

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCAS EMANOEL DO NASCIMENTO AQUINO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E  
FOTOLUMINESCENTES DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS E METAIS DO  
BLOCO D

CURITIBA

2018

LUCAS EMANOEL DO NASCIMENTO AQUINO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E  
FOTOLUMINESCENTES DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS E METAIS DO  
BLOCO D

Tese apresentada ao curso de doutorado do Programa de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Jaísa Fernandes Soares

Coorientadora: Profa. Dra. Giovana Gioppo Nunes

CURITIBA

2018



Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

A657s Aquino, Lucas Emanuel do Nascimento  
Síntese, caracterização e estudo de propriedades magnéticas e fotoluminescentes de complexos de lantanídeos e metais do bloco d [recurso eletrônico] / Lucas Emanuel do Nascimento Aquino. – Curitiba, 2018.

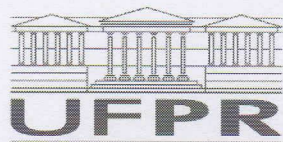
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientadora: Jaísa Fernandes Soares.  
Coorientadora: Giovana Gioppo Nunes.

1. Fotoluminescência. 2. Metais de terras-raras. 3. Metais. I. Universidade Federal do Paraná.  
II. Soares, Jaísa Fernandes. III. Nunes, Giovana Gioppo. IV. Título.

CDD: 355.242

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA

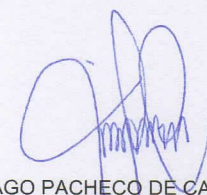
## TERMO DE APROVAÇÃO

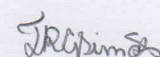
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LUCAS EMANOEL DO NASCIMENTO AQUINO** intitulada: **Síntese, caracterização e estudo de propriedades magnéticas e fotoluminescentes de complexos de lantanídeos e de metais do bloco d**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

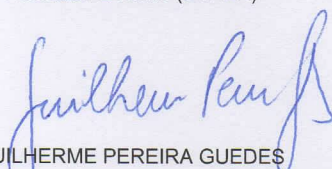
A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

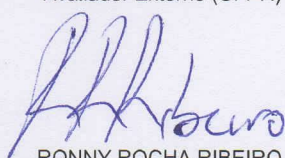
Curitiba, 18 de Dezembro de 2018.

  
JAÍSA FERNANDES SOARES  
Presidente da Banca Examinadora

  
TIAGO PACHECO DE CAMARGO  
Avaliador Externo (UTFPR)

  
TATIANA RENATA GOMES SIMÕES  
Avaliador Externo (UFPR)

  
GUILHERME PEREIRA GUEDES  
Avaliador Externo (UFF)

  
RONNY ROCHA RIBEIRO  
Avaliador Externo (UFPR)

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de fazer um agradecimento especial aos meus pais Manoel Aquino e Luciene Silva, à minha esposa Camila Libanio, à minha irmã Lívia Aquino, à minha orientadora professora doutora Jaísa Fernandes Soares e à minha coorientadora professora doutora Giovana Gioppo Nunes pelo apoio diário para que eu pudesse começar, desenvolver e concluir mais um ciclo na minha carreira acadêmica.

Agradeço também:

Aos meus tios Maria José (Deza), Ailton, Valbino, Lourdes à minha prima Christianara e ao seu esposo Sandro e ao meu primo Bruno, pelo suporte para que eu pudesse me estabelecer em Curitiba;

Aos meus amigos Danilo Stingen, Kátia Westrup, Guilherme Augusto, José Severiano, Otávio Fuganti, Maurício Portioli, professor doutor Marcos Ribeiro, professor doutor Márcio Peres, Rhoda Beskeni, Shazia Soobrattee, Ahad Alsahli e Kelly Castro pelo constante apoio;

Ao doutor David Hughes, um agradecimento muito especial, por ter me recebido abertamente na sua casa e facilitado enormemente a minha adaptação durante a minha estada no Reino Unido para realização de estágio de doutorado sanduíche, bem como por ter determinado várias das estruturas cristalinas e moleculares deste trabalho;

Ao professor doutor Andy Cammidge por ter aceitado me orientar no seu laboratório na Universidade de East Anglia durante o meu estágio de doutorado sanduíche e pela sua disposição diária em supervisionar e colaborar para que o meu trabalho pudesse ser realizado da melhor forma possível;

À Janice, pela amizade e auxílio constante durante a minha estada no Reino Unido no estágio de doutorado sanduíche;

A todos os colegas de grupo de pesquisa e do laboratório de bioinorgânica, notadamente, André Ferrarini, Beatriz, Caprici, Carla, Edmilson, Kahoana, Thiane, pelo convívio e auxílio diário no desenvolvimento deste trabalho;

Ao professor doutor Siddhartha Giese e ao professor doutor André Rüdiger pela determinação de várias estruturas moleculares e cristalinas desse trabalho e à Francielli Santana pelo auxílio na determinação também de algumas estruturas;

Aos colegas de grupo de pesquisa da Universidade de East Anglia, notadamente, Jacob Gretton, Gurinder Bains, Abdulaziz Almohyawi, James e Faeza Alkorbi pelo convívio e auxílio constante durante o meu estágio de doutorado sanduíche;

Aos professores doutores Flávio Matsumoto e Ronny Ribeiro pelas sugestões realizadas durante o exame de qualificação deste trabalho e aos demais professores do programa de pós-graduação de química da UFPR que ofertaram as disciplinas que tive a oportunidade de cursar durante a realização deste trabalho;

Aos professores doutores Ronny Ribeiro, Tatiana Simões, Guilherme Guedes e Tiago Camargo pelo aceite em compor a banca examinadora deste trabalho;

À professora doutora Roberta Sessoli e ao professor doutor Giordano Poneti pela realização das análises magnéticas;

Às professoras doutoras Paula Rodrigues e Andrea Macedo e à mestranda Joyce Leão pela realização das análises de luminescência;

Aos órgãos de fomento à pesquisa Fundação Araucária, CAPES e CNPq pela concessão das bolsas e auxílios financeiros necessários ao desenvolvimento deste trabalho;

À Universidade de East Anglia pelo suporte durante o estágio de doutorado sanduíche;

Aos colegas de trabalho e alunos do Colégio Estadual Jayme Canet e do Colégio Estadual Professor Narciso Mendes que torcem pelo meu sucesso;

A todas as demais pessoas que torcem pelo meu sucesso que não foram aqui mencionadas por não expressarem esse sentimento diretamente a mim.

## RESUMO

Complexos de lantanídeos são largamente estudados por suas propriedades magnéticas e de emissão fotoluminescente, sendo por isso aplicáveis em materiais que se encontram em desenvolvimento ou bons candidatos para futuras tecnologias a serem desenvolvidas tendo como base essas propriedades. Tendo em vista ambas as possibilidades, o presente trabalho visou, prioritariamente, a síntese, a caracterização e o estudo dessas propriedades de complexos de lantanídeos com três diferentes tipos de arcabouço. Desses sistemas, é apresentada, inicialmente, a tentativa de síntese de complexos mono- e polinucleares de lantanídeos contendo ligantes porfirínicos. Nesta tese, o trabalho sintético se restringiu à tentativa de preparação dos pré-ligantes inéditos TPP-acac, TPP-O-acac-éster e (TPP-COO)<sub>2</sub>dc que seriam utilizados na etapa seguinte, a qual envolveria a obtenção dos complexos desejados. O segundo sistema apresentado nesse trabalho envolveu a síntese de complexos heteronucleares de lantanídeos e metais do bloco d. Foram sintetizados três complexos nessa etapa do trabalho, com fórmula [Er<sub>2</sub>CrLi<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(L<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>(dpm)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (1), [Gd<sub>2</sub>CrLi<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(L<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>(dpm)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (2) e [Gd<sub>2</sub>CrLi<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(L<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>(dpm)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (4), onde (L<sup>Et</sup>)<sup>3-</sup> = 2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado e (L<sup>Me</sup>)<sup>3-</sup> = 2-metil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado. Esses complexos foram caracterizados por cristalografia de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho médio (IV-TF) e análise elementar. Além das análises acima, o complexo 1 foi submetido a análises de magnetometria AC e DC que revelaram que esse composto não é capaz de reter magnetização e que não há um acoplamento de troca significativo entre os momentos magnéticos dos seus centros metálicos. No terceiro sistema, foram sintetizados quatro complexos mononucleares com lantanídeos representados pelas fórmulas [Tb(bbpen)Cl] (6), [Tb(bbppn)Cl] (7), [Eu(bbpen)Cl] (8) e [Eu(bbppn)Cl] (9), em que H<sub>2</sub>bbpen = *N,N'*-bis(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)etilenodiamina e H<sub>2</sub>bbppn = *N,N'*-bis(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)-1,2-propano-diamina. Além da caracterização pelas técnicas utilizadas para os demais produtos de síntese, estes complexos foram submetidos a análises de fotoluminescência. Os complexos 6 e 7 apresentaram espectros de emissão característicos para o íon térbio(III). O mesmo não pode ser dito dos complexos 8 e 9 que não exibiram qualquer tipo de emissão. Os resultados indicam que há uma boa compatibilidade entre os estados energéticos que promovem a transferência de energia entre os dois ligantes presentes nessa série de complexos e o íon térbio(III), algo que não acontece com o íon európio(III).

Palavras-chave: complexos heteronucleares de lantanídeos e metais do bloco d, magnetos de uma molécula, fotoluminescência.

## ABSTRACT

Lanthanide complexes are widely studied for their magnetic properties and photoluminescent emission, and are therefore interesting as precursors of materials that are good candidates for future technologies. Considering both possibilities, the present work aimed mainly at the synthesis, characterization and study of these properties of lanthanide complexes with three different types of framework. The attempt was initially made to synthesize mono- and polynuclear complexes of lanthanides containing porphyrin ligands. In this thesis, the synthetic work was restricted to the attempt to prepare the unprecedented proligands TPP-acac, TPP-O-acac-éster and (TPP-COO)<sub>2</sub>dc to be used in the next step, which would involve obtaining the desired complexes. The second system presented in this work involved the synthesis of heteronuclear complexes of lanthanides and d-block metals. Three complexes were synthesized, formulated as [Er<sub>2</sub>CrLi<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(L<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>(dpm)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (1), [Gd<sub>2</sub>CrLi<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(L<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>(dpm)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (2) and [Gd<sub>2</sub>CrLi<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(L<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>(dpm)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (4), in which (L<sup>Et</sup>)<sup>3-</sup> = deprotonated 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol and 3-(2-methyl-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol. These complexes were characterized by X-ray crystallography, infrared (IR) absorption spectroscopy and elemental analysis. In addition to the above analyses, complex 1 was subjected to AC and DC magnetometry studies, which revealed that this compound is not capable of retaining magnetization and that there is no significant exchange coupling between the magnetic moments of its metal centers. In the third system, four mononuclear complexes with lanthanides represented by the formulas [Tb(bbpen)Cl] (6), [Tb(bbppn)Cl] (7) and [Eu(bbpen)Cl] (8), [Eu(bbppn)Cl] (9) were prepared, in which H<sub>2</sub>bbpen = *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)ethylenediamine e H<sub>2</sub>bbppn = *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,2-propanediamine. In addition to the characterization by the techniques used for the other synthetic products, these complexes were submitted to photoluminescence analysis. Complexes 6 and 7 showed emission spectra characteristic for the terbium(III) ion. The same cannot be said of complexes 8 and 9, which did not exhibit any type of emission. The results indicate that there is a good compatibility between the energy states that promote the energy transfer between the two ligands present in this series of complexes and the terbium ion(III), something that does not happen with the europium(III) ion.

Keywords: heteronuclear complexes of lanthanides and d-block metals, single-molecule magnets, photoluminescence.

## LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1 – REPRESENTAÇÃO DAS SÍNTESES DOS PRÉ-LIGANTES SELECIONADOS PARA ESSE TRABALHO. NESSE ESQUEMA: DCC = <i>N,N'</i> -DICICLO-HEXILCARBODIIMIDA; DMAP = 4-DIMETILAMINOPIRIDINA; DIAD = AZODICARBOXILATO DE DIISOPROPILA; dme = 1,2-DIMETOXIETANO; dcm = DICLOROMETANO; thf = TETRA-HIDROFURANO. AS ESTRUTURAS DA TPP-acam E DA TPP-acac-éster SÃO APRESENTADAS NOS ESQUEMAS 5 E 10 A SEGUIR.....	50
ESQUEMA 2 – PREVISÃO DE SÍNTESE DOS COMPLEXOS ALMEJADOS NESSE TRABALHO. O CÍRCULO REPRESENTA O ESQUELETO PORFIRÍNICO DA (TPP-COO) <sub>2dc</sub> .....	50
ESQUEMA 3 – ESQUEMA DA SÍNTESE DA TPP-Br.....	52
ESQUEMA 4 – ESQUEMA DA SÍNTESE DA TPP-ISO.....	53
ESQUEMA 5 – ESQUEMA DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DA TPP-acam.....	53
ESQUEMA 6 – REPRESENTAÇÃO DA TENTATIVA DE SÍNTESE DA TMP-Br.....	54
ESQUEMA 7 – ESQUEMA DA SÍNTESE DA TPP-OH.....	55
ESQUEMA 8 – ESQUEMA DE SÍNTESE DO 3-OXOBUTANOATO DA 5-HIDROXIPENTILA.....	55
ESQUEMA 9 – ESQUEMA DA SÍNTESE DA TPP-COOH.....	56
ESQUEMA 10 – REPRESENTAÇÃO DA TENTATIVA DE SÍNTESE DA TPP-O-acac-éster.....	57
ESQUEMA 11 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA TENTATIVA DE OBTENÇÃO DA (TPP-COO) <sub>2dc</sub> .....	58
ESQUEMA 12 – REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO TPP-O-ACAC-ÉSTER PARTINDO DA REAÇÃO ENTRE A TPP-OH E O 1,5-PENTANODIOL.....	75
ESQUEMA 13 – REPRESENTAÇÃO GERAL DE UMA ALTERNATIVA PARA A SÍNTESE DO TPP-O-ACAC-ÉSTER.....	76
ESQUEMA 14 – REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO H <sub>2</sub> salen A PARTIR DO SALICILALDEÍDO E ETILENODIAMINA.....	121
ESQUEMA 15 – REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO H <sub>2</sub> bpen A PARTIR DO H <sub>2</sub> salen...	121
ESQUEMA 16 – REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO H <sub>2</sub> bbpen A PARTIR DO H <sub>2</sub> bpen.....	122

ESQUEMA 17 – REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO H <sub>2</sub> salpn A PARTIR DO SALICIALDEÍDO E DO 1,2-DIAMINOPROPANO .....	122
ESQUEMA 18 – REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO H <sub>2</sub> bbpn A PARTIR DO H <sub>2</sub> bbpn ...	123
ESQUEMA 19 – REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO H <sub>2</sub> bbppn A PARTIR DO H <sub>2</sub> bbpn .	123



## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO  $Mn_{12}Ac$ , EM QUE O ARRANJO RELATIVO DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS DE SPIN DOS CENTROS METÁLICOS É DENOTADO PELAS SETAS. AS SETAS EM AZUL REPRESENTAM OS MOMENTOS MAGNÉTICOS DOS ÍONS  $Mn^{IV}$  ( $S = 3/2$ ) E AS VERDES DOS ÍONS  $Mn^{III}$  ( $S = 2$ )<sup>3</sup> ...24
- FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DE UM DIAGRAMA DE ENERGIA DEMONSTRANDO O EFEITO DO DESDOBRAMENTO DE CAMPO ZERO PARA DIFERENTES VALORES DE  $M_s$  EM COMPLEXOS DO BLOCO d.....25
- FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO DOS MECANISMOS TÉRMICOS DE RELAXAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO (a) E DO MECANISMO POR TUNELAMENTO QUÂNTICO (b)<sup>7</sup> .....26
- FIGURA 4 – CICLO DE HISTERESE (MAGNETIZAÇÃO *VERSUS* INTENSIDADE DO CAMPO MAGNÉTICO) REGISTRADO PARA  $Mn_{12}Ac$ , COM A DIREÇÃO DO CAMPO EXTERNO COINCIDENTE COM O EIXO TETRAGONAL DA MOLÉCULA<sup>6</sup> .....27
- FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO OTIMIZADA POR DFT (TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE) DA LIGAÇÃO DE UMA MOLÉCULA DE UM SMM DO TIPO “ $Fe_4$ ”, QUE CONTÉM ALCÓXIDOS TRIPÉDICOS E  $\beta$ -DICETONATOS COMO LIGANTES, A UMA SUPERFÍCIE DE OURO METÁLICO. A SETA EM AZUL REPRESENTA UMA DAS ORIENTAÇÕES DO MOMENTO MAGNÉTICO DE SPIN TOTAL DO COMPLEXO<sup>17</sup> .....28
- FIGURA 6 – REPRESENTAÇÕES DA ESTRUTURA MOLECULAR DO SMM  $[Fe_3Cr(L^{Ph})_2(dpm)_6]$  APRESENTANDO A MOLÉCULA COMPLETA (a) E AS ESFERAS DE COORDENAÇÃO DOS CENTROS METÁLICOS COM OS CARBONOS DOS LIGANTES  $\beta$ -DICETONATOS ( $dpm^-$ ) OMITIDOS (b).<sup>20</sup> OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS EM AMBAS AS REPRESENTAÇÕES PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO .....29
- FIGURA 7 – PRÉ-LIGANTES DO TIPO ÁLCOOL TRIPÉDICO COM DIVERSOS GRUPAMENTOS ORGÂNICOS .....29

FIGURA 8 – ANISOTROPIA DA DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA DOS ELÉTRONS DOS ORBITAIS 4f EM DIVERSOS ÍONS LANTANÍDEOS(III) <sup>21</sup> .....	30
FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO DOS ÂNIONS COMPLEXOS [LnPc <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , COM Ln = Dy <sup>III</sup> OU Tb <sup>III</sup> <sup>24</sup> .....	31
FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO GERAL DE UMA FTALOCIANINA (a) E DE UMA MESO-ARILPORFIRINA (b) COM POSSÍVEIS PONTOS DE SUBSTITUIÇÃO ASSINALADOS POR “R” .....	32
FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-OH(META) .....	33
FIGURA 12 – PROPOSTA DE INTERAÇÃO ENTRE UMA METALOPORFIRINA DE ZINCO E UMA NANOPARTÍCULA DE SELENETO DE CÁDMIO <sup>35</sup> ..	34
FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO DO [FeDy <sub>3</sub> (HBpz <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (dto) <sub>3</sub> ], ONDE dto = DITIO- OXALATO e HBpz = HIDROTRIS(PIRAZOLIL)BORATO. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO <sup>41</sup> .....	34
FIGURA 14 – (a) E (b) REPRESENTAÇÕES DO COMPLEXO [Mn <sup>III</sup> <sub>2</sub> Ln <sup>III</sup> <sub>2</sub> (L <sup>Et</sup> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> <sup>43</sup> .....	35
FIGURA 15 – DIAGRAMA DE ENERGIA REPRESENTANDO O MECANISMO ENVOLVIDO NA LUMINESCÊNCIA DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS <sup>52</sup> .....	37
FIGURA 16 – DIAGRAMA DE ENERGIA (ADAPTADO DE CABLE <i>ET AL.</i> ) <sup>50</sup> DE CINCO LIGANTES DISTINTOS (dpa, SA, phen, bem, bpy) E QUATRO ÍONS LANTANÍDEOS (Sm <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> e Dy <sup>3+</sup> ), COM A REGIÃO DOS CENTROS METÁLICOS ONDE OCORRE A TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM DESTAQUE .....	38
FIGURA 17 – REPRESENTAÇÃO DE H <sub>2</sub> bbpen, OU <i>N,N'</i> -BIS(2-HIDROXIBENZIL)- <i>N,N'</i> -BIS(2-METILPIRIDIL)ETILENODIAMINA (a) E DE H <sub>2</sub> bbppn, OU <i>N,N'</i> -BIS(2-HIDROXIBENZIL)- <i>N,N'</i> -BIS(2-METILPIRIDIL)-1,2-PROPANODIAMINA (b).....	39
FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-acac .....	47
FIGURA 19 – COMPLEXO METÁLICO COM UMA PORFIRINA COMO LIGANTE FORMANDO UM TETRÂMERO CÍCLICO <sup>71</sup> .....	48
FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO DA (TPP-COO) <sub>2</sub> dc .....	49
FIGURA 21 – REPRESENTAÇÃO DOS COMPOSTOS OBTIDOS POR HONG-SHAN E COLABORADORES. O ESQUELETO PORFIRÍNICO É	

REPRESENTADO POR UM CÍRCULO SOBRE O QUAL ESTÃO POSICIONADOS OS ÁTOMOS DE NITROGÊNIO PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO <sup>73</sup> .....	49
FIGURA 22 – ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz) DO SÓLIDO PÚRPURA OBTIDO NA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DA TPP-Br.....	58
FIGURA 23 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-Br COM ALGUNS HIDROGÊNIO ASSINALADOS .....	59
FIGURA 24 – REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DE DIFERENTES PRODUTOS DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DA TPP-Br VIA MÉTODO DE ADLER .....	60
FIGURA 25 – ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz) DA PORFIRINA TPP- ISO.....	61
FIGURA 26 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-ISO COM ALGUNS DOS HIDROGÊNIO ASSINALADOS .....	62
FIGURA 27 – ESPECTRO DE MALDI-TOF DA TPP-ISO.....	62
FIGURA 28 – ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz) DO SÓLIDO OBTIDO NA SÍNTESE DA TPP-acam.....	63
FIGURA 29 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-acam COM ALGUNS HIDROGÊNIO ASSINALADOS .....	64
FIGURA 30 – ESPECTRO MALDI-TOF DO SÓLIDO OBTIDO NA SÍNTESE DA TPP-acam. ....	65
FIGURA 31 – ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz) DO SÓLIDO OBTIDO NA TENTATIVA DE SÍNTESE DA TMP-Br.....	66
FIGURA 32 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-4Br .....	67
FIGURA 33 – ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz) DA TPP-OH .....	68
FIGURA 34 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H DA TPP-OH.....	68
FIGURA 35 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-OH COM ALGUNS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO ASSINALADOS .....	69
FIGURA 36 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DA MOLÉCULA DE TPP-OH COM ELIPSOIDES COM 30% DE DENSIDADE DE PROBABILIDADE.....	70
FIGURA 37 – ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H DO 3-OXOBUTANOATO DA 5- HIDROXIPENTILA (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz).....	71
FIGURA 38 – (a) AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H DO 3- OXOBUTANOATO DA 5-HIDROXIPENTILA. (b) REPRESENTAÇÃO	

DO 3-OXOBUTANOATO DE 5-HIDROXIPENTILA COM ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO ASSINALADOS .....	72
FIGURA 39 – ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) DA TPP-COOH.....	72
FIGURA 40 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ DA TPP-COOH .....	72
FIGURA 41 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-COOH COM ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO ASSINALADOS .....	73
FIGURA 42 – ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) DO SÓLIDO PÚRPURA OBTIDO NA TENTATIVA DE OBTENÇÃO DA TPP-O- ACAC-ÉSTER .....	74
FIGURA 43 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ DO SÓLIDO PÚRPURA OBTIDO NA TENTATIVA DE OBTENÇÃO DA TPP-O- acac-éster .....	74
FIGURA 44 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) DO SÓLIDO ISOLADO NA TENTATIVA DE SÍNTESE DA $(\text{TPP-COO})_2\text{dc}$ NA REGIÃO DE 0,50 A 6,00 PPM .....	77
FIGURA 45 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) DO SÓLIDO ISOLADO NA TENTATIVA DE SÍNTESE DA $(\text{TPP-COO})_2\text{dc}$ NA REGIÃO DE 7,60 A 9,00 PPM .....	78
FIGURA 46 – REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DO $\text{H}_2\text{acac}_2\text{trien}$ .....	80
FIGURA 47 – ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO $[\text{V}(\text{FcN})_2\text{Cl}]^{84}$ .....	81
FIGURA 48 – ESTRUTURA MOLECULAR DO $[(\text{FcN})_2\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{thf})_2]^{85}$ .....	74
FIGURA 49 – REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA 4-(2'-HIDROXIALQUIL)AMINO- PENT-3-EN-2-ONA ( $\text{H}_2\text{apt}$ ).....	83
FIGURA 50 – REPRESENTAÇÃO DO MOLÉCULA DE DIPIVALOILMETANO OU 2,2,6,6-TETRAMETIL-3,5-HEPTADIONA ( $\text{Hdpm}$ ) .....	83
FIGURA 51 – REPRESENTAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ (a) E $\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}$ (b) .....	84
FIGURA 52 – REPRESENTAÇÃO DO SISTEMA DE REAÇÃO ADAPTADO DE HAALAND E COLABORADORES <sup>87</sup> .....	85
FIGURA 53 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DO ÂNION COMPLEXO NO PRODUTO 1. OS GRUPOS METILAS TERMINAIS DOS ÍONS $\text{dpm}^-$ E OS DEMAIS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NÃO ESTÃO REPRESENTADOS. OS ELIPSOIDES TÉRMICOS CORRESPONDEM A 30 % DE DENSIDADE DE PROBABILIDADE	92

FIGURA 54 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DO CORE DE CROMO(III) PRESENTE NA ESTRUTURA DO COMPLEXO 1. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NÃO ESTÃO REPRESENTADOS E OS ELIPSOIDES TÉRMICOS CORRESPONDEM A 30 % DE DENSIDADE DE PROBABILIDADE. ....	95
FIGURA 55 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DA PORÇÃO DO COMPLEXO 1 CONTENDO O CORE DE CROMO(III), OS LIGANTES dpm <sup>-</sup> NA ESFERA DE COORDENAÇÃO DE UM DOS ÍONS ÉRBIO(III) E OS QUATRO ÍONS LÍTIO(I) REPRESENTADOS EM MARROM. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NÃO ESTÃO REPRESENTADOS E OS ELIPSOIDES TÉRMICOS CORRESPONDEM A 30 % DE DENSIDADE DE PROBABILIDADE. ....	96
FIGURA 56 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DO CONTRAÍON [Li(glyme) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> . OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NÃO ESTÃO REPRESENTADOS E OS ELIPSOIDES TÉRMICOS CORRESPONDEM A 30% DE DENSIDADE DE PROBABILIDADE. ....	96
FIGURA 57 – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DE IV-TF DO COMPLEXO [Er(dpm) <sub>3</sub> ] (EM VERMELHO) E DO COMPOSTO FORMADO PELO COMPLEXO 1 E O CONTRAÍON [Li(glyme) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (EM PRETO). OS ESPECTROS FORAM REGISTRADOS EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL (NUJOL).....	97
FIGURA 58 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DA ESTRUTURA DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO FORMADO POR ÍONS LÍTIO(I), CLORETO E GLYME (COMPOSTO 1a). OS ELIPSOIDES TÉRMICOS CORRESPONDEM A 50 % DE DENSIDADE DE PROBABILIDADE	99
FIGURA 59 – ESPECTRO DE IV-TF DO SÓLIDO OBTIDO EM EMULSÃO COM NUJOL A PARTIR DOS CRISTAIS ACICULARES FORMADOS NA REAÇÃO DE SÍNTESE DO COMPLEXO 1 .....	101
FIGURA 60 – ESPECTRO DE IV-TF DA MISTURA ENTRE O SÓLIDO VERDE E O SÓLIDO BRANCO OBTIDOS NA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO 1 APÓS REMOÇÃO DO SOLVENTE DE REAÇÃO, ANTES DO PROCEDIMENTO DE PURIFICAÇÃO DOS CRISTAIS ROSADOS .....	102

FIGURA 61 – SOBREPOSIÇÃO DA AMPLIAÇÃO DOS ESPECTROS (i) DA MISTURA ENTRE O SÓLIDO VERDE E O SÓLIDO BRANCO (EM PRETO) OBTIDOS NA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO 1 APÓS A REMOÇÃO DO SOLVENTE E ANTES DO PROCEDIMENTO DE PURIFICAÇÃO, (ii) DO COMPLEXO 1 (EM VERMELHO) E (iii) DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DE Li(I) [EM AZUL].....	103
FIGURA 62 – VARIAÇÃO DO PRODUTO $\chi_T$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ABSOLUTA (T). .....	105
FIGURA 63 – VARIAÇÃO DE $\chi_T$ EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE OSCILAÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO AC APLICADO SOBRE A AMOSTRA DO COMPLEXO 1.....	107
FIGURA 64 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DA ESTRUTURA DO COMPLEXO 3. OS GRUPOS METILAS TERMINAIS DOS ÍONS $dpm^-$ E OS DEMAIS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NÃO ESTÃO REPRESENTADOS. OS ELIPSOIDES TÉRMICOS CORRESPONDEM A 30 % DE DENSIDADE DE PROBABILIDADE. ....	110
FIGURA 65 – SOBREPOSIÇÃO DO ESPECTRO OBTIDO PARA OS CRISTAIS QUE CONTÊM O COMPLEXO 1 (EM VERMELHO) E O ESPECTRO DA MISTURA ENTRE O SÓLIDO VERDE E O SÓLIDO BRANCO OBTIDA NA TENTATIVA DE SÍNTESE DO COMPLEXO 3 (EM PRETO) .....	111
FIGURA 66 – ESPECTRO DE IV-TF DO COMPLEXO DA MISTURA ENTRE O SÓLIDO VERDE E O SÓLIDO BRANCO OBTIDA NA TENTATIVA DE SÍNTESE DO COMPLEXO 3 .....	112
FIGURA 67 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DA ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO 4.....	115
FIGURA 68 – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS OBTIDOS PARA A MISTURA ENTRE O SÓLIDO VERDE E O SÓLIDO BRANCO, ISOLADA NA TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO COMPLEXO 4 (EM VERMELHO), E O ESPECTRO DA MISTURA ANÁLOGA OBTIDA NA SÍNTESE DO COMPLEXO 3 (EM PRETO).....	116

FIGURA 69 – REPRESENTAÇÃO DE H <sub>2</sub> bbpen, OU <i>N,N'</i> -BIS(2-HIDROXIBENZIL)- <i>N,N'</i> -BIS(2-METILPIRIDIL)ETILENODIAMINA (a) E DE H <sub>2</sub> bbppn, OU <i>N,N'</i> -BIS(2-HIDROXIBENZIL)- <i>N,N'</i> -BIS(2-METILPIRIDIL)-1,2- PROPANODIAMINA (b).....	118
FIGURA 70 – REPRESENTAÇÃO DO COMPLEXO [Tb(bbpen)Cl] SINTETIZADO POR PASQUALE TOTARO COM O ÍON TÉRPIO(III) NO SEU CENTRO EM CINZA, OS ÁTOMOS DE OXIGÊNIO EM VERMELHO, OS ÁTOMOS DE NITROGÊNIO EM AZUL E O ÍON CLORETO EM VERDE <sup>99</sup> .....	119
FIGURA 71 – REPRESENTAÇÃO DO COMPLEXO 6 (a) E DO COMPLEXO 8 (b) .....	126
FIGURA 72 – RECORTE DOS ESPECTROS DE IV-TF DO COMPLEXO 6 (EM PRETO) E DO PRÉ-LIGANTE H <sub>2</sub> bbpen (EM VERMELHO) .....	130
FIGURA 73 – RECORTE DOS ESPECTROS DE IV-TF DO COMPLEXO 8 (EM PRETO) E DO PRÉ-LIGANTE H <sub>2</sub> bbpen (EM VERMELHO) .....	130
FIGURA 74 – SOBREPOSIÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE IV-TF DO COMPLEXO 8 (EM PRETO) E DO COMPLEXO 6 (EM VERMELHO) .....	131
FIGURA 75 – REPRESENTAÇÃO DOS COMPLEXOS 7 E 9 .....	132
FIGURA 76 – RECORTE DOS ESPECTROS DE IV-TF DO COMPLEXO 6 (EM VERMELHO) E DO COMPLEXO 7 (EM PRETO).....	136
FIGURA 77 – SOBREPOSIÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE IV-TF DO COMPLEXO 7 (EM PRETO) E DO COMPLEXO 9 (EM VERMELHO) .....	137
FIGURA 78 – ESPECTROS DE EMISSÃO DOS COMPLEXOS 6 E 7 EM SOLUÇÃO COM METANOL (4,9 x 10 <sup>-3</sup> mol/L) À TEMPERATURA AMBIENTE ( $\lambda_{excitação}$ = 314 nm).....	138
FIGURA 79 – VARIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA AC DO COMPLEXO 6 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NA PRESENÇA DE UM CAMPO MAGNÉTICO ESTÁTICO DE 1 kOe, COM FREQUÊNCIAS DO CAMPO OSCILANTE ENTRE 10 E 10.000 Hz .....	140
FIGURA 80 – VARIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA AC DO COMPLEXO 7 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NA PRESENÇA	

DE UM CAMPO MAGNÉTICO ESTÁTICO DE 1 kOe, COM FREQUÊNCIAS DO CAMPO OSCILANTE ENTRE 10 E 10.000 Hz .....	140
FIGURA 81 – VARIAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO (M) EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DO CAMPO ESTÁTICO NA PRESENÇA DE CAMPO MAGNÉTICO AC APLICADO SOBRE A AMOSTRA DO COMPLEXO 6. FREQUÊNCIAS DE CAMPO OSCILANTE: 30 Hz (LINHA VERMELHA); 300 Hz (VERDE) E 3000 Hz (AZUL).....	141
FIGURA 82 – VARIAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DO CAMPO ESTÁTICO NA PRESENÇA DE CAMPO MAGNÉTICO AC APLICADO SOBRE A AMOSTRA DO COMPLEXO 7. FREQUÊNCIAS DE CAMPO OSCILANTE: 30 Hz (LINHA VERMELHA); 300 Hz (VERDE) E 3000 Hz (AZUL).....	143



## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRÁFICOS PARA O PRODUTO 3..	69
TABELA 2 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRÁFICOS OBTIDOS PARA O COMPLEXO 1 .....	93
TABELA 3 – COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA O COMPLEXO 1 .....	93
TABELA 4 – ÂNGULOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA O COMPLEXO 1 .	94
TABELA 5 – RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR DO COMPOSTO 1 APÓS LAVAGEM, ISOLAMENTO E SECAGEM DOS CRISTAIS DE COR ROSA.....	97
TABELA 6 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRÁFICOS DA ESTRUTURA DO COMPOSTO 1a .....	99
TABELA 7 – COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS DO COMPOSTO 1a .....	100
TABELA 8 – ÂNGULOS INTERATÔMICOS SELECIONADOS DO COMPOSTO 1a .....	100
TABELA 9 – RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR DO “COMPOSTO 1a” ...	102
TABELA 10 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRÁFICOS DA ESTRUTURA DO COMPLEXO 3.....	108
TABELA 11 – COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS DO COMPLEXO 3 .....	109
TABELA 12 – ÂNGULOS INTERATÔMICOS SELECIONADOS DO COMPLEXO 3 .....	109
TABELA 13 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRÁFICOS DA ESTRUTURA DO COMPLEXO 4.....	113
TABELA 14– COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS DO COMPLEXO 4 .....	114
TABELA 15 – ÂNGULOS INTERATÔMICOS SELECIONADOS DO COMPLEXO 4 .....	114
TABELA 16 – ÂNGULOS INTERATÔMICOS SELECIONADOS PARA O COMPLEXO 6.....	126
TABELA 17 – ÂNGULOS INTERATÔMICOS SELECIONADOS PARA O COMPLEXO 8.....	127

TABELA 18 – COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA O COMPLEXO 6.....	127
TABELA 19 – COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS DO COMPOSTO 8.....	128
TABELA 20 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRÁFICOS OBTIDOS PARA O COMPLEXO 6.....	128
TABELA 21 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRÁFICOS DA ESTRUTURA DO COMPLEXO 8.....	128
TABELA 22 – RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR DOS COMPLEXOS 6 E 8 .....	131
TABELA 23 – ÂNGULOS INTERATÔMICOS SELECIONADOS PARA O COMPOSTO 7 .....	133
TABELA 24 – ÂNGULOS INTERATÔMICOS SELECIONADOS PARA O COMPOSTO 9 .....	133
TABELA 25 – COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS DO COMPOSTO 7 .....	134
TABELA 26 – COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA O COMPOSTO 9 .....	134
TABELA 27 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRÁFICOS OBTIDOS PARA O COMPLEXO 7 .....	135
TABELA 28 – DADOS CRISTALOGRÁFICOS DO COMPOSTO 9 .....	135
TABELA 29 – RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR DOS COMPLEXOS 7 E 9 .....	137

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS</b> .....	24
<b>1.1 INTRODUÇÃO</b> .....	24
1.1.1 Complexos mono e polinucleares de lantanídeos como potenciais magnetos de uma molécula (SMM).....	24
1.1.2 Complexos mononucleares de lantanídeos e luminescência.....	28
<b>1.2 JUSTIFICATIVA</b> .....	39
<b>1.3 OBJETIVOS</b> .....	41
<b>CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA: INFORMAÇÕES GERAIS E ANÁLISES REALIZADAS</b> .....	43
<b>2.1 INFORMAÇÕES GERAIS</b> .....	43
<b>2.2 DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS DE ANÁLISES REALIZADAS</b> .....	43
2.2.1 Análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	43
2.2.2 Análises por cristalografia de raios X.....	44
2.2.3 Análises por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de <sup>1</sup> H) ...	44
2.2.4 Análises por espectrometria de massa por dessorção-ionização de laser em matriz com analisador do tipo tempo de voo (MALDI-TOF).....	45
2.2.5 Espectroscopia de fotoluminescência.....	45
2.2.6 Análises magnéticas.....	45
2.2.7 Análises por cromatografia em camada delgada (CCD).....	46
2.2.8 Análise elementar .....	46
<b>CAPÍTULO 3 – SÍNTESE DE COMPLEXOS MONONUCLEARES DE LANTANÍDEOS COM LIGANTES PORFIRÍNICOS</b> .....	47
<b>3.1 APRESENTAÇÃO</b> .....	39
<b>3.2 EXPERIMENTAL</b> .....	43
3.2.1 Informações Gerais .....	51
3.2.2 Síntese da 5-(4-bromofenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-Br) .....	51
3.2.3 Síntese da 5-(3,5-dimetilisoxazol)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-ISO) .....	52
3.2.4 Tentativa de síntese da 5-(4-(2-amino-4-oxopentan-3-il)fenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-acam).....	53
3.2.5 Tentativa de síntese da 5-(3-bromofenil)-10,15,20-trimesitilporfirina (TMP-Br).....	54
3.2.6 Síntese da 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-OH) .....	54

