por 48 h. Após, a fase orgânica foi separada da aquosa com auxílio de um funil decantador, sendo o produto extraído e lavado com clorofórmio. O produto da reação foi misturado a MgSO_4 anidro para maior retenção das moléculas de água. Em seguida, o produto foi purificado por meio de coluna cromatográfica de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro, usando sílica como fase estacionária, e uma combinação de diclorometano e acetato de etila na proporção de 4 : 1, para a fase móvel. Ao final desse processo, obteve-se 0,141 g de um sólido de coloração amarelo pálido, representando 72,2% de rendimento. O rendimento das reações químicas é um fator importante e depende de vários aspectos, como: tipo de síntese, ocorrência de reações paralelas não desejadas, métodos de purificação do produto, dentre outros. Para uma reação química, é sempre desejado o maior rendimento possível buscando maior viabilidade do processo, principalmente na questão financeira. O rendimento da formação do LaPPS71 se encontra dentro do esperado, pois outras estruturas de polifluorenos produzidos no laboratório apresentaram rendimento entre 47 e 87 % [15,36,106,107].

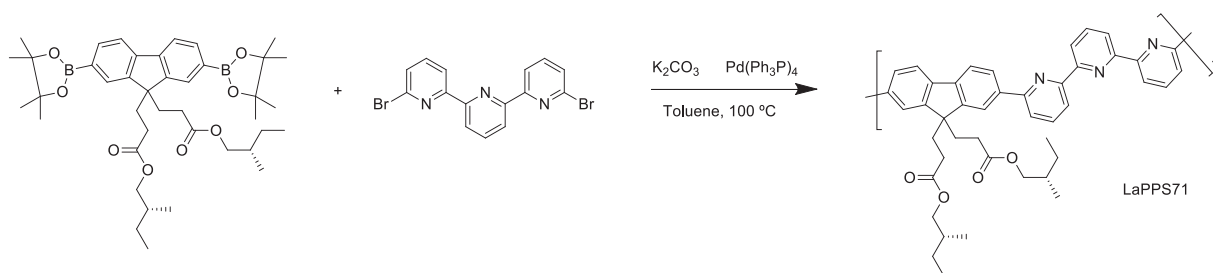


Figura 25: Rota de síntese do LaPPS71

4.5.2 Síntese do poli[(9,9-dihexilfluoreno-2,7-il)-alt-6,6''-(2,2':6',2''-terpiridina)] (LaPPS75)

Em um balão de gargalo alto, foram adicionados, com agitação constante, 210,52 mg (0,5 mmol) de 9,9-dihexilfluoreno-2,7-ácido borônico e 205,55 mg (0,52 mmol) de 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpiridina. Em seguida, foram adicionados 25 mL de tolueno junto aos reagentes, bem como, uma solução composta por 4,42 g (31,98

mmol) de carbonato de potássio e 8 mL de água destilada, sempre mantidos sob atmosfera de argônio. Após 15 minutos, dissolveu-se 24 mg de tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0) em 5 mL de tolueno e adicionados ao meio reacional, juntamente com os reagentes, sob atmosfera de argônio, agitação constante e temperatura de 110 °C, em um período de 48 h. Terminada a reação, a fase orgânica foi separada da fase aquosa com auxílio de um funil decantador, obtendo o polímero após a total evaporação do solvente orgânico. Para a purificação do produto, foi utilizado a técnica de soxhlet, um sistema contínuo de extração, sendo utilizado metanol como solvente para remover resquícios de catalizador, como também, polímeros de cadeias menores. Em seguida, o material foi levado à estufa a vácuo onde permaneceu por um período de 24 h, sob temperatura de 50 °C. O produto final, um pó de cor amarelo pálido foi obtido com rendimento de 68%.

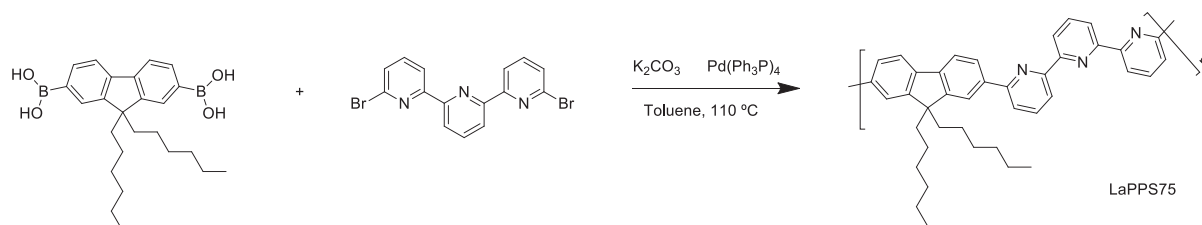


Figura 26: Rota de síntese do LaPPS75

4.5.3 Síntese do Complexo $[Tb(acac)_3(terpi)]$ (Composto Modelo)

Em um balão de gargalo alto, foram adicionados 0,200 g (0,05 mmol) de 6,6''- dibromo-2,2':6',2''-terpiridina, 0,153 g (1,5 mmol) de 2,4-pentanodiona (acac) e 0,215 mL de trietilamina em 40 mL de THF previamente seco, sob atmosfera de argônio. Em seguida, dissolveram-se 0,191 g (0,05 mmol) de $TbCl_3 \cdot 6 H_2O$ em 5 mL de metanol, sendo a mistura, adicionado à solução inicial. Em seguida, vedou-se o balão e a reação ocorreu sob agitação constante em um período de 24 h, à temperatura de 50 °C. Após o período de reação, o solvente foi evaporado; em seguida, o produto foi lavado com hexano e metanol. O resultado da síntese foi de 0,185 g em massa, representando 52,5 % de rendimento. A Figura 27 mostra a rota de síntese do composto modelo.

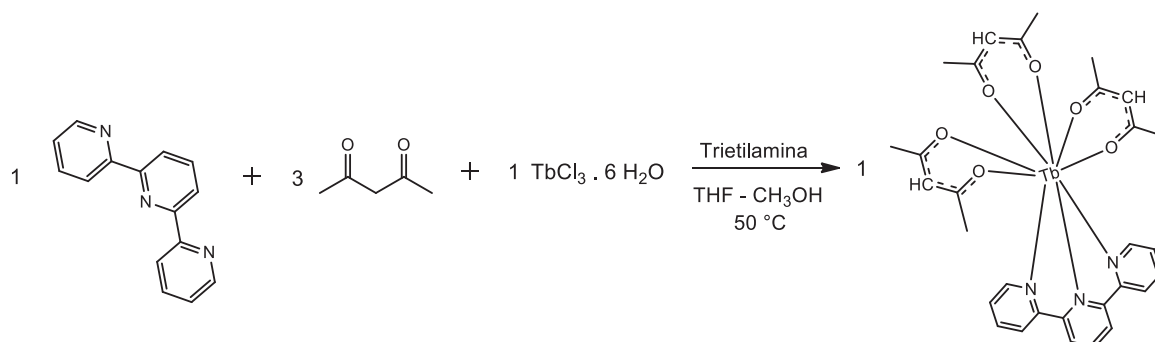


Figura 27: Rota de síntese do complexo $[Tb(acac)_3(terpi)]$

4.5.4 Síntese do poli[(9,9'-dihexilfluoreno-2,7-il)-alt-6,6''-(2,2':6',2''-terpiridina)] complexado com térbio nos sítios terpiridínicos (LaPPS75Tb)

Em um balão de gargalo alto, foram adicionados 150 mg (0,26 mmol) do polímero LaPPS75, 90 μ L de 2,4-pentanodiona e 0,3 mL de trietilamina. Em seguida, foram adicionados 20 mL de THF previamente seco, sob atmosfera de argônio. Logo após, foram dissolvidos 101 mg de cloreto de térbio (III) hexahidratado em 3 mL de metanol, e adicionado junto à solução polimérica. A reação ficou sob agitação em atmosfera de argônio durante 24 h, à temperatura de 50 °C. Em seguida, o solvente foi evaporado e o produto purificado. A purificação consistiu em lavar o polímero complexado, de aspecto amarelo pálido, com hexano e metanol, respectivamente, sendo, em seguida, levado à estufa a vácuo onde o material ficou à temperatura de 50 °C em um período de 24 h. A massa do produto final foi de 95 mg, representando um rendimento de 34 %. A síntese é ilustrada na Figura 28.

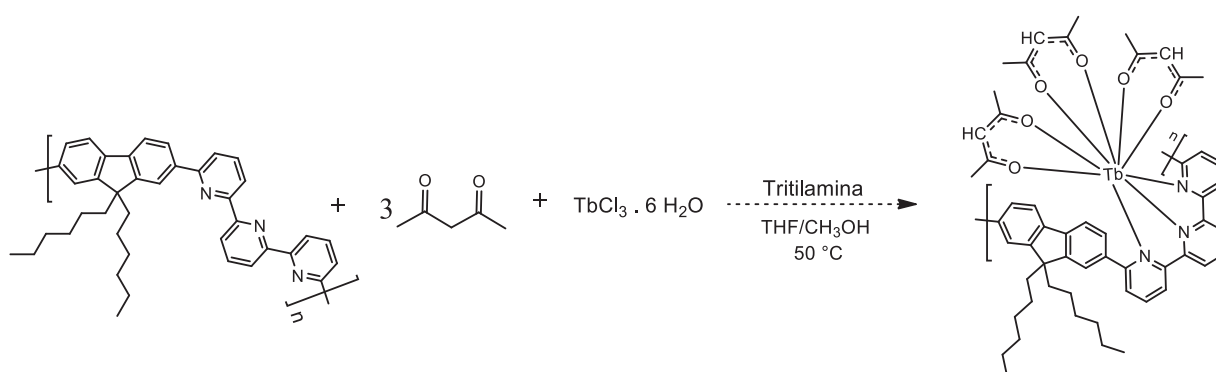


Figura 28: Rota de síntese do LaPPS75Tb

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões serão divididos em duas partes. Primeiramente, serão apresentados e discutidos os resultados relativos ao LaPPS71 e, em uma segunda parte, os resultados da série 75, que inclui o LaPP75, o [Tb(acac)₃(terpi)] (composto modelo), bem como, o LaPPS75Tb.

5.1 Caracterizações do poli[(9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno-alt-6,6"-2,2':6',2"-terpiridina] (LaPPS71)

5.1.1 Caracterização Estrutural

Como já discutido neste trabalho, o LaPPS71, é produto da reação entre o monômero 2,7-bis(4,4',5,5'-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno, com o 6,6"-dibromo-2',2',6',2"-terpiridina, por meio de acoplamento Suzuki. Para confirmação da estrutura proposta, foram realizadas análises de RMN de ¹H e ¹³C, usando clorofórmio deuterado (CDCl₃) como solvente e tetrametilsilano (TMS), sendo esse usado como composto de referência junto à amostra para calibração da escala de deslocamento químico [108,109]. A Figura 29 representa o espectro de RMN de ¹H do polímero em questão.

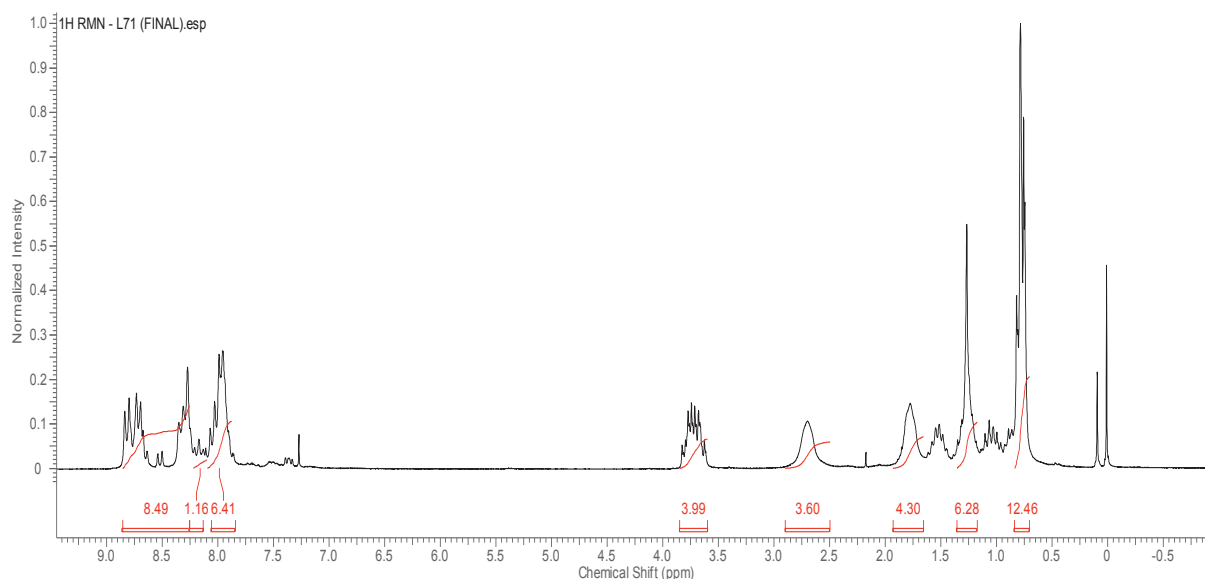
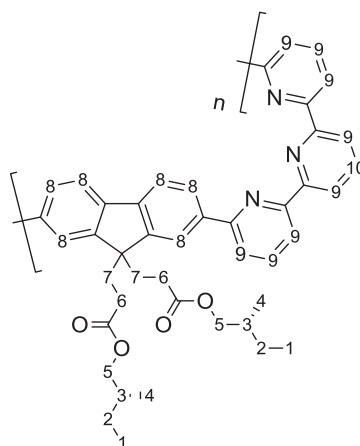


Figura 29 – Espectro de RMN de ¹H do LaPPS71

O espectro permite verificar a presença dos átomos de hidrogênio de carbono aromático, com sinais na região entre 7,87 e 8,85 ppm, os quais são confirmados pela literatura com picos em $6,0 < \delta > 9,5$ ppm [108], pois prótons de átomos de carbono aromáticos absorvem energia num campo magnético baixo. O sinal no intervalo de 3,60 e 3,85 ppm, refere-se aos átomos de hidrogênio do carbono 5, os quais se encontram desblindados por estarem próximos ao oxigênio, elemento fortemente eletronegativo, fato que também pode explicar o deslocamento químico dos átomos de hidrogênio do carbono 6, uma vez que esses estão localizados próximo ao oxigênio. Na região entre 0,70 e 1,92 ppm do espectro, estão os átomos de hidrogênio dos elementos carbono de 1 a 7, representados na estrutura da Tabela 4. Esses estão em uma região de alta blindagem, o que lhes confere uma localização na região à direita do espectro. A Tabela 4 mostra dados dos deslocamentos químicos, e as integrações experimentais e teóricas correlacionadas ao LaPPS71.

Tabela 4 – Deslocamentos químicos de ^1H RMN do LaPPS71.