3.2.7	Síntese do 3-oxobutanoato da 5-hidroxipentila .....	55
3.2.8	Síntese da 5-(carboxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-COOH).....	56
3.2.9	Tentativa de síntese da TPP-O-acac-éster.....	56
3.2.10	Tentativa de síntese da (TPP-COO) <sub>2</sub> dc.....	57
<b>3.3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>58</b>
3.3.1	Síntese da 5-(4-bromofenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-Br).....	58
3.3.2	Síntese da 5-(3,5-dimetilisoxazol)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-ISO).....	60
3.3.3	Tentativa de síntese da 5-(4-(2-amino-4-oxopentan-3-il)fenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-acam).....	63
3.3.4	Tentativa de síntese da 5-(3-bromofenil)-10,15,20-trimesitilporfirina (TMP-Br).....	66
3.3.5	Síntese da 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-OH).....	68
3.3.6	Síntese do 3-oxobutanoato da 5-hidroxipentila.....	71
3.3.7	Síntese da 5-(carboxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-COOH).....	72
3.3.8	Tentativa de síntese da TPP-O-acac-éster.....	73
3.3.9	Tentativa de síntese da (TPP-COO) <sub>2</sub> dc.....	76
<b>3.4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O SISTEMA DISCUTIDO NESTE CAPÍTULO</b> .....	<b>78</b>
<b>CAPÍTULO 4 – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DOS COMPLEXOS HETERONUCLEARES DE ÍONS LANTANÍDEOS(III) E CROMO(III)</b> .....		
		<b>80</b>
<b>4.1</b>	<b>APRESENTAÇÃO</b> .....	<b>80</b>
<b>4.2</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	<b>85</b>
4.2.1	Síntese do complexo precursor de cromo(III), [CrCl <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> ].....	85
4.2.2	Síntese do complexo precursor de gadolínio [GdCl <sub>3</sub> (thf) <sub>4</sub> ].....	86
4.2.3	Síntese do complexo precursor de disprósio, [DyCl <sub>3</sub> (glyme) <sub>2</sub> ].....	86
4.2.4	Síntese do complexo heptanuclear de érbio(III), cromo(III) e lítio(I) com dpm <sup>-</sup> (dipivaloilmetano desprotonado) e (L <sup>Et</sup> ) <sup>3-</sup> (2-etil-2-(hidroximetil)-propano-1,3-diol desprotonado) como ligantes (complexo 1).....	86
4.2.5	Tentativa de síntese do complexo heptanuclear de érbio(III), cromo(III) e lítio(I) com dpm <sup>-</sup> (dipivaloilmetano desprotonado) e (L <sup>Me</sup> ) <sup>3-</sup> (2-metil-2-	

	(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) como ligantes (complexo 2).....	88
4.2.6	Síntese do complexo heptanuclear de gadolínio(III), cromo(III) e lítio(I) com dpm <sup>-</sup> (dipivaloilmetano desprotonado) e (L <sup>Et</sup> ) <sup>3-</sup> (2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) como ligantes (complexo 3).....	89
4.2.7	Síntese do complexo heptanuclear de gadolínio(III), cromo(III) e lítio(I) com dpm <sup>-</sup> (dipivaloilmetano desprotonado) e (L <sup>Me</sup> ) <sup>3-</sup> (2-metil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) como ligantes (complexo 4)....	90
4.2.8	Tentativa de síntese do complexo heptanuclear de disprósio(III), cromo(III) e lítio(I) com dpm <sup>-</sup> (dipivaloilmetano desprotonado) e (L <sup>Et</sup> ) <sup>3-</sup> (2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) como ligantes (complexo 5)...	91
<b>4.3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>92</b>
4.3.1	Síntese do complexo heptanuclear de érbio(III), cromo(III) e lítio(I) com ligantes dpm <sup>-</sup> (dipivaloilmetano desprotonado) e (L <sup>Et</sup> ) <sup>3-</sup> (2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) (complexo 1).....	92
4.3.1.1	Análises magnéticas.....	104
4.3.2	Tentativa de síntese do complexo heptanuclear de érbio(III), cromo(III) e lítio(I) com ligantes dpm <sup>-</sup> (dipivaloilmetano desprotonado) e (L <sup>Me</sup> ) <sup>3-</sup> (2-metil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) (complexo 2).....	107
4.3.3	Síntese do complexo heptanuclear de gadolínio(III), cromo(III) e lítio(I) com ligantes dpm <sup>-</sup> (dipivaloilmetano desprotonado) e (L <sup>Et</sup> ) <sup>3-</sup> (2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) (complexo 3).....	108
4.3.4	Síntese do complexo heptanuclear de gadolínio(III), cromo(III) e lítio(I) com ligantes dpm <sup>-</sup> (dipivaloilmetano desprotonado) e (L <sup>Me</sup> ) <sup>3-</sup> (2-metil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) (complexo 4).....	113
4.3.5	Tentativa de síntese do complexo heptanuclear de disprósio(III), cromo(III) e lítio(I) com ligantes dpm <sup>-</sup> (dipivaloilmetano desprotonado) e (L <sup>Et</sup> ) <sup>3-</sup> (2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) (complexo 5).....	116
<b>4.4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O SISTEMA DISCUTIDO NESTE CAPÍTULO</b> .....	<b>117</b>
	<b>CAPÍTULO 5 – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE LUMINESCÊNCIA DE COMPLEXOS MONONUCLEARES DE LANTANÍDEOS COM OS LIGANTES bbpen E bbppn</b> .....	<b>118</b>
<b>5.1</b>	<b>APRESENTAÇÃO</b> .....	<b>118</b>

<b>5.2</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	120
5.2.1	Informações Gerais.....	120
5.2.2	Síntese do pré-ligante H <sub>2</sub> bbpen.....	120
5.2.3	Síntese do pré-ligante H <sub>2</sub> bbppn.....	122
5.2.4	Síntese do complexo [Tb(bbpen)Cl] (complexo 6).....	123
5.2.5	Síntese do complexo [Tb(bbppn)Cl] (complexo 7).....	124
5.2.6	Síntese do complexo [Eu(bbpen)Cl] (complexo 8).....	124
5.2.7	Síntese do complexo [Eu(bbppn)Cl] (complexo 9).....	125
<b>5.3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	125
5.3.1	Síntese dos complexos [Tb(bbpen)Cl] (complexo 6) e [Eu(bbpen)Cl] (complexo 8).....	125
5.3.2	Síntese dos complexos [Tb(bbppn)Cl] (complexo 7) e [Eu(bbppn)Cl] (complexo 9).....	132
5.3.3	Análise dos espectros de emissão dos complexos 6, 7, 8 e 9.....	138
5.3.4	Análises magnéticas dos complexos [Tb(bbpen)Cl] (complexo 6) e [Tb(bbppn)Cl] (complexo 7).....	139
<b>5.4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O SISTEMA DISCUTIDO NESTE CAPÍTULO</b> .....	142
	<b>CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES</b> .....	144
	<b>CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	145

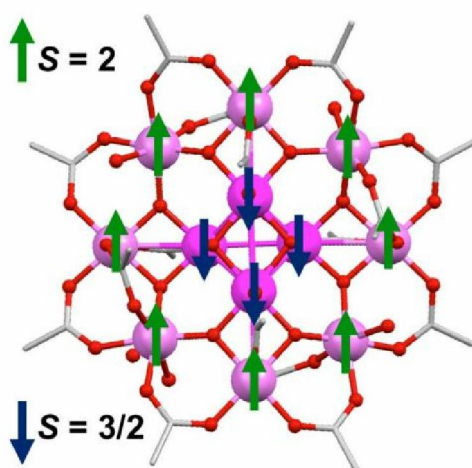
## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

### 1.1 INTRODUÇÃO

#### 1.1.1 Complexos mono e polinucleares de lantanídeos como potenciais magnetos de uma molécula (SMM)

Desde a síntese do complexo polinuclear de manganês(III)/(IV)  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>1</sup> também conhecido como “ $\text{Mn}_{12}\text{Ac}$ ” (Figura 1),<sup>2-3</sup> realizada durante a década de 1980,<sup>4</sup> e do posterior relato de suas propriedades magnéticas distintivas, compostos conhecidos como magnetos de uma molécula,<sup>5</sup> ou SMM (do inglês *single-molecule magnets*),<sup>6</sup> têm recebido muita atenção por parte de diversos grupos de pesquisa que têm como intuito o desenvolvimento de materiais magnéticos com novas aplicações.

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO  $\text{Mn}_{12}\text{Ac}$ , EM QUE O ARRANJO RELATIVO DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS DE SPIN DOS CENTROS METÁLICOS É DENOTADO PELAS SETAS. AS SETAS EM AZUL REPRESENTAM OS MOMENTOS MAGNÉTICOS DOS ÍONS  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  ( $S = 3/2$ ) E AS VERDES DOS ÍONS  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $S = 2$ )<sup>3</sup>



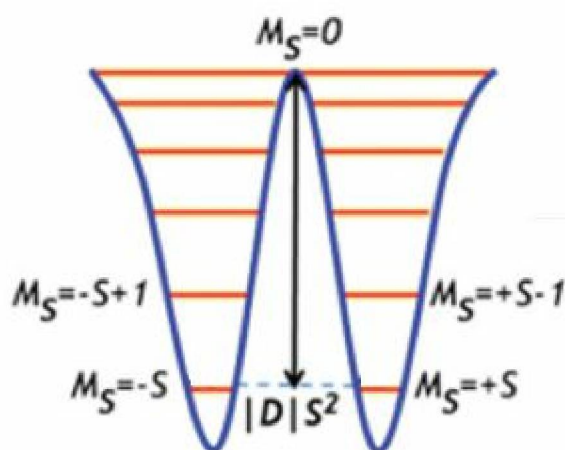
FONTE: Hill (2013)

Magnetos de uma molécula são compostos moleculares discretos, geralmente polinucleares, que apresentam relaxação lenta da magnetização em temperaturas baixas. Em outras palavras, após serem magnetizados, esses compostos são capazes de reter a magnetização por um determinado tempo abaixo de uma determinada temperatura, que é denominada de temperatura de bloqueio ( $T_B$ ). Essa retenção da magnetização está relacionada com a existência de uma barreira

energética significativa ( $U_{\text{eff}}$ ) para a inversão da orientação do vetor magnetização da amostra após a aplicação de um campo magnético externo forte.

A existência dessa barreira energética está relacionada a dois fatores. Um deles corresponde ao desdobramento de campo zero e o outro à magnitude do número quântico do momento magnético de spin total para o complexo ( $S$ ). Para um determinado valor de  $S$ , há  $2S + 1$  valores de  $M_S$ , que correspondem às diferentes orientações que o vetor momento magnético de spin total do complexo pode assumir no espaço. Em complexos como o  $\text{Mn}_{12}\text{Ac}$ , o desdobramento de campo zero (representado pelo parâmetro  $D$ ) faz o com que os estados  $M_S$  para um determinado valor de  $S$  sejam desdobrados na ausência de um campo magnético externo aplicado, de acordo com o que está sendo representado na Figura 2.<sup>7</sup>

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DE UM DIAGRAMA DE ENERGIA DEMONSTRANDO O EFEITO DO DESDOBRAMENTO DE CAMPO ZERO PARA DIFERENTES VALORES DE  $M_S$  EM COMPLEXOS DO BLOCO d



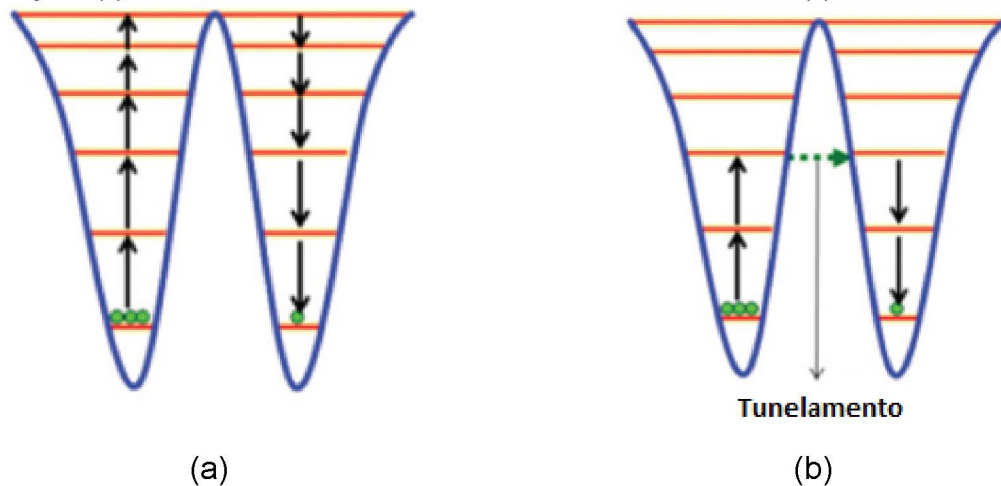
No diagrama da Figura 2, a barreira energética para a inversão do vetor magnetização é representada por  $|D|S^2$  uma vez que o complexo  $\text{Mn}_{12}$  possui um  $S$  igual a um número inteiro. Para compostos com valores semi-inteiros de  $S$ ,  $U_{\text{eff}}$  passa a ser igual a  $|D|(S^2 - 1/4)$ .<sup>8</sup> Ainda na Figura 2, observa-se que os valores correspondentes de  $-M_S$  e  $+M_S$  se encontram degenerados após o desdobramento promovido por  $D$ , e esta é uma característica de centros metálicos denominados íons *Kramers*, os quais possuem um número ímpar de elétrons na sua configuração eletrônica. Complexos de íons metálicos com número par de elétrons (íons não-*Kramers*) podem ou não apresentar um diagrama similar àquele representado na Figura 2 a depender do tipo de campo ligante em que o centro metálico se encontra inserido. Geralmente, ambientes de coordenação de baixa simetria não geram a



degenerescência em íons classificados como não-*Kramers* e um diagrama de aspecto diferente daquele representado na Figura 2 é observado.<sup>9</sup>

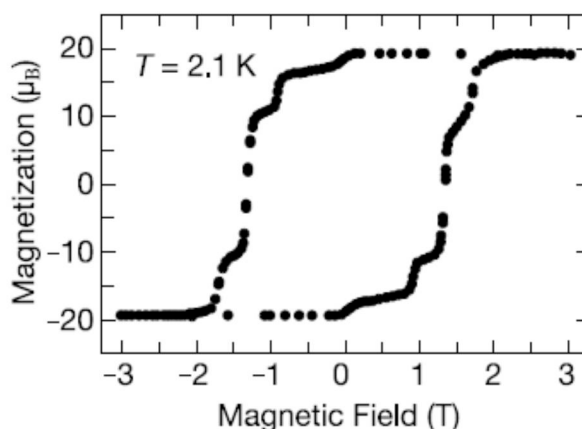
A retenção da magnetização em magnetos de uma molécula é limitada por vários mecanismos de relaxação. As Figuras 3 (a) e (b) trazem representações de dois dos tipos gerais em que se agrupam esses processos, com as esferas em verde correspondendo à população dos níveis energéticos degenerados. Na Figura 3 (a), observa-se a representação dos mecanismos térmicos, em que as setas demonstram que esses mecanismos ocorrem em etapas. O mecanismo por tunelamento quântico, assistido pelos mecanismos térmicos, está representado na Figura 3 (b). Observa-se nessa representação que o tunelamento quântico da magnetização promove a relaxação de uma forma mais direta.<sup>7</sup>

FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO DOS MECANISMOS TÉRMICOS DE RELAXAÇÃO DA MAGNETIÇÃO (a) E DO MECANISMO POR TUNELAMENTO QUÂNTICO (b)<sup>7</sup>



A ocorrência de tunelamento quântico pode ser evidenciada em análises da variação da magnetização em função da intensidade de um campo magnético externo aplicado. Essas análises dão origem a gráficos conhecidos como ciclos de histerese magnética. A Figura 4 apresenta um ciclo de histerese magnética observado para um monocristal de  $Mn_{12}Ac$  a 2,1 K, no qual as mudanças rápidas de magnetização (“degraus”) em certos valores de campo devem-se à ocorrência do fenômeno de tunelamento quântico.<sup>10; 11</sup>

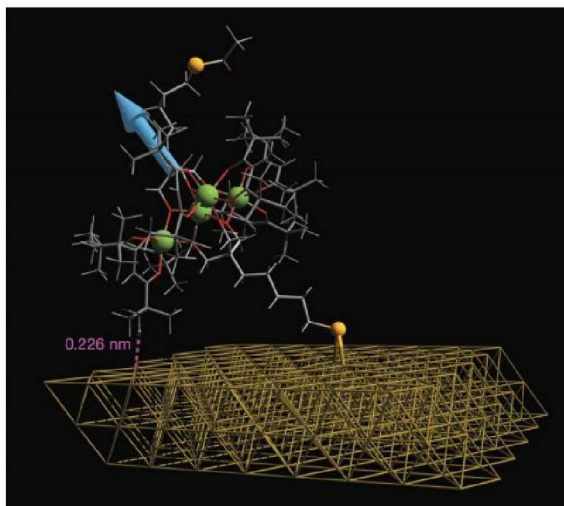
FIGURA 4 – CICLO DE HISTERESE (MAGNETIZAÇÃO VERSUS INTENSIDADE DO CAMPO MAGNÉTICO) REGISTRADO PARA  $Mn_{12}Ac$ , COM A DIREÇÃO DO CAMPO EXTERNO COINCIDENTE COM O EIXO TETRAGONAL DA MOLÉCULA<sup>6</sup>



Depois dos primeiros estudos envolvendo a molécula de  $Mn_{12}Ac$ , outros SMM inspirados nesse composto foram sintetizados com o intuito de se verificar as suas propriedades magnéticas e a sua aplicabilidade, por exemplo, na produção de dispositivos de armazenamento de dados. Infelizmente, esses primeiros SMM demonstraram ser instáveis quanto à ocorrência de processos redox quando depositados em superfícies metálicas.<sup>12</sup>

Para superar essa limitação, diversos outros compostos de coordenação, com variadas estruturas, foram sintetizados. Cornia, Sessoli e colaboradores, por exemplo, relataram a obtenção de uma classe de complexos tetranucleares de  $Fe^{3+}$ , denominados " $Fe_4$ " e com uma estrutura conhecida como "*star-shaped*", que foram capazes de eficientemente suplantar essa dificuldade.<sup>13 14 15 16</sup> Um exemplo é o composto  $[Fe_4(L)_2(dpm)_6]$ , no qual  $Hdpm = 2,2,6,6$ -tetrametil-heptano-3,5-diona (também conhecido como *dipivaloilmetano*) e  $H_3L = 7$ -(acetiltio)-2,2-bis(hidroximetil)heptan-1-ol.<sup>13</sup> Na Figura 5, pode-se observar uma simulação teórica de como moléculas desse composto podem se ligar a uma superfície metálica, mantendo a sua integridade estrutural e as suas propriedades magnéticas.<sup>17</sup>

FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO OTIMIZADA POR DFT (TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE) DA LIGAÇÃO DE UMA MOLÉCULA DE UM SMM DO TIPO “Fe<sub>4</sub>”, QUE CONTÉM ALCÓXIDOS TRIPÉDICOS E β-DICETONATOS COMO LIGANTES, A UMA SUPERFÍCIE DE OURO METÁLICO. A SETA EM AZUL REPRESENTA UMA DAS ORIENTAÇÕES DO MOMENTO MAGNÉTICO DE SPIN TOTAL DO COMPLEXO<sup>17</sup>



No nosso grupo de pesquisa, compostos com uma estrutura do tipo *star-shaped*, similares aos SMM de ferro(III) relatados por Cornia, Sessoli e colaboradores (“Fe<sub>4</sub>”), foram sintetizados e estudados em cooperação com grupos de pesquisa italianos e franceses. Um desses compostos é o [Fe<sub>3</sub>Cr(L<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>(dpm)<sub>6</sub>] (Figura 6), complexo heteronuclear de ferro(III) e cromo(III) cujo ligante do tipo tripédico é derivado do 2-hidroximetil-2-fenilpropano-1,3-diol (H<sub>3</sub>L<sup>Ph</sup>). Este ligante, relatado na literatura como uma boa escolha para a obtenção de complexos polinucleares que atuam como SMM,<sup>18 19</sup> e cuja estrutura está representada na Figura 7 (c), é desprotonado por uma base forte na primeira etapa da síntese dos complexos e em seguida coordena-se como quelante ao íon metálico central [neste caso, cromo(III)], formando o chamado *core*, e como ligante em ponte aos três centros metálicos periféricos [neste caso, ferro(III)].

FIGURA 6 – REPRESENTAÇÕES DA ESTRUTURA MOLECULAR DO SMM  $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Ph}})_2(\text{dpm})_6]$  APRESENTANDO A MOLÉCULA COMPLETA (a) E AS ESFERAS DE COORDENAÇÃO DOS CENTROS METÁLICOS COM OS CARBONOS DOS LIGANTES  $\beta$ -DICETONATOS ( $\text{dpm}^-$ ) OMITIDOS (b).<sup>20</sup> OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS EM AMBAS AS REPRESENTAÇÕES PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO

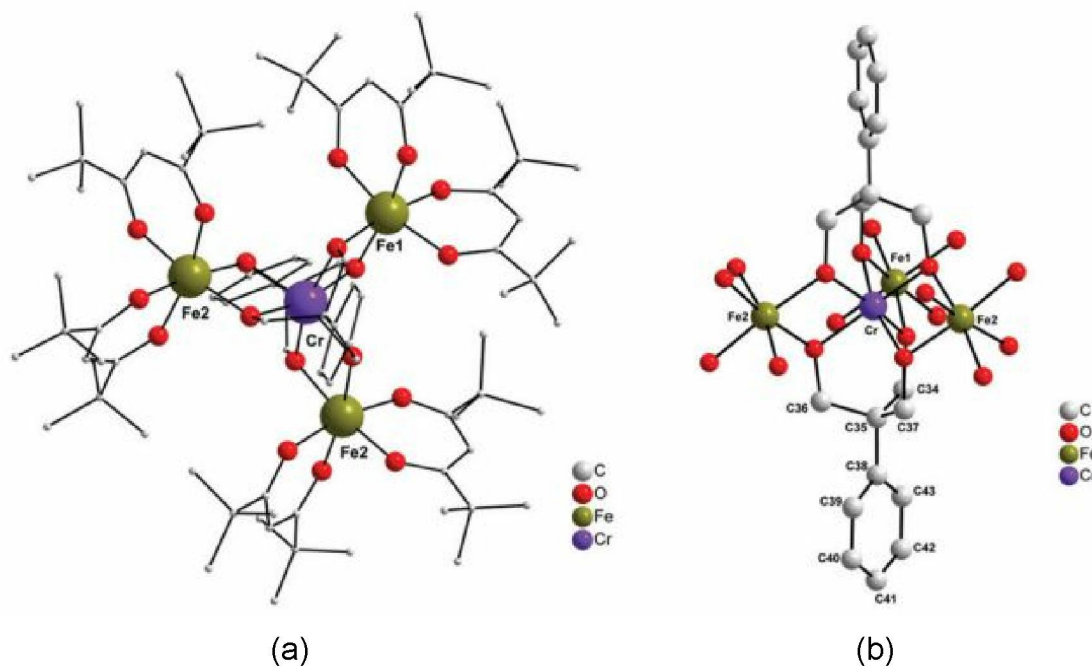
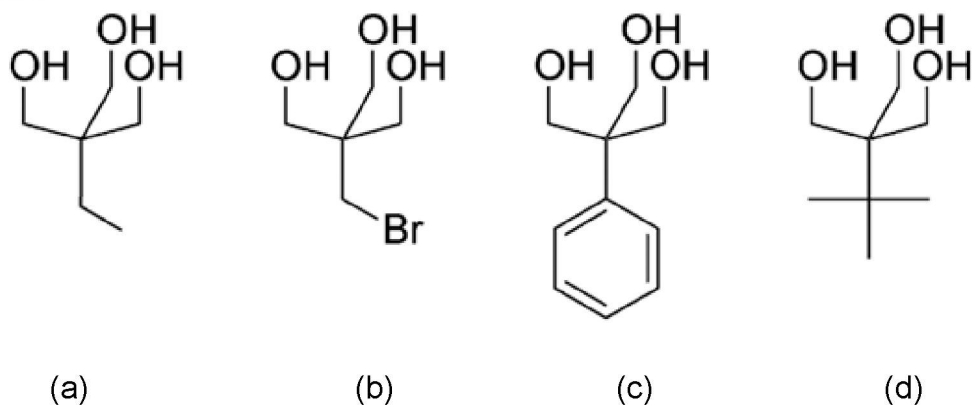


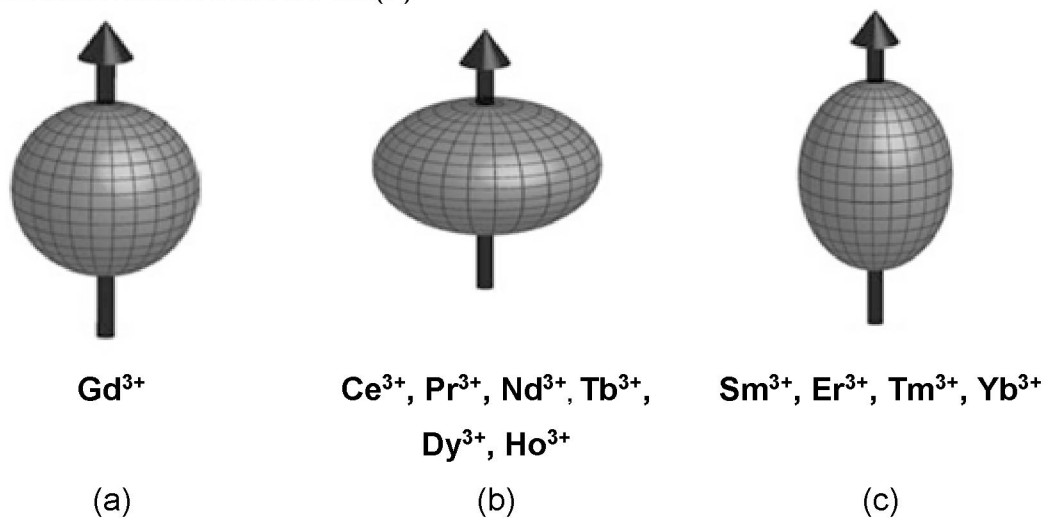
FIGURA 7 – PRÉ-LIGANTES DO TIPO ÁLCOOL TRIPÉDICO COM DIVERSOS GRUPAMENTOS ORGÂNICOS



Nos últimos anos, diversos grupos de pesquisa têm focado também no desenvolvimento de outra classe de magnetos moleculares, os *single-ion magnets* (SIM), que contêm íons lantanídeos(III). Os íons lantanídeos surgem como uma alternativa interessante aos metais do bloco d por possuírem uma grande contribuição orbital para a sua susceptibilidade magnética. Tal contribuição orbital é anisotrópica em vista da forte dependência angular dos orbitais f.<sup>21</sup>

Nas Figuras 8 (a), (b) e (c), pode-se observar uma representação dos três tipos de distribuição eletrônica característicos de diversos íons lantanídeos(III) no seu estado fundamental. Nos íons  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , a densidade eletrônica distribui-se ao longo de um eixo de referência (representado pela seta). Esse tipo de distribuição recebe o nome de “prolata”. Nos íons  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$ , essa distribuição é achatada em relação ao eixo representado pela seta e recebe o nome de “oblata”. Já no íon  $\text{Gd}^{3+}$  a distribuição é esférica, ou seja, não há contribuição orbital anisotrópica para a susceptibilidade magnética. No caso do íon  $\text{Gd}^{3+}$ , essa distribuição esférica é um reflexo da sua configuração  $f^7$ , com todos os orbitais  $f$  semipreenchidos. <sup>22 23</sup>

FIGURA 8 – ANISOTROPIA DA DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA DOS ELÉTRONS DOS ORBITAIS 4f EM DIVERSOS ÍONS LANTANÍDEOS(III) <sup>21</sup>



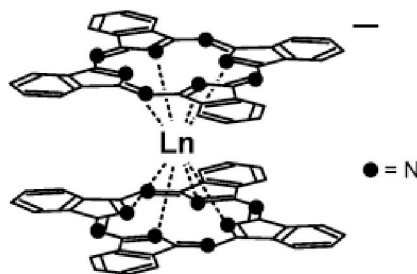
Além de possuírem uma grande contribuição orbital para o seu momento angular, e conseqüentemente para o seu momento magnético total (orbital e de spin), os íons lantanídeos(III) não interagem fortemente com o campo ligante nos compostos que os possuem em função da natureza interna dos orbitais  $f$ . Nos metais do bloco  $d$ , por outro lado, essa interação é forte o bastante para anular ou reduzir consideravelmente a contribuição orbital para o momento angular total. <sup>21</sup>

Um dos fatos mais interessantes que acompanharam o desenvolvimento de magnetos moleculares contendo lantanídeos consistiu na evidência de que, em função da anisotropia magnética derivada da contribuição orbital, a relaxação lenta da magnetização pode ser observada em complexos mononucleares. Em complexos polinucleares, tais como os citados nos parágrafos anteriores, os diversos centros

metálicos devem orientar os seus eixos individuais de magnetização para gerar uma alta anisotropia magnética resultante e, portanto, contribuir para que o complexo, como um todo, exiba propriedades de SMM. Essa exigência não é observada nos complexos mononucleares de lantanídeos, que forneceram a primeira oportunidade de se contornar essas complicações.<sup>8</sup>

Nesse contexto, os primeiros compostos contendo íons lantanídeos a serem caracterizados como *single-ion magnets (SIM)* foram os complexos mononucleares  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{LnPc}_2]$ , com  $\text{Ln} = \text{Tb}^{\text{III}}$  ou  $\text{Dy}^{\text{III}}$ . Na Figura 9, pode-se observar uma representação geral dos ânions complexos  $[\text{LnPc}_2]^-$ . Nesses ânions, o centro metálico se coordena aos quatro átomos de nitrogênio de cada ftalocianina num arranjo com simetria global  $D_{4d}$ .<sup>24</sup>

FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO DOS ÂNIONS COMPLEXOS  $[\text{LnPc}_2]^-$ , COM  $\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$  OU  $\text{Tb}^{\text{III}}$  <sup>24</sup>



Estudos realizados com esses dois ânions complexos demonstraram que um deles, o  $[\text{TbPc}_2]^-$ , possui uma alta barreira energética para inversão de magnetização ( $U_{\text{eff}}$ ) de  $230 \text{ cm}^{-1}$ . A  $U_{\text{eff}}$  é um importante parâmetro avaliado nos SMMs, e consiste na energia necessária para que o momento magnético de spin total de uma molécula magnetizada retorne à sua orientação original após a aplicação de um campo magnético externo.<sup>5</sup>

Não é por acaso que, dentre os complexos mononucleares  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{LnPc}_2]$ , os que apresentam os melhores resultados em se tratando de retenção de magnetização são os compostos que possuem disprosio(III) ou térbio(III) como centros metálicos. Esses dois lantanídeos possuem uma anisotropia da distribuição eletrônica do tipo oblato (Figura 8), o que minimiza as interações repulsivas entre a densidade eletrônica dos centros metálicos e dos ligantes planares, abaixando a energia total do sistema e conferindo estabilidade ao estado fundamental essa configuração.<sup>25</sup> Isso demonstra que, apesar da interação dos orbitais f dos lantanídeos com o campo ligante não ser



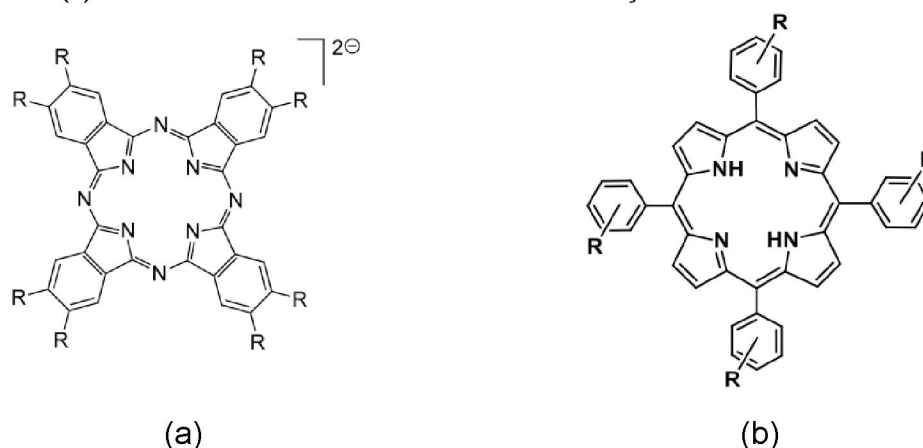
forte, ela é um fator importante a ser considerado na maximização da anisotropia do complexo como um todo.<sup>21</sup>

Como análogas das ftalocianinas, as porfirinas também têm sido alvo de estudo no desenvolvimento de magnetos de uma molécula. Tanaka e colaboradores, por exemplo, relatam a síntese do composto  $[Ln(TPP)_2]^-$  (onde TPP = 5,10,15,20-tetrafenilporfirina) o qual possui, segundo os autores, um valor de  $U_{eff}$  igual a  $283 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>26</sup>

Além dos altos valores de  $U_{eff}$  relatados para os seus complexos metálicos, ftalocianinas e porfirinas são ligantes que apresentam grande versatilidade. Eles podem por exemplo ser oxidados, de tal forma que um ânion complexo do tipo  $[LnPc_2]^-$  pode ser convertido nas espécies  $[LnPc_2]^0$  ou  $[LnPc_2]^+$ . Essa oxidação pode gerar alterações na estrutura molecular dos complexos, mudando a natureza e a força do campo ligante no qual o íon central está inserido. Isso, conseqüentemente, aumenta a possibilidade de se atingir, de forma racional, uma maior anisotropia magnética.<sup>8</sup>

Outro fator associado à versatilidade desses ligantes diz respeito à incorporação de diferentes substituintes. Ftalocianinas e porfirinas podem ser obtidas com distintos grupos "R" nas posições assinaladas nas Figuras 10 (a) e (b)<sup>27; 28; 29</sup>.

FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO GERAL DE UMA FTALOCIANINA (a) E DE UMA MESO-ARILPORFIRINA (b) COM POSSÍVEIS PONTOS DE SUBSTITUIÇÃO ASSINALADOS POR "R"

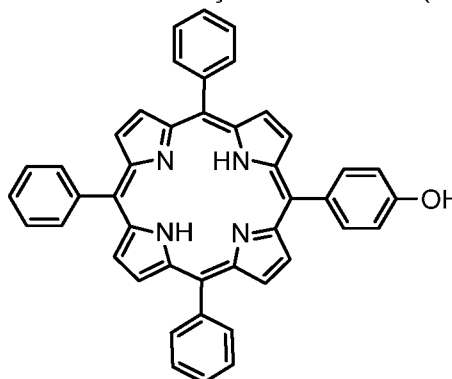


No caso das porfirinas, utilizou-se na Figura 10 (b) uma representação geral da classe de *meso*-arilporfirinas substituídas, que apresentam uma relativa facilidade de síntese. Porfirinas desse tipo (com apenas um dos grupos fenílicos substituído) como a TPP-OH(*meta*), por exemplo (Figura 11), podem ser sintetizadas com o emprego do método de Adler, que se baseia na condensação/oxidação do pirrol com um aldeído

em ácido acético ou propiônico, realizada sob refluxo por alguns minutos ou horas.<sup>30;</sup>

<sup>31</sup> Devido à formação de porfirinas com variados graus de substituição, esse método requer uma etapa posterior de purificação para o isolamento da porfirina desejada.

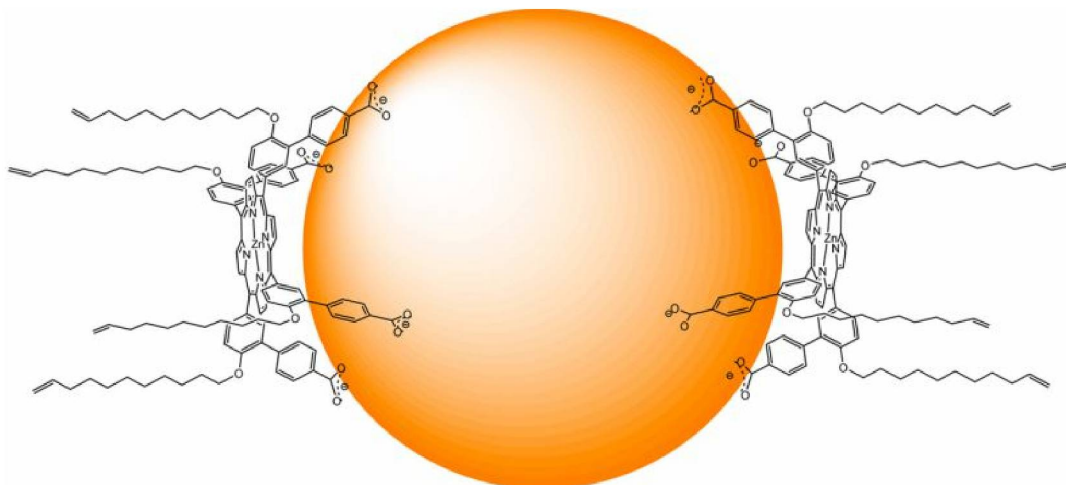
FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-OH(META)



A possibilidade de inclusão de substituintes variados nos anéis benzênicos e pirrólicos transforma as ftalocianinas e porfirinas numa boa escolha de ligantes quando se fala na potencial aplicação de SMMs ou SIMs em dispositivos, uma vez que elas podem favorecer a deposição desses compostos em diferentes superfícies. Há inclusive estudos envolvendo a deposição do próprio  $[TbPc_2]^-$  em nanotubos de carbono<sup>32</sup>, grafeno<sup>33</sup> e numa superfície de ouro.<sup>34</sup> Há também vários trabalhos envolvendo a interação de porfirinas coordenadas a metais do bloco d com diferentes superfícies, e as rotas de preparação desses compostos poderiam ser utilizadas também na síntese de complexos com lantanídeos. Em um estudo recente, por exemplo, o Professor Dr. Andrew N. Cammidge e colaboradores (University of East Anglia, UK) relataram uma síntese em cujo produto uma metaloporfirina está ancorada em nanopartículas de seleneto de cádmio. A representação esquemática desse produto pode ser visualizada na Figura 12.<sup>35</sup>

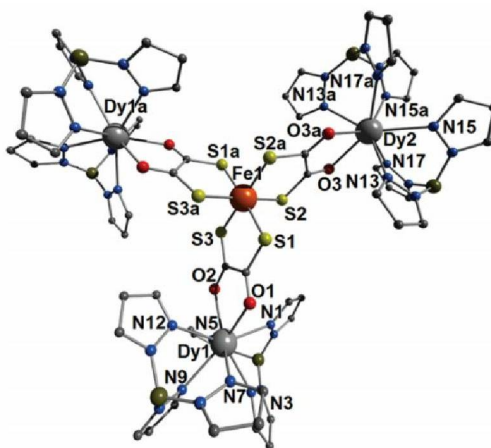


FIGURA 12 – PROPOSTA DE INTERAÇÃO ENTRE UMA METALOPORFIRINA DE ZINCO E UMA NANOPARTÍCULA DE SELENETO DE CÁDMIO<sup>35</sup>



Complexos polinucleares de lantanídeos, contendo ou não metais do bloco d, também têm sido alvo de estudos com o intuito de se obter novos SMMs.<sup>36 37 38 39 40</sup> Como um exemplo, Xu e colaboradores relataram a síntese de um complexo heteronuclear de lantanídeo/ferro com uma geometria “*star-shaped*” que se assemelha à do composto  $[\text{Fe}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{dpm})_6]$ . Uma representação da estrutura molecular desse complexo pode ser vista na Figura 13.<sup>41</sup>

FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO DO  $[\text{FeDy}_3(\text{HBpz}_3)_6(\text{dto})_3]$ , ONDE  $\text{dto}$  = DITIO-OXALATO e  $\text{HBpz}_3$  = HIDROTRIS(PIRAZOLIL)BORATO. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO <sup>41</sup>

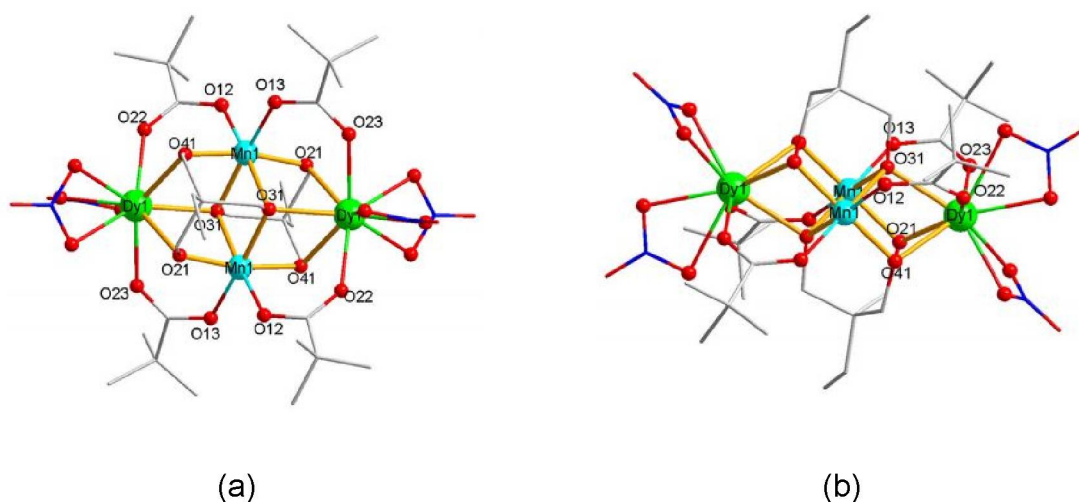


Conforme esperado, o complexo  $[\text{FeDy}_3(\text{HBpz}_3)_6(\text{dto})_3]$  apresenta uma anisotropia magnética significativa. No entanto, este composto também apresenta relaxação rápida da magnetização, em função da ocorrência de tunelamento quântico,

e uma fraca interação magnética entre as espécies metálicas que o compõem. Esta última é possivelmente causada por uma combinação do caráter interno dos orbitais f nos íons lantanídeos com a distância entre os centros metálicos de disprosio e ferro, imposta pela geometria do ligante em ponte.

Em outro trabalho, Mishra e colaboradores sintetizaram uma série de íons complexos tetranucleares contendo dois íons lantanídeos(III) e dois íons manganês(III) com alcóxidos tripédicos variados.<sup>42</sup> Nas Figuras 14 (a) e (b), pode-se observar duas representações de um dos íons complexos obtidos nessa série  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{O}_2\text{CMe}_3)_4(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ , o qual possui dois íons disprosio(III) conectados aos íons do metal do bloco d através de pontes formadas pelo alcóxido tripédico, representado na fórmula por  $\text{L}^{\text{Et}}$  {2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado; Figura 7(a)}.<sup>43</sup> Dois íons  $\text{NO}_3^-$ , provenientes do precursor  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e íons carboxilatos, que também se ligam aos centros metálicos de manganês, completam a esfera de coordenação dos íons lantanídeos. Esse ânion complexo possui uma carga total igual a -2, que é contrabalaneada pela presença de dois contraíons tetrametilamônio.

FIGURA 14 – (a) E (b) REPRESENTAÇÕES DO COMPLEXO  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{O}_2\text{CMe}_3)_4(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ <sup>43</sup>



Medidas de magnetometria DC (em campo magnético estático) no estado sólido realizadas para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{L}^{\text{Et}})_2(\text{O}_2\text{CMe}_3)_4(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  indicaram a ocorrência de interações antiferromagnéticas dominantes entre os centros metálicos. Já as medidas de magnetometria AC (em campo magnético oscilante) revelaram que o complexo apresenta um comportamento de SMM.<sup>43</sup> A

barreira energética para a inversão da magnetização é igual a 15 K ( $10,4 \text{ cm}^{-1}$ ) e as medidas de magnetização em função da intensidade do campo magnético aplicado revelaram curvas de histerese cuja aparência depende da temperatura de análise. A aparência dessas curvas indica a ocorrência de tunelamento quântico da magnetização,<sup>44</sup> o que resulta na sua rápida relaxação.<sup>43</sup>

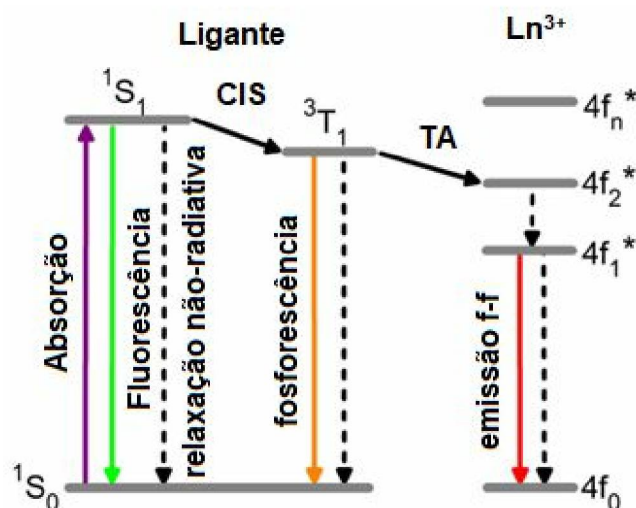
### 1.1.2 Complexos mononucleares de lantanídeos e luminescência

Os íons lantanídeos, além de serem interessantes do ponto de vista magnético, são amplamente estudados quanto a sua característica de exibir fotoluminescência com o intuito de empregá-los em dispositivos eletroluminescentes (tais como diodos emissores de luz do tipo LED e OLED),<sup>45 46</sup> sondas ópticas para análises e terapias biomédicas,<sup>47 48</sup> revestimento antirreflexo para células solares,<sup>49</sup> sensores de espécies químicas diversas,<sup>50</sup> dentre diversas outras possíveis aplicações.<sup>51</sup>

As propriedades ópticas dos lantanídeos advêm de transições eletrônicas entre níveis energéticos derivados dos seus orbitais 4f.<sup>52</sup> Essas transições são proibidas pela regra de seleção de Laporte, assim como as transições d-d em metais do bloco d, o que resulta numa fraca luminescência quando se considera os íons lantanídeos isoladamente. A relaxação dessa proibição é alcançada pelos lantanídeos quando estes são inseridos em ambientes de campo ligante que não apresentam simetria de inversão (não são centrossimétricos).

A inserção dos lantanídeos em um campo ligante não centrossimétrico, além de fornecer uma condição que atenua o caráter proibitivo da regra de seleção de Laporte, pode aumentar consideravelmente a intensidade da luminescência por meio de um mecanismo de transferência de energia intramolecular. Neste mecanismo, um ligante é tratado como uma “antena”, sendo capaz de absorver energia e de transferi-la para o centro metálico. Uma representação desse mecanismo, adaptado do relato de Bochkarev e Pushkarev,<sup>52</sup> pode ser vista na Figura 15.

FIGURA 15 – DIAGRAMA DE ENERGIA REPRESENTANDO O MECANISMO ENVOLVIDO NA LUMINESCÊNCIA DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS<sup>52</sup>

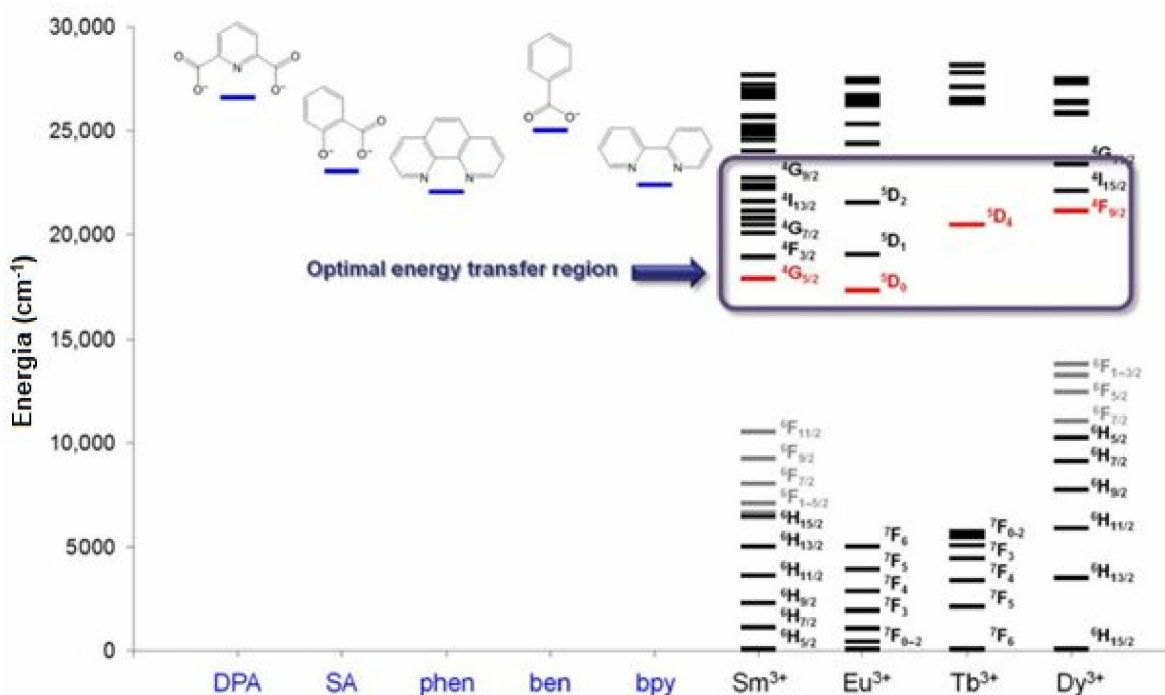


No mecanismo da Figura 15, inicialmente, o ligante de um dado complexo de um íon lantanídeo recebe energia, saltando de um estado singlete  $^1S_0$  para o estado singlete  $^1S_1$  (processo representado pela seta roxa). Nesse momento, o ligante pode perder essa energia adquirida na forma de processos não radiativos (emissão de calor, linha tracejada), radiativos (fluorescência; representada em verde), ou decair para um estado tripleto  $^3T_1$ , num processo denominado de cruzamento intersistema. Neste último caso, o ligante então pode novamente liberar essa energia por meio de outro processo radiativo (fosforescência; representada em laranja) ou transferir energia para um estado excitado do centro metálico, que pode, por fim, liberar essa energia na forma de energia luminosa por meio de transições f-f.<sup>53 54</sup>

Para que o processo de transferência de energia aconteça, é preciso que a energia do estado tripleto do ligante esteja um pouco acima da energia de um estado excitado compatível do lantanídeo, e é por isso que a escolha de um ligante adequado é imprescindível para que um complexo apresente uma boa luminescência. A Figura 16 traz os diagramas de energia para quatro íons lantanídeos trivalentes ( $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Dy^{3+}$ ) e para os estados excitados tripletos de cinco cromóforos aromáticos que podem ser utilizados como antenas em complexos luminescentes de lantanídeos: DPA (ácido dipicolínico), AS (ácido salicílico), phen (1,10-fenantrolina), ben (benzoato) e bpy (2,2'-bipiridina).<sup>50 55</sup>



FIGURA 16 – DIAGRAMA DE ENERGIA (ADAPTADO DE CABLE *ET AL.*)<sup>50</sup> DE CINCO LIGANTES DISTINTOS (dpa, SA, phen, bem, bpy) E QUATRO ÍONS LANTANÍDEOS ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$ ), COM A REGIÃO DOS CENTROS METÁLICOS ONDE OCORRE A TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM DESTAQUE



Na representação da Figura 16, observa-se que os estados tripletos dos grupos cromóforos dos ligantes possuem uma energia um pouco superior às dos estados excitados dos íons metálicos. Em complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , essa diferença deve estar entre 2500 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  para que a transferência de energia seja efetiva.<sup>56</sup> No ligante, a diferença de energia entre os estados  $^1\text{S}_1$  e  $^3\text{T}_1$  também tem um valor considerado ideal para que o processo seja favorecido. Estima-se que essa diferença de energia deva estar próxima a 5000  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>52</sup>

Alguns íons lantanídeos possuem mais de um estado acessível para a ocorrência da transferência de energia ligante-metal. O diagrama do  $\text{Eu}^{3+}$  (Figura 16), por exemplo, exibe três estados  $^5\text{D}_J$  próximos que são acessíveis para a transferência de energia a depender do tipo de ligante selecionado. Assim, o  $\text{Eu}^{3+}$  forma complexos com bases de Schiff cujo estado participante do mecanismo que leva à luminescência é o  $^5\text{D}_0$ ; para ligantes beta-dicetonados,<sup>57</sup> o estado  $^5\text{D}_1$  é o mais compatível;<sup>58</sup> e para ligantes do tipo poliaminocarboxilatos, o estado  $^5\text{D}_2$  se torna o mais acessível.<sup>59</sup>

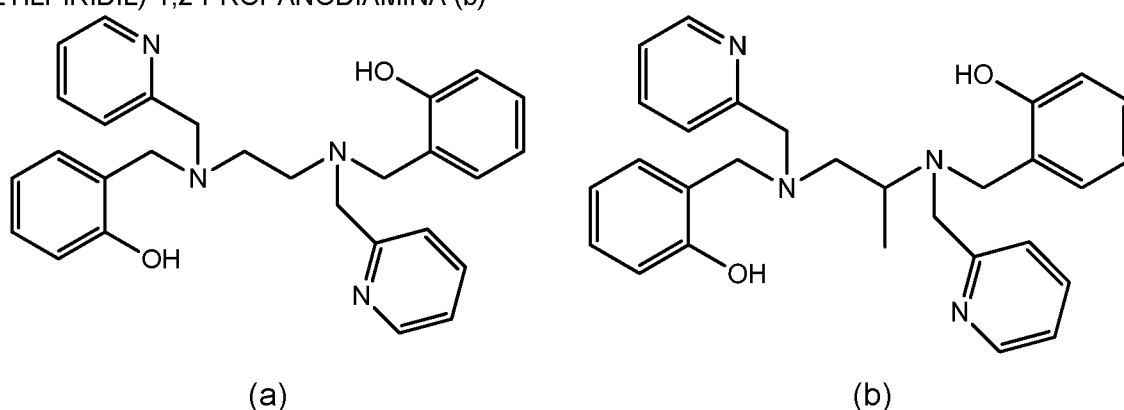
A escolha do lantanídeo também afeta diretamente as propriedades fotoluminescentes de um dado complexo em função da diferença de energia entre os estados provenientes dos seus orbitais 4f. Leonard e colaboradores relatam que

európio(III), térbio(III) e gadolínio(III) são os íons que apresentam as diferenças de energia entre os estados fundamental e excitado que melhor favorecem a ocupação destes últimos. Dos três, térbio(III) e európio(III) são os preferidos por emitirem na região do visível, ao passo que o íon gadolínio(III) emite na região do UV.<sup>60 56</sup>

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Nos parágrafos anteriores, são apontadas duas motivações para o presente trabalho. Numa delas, almeja-se a obtenção de complexos mononucleares contendo íons lantanídeos com o intuito de se estudar a sua fotoluminescência. Neste sistema, o térbio(III) e o európio(III) foram selecionados por apresentarem características de destaque perante os demais lantanídeos, conforme afirmado no tópico anterior.<sup>60</sup> Essa parte do trabalho foi inicialmente realizada pelo então doutorando Pasquale Totaro (Universidade de Florença, Itália, que realizou estágio de doutorado sanduíche em nosso laboratório) através da síntese do complexo  $[Tb(bbppn)Cl]$ ,  $H_2bbpen = N,N'$ -bis(2-hidroxibenzil)- $N,N'$ -bis(2-metilpiridil)etileno-diamina [Figura 17 (a)].<sup>61</sup> Na ocasião, buscava-se um bom complexo precursor de lantanídeo(III) para a obtenção de complexos heteronucleares que apresentassem um comportamento de SMM. Esse sistema foi retomado nesta tese com a inclusão de um novo ligante, o  $N,N'$ -bis(2-hidroxibenzil)- $N,N'$ -bis(2-metilpiridil)-1,2-propanodiamina [ $H_2bbppn$ ; Figura 17 (b)], com o intuito de se estudar as propriedades luminescentes que esse complexo e complexos similares poderiam apresentar, uma vez que há relatos na literatura de que complexos  $[Ln(bbppn)NO_3]$  apresentam fotoluminescência.<sup>62</sup>

FIGURA 17 – REPRESENTAÇÃO DE  $H_2bbpen$ , OU  $N,N'$ -BIS(2-HIDROXIBENZIL)- $N,N'$ -BIS(2-METILPIRIDIL)ETILENODIAMINA (a) E DE  $H_2bbppn$ , OU  $N,N'$ -BIS(2-HIDROXIBENZIL)- $N,N'$ -BIS(2-METILPIRIDIL)-1,2-PROPANODIAMINA (b)



Numa segunda parte desse trabalho, buscou-se a obtenção de complexos polinucleares heterometálicos de metais do bloco d e/ou lantanídeos que viessem a exibir propriedades de SMM. No início dessa etapa do trabalho, trabalhou-se na síntese de complexos que possuíssem uma estrutura do tipo *star-shaped*, aproveitando a experiência do nosso grupo de pesquisa na obtenção desse tipo de arcabouço molecular contendo um grupamento  $\{\text{Cr}(\text{L}^{\text{R}})\}^{3-}$  no centro da estrutura, sendo  $\text{L}^{\text{R}}$  ligantes tripédicos similares aos representados na Figura 7.

No sistema contendo íons lantanídeos, foram selecionados os íons metálicos érbio(III), gadolínio(III) e disprósio(III). Dos três íons selecionados, o disprósio(III) era o mais desejado, tendo-se em vista a alta contribuição orbital para o seu momento magnético total, e portanto o alto grau de anisotropia exibido pelos complexos que o possuem.

Por causa da ausência de contribuição orbital para susceptibilidade magnética, a escolha do íon gadolínio(III) foi realizada para que os complexos eventualmente obtidos servissem como referência, ou seja, pudessem ser empregados na comparação com as propriedades magnéticas dos complexos (provavelmente isoestruturais) dos outros íons lantanídeos com os mesmos ligantes. Além disso, foi considerado o custo mais acessível da sua aquisição, uma vez que precisávamos de uma boa quantidade do sal hidratado desse íon para a síntese dos complexos precursores (anidros) empregados pelo nosso grupo de pesquisa. Nesse contexto, o desenvolvimento de rotas sintéticas para esses precursores, alguns deles utilizados no presente trabalho, foi realizado pelo doutorando Guilherme Augusto Barbosa.

O érbio(III), por sua vez, foi selecionado por apresentar uma anisotropia da sua densidade eletrônica com uma orientação distinta da que o disprósio(III) possui – Figuras 8 (b) e (c) – a qual pode ser mais compatível com uma determinada geometria molecular na maximização da anisotropia magnética para um complexo como um todo.

A esfera de coordenação dos íons lantanídeos(III) requer a presença, em geral, de ligantes que preencham mais de seis posições de coordenação. Por isso, pré-ligantes com um número alto de átomos coordenantes foram selecionados no estágio inicial deste trabalho. Posteriormente, esses pré-ligantes foram substituídos pelo dipivaloimetano (Hdpm), que já havia sido utilizado com sucesso no nosso grupo para a síntese dos complexos com arcabouço do tipo *star-shaped*.

Já num terceiro sistema, envolvendo apenas metais do bloco d, selecionou-se o manganês(III) como íon metálico para compor os complexos juntamente com o cromo(III) do *core*. A escolha do manganês(III) se baseou principalmente na anisotropia magnética que esse íon pode conferir aos produtos de síntese em função da ocorrência de distorções do tipo Jahn-Teller, que são favorecidas numa configuração  $d^4$  spin alto. O íon cromo(III) foi escolhido para compor o *core* devido principalmente à sua baixa reatividade frente a reações de substituição de ligantes, o que poderia conferir estabilidade cinética aos complexos polinucleares obtidos com o *core*. Nesses compostos, o dipivaloimetano foi selecionado como pré-ligante desde o início, o que foi motivado pela síntese bem sucedida dos complexos do tipo *star-shaped* citados no parágrafo anterior.

O objetivo de se obter especificamente o arcabouço do tipo *star-shaped* foi deixado de lado a partir do momento em que se descobriu que estruturas variadas estavam sendo obtidas sistematicamente, especialmente nos complexos que possuem íons lantanídeos.

### 1.3 OBJETIVOS

#### Objetivo geral

Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas e fotoluminescentes de complexos mononucleares e polinucleares (heterometálicos) contendo íons lantanídeos(III) e/ou íons de metais do bloco d.

#### Objetivos específicos

- I. Sintetizar complexos mononucleares de íons lantanídeos(III) contendo ligantes derivados de *N,N'*-bis(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)etilenodiamina [ $H_2bbpen$ ; Figura 17(a)]; e *N,N'*-bis(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)-1,2-propanodiamina [ $H_2bbppn$ ; Figura 17(b)] por desprotonação;
- II. Sintetizar complexos mono e polinucleares (homometálicos) de íons lantanídeos(III) contendo ligantes porfirínicos variados;



- III. Sintetizar complexos polinucleares heterometálicos de íons lantanídeos(III) e metais do bloco d contendo o dipivaloilmetano (Hdpm) desprotonado e alcóxidos tripédicos como ligantes;
- IV. Caracterizar estruturalmente todos os novos complexos por análise elementar, cristalografia de raios X de monocristal e por diversas técnicas espectroscópicas (ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , absorção no infravermelho, espectroscopia eletrônica, ressonância paramagnética eletrônica e espalhamento Raman);
- V. Realizar estudos do comportamento óptico dos complexos mononucleares com o  $\text{H}_2\text{bbpen}$  e o  $\text{H}_2\text{bbppn}$  desprotonados como ligantes;
- VI. Estudar o comportamento magnético dos novos complexos polinucleares por técnicas de magnetometria DC e AC (em campo magnético estático e oscilante, respectivamente).

## **CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA: INFORMAÇÕES GERAIS E ANÁLISES REALIZADAS**

### **2.1 INFORMAÇÕES GERAIS**

Boa parte dos procedimentos de síntese, caracterização e purificação foram executados em atmosfera de gás inerte ( $N_2$  5.0 (99.999%) White Martins), utilizando técnicas de Schlenk e *glove-box*. Graxa de silicone de alto vácuo (HVG, Dow Corning) foi empregada para lubrificação e vedação das juntas esmerilhadas da vidraria de Schlenk. Algumas operações foram empregadas sem o uso dessas técnicas. Nesses casos, nos tópicos referentes aos procedimentos experimentais encontra-se a descrição do procedimento alternativo adotado.

Os reagentes utilizados para as sínteses foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os solventes utilizados foram tetra-hidrofurano (thf), hexano, tolueno, metanol, acetonitrila e dimetóxietano (*glyme*), os quais foram adquiridos da Sigma-Aldrich, Panreac, Baker e Tedia. Todos os solventes citados apresentam grau espectroscópico de pureza e foram submetidos a técnicas de secagem e purificação, seguindo os procedimentos descritos por Armarego e Perrin.<sup>63</sup>

As análises descritas nos próximos tópicos, com exceção da análise elementar e das análises de fotoluminescência, foram realizadas com equipamentos disponíveis no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

As medidas magnéticas em campo magnético estático (DC) e em campo magnético oscilante (AC) foram realizadas no Laboratório de Magnetismo Molecular da Universidade de Florença (UNIFI, Itália).

### **2.2 DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS DE ANÁLISES REALIZADAS**

#### **2.2.1 Análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV-TF)**

Todas as análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV-TF) foram realizadas em um espectrofotômetro Biorad FTS 3500GX e um espectrofotômetro BOMEN Michelson MB100. As amostras instáveis quando expostas ao ar foram preparadas por emulsão em óleo mineral e prensagem desta

emulsão entre duas janelas retangulares (ou cristais) de KBr em um suporte para fixação das janelas. As bandas características do óleo mineral se situam em ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2960 e 2872 ( $\nu(\text{C-H}, \text{CH}_3)$ ); 2853 e 2926 ( $\nu(\text{C-H}, \text{CH}_2)$ ); 1465 ( $\delta(\text{C-H}, \text{CH}_2)$ ); 1450 e 1375 ( $\delta(\text{C-H e CH}_3)$ ) e 720 ( $\rho(\text{C-H}, \text{CH}_2)$ ) e, quando necessário, serão indicadas por (\*) nos espectros apresentados. As amostras que demonstraram estabilidade quando expostas ao ar foram preparadas a partir de KBr seco, prensado na forma de pastilha.

### 2.2.2 Análises por cristalografia de raios X

As análises por cristalografia de raios X foram conduzidas em um difratômetro da Bruker modelo D8 VENTURE, equipado com um goniômetro KAPPA de quatro eixos e um detector de área Photon 100, com duas fontes de raios X monocromáticas, sendo uma de tubo selado com  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$  (Mo-K $\alpha$ ) e uma fonte microfoco com  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$  (Cu-K $\alpha$ ). O tratamento dos dados foi realizado através do sistema de controle APEX 2 da Bruker e a determinação e o refinamento das estruturas molecular e cristalina foram realizados no gerenciador de programas WinGX 2014.<sup>64</sup> Para a resolução estrutural, foi empregado o software SHELXT ("*intrinsic phasing method*") ou SHELXS (método direto ou Patterson) utilizando todas as reflexões independentes, e para o refinamento foi utilizado o software SHELXL.<sup>65</sup> As representações gráficas foram geradas por meio dos softwares ORTEP-3<sup>66</sup>, MERCURY.<sup>67</sup> e DIAMOND<sup>68</sup>. As análises estruturais foram realizadas com a colaboração dos doutores David Lewis Hughes (University of East Anglia, UK) e Siddhartha Om Kumar Giese (DQUI/UFPR).

### 2.2.3 Análises por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de $^1\text{H}$ )

As análises por RMN de  $^1\text{H}$  foram realizadas em um espectrômetro Bruker Ascend<sup>®</sup> 500MHz pertencente à School of Chemistry, University of East Anglia. O sinal do clorofórmio deuterado ( $\delta = 7,26 \text{ ppm}$  em relação ao sinal do tetrametilsilano), que foi utilizado como solvente em todas as análises, foi empregado como referência de deslocamento químico nos espectros.

#### 2.2.4 Análises por espectrometria de massa por dessorção-ionização de laser em matriz com analisador do tipo tempo de voo (MALDI-TOF)

As análises de MALDI-TOF foram realizadas por meio da inserção, em um espectrômetro Shimadzu Axima-CFR, de uma placa metálica contendo a amostra depositada em pequenos poços, misturada a uma matriz polimérica. A matriz utilizada se tratava da *trans*-2-[3-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-2-propenilideno]malononitrila (DCTB). Em todas as análises, o equipamento estava operando no modo *reflectron*, acumulando 100 perfis por análise, com 2 *shots* por análise e com a potência de laser variando conforme a amostra. A faixa de relação massa/carga ( $m/Z$ ) dos espectros foi selecionada a partir da massa molecular prevista para cada amostra. Nos casos em que a relação carga/massa numa análise prévia não estava condizente com o valor esperado, a janela utilizada foi de 0 a 2000 de  $m/Z$ .

#### 2.2.5 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência dos complexos mononucleares de íons lantanídeos(III) sintetizados nesse trabalho foram obtidos a partir de soluções dos complexos em medidas, à temperatura ambiente, em um espectrofotômetro Varian (modelo Cary Eclipse) com excitação na faixa de 250-400 nm, disponível no Departamento Acadêmico de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

#### 2.2.6 Análises magnéticas

As medidas magnéticas em campo magnético estático (DC) foram realizadas no Laboratório de Magnetismo Molecular da Universidade de Florença (UNIFI, Itália) com o uso de um magnetômetro Quantum Design MPMS SQUID em uma amostra cristalina do complexo 1 ( $\{\text{Er}(\text{dpm})_3\}_2\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2\text{Li}_4$ , 18,7 mg), em temperaturas variando de 1,8 a 300 K e com um campo aplicado de 1 kOe (até 25 K) ou 10 kOe (a partir de 25 K). A amostra foi moída e prensada em um “pellet” com fita de teflon para evitar efeitos de orientação. Correções diamagnéticas de  $-1.273 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ , estimadas a partir das constantes de Pascal,<sup>69</sup> foram empregadas para o complexo 1.

A susceptibilidade magnética em campo magnético oscilante (AC), nos resultados apresentados no capítulo 4, foi medida no mesmo “pellet” e no mesmo equipamento na faixa de frequências de 1 a 1000 Hz, na ausência e na presença de campo magnético estático (até 5 kOe), a 2,0 K. Nestes estudos contou-se com a colaboração do pós-doutorando Lorenzo Sesi e da Profa. Roberta Sessoli, ambos da UNIFI.

Os resultados de análises magnéticas apresentados no capítulo 5 são provenientes de medidas realizadas com um magnetômetro SQUID Quantum Design PPMS funcionando na faixa de 10 a 10000 Hz com campo estático aplicado de zero e 0,1 T, em pastilhas obtidas pela prensagem de amostras policristalinas (cristais macerados). Os dados de magnetização foram corrigidos para a contribuição do porta-amostras e do diamagnetismo das ligantes e do metal, esta última calculada a partir do uso de constantes de Pascal.<sup>70</sup>

### **2.2.7 Análises por cromatografia em camada delgada (CCD)**

As análises por cromatografia em camada delgada (CCD) foram realizadas em sílica gel em folhas de alumínio 60 F254 da Merck®. Como solventes, misturas diversas de thf, dcm (diclorometano) e éter de petróleo foram utilizadas, com variadas proporções entre esses compostos. Os solventes utilizados, bem como a sua proporção, estão indicados em cada caso nos procedimentos de síntese e purificação dos compostos e/ou misturas de compostos sintetizados. A revelação dos compostos incolores foi efetuada com o uso de uma solução de vanilina (6 g) em etanol (100 mL) e ácido sulfúrico concentrado (1,0 mL). Nos demais casos, não foi necessário o uso de um revelador.

### **2.2.8 Análise elementar**

A análise dos teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio foi realizada pela MEDAC Ltd., empresa sediada em Chobham, Surrey, Reino Unido. As amostras instáveis ao ar foram pesadas e manipuladas sob argônio. Informações adicionais sobre essas análises podem ser encontradas no sítio: <http://www.medacltd.com>.

## CAPÍTULO 3 – SÍNTESE DE COMPLEXOS MONONUCLEARES DE LANTANÍDEOS COM LIGANTES PORFIRÍNICOS

### 3.1 APRESENTAÇÃO

Neste capítulo estão relatadas tentativas de obtenção de ligantes porfirínicos para a síntese subsequente de complexos mononucleares de íons lantanídeos contendo esses ligantes. Para tal, foram empregadas três frentes de trabalho numa proposta desenvolvida durante o período de estágio de doutorado sanduíche realizado na University of East Anglia (UK) sob a supervisão do Professor Dr. Andrew N. Cammidge e do Dr. David L. Hughes.

O ponto de partida do trabalho desenvolvido na University of East Anglia foi a tentativa de síntese de porfirinas derivadas da 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (TPP), como a 5-(4-(pentano-2,4-diona)fenil)-10,15,20-trifenilporfirina (Figura 18), denominada TPP-acac. A TPP-acac apresenta dois sítios de coordenação que poderiam ser utilizados para a formação de um composto polinuclear: o primeiro composto pelos quatro nitrogênios do macrocíclico porfirínico e o segundo pela dicetona. Em função disso, a TPP-acac poderia ser utilizada na formação de complexos de lantanídeos com uma estrutura similar à do complexo representado na Figura 19 (*lanthanide box*). Não foram encontrados na literatura relatos de complexos de lantanídeos com esse tipo de arcabouço, o que abre espaço para se avaliar como essa disposição dos íons metálicos poderia influenciar as possíveis propriedades magnéticas dos produtos de síntese.

FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-acac

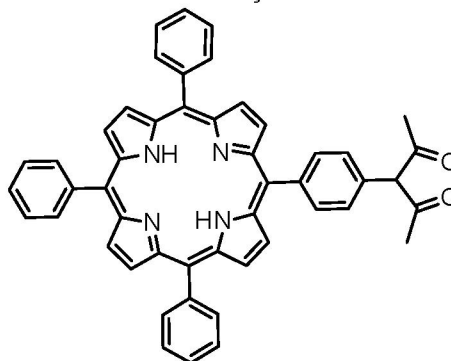
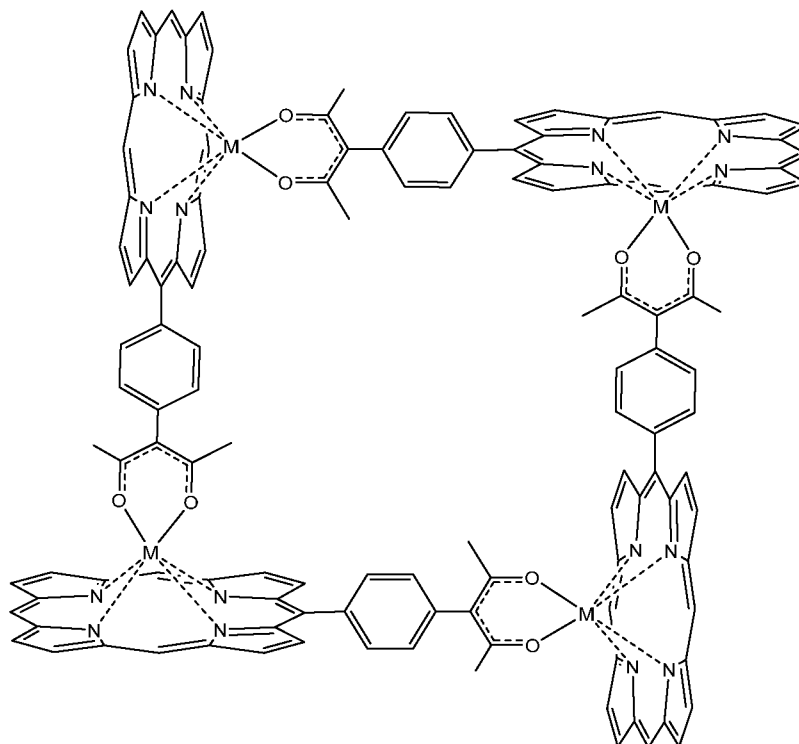


FIGURA 19 – COMPLEXO METÁLICO COM UMA PORFIRINA COMO LIGANTE FORMANDO UM TETRÂMERO CÍCLICO<sup>71</sup>



Outras frentes de trabalho envolveram também (i) a síntese de pré-ligantes para complexos polinucleares com uma estrutura inspirada em compostos do tipo *double-decker*,<sup>72</sup> com a (TPP-COO)<sub>2</sub>dc como ligante (Figura 20), e (ii) de complexos mononucleares com uma única porfirina na esfera de coordenação do íon metálico, num arranjo similar ao dos complexos relatados por Hong-Shan e colaboradores representados na Figura 21.<sup>73</sup> Assim como para os complexos contendo a TPP-acac como ligante, a principal motivação da síntese desses compostos seria avaliar as propriedades magnéticas que eles exibiriam.