Hidrogênio	Exp. δ (ppm)	Teórico δ (ppm)	∫ Exp.	∫ Teórico
1, 4	0,72 – 0,84	0,90 – 0,96	12,46 H	12 H
2, 3	1,17 – 1,35	1,55 – 2,25	6,28 H	6 H
5	3,60 – 3,85	4,18 – 4,43	3,99 H	4 H
6	2,70	2,32	3,60 H	4 H
7	1,77	2,26	4,30 H	4 H
8	7,87 – 8,08	7,18 – 7,93	6,41 H	6 H
9	8,23 – 8,87	7,48 – 9,04	8,49 H	8 H
10	8,09 – 8,22	7,82	1,16 H	1 H



Ao analisar o espectro de ^1H RMN, pode-se perceber na região entre 0,85 e 1,16 ppm, assim como na faixa de 1,41 a 1,63 ppm, picos em cada um dos intervalos, os quais não foram possíveis correlacionar à estrutura de interesse. Há evidências que os sinais em questão sejam indícios de impurezas, com possibilidades de ser o composto acetato de etila, já que esse solvente foi usado durante a purificação do polímero, sendo um composto de difícil remoção. Seus sinais no espectro de ^1H RMN, segundo dados teóricos^[110], apresentam deslocamento químico em torno de $\delta = 1,26$ e $\delta = 2,05$, o que condiz com a faixa observada experimentalmente. Os dados das integrações teóricas de ^1H e ^{13}C RMN, mencionados ao longo do texto e nas tabelas, foram referenciados com base em *softwares* de estruturas químicas, como o *Chemdraw*, e banco de dados como o *Database for Organic Compounds – SDBS*^[111], e também, na literatura.

Foi realizado também o ^{13}C RMN do polímero. Os resultados estão apresentados na Figura 30.

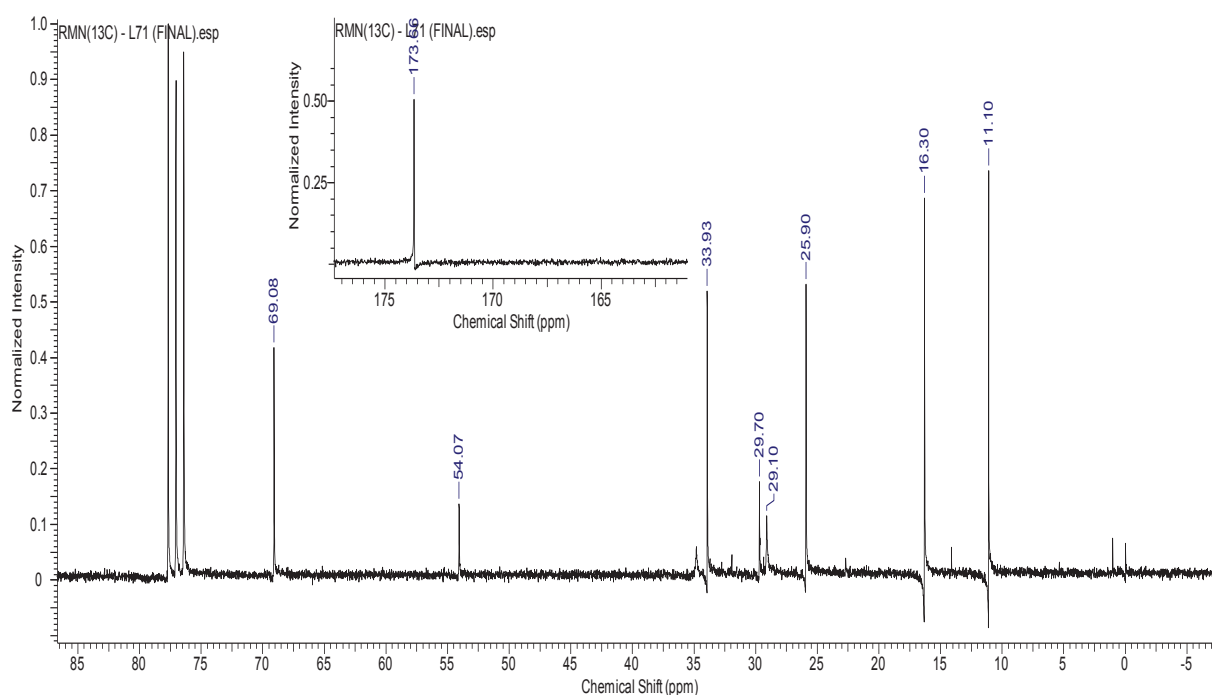


Figura 30 – Espectro de ^{13}C RMN do LaPPS71 na região de C alifáticos.

A região do espectro apresentado na Figura 30, é referente aos deslocamentos dos átomos de carbono alifáticos, como também, relativo ao carbono da carbonila do grupo éster, apresentando sinal em 173,66 ppm, o qual, por estar ligado ao oxigênio, é desblindado, e possui posição mais deslocada, se comparado a todos os outros

átomos de carbono. Segundo a literatura, o sinal do carbono da carbonila do grupo éster, apresenta δ que varia de 160 a 185 ppm [108,36]. O deslocamento químico em 54,07 ppm, está condizente com o observado na literatura [36,112], fato que confirma a presença do carbono quaternário na estrutura. A ausência de sinal no espectro de ^1H RMN, no deslocamento em 4,12 ppm, também corrobora com a presença do carbono quaternário e dos grupos éster no polímero.

Na Figura 31, é possível verificar também os deslocamentos químicos na região dos átomos de carbono aromáticos do espectro de ^{13}C RMN.

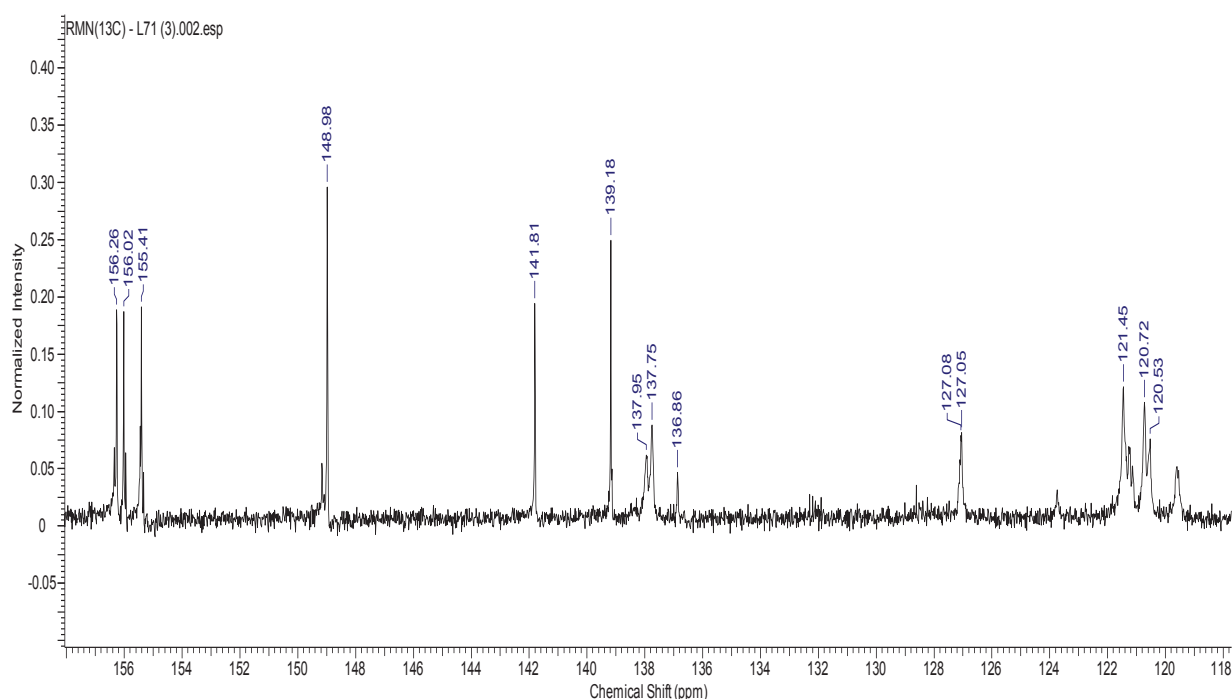


Figura 31 – Espectro de ^{13}C RMN do LaPPS71 na região de C aromáticos.

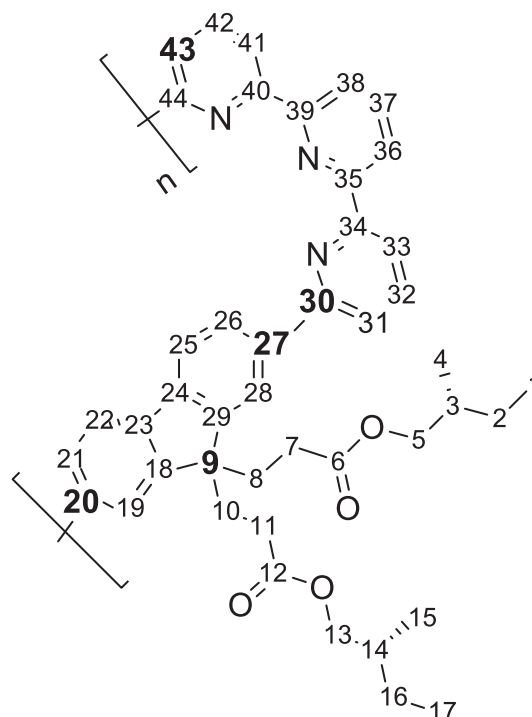
A ocorrência da polimerização é confirmada ao analisar os sinais de singletos, com deslocamento químico na região de 137,95 e 136,86 ppm, os quais referem-se aos átomos de carbono 20, 27, 31 e 43 da estrutura representada na tabela 5.

Nessa região do espectro, os átomos de carbono pertencentes ao fluoreno, estão concentrados na região com deslocamento químico entre 124,3 e 148,3 ppm. Os deslocamentos dos átomos de carbono provenientes da terpiridina, se localizam na região entre 120,7 a 155,5 ppm.

A Tabela 5 traz os deslocamentos químicos observados no espectro de ^{13}C RMN do LaPPS71.

Tabela 5 – Deslocamentos químicos de ^{13}C RMN do LaPPS71.

Carbono	Exp. δ (ppm)	Teórico δ (ppm)
1, 17	11,10	11,30
2, 16	25,90	27
3, 14	29,10	34,70
4, 15	16,30	16,90
5, 13	69,08	69,30
6, 12	173,66	173,10
7, 11	29,70	28,70
8, 10	33,94	37,70
9	54,07	52,30
18, 29	148,98	148
19, 28	127,08	130,35
20, 27	137,95	136,80
21, 26	121,45	128,15
22, 25	127,05	131,45
23, 24	139,18	139,50
30, 44	139,18	146,70
31, 43	136,86	133,35
32, 42	137,75	135,70
33, 41	120,72	122,55
34, 40	155,41	153,30
35, 39	156,26	155,50
36, 38	120,53	121,10
37	141,81	142



Com base no exposto pelos espectros de ^1H RMN e ^{13}C RMN, pode-se confirmar a estrutura do LaPPS71, pois todos os sinais foram identificados e correlacionados, permitindo concluir a presença do grupo éster, por meio do deslocamento típico do carbono 6 – 12, os grupamentos alquila, através do carbono 9, como também, pode-se constatar a ocorrência da polimerização, com os deslocamentos químicos dos carbonos 20, 27, 31 e 43.

Outra caracterização estrutural utilizada na elucidação da estrutura foi a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Essa técnica é muito utilizada na elucidação estrutural de compostos biológicos, inorgânicos e poliméricos [113]. A Figura 32 mostra o espectro do polímero LaPPS71. Na região de 1420 a 1570 cm^{-1} , há picos de absorção que podem ser correlacionados aos estiramentos C=C e C=N, sendo esses números de onda, atribuídos às unidades terpiridina da estrutura polimérica [15,114]. O pico em torno de 1730 cm^{-1} , é característico do estiramento C=O do éster, assim como a banda de 1257 cm^{-1} , que é atribuído ao estiramento da ligação C—C do mesmo. É possível verificar também o estiramento —CH₃ na região de 2852 a 2961 cm^{-1} .

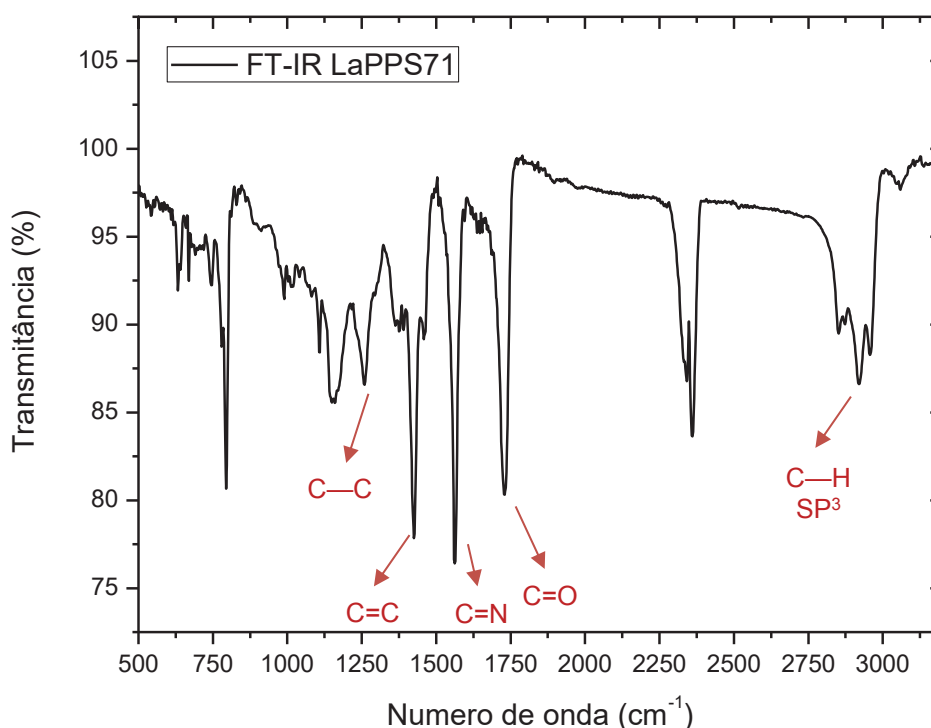


Figura 32 – Espectro de FT-IR do LaPPS71 em pastilhas de KBr.

Para determinação da massa molar, que é sempre representada por um tipo de média em sistemas poliméricos, foi utilizada a técnica de cromatografia por permeação em gel (GPC). Essa, se baseia na exclusão volumétrica seletiva das cadeias, quando a amostra percola colunas preenchidas com material de porosidade variável. Cadeias menores ficam retidas por mais tempo do que as maiores, e este tempo relativo de retenção é proporcional ao tamanho de cada fração da amostra.

Foi verificada também a distribuição da massa (polidispersividade - PDI) do polímero. Durante a reação de polimerização, podem ser formadas cadeias de diferentes tamanhos e massas molares, portanto, não há um valor único de massa molar para uma dada amostra de polímero. Nesse aspecto, a PDI que é a relação entre a massa molar média ponderal (M_w) e a massa molar média numérica (M_n), representa a distribuição de massa de cadeias poliméricas, com isso, quanto maior a PDI, maior será a variação de massa molar das cadeias e, quanto menor a for, menor é a variação da massa molar da amostra, sendo essa última a mais desejada, pois uma larga distribuição de massa representa maior heterogeneidade de cadeias no sistema, característica essa que afeta as propriedades do material. Contudo, tanto a determinação da massa molar, como da PDI do polímero, são necessárias, pois diversas propriedades estão correlacionadas com a massa molar desse composto, o que conseqüentemente influencia no processamento e aplicações dessas estruturas. A massa molar média do LaPPS71, determinada por GPC, foi de $M_w = 18000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ com polidispersividade (PDI) de 1,9. Esse resultado é condizente com trabalhos anteriormente publicados pelo LaPPS com polímeros de M_w aproximados: ($M_w = 18700$ e $\text{PDI} = 2,47$) [44]; ($M_w = 19000$ e $\text{PDI} = 1,67$) [115]; ($M_w = 23000$ e $\text{PDI} = 2,16$) [116].