Essas frentes de trabalho, desde a síntese dos precursores dos pré-ligantes, estão representadas nos Esquemas 1 e 2. No Esquema 1, estão presentes as estratégias de síntese dos pré-ligantes. Já o Esquema 2 constitui uma previsão da síntese dos complexos almejados. Neste último caso, o Ln<sub>4</sub>(TPP-acac)<sub>4</sub> e o Ln(TPP-O-acac-éster) constituiriam complexos com uma estrutura similar aos da Figura 19 e 21, respectivamente.

Detalhes sobre as sínteses mencionadas nos Esquemas 1 e 2 são descritos na seção 3.2 (Experimental).

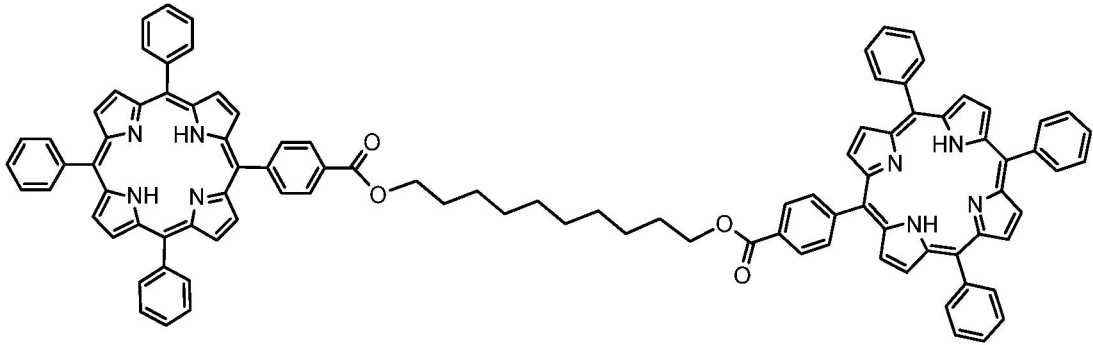
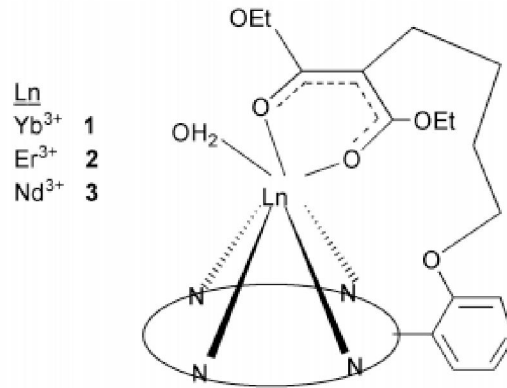
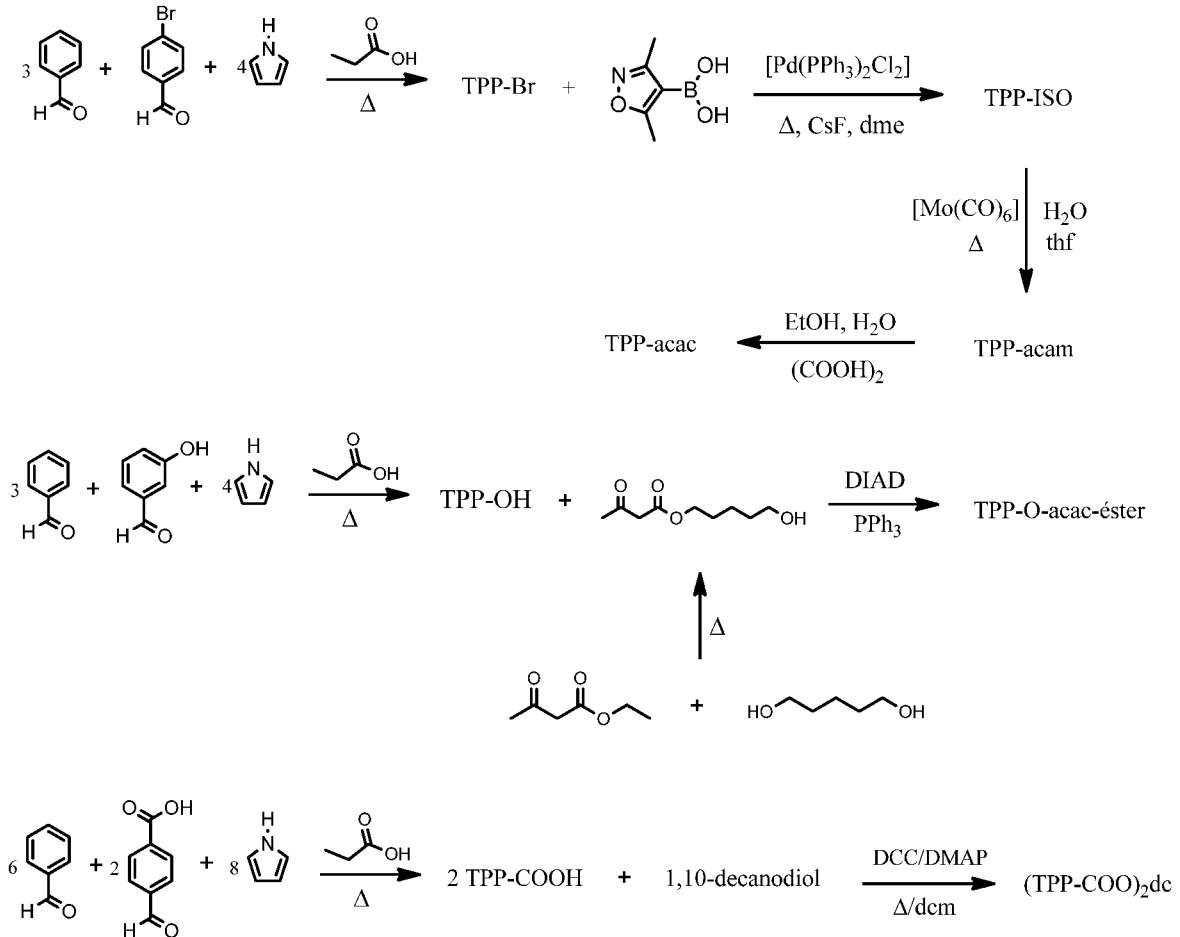
FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO DA (TPP-COO)<sub>2</sub>dc

FIGURA 21 – REPRESENTAÇÃO DOS COMPOSTOS OBTIDOS POR HONG-SHAN E COLABORADORES. O ESQUELETO PORFIRÍNICO É REPRESENTADO POR UM CÍRCULO SOBRE O QUAL ESTÃO POSICIONADOS OS ÁTOMOS DE NITRÓGENO PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO<sup>73</sup>

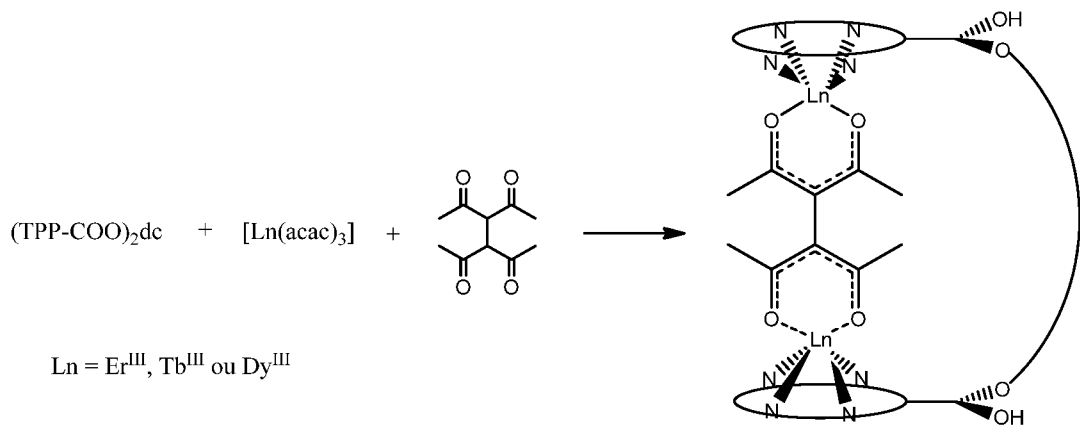
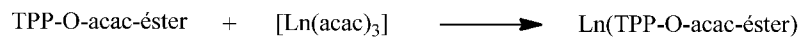
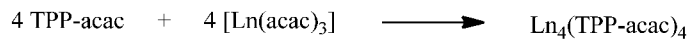




ESQUEMA 1 – REPRESENTAÇÃO DAS SÍNTESES DOS PRÉ-LIGANTES SELECIONADOS PARA ESSE TRABALHO. NESSE ESQUEMA: DCC = *N,N'*-DICICLO-HEXILCARBODIIMIDA; DMAP = 4-DIMETILAMINOPIRIDINA; DIAD = AZODICARBOXILATO DE DIISOPROPILA; dme = 1,2-DIMETOXIETANO; dcm = DICLOROMETANO; thf = TETRA-HIDROFURANO. AS ESTRUTURAS DA TPP-acac E DA TPP-acac-éster SÃO APRESENTADAS NOS ESQUEMAS 5 E 10 A SEGUIR



ESQUEMA 2 – PREVISÃO DE SÍNTESE DOS COMPLEXOS ALMEJADOS NESSE TRABALHO. O CÍRCULO REPRESENTA O ESQUELETO PORFIRÍNICO DA  $(\text{TPP-COO})_2\text{dc}$



Por restrições relativas ao limite de duração do estágio sanduíche (6 meses), o presente trabalho infelizmente não avançou até a síntese de um dos complexos do Esquema 2, porém vários dos pré-ligantes foram sintetizados, como pode ser visto nos tópicos a seguir. Apesar destas restrições, durante o estágio sanduíche, foi possível aprender diversas técnicas, tanto de síntese e purificação quanto de caracterização dos compostos obtidos (descritas a seguir), essenciais para uma boa formação científica.

## **3.2 EXPERIMENTAL**

### **3.2.1 Informações Gerais**

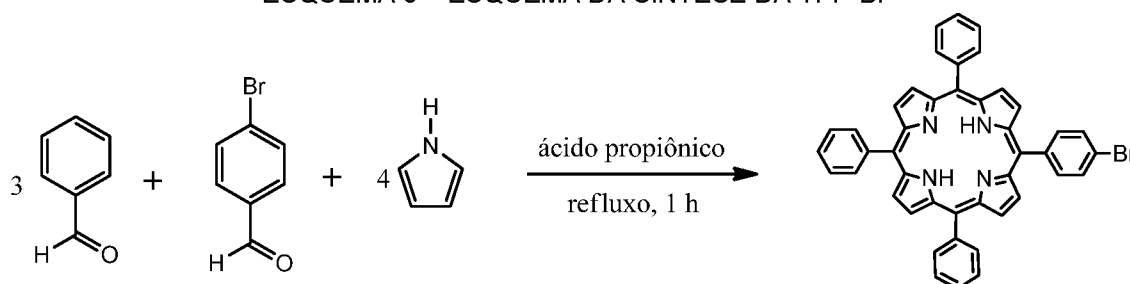
Todos os procedimentos descritos nesse capítulo foram realizados sem a necessidade do emprego de técnicas de Schlenk e com os solventes relatados no tópico 2.1 sem a necessidade de qualquer procedimento prévio de purificação.

### **3.2.2 Síntese da 5-(4-bromofenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-Br)**

O composto TPP-Br foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito por Adler e colaboradores.<sup>30</sup> Seguindo esse procedimento, adicionou-se, primeiramente, 3,82 mL (37,5 mmol) de benzaldeído e 2,31 g (12,5 mmol) de 4-bromobenzaldeído a 200 mL de ácido propiônico. A mistura formada foi mantida em agitação e levada à temperatura de refluxo do ácido propiônico (142 °C). Assim que essa temperatura foi atingida, 3,25 mL (50,0 mmol) de pirrol foram adicionados e a mistura final foi então mantida em agitação, em refluxo, por cerca de 1 h. Esse procedimento pode ser visto no Esquema 3. Em seguida, 200 mL de metanol foram adicionados e a mistura de reação com ácido propiônico/metanol como solventes foi mantida refrigerada por cerca de 18 h.

Posteriormente, a mistura foi filtrada a frio e o produto sólido de cor púrpura foi seco e coletado. Obteve-se um total de 0,900 g desse sólido púrpura impuro, que foi analisado por cromatografia de camada delgada e RMN de <sup>1</sup>H.

ESQUEMA 3 – ESQUEMA DA SÍNTESE DA TPP-Br



### 3.2.3 Síntese da 5-(3,5-dimetilisoxazol)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-ISO)

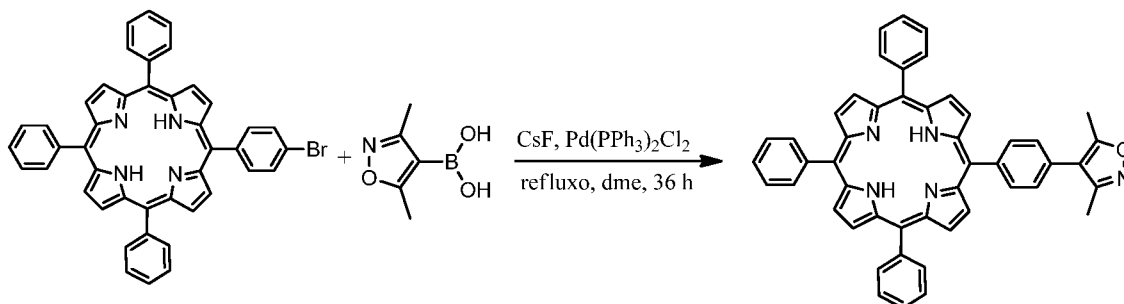
A síntese da TPP-ISO foi efetuada utilizando-se como material de partida a TPP-Br. O procedimento foi baseado na reação de acoplamento de Suzuki<sup>74</sup> e a sua representação geral pode ser vista no Esquema 4. Em concordância com esse procedimento, 1,70 g (o que corresponderia a 2,46 mmol da TPP-Br) do sólido púrpura obtido na síntese da TPP-Br, 1,04 g (7,37 mmol) de ácido 3,5-dimetilisoxazol-4-il-4-borônico, 1,12 g (7,37 mmol) de fluoreto de céσιο e 0,069 g (0,10 mmol) de  $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$  foram adicionados a 100 mL de 1,2-dimetoxietano (dme). A mistura vermelha escura foi então mantida sob agitação em refluxo sob  $N_2$  por aproximadamente 36 h.

Em seguida, todo o solvente foi removido em um rotaevaporador e adicionou-se 100 mL de dcm ao sólido escuro presente no frasco. Essa mistura foi transferida para um funil de separação, ao qual 100 mL de água destilada foram adicionados. A extração foi realizada uma segunda vez adicionando-se 100 mL de dcm aos 100 mL de solução aquosa e, às duas frações de dcm coletadas, foram adicionados 10,0 g de  $MgSO_4$  anidro. A mistura final foi filtrada e o volume de solvente foi reduzido pela metade. Logo após, 100 mL de metanol foram adicionados e a mistura foi mantida a 4 °C por 16 h.

O sólido púrpura formado foi isolado por filtração e seco a vácuo. Esse sólido foi submetido a separação por coluna cromatográfica de sílica gel, usando-se dcm como fase móvel. A segunda fração coletada (de acordo com a análise por CCD) teve o seu volume reduzido a aproximadamente 100 mL, e a esta adicionou-se 100 mL de metanol. Esta solução foi então mantida a 4 °C por 10 h. Após esse tempo, a mistura final foi filtrada e o material sólido coletado foi seco a vácuo. Inicialmente, foram obtidos 0,088 g de um sólido púrpura cristalino. Logo após uma segunda recristalização, outra fração de 0,233 g desse sólido púrpura foi obtida, porém sem a

aparência cristalina. Todo esse material sólido foi analisado por RMN de  $^1\text{H}$  e MALDI-TOF.

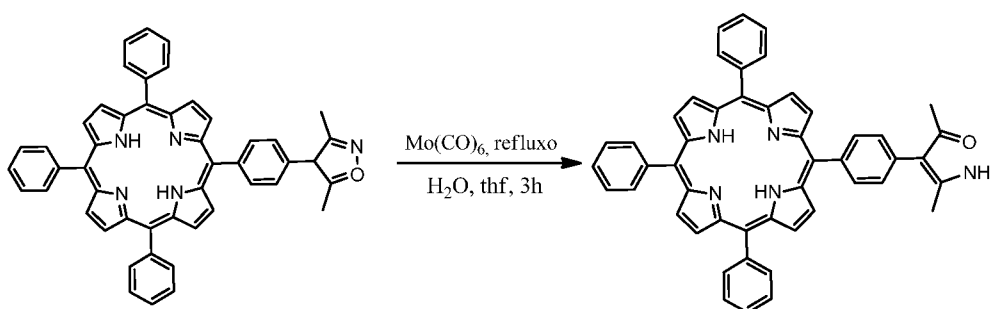
ESQUEMA 4 – ESQUEMA DA SÍNTESE DA TPP-ISO



### 3.2.4 Tentativa de síntese da 5-(4-(2-amino-4-oxopentan-3-il)fenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-acam)

A tentativa de síntese da TPP-acam foi realizada de forma similar à descrita por Sazavonich e colaboradores.<sup>75</sup> Primeiramente, adicionou-se 0,103 g (0,145 mmol) de TPP-ISO e 0,027 g (0,103 mmol) de  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  a uma solução contendo 20,0 mL de thf e 7 mL de água destilada. Esta mistura foi mantida em agitação sob refluxo por 3 h. Durante esse tempo, o andamento da reação foi acompanhado por CCD. Feito isso, todo o solvente foi removido em um rotaevaporador e, logo em seguida, 50,0 mL de dcm foram adicionados. À mistura formada adicionou-se  $\text{MgSO}_4$ , o que formou uma suspensão que foi filtrada; posteriormente, adicionou-se 50 mL de metanol ao filtrado. A solução final obtida foi mantida a  $4^\circ\text{C}$  por 16 h. Após esse tempo, o sólido formado foi isolado por filtração, seco a vácuo e analisado por RMN de  $^1\text{H}$  e MALDI-TOF. O Esquema 5 traz uma representação da reação de formação da TPP-acam.

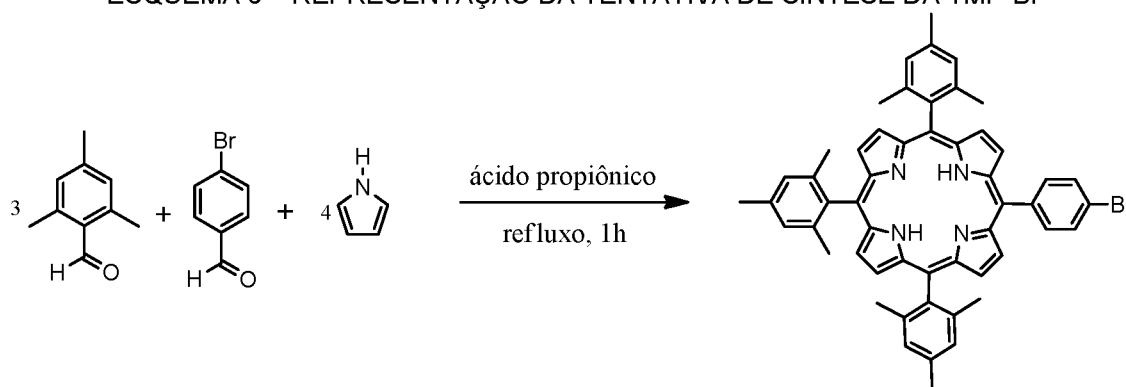
ESQUEMA 5 – ESQUEMA DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DA TPP-acam



### 3.2.5 Tentativa de síntese da 5-(3-bromofenil)-10,15,20-trimesitilporfirina (TMP-Br)

A tentativa de síntese da TMP-Br foi realizada nos moldes da síntese da TPP-Br (tópico 3.2.2). Os reagentes e as suas quantidades adicionadas foram: 5,53 mL (37,5 mmol) de mesitaldeído, 2,31 g (12,5 mmol) de 4-bromobenzaldeído e 3,25 mL (50,0 mmol) de pirrol. Assim como no tópico 3.2.2, o ácido propiônico (200 mL) foi utilizado como solvente e, no final da reação, 200 mL de metanol foram adicionados à mistura formada. Finalizado todo o procedimento experimental, obteve-se 0,014 g de um sólido púrpura. Esse sólido foi analisado por CCD e RMN de  $^1\text{H}$ . A representação esquemática dessa tentativa de síntese da TMP-Br se encontra abaixo (Esquema 6).

ESQUEMA 6 – REPRESENTAÇÃO DA TENTATIVA DE SÍNTESE DA TMP-Br



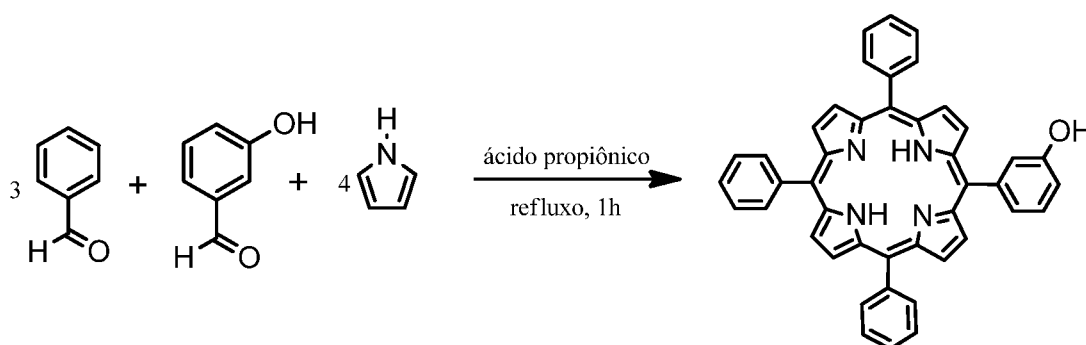
### 3.2.6 Síntese da 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-OH)

A TPP-OH foi sintetizada seguindo um procedimento similar ao relatado no tópico 3.2.2, como se pode observar de forma resumida no Esquema 7. Nessa síntese, utilizou-se 14,42 mL (141 mmol) de benzaldeído, 5,75 g (47,1 mmol) de 3-hidroxibenzaldeído, 13,00 mL (188 mmol) de pirrol e 250 mL de ácido propiônico. Realizada a reação, 250 mL de metanol foram adicionados ao balão contendo a mistura e este foi mantido a 4 °C por 16 h. Após esse tempo, o sólido púrpura que havia sido formado foi filtrado, seco a vácuo e analisado por CCD.

Posteriormente, o sólido obtido foi purificado em uma coluna cromatográfica de sílica gel utilizando-se uma mistura de dcm/éter de petróleo (1:1, inicialmente, e 1:3 após a coleta da primeira fração) como fase móvel. Após o isolamento do

composto desejado, a solução teve todo o seu solvente removido e o sólido resultante foi dissolvido em uma mistura de thf e metanol (1:1) e mantido a 4 °C por cerca de 16 h. Em seguida, o sólido cristalino formado foi isolado por filtração, seco a vácuo e submetido à análise por RMN de  $^1\text{H}$ . Foi obtido 0,513 g desse sólido, o que corresponde a um rendimento de 1,73 %.

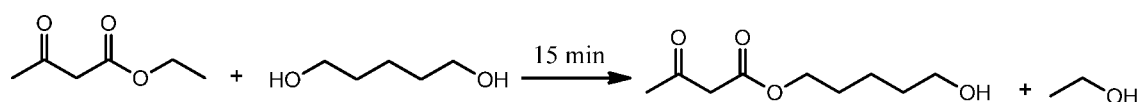
ESQUEMA 7 – ESQUEMA DA SÍNTESE DA TPP-OH



### 3.2.7 Síntese do 3-oxobutanoato da 5-hidroxi-pentila

A síntese do 3-oxobutanoato da 5-hidroxi-pentila foi efetuada a partir de uma adaptação do procedimento relatado por Karmee e Chadha.<sup>76</sup> Em concordância com esse procedimento, adicionou-se 0,970 mL (7,70 mmol) de acetoacetato de etila e 4,03 mL (38,5 mmol) de pentano-1,5-diol em um tubo de vidro, que foi em seguida irradiado na região de micro-ondas por 15 min. Em seguida, a solução incolor foi submetida a separação por coluna cromatográfica, com uma mistura de acetato de etila:éter de petróleo (1:3) como fase móvel. Todas as frações coletadas da coluna foram analisadas por CCD, utilizando-se uma solução de vanilina como revelador (tópico 2.2.7). A segunda fração foi coletada e teve todo o solvente removido, dando origem a 0,97 g de um óleo amarelo (67,0 % de rendimento). Esse óleo foi analisado por RMN de  $^1\text{H}$ . A reação referente a esse procedimento pode ser representada conforme o Esquema 8.

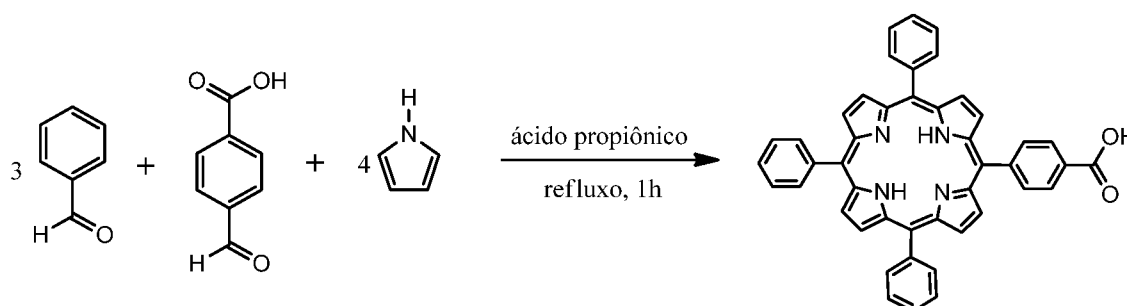
ESQUEMA 8 – ESQUEMA DE SÍNTESE DO 3-OXOBUTANOATO DA 5-HIDROXI-PENTILA



### 3.2.8 Síntese da 5-(carboxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-COOH)

Assim como a TPP-OH, a TPP-COOH foi sintetizada, inicialmente, seguindo-se o procedimento descrito no tópico 3.2.2. Nesse procedimento, adicionou-se 0,316 g (2,10 mmol) de 4-carboxaldeído, 0,640 mL (6,00 mmol) de benzaldeído e 0,56 mL (8,40 mmol) de pirrol a 50 mL de ácido propiônico. Logo depois de realizada a reação nos moldes da síntese da TPP-Br, 700 mL de éter de petróleo foram adicionados à mistura reacional, o que resultou na obtenção de uma solução vermelha com um sólido preto em suspensão. Esta mistura foi filtrada e todo o solvente do filtrado foi removido no rotaevaporador. O sólido vermelho escuro resultante foi solubilizado em 50 mL de uma mistura thf:hexano (1:1) e mantido a 4 °C por 12 h. Após esse tempo, o sólido formado foi isolado por filtração, seco a vácuo e analisado por RMN de <sup>1</sup>H. Foram obtidos 0,0544 g desse sólido, o que corresponde a um rendimento de 3,93 %. O Esquema 9 traz uma representação da reação de formação da TPP-COOH.

ESQUEMA 9 – ESQUEMA DA SÍNTESE DA TPP-COOH



### 3.2.9 Tentativa de síntese da TPP-O-acac-éster

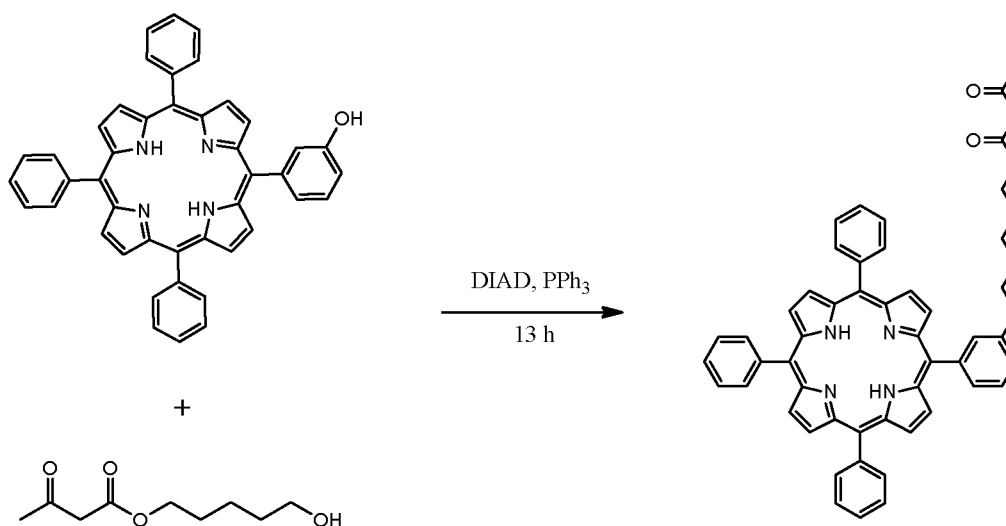
A tentativa da síntese da TPP-acac-éster foi realizada de acordo com o procedimento geral da reação de Mitsunobu.<sup>77</sup> Primeiramente, adicionou-se 0,360 g (0,570 mmol) de TPP-OH e 0,165 g (0,63 mmol) de trifetilfosfina a 35,0 mL de thf previamente purificado. A mistura formada foi posta em um banho de gelo e, em seguida, 0,107 g (0,500 mmol) de 3-oxobutanoato de 5-hidroxipentila e 0,127 g (0,630 mmol) de azodicarboxilato de diisopropila (DIAD) foram adicionados. Depois de alguns minutos, o banho de gelo foi removido e a mistura foi mantida em agitação à temperatura ambiente e sob N<sub>2</sub> por 3 h. Após esse tempo, adicionou-se trifetilfosfina e DIAD (mesma quantidade adicionada anteriormente para ambos) e a mistura

novamente foi mantida em agitação à temperatura ambiente por mais 10 h. Durante esse tempo, a reação foi acompanhada por CCD.

Feito isso, a mistura final foi reduzida de volume e filtrada, produzindo 0,540 g de um sólido púrpura. Tanto o filtrado como o sólido púrpura foram analisados por CCD; o sólido foi analisado também por RMN de  $^1\text{H}$ .

O procedimento de síntese da TPP-acac-éster pode ser visto no Esquema 10.

ESQUEMA 10 – REPRESENTAÇÃO DA TENTATIVA DE SÍNTESE DA TPP-O-acac-éster



### 3.2.10 Tentativa de síntese da (TPP-COO)<sub>2</sub>dc

A tentativa de síntese da (TPP-COO)<sub>2</sub>dc envolveu uma adaptação da esterificação de Sterglich.<sup>78</sup> Primeiramente, adicionou-se 0,050 g (0,076 mmol) de TPP-COOH, 0,0053 g (0,030 mmol) de 1,10-decanodiol, 0,016 g (0,076 mmol) de *N,N'*-diciclo-hexilcarbodiimida (DCC) e 0,00047 g (0,0038 mmol) de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) a 10 mL de dcm previamente purificado. A mistura foi mantida em agitação e em refluxo por 3 h. Após esse tempo, uma pequena quantidade do sólido que estava em suspensão foi coletado para a realização da análise por RMN de  $^1\text{H}$  e de CCD e todo o solvente foi então removido. O sólido resultante foi submetido a uma tentativa de isolamento do composto desejado através de cromatografia em coluna, empregando-se uma mistura de thf: éter de petróleo (1:3) como fase móvel. No Esquema 11, pode-se observar uma representação do procedimento descrito acima.



ESQUEMA 11 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA TENTATIVA DE OBTENÇÃO DA (TPP-COO)<sub>2</sub>dc

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1 Síntese da 5-(4-bromofenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-Br)

O espectro registrado na análise por RMN de <sup>1</sup>H do material obtido na síntese da TPP-Br pode ser visualizado na Figura 22. Nesse espectro, observa-se a presença dos cinco sinais esperados para os hidrogênios da porfirina na região entre 7,50 e 9,00 ppm. Os dois multipletos situados entre 7,57 e 7,62 ppm e entre 8,20 e 8,27 ppm referem-se aos hidrogênios do anel aromático contendo o átomo de bromo, assinalados como H<sub>a</sub> e H<sub>b</sub> na Figura 23. Apenas os átomos de hidrogênio de um dos anéis benzênicos monossustituídos (H<sub>c</sub> e H<sub>d</sub>) estão sendo representados na Figura 23, porém as considerações abaixo servem para os átomos de hidrogênio dos três anéis aromáticos equivalentes na estrutura representada nessa figura.

FIGURA 22 – ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) DO SÓLIDO PÚRPURA OBTIDO NA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DA TPP-Br

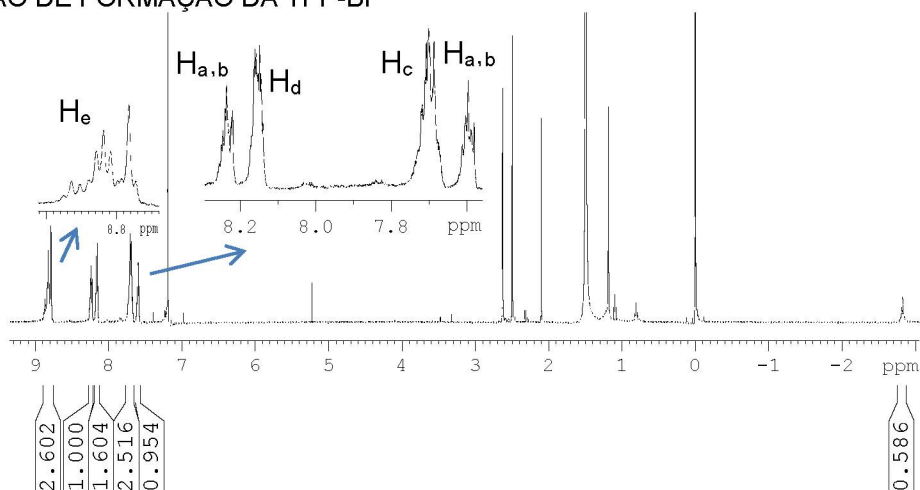
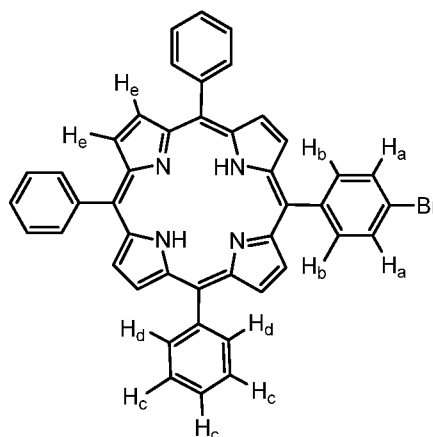
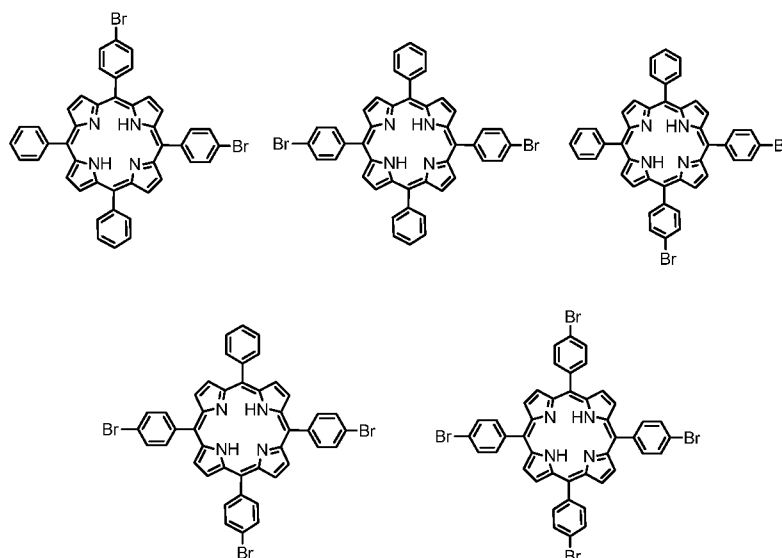


FIGURA 23 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-Br COM ALGUNS HIDROGÊNIOS ASSINALADOS



Os multipletos com deslocamento químico entre 7,65 e 7,78 ppm e entre 8,12 e 8,20 ppm têm origem nos hidrogênios H<sub>c</sub> e H<sub>d</sub> dos anéis aromáticos monossustituídos, enquanto o multipletto entre 8,74 e 8,92 ppm é atribuído à presença dos hidrogênios dos grupos derivados do pirrol (H<sub>e</sub> na Figura 23). As integrações desses sinais podem ser observadas na Figura 22. O valor dessas integrações não corresponde ao que seria esperado de acordo com a atribuição acima. Isso, além da ausência de um padrão de multiplicidade para os sinais dos hidrogênios H<sub>a</sub> e H<sub>b</sub>, sugere que, conforme esperado, foi obtida uma mistura de diferentes porfirinas contendo um, dois, três ou quatro átomos de bromo nos grupos fenila das posições *meso*. Esses compostos estão representados na Figura 24.

FIGURA 24 – REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DE DIFERENTES PRODUTOS DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DA TPP-Br VIA MÉTODO DE ADLER



A presença do sinal em  $\delta$  2,85 ppm também evidencia a formação de pelo menos uma porfirina, uma vez que esse valor de deslocamento químico é típico dos hidrogênios ligados aos átomos de nitrogênio nesse tipo de composto.

Além dos sinais provenientes da mistura de porfirinas, outros sinais na região entre 1,00 e 3,00 ppm com alta intensidade podem ser vistos. Destes sinais, o simpleto em 1,50 ppm pode ser referente à água residual presente no solvente deuterado e o sinal em 2,10 ppm pode ser referente à presença de acetona, utilizada na lavagem dos tubos, dentro dos quais as amostras foram analisadas.<sup>79</sup> Os demais sinais não foram gerados por nenhum dos reagentes ou solventes utilizados na reação, podendo ser provenientes de alguma reação paralela ou contaminação presente nos materiais utilizados durante a preparação da amostra para a análise.

Apesar da clara presença de uma mistura, nenhuma purificação adicional desse produto foi realizada. Isso se deve em parte à dificuldade de isolamento da TPP-Br e à possibilidade de se realizar a reação de formação da TPP-ISO partindo-se da mistura citada acima, seguida por purificação após a obtenção do composto desejado.

### 3.3.2 Síntese da 5-(3,5-dimetilisoxazol)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-ISO)

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do sólido cristalino obtido na reação de síntese da TPP-ISO se encontra na Figura 25 e apresenta um aspecto similar ao da Figura 22.

As multiplicidades e a integração dos sinais, entretanto, demonstram que a porfirina desejada (TPP-ISO) foi sintetizada e isolada com sucesso. Em 8,22 e 7,58 ppm observa-se dois dupletos, que são referentes aos hidrogênios H<sub>a</sub> e H<sub>b</sub>, de acordo com a representação da TPP-ISO da Figura 26. Os dois grupos de hidrogênios acoplam entre si com uma constante de 8,0 Hz. Cada um dos dupletos possui uma integração correspondente a dois átomos de hidrogênio, conforme esperado. O multipletto entre 7,65 e 7,75 ppm é proveniente dos hidrogênios localizados nas posições *meta* e *para* dos anéis benzênicos monossustituídos, os quais foram assinalados como H<sub>c</sub> (Figura 26). O multipletto entre 8,12 e 8,18 ppm apresenta uma integração correspondente a 6 átomos de hidrogênio, valor compatível com os hidrogênios na posição *orto* dos grupos fenila derivados do benzaldeído (hidrogênios H<sub>d</sub> na Figura 26). O sinal entre 8,74 e 8,86 ppm se refere aos hidrogênios H<sub>e</sub> da Figura 26. A integração desse sinal é compatível com os 8 hidrogênios assinalados como H<sub>e</sub>. Os dois simpletos em 2,49 e 2,62 ppm apresentam integrações correspondentes a 3 átomos de hidrogênio e são provenientes dos átomos de hidrogênio H<sub>f</sub> e H<sub>g</sub>.

Além desses sinais, observa-se ainda um simpleto em - 2,82 ppm com uma integração referente a 2 átomos de hidrogênio, que tem origem nos hidrogênios da região central da porfirina (hidrogênios ligados aos átomos de nitrogênio), um sinal em 5,25 ppm que indica a presença de diclorometano na amostra e um sinal em 1,50 ppm proveniente da água residual no solvente utilizado na análise.

FIGURA 25 – ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) DA PORFIRINA TPP-ISO

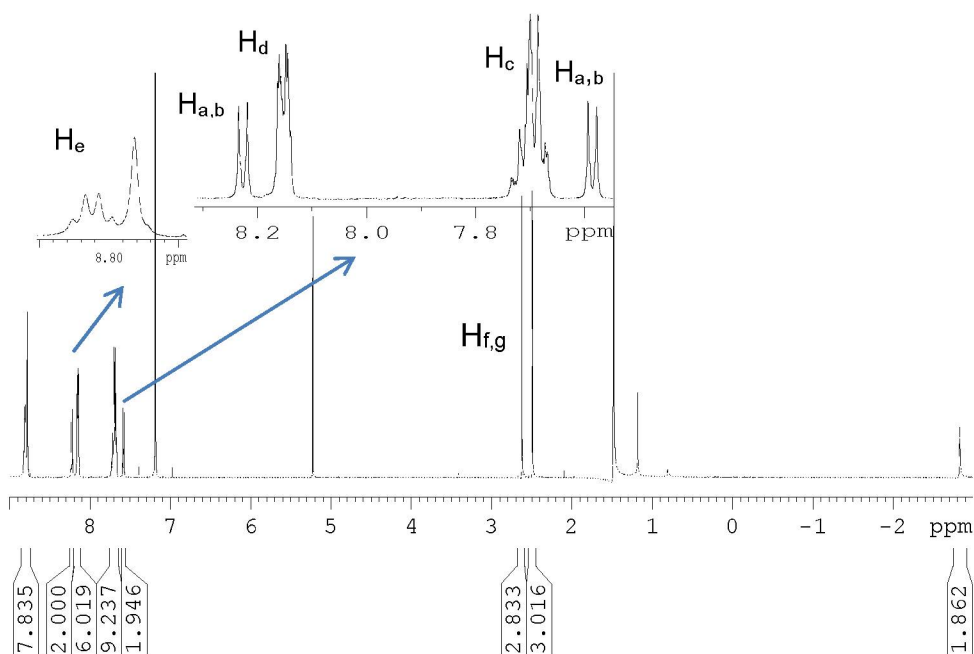
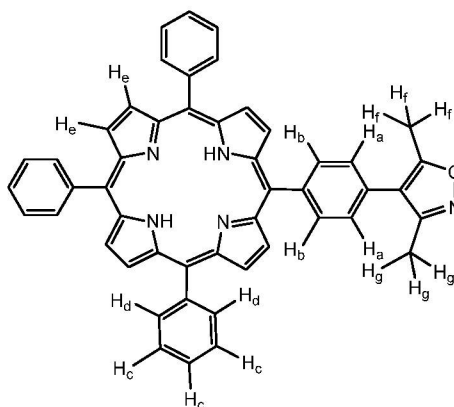
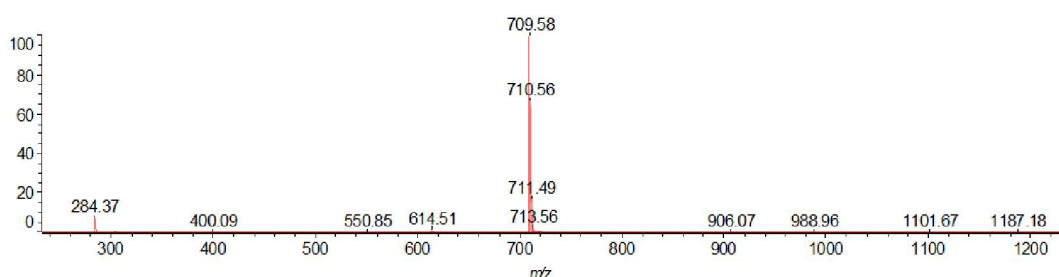


FIGURA 26 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-ISO COM ALGUNS DOS HIDROGÊNIOS ASSINALADOS



Outra técnica utilizada na caracterização do produto de síntese foi a espectrometria MALDI-TOF. No espectro da Figura 27, observa-se a presença de um sinal em 709,58 de relação  $m/Z$ . Esse valor de relação massa/carga é compatível com a massa molecular calculada para a TPP-ISO. Ainda analisando-se esse espectro, observa-se a ausência de outros sinais de possíveis impurezas, tais como a TPP e a TPP-Br, o que reforça o isolamento do produto puro, já atestado através da análise por RMN de  $^1\text{H}$ .

FIGURA 27 – ESPECTRO DE MALDI-TOF DA TPP-ISO

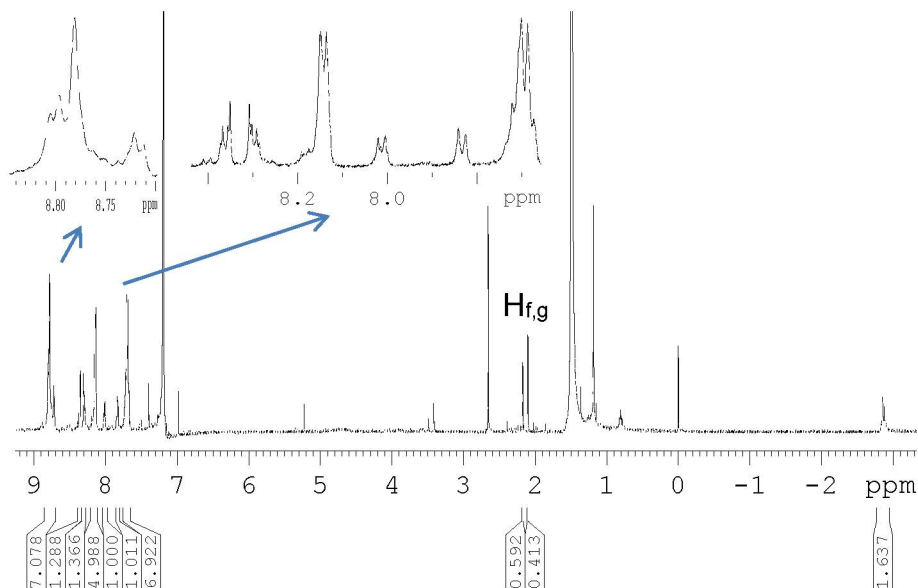


Conforme afirmado na descrição do procedimento experimental da síntese da TPP-ISO, parte desse composto foi obtido na sua forma cristalina. Esses cristais foram analisados por cristalografia de raios X com o intuito de se obter a sua estrutura cristalina e molecular.

### 3.3.3 Tentativa de síntese da 5-(4-(2-amino-4-oxopentan-3-il)fenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-acam)

A tentativa de síntese da TPP-acam também deu origem a um sólido púrpura, cujo espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se encontra na Figura 28; ele apresenta algumas distinções em relação ao espectro do precursor utilizado (TPP-ISO). Apesar disso, a maior parte dos sinais caracteriza a formação de uma mistura de porfirinas. Entre 7,65 e 7,77 ppm e entre 8,11 e 8,21 ppm, observa-se dois multipletos que, pela sua semelhança com os sinais detectados nessa mesma região nos espectros da TPP e da TPP-ISO, podem ser interpretados como sinais referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos monossustituídos (Figura 29). O multipletto entre 8,68 e 8,86 ppm também pode ser visto nos espectros do precursor e, pelo mesmo motivo, pode-se dizer que é proveniente dos hidrogênios pirrólicos. As integrações desses sinais (Figura 28), entretanto, não são compatíveis com o número de átomos de hidrogênio esperados para cada um desses grupos e isso sugere a presença de uma mistura.

FIGURA 28 – ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) DO SÓLIDO OBTIDO NA SÍNTESE DA TPP-acam

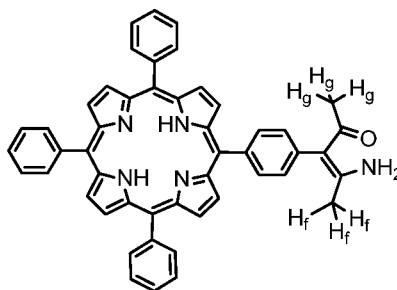


A presença de uma mistura na tentativa de síntese da TPP-acam é indicada também por dois outros conjuntos de sinais. Em 7,83 e 8,01 ppm há dois sinais que se assemelham a dois dupletos, ambos com integrações com igual valor entre si, o que indica que eles se tratam de sinais provenientes de grupos similares, muito provavelmente de um mesmo composto. Outro conjunto de dois sinais pode ser

visualizado na região entre 8,27 e 8,38 ppm. Esses dois sinais possuem uma aparência distinta quando comparados com os sinais anteriores, pois se pode dizer que são simétricos e apresentam um desdobramento que sugere um acoplamento de segunda ordem. A presença de um efeito telhado entre esses sinais e de uma integração com valor similar também indicam que eles foram originados pelo mesmo número de átomos de hidrogênio, os quais estão acoplando entre si.

Na região entre 2,00 e 3,00 ppm, observa-se três simpletos; dois deles possuem valores próximos de integração e se situam em 2,10 e 2,17 ppm. Esses sinais podem ter sido originados dos hidrogênios H<sub>f</sub> e H<sub>g</sub> da TPP-acam (representação da Figura 29). A integração desses sinais, quando comparada com a dos sinais na região aromática do espectro, no entanto, não condiz com a presença de três átomos de hidrogênio, o que torna essa análise por RMN inconclusiva.

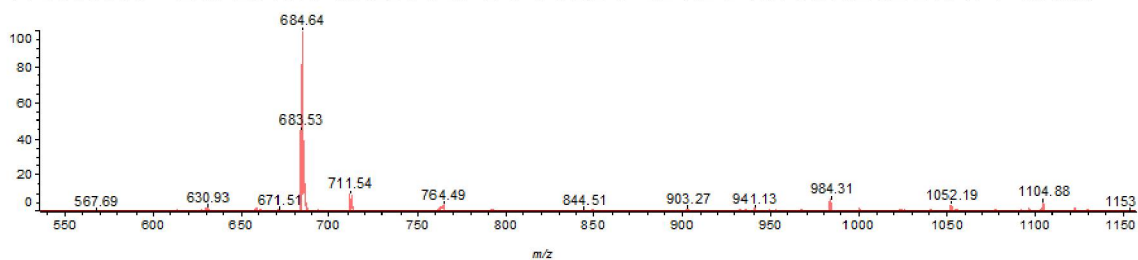
FIGURA 29 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-acam COM ALGUNS HIDROGÊNIOS ASSINALADOS





Com o intuito de se obter mais informação a respeito da mistura obtida, realizou-se uma análise por MALDI-TOF do mesmo sólido que havia sido analisado por RMN de  $^1\text{H}$ . O espectro obtido por meio dessa técnica pode ser visto a seguir (Figura 30). Observa-se três sinais com relação massa/carga em 684,64, 711,54 e 764,49, o que confirma a presença de uma mistura. O sinal em 711,54 possui uma massa compatível com a formulação da TPP-acam, porém observa-se que a sua intensidade é bem inferior à do sinal em 684,64. Este último, por sua vez, possui uma relação  $m/Z$  cuja origem ainda não foi possível racionalizar.

FIGURA 30 – ESPECTRO MALDI-TOF DO SÓLIDO OBTIDO NA SÍNTESE DA TPP-acam.



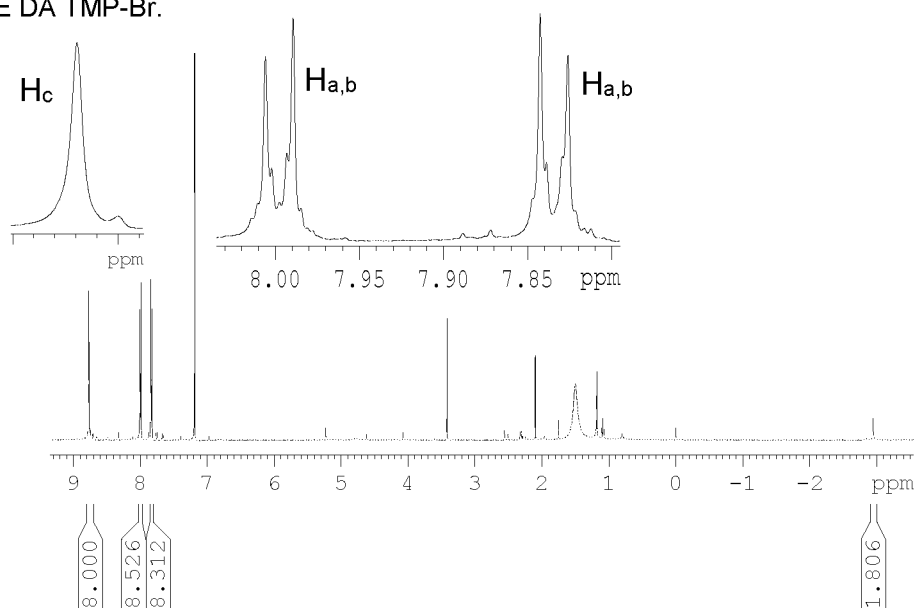
Não se sabe o porquê da reação não ter dado certo, uma vez que não se tem ideia da estrutura do produto formado em maior quantidade, e a separação de qualquer componente da mistura não foi possível via cromatografia por coluna após várias tentativas. Também não foi possível a obtenção de qualquer composto dessa mistura na forma cristalina apesar das sucessivas tentativas de cristalização, o que acabou inviabilizando a síntese da TPP-acac, que se tratava da primeira proposta do presente trabalho para a obtenção de um complexo de lantanídeo com esse tipo de ligante.



### 3.3.4 Tentativa de síntese da 5-(3-bromofenil)-10,15,20-trimesitilporfirina (TMP-Br)

A tentativa de síntese da TMP-Br visou a obtenção de uma porfirina que pudesse ser isolada com maior facilidade, superando os problemas enfrentados no isolamento da TPP-Br. De acordo com o que foi descrito no procedimento experimental, foi possível isolar um sólido púrpura em pequena quantidade. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  desse sólido é apresentado na Figura 31.

FIGURA 31 – ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) DO SÓLIDO OBTIDO NA TENTATIVA DE SÍNTESE DA TMP-Br.

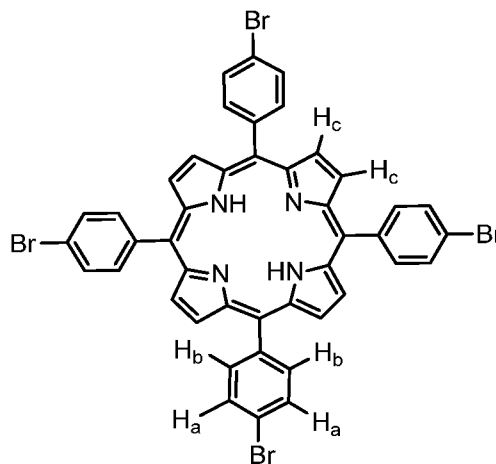


O espectro da Figura 31 apresenta três principais sinais: dois dupletos em 7,83 e 7,99 ppm e um simpleto em 8,77 ppm. Os dupletos possuem uma constante de acoplamento de 8,21 Hz. Esses sinais revelam que o composto isolado se trata da porfirina representada na Figura 32 (TPP-4Br). De acordo com essa representação, os dois dupletos são provenientes dos hidrogênios  $\text{H}_a$  e  $\text{H}_b$ , que acoplam entre si, dando origem a esse tipo de desdobramento. O simpleto em 8,77 ppm é proveniente dos átomos de hidrogênio dos grupamentos pirrólicos ( $\text{H}_c$ , na Figura 32). Essas considerações são reforçadas pela integração desses sinais, que é compatível com o que seria esperado. O sinal característico dos átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio na região central da porfirina pode ser visto em -2,94 ppm.

Outros sinais podem ser vistos na região entre 1,00 e 3,50 ppm. O sinal em 1,50 ppm é proveniente da água residual presente no solvente utilizado na análise. O

simpleto em 2,10 ppm pode ser referente à presença de acetona, utilizada na lavagem do tubo usado na análise e os sinais em 3,42 e 1,18 ppm talvez sejam provenientes do metanol que foi utilizado na cristalização da amostra analisada.

FIGURA 32 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-4Br



Como visto na síntese da TPP-Br, o método de Adler admite a obtenção de diferentes porfirinas mediante a condensação com proporções distintas dos aldeídos utilizados na síntese das *meso*-arilporfirinas. Isso está representado claramente na Figura 24. Desse modo, não é de se admirar que a TPP-4Br tenha sido obtida na tentativa de síntese da TMP-Br.

A quantidade de 4-bromobenzaldeído utilizado na formação da TPP-4Br corresponde a apenas 0,48 % da massa desse reagente adicionada na mistura reacional, de modo que se pode dizer que havia uma boa quantidade desse composto disponível para a formação da TMP-Br.

A TMP-Br, portanto, poderia estar presente na mistura obtida, porém o método de purificação utilizado não permitiu o seu isolamento e, ao invés disso, favoreceu a precipitação da TPP-4Br. Uma possibilidade de favorecer o seu isolamento seria adicionar um solvente no qual o composto desejado fosse solúvel, diferentemente dos contaminantes presentes na mistura, tal qual foi feito no processo de isolamento do TPP-COOH (tópico 3.2.8). A não purificação da TMP-Br, entretanto, não prejudicaria necessariamente o andamento do trabalho. Isso é dito por analogia com o ocorrido na síntese da TPP-ISO, a qual pôde ser obtida na sua forma pura a partir da TPP-Br não purificada. Por isso, uma nova tentativa de obtenção da TMP-Br será feita posteriormente.

### 3.3.5 Síntese da 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-OH)

A síntese da TPP-OH foi confirmada pela análise por RMN de  $^1\text{H}$ , conforme pode ser visto nos espectros das Figuras 33 e 34.

FIGURA 33 – ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) DA TPP-OH

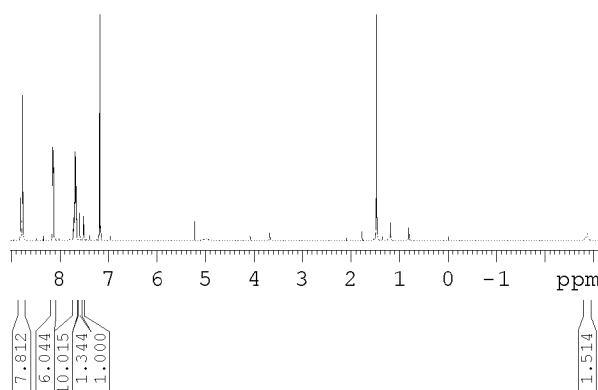
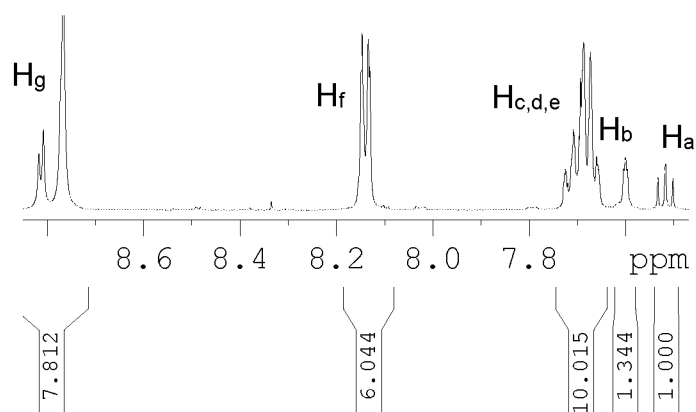


FIGURA 34 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DA TPP-OH.



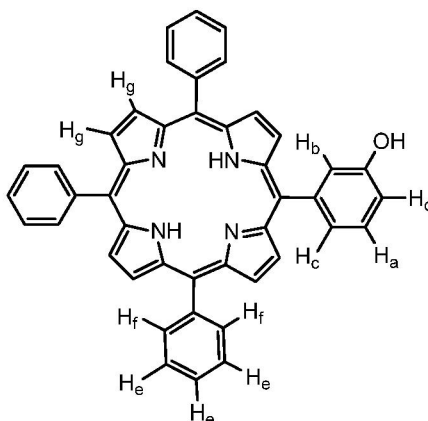
Os sinais referentes à região aromática desta porfirina são observados na região de 7,45 a 8,85 ppm. Em 7,51 e em 7,60 ppm, são observados um tripleto, com constante de acoplamento de 7,9 Hz, e um simpleto, ambos com integrações que correspondem a um átomo de hidrogênio. Esses dois sinais podem ser atribuídos, respectivamente, aos átomos de hidrogênio  $\text{H}_a$  e  $\text{H}_b$  da representação da Figura 35.

De forma similar às outras porfirinas sintetizadas, o multipletto entre 8,68 e 8,88 ppm, com integração para 8 átomos de hidrogênio, é proveniente dos átomos  $\text{H}_g$  e os dois sinais na região entre 8,08 e 8,18 ppm, com integração para 6 átomos de hidrogênio, dos átomos  $\text{H}_f$  da Figura 35. Os sinais dos demais átomos de hidrogênio

assinalados estão agrupados no multiplete entre 7,63 e 7,75 ppm, uma vez que esse sinal possui uma integração correspondente a 10 átomos de hidrogênio. Por fim, o simpleto em -2,86 ppm se refere aos átomos de hidrogênio no centro da estrutura.

O sinal intenso em 1,50 ppm se refere à presença da água residual no solvente utilizado para a análise e há ainda outros sinais com intensidade inferior de alguns contaminantes não identificados entre 0,50 e 2,00 ppm.

FIGURA 35 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-OH COM ALGUNS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO ASSINALADOS



Um dos cristais púrpuras obtidos na síntese da TPP-OH foi submetido a análise pela técnica de cristalografia de raios X, a partir da qual as suas estruturas cristalina e molecular puderam ser determinadas. Os principais dados referentes à determinação estrutural estão reunidos na Tabela 1.

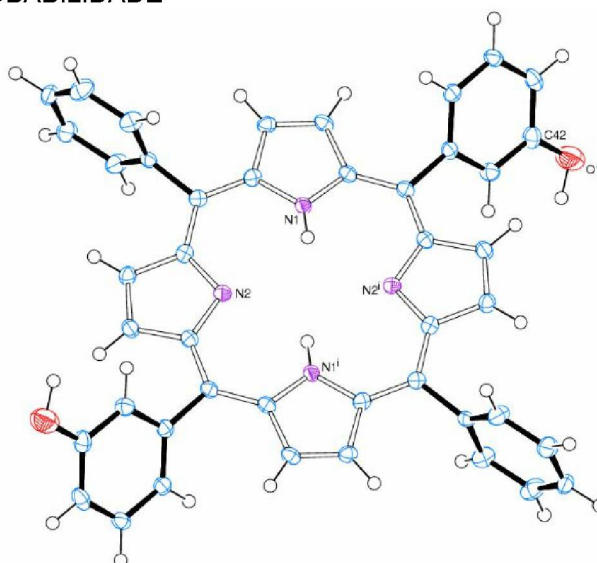
TABELA 1 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRÁFICOS PARA O PRODUTO 3

Fórmula química	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	632,73
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, C 2/c
Temperatura de coleta (K)	100 (2) K
a; b; c (Å)	16,592 (3); 10,9824 (15); 18,378 (4)
β (°)	111,766 (5)
V (Å <sup>3</sup> )	3110,2 (10)
Z	4
Tipo de radiação utilizada	Mo Kα
Coeficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	0,082

Número de reflexões coletadas	63683
Número de reflexões independentes	2737
$R_{int}$	0,099
$R_{obs}$	0,043
S	1,070

A estrutura molecular do TPP-OH obtida por cristalografia de raios X pode ser observada na representação ORTEP da Figura 36. A estrutura representada na Figura 36 se apresenta em discordância com as considerações feitas por meio da análise por RMN de  $^1\text{H}$ , já que apresenta dois grupos OH e não apenas um conforme esperado. Entende-se, a partir desse resultado, que o composto que cristalizou se trata de um subproduto, ainda presente no sólido isolado, cuja formação dos cristais pode ter sido favorecida pela maior simetria da sua molécula em relação ao TPP-OH. As moléculas do composto cristalizado interagem entre si no retículo cristalino por meio de ligações de hidrogênio envolvendo os átomos O1, o átomo de hidrogênio ligado diretamente a este átomo, e o átomo N2 de uma molécula vizinha. A distância entre o átomo de hidrogênio e o átomo de nitrogênio nessas interações é de 2,09 (2) Å e o ângulo formado pelos três átomos é de 154 °.

FIGURA 36 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DA MOLÉCULA DE TPP-OH COM ELIPSOIDES COM 30% DE DENSIDADE DE PROBABILIDADE



### 3.3.6 Síntese do 3-oxobutanoato da 5-hidroxi-pentila

A síntese do 3-oxobutanoato da 5-hidroxi-pentila foi realizada com o intuito de se chegar à TPP-O-acac-éster por meio do procedimento descrito em 3.2.9 (Esquema 10).

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo amarelo obtido após a execução do procedimento de síntese desse composto se encontra na Figura 37. Nesse espectro observa-se a presença de 6 sinais provenientes do composto sintetizado. Os dois tripletos em 3,65 e 4,15 ppm, com constante de acoplamento de 6,7 Hz e integração correspondente a dois átomos de hidrogênio, foram originados dos hidrogênios assinalados como “a” e “b” na Figura 38 (a). Os átomos de hidrogênio “c” e “d” originaram os multipletos com aparência de quintetos centrados em 1,59 e 1,68 ppm [Figura 38 (b)]. Esses sinais apresentam uma integração de dois átomos de hidrogênio e uma constante de acoplamento de 6,8 Hz. O multipletto entre 1,39 e 1,48 ppm é proveniente dos átomos de hidrogênio “e”. Já os dois simpletos em 2,26 e 3,45 ppm, apesar de possuírem integrações um pouco destoantes, podem ser associados aos átomos assinalados como “g” e “f”, respectivamente.

Tendo-se em vista a análise realizada acima, conclui-se que o éster 3-oxobutanoato da 5-hidroxi-pentila foi devidamente sintetizado.

FIGURA 37 – ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO 3-OXOBUTANOATO DA 5-HIDROXI-PENTILA ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)

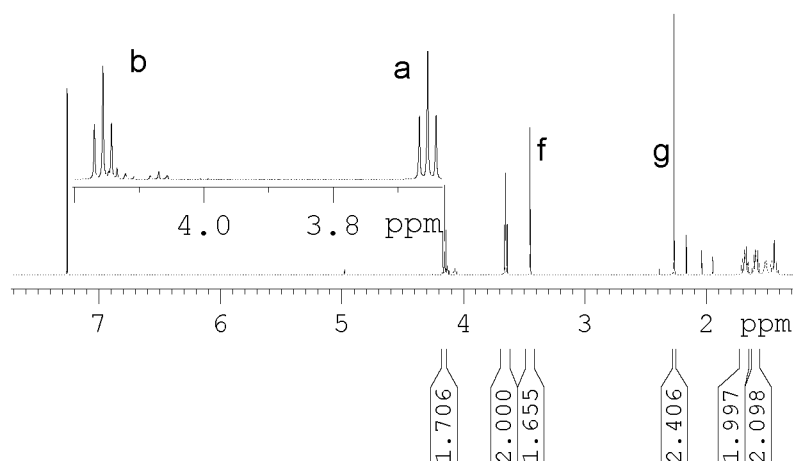
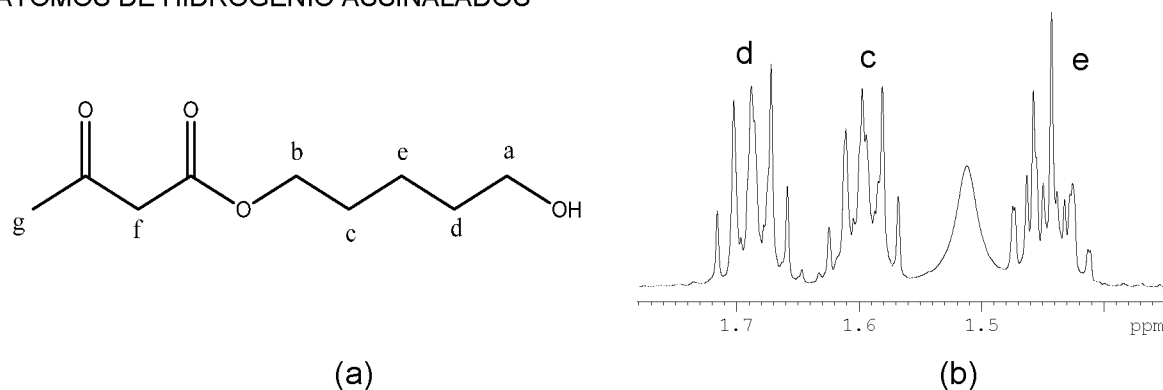


FIGURA 38 – (a) AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO 3-OXOBUTANOATO DA 5-HIDROXIPENTILA. (b) REPRESENTAÇÃO DO 3-OXOBUTANOATO DE 5-HIDROXIPENTILA COM ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO ASSINALADOS



### 3.3.7 Síntese da 5-(carboxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPP-COOH)

O êxito na síntese da TPP-COOH, assim como na preparação da TPP-ISO e da TPP-OH, foi confirmada pela análise por RMN de  $^1\text{H}$  em solução. O espectro obtido por meio dessa técnica pode ser visto nas Figuras 39 e 40.

FIGURA 39 – ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) DA TPP-COOH

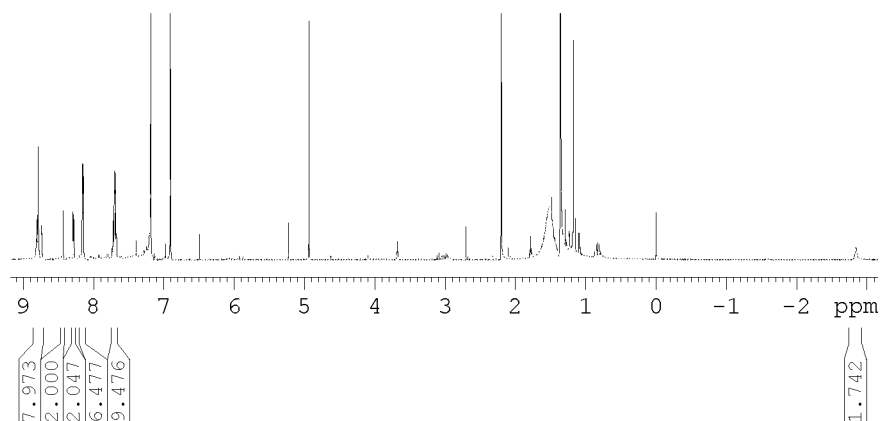
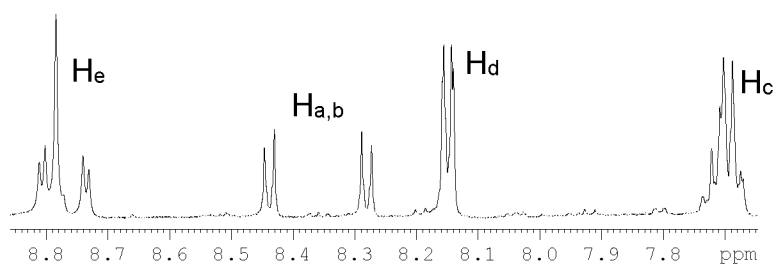
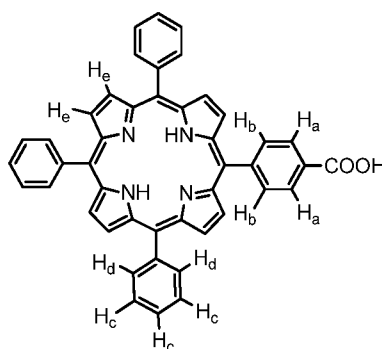


FIGURA 40 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DA TPP-COOH



Na Figura 40, observa-se um padrão de sinais similar ao obtido para as porfirinas anteriores e, portanto, os sinais podem ser interpretados da mesma forma. Os multipletos entre 7,65 e 7,75 ppm, entre 8,12 e 8,20 ppm e entre 8,72 e 8,85 ppm são provenientes dos átomos de hidrogênio H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub> e H<sub>e</sub> (Figura 41; as integrações desses sinais podem ser vistas na Figura 39). Os átomos assinalados como H<sub>a</sub> e H<sub>b</sub> deram origem aos dois dupletos em 8,28 e 8,43 ppm, com constante de acoplamento de 8,1 Hz. O simpleto referente aos átomos de hidrogênios na região central da porfirina também está presente em - 2,84 ppm.

FIGURA 41 – REPRESENTAÇÃO DA TPP-COOH COM ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO ASSINALADOS



Na região entre 0,50 e 5,00 ppm, observa-se a presença de vários sinais de contaminantes. Alguns deles podem ser identificados como sendo provenientes de solventes ou água ainda presentes na amostra, como é o caso do simpleto em 1,44 ppm, que pode ser atribuído à água residual do CDCl<sub>3</sub>. Os demais, porém, são contaminantes não identificados.

### 3.3.8 Tentativa de síntese da TPP-O-acac-éster

Diante dos problemas enfrentados na obtenção da TPP-acam, optou-se por dar seguimento ao projeto buscando-se a obtenção de duas porfirinas distintas: a (TPP-COO)<sub>2</sub>dc (Figura 20) e a TPP-O-acac-éster (Esquema 10).

Após as 10 h de reação (item 3.2.9) na tentativa de síntese da TPP-O-acac-éster, a análise por CCD não apresentou qualquer alteração que denotasse a ocorrência de reação. Apesar disso, um sólido púrpura foi isolado e submetido à análise por RMN de <sup>1</sup>H. O espectro obtido através dessa técnica encontra-se na Figura 42, na qual se observa claramente a ausência dos sinais referentes ao 3-oxobutanoato



da 5-hidroxipentila, o que confirma a não ocorrência da reação de formação da TPP-O-acac-éster.