5.1.2 Caracterização Térmica

Como caracterização térmica, foi avaliada a temperatura de transição vítrea (T_g) por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Essa técnica é utilizada para avaliar os processos térmicos que ocorrem em polímeros através do calor absorvido ou liberado pela amostra. Por meio desses dados, é possível determinar as temperaturas de transições do polímero: as de primeira ordem, as quais podem ser atribuídas à temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de cristalização (T_c), bem como, as de segunda ordem, como a temperatura de transição vítrea (T_g). A temperatura de T_g , é um dado significativo que permite verificar a faixa de temperatura em que acontece a mudança de conformação da cadeia polimérica, do estado amorfo para um estado “borrachoso” [36]. Na Figura 33 está representada a curva de DSC para o polímero em questão, na qual se observa a T_g a $98,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

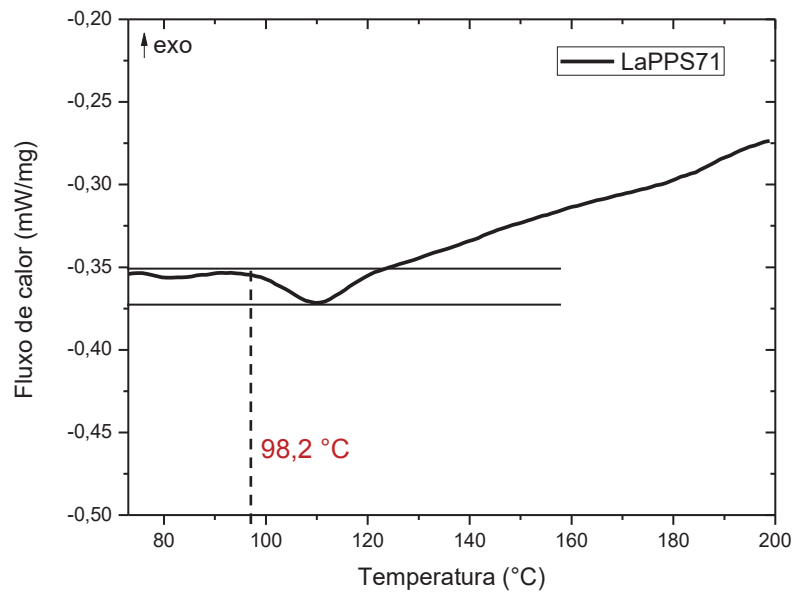


Figura 33 – Análise de DCS do LaPPS71.

5.1.3 Caracterização Fotofísica

Os estudos fotofísicos do LaPPS71, foram realizados em solução de THF nas concentrações de 10^{-3} a 10^{-6} mol \cdot L $^{-1}$. A Figura 34, apresenta o espectro de absorção do polímero a temperatura ambiente, em solução e em estado sólido.

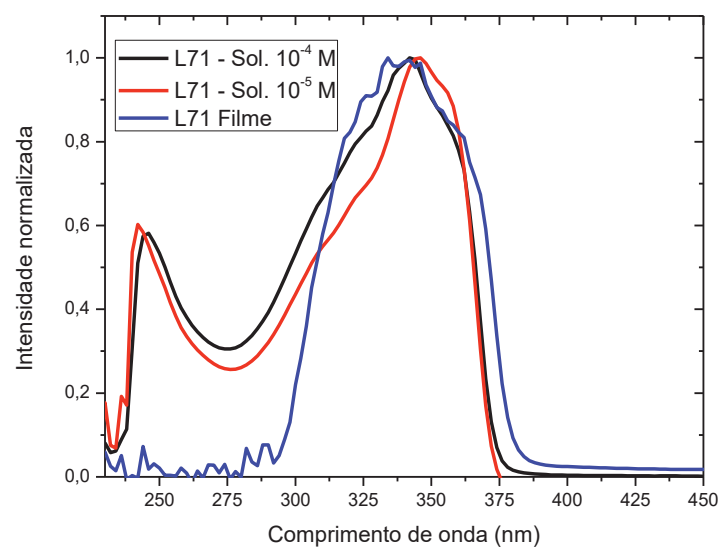


Figura 34: Espectro de absorção em solução de THF, e em estado sólido do LaPPS71.

No intervalo de 230 a 390 nm, é possível observar duas bandas principais nos comprimentos de onda em torno de 245 e 345 nm, que foram atribuídas a transições da cadeia isolada e a estados agregados, respectivamente [115].

A espectroscopia de fluorescência no estado estacionário, apresentada na Figura 35, foi realizada em solução de THF à temperatura ambiente, mostrando a emissão do polímero entre 360 e 475 nm, com duas bandas bem definidas em torno de 370 e 390 nm, e uma terceira banda em 410 nm, com maior intensidade para a solução de concentração $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A diminuição da emissão na solução concentrada, foi interpretada como consequência da ocorrência de filtro interno ou autoabsorção. Esse fenômeno, consiste na absorção da energia de um cromóforo, devido ao decaimento energético de outro da mesma espécie. A perda de energia para a rede, que ocorre no processo, diminui a intensidade da emissão, mas não muda o comprimento de onda observado [117].

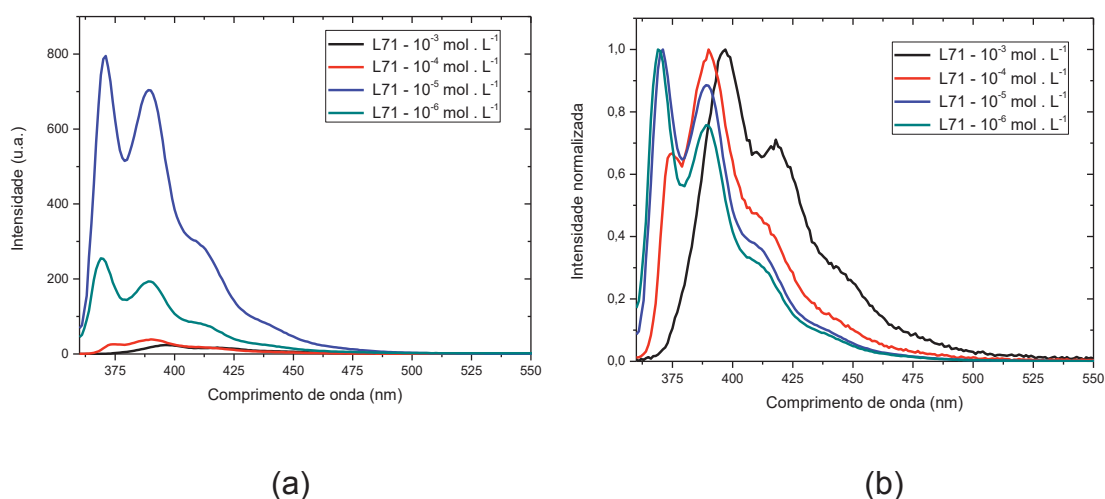
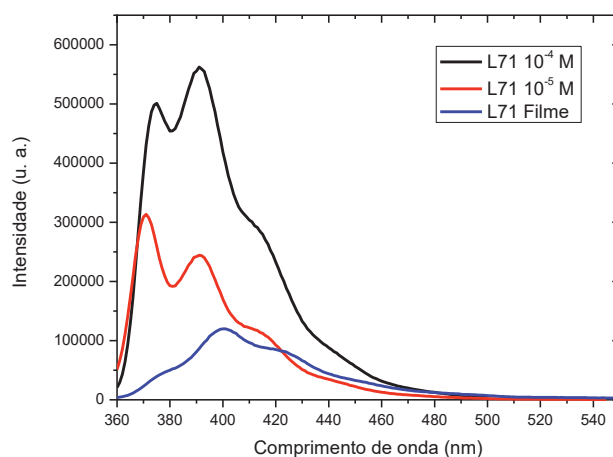


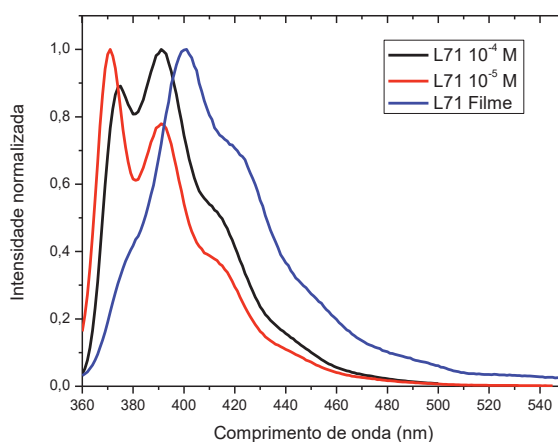
Figura 35: Espectros de emissão do LaPPS71 em solução de THF nas concentrações de 10^{-3} a $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: (a) Intensidade não normalizada e (b) Intensidade normalizada.

Foram comparados os espectros de emissão do LaPPS71 em soluções de concentrações $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, e em estado sólido. A emissão do polímero nas soluções, se encontram na região entre 350 a 480 nm, com duas bandas bem nítidas em 375 e 390 nm, e uma terceira banda de menor intensidade em torno de 415 nm. De acordo com a Figura 36, é possível verificar um deslocamento para o vermelho das bandas do polímero em estado sólido, apresentando dois picos

principais, em 400 e 422 nm. Um dos fatores que pode explicar esse deslocamento, é a ordenação da cadeia durante a agregação da cadeias ^[118]. Os polímeros à base de fluoreno, em estado sólido, são desejados por formarem filmes com excelentes propriedades e apresentarem alto rendimento quântico de fluorescência ^[53].



(a)



(b)

Figura 36: Espectros de emissão do LaPPS71 em diferentes concentrações, e em estado sólido: (a) Intensidade não normalizada e (b) Intensidade normalizada. ($\lambda_{exc} = 345 \text{ nm}$).

Também foram monitoradas as propriedades fotofísicas no estado sólido, realizando tratamento térmico (*annealing*) em várias temperaturas. Os filmes foram preparados via “*spin-coating*”, a 1100 rpm, em solução de clorofórmio/clorobenzeno na proporção 10 : 1, com concentração de $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, os quais foram submetidos

a tratamento térmico a temperaturas de 25 °C, 100 °C, 150 °C, 175 °C e 200 °C. O objetivo era analisar a influência de cada uma das temperaturas nas propriedades fotofísicas do material. Os filmes foram levados à estufa a vácuo, e mantidos à temperatura de interesse por 2 h sob atmosfera de argônio. A Figura 37 (a) mostra o espectro de absorção do polímero, com a maior intensidade em *annealing* a 100 °C, e banda no comprimento de onda de 345 nm. A Figura 37 (b), mostra o espectro de emissão, no qual verifica-se que o tratamento térmico a 100 °C, mostra maior intensidade de fluorescência, com a banda principal em 398 nm. O efeito do *annealing* em estado sólido, proporciona energia para o empilhamento dos elétrons π do esqueleto polimérico, deixando o sistema menos energético, ocasionando um deslocamento batocrômico no espectro de absorção. Nota-se também, que elevando a temperatura até 100 °C (temperatura próxima a T_g do polímero – 98,2 °C), ocorre um aumento na intensidade no espectro de UV-Vis. Após 100 °C, a intensidade diminui gradativamente até atingir 200 °C. Tais fenômenos estão correlacionados com a formação de estruturas menos energéticas por meio da mudança conformacional induzida pelo tratamento térmico [33].

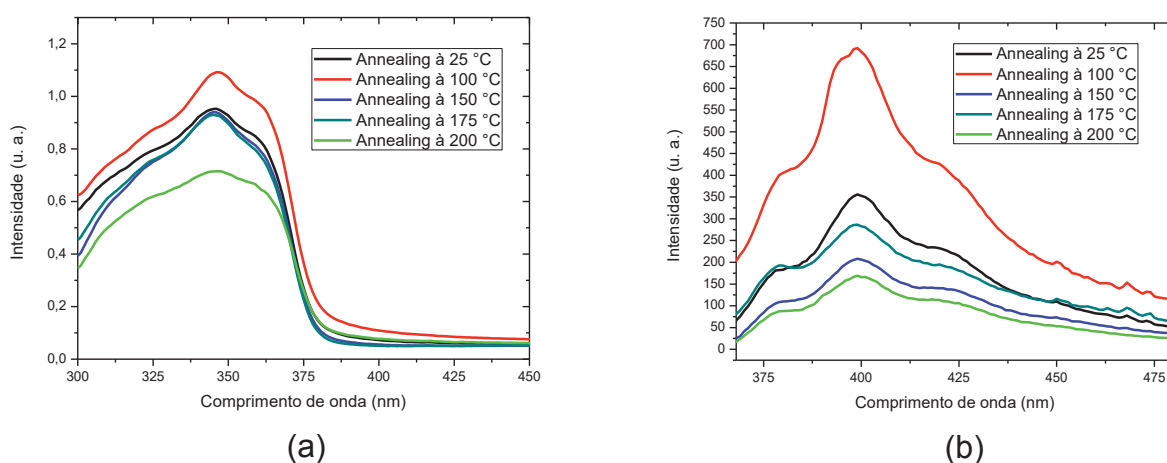


Figura 37: (a) Espectro de absorção do LaPPS71 em estado sólido ($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) com *annealing* em várias temperaturas. (b) Espectro de emissão do LaPPS71 em estado sólido ($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), com *annealing* em várias temperaturas. Ambas medidas realizadas à temperatura ambiente.

Quanto à medida de dicroísmo circular (CD), era esperado um resultado positivo para o polímero em questão, pois em sua estrutura há um centro quiral periférico, acreditando-se que seria suficiente para induzir uma quiralidade a nível

supramolecular [119]. No entanto, não foi observado CD, mesmo fazendo a medida com diferentes tratamentos térmicos (*annealing*). A Figura 38 mostra os resultados negativos do LaPPS71 com relação a esse fenômeno.

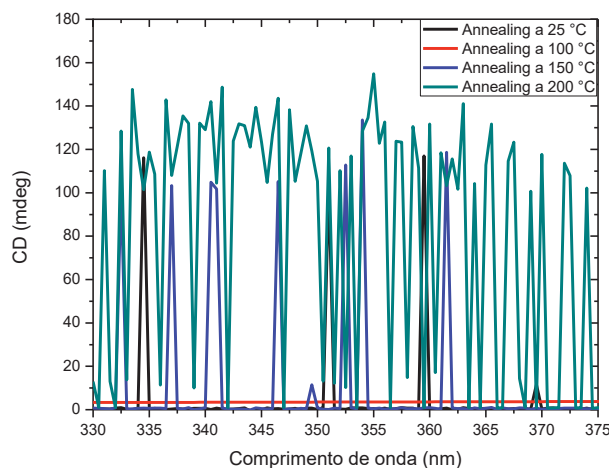


Figura 38: Espectro de dicroísmo circular do LaPPS71.