Na Figura 43 pode-se observar a ampliação do espectro da Figura 42. No espectro da Figura 43, vê-se a presença dos sinais da TPP-OH e de três outros sinais em 7,34, 7,43 e 7,57 ppm. O sinal em 7,34 ppm consiste em um triplo duplete com constantes de acoplamento de 7,4 e 2,7 Hz. O sinal em 7,43 ppm se trata de um tripleto com constante de 7,4 Hz e o sinal em 7,57 ppm tem a aparência de um duplo duplete com constantes de acoplamento de 12,3 e 7,4 Hz. Esses sinais sugerem a presença de um composto formado por um anel benzênico monossustituído. Uma vez que a trifenilfosfina havia sido adicionada em grande quantidade na mistura reacional, pode-se inferir que esses sinais sejam provenientes desse composto. O sinal em 7,57 ppm, por sinal, possui uma constante de acoplamento distinto das constantes determinadas para os demais sinais e é compatível com um acoplamento com um átomo de fósforo a uma distância de 3 ligações, algo que ocorre na trifenilfosfina.

FIGURA 42 – ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) DO SÓLIDO PÚRPURA OBTIDO NA TENTATIVA DE OBTENÇÃO DA TPP-O-ACAC-ÉSTER

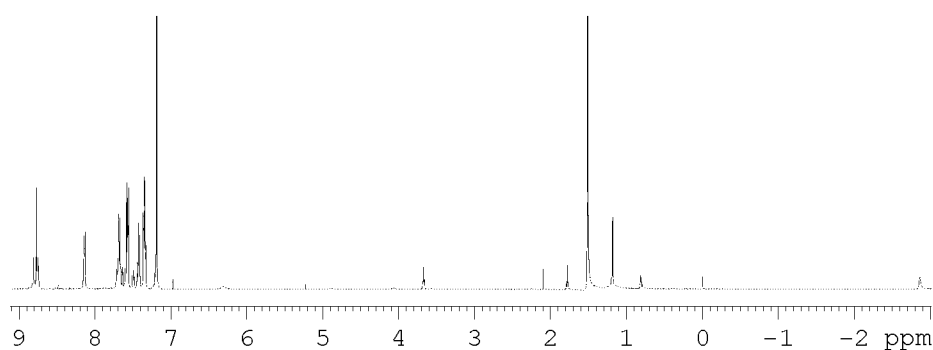
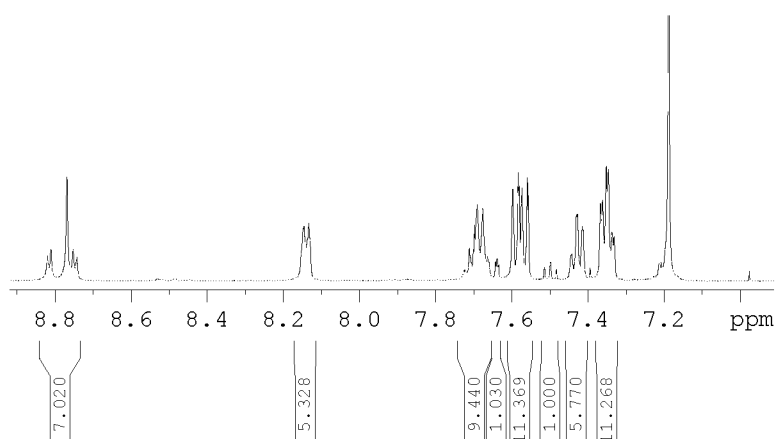
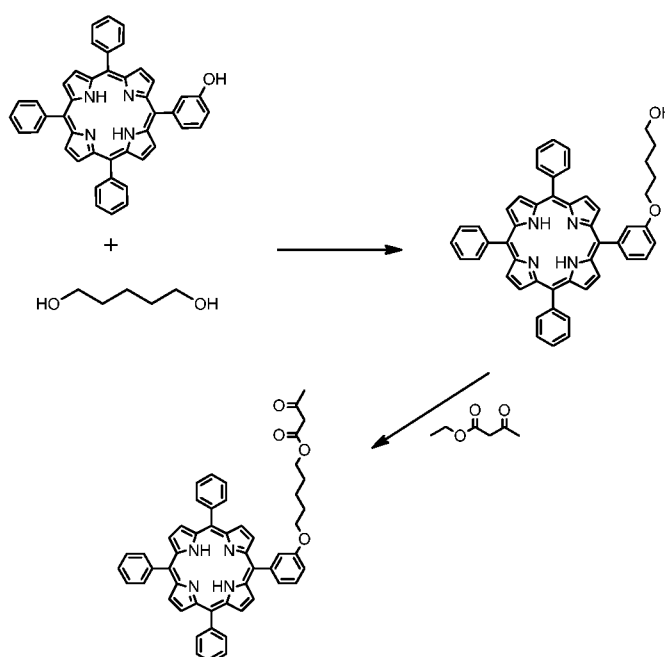


FIGURA 43 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO SÓLIDO PÚRPURA OBTIDO NA TENTATIVA DE OBTENÇÃO DA TPP-O-acac-éster



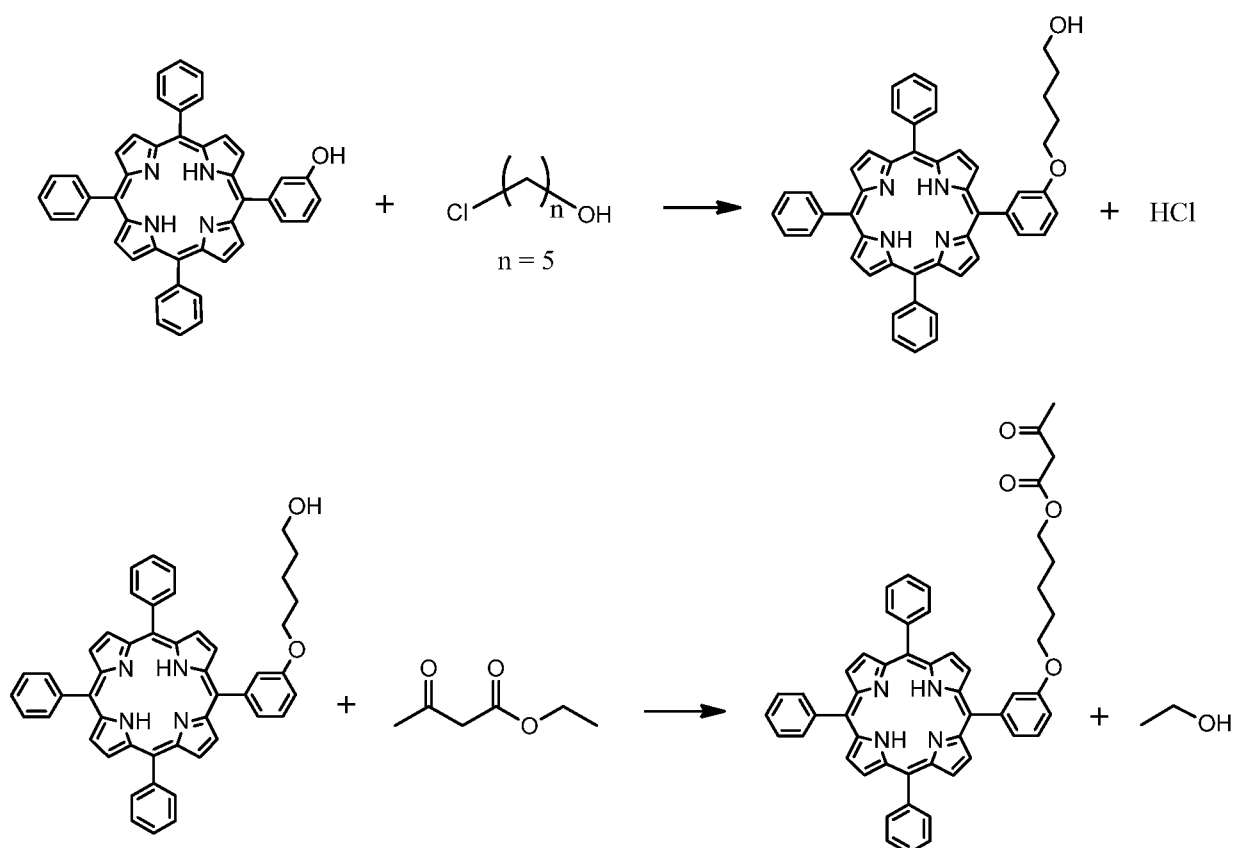
A partir da análise acima, vê-se que a tentativa de síntese da TPP-O-acac-éster, infelizmente, não foi bem sucedida. Uma alternativa a esse procedimento seria a reação da TPP-OH com o 1,5-pentanodiol, primeiramente, seguida da reação da porfirina contendo a cadeia de cinco átomos de carbono com o acetoacetato de etila. No Esquema 12 pode-se observar uma representação geral desse procedimento alternativo.

ESQUEMA 12 – REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO TPP-O-ACAC-ÉSTER PARTINDO DA REAÇÃO ENTRE A TPP-OH E O 1,5-PENTANODIOL.



Foi realizado um breve teste utilizando-se o procedimento acima sem que resultados satisfatórios fossem atingidos. Outra alternativa seria substituir o 1,5-pentanodiol pelo 1-cloropentano-5-ol (Esquema 13) para depois promover uma reação similar à realizada na síntese do 3-oxobutanoato da 5-hidroxipentila (tópico 3.3.6). Infelizmente, não houve tempo hábil para a realização desse procedimento durante o estágio de doutorado sanduíche.

ESQUEMA 13 – REPRESENTAÇÃO GERAL DE UMA ALTERNATIVA PARA A SÍNTESE DO TPP-O-ACAC-ÉSTER.



### 3.3.9 Tentativa de síntese da $(\text{TPP-COO})_2\text{dc}$

Assim como a TPP-O-acac-éster, a tentativa de síntese da  $(\text{TPP-COO})_2\text{dc}$  também foi motivada pelas dificuldades enfrentadas na síntese da TPP-acam. O procedimento da reação que visava à síntese da  $(\text{TPP-COO})_2\text{dc}$  resultou em um sólido que foi analisado por RMN de  $^1\text{H}$  e deu origem a um espectro que pode ser visto separado e ampliado nas Figuras 44 (região de 0 a 5,00 ppm) e 43 (acima de 7,60 ppm). Observa-se na Figura 44 uma grande quantidade de sinais, os quais possuem uma intensidade bastante superior à dos sinais na região dos átomos de hidrogênio de grupos aromáticos, e foi devido a isso que o espectro teve que ser separado em duas porções ampliadas. A quantidade de sinais nessa região, bem como a sua grande intensidade, sugeriu o isolamento de uma mistura, e neste caso a análise espectral foi pouco conclusiva.

Na Figura 45, por sua vez, observa-se a presença dos principais sinais característicos da formação da porfirina, que também podem ser encontrados na

discussão dos espectros de todas as porfirinas sintetizadas nesse trabalho, em 7,70, 8,14, e entre 8,63 e 8,84 ppm. Entretanto, a integração desses sinais resulta num valor um pouco superior ao que seria esperado. Por outro lado, esses sinais estão deslocados quando comparados com os sinais correspondentes da TPP-COOH, e os dois dupletos referentes aos hidrogênios H<sub>a</sub> e H<sub>b</sub> (Figura 39) desse composto não estão presentes no espectro da (TPP-COO)<sub>2</sub>dc, o que indica a ocorrência de uma reação. Em seu lugar, pode-se observar dois dupletos em 7,89 e 8,20 ppm com constante de acoplamento de 7,8 Hz e integrações de igual magnitude.

A análise da Figura 45 indica que é possível que a reação tenha ocorrido conforme o esperado. Outras análises, tais como RMN 2D (HMBC e HSQC) e principalmente MALDI-TOF, seriam necessárias para confirmar a formação da (TPP-COO)<sub>2</sub>dc. Tentativas de isolamento do produto desejado por coluna cromatográfica foram realizadas. Porém, de uma forma semelhante à TPP-acam, o isolamento desse composto esbarrou em algumas dificuldades associadas à não separação efetiva em todas as combinações de solventes testadas por meio de CCD. O fato desse composto não ter sido isolado dificultou a realização de qualquer avanço no sentido de se buscar a formação de um complexo com íons lantanídeos.

FIGURA 44 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup>H (CDCL<sub>3</sub>, 500 MHZ) DO SÓLIDO ISOLADO NA TENTATIVA DE SÍNTESE DA (TPP-COO)<sub>2</sub>dc NA REGIÃO DE 0,50 A 6,00 PPM

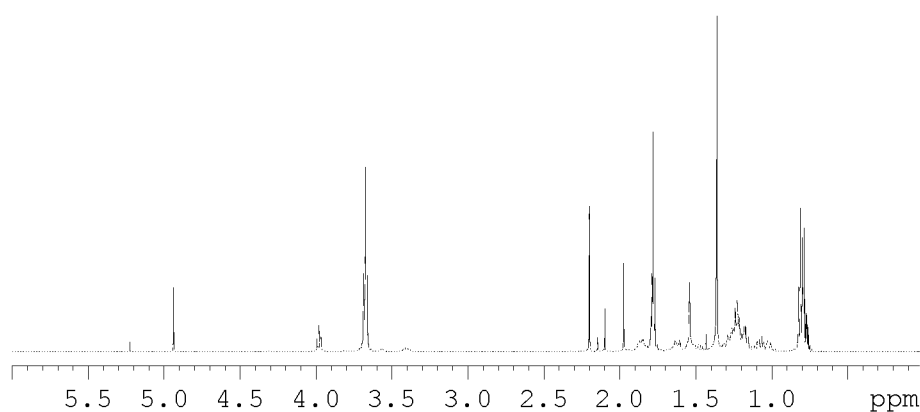
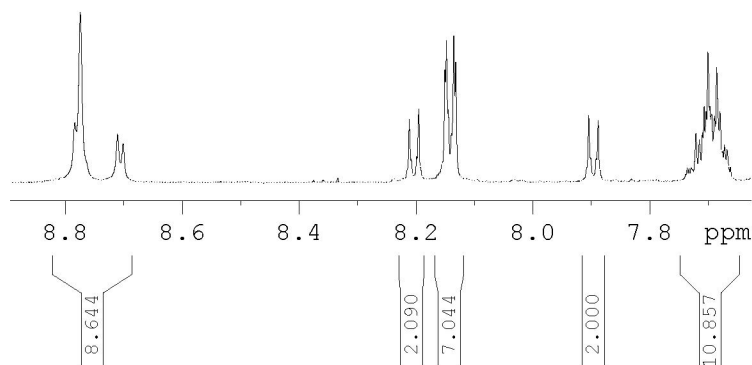


FIGURA 45 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) DO SÓLIDO ISOLADO NA TENTATIVA DE SÍNTESE DA  $(\text{TPP-COO})_2\text{dc}$  NA REGIÃO DE 7,60 A 9,00 PPM



### 3.4 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O SISTEMA DISCUTIDO NESTE CAPÍTULO

No sistema discutido nesse capítulo, as porfirinas TPP-Br, TPP-ISO, TPP-OH e TPP-COOH foram obtidas adequadamente. As três últimas foram devidamente isoladas, o que não aconteceu com a TPP-Br, fato que não comprometeu o andamento do trabalho, já que a TPP-ISO pôde ser obtida, partindo-se da mistura que continha a TPP-Br, na sua forma pura.

Já as porfirinas derivadas da TPP-Br, TPP-OH e TPP-COOH não foram obtidas de forma satisfatória para que as reações de formação dos complexos de lantanídeos fossem realizadas. A síntese da TPP-acac, infelizmente, não pode ser alcançada, o que acabou prejudicando a obtenção de complexos com uma estrutura similar à da Figura 19. Por outro lado, a TPP-COOH possui, assim como a TPP-acac, dois pontos de coordenação: um no esqueleto porfirínico, com seus átomos de nitrogênio, e o outro no grupo carboxila da molécula. Em função disso, essa porfirina teria condições de formar o complexo com quatro centros metálicos nos moldes da representação da Figura 19.

Apesar de nem todos os objetivos terem sido atingidos, a realização desse trabalho tem sido extremamente proveitosa do ponto de vista pessoal e profissional. No estágio sanduíche, foi possível aprender procedimentos de síntese e purificação desconhecidos para mim até então, ou com uma abordagem bastante distinta daquela com a qual estou habituado. O fato de eu ter entrado em contato e fazer o uso de novas técnicas de caracterização, como a espectrometria MALDI-TOF, também pode ser apontado como um ponto bastante positivo. Naturalmente, tudo isso acabou

demandando um tempo considerável para adaptação e, devido a isso, alguns dos objetivos não puderam ser alcançados no curto tempo destinado ao estágio sanduíche. Apesar disso, considero que o estágio realizado na Universidade de East Anglia tenha sido muito bem sucedido sob o ponto de vista da minha formação científica.

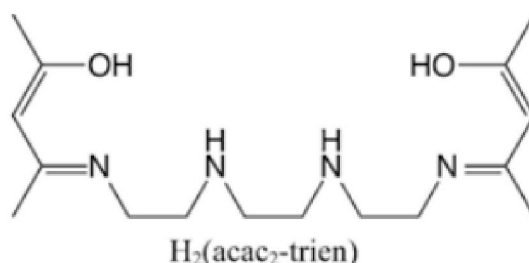
## CAPÍTULO 4 – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DOS COMPLEXOS HETERONUCLEARES DE ÍONS LANTANÍDEOS(III) E CROMO(III)

### 4.1 APRESENTAÇÃO

A busca por complexos heteronucleares de lantanídeos e metais do bloco d como potenciais SMMs consistiu na principal motivação desse trabalho durante a maior parte do tempo. Para isso, variadas estratégias foram desenvolvidas com o intuito de se alcançar os objetivos inicialmente traçados.

Todas as estratégias inicialmente concebidas se basearam em trabalhos desenvolvidos anteriormente no nosso grupo de pesquisa na síntese modular de complexos com arcabouço do tipo *star-shaped* contendo metais do bloco d.<sup>20-80</sup> A adaptação desses sistemas para um trabalho que envolveria lantanídeos como centros metálicos demandou a seleção de ligantes que pudessem preencher uma esfera de coordenação expandida (com número de coordenação maior do que seis), como ocorre frequentemente nos complexos de íons metálicos do bloco f. Desse modo, este trabalho se iniciou com a tentativa de síntese de complexos mononucleares de lantanídeos com o pré-ligante H<sub>2</sub>acac<sub>2</sub>trien [*N,N'*-bis(1-metil-3-oxobutilideno)trietilenotetramina] (Figura 46).<sup>81</sup> O uso desse pré-ligante foi inspirado em trabalhos que relatam a síntese de complexos de ferro(III) que o exibem como ligante dianiônico.<sup>82-83</sup>

FIGURA 46 – REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DO H<sub>2</sub>acac<sub>2</sub>trien

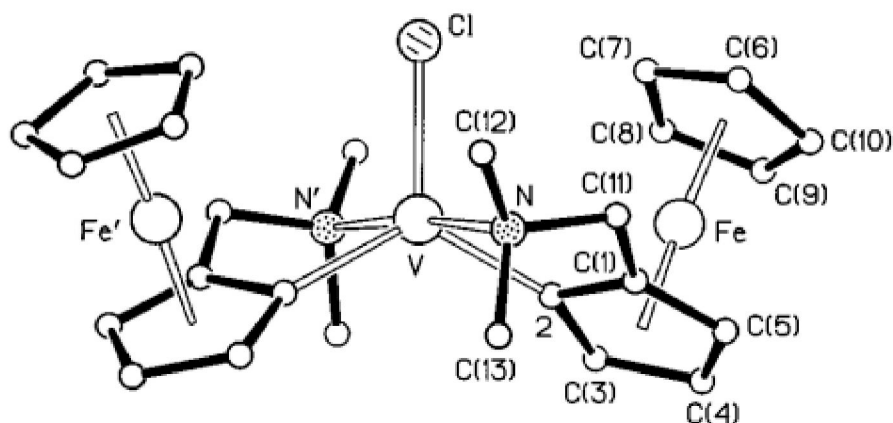


O H<sub>2</sub>acac<sub>2</sub>trien é um ligante potencialmente hexadentado que apresenta uma carga duplamente negativa quando as suas hidroxilas são desprotonadas. Nesse caso, um complexo mononuclear do acac<sub>2</sub>trien<sup>2-</sup> com um íon lantanídeo(III)

apresentaria uma carga positiva, que seria compensada pela coordenação de um haleto (por exemplo), possivelmente proveniente do precursor desse centro metálico.

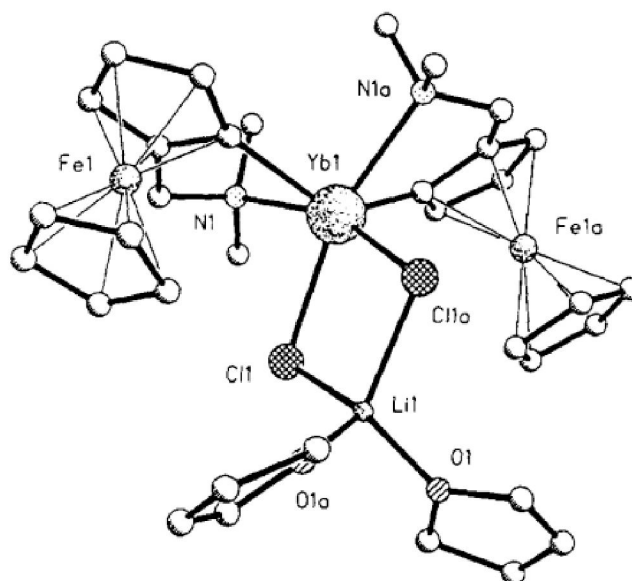
Num sistema alternativo, o pré-ligante organometálico  $\text{FcN}^-$  ( $\text{HFcN} = N,N$ -dimetilaminometilferroceno) foi selecionado. Esse pré-ligante possui menos sítios de coordenação, porém apresenta um impedimento estéreo que poderia permitir que compostos mononucleares de lantanídeos fossem formados com o preenchimento de um número de sítios coordenativos menor do que o usual. Essa opção foi primeiramente inspirada no trabalho de Hitchcock e colaboradores.<sup>84</sup> Nesse trabalho, vários complexos de titânio(IV) e vanádio(III) com esse ligantes foram sintetizados. A estrutura de um desses complexos, o  $[\text{V}(\text{FcN})_2\text{Cl}]$ , pode ser vista na Figura 47.

FIGURA 47 – ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO  $[\text{V}(\text{FcN})_2\text{Cl}]$ <sup>84</sup>



Em se tratando do uso de  $\text{FcN}^-$  como ligante em complexos de lantanídeos, Edelmann<sup>85</sup> cita a síntese de um complexo de itérbio(III) realizada por Gornitzka e colaboradores.<sup>86</sup> A estrutura do produto, cuja fórmula molecular pode ser escrita como  $[(\text{FcN})_2\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{thf})_2]$ , pode ser vista na Figura 48. De acordo com os autores, a obtenção desse complexo é relativamente simples e parte do  $\text{YbCl}_3$  anidro como precursor do íon lantanídeo.



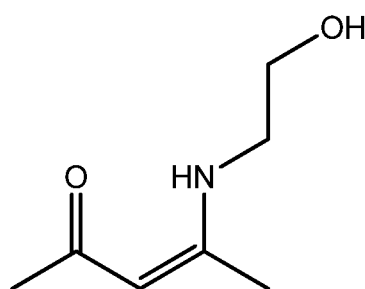
FIGURA 48 – ESTRUTURA MOLECULAR DO  $[(\text{FcN})_2\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{thf})_2]^{85}$ 

Além disso, numa eventual formação do complexo heteronuclear desejado, os íons cloretos seriam substituídos pelos átomos de oxigênio do álcool tripédico do *core* de cromo(III). A saída desses íons daria a esse bloco construtor uma carga positiva, o que seria necessário para a formação do complexo “ $\text{Ln}_3\text{Cr}$ ” neutro, em um arranjo similar ao demonstrado nas Figuras 6 (a) e (b), já que as três unidades “ $\{\text{Ln}(\text{FcN})_2\}^+$ ” compensariam a carga triplamente negativa do *core*.

Numa terceira frente de trabalho, o pré-ligante  $\text{H}_2\text{apt}$  [4-(2'-hidroxialquil)amino-pent-3-en-2-ona] (Figura 49) foi selecionado. O pré-ligante  $\text{H}_2\text{apt}$  possui um grupamento amina e uma hidroxila passíveis de serem desprotonados. O intuito inicial do trabalho era desprotonar apenas uma dessas posições, formando um pré-ligante monoaniônico potencialmente tridentado,  $\text{Hapt}^-$ . Em seguida, esse ânion seria posto para reagir com um sal ou precursor de lantanídeo numa proporção de 2:1 (pré-ligante/lantanídeo), de tal forma que a espécie final possuísse dois quelantes  $\text{Hapt}^-$  e outros ligantes coordenados menos fortemente ao centro metálico, completando a sua esfera de coordenação. Desse modo, a saída ou substituição dos ligantes menos fortemente coordenados resultaria em uma espécie  $\text{Ln}(\text{Hapt})_2^+$  monocatiônica, o que consiste em um pré-requisito para a formação dos complexos heteronucleares “ $\text{Ln}_3\text{Cr}$ ” neutros do tipo *star-shaped*, um tipo de arranjo exibido nas Figuras 6 (a) e (b).

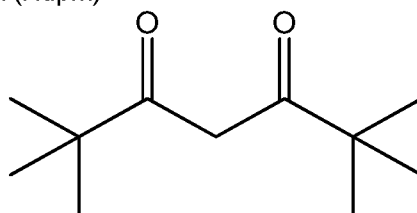
Para o desenvolvimento destas sínteses, o material de partida H<sub>2</sub>acac<sub>2</sub>trien foi preparado *in situ* no nosso laboratório e o HFcN foi adquirido de um fornecedor comercial (Lancaster Chemicals, UK), enquanto o H<sub>2</sub>apt foi sintetizado e fornecido pelo grupo de pesquisa do professor Dr. Rogério Aparecido Gariani da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC).

FIGURA 49 – REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA 4-(2'-HIDROXIALQUIL)AMINO-PENT-3-EN-2-ONA (H<sub>2</sub>apt)



Aproveitando a experiência do nosso grupo de pesquisa na obtenção dos complexos tetranucleares star-shaped do tipo Fe<sub>3</sub>M, o pré-ligante dpm<sup>-</sup> também foi utilizado (Hdpm = dipivaloilmetano ou 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadiona, Figura 50). No caso deste β-dicetonato, contudo, seriam necessárias três unidades para bloquear seis sítios de coordenação nos íons lantanídeos e é necessário considerar que o β-dicetonato é monoaniônico, de tal forma que um complexo [Ln(dpm)<sub>3</sub>] seria neutro. Isso comprometeria o balanço de cargas necessário à formação do produto tetranuclear M<sup>III</sup>(Ln<sup>III</sup>)<sub>3</sub> (M = íon metálico do bloco d) com geometria star-shaped. Para contornar esse problema poderia ser realizada a reação partindo-se de uma proporção de β-dicetonato/lantanídeo de 2:1, permitindo que moléculas de solvente coordenante completassem a esfera de coordenação dos lantanídeos juntamente com os ânions dpm<sup>-</sup>.

FIGURA 50 – REPRESENTAÇÃO DO MOLÉCULA DE DIPIVALOILMETANO OU 2,2,6,6-TETRAMETIL-3,5-HEPTADIONA (Hdpm)



Infelizmente, as três estratégias acima se mostraram, por uma série de razões, infrutíferas. Foi apenas com a introdução do dipivaloilmetano desprotonado ( $\text{dpm}^-$ ) como pré-ligante na mistura reacional que os primeiros complexos heteronucleares contendo lantanídeos e um íon metálico do bloco d (nesse caso  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ) puderam ser sintetizados.

Além do dipivaloilmetano, os álcoois tripédicos [ $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$  e  $\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}$ , Figuras 51 (a) e (b), respectivamente] foram as escolhas de pré-ligantes nas reações de obtenção de complexos heteronucleares com os íons  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Er}^{\text{III}}$  e  $\text{Dy}^{\text{III}}$ . Este capítulo destina-se a detalhar a síntese desses complexos, bem como os resultados das análises realizadas com eles, incluindo a descrição da sua estrutura molecular.

FIGURA 51 – REPRESENTAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES  $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$  (a) E  $\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}$  (b)



Os três íons lantanídeos mencionados no parágrafo anterior foram selecionados para compor os complexos desse sistema por apresentarem diferentes distribuições da sua densidade eletrônica, conforme descrito na introdução e representado na Figura 8. As diferentes distribuições permitem uma análise mais completa quanto à interação entre as nuvens eletrônicas dos centros metálicos e do campo ligante em cada complexo, de tal modo que se pudesse avaliar qual tipo de lantanídeo (com distribuições prolata, oblata ou esférica) melhor se encaixaria no arranjo exibido para maximizar a anisotropia magnética nos sistemas estudados nesse trabalho e conseqüentemente potencializar as propriedades de SMM que esses complexos viriam a possuir.

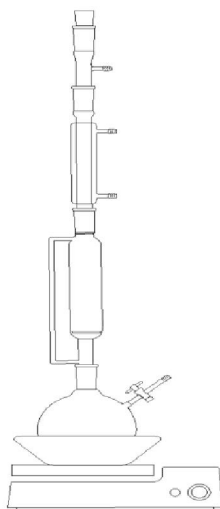
## 4.2 EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Síntese do complexo precursor de cromo(III), $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$

O complexo precursor de cromo(III),  $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ , foi sintetizado por uma adaptação do método descrito por Haaland e colaboradores.<sup>87</sup> Inicialmente adicionou-se 2,00 g (12,6 mmol) de  $\text{CrCl}_3$  e 2 mg de zinco metálico em pó em um filtro de placa porosa com equalizador de pressão, e 100 mL de thf a um frasco do tipo Schlenk. O frasco, o filtro e um condensador de tubo reto foram conectados entre si de tal forma que um sistema semelhante ao representado na Figura 52 fosse montado.

O solvente no balão de Schlenk foi então levado à ebulição sob refluxo e agitação magnética por 30 h. A temperatura do sistema foi ajustada para que o solvente evaporasse, recondensasse e chegasse ao precursor de cromo(III) num ritmo lento. Após as 22 h de reação, o frasco continha uma suspensão púrpura com uma pequena quantidade de sólido disperso. Posteriormente, a suspensão foi filtrada e o filtrado foi mantido num freezer a  $-20^\circ\text{C}$  por 24 h. Com a precipitação de um sólido púrpura a partir da solução, a mistura foi filtrada e o sólido seco a vácuo e coletado. O filtrado foi novamente posto no freezer e o procedimento relatado acima foi repetido duas vezes mais. Desse modo, foram obtidos 3,04 g do complexo desejado, com um rendimento de 64%.

FIGURA 52 – REPRESENTAÇÃO DO SISTEMA DE REAÇÃO ADAPTADO DE HAALAND E COLABORADORES<sup>87</sup>



#### 4.2.2 Síntese do complexo precursor de gadolínio, $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$

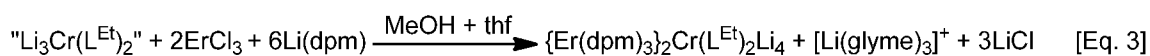
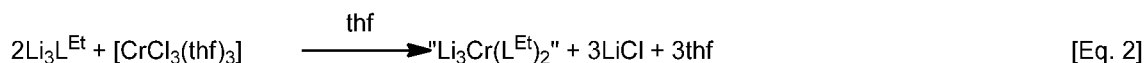
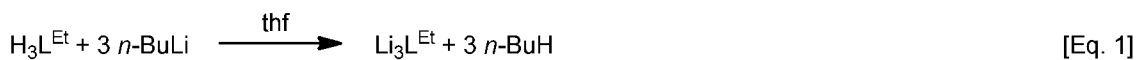
O complexo  $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$  foi sintetizado seguindo-se um procedimento desenvolvido pelo doutorando Guilherme Augusto Barbosa no nosso grupo de pesquisa para a desidratação de sais metálicos, utilizando-se trietilortoformato como agente desidratante e  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em thf. Esse processo é realizado nos moldes do trabalho de Van Leeuwen e Groeneveld.<sup>88</sup> O produto é obtido na forma cristalina em alto rendimento (75%) e foi caracterizado por diversas técnicas analíticas antes de ser utilizado neste trabalho.

#### 4.2.3 Síntese do complexo precursor de disprósio, $[\text{DyCl}_3(\text{glyme})_2]$

O complexo  $[\text{DyCl}_3(\text{glyme})_2]$  também foi sintetizado seguindo-se um procedimento desenvolvido no nosso grupo de pesquisa pelo doutorando Guilherme Augusto Barbosa, que é semelhante ao utilizado para a síntese do complexo  $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$ . A reação de desidratação foi conduzida a partir de  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e trietilortoformato em isopropanol, seguida pela troca do solvente por glyme (dimetóxietano). O produto é cristalino e é obtido em alto rendimento (67%), tendo sido caracterizado por uma variedade de técnicas analíticas.

#### 4.2.4 Síntese do complexo heptanuclear de érbio(III), cromo(III) e lítio(I) com $\text{dpm}^-$ (dipivaloilmetano desprotonado) e $(\text{L}^{\text{Et}})^{3-}$ (2-etil-2-(hidroximetil)-propano-1,3-diol desprotonado) como ligantes (complexo 1)

A síntese do complexo heptanuclear inédito de érbio(III), cromo(III) e lítio(I) com os ligantes  $\text{dpm}^-$  (dipivaloilmetano desprotonado) e  $(\text{L}^{\text{Et}})^{3-}$  (2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) foi realizada de acordo com as Equações 1, 2 e 3 e a descrição que se segue. Nessas descrições, esse complexo é representado por " $\text{Er}_2\text{CrLi}_4\text{L}^{\text{Et}}$ ". Esta estratégia sintética foi descrita anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa para a preparação de complexos heterometálicos de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , e de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  e  $\text{V}^{\text{III}}$ .<sup>20; 80</sup>



Primeiramente, a desprotonação do álcool tripédico  $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$  foi realizada utilizando-se para esse fim o *n*-butil-lítio (*n*-BuLi), conforme representado na Equação 1. Para essa desprotonação, adicionou-se 0,163 g (1,21 mmol) do álcool tripédico e 2,30 mL (3,65 mmol) de *n*-butil-lítio (solução 1,6 mol L<sup>-1</sup> em hexano, adicionada gota a gota e sob agitação) a 15 mL de thf em um frasco do tipo Schlenk imerso em um banho de gelo. A mistura formada foi mantida em agitação e com válvula de segurança aberta por 3 horas. Após esse tempo, a mistura foi filtrada e o sólido branco seco a vácuo. Em seguida, o sólido foi transferido para um balão contendo 90 mL de glyme para que a etapa representada na Equação 2 fosse realizada.

Na etapa seguinte, o frasco de Schlenk contendo a suspensão do alcóxido tripédico de lítio em glyme (dimetóxietano) foi conectado a um sistema similar ao representado na Figura 52, seguindo-se, portanto, o mesmo método que foi empregado na síntese do complexo  $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ . No filtro de placa porosa com equalizador de pressão foi adicionado 0,228 g (0,609 mmol) de  $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ .

Uma vez que o sistema foi montado, o conteúdo do frasco de Schlenk foi levado à ebulição em um banho de óleo a 94 °C por 22 h. Após esse tempo de reação, o frasco continha uma suspensão de um sólido verde musgo claro, coloração característica do composto desejado,  $\{\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2\}^{3-}$ . Dando sequência, realizou-se a desprotonação do dipivaloilmetano adicionando-se 1,01 g (5,48 mmol) desse composto e 3,45 mL (5,48 mmol) de *n*-butil-lítio (solução 1,60 mol L<sup>-1</sup> em hexano) a 30 mL de thf. A adição da base foi efetuada, mais uma vez, utilizando-se um banho de gelo.

A última etapa do procedimento de síntese do complexo heteronuclear desejado (Equação 3) envolveu a transferência de uma suspensão de 0,500 g (1,83 mmol) de  $\text{ErCl}_3$  em 60 mL de glyme e da solução do dipivaloilmetano desprotonado em thf para o frasco contendo a suspensão de  $\{\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2\}^{3-}$ . Realizada a mistura, a

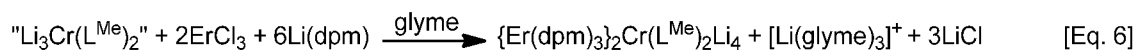
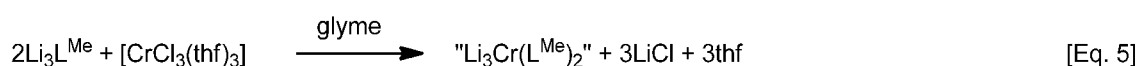
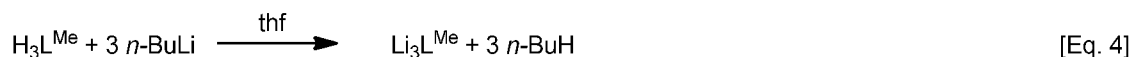
suspensão final formada foi mantida sob agitação em um banho de óleo a uma temperatura de 78 °C por cerca de 20 h.

Posteriormente, a mistura de reação foi filtrada para eliminar uma pequena quantidade de LiCl e o filtrado foi armazenado a - 20 °C. Após 12 h, observou-se que uma boa quantidade de cristais aciculares incolores havia sido formada. Um desses cristais foi coletado e submetido à análise por cristalografia de raios X. Em seguida, a mistura foi filtrada e os cristais, após a sua secagem sob vácuo, acabaram por se agregar, constituindo 0,080 g de um sólido branco amorfo, que foi submetido à análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Enquanto isso, o filtrado foi levado ao freezer novamente e, após alguns dias, uma nova leva de cristais aciculares incolores se formou. Além desses cristais, foi possível observar a formação de uma pequena quantidade de cristais de cor rosa na forma de blocos. Um desses cristais foi então selecionado e submetido à análise por cristalografia de raios X e, logo após, todo o solvente da mistura foi removido, restando uma mistura dos cristais rosados, do sólido branco e de um sólido verde.