Procurando uma interpretação para esses dados experimentais, foi realizado um estudo de modelagem molecular da estrutura polimérica. Verificou-se então, que a terpiridina confere à cadeia uma conformação mais planar, provavelmente, impedindo que a cadeia polimérica adquira a conformação helicoidal, necessária para a observação do dicroísmo. A geometria e os níveis de fronteira da estrutura do LaPPS71, foram determinados, e os dados da estrutura eletrônica foram obtidos por meio de cálculos teóricos, que forneceram uma base para compreender e caracterizar transições eletrônicas empiricamente observadas. A Tabela 6 traz os resultados obtidos pelos cálculos.

Tabela 6 – Dados eletrônicos calculados da estrutura do LaPPS71

λ (nm)	f^a	$S_0 \rightarrow S_1$	%
349	0.65	H-1 \rightarrow L+2	55
397	2.52	H \rightarrow L	68

O espectro de absorção calculado, é composto de duas contribuições principais, em 349 nm e 397 nm, associadas com 250 nm e 350 nm, obtidas empiricamente. A primeira (de maior energia) é caracterizada por uma transição de

H- 1→L+2, atribuída a transferência de carga de um segmento π do esqueleto para os grupos éster carboxilato da cadeia lateral. A segunda, está associada a uma transição H→L, caracterizada por uma transição do tipo π - π^* , de um segmento isolado da cadeia principal (py-F-py), à unidade vizinha, com a mesma composição. A Figura 39 traz a composição dos orbitais de fronteira do LaPPS71, obtidos pelos cálculos teóricos, mostrando o comportamento observado.

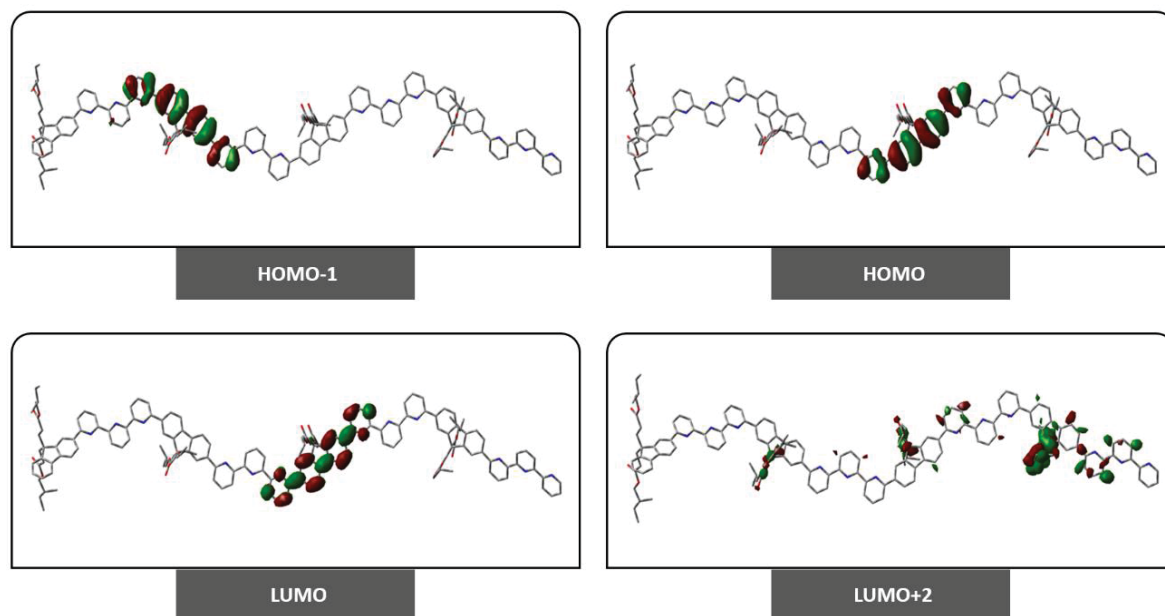


Figura 39 – Orbitais de fronteira selecionados do tetrâmero do LaPPS71 com átomos de hidrogênio omitidos.

5.2 Caracterizações da série do poli[(9,9-dihexilfluoreno-2,7-il)-alt-6,6''-(2,2':6',2''-terpiridina)] (LaPPS75)

Tendo em vista o inesperado resultado negativo do LaPPS71, quanto à técnica do dicroísmo circular, foi observado que a estrutura polimérica sintetizada poderia ser aproveitada de outra maneira, explorando a presença da terpiridina como sítio de complexação com lantanídeos, já que esse assunto, está dentro da expertise do laboratório. Nesse caso, foi usado o fluoreno não quiral com substituintes hexila, no lugar do éster quiral, porque para a síntese de metalo-polímeros, a quiralidade não seria potencialmente útil. Essa decisão, no entanto, não implica que não se possa prosseguir futuramente com as pesquisas usando o reagente quiral, uma vez que a técnica de síntese foi dominada.

5.2.1 LaPPS75

5.2.1.1 Caracterização Estrutural

O material contendo fluoreno não quiral e terpirina sintetizado foi o poli[(9,9-dihexilfluoreno-2,7-il)-alt-6,6''-(2,2':6',2''-terpiridina)] (LaPPS75), obtido através da reação entre 9,9-dihexilfluoreno-2,7-ácido borônico e 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpiridina, utilizando a rota de acoplamento Suzuki. Para confirmação da estrutura proposta, foram realizadas análises de RMN de ^1H e ^{13}C , usando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente e tetrametilsilano (TMS), como composto de referência junto à amostra, para calibração da escala de deslocamento químico [108,109]. A Figura 40 mostra o espectro de RMN de ^1H do LaPPS75.

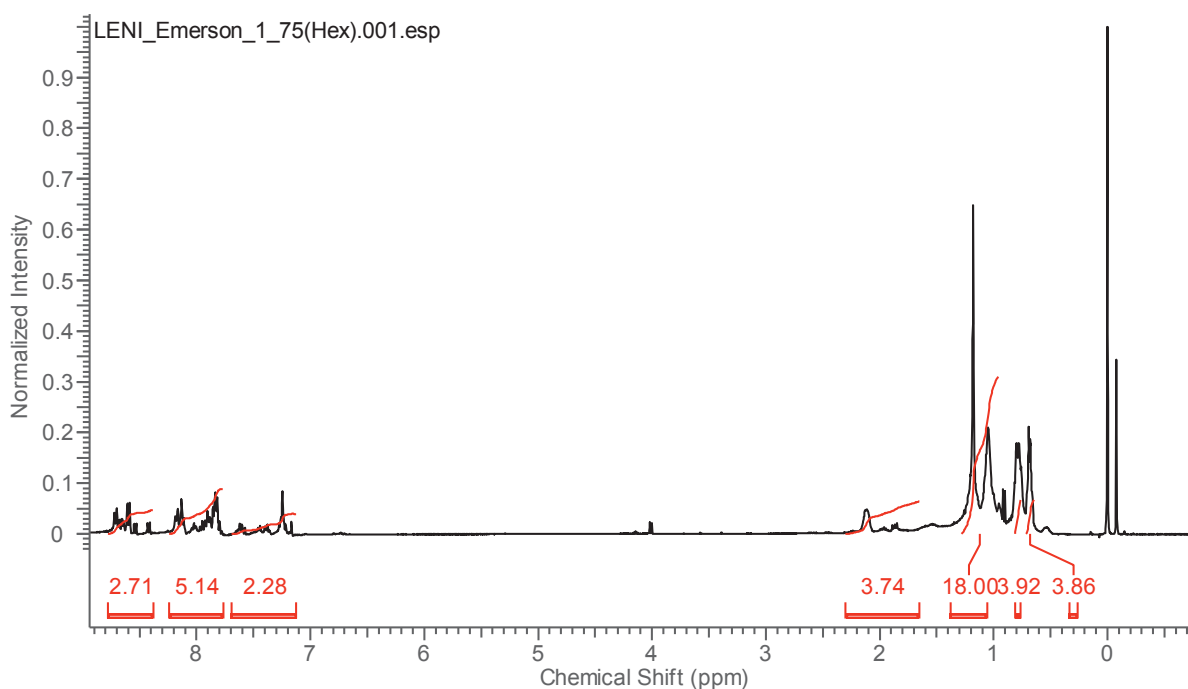
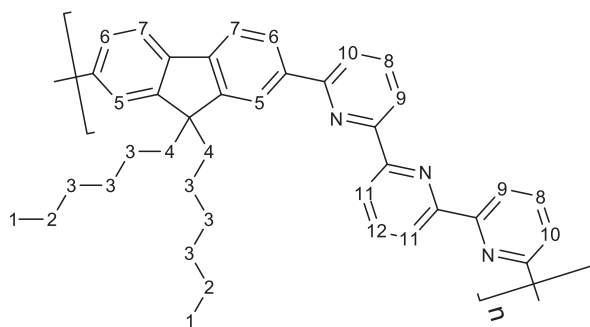


Figura 40 – Espectro de RMN de ^1H do LaPPS75

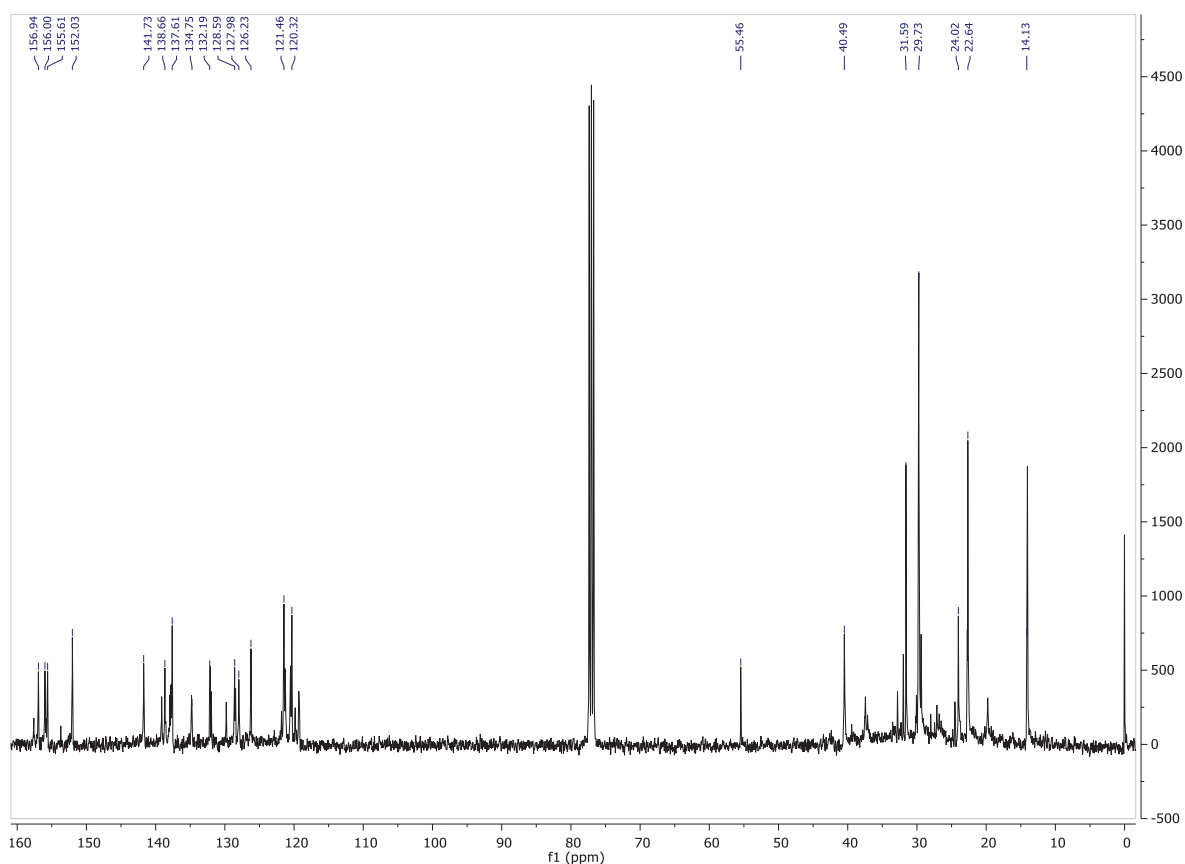
Com base no espectro de ^1H RMN, é possível correlacionar os átomos de hidrogênio à estrutura polimérica. Átomos de hidrogênio de carbono aromático, estão situados na região do espectro entre 7,14 e 8,85 ppm, os quais são confirmados pela literatura, com picos entre $6,0 < \delta > 9,5$ ppm [108]. Já no intervalo de $0,62 < \delta > 2,2$ ppm, se encontram os sinais referentes aos átomos de hidrogênio de carbono alifático. A Tabela 7 mostra dados dos deslocamentos químicos, e as integrações experimentais e teóricas correlacionadas à estrutura do LaPPS75.

Tabela 7 – Deslocamentos químicos de ^1H RMN do LaPPS75.

Hidrogênio	Exp. δ (ppm)	Exp.
1, 3	0,96 – 1,28	18 H
2	0,72 – 0,84	3,92 H
4	1,65 – 2,29	3,74 H
7 a 12	7,12 – 8,78	10,13 H
6, 5	0,61 – 0,70	3,74 H



Foi realizado também o ^{13}C RMN do LaPPS75. Os resultados estão apresentados na Figura 41, por meio do espectro.

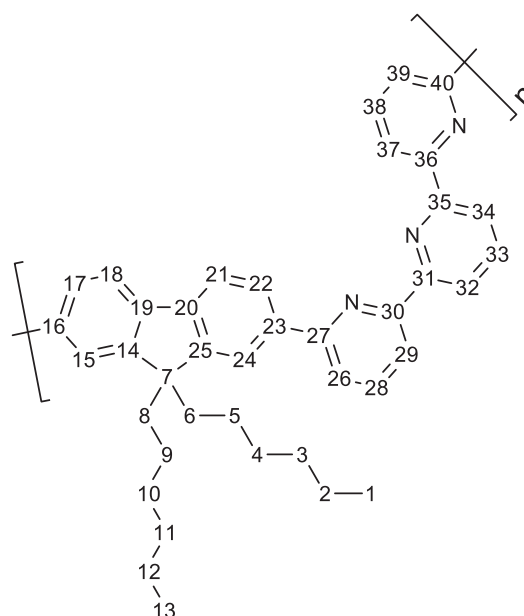
Figura 41 – Espectro de RMN de ^{13}C do LaPPS75

De acordo com o espectro de RMN de ^{13}C (Figura 41), foi possível correlacionar todos os picos de átomos de carbono pertencentes à estrutura polimérica, e os resultados estão descritos na Tabela 8. Na região espectral de 14,13 a 55,46 ppm, estão concentrados os átomos de carbono alifáticos (estrutura das alquilas do

fluoreno). Já na região entre os deslocamentos de 120,32 a 156,94 ppm, estão os átomos de carbono cíclicos [15]. A obtenção da estrutura desejada pode ser comprovada tomando como base o deslocamento químico dos átomos de carbono 16, 23, 26 e 39, de acordo com a estrutura apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – Deslocamentos químicos de ^{13}C RMN do LaPPS75.