O procedimento seguiu com a purificação dos cristais rosados por meio, primeiramente, da sua dissolução em 15 mL de hexano (os sólidos branco e verde não são solúveis em hexano) e da filtração da mistura formada. Feito isso, todo o solvente foi removido e o sólido rosa remanescente foi dissolvido em 10 mL de glyme. A solução final foi então mantida no freezer a -20 °C de onde, após alguns dias, os cristais rosados (18,7 mg) voltaram a se formar e foram isolados por filtração e secos a vácuo. Quantidades semelhantes destes cristais foram obtidas em repetições da síntese.

#### **4.2.5 Tentativa de síntese do complexo heptanuclear de érbio(III), cromo(III) e lítio(I) com dpm<sup>-</sup> (dipivaloilmetano desprotonado) e (L<sup>Me</sup>)<sup>3-</sup> (2-metil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) como ligantes (complexo 2)**

A tentativa de síntese do complexo 2 foi realizada de forma similar à que foi descrita no procedimento do tópico 4.2.4, conforme as Equações 4, 5 e 6, nas quais “Er<sub>2</sub>CrLi<sub>4</sub>L<sup>Me</sup>” representa o produto em questão.



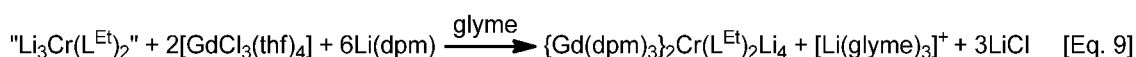
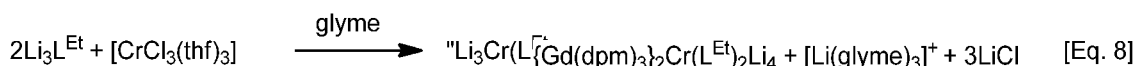
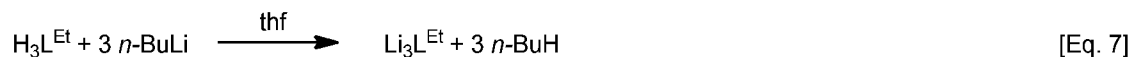
Primeiramente, o *core* de cromo(III), cuja formulação pode ser representada por  $\text{Li}_3\{\text{Cr}(\text{L}^{\text{Me}})_2\}$  conforme Totaro e colaboradores,<sup>20</sup> foi sintetizado (Equações 4 e 5) utilizando-se as seguintes quantidades dos reagentes: 0,148 g (1,21 mmol) de  $\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}$ , 2,30 mL (3,65 mmol) de solução de n-butil-lítio (1,6 mol L<sup>-1</sup> em hexano) e 0,228 g (0,609 mmol) de  $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ . Para a desprotonação do álcool tripédico ( $\text{H}_3\text{L}^{\text{Me}}$ ) foram utilizados 15 mL de thf e, na etapa seguinte, 60 mL de glyme. Na sequência, o *core* de cromo(III) foi posto para reagir com  $\text{ErCl}_3$  e  $\text{dpm}^-$ . Foram utilizados 0,500 g (1,28 mmol) de  $\text{ErCl}_3$  e, na desprotonação de Hdpm, 1,01 g (5,48 mmol) desse composto e 3,45 mL (5,48 mmol) de n-butil-lítio (solução 1,6 mol L<sup>-1</sup> em hexano) em 30 mL de glyme. O volume de glyme adicionado à suspensão de  $\text{ErCl}_3$  foi de 60 mL. A mistura final foi filtrada, o filtrado teve seu volume reduzido a cerca de 40 mL e foi posto no freezer (-20 °C) por 4 dias. Após esse tempo, observou-se a formação de um sólido cristalino incolor e de cristais rosados. Em seguida, o procedimento de isolamento e recristalização deste sólido rosa foi realizado de forma semelhante ao relatado no tópico 4.2.4.

#### 4.2.6 Síntese do complexo heptanuclear de gadolínio(III), cromo(III) e lítio(I) com $\text{dpm}^-$ (dipivaloilmetano desprotonado) e $(\text{L}^{\text{Et}})^{3-}$ (2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) como ligantes (complexo 3)

Assim como para o complexo 2, a síntese e a purificação do complexo 3 foi realizada seguindo um procedimento similar ao relatado no tópico 4.2.4 (Equações 7, 8 e 9 a seguir). A única diferença consistiu na escolha do precursor de lantanídeo utilizado. Neste caso, foi utilizado com essa finalidade o complexo  $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$ , o qual foi sintetizado de acordo com o tópico 4.2.2. Nas etapas representadas nas Equações 7 e 8, utilizou-se as seguintes quantidades de reagentes: 0,163 g (1,21 mmol) de  $\text{H}_3\text{L}^{\text{Et}}$ , 1,46 mL (3,65 mmol) de solução de n-butil-lítio (1,6 mol L<sup>-1</sup> em hexano) e 0,228 g

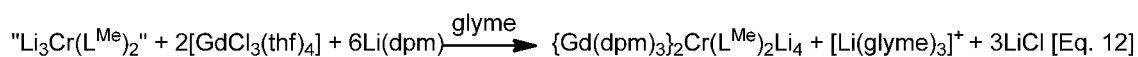
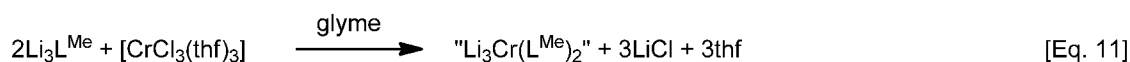
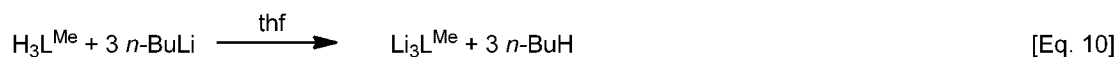


(0,609 mmol) de  $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ . Na última etapa, por sua vez (Equação 9), as seguintes quantidades de reagentes foram utilizadas: 0,521 g (1,28 mmol) de  $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_4]$ , 1,45 mL (3,64 mmol) de solução de *n*-butil-lítio e 0,671 g (3,64 mmol) de Hdpm. O butil-lítio foi empregado na desprotonação da dicetona Hdpm.



#### 4.2.7 Síntese do complexo heptanuclear de gadolínio(III), cromo(III) e lítio(I) com $\text{dpm}^-$ (dipivaloilmetano desprotonado) e $(\text{L}^{\text{Me}})^{3-}$ (2-metil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) como ligantes (complexo 4)

O complexo 4 também foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento adotado na síntese dos compostos 1 e 3 e na tentativa de síntese do composto 2. Para o composto 4, as quantidades de reagentes e solventes utilizados foram iguais aos dos demais complexos análogos. A síntese desse complexo ( $\text{Gd}_2\text{CrLi}_4\text{L}^{\text{Me}}$ ) segue as Equações 10, 11 e 12.



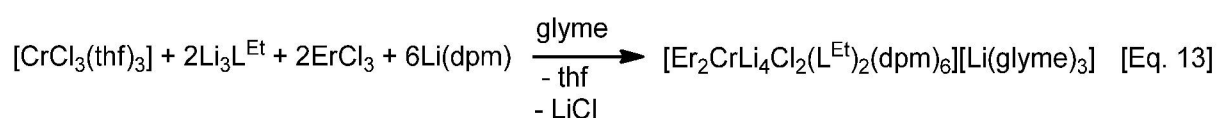
#### **4.2.8 Tentativa de síntese do complexo heptanuclear de disprosio(III), cromo(III) e lítio(I) com $\text{dpm}^-$ (dipivaloilmetano desprotonado) e $(\text{L}^{\text{Et}})^{3-}$ (2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) como ligantes (complexo 5)**

A tentativa de síntese do complexo 5 seguiu o procedimento adotado na síntese dos demais complexos heteronucleares contendo íons lantanídeos, utilizando-se nesse caso o complexo  $[\text{DyCl}_3(\text{glyme})_2]$  como precursor de disprosio(III). Foram utilizados 0,273 g (0,60 mmol) desse composto. As quantidades dos demais reagentes e solventes foram mantidas em relação ao que foi usado na síntese dos demais complexos análogos.

## 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.3.1 Síntese do complexo heptanuclear de érbio(III), cromo(III) e lítio(I) com ligantes $\text{dpm}^-$ (dipivaloimetano desprotonado) e $(\text{L}^{\text{Et}})^{3-}$ (2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) (complexo 1)

A reação completa que levou à obtenção do complexo 1 pode ser representada pela equação abaixo, a partir da qual se esperaria que esse complexo iônico fosse o único produto da síntese, além de  $\text{LiCl}$ :



No procedimento de síntese descrito na seção 4.2.4, foi relatada a obtenção de cristais rosados que foram isolados da mistura reacional e analisados inicialmente por cristalografia de raios X. Na Figura 53, pode-se visualizar uma representação ORTEP do complexo heteronuclear de érbio(III), cromo(III) e lítio(I) presente nesses cristais. Os principais dados cristalográficos obtidos para o produto 1 estão agrupados na Tabela 2, enquanto as Tabelas 3 e 4 reúnem os principais comprimentos de ligação e ângulos interatômicos.

FIGURA 53 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DO ÂNION COMPLEXO NO PRODUTO 1. OS GRUPOS METILAS TERMINAIS DOS ÍONS  $\text{dpm}^-$  E OS DEMAIS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NÃO ESTÃO REPRESENTADOS. OS ELIPSOIDES TÉRMICOS CORRESPONDEM A 30 % DE DENSIDADE DE PROBABILIDADE

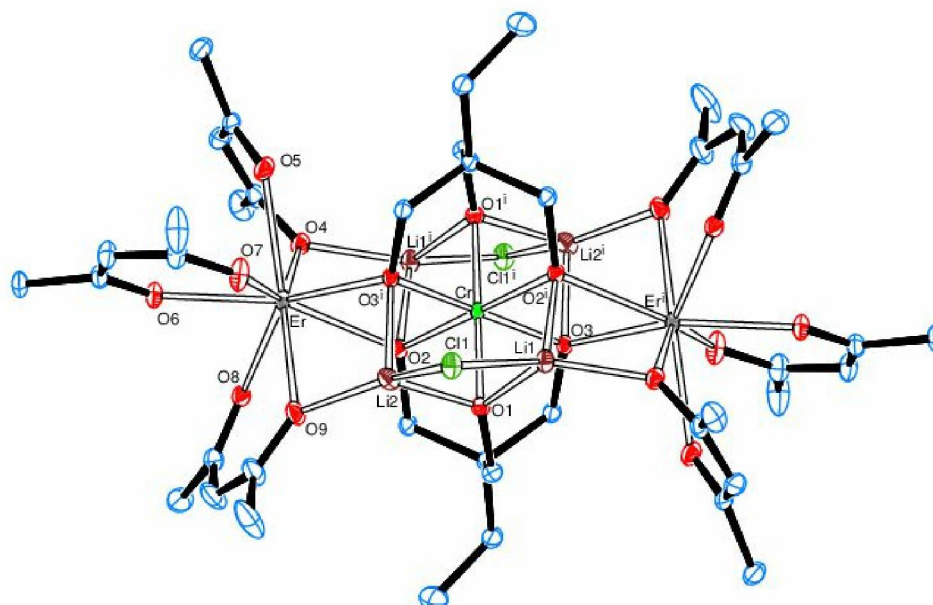


TABELA 2 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS OBTIDOS PARA O COMPLEXO 1

Fórmula química	C <sub>78</sub> H <sub>136</sub> Cl <sub>2</sub> CrEr <sub>2</sub> Li <sub>4</sub> O <sub>18</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> LiO <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	2214,46
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, C2/c
Temperatura de coleta (K)	293(2)
a; b; c (Å)	32,637(2); 12,9143(10); 30,015(3)
β	117,719(3)°
V (Å <sup>3</sup> )	11198,9(17)
Z	4
Tipo de radiação utilizada	Mo Kα
Coeficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	1,692
Tamanho do cristal (mm)	0,14 x 0,14 x 0,12
Número de reflexões coletadas	279718
Número de reflexões independentes	12842
R <sub>int</sub>	0,061
R <sub>obs</sub>	0,036
S	1,089

TABELA 3 – COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA O COMPLEXO 1

Átomos	Comprimento de ligação (Å)	Átomos	Comprimento de ligação (Å)
Cr–O1	1,959 (2)	Er–O8	2,318 (2)
Cr–O2	1,958 (2)	Er–O9	2,355 (2)
Cr–O3	1,967 (2)	Li1–O1	2,001 (6)
Er–O2	2,446 (2)	Li1–O2 <sup>i</sup>	1,973 (6)
Er–O3 <sup>i</sup>	2,330 (2)	Li1–O4 <sup>i</sup>	1,955 (6)
Er–O4	2,352 (2)	Li1–Cl1	2,332 (5)
Er–O5	2,357 (2)	Li2–O1	1,975 (6)
Er–O6	2,255 (2)	Li2–O3 <sup>i</sup>	2,019 (6)
Er–O7	2,346 (3)	Li2–O9	1,999 (6)
		Li2–Cl1	2,349 (6)

Código de simetria das posições equivalentes: i = -x+1, y, -z+3/2

TABELA 4 – ÂNGULOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA O COMPLEXO 1

Átomos	Ângulos (°)	Átomos	Ângulos (°)
O1 <sup>i</sup> –Cr–O1	180,00 (7)	O8–Er–O9	74,24 (8)
O2–Cr–O2 <sup>i</sup>	180,0	O3 <sup>l</sup> –Er–O9	77,18 (8)
O3 <sup>i</sup> –Cr–O3	180,00 (9)	O7–Er–O9	73,31 (10)
O1–Cr–O3	89,92 (9)	O4–Er–O9	144,45 (8)
O2–Cr–O1	92,08 (9)	O6–Er–O5	79,92 (9)
O2–Cr–O3	95,39 (9)	O8–Er–O5	135,93 (8)
Cr–O2–Er	101,87 (9)	O3 <sup>l</sup> –Er–O5	84,60 (8)
O6–Er–O8	71,94 (8)	O7–Er–O5	72,65 (10)
O6–Er–O3 <sup>i</sup>	146,22 (8)	O4–Er–O5	70,09 (8)
O8–Er–O3 <sup>i</sup>	135,80 (8)	O9–Er–O5	144,72 (9)
O6–Er–O7	73,23 (8)	O6–Er–O2	146,15 (8)
O8–Er–O7	127,13 (9)	O8–Er–O2	75,48 (7)
O3 <sup>l</sup> –Er–O7	73,55 (8)	O3 <sup>l</sup> –Er–O2	67,11 (7)
O6–Er–O4	94,27 (8)	O7–Er–O2	136,60 (8)
O8–Er–O4	78,81 (8)	O4–Er–O2	70,36 (7)
O3 <sup>i</sup> –Er–O4	108,40 (8)	O9–Er–O2	80,66 (8)
O7–Er–O4	142,23 (9)	O5–Er–O2	119,52 (8)
O6–Er–O9	98,88 (8)		

Código de simetria das posições equivalentes: i = -x+1, y, -z+3/2

Na estrutura do composto 1, pode-se observar a presença do *core* de cromo(III), no qual o íon metálico central se encontra em um arranjo octaédrico levemente distorcido. Esse arranjo pode ser visto com maior clareza na Figura 54 e é confirmado pelos ângulos interatômicos O1–Cr–O3, O2–Cr–O1 e O2–Cr–O3, com valores entre 89,92(9)° e 95,39(9)°.

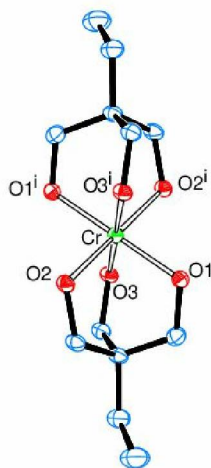


FIGURA 54 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DO CORE DE CROMO(III) PRESENTE NA ESTRUTURA DO COMPLEXO 1. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NÃO ESTÃO REPRESENTADOS E OS ELIPSOIDES TÉRMICOS CORRESPONDEM A 30 % DE DENSIDADE DE PROBABILIDADE.

O core de cromo(III) está conectado aos dois íons érbio(III) por meio dos átomos de oxigênio do álcool tripédico desprotonado, ( $L^{Et}$ )<sup>3-</sup> (Figura 55). Além desses alcóxidos que funcionam como uma ponte entre as espécies metálicas, ligantes dpm<sup>-</sup> também estão coordenados aos íons érbio(III), constituindo um arranjo antiprismático quadrado distorcido. Dois dos ligantes dpm<sup>-</sup> associados a cada íon érbio(III) estão também associados aos oxigênios do core através de cátions lítio, como também evidenciado na Figura 55.

Analisando os comprimentos de ligação da Tabela 2, observa-se em primeiro lugar que as ligações Er–O em que o oxigênio é proveniente do ligante dpm<sup>-</sup> apresentam comprimentos variáveis, situados entre 2,255(2) Å e 2,355(2) Å. O valor médio desses comprimentos de ligação é igual a 2,330 Å, um pouco superior à média em estruturas com um arranjo similar relatadas na literatura.<sup>89; 90</sup> No composto  $[Er(dpm)_3]_2(\text{tetraglyme})$ , por exemplo, onde tetraglyme = 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano, Darr e colaboradores relatam<sup>89</sup> que esse tipo de ligação tem um comprimento médio de 2,281 Å. Já no complexo  $[Er(\text{tfmpbd})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , com tfmpdd = 4,4,4-trifluoro-1-(2'-metilfenil)-1,3-butadiona, o comprimento médio é de 2,315 Å, mais próximo do observado no composto 1.<sup>91</sup> As outras ligações Er–O do complexo 1 possuem valores distintos entre si, com o maior valor igual a 2,446 Å.

Os íons érbio(III) se encontram a uma distância de 3,433 Å do íon cromo(III). Essa distância é superior àquela medida entre os íons disprósio(III) e manganês(III) (3,407 Å) do complexo heteronuclear exibido nas Figuras 14 (a) e (b). Isto é significativo quando se considera que os íons érbio(III) e cromo(III) possuem raios iônicos um pouco menores do que os do disprósio(III) e manganês(III) (spin alto)

respectivamente.<sup>92</sup> Este afastamento maior entre os centros metálicos pode ter refletido nas propriedades magnéticas do produto 1, que serão descritas posteriormente.

Na estrutura, ainda se observa a presença de quatro íons de lítio(I), cada um deles num arranjo tetraédrico distorcido. Esses íons são conectados aos outros íons metálicos pelos ligantes  $\text{dpm}^-$  e  $(\text{L}^{\text{Et}})^{3-}$  e conectados entre si por meio de íons  $\text{Cl}^-$  (Figura 55).

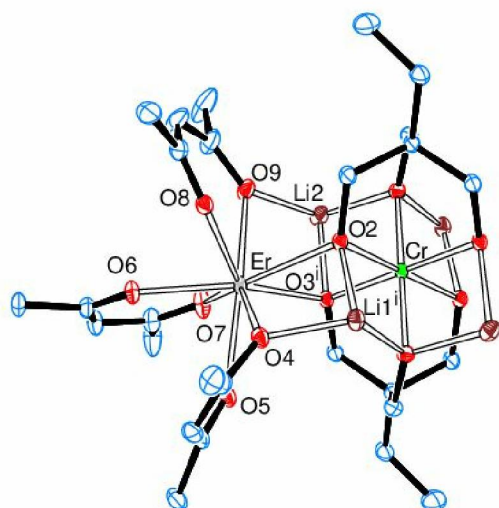


FIGURA 55 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DA PORÇÃO DO COMPLEXO 1 CONTENDO O CORE DE CROMO(III), OS LIGANTES  $\text{dpm}^-$  NA ESFERA DE COORDENAÇÃO DE UM DOS ÍONS ÉRBIO(III) E OS QUATRO ÍONS LÍTIO(I) REPRESENTADOS EM MARROM. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NÃO ESTÃO REPRESENTADOS E OS ELIPSOIDES TÉRMICOS CORRESPONDEM A 30 % DE DENSIDADE DE PROBABILIDADE.

O complexo 1 não é neutro, possuindo uma carga negativa. O balanço de carga desse complexo é feito com a presença do contraíon constituído por lítio(I) e moléculas de glyme, cuja estrutura pode ser vista na representação ORTEP da Figura 56. Uma molécula de glyme completa a unidade assimétrica da estrutura cristalina do produto 1.

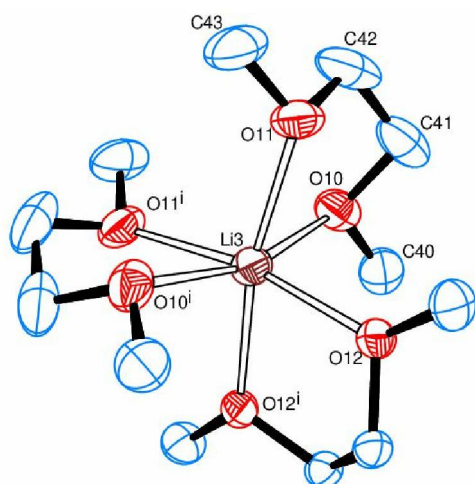


FIGURA 56 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DO CONTRAÍON  $[\text{Li}(\text{glyme})_3]^+$ . OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NÃO ESTÃO REPRESENTADOS E OS ELIPSOIDES TÉRMICOS CORRESPONDEM A 30% DE DENSIDADE DE PROBABILIDADE.

Conforme o que foi escrito no tópico 4.2.4, apenas uma pequena quantidade de cristais foi obtida para o complexo 1 nas condições relatadas. Em uma das diversas

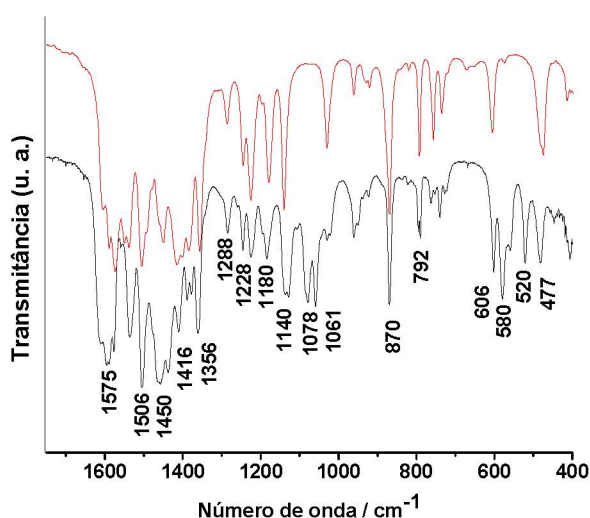


preparações desse produto realizadas no presente trabalho, os cristais rosados foram isolados inicialmente da mistura reacional via decantação, com a posterior retirada da solução-mãe, seguida de lavagem com glyme. Uma vez isolada e seca, essa amostra sólida acabou perdendo cristalinidade, sendo transformada em um sólido rosa amorfo na forma de um pó fino. Este pó foi submetido à análise elementar e a análise por IV-TF. O resultado da análise elementar encontra-se na Tabela 5 e, na Figura 57, pode-se observar a sobreposição de uma ampliação do espectro de IV-TF do complexo 1 (em preto) e do  $[\text{Er}(\text{dpm})_3]$  (em vermelho).

TABELA 5 – RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR DO COMPOSTO 1 APÓS LAVAGEM, ISOLAMENTO E SECAGEM DOS CRISTAIS DE COR ROSA

	Carbono	Hidrogênio
<b>Porcentagem calculada para a formulação total (<math>\text{C}_{94}\text{H}_{176}\text{CrEr}_2\text{Li}_5\text{O}_{26}\text{Cl}_2</math>)</b>	50,98%	8,01%
<b>Porcentagem calculada para a formulação considerando a saída de glyme (<math>\text{C}_{90}\text{H}_{166}\text{CrEr}_2\text{Li}_5\text{O}_{24}\text{Cl}_2</math>)</b>	50,88%	7,88%
<b>Porcentagem determinada experimentalmente</b>	47,93%	7,74%

FIGURA 57 – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DE IV-TF DO COMPLEXO  $[\text{Er}(\text{dpm})_3]$  (EM VERMELHO) E DO COMPOSTO FORMADO PELO COMPLEXO 1 E O CONTRAÍON  $[\text{Li}(\text{glyme})_3]^+$  (EM PRETO). OS ESPECTROS FORAM REGISTRADOS EM EMULSÃO COM ÓLEO MINERAL (NUJOL)





Analisando a Tabela 5, observa-se que as porcentagens de carbono e hidrogênio no complexo 1, obtidas por meio da análise elementar, não estão perfeitamente condizentes com o que seria esperado para a formulação desse composto. Uma possibilidade levantada inicialmente para a disparidade entre esses valores seria a perda das moléculas de glyme presentes na estrutura cristalina durante a secagem, o que inclusive explicaria a perda da cristalinidade do sólido a partir do qual se obteve a amostra analisada. Entretanto, somente o conteúdo de carbono e hidrogênio de uma molécula de glyme frente ao complexo e seu contraíon não é quantitativamente suficiente para justificar a diferença obtida, o que sugeriria que a perda de cristalinidade esteja relacionada a modificações estruturais mais drásticas no produto. Entretanto, o espectro de IV-TF registrado para este composto se encontra em conformidade com o modelo cristalográfico obtido, de acordo com a discussão que se segue.

Na Figura 57, é possível constatar que o grupamento “Er(dpm)<sub>3</sub>” está de fato presente na estrutura do complexo 1, uma vez que o espectro em vermelho (proveniente do [Er(dpm)<sub>3</sub>] sintetizado independentemente no nosso laboratório) tem muitas absorções compatíveis com as registradas no espectro em preto (proveniente do complexo 1). A atribuição das bandas referentes a esse grupamento é feita nos três parágrafos seguintes.

Observa-se, na Figura 57, a presença de várias bandas sobrepostas na região de 1600 a 1500 cm<sup>-1</sup>, que segundo Nakamoto<sup>93</sup> são referentes a estiramentos acoplados das ligações do sistema conjugado β-dicetona-alceno do ligante dpm<sup>-</sup>.

Entre 1500 e 1300 cm<sup>-1</sup>, pode-se observar a presença de bandas que, ainda segundo Nakamoto<sup>93</sup>, podem ser originadas tanto de deformações angulares dos grupamentos CH<sub>3</sub> e do grupo CH conjugado com estiramentos das ligações vizinhas pertencentes ao sistema β-dicetona-alceno, quanto de bandas provenientes de deformações angulares dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> do óleo mineral usado no preparo da amostra.

Nas regiões de 1300 a 1000 cm<sup>-1</sup> e de 800 a 700 cm<sup>-1</sup>, por sua vez, estão presentes algumas bandas provenientes de modos vibracionais associados ao esqueleto carbônico da dpm<sup>-</sup> e da deformação para fora do plano das ligações C–H. Para baixos valores de número de onda, destacam-se no espectro duas bandas, uma em 606 cm<sup>-1</sup> e outra em 477 cm<sup>-1</sup>. Essas duas bandas constituem um bom diagnóstico

da coordenação da  $dpm^-$  por serem provenientes, respectivamente, de vibrações do anel quelato formado com o centro metálico, e de estiramentos das ligações M–O.

Os sinais restantes desse espectro se situam em 1078, 1061, 580, 560 e 520  $cm^{-1}$ . Esses sinais podem ser atribuídos à presença das moléculas do alcóxido tripéptico coordenado aos centros metálicos. As bandas em 1078 e 1061  $cm^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C–O desses ligantes, já as bandas em 580 e 520  $cm^{-1}$  se referem aos modos vibracionais destes grupos coordenados aos centros metálicos. Em 1140  $cm^{-1}$ , observa-se um sinal referente ao estiramento C–O das moléculas de glyme.

Além dos cristais rosados, formados (conforme a discussão dos parágrafos anteriores) pelo complexo 1 e o contraíon  $[Li(glyme)]^+$ , um sólido cristalino, incolor e com cristais em um hábito acicular, também foi obtido (complexo 1a). Este sólido precipitou em grande quantidade e análises por cristalografia de raios X revelaram se tratar de um polímero de coordenação formado por íons lítio(I) e cloreto, juntamente com moléculas de glyme. A representação ORTEP da estrutura desse composto se encontra na Figura 58. Na Tabela 6 se encontram reunidos os dados referentes à determinação dessa estrutura e, nas Tabelas 7 e 8, os principais comprimentos de ligação e ângulos interatômicos.

FIGURA 58 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DA ESTRUTURA DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO FORMADO POR ÍONS LÍTIO(I), CLORETO E GLYME (COMPOSTO 1a). OS ELIPSOIDES TÉRMICOS CORRESPONDEM A 50 % DE DENSIDADE DE PROBABILIDADE

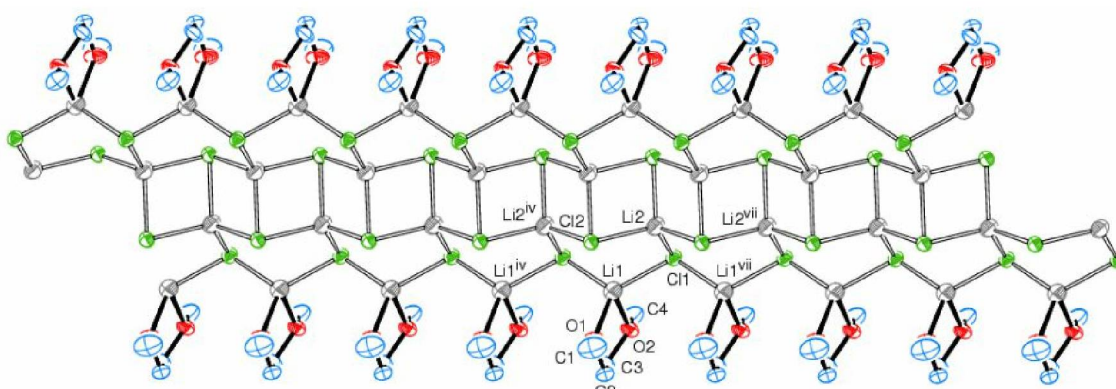


TABELA 6 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS DA ESTRUTURA DO COMPOSTO 1a

Fórmula química	$(C_4H_{10}O_2Li_2Cl_2)_4$
Massa molar ( $g\ mol^{-1}$ )	699,60
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$

Temperatura de coleta (K)	100
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	4,0590 (2); 14,4062 (9); 14,5076 (9)
$\beta$ (°)	87,290 (3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	847,38 (9)
<i>Z</i>	1
Tipo de radiação utilizada	Mo <i>K</i> $\alpha$
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	0,70
Tamanho do cristal (mm)	0,45 × 0,12 × 0,11
Número de reflexões coletadas	61765
Número de reflexões independentes	1941
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,061
<i>R</i> <sub>obs</sub>	0,059
<i>S</i>	1,397

TABELA 7 – COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS DO COMPOSTO 1a

Átomos	Comprimento de ligação (Å)	Átomos	Comprimento de ligação (Å)
C2–O1	1,432(6)	Li1–Cl1 <sup>i</sup>	2,387(9)
C2–C3	1,496(7)	Li1–Cl1	2,409(9)
C3–O2	1,436(5)	Li2–Cl1	2,301(9)
C4–O2	1,421(6)	Li2–Cl2	2,356(9)
L1–O1	2,017(9)	Li2–Cl2 <sup>i</sup>	2,361(9)
L1–O2	2,023(10)	Li2–Cl2 <sup>i</sup>	2,386(9)

Código de simetria das posições equivalentes: *i* = *x*-1,*y*,*z*

TABELA 8 – ÂNGULOS INTERATÔMICOS SELECIONADOS DO COMPOSTO 1a

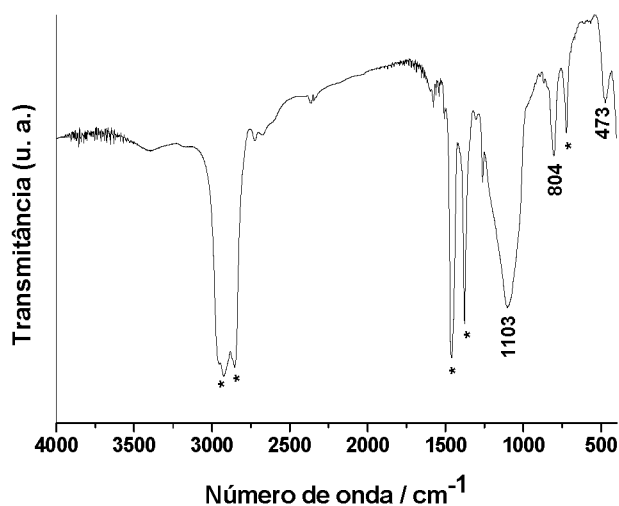
Átomos	Ângulos (°)	Átomos	Ângulos (°)
O1–Li1–O2	81,7(4)	Cl1–Li2–Cl2	107,2(3)
O1–Li1–Cl1 <sup>i</sup>	111,9(4)	Cl1–Li2–Cl2 <sup>i</sup>	106,8(3)
O2–Li1–Cl1 <sup>i</sup>	101,5(4)	Cl2–Li2–Cl2 <sup>i</sup>	118,8(4)
O1–Li1–Cl1	132,0(4)	Cl1–Li2–Cl2 <sup>i</sup>	124,6(4)
O2–Li1–Cl1	95,1(4)	Cl2–Li2–Cl2 <sup>ii</sup>	100,0(3)
Cl1 <sup>i</sup> –Li1–Cl1	115,6(4)	Cl2 <sup>i</sup> –Li2–Cl2 <sup>ii</sup>	100,5(3)

Códigos de simetria das posições equivalentes: *i* = *x*-1,*y*,*z*; *ii* = *x*+1,*y*,*z*

Como pode ser visto na Figura 58 e tendo como base os ângulos interatômicos da Tabela 8, os íons lítio(I) Li1 e Li2 estão dispostos numa geometria tetraédrica distorcida, com ângulos interatômicos que vão desde  $81,7(4)^\circ$  até  $124,6(4)^\circ$ . O íon Li1 se coordena a dois íons  $\text{Cl}^-$  e uma molécula de glyme, enquanto o íon Li2 se encontra coordenado a quatro íons  $\text{Cl}^-$ . Esses dois íons lítio(I) são conectados por pontes  $\text{Cl}^-$  que permitem a formação da cadeia polimérica na qual as moléculas de glyme induzem um crescimento unidimensional.

Os cristais aciculares foram isolados e também submetidos à análise por IV-TF e à análise elementar. O espectro de IV-TF obtido se encontra na Figura 59. Nesse espectro, é possível observar a presença de poucos sinais, um mais intenso e alargado centrado em  $1103\text{ cm}^{-1}$ , e outros menos intensos na região entre  $600$  e  $473\text{ cm}^{-1}$ . O primeiro sinal é referente ao estiramento das ligações C–O das moléculas de glyme. Os demais sinais podem estar relacionados a estiramentos das ligações M–O entre os íons metálicos e os átomos de oxigênio das moléculas de glyme.

FIGURA 59 – ESPECTRO DE IV-TF DO SÓLIDO OBTIDO EM EMULSÃO COM NUJOL A PARTIR DOS CRISTAIS ACICULARES FORMADOS NA REAÇÃO DE SÍNTESE DO COMPLEXO 1



Os resultados da análise elementar e os dados calculados para a proposta de fórmula mínima proveniente da análise por cristalografia de raios X se encontram na Tabela 9. Como pode ser visto nessa tabela, as porcentagens de carbono e hidrogênio experimentais estão bem abaixo do que seria esperado. Uma hipótese para explicar essa disparidade seria a perda de parte das moléculas de glyme presentes no arranjo

cristalino durante o isolamento e a secagem sob vácuo dos cristais. Essa explicação é reforçada pelo fato de que os cristais são extremamente sensíveis e perdem cristalinidade em pouco tempo assim que são isolados da mistura reacional.

TABELA 9 – RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR DO “COMPOSTO 1a”

	<b>Carbono</b>	<b>Hidrogênio</b>
<b>Porcentagem calculada para a formulação total</b>	36,21%	7,61%
<b>Porcentagem determinada experimentalmente</b>	12,48%	3,38%

Os cristais rosados e os cristais incolores não são os únicos sólidos obtidos a partir da mistura reacional de síntese do composto 1. Quando o solvente da solução-mãe é totalmente removido antes do procedimento de purificação do produto rosado, um sólido verde é obtido juntamente com o sólido branco. Essa mistura foi analisada por IV-TF e o resultado pode ser visto no espectro da Figura 60. Na Figura 61, observa-se a sobreposição entre o espectro obtido para essa amostra (em preto) e os espectros dos cristais rosados (em vermelho) e do polímero de coordenação (em azul).