Carbono	Exp. δ (ppm)	Teórico δ (ppm)
1, 13	14,13	14,1
2, 12	22,64	22,7
3, 11	31,59	31,8
4, 10	29,73	29,9
5, 9	24,02	24,4
6, 8	40,49	43,9
7	55,46	53,5
14, 25	152,03	148
15, 24	127,98	130,4
16, 23	137,61	137,8
17, 22	128,59	128,8
18, 21	134,75	132,0
19, 20	138,66	139,0
26, 39	126,23	133,3
27, 40	155,61	150,0
28, 38	121,46	122,5
29, 37	132,19	122,5
30, 36	156,00	153,5
31, 35	156,94	155,5
32, 34	120,32	121,1
33	141,73	142



Como caracterização estrutural, foi utilizada também a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), para o polímero LaPPS75, sendo seu espectro apresentado na Figura 42, no qual é possível observar duas bandas em

1426 e 1565 cm^{-1} , que podem ser correlacionados aos estiramentos C=C e C=N, da terpiridina da estrutura do polímero [15]. Observa-se também o estiramento da ligação C—H (SP^3), na região de 2850 e 2928 cm^{-1} [120], bem como, uma banda em 3058 cm^{-1} , correspondente à vibração do estiramento C—H (SP^2) [121].

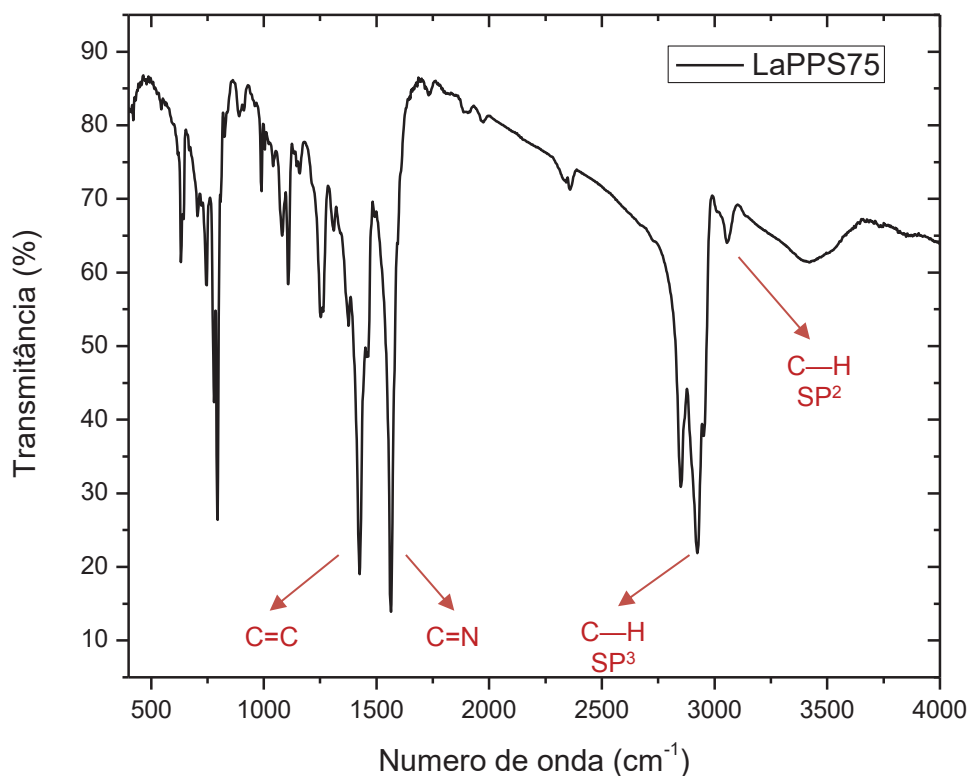


Figura 42 – Espectro de FT-IR do LaPPS75 em pastilhas de KBr.

5.2.1.2 Caracterização Térmica

Além das medidas de RMN e FT-IR, foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) para o polímero em questão. Esta técnica avalia a variação da massa de uma amostra em função da temperatura. Com base na Figura 43, é possível verificar que, a temperatura de degradação térmica inicia em 170 °C. No intervalo de temperatura entre 170 a 560 °C, houve uma redução na massa de 59,17 % e, posteriormente, até 660 °C, outra redução, equivalente a 39,33 %.

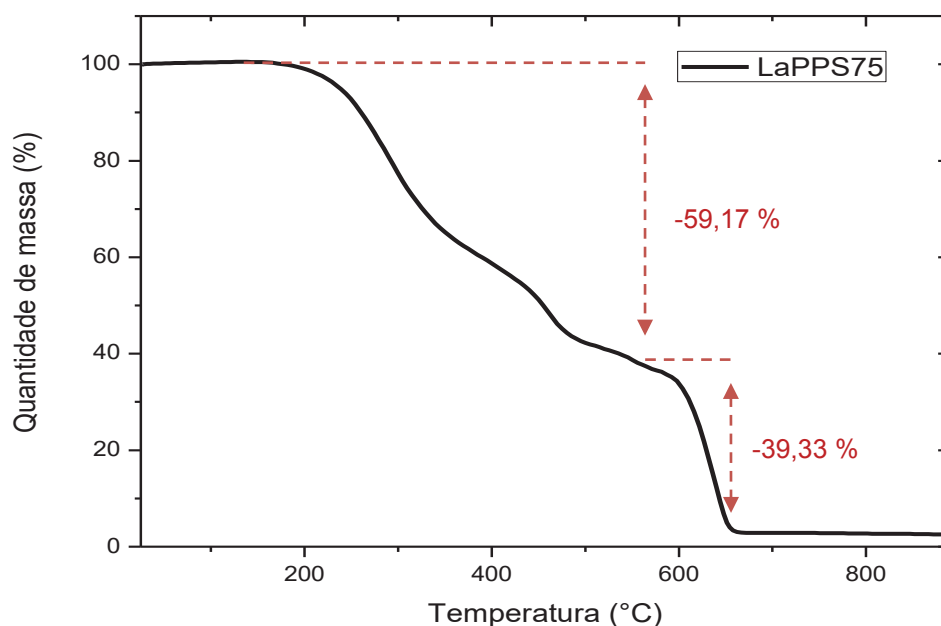
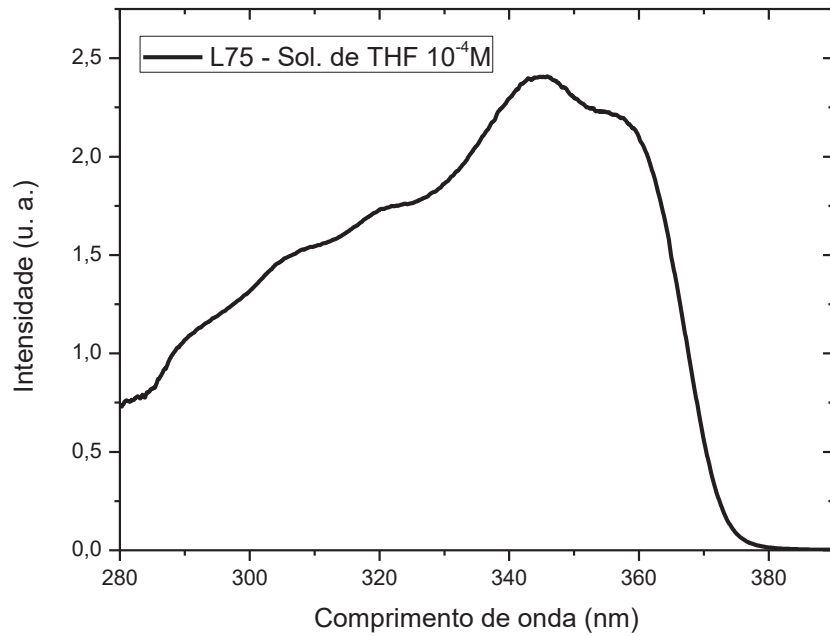


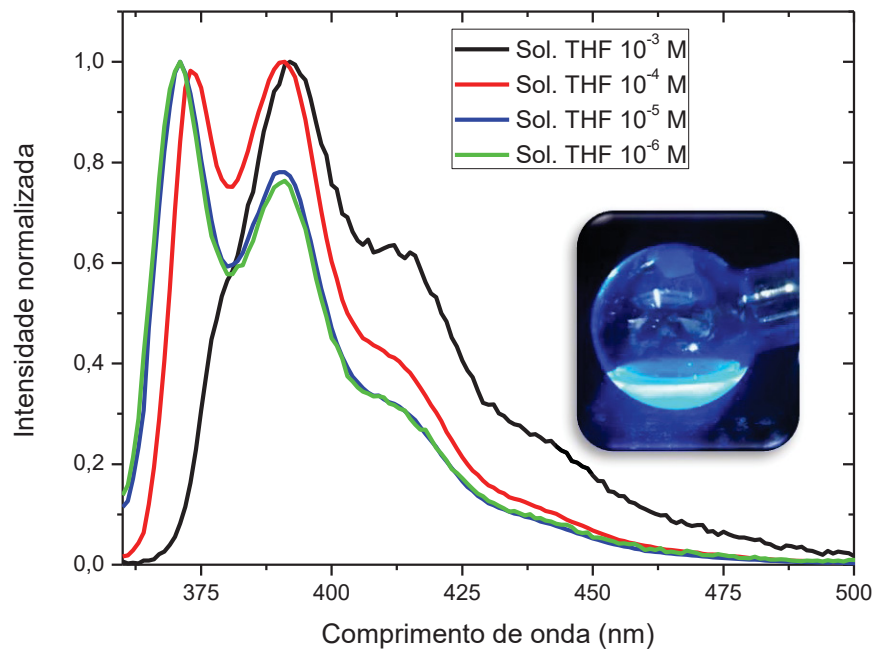
Figura 43 – Análise termogravimétrica do LaPPS75

5.2.1.3 Caracterização Fotofísica

As propriedades fotofísicas do LaPPS75, como UV-vis e fluorescência, foram exploradas em solução e em estado sólido. A absorção do material em solução de THF, na concentração de $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, à temperatura ambiente, apresentou um pico de maior intensidade em 345 nm, o qual é atribuído ao derivado do polifluoreno da estrutura polimérica [15]. A espectroscopia de fluorescência no estado estacionário, também realizado em solução de THF, com variação da concentração de 10^{-3} M a 10^{-6} M , apresentou emissão na região entre 360 e 475 nm, com duas bandas nítidas, de maior intensidade, no comprimento de onda de 370 e 390 nm, para a concentração de 10^{-5} M , com a típica coloração azul de fluorescência. Observa-se que para a solução mais concentrada, ocorre a extinção da banda em 370 nm e o aparecimento de outra, em torno de 410 nm, o que pode estar relacionado com o efeito de agregação do polímero e o empilhamento dos orbitais π da estrutura. A Figura 44 mostra ambos os espectros.



(a)



(b)

Figura 44: Espectros do LaPPS75: (a) absorção e (b) emissão normalizada com variação de concentração ($\lambda_{exc} = 345$ nm).

5.2.2 [Tb(acac)₃(terpi)] (Composto Modelo)

5.2.2.1 Caracterização Térmica

Para comprovar a formação do composto modelo, foi realizada a análise termogravimétrica da estrutura. Com base na Figura 45, verifica-se quatro pontos acentuados de variação da massa do composto. A temperatura de degradação térmica tem início em torno de 177 °C, em que se observa uma perda de massa de 7,85%. A perda substancial de massa está próxima a 300 °C, a qual há uma variação de 35,20% de massa até atingir 413 °C. A curva de TG é capaz de fornecer diversas informações a respeito da amostra, baseado na estequiometria do resíduo, ao final da decomposição térmica [122].

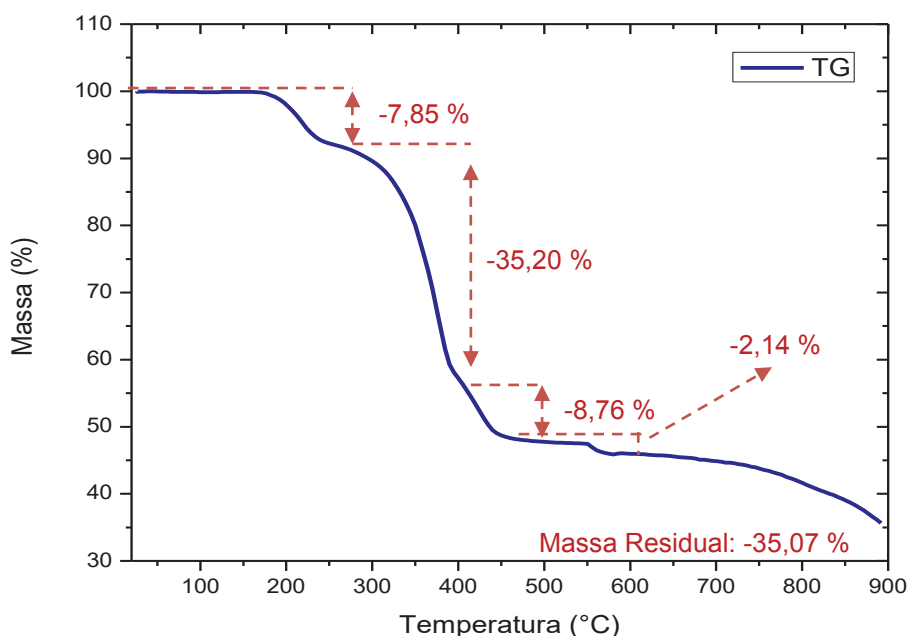
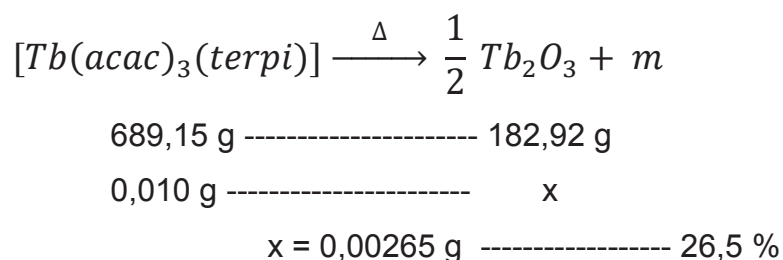


Figura 45 – Análise termogravimétrica do [Tb(acac)₃(terpi)].

Por meio de cálculo estequiométrico, foi possível fazer a comparação entre a variação da massa teórica em relação a variação experimental, como segue abaixo:



Portanto, a perda de massa residual teórica é de 26,5%, e a experimental é de 35,07%. Como o resultado calculado é menor que o experimental, é possível concluir, de forma parcial, que talvez não houve a completa coordenação de três β -dicetonas, como se previa, porém, esse fenômeno não influencia nas propriedades fotofísicas medidas e apresentadas por esse trabalho, o que pode ocorrer, devido a esse fato, é a diminuição na eficiência de transferência de energia ligante-metal.

5.2.2.2 Caracterização Fotofísica

Foram também realizados estudos das propriedades fotofísicas do composto modelo, nos quais pode-se constatar a emissão do complexo de térbio. As caracterizações de UV-Vis e fluorescência, foram feitas em solução, utilizando três solventes distintos: clorofórmio, DMSO e THF. O espectro representado na Figura 46, trata da absorção do composto modelo, no qual verifica-se a região de absorção no intervalo de 260 a 330 nm, contendo um pequeno deslocamento entre as bandas dos diferentes solventes. Em solução de clorofórmio, observou-se uma banda em 278 nm, em DMSO, a maior intensidade da banda foi em 290 nm, e para a solução de THF, a banda de maior intensidade é de 270 nm. O deslocamento das bandas pode estar relacionado ao momento dipolo de cada solvente, os quais influenciam nas transições eletrônicas da estrutura do complexo.

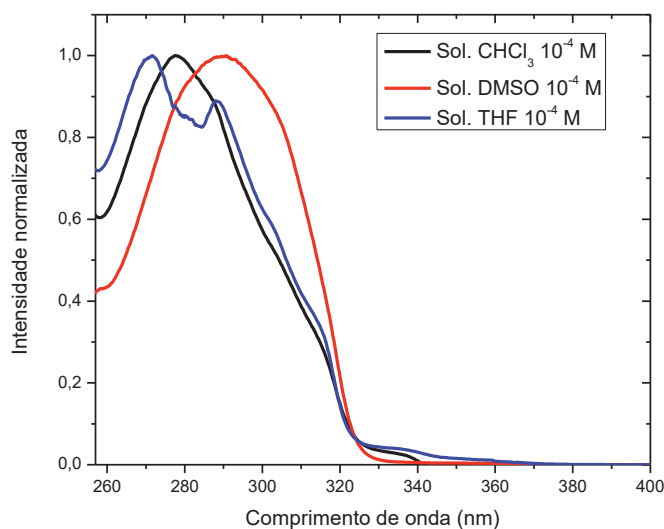


Figura 46 – Espectro de UV-Vis do complexo de térbio (Intensidade normalizada). Medida realizada à temperatura ambiente.

A espectroscopia de fluorescência, também foi realizada em soluções de diferentes solventes, nas quais pode-se constatar, a emissão do complexo de térbio com as quatro bandas características do lantanídeo na região espectral de 488, 544, 582 e 615 nm, referentes as transições eletrônicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$, ($J = 6, 5, 4, 3$), respectivamente, conforme trata a literatura [79,87,88]. O espectro de emissão do complexo de térbio está representando na Figura 47.

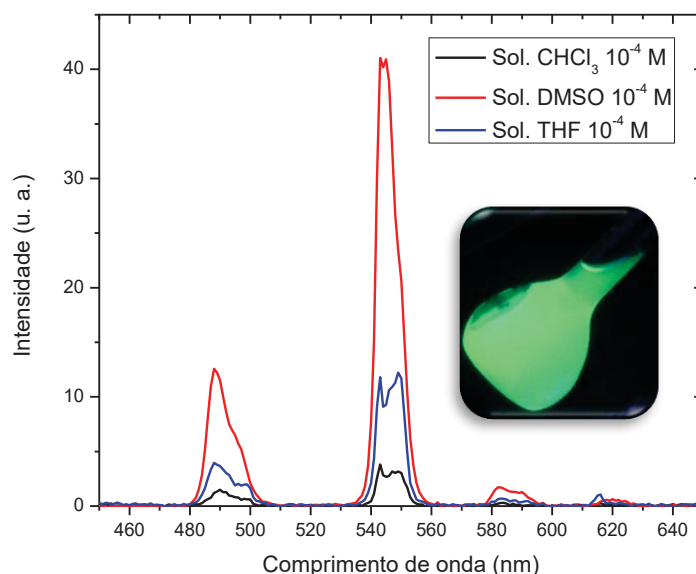


Figura 47 – Espectro de fluorescência do complexo de térbio. Medida realizada à temperatura ambiente. ($\lambda_{exc} = 310$ nm).

Observa-se que em solução de DMSO, a intensidade das bandas é maior, e também, é o solvente em que o complexo apresenta melhor solubilidade. Nas soluções compostas por clorofórmio e THF, foi necessário o uso de ultrassom durante 20 minutos para que o composto pudesse apresentar melhor dissolução.

5.2.3 LaPPS75Tb

5.2.3.1 Caracterização Estrutural

Com o objetivo de evidenciar a complexação do íon lantanídeo na cadeia do polímero, foram comparados os espectros de infravermelho da estrutura polimérica base (LaPPS75), do complexo de térbio (composto modelo) e do polímero

complexado (LaPPS75Tb). A Figura 48 mostra as estruturas sintetizadas que compõem a série LaPPS75.

O estudo dos espectros, quando comparados, apesar de difícil interpretação, uma vez que as bandas podem sofrer influência por efeitos de conjugação ou efeito indutivo dos grupos presentes no complexo ^[15], foram obtidos dados que indicam a formação do polímero complexado. A Figura 49, mostra a comparação dos espectros das três estruturas sintetizadas.

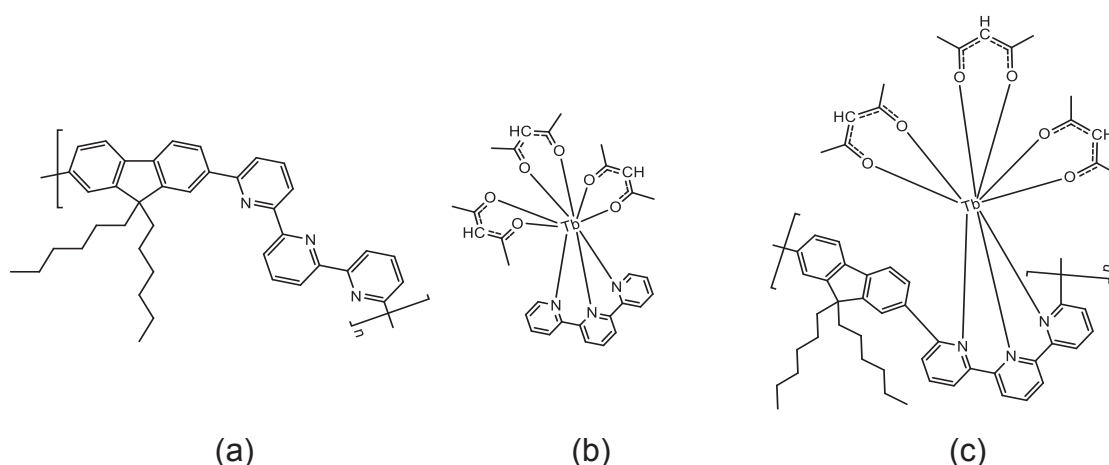


Figura 48 – Estruturas sintetizadas e comparadas: (a) LaPPS75, (b) composto modelo e (c) LaPPS75Tb (série LaPPS75).

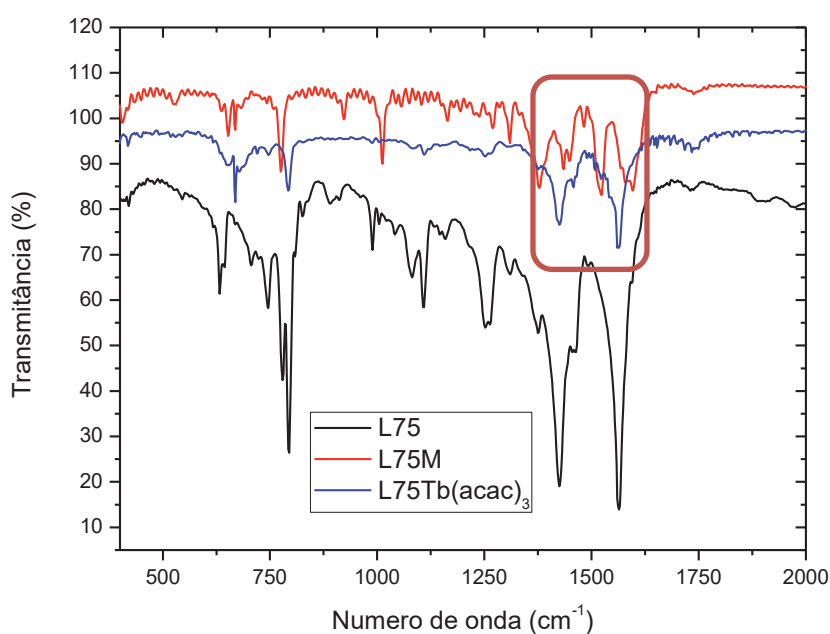


Figura 49 – Espectro de FTIR do LaPPS75, composto modelo e LaPPS75Tb, em pastilhas de KBr.

Com base na literatura, o estiramento das ligações C=O e C=N, ocorre na região espectral entre 1630 a 1850 cm^{-1} [110]. Ao comparar os espectros do LaPPS75Tb com o do composto modelo, é possível verificar que a banda se desloca de 1560 cm^{-1} para 1595 cm^{-1} , podendo ser correlacionada com a absorção do estiramento da ligação de C=O do composto ligante 2,4-pentanodiona (acac), e da ligação C=N da terpiridina [114], antes e depois da coordenação do íon térbio.

5.2.3.2 Caracterização Fotofísica

No espectro de emissão é observado que para soluções mais concentradas há um deslocamento das bandas para um comprimento de onda de menor energia.

Os estudos de UV-Vis do polímero complexado (LaPPS75Tb), foram monitorados com soluções constituídas de quatro solventes: acetato de etila, clorofórmio, DMSO e THF. A Figura 50 apresenta os espectros de absorção do polímero complexado em diferentes ambientes químicos.

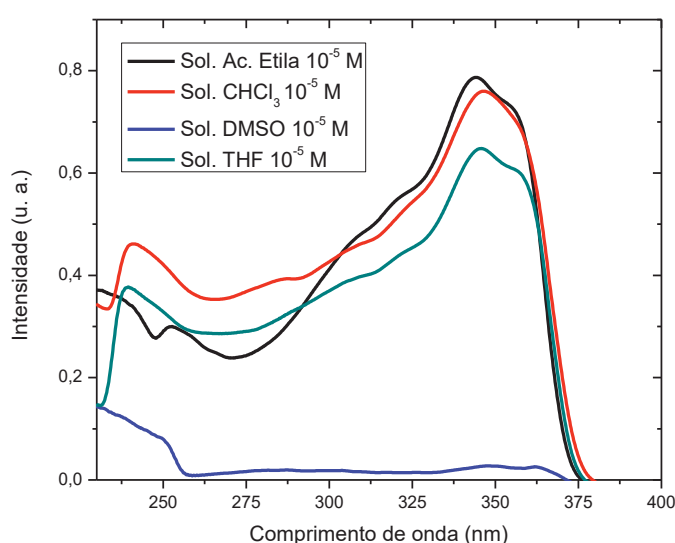


Figura 50: Espectro de absorção do LaPPS75Tb à concentração de 10^{-5} M em diferentes solventes.

O espectro de absorção do polímero complexado, mostra que o material apresentou duas bandas de maior intensidade em 244 nm, atribuídas à absorção do ligante acetilacetato (acac), e outra banda em 345 nm, característica do derivado do fluoreno da estrutura do polímero. Para o espectro de UV-Vis do composto modelo,

a banda de absorção está em torno de 280 nm. A literatura aborda uma ampla faixa de absorção para complexos de acac, sendo observado comprimentos de onda em um intervalo de 240 a 340 nm.

De acordo com espectroscopia de fluorescência que está apresentada na Figura 51, em soluções compostas de diversos solventes, é possível verificar que o LaPPS75Tb apresenta emissão polimérica com duas bandas características em 377 e 396 nm, para todas as soluções, porém, só é possível verificar a emissão do complexo de térbio, única e exclusivamente, em solução de DMSO concentrada, sendo observados os quatro picos principais do lantanídeo em questão nos comprimentos de onda 488, 544, 582 e 615 nm, referentes às transições eletrônicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$, ($J = 6, 5, 4, 3$), respectivamente, como já discutido anteriormente [79,87,88]. O composto modelo também apresentou os picos característicos das bandas de emissão do complexo de térbio para todas as soluções. Tal fenômeno está sendo explorado com o objetivo de compreender a influência da cadeia polimérica nos mecanismos de transferência de energia intramolecular na emissão do complexo de térbio, já que esse, quando não está coordenado à cadeia do polímero, emite em todos os ambientes químicos. Outro objetivo é explorar a influência do solvente DMSO que, dentre os solventes utilizados, é o único no qual se observa a emissão do complexo polimérico de térbio.

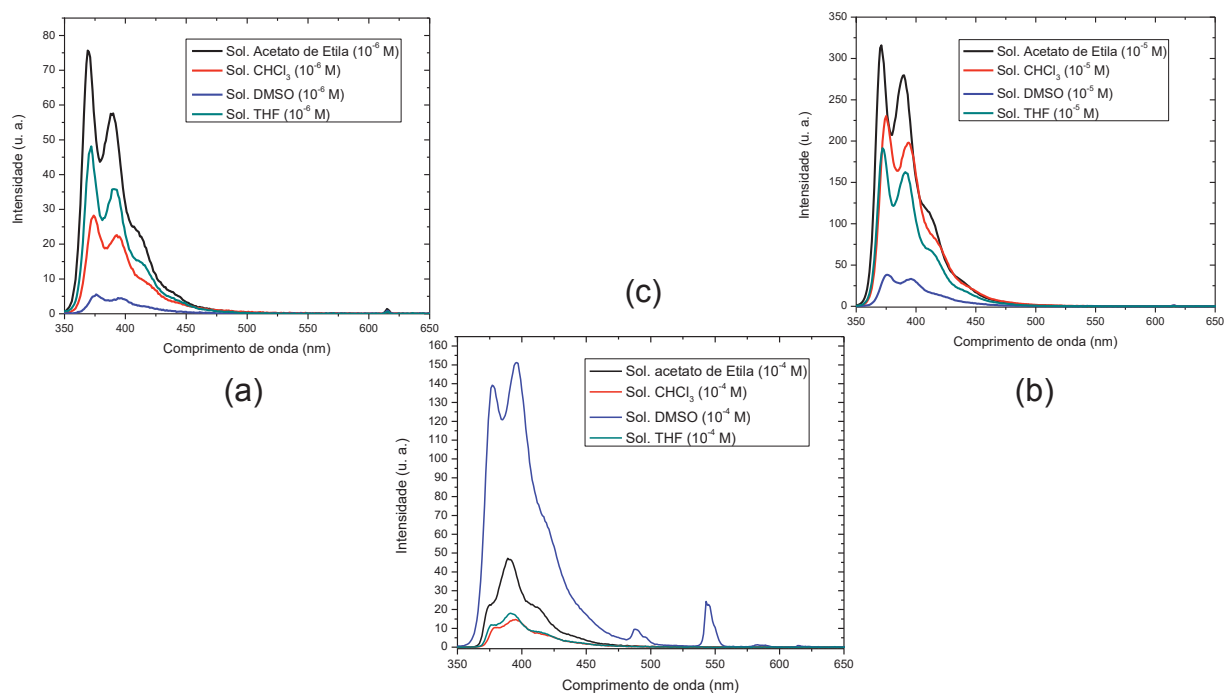


Figura 51: Espectros de fluorescência do LaPPS75Tb em solução com diferentes solventes: (a) $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e (c) $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. ($\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$).

Para a solução de LaPPS75Tb em DMSO, o comprimento de onda de excitação que proporcionou maior intensidade de emissão para o complexo de térbio foi de 310 nm, como mostra a Figura 52.

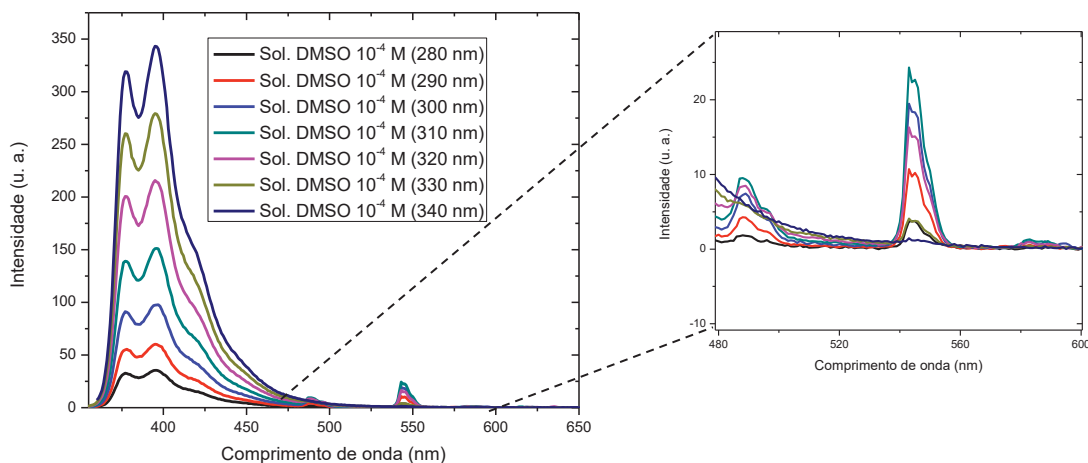


Figura 52: Espectro de fluorescência do LaPPS75Tb em solução 10^{-4} mol \cdot L $^{-1}$, obtendo o máximo de emissão excitando em 310 nm.

Com base na Figura 51, pode-se observar que a emissão do polímero é observada em meio a todos os ambientes químicos, porém, a emissão proveniente do complexo polimérico de lantanídeo, aparece somente quando em solução de DMSO concentrada. A compreensão desse fenômeno está sendo investigada e se tornou um dos objetivos do presente trabalho. Porém, estudos apontam que muitos fatores devem ser considerados com relação aos efeitos dos solventes, principalmente, sobre o espectro de emissão de um fluoróforo.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho trouxe a síntese, caracterização e estudos fotofísicos de duas estruturas poliméricas conjugadas inéditas, à base de um derivado do fluoreno e terpiridina, sendo que em um dos polímeros foi incorporado um complexo contendo íons Tb^{3+} coordenados aos sítios terpiridínicos.

O LaPPS71, sintetizado por meio do acoplamento Suzuki, apresenta propriedades fotofísicas que são características de polifluorenos, com emissão de luz azul na região espectral de 370 e 390 nm. Para a solução mais concentrada ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), é possível observar que a banda em 390 nm é mais intensa que em 370 nm, porém, para a solução mais diluída ($10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), a maior intensidade passa para a banda de 370 nm. É possível observar também o deslocamento da banda de 390 nm para 400 nm, quando em estado sólido. Um dos fatores que pode explicar esse deslocamento é a ordenação da cadeia durante a agregação [118].

Sendo o LaPPS71, uma estrutura que contém um centro quiral nas alquilas do fluoreno e, baseando-se na literatura e em trabalhos realizados pelo próprio LaPPS, esse centro assimétrico presente poderia induzir uma conformação helicoidal na espinha dorsal do polímero e, ao interagir com a luz, esse poderia apresentar resultados de dicroísmo circular. Não verificou-se a manifestação do fenômeno para o polímero em questão, pois acredita-se que a planaridade induzida pelas unidades terpiridina da cadeia principal do polímero, não permite a rotação necessária para a formação de conformações helicoidais na estrutura. Para contornar tal situação, foi usada a alternativa de realizar a complexação dos sítios terpiridínicos com centros metálicos, pois assim, pode-se ter a possibilidade de criar uma torção no composto, devida à coordenação realizada com o complexo e, conseqüentemente, desplanarizar a terpiridina, o que poderia resultar em um Dicroísmo Circular.

A série LaPPS75, composta pelo polímero base (LaPPS75), composto modelo ($[Tb(acac)_3(terpi)]$) e o polímero complexado (LaPPS75Tb), foi sintetizada com êxito, caracterizada estruturalmente e suas propriedades fotofísicas foram exploradas. A emissão do polímero base está situada na região espectral entre 350 e 500 nm, com duas bandas bem nítidas em 370 nm e 390 nm. Já o espectro de emissão do polímero complexado (LaPPS75Tb), se encontra na região de 350 a 457 nm com duas bandas definidas em 369 nm e 389 nm. Foi observado um deslocamento de 7 nm dessas bandas, com a variação do solvente para solução de $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, partindo do acetato

de etila (369 nm; 389 nm), clorofórmio (372 nm; 391 nm,) DMSO (374 nm; 399 nm), e THF (376 nm; 396 nm). A emissão do complexo de Tb^{3+} é somente observada para solução concentrada em DMSO, a qual apresenta as quatro bandas características do lantanídeo em questão. O motivo pelo qual a emissão do complexo ligante só aparece em solução de DMSO, pode ser proveniente do tipo de interação do centro metálico com o ambiente em solução, e esse fenômeno está sendo explorado com o objetivo de interpretar o fenômeno ocorrido.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pesquisadores em Polímeros Ganham Nobel de Química. *Polímeros Ciência e Tecnol.* 2000; vol. 10: 16.
2. Rocha-filho, R.C. Nobel 2000: Polímeros Condutores: Descoberta e Aplicações. *Química.* 2000; 12: 11-14.
3. Banco de imagens. <https://www.shutterstock.com>. Acessado em 9 de janeiro de 2017.
4. LG Display Honored with “2014 Product Innovation Awards” by Popular Science Magazine. 12 de maio de 2014. <http://www.lgcorp.com>. Published 2014. Acessado em 3 de julho de 2015.
5. Centre for Process Innovation. The Windowless Cabin With a View. 12 de agosto de 2014. <http://www.uk-cpi.com>. Published 2014. Acessado em 3 de julho de 2015.
6. Rivera, R.; Teixeira, I.; Perspectivas para a Eletrônica Orgânica no Brasil. *Biblioteca Digital BNDES.* 2014; 40: 427-480.
7. Chiang, C.K.; Fincher, C.R.; Park, Y.W.; et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters.* 1977; 39(17): 15-18.
8. Faez, R.; Reis C.; Freitas, P. S. de; Kosima, O.K.; Ruggeri, G.; Paoli, M. de. Polímeros Condutores. *Química Nova na Escola.* 2000; 11:13-18.
9. Fátima, S. de; Dutra M.; Silva R.; et al. Propriedades Ópticas e Elétricas de Semicondutores Orgânicos à Base de Polímeros Conjugados. 2008: 1-17.
10. Hümmelgen, I. A.; Roman, L. S.; Lima, J. R. de. Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores. *Polímeros.* 1998; 8(3): 55-63.
11. Glogauer, A. Síntese e Caracterização Fotofísica de Dois Copolímeros Eletroluminescentes: Um Completamente Conjugado e Outro Multibloco Tendo Como Unidade Cromofórica o Fluoreno-Vinileno-Fenileno. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, 2004.
12. Saini, P.; Aurora, M.; Microwave Absorption and EMI Shielding Behavior of Nanocomposites Based on Intrinsically Conducting Polymers, Graphene and Carbon Nanotubes, In: *New Polymers for Special Applications*; 2012: 71-112.
13. Faria, R. M.; Polímeros Condutores Sob Controle. *Pesquisa FAPESP.* 2000: 56-59.

14. Batalha, P. N., Sagrillo, F. S.; Gama, I. L.; C-C Cross-Coupling: New Methodologies, Applications and Discoveries Over the Last Few Years. *Revista Virtual de Química*. 2014; 6(2): 494-550.
15. Turchetti, D. A.; Síntese e Caracterização de Sistemas Poliméricos Conjugados Contendo íon Európio: Correlações Entre Estrutura, Superestrutura e Propriedades Eletro-ópticas. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, 2015.
16. Nobre, S. M.; Reações de acoplamento C-C: Desenvolvimento de Sistemas Catalíticos, Estudo do Mecanismo e Aplicação na Síntese do Trans - Resveratrol. Tese de Doutorado. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
17. Soloduch, J.; Olech, K.; Agnieszka, Świst.; Zajac, D.; Cabaj, J.; Recent Advances of Modern Protocol for C-C Bonds — The Suzuki Cross-Coupling. *Journal of Chemical Education*. 2013; 3(July): 19-32.
18. Miyaura, N.; Suzuki, A.; Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chemical Reviews*. 1995; 95(7): 2457-2483.
19. Felpin, F. X.; Fouquet, E.; Zakri, C.; Improved Suzuki-Miyaura Reactions of Aryldiazonium Salts With Boronic Acids by Tuning Palladium on Charcoal Catalyst Properties. *Adv Synth Catal*. 2009; 351(4): 649-655.
20. Carson, F.; Pascanu, V.; Bermejo, G. A.; et al. Influence of the Base on Pd@MIL-101-NH₂ (Cr) as Catalyst for the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction. *Chemistry - A European Journal*. 2015; 21(30): 10896-10902.
21. Bäckvall J. E. Palladium-Catalyzed Cross Couplings in Organic Synthesis - Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2010. The *Royal Swedish Academy of Sciences*. 2010; 50005(October): 1-12.
22. Ren, X.; Kong, S.; Shu, Q.; Shu, M. Palladium Nanoparticles Supported on a Porous Organic Polymer: An Efficient Catalyst for Suzuki-Miyaura and Sonogashira Coupling Reactions. *Chinese Journal of Chemistry*. 2016; 34(4): 373-380.
23. Gholinejad, M.; Seyedhamzeh, M.; Razeghi, M.; Najera, C.; Kompany-Zareh, M.; Iron Oxide Nanoparticles Modified with Carbon Quantum Nanodots for the Stabilization of Palladium Nanoparticles: An Efficient Catalyst for the Suzuki Reaction in Aqueous Media under Mild Conditions. *ChemCatChem*. 2016; 8(2): 441-447.
24. Marion, N.; Navarro, O.; Mei, J.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Nolan, S. P.; Modified (NHC)Pd(allyl)Cl (NHC = N-heterocyclic carbene) Complexes for Room-Temperature Suzuki-Miyaura and Buchwald-Hartwig Reactions. *Journal of the American Chemical Society*. 2006;128(12):4101-4111.

25. Brocksom, T. J.; Alves, L. C.; Wulf, G. D.; Desiderá, A. L.; Oliveira, K. T.; O Prêmio Nobel de Química em 2010: União Direta de Carbonos sp^2 e sp . *Química Nova na Escola*. 2010; 32:6.
26. Bäckvall J. E.; Palladium-Catalyzed Cross Couplings in Organic Synthesis - Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2010. *Sci Backgr Nobel Prize Chem*. 2010;50005(October):1-12.
27. The Nobel Prize in Chemistry 2010. <https://www.nobelprize.org/>. Acessado em 9 de janeiro de 2017.
28. Komiya, S.; Synthesis of Organometalic Compounds. Tokyo, 1997. 1-442.
29. Matos, K.; Soderquist, J. A.; Alkylboranes in the Suzuki - Miyaura Coupling: Stereochemical and Mechanistic Studies. *The Journal of Organic Chemistry*. 1998;n3263(63): 461-470.
30. Nunes, C. M.; Monteiro, A. L.; Pd-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling Reaction of Bromostilbene: Insights on the Nature of the Boron Species. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2007; 18(7): 1443-1447.
31. Carrow, B. P.; Hartwig, J. F.; Distinguishing Between Pathways for Transmetalation in Suzuki - Miyaura Reactions. *Journal of the American Chemical Society*. 2011; 133(eq 2):2 116-2119.
32. Guerra, C. Z.; Estudo de Reações de Acoplamento de Suzuki de Brometos de Vinila Catalisadas por Compostos de Níquel. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
33. Eichler, T. Z. N.; Acoplamento Suzuki-Miyaura: Uso de Glicerol para Síntese de Ésteres Arilboronatos e como Solvente e Síntese de Atropoisômeros. Tese de Doutorado. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
34. Kelly, S. M.; Jess, T. J.; Price, N. C.; How to Study Proteins by Circular Dichroism. *Biochima et Biophysica Acta*. 2005; 1751: 119-139.
35. Berova, N.; Bari, D.; Pescitelli, G.; Application of Electronic Circular Dichroism in Configurational and Conformational Analysis of Organic Compounds. *Chemical Society Reviews*. 2007; 36: 914–931.
36. Nowacki, B. F.; Polímeros Quirais Conjugados para Aplicação em Metamateriais. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, 2015.
37. Whitmore, L.; Wallace, B. A.; Protein Secondary Structure Analyses from Circular Dichroism Spectroscopy: Methods and Reference Databases. *Biopolymers*. 2007; 89(5): 392-400.

38. Chen, Y.; Yang, T.; Chaus, K. H.; Determination of the Helix and p Form of Proteins in Aqueous Solution by Circular Dichroism. *Biochemistry*. 1974; 13(16): 3350-3359.
39. Yashima, E. Synthesis and Structure Determination of Helical Polymers. *Polymer Journal*. 2010; 42(1): 3-16.
40. Oh, H. S.; Liu, S.; Jee, H.; Baev, A.; Swihart, M. T.; Prasad, P. N.; Chiral Poly (fluorene-alt-benzothiadiazole) (PFBT) and Nanocomposites With Gold Nanoparticles: Plasmonically and Structurally Enhanced Chirality. *Journal of the American Society*. 2010: 17346-17348.
41. Ferreira, J.E. J.; Oliveira, J. E. B.; Andrade, L. A. de. Projeto, Fabricação, Testes e Resposta em Frequência de *Double Negative Metamaterials* em uma Dimensão Utilizando Split-Ring Resonator com Geometria Triangular Equilátera de Cobre em Dielétrico Teflom e Fibra de Vidro. *X Simpósio de Aplicações Operacionais em Áreas de Defesa*. ITA - São José dos Campos - SP. 2008: 29-32.
42. Veselago, V. G.; The Electrodynamics of Substances With Simultaneously Negative Values ϵ and μ . *P. N. Lebedev Physics institute*. 1968: 10(4): 517-526.
43. Pendry, J. B.; Holden, A. J.; Robbins, D. J.; Stewart, W. J. Magnetism from Conductors and Enhanced Nonlinear Phenomena. *IEEE Transaction Microwave Theory and Techniques*. 1999; 47(11): 2075-2084.
44. Nowacki, B. F.; Oh H.; Zanlorenzi C.; Jee, H.; Baev, A.; Prasad, P. N. and Akcelrud, L. Design and Synthesis of Polymers for Chiral Photonics. *Macromolecules*. 2013; (March): 7158–7165.
45. Wolf, M. O.; Recent Advances in Conjugated Transition Metal-containing Polymers and Materials. 2006; 16(3):189-199.
46. Stanley, J. M.; Holliday, B. J. Luminescent Lanthanide-Containing Metallopolymers. *Coordination Chemistry Reviews*. 2012; 256(15-16):1520-1530.
47. Moorlag, C.; Sih, B. C.; Stotti, T. L.; Wolf, M. O. Metal-Containing Conjugated Materials: Oligomers, Polymers and nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry*. 2005, 15: 2433-2436.
48. Hardy, C. G.; Zhang, J.; Yan, Y.; Ren, L.; Tang, C. Progress in Polymer Science Metallopolymers With Transition Metals in the Side-chain by Living and Controlled Polymerization Techniques. 2014; 39: 1742-1796.
49. Zhang, Z.; Feng, W.; Su, P.; et al. Near-infrared (NIR) Luminescent Zn (II) – Ln(III)-containing (Ln = Nd, Yb or Er) Wolf Type II Metallopolymer Hybrid Materials. *Synthetic Metals*. 2015; 199: 128-138.

50. Nguyen, M. T.; Holliday, B. J.; Direct Insights Into Metal-induced Conductivity Enhancement in Conducting Metallopolymers. *Chemical Communications*. 2015; 51: 8610-8613.
51. Turchetti, D. A.; Nolasco, M. M.; Szczerbowski, D.; Carlos, L. D.; Akcelrud, L. C.; Light Emission of a Polyfluorene Derivative Containing Complexed Europium Ions. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015; 17(39): 26238-26248.
52. Feng, W.; Zhang, Y.; Zhang Z.; Su, P.; Lu, X.; Song J.; Fan, D.; Wai-Kwok, W.; Jones, R.; Su, C.; Near-infrared (NIR) Luminescent Metallopolymers Based on Ln₄(Salen)₄ Nanoclusters (Ln = Nd or Yb). *Journal of Materials Chemistry C*. 2014: 1489-1499.
53. Guo, X.; Baumgarten, M.; Müllen, K.; Designing π-conjugated Polymers for Organic Electronics. *Progress in Polymer Science Designing*. 2013; 38: 1832-1908.
54. Cheng, F.; Imin, P.; Maunders, C.; Botton, G.; Adronov, A. Soluble, Discrete Supramolecular Complexes of Single-Walled Carbon Nanotubes with Fluorene-Based Conjugated Polymers. *Macromolecules*. 2008; 41: 2304-2308.
55. Zeng, G.; Yu, W.; Chua, S.; Huang, W. Spectral and Thermal Spectral Stability Study for Fluorene-Based Conjugated Polymers. *Macromolecules*. 2002; 35: 6907-6914.
56. Thompson, A. The Synthesis of 2,2':6',2-terpyridine Ligands - Versaty Building Blocks for Supramolecular Chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* 1997;160: 1-52.
57. Halcrow, M. A. The Synthesis and Coordination Chemistry of 2, 6-bis (pyrazolyl) pyridines and Related Ligands — Versatile Terpyridine Analogues. 2005; 249(2): 2880-2908.
58. Bettencourt-Dias, A.; Bauer, S.; Viswanathan, S.; Maull, B.; Ako, A. M. Unusual Nitro-coordination of Europium(III) and Terbium(III) With Pyridinyl Ligands. *Dalton Transactions*. 2012; 41: 11212–11218.
59. Yakimanskii, A. V.; Goikhman, M. Y.; Podeshvo, I. V.; Anan, T. D.; Nekrasova, T. N.; Smyslov, R. Y. Luminescence of Ln³⁺ Lanthanide Complexes in Polymer Matrices. *Polymer Science Series A*. 2012; 54(12): 921-941.
60. Topal, M. D.; Fresco, J. R. Fluorescence of Terbium Ion-Nucleic Acid Complexes: A Sensitive Specific Probe for Unpaired Residues in Nucleic Acids. *Biochemistry*. 1980; 13(1961): 5531-5537.
61. Lin, W.; Neto, J. T. X. B. Complexing Agents: Podands, Coronands and Cryptands Classification and Nomenclature. *Química Nova*. 1998; 21(5): 630-634.

62. Sears, M. E. Chelation: Harnessing and Enhancing Heavy Metal Detoxification — A Review. *The Scientific World Journal*. 2013(2013): 1-13.
63. Vanco, J.; Trávnicek, Z.; Kozák, O.; Boca, R. Structural, Magnetic and Luminescent Properties of Lanthanide Complexes with *N*-Salicylideneglycine. *International Journal of Molecular Sciences*. 2015; 16(5): 9520-9539.
64. Kumar, R.; Makrandi, J. K.; Singh, I.; Khatkar, S. P. A. Preparation and Photoluminescent Properties of Europium Complexes With Methoxy Derivatives of 2'-hydroxy-2-phenylacetophenones. *Journal of Luminescence*. 2008; 128(8): 1297-1302.
65. Li, H.; Yan, P.; Chen, P.; Wang, Y.; Xu, H.; Li, G. Highly Luminescent bis-diketone Lanthanide Complexes With Triple-stranded Dinuclear Structure†. *Dalton Transactions*. 2012; 41(3): 900-907.
66. Cristina, C.; Bejan, C. Síntese de um Novo Polímero de Coordenação com Íons Lantanídeos. Tese de Doutorado. Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco. 2006.
67. Pedersen, B. C. J. The Discovery of Crown Ethers (Noble Lecture). *Angewandte Chemie International*. 1988; 27: 1021-1027.
68. Alpha, B. B.; Lehn, J.; Mathis, G. Energy Transfer Luminescence of Europium(III) and Terbium(III) Cryptates of Macrobicyclic Polypyridine Ligands. *Angewandte Chemie*. 1987;26(3):266-267.
69. Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Manet, I.; et al. Synthesis and Luminescence of Lanthanide Complexes of a Branched Macrocyclic Ligand Containing 2,2'-Bipyridine and 9-methyl-1,10-Phenanthroline Subunits. *Inorganic Chemistry*. 1994; 33(5): 955-959.
70. Krishnamurthy, N. Gupta, C. K. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. CRC Press. Florida; 2005. 537.
71. Matos, M. G. Estudo Espectroscópico do íon Eu^{3+} Incorporado na Matriz Inorgânica de Aluminato de Gadolínio Obtido por Meio de Processo Sol Gel não Hidrolítico. Dissertação de Mestrado. Universidade de Franca. 2012.
72. Bunzli, J. C. G. Benefiting from the Unique Properties of Lanthanide Ions. *American Chemical Society*. 2006; 39(1): 53-61.
73. Jackson, W. D.; Christiansen, G. *International Strategic Minerals Inventory Summary Report — Rare-Earth Oxides.*; 1993.
74. Periodic Table of Elements. <https://iupac.org/>. Acessado em 9 de janeiro de 2017.

75. Henriques, F. E. Estudo de Complexos Envolvendo Íons Lantanídeos Trivalentes e Ligantes Orgânicos, Utilizando Espectroscopias de Aniquilação de Pósitrons e Óptica. Tese de Doutorado. Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. 2013.
76. Kido, J.; Okamoto, Y. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials. *Chemical Reviews*. 2002; 102: 2357-2368.
77. Filho, P. C. D. S.; Lima, J. F.; Serra, O. A. From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2015; 26(12): 2471-2495.
78. Barry, D. E.; Caffrey, D. F.; Gunnlaugsson, T.; Barry, D. E. Lanthanide-directed Synthesis of Luminescent Self-assembly Supramolecular Structures and Mechanically Bonded Systems from Acyclic Coordinating Organic Ligands. *Chemical Society Reviews*. 2016; 45: 3244-3274.
79. Richardson, F. S. Terbium (III) and Europium (III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems. *American Chemical Society*. 1982; 82: 541-552.
80. Yanli, Gai.; Jiang, F.; Chen, L.; Wu, M.; Su, K.; *et al.* Europium and Terbium Coordination Polymers Assembled from Hexacarboxylate Ligands: Structures and Luminescent Properties. *Crystal Growth & Design*. 2014; 14: 1010–1017.
81. Klink, S. I.; Keizer H.; Veggel, C. J. M. van. Transition Metal Complexes as Photosensitizers for Near Infrared Lanthanide Luminescence**. *Angewandte Chemie*. 2000; 39(23): 4319-4321.
82. Souza, E. R.; Sigoli, F. A. Princípios Fundamentais e Modelos de Transferência de Energia Inter e Intramolecular. *Química Nova*. 2012; 35(9): 1841-1847.
83. Sun, Y.; Giebink, N. C.; Kanno, H. Ma B.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices. *Nature*. 2006; 440(April): 908-912.
84. Shuvaev, S.; Utochnikova, V.; Marciniak Ł.; *et al.* Lanthanide Complexes With Aromatic o-phosphorylated Ligands: Synthesis, Structure Elucidation and Photophysical Properties. *Dalton Transaction (Cambridge, Engl 2003)*. 2014; 43(8): 3121-3136.
85. Dieke, G. H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. *American Journal of Physics*, 1963; 38(3): 399.
86. Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; *et al.* A systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal. *The Journal of Chemical Physics*. 1996; 90(1989): 3443-3457.

87. Zheng, Y.; Lin, J.; Liang, Y.; *et al.* Green Electroluminescent Device With a Terbium b-diketonate Complex as Emissive Center. *Optical Materials*. 2002; 20: 273-278.
88. Gusev, A. N.; Hasegawa, M.; Shimizu, T.; *et al.* Synthesis, Structure and Luminescence Studies of Eu (III), Tb (III), Sm (III), Dy (III) Cationic Complexes With Acetylacetone and bis(5-(pyridine-2-yl) -1, 2, 4-triazol-3-yl) propane. *Inorganica Chimica Acta*. 2013; 406: 279-284.
89. Li, Q.; Sun, K.; Chang, K.; Yu, J.; *et al.* Ratiometric Luminescent Detection of Bacterial Spores with Terbium Chelated Semiconducting Polymer Dots. *Analytical Chemistry*. 2013; 85(19): 9087-9091.
90. Wang, H. M.; Liu, H. P.; Chu, T. S.; *et al.* A Luminescent Terbium Coordination Polymer for Sensing Methanol. *Royal Society of Chemistry*. 2014; 4(27): 14035-14041.
91. Wang, Y.; Liu, S.; Mao, J.; Li, X. L.; Zeng, H.; Chen, G. Study on Mechanism Controlling $^5D_3/^5D_4$ Emissions of Tb^{3+} in Glasses. *Journal of Luminescence*. 2017; 185: 241-246.
92. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. Development of the Colle- Salvetti Correlation Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review B*. 1988; 37:7 85-789.
93. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 09. *Gaussian, Inc, Wallingford CT, USA*. 2009.
94. Luzyanin, K.; Abrantes, M. Ressonância Magnética Nuclear - Ferramenta Versátil em Química Farmacêutica e Imaginologia Médica. *Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*. 2010; 117(2): 25-30.
95. Hage, M.; Iwasaki, M. Imagem por Ressonância Magnética: Princípios Básicos. *Ciência Rural*. 2009;3 9(4): 1275-1283.
96. Medeiros A. R. B. de. Uso de ATR/FTIR e FTNIR Associado a Técnicas Quimiométricas para Quantificação de Aditivos em Gasolina Automotiva. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química da Universidade de Brasília. 2009.
97. Forato, L. A.; Filho, R. B.; Osiro, D.; Bicudo, T. D. C.; Colnago, L. A.; A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações. Embrapa Instrumentação. 2010; 1-16.
98. Patos, D.; Hilda, A.; Costa, R.; Bezerra, R.; Mirlean, N.; Roberto, P.; Aplicação da Cromatografia de Permeação em Gel na Avaliação da Interação entre Metais Pesados e a Matéria Orgânica - Lagoa. The *Electronic Journal of Chemistry*. 2013; 5(4): 225-232.

99. Sousa, A. D. S. Cromatografia de Permeação em Gel em Escala Semi-Preparativa Aplicada à Caracterização, Purificação e Fracionamento do ácido Hialurônico Produzido por Cultivo de Microorganismos. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará. 2007.
100. Bernal, C.; Boldarini, A. C.; Breviglieri, S. T.; Cavalheiro, E. T. D. Influência de Alguns Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais - DSC. *Química Nova*. 2002; 25(5): 849-855.
101. Análise Térmica Diferencial. <http://www.analisestermicas.com.br/>. Acessado em 12 de Janeiro de 2017.
102. Ionashiro, M. G. *Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial*. 1ª. Araraquara - SP; 2004.
103. Martinho, J. M. G.; Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*. 1994; 52(3): 44-48.
104. Donald, L.; Pavia, G. M. Lampman, G. S. K.; Vyvyan, J. R. *Introdução a Espectroscopia*. 4ª. Bellingham, Washington; 2010.
105. Greenfield, N. J. Using Circular Dichroism Spectra to Estimate Protein Secondary Structure. *Nature Protocols*. 2006; 1(6): 2876-2890.
106. Cassemiro S. M.; Grova, I. R.; Zanlorenzi, C.; *et al.* Interplay Among Electronic Characteristics, Morphology and Device Efficiency in Three Fluorene Alternated Copolymers. *Synthetic Metals*. 2016; 219: 60-66.
107. Turchetti, D. A.; Nolasco, M.; Szczerbowski, D.; Light Emission of a Polyfluorene Derivative Containing Complexed Europium ions †. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015; 17(39) 26238-26248.
108. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. *Organic Chemistry*.; 2009.
109. Atkins, P.; Paula, J. de. *Physical Chemistry*. Thermodynamics, Structure and Change; 10th Ed. Vol. 1. 2014.
110. Silverstein, D.; Robert, M.; Webster, Francis, X.; Kiemli, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compunds*. 7th Ed. New Yourk; 2005.
111. Spectral Database for Organic Compounds - SDBS. <http://sdb.sdb.aist.go.jp/>. Acessado em 10 de janeiro de 2017.
112. Turchetti, D. A. Síntese, Caracterização e Propriedades Eletro-ópticas de Polímeros Conjugados Contendo Fluoreno e Biperidina e seu Complexo com Európio. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Paraná, 2011.

113. Koenig, J. L.; Wang, S. Q.; Bhargava, R. FTIR Images. *Analytical Chemistry*. 2001; 73(13): 360 - 369 A.
114. Zhu, Y.; Shu, G.; Yang, Y.; Dong, Q.; Zou, L. Synthesis and Electrochemiluminescence Properties of a New Ternary Terbium Complex and its Application for the Determination of Norfloxacin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014; 727: 113-119.
115. Casseiro, S. M.; Grova, I. R.; Zanlorenzi, C.; *et al.* Interplay Among Electronic Characteristics, Morphology and Device Efficiency in Three Fluorene Alternated Copolymers. *Synthetic Metals*. 2016; 219: 60-66.
116. Correa, D. S.; de Boni L.; Nowacki, B. F.; *et al.* Two-photon Excitation and Optical Limiting in Polyfluorene Derivatives. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*. 2012; 50(2): 148-153.
117. Simas, E. R. Síntese, Caracterização e Estudos das Propriedades Fotofísicas de um Copolímero Derivado de Quinolina. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná. 2005.
118. Shi, J.; Wu, Y.; Sun, S.; Tong, B.; Zhi, J.; Dong, Y. Tunable Fluorescence Conjugated Copolymers Consisting of Tetraphenylethylene and Fluorene Units : From Aggregation-Induced Emission Enhancement to Dual-Channel Fluorescence Response. *Journal of Polymer Science: Part.: A, Polymer Chemistry*. 2013: 229-240.
119. Hirschberg, J. H. K. K.; Brunsveld, L.; Ramzi, A.; Vekemans, J. A. J. M.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. Helical Self-assembled Polymers from Cooperative Stacking of Hydrogen-Bonded pairs. *Nature*. 2000; 407(September):167-170.
120. Singh, D.; Singh, K.; Bhagwan, S.; Saini, R. K.; Srivastava, R.; Singh I. Preparation and Photoluminescence Enhancement in Terbium (III) Ternary Complexes with β -diketone and Monodentate Auxiliary Ligands. *Cogent Chemistry*. 2016: 2(1): 1-11.
121. Yawalkar, P. W.; Dhoble, S. J. Synthesis of Tb_{0.7}Eu_{0.3}(acac)₃ Phen Organic Polymer Complex for Display Devices. 2014; 5(11): 678-681.
122. Colman, T. Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Nicotinatos de Lantanídeos (III) e de ítrio (III), no Estado Sólido. Tese de Doutorado. Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, 2016.