FIGURA 60 – ESPECTRO DE IV-TF DA MISTURA ENTRE O SÓLIDO VERDE E O SÓLIDO BRANCO OBTIDOS NA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO 1 APÓS REMOÇÃO DO SOLVENTE DE REAÇÃO, ANTES DO PROCEDIMENTO DE PURIFICAÇÃO DOS CRISTAIS ROSADOS

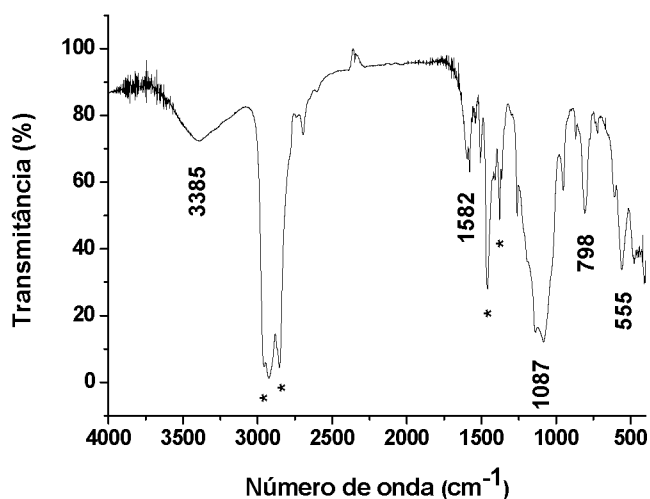
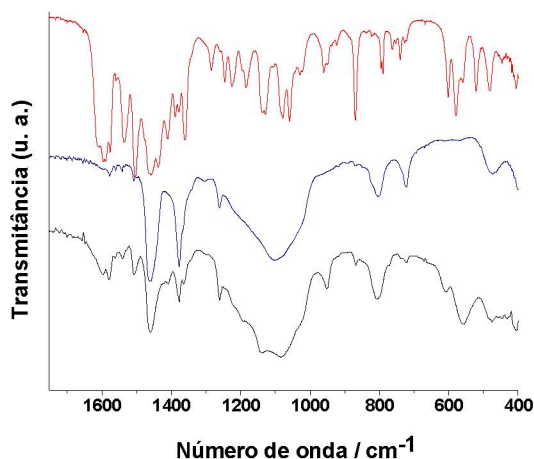


FIGURA 61 – SOBREPOSIÇÃO DA AMPLIAÇÃO DOS ESPECTROS (i) DA MISTURA ENTRE O SÓLIDO VERDE E O SÓLIDO BRANCO (EM PRETO) OBTIDOS NA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO 1 APÓS A REMOÇÃO DO SOLVENTE E ANTES DO PROCEDIMENTO DE PURIFICAÇÃO, (ii) DO COMPLEXO 1 (EM VERMELHO) E (iii) DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DE Li(I) [EM AZUL]



Como pode ser visto na Figura 60, o espectro da mistura sólida obtida após a remoção de todo o solvente da reação é composto por uma banda alargada em  $1087\text{ cm}^{-1}$  e por alguns outros sinais abaixo de  $800\text{ cm}^{-1}$ . A presença dessas bandas é compatível com a presença do polímero de coordenação representado na Figura 58, o que pode ser visto com maior clareza na sobreposição da Figura 61.

A análise da sobreposição representada na Figura 61 sugere a presença de uma mistura de compostos distintos. Esses compostos provavelmente se tratam do  $[\text{Er}(\text{dpm})_3]$ , cuja presença explicaria a presença das bandas na região entre  $1600$  e  $1480\text{ cm}^{-1}$  e algumas das bandas (como a de  $500\text{ cm}^{-1}$ ) na região de baixa energia, e de  $“\text{Li}_3\text{Cr}(\text{L}^{\text{Et}})_2”$  (core de cromo(III) que não teria reagido), que originaria as bandas na região entre  $1300$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , assim como as bandas próximas a  $600\text{ cm}^{-1}$ .

A mistura entre o sólido verde e o sólido branco constitui a maior parte de todo o material obtido a partir da mistura reacional, o que indica a baixa reatividade do core de cromo(III) em função dessa espécie provavelmente apresentar uma estrutura polimérica.<sup>20</sup> A baixa reatividade dessa espécie explicaria a presença do core juntamente com o complexo de  $[\text{Er}(\text{dpm})_3]$ , este último formado pela reação do  $\text{ErCl}_3$  com  $\text{dpm}^-$ .

Os cristais rosados, que são formados pelo complexo 1 com o contraíon  $[\text{Li}(\text{glyme})_3]^+$ , e moléculas de glyme, são gerados em pequena quantidade, que se reduz a cerca de 20 mg após o processo de purificação. Essa quantidade, porém, foi

suficiente para que a sua caracterização e estudos de propriedades magnéticas fossem realizados.

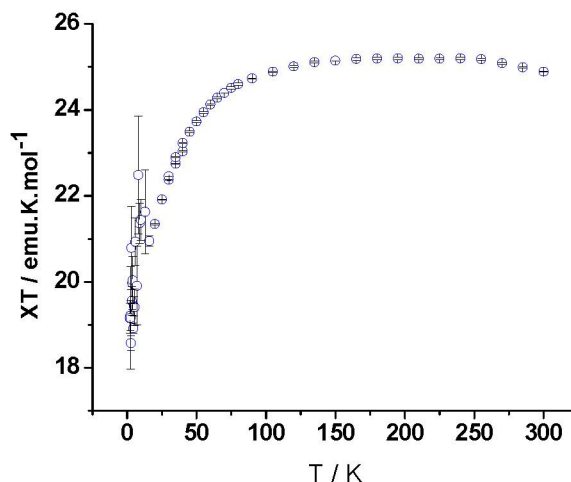
A proporção de reagentes utilizados na síntese descrita na seção 4.2.4 (proporção Er:Cr de 3:1) não corresponde à proporção dos elementos presentes na estrutura do complexo 1 (2Er : 1Cr). Isso decorre do fato de que inicialmente, como foi mencionado na justificativa desse trabalho (tópico 1.2), objetivava-se obter um complexo tetranuclear “Er<sub>3</sub>Cr” do tipo *star-shaped*. Essa proporção foi alterada posteriormente neste trabalho, para que a síntese do produto 1 fosse otimizada.

Outra tentativa de otimização envolveu a utilização de solventes de reação e de cristalização distintos, o que poderia melhorar, por exemplo, a solubilidade do core de cromo(III) e até mesmo do ErCl<sub>3</sub>, deixando-o mais disponível para a reação desejada. Foram utilizados thf e metanol, em substituição à glyme. Essa estratégia, contudo, não surtiu o efeito desejado. Sem glyme, os cristais rosados não foram sequer formados, nem mesmo quando se realizou o procedimento de síntese original (com o uso de glyme), e se tentou obter o complexo heteronuclear desejado por recristalização a partir de thf ou hexano. É por esse motivo que se faz necessário o uso de hexano na separação entre o composto desejado (produto 1) e os demais produtos de reação, e depois o emprego de glyme para que os cristais rosados se formem. É importante lembrar que na estrutura desses cristais há a presença de moléculas de glyme como solvente de cristalização e como ligante no contraíon [Li(glyme)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, conforme relatado na descrição da sua composição realizada nos parágrafos acima.

#### 4.3.1.1 Análises magnéticas

O gráfico da variação do produto da susceptibilidade magnética molar pela temperatura ( $\chi T$ ) em função da temperatura absoluta (T) para o complexo 1, obtido a partir das análises de magnetometria DC nos cristais rosados, encontra-se na Figura 62. Nesse gráfico, é possível observar, em primeiro lugar, que o valor do produto  $\chi T$  à temperatura ambiente se aproxima de 25 emu·K·mol<sup>-1</sup>. Esse valor é compatível com o valor calculado pela Lei de Curie para dois centros de érbio(III), cada um com o número quântico do momento angular total “J” igual a 15/2, e um centro de cromo(III), com “S” igual a 3/2, desacoplados – que seria de 24,675 emu·K·mol<sup>-1</sup> – o que confirma a presença e a proporção dessas espécies na formulação do composto.<sup>21 94 95</sup>



FIGURA 62 – VARIAÇÃO DO PRODUTO  $\chi T$  EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ABSOLUTA (T).

Ainda na Figura 62, observa-se um abaixamento nos valores de  $\chi T$  com a diminuição da temperatura. Esse comportamento sugere a ausência de acoplamento de troca ferri- ou ferromagnética entre os momentos magnéticos dos três centros metálicos que possuem elétrons desemparelhados, mesmo nas temperaturas mais baixas. Caso esse tipo de acoplamento fosse observado, o valor de  $\chi T$  apresentaria um comportamento distinto, com uma tendência de aumento da sua magnitude com a diminuição da temperatura. De forma geral, o resultado indica que a interação entre os íons érbio(III) e cromo(III), se existente, é muito pequena, ou pelo menos não é grande o suficiente para compensar a despopulação dos níveis  $M_J$  do érbio(III) com o abaixamento de temperatura.

Essa ausência, ou pequena magnitude, do acoplamento de troca magnética entre os centros metálicos no complexo 1 é provavelmente um reflexo da natureza interna dos orbitais f dos íons lantanídeos, o que dificulta a comunicação entre os momentos magnéticos dos centros metálicos com a intermediação dos ligantes em ponte (*superexchange*).<sup>96 21</sup>

Os resultados das medidas dinâmicas de susceptibilidade com a aplicação de um campo magnético oscilante (magnometria AC) se encontram reunidos na Figura 63. Essa técnica é bastante útil no estudo de SMM e SIM por fornecer informações a respeito da barreira de energia para inversão da magnetização – e a sua consequente relaxação – e da temperatura de bloqueio desse processo.

O processo de relaxação da magnetização é avaliado tendo-se como base a Equação 14, onde:  $\chi_{AC}$  se trata da susceptibilidade AC,  $\chi'$  se trata do componente real



da susceptibilidade magnética, o qual se encontra em fase com a oscilação do campo, e  $\chi''$  é o componente imaginário da susceptibilidade, que, por sua vez, encontra-se fora de fase com relação à oscilação do campo <sup>97</sup>.

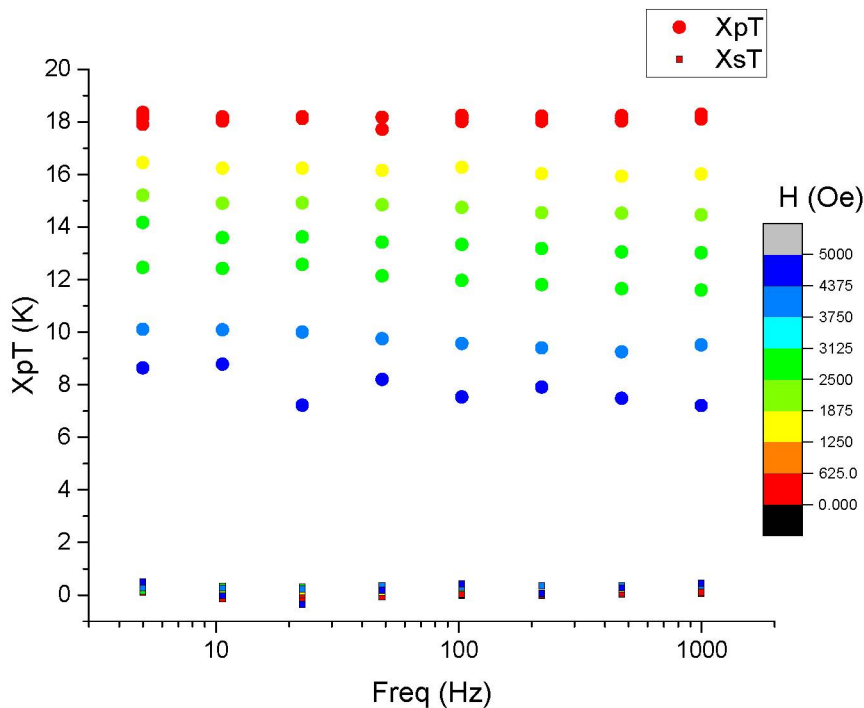
$$\chi_{AC} = \chi' + i\chi'' \quad [\text{Eq. 14}]$$

Nos dados reunidos da Figura 63, observa-se a magnitude do produto  $\chi'T$  (identificado na figura como  $XpT$ ) e  $\chi''T$  (identificado como  $XsT$ ) em função da frequência do campo oscilante aplicado, para diferentes magnitudes de campo magnético estático. A aplicação do campo estático nesses experimentos visa a supressão do tunelamento quântico da magnetização, que consiste em um dos processos de relaxação exibidos pelos SMM.

Na Figura 63, observa-se que o valor de  $\chi''T$  ( $XsT$ ) é praticamente nulo e não varia com a alteração da frequência do campo oscilante. A constância no valor de  $\chi''T$  revela que  $\chi''$  tem uma contribuição mínima para a susceptibilidade e que, portanto, esta se encontra em sintonia com a oscilação do campo magnético, já que  $\chi''$  é o seu componente fora de fase. Essa sintonia revela a ausência de relaxação lenta da magnetização para o complexo 1, o qual, desse modo, não se trata de um magneto de uma molécula.

O comportamento magnético observado para o complexo 1 demonstra que, infelizmente, o arranjo estrutural desse complexo (e possivelmente dos demais complexos análogos de érbio(III) e cromo(III) descritos neste relatório) não favorece, em primeiro lugar, um acoplamento de troca significativo entre os momentos magnéticos dos centros metálicos de lantanídeos e cromo, e, em segundo lugar, a ocorrência de uma anisotropia uniaxial efetiva que favoreça a retenção de magnetização exibida por um SMM.

FIGURA 63 – VARIAÇÃO DE  $\chi T$  EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE OSCILAÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO AC APLICADO SOBRE A AMOSTRA DO COMPLEXO 1



#### 4.3.2 Tentativa de síntese do complexo heptanuclear de érbio(III), cromo(III) e lítio(I) com ligantes $dpm^-$ (dipivaloilmetano desprotonado) e $(L^{Me})^{3-}$ (2-metil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) (complexo 2)

Após a obtenção do complexo 1 (e antes que as medidas de susceptibilidade magnéticas fossem feitas), tentativas de síntese de complexos análogos passaram a ser realizadas. Um desses complexos conteria o alcóxido tripédico  $(L^{Me})^{3-}$  em substituição ao  $(L^{Et})^{3-}$  como ligante no core de cromo(III). A opção pela alteração do ligante tripédico foi motivada pela possibilidade de se obter um complexo de maior simetria cujo empacotamento na rede cristalina pudesse alterar as propriedades magnéticas do produto, ou possibilitar estudos mais refinados caso as medidas de susceptibilidade magnética revelassem o comportamento de SMM. Apesar da pequena diferença estrutural entre os álcoois tripédicos utilizados nos dois sistemas, uma substituição similar destes ligantes no sistema tetranuclear (*star-shaped*)  $Fe_3Cr$  gerou um complexo com simetria trigonal rigorosa, imposta cristalograficamente, que permitiu o estudo preciso, por ressonância paramagnética eletrônica em banda W em um monocristal de " $Fe_3CrL^{Me}$ ", da magnitude da anisotropia magnética transversal e do seu efeito no processo de relaxação desse SMM por tunelamento quântico.<sup>98</sup>

A tentativa de obtenção do complexo 2 ocorreu de forma similar à relatada para o complexo 1, ou seja, foi possível obter uma mistura de cristais rosados e cristais aciculares incolores. O isolamento dos cristais rosados também foi realizado como na síntese do complexo 1; no entanto, esses cristais foram obtidos numa quantidade muito pequena e não se mostraram adequados para a análise por cristalografia de raios X, o que dificultou a sua caracterização.

#### 4.3.3 Síntese do complexo heptanuclear de gadolínio(III), cromo(III) e lítio(I) com ligantes $\text{dpm}^-$ (dipivaloimetano desprotonado) e $(\text{L}^{\text{Et}})^{3-}$ (2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) (complexo 3)

A preparação do complexo 3 foi realizada, conforme relatado na parte experimental, de forma similar à do complexo 1. Os resultados da síntese foram também similares. Os cristais rosados obtidos nesse procedimento foram analisados por cristalografia de raios X e os resultados estão reunidos nas Tabelas 10,11 e 12.

TABELA 10 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS DA ESTRUTURA DO COMPLEXO 3

Fórmula química	$\text{C}_{78}\text{H}_{136}\text{Cl}_2\text{CrGd}_2\text{Li}_4\text{O}_{18}$ , $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{LiO}_6$ , $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$
Massa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ )	2194,44
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, C 2/c
Temperatura de coleta (K)	293(2)
a; b; c (Å)	32,843 (2); 12,8979 (7); 29,985 (3)
$\beta$ (°)	117,822(3)
V (Å <sup>3</sup> )	11233,8(16)
Z	4
Tipo de radiação utilizada	Mo $K\alpha$
Coeficiente de absorção ( $\text{mm}^{-1}$ )	1,374
Tamanho do cristal (mm)	0,056 x 0,119 x 0,198
Número de reflexões coletadas	389635
Número de reflexões independentes	12264
$R_{\text{int}}$	0,1325
$R_{\text{obs}}$	0,0456
S	1,173

TABELA 11 – COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS DO COMPLEXO 3

Átomos	Comprimento de ligação (Å)	Átomos	Comprimento de ligação (Å)
Cr–O1	1,962 (3)	Gd–O9	2,394 (3)
Cr–O2	1,959 (3)	Gd–O3 <sup>i</sup>	2,371 (3)
Cr–O3	1,963 (3)	Li1–O2	1,958 (8)
Gd–O1	2,494 (3)	Li1–O4	2,012 (8)
Gd–O4	2,416 (3)	Li1–O3 <sup>i</sup>	2,019 (8)
Gd–O5	2,361 (3)	Li1–Cl1	2,334 (7)
Gd–O6	2,384 (3)	Li2–O1	1,972 (8)
Gd–O7	2,300 (3)	Li2–O2 <sup>i</sup>	2,007 (8)
Gd–O8	2,400 (3)	Li2–Cl1 <sup>i</sup>	2,325 (8)
		Li2–O9	1,955 (8)

Código de simetria das posições equivalentes:  $i = -x+1, -y+1, -z+1$

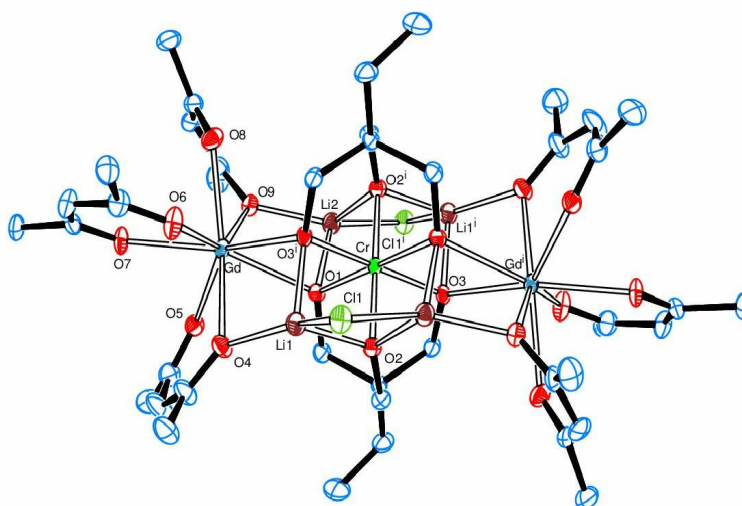
TABELA 12 – ÂNGULOS INTERATÔMICOS SELECIONADOS DO COMPLEXO 3

Átomos	Ângulos (°)	Átomos	Ângulos (°)
O2 <sup>i</sup> –Cr–O2	180,0	O7–Gd–O8	80,82 (12)
O1–Cr–O1 <sup>i</sup>	180,0	O5–Gd–O8	136,38 (11)
O3–Cr–O3 <sup>i</sup>	180,0	O3 <sup>i</sup> –Gd–O8	86,27 (10)
O1–Cr–O3	94,29 (12)	O6–Gd–O8	73,07 (12)
O2 <sup>i</sup> –Cr–O3	89,68 (12)	O9–Gd–O8	69,10 (11)
O2–Cr–O3	90,32 (12)	O7–Gd–O4	98,50 (11)
O2 <sup>i</sup> –Cr–O1	87,85 (12)	O5–Gd–O4	72,77 (11)
O2–Cr–O1	92,15 (12)	O3 <sup>i</sup> –Gd–O4	75,85 (10)
O1 <sup>i</sup> –Cr–O3	85,71 (12)	O6–Gd–O4	74,65 (12)
O7–Gd–O3 <sup>i</sup>	146,50 (11)	O9–Gd–O4	143,70 (11)
O5–Gd–O3 <sup>i</sup>	133,84 (10)	O8–Gd–O4	146,25 (11)
O7–Gd–O6	72,22 (11)	O7–Gd–O1	146,08 (10)
O5–Gd–O6	126,40 (12)	O5–Gd–O1	75,42 (10)
O3 <sup>i</sup> –Gd–O6	74,48 (10)	O3 <sup>i</sup> –Gd–O1	66,50 (10)
O7–Gd–O9	95,45 (11)	O6–Gd–O1	137,58 (10)
O5–Gd–O9	80,10 (11)	O9–Gd–O1	69,80 (10)
O3 <sup>i</sup> –Gd–O9	108,60 (10)	O8–Gd–O1	118,67 (10)
O6–Gd–O9	141,65 (12)	O4–Gd–O1	80,21 (10)

Código de simetria das posições equivalentes:  $i = -x+1, -y+1, -z+1$

A estrutura do complexo 3 pode ser vista na representação ORTEP da Figura 64, e é análoga à do complexo 1, com dois íons gadolínio(III) conectados ao core de cromo(III), o qual está situado no centro da estrutura. Os quatro íons lítio(I) também estão presentes, assim como os dois íons cloreto. A geometria local de cada centro metálico também é similar: os íons gadolínio(III) se dispõem num arranjo antiprismático quadrado, os íons lítio(I) num arranjo tetraédrico e o íon de cromo(III) num arranjo octaédrico, todos distorcidos.

FIGURA 64 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DA ESTRUTURA DO COMPLEXO 3. OS GRUPOS METILAS TERMINAIS DOS ÍONS  $dpm^-$  E OS DEMAIS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NÃO ESTÃO REPRESENTADOS. OS ELIPSOIDES TÉRMICOS CORRESPONDEM A 30 % DE DENSIDADE DE PROBABILIDADE.



Os comprimentos de ligação envolvendo os centros de gadolínio(III) e os átomos de oxigênio dos ligantes tripédicos e dos íons  $dpm^-$  se situam entre 2,371(3) e 2,494(3) Å, com valor médio de 2,390(3) Å. Esse valor é um pouco maior do que o comprimento médio das ligações Er–O no complexo 1, o que é um reflexo natural do maior raio iônico dos íons gadolínio(III) em relação aos íons érbio(III), para o mesmo número de coordenação. A distância entre os íons gadolínio(III) e os íons cromo(III) é de 3,461(3) Å, levemente maior do que a distância entre os centros metálicos do complexo 1, o que também acompanha, ainda que de forma pouco expressiva, a diferença no valor do raio iônico dos dois íons lantanídeos.

O complexo 3, assim como o complexo 1, também é acompanhado do contraíon  $[Li(glyme)]^+$  e de moléculas de glyme como solvente de cristalização.

O procedimento de purificação dos cristais rosados, dos quais o complexo 3 faz parte, não foi, infelizmente, bem sucedido como no caso da síntese do complexo 1. Primeiramente, a remoção de todo o solvente de reação deu origem a uma mistura entre um sólido verde, um sólido branco e um sólido rosa, assim como no procedimento anterior. Em seguida, a adição de hexano promoveu a solubilização apenas do sólido rosa, com os demais sólidos em suspensão. A filtração dessa suspensão deixou a mistura entre os sólidos verde e branco na placa porosa do filtro. O filtrado foi levado ao freezer, enquanto a mistura sólida foi coletada e analisada por IV-TF. Uma ampliação do espectro de absorção no infravermelho dessa mistura de sólidos se encontra representada na Figura 65 (em preto), juntamente com uma ampliação do espectro dos cristais rosados, constituídos pelo complexo 1 (em vermelho). O espectro em preto se encontra representado em sua totalidade na Figura 66.

FIGURA 65 – SOBREPOSIÇÃO DO ESPECTRO OBTIDO PARA OS CRISTAIS QUE CONTÊM O COMPLEXO 1 (EM VERMELHO) E O ESPECTRO DA MISTURA ENTRE O SÓLIDO VERDE E O SÓLIDO BRANCO OBTIDA NA TENTATIVA DE SÍNTESE DO COMPLEXO 3 (EM PRETO)

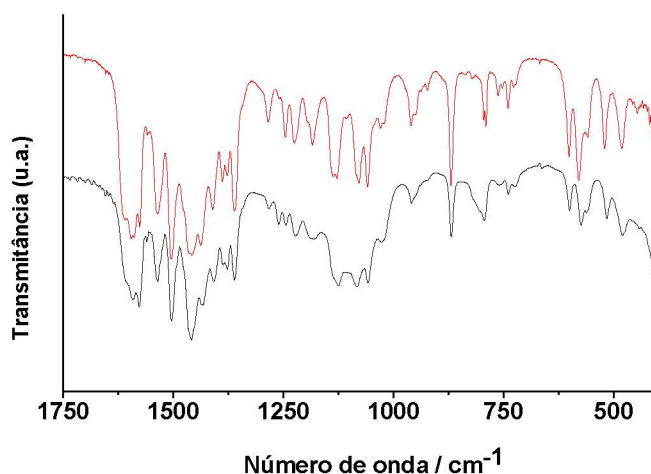
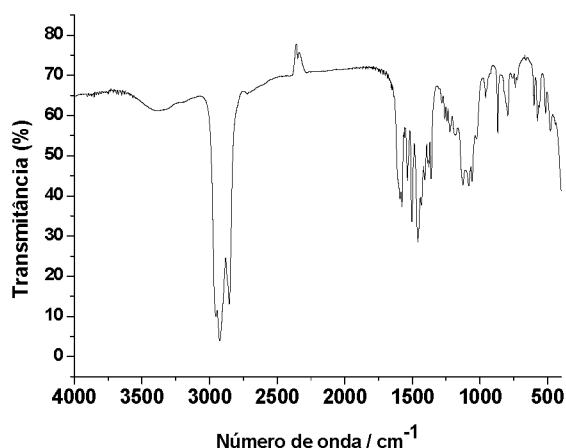


FIGURA 66 – ESPECTRO DE IV-TF DO COMPLEXO DA MISTURA ENTRE O SÓLIDO VERDE E O SÓLIDO BRANCO OBTIDA NA TENTATIVA DE SÍNTESE DO COMPLEXO 3



Na Figura 65, observa-se que o espectro da mistura sólida se assemelha muito ao espectro dos cristais rosados do complexo 1. A única diferença visível entre esses dois espectros está na região entre 1250 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , na qual se vê a presença de bandas mais alargadas no espectro em preto. Essa semelhança entre os dois espectros sugere a hipótese de que uma estrutura similar à do complexo heteronuclear desejado foi formada. As diferenças entre os dois espectros são consistentes com a presença do polímero de coordenação que constitui o sólido branco juntamente com esse composto de natureza desconhecida que precipita na forma de um sólido verde, uma vez que é na região alargada do espectro em preto que estão presentes os principais sinais relativos à presença da glyme.

Tentativas variadas de cristalização desse composto que constitui o sólido verde foram realizadas. Essas tentativas em geral envolveram as técnicas de difusão de vapor de um determinado solvente em outro e de variação de concentração da solução contendo o sólido verde no freezer. Nenhuma dessas tentativas foi bem sucedida.

Neste sistema que envolve gadolínio(III), no final do processo de purificação do sólido rosa foi obtida uma quantidade muito pequena de cristais roxos em meio a uma solução rosa clara em glyme. O tamanho desses cristais roxos era inferior ao dos cristais rosados do complexo 3 (formados antes da tentativa de purificação), os quais, por sua vez, são bem menores do que os cristais do complexo 1. Infelizmente, esses cristais roxos não se mostraram adequados para a análise por cristalografia de raios X. Além disso, devido à sua quantidade muito reduzida e à sua alta sensibilidade ao



ar, não foi possível filtrar e coletar uma quantidade desse sólido que fosse suficiente para a realização de uma análise por IV-TF.

#### 4.3.4 Síntese do complexo heptanuclear de gadolínio(III), cromo(III) e lítio(I) com ligantes $dpm^-$ (dipivaloimetano desprotonado) e $(L^{Me})^{3-}$ (2-metil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) (complexo 4)

Após a realização das reações representadas nas Equações 10, 11 e 12 do procedimento de síntese do complexo 4, obteve-se uma solução verde, de forma similar ao que havia sido observado na síntese dos complexos 1 e 3. Foi a partir dessa solução verde que cristais rosados, juntamente com cristais incolores, foram formados a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Conforme indicado no procedimento experimental da síntese, um desses cristais rosados foi analisado por cristalografia de raios X. Os resultados se encontram nas Tabelas 13, 14 e 15 e na Figura 67.

TABELA 13 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS DA ESTRUTURA DO COMPLEXO 4

Fórmula química	$C_{76}H_{132}Cl_2CrGd_2Li_4O_{18}$ , $C_{12}H_{30}LiO_6$ , $C_4H_{10}O_2$
Massa molar ( $g\ mol^{-1}$ )	2166,39
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, C2/c
Temperatura de coleta (K)	173
$a; b; c$ (Å)	32,9138 (11), 12,8904 (5); 30,3218 (11)
$\beta$ ( $^\circ$ )	118,087 (2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	11349,7 (7)
Z	4
Tipo de radiação utilizada	Cu $K\alpha$
Coefficiente de absorção ( $mm^{-1}$ )	9,17
Número de reflexões coletadas	111551
Número de reflexões independentes	11645
$R_{int}$	0,126
$R_{obs}$	0,035
S	1,04



TABELA 14– COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS DO COMPLEXO 4

Átomos	Comprimento de ligação (Å)	Átomos	Comprimento de ligação (Å)
Gd1–O9	2,300 (2)	Cr–O2	1,9762 (18)
Gd1–O7	2,372 (2)	Cr–O2 <sup>i</sup>	1,9762 (18)
Gd1–O2	2,3806 (18)	Li1–O5	1,949 (5)
Gd1–O5 <sup>i</sup>	2,401 (2)	Li1–O3	1,969 (5)
Gd1–O8	2,402 (2)	Li1–O1 <sup>i</sup>	2,018 (6)
Gd1–O4 <sup>i</sup>	2,413 (2)	Li1–Cl1	2,333 (5)
Gd1–O6	2,420 (2)	Li1–Li2	2,804 (7)
Gd1–O3 <sup>i</sup>	2,4962 (18)	Li1–Gd1 <sup>i</sup>	3,251 (5)
Cr–O1 <sup>i</sup>	1,9616 (19)	Li2–O6	1,979 (5)
Cr–O1	1,9616 (19)	Li2–O1 <sup>i</sup>	1,986 (6)
Cr–O3 <sup>i</sup>	1,9618 (18)	Li2–O2	2,009 (6)
Cr–O3	1,9619 (18)	Li2–Cl1	2,353 (5)

Código de simetria das posições equivalentes: i = -x+1,-y+1,-z+1

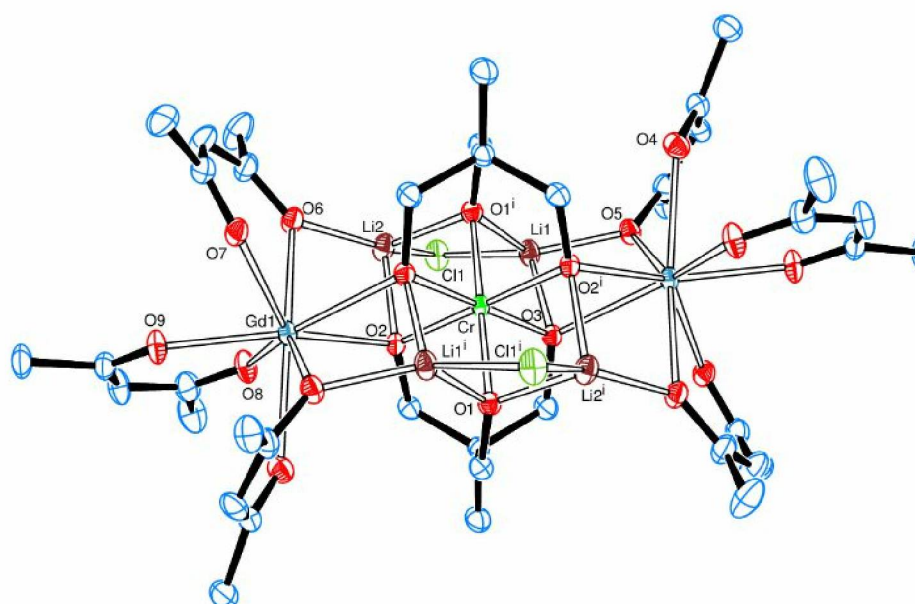
TABELA 15 – ÂNGULOS INTERATÔMICOS SELECIONADOS DO COMPLEXO 4

Átomos	Ângulos (°)	Átomos	Ângulos (°)
O1 <sup>i</sup> –Cr–O1	180,0	O9–Gd1–O8	72,03 (7)
O2–Cr–O2 <sup>i</sup>	180,0	O7–Gd1–O8	126,80 (8)
O3 <sup>i</sup> –Cr–O3	180,00 (9)	O2–Gd1–O8	74,80 (7)
O1 <sup>i</sup> –Cr–O2	89,95 (8)	O5 <sup>i</sup> –Gd1–O8	140,94 (8)
O1–Cr–O3 <sup>i</sup>	87,93 (8)	O9–Gd1–O4 <sup>i</sup>	81,19 (8)
O1 <sup>i</sup> –Cr–O3	87,93 (8)	O7–Gd1–O4 <sup>i</sup>	136,25 (7)
O1–Cr–O3	92,08 (8)	O2–Gd1–O4 <sup>i</sup>	86,80 (7)
O1–Cr–O2	90,04 (8)	O5 <sup>i</sup> –Gd1–O4 <sup>i</sup>	68,66 (7)
O3 <sup>i</sup> –Cr–O2	85,44 (8)	O8–Gd1–O4 <sup>i</sup>	72,88 (8)
O3–Cr–O2	94,56 (8)	O9–Gd1–O6	98,42 (8)
O1 <sup>i</sup> –Cr–O2 <sup>i</sup>	90,05 (8)	O7–Gd1–O6	72,74 (7)
O1–Cr–O2 <sup>i</sup>	89,96 (8)	O2–Gd1–O6	75,37 (7)
O3 <sup>i</sup> –Cr–O2 <sup>i</sup>	94,56 (8)	O5 <sup>i</sup> –Gd1–O6	143,69 (7)
O3–Cr–O2 <sup>i</sup>	85,44 (8)	O8–Gd1–O6	75,36 (8)
O1 <sup>i</sup> –Cr–O3 <sup>i</sup>	92,07 (8)	O4 <sup>i</sup> –Gd1–O6	146,69 (7)

O9–Gd1–O7	71,91 (8)	O9–Gd1–O3 <sup>i</sup>	146,03 (7)
O9–Gd1–O2	146,73 (7)	O7–Gd1–O3 <sup>i</sup>	75,66 (6)
O7–Gd1–O2	133,28 (7)	O2–Gd1–O3 <sup>i</sup>	66,39 (6)
O9–Gd1–O5 <sup>i</sup>	95,31 (7)	O5 <sup>i</sup> –Gd1–O3 <sup>i</sup>	69,01 (6)
O7–Gd1–O5 <sup>i</sup>	79,98 (7)	O8–Gd1–O3 <sup>i</sup>	138,55 (6)
O2–Gd1–O5 <sup>i</sup>	109,02 (6)	O4 <sup>i</sup> –Gd1–O3 <sup>i</sup>	117,35 (7)
O6–Gd1–O3 <sup>i</sup>	81,18 (7)		

Código de simetria das posições equivalentes:  $i = -x+1, -y+1, -z+1$

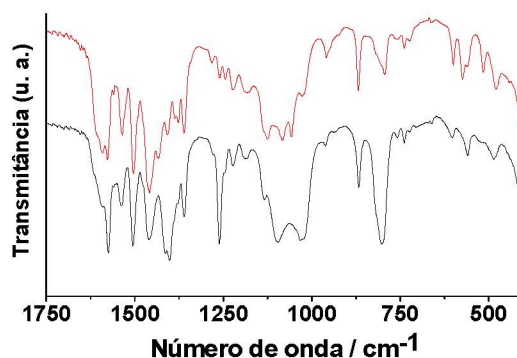
FIGURA 67 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DA ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO 4



A estrutura do complexo 4 apresenta as mesmas características que as dos complexos 1 e 3 já descritos. Os comprimentos de ligação e ângulos interatômicos envolvendo os centros metálicos são comparáveis aos valores encontrados no complexo 3.

Após a obtenção da mistura dos cristais rosados e dos cristais incolores na solução de fundo verde, o procedimento de purificação desse sólido de cor rosa foi realizado da mesma forma descrita nas sínteses análogas. Novamente obteve-se uma mistura de um sólido verde e um sólido branco, que foi submetida à análise por IV-TF. Na Figura 68 são comparados os espectros das misturas de sólidos isoladas nas preparações dos complexos 3 (em preto) e 4 (em vermelho).

FIGURA 68 – SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS OBTIDOS PARA A MISTURA ENTRE O SÓLIDO VERDE E O SÓLIDO BRANCO, ISOLADA NA TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO COMPLEXO 4 (EM VERMELHO), E O ESPECTRO DA MISTURA ANÁLOGA OBTIDA NA SÍNTESE DO COMPLEXO 3 (EM PRETO)



Na sobreposição da Figura 68, observa-se que os dois espectros são bastante similares e, portanto, o mesmo tipo de mistura sólida é obtida na síntese dos complexos 3 e 4. A natureza desse sólido verde, obtido em grande quantidade juntamente com o sólido branco, ainda permanece desconhecida.

#### 4.3.5 Tentativa de síntese do complexo heptanuclear de disprosio(III), cromo(III) e lítio(I) com ligantes $\text{dpm}^-$ (dipivaloimetano desprotonado) e $(\text{L}^{\text{Et}})^{3-}$ (2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol desprotonado) (complexo 5)

A escolha do disprosio(III) como centro metálico na tentativa de síntese de um complexo análogo aos complexos 1, 3 e 4 se baseou no fato de que este íon apresenta uma distribuição oblata da sua densidade eletrônica, que é distinta daquela observada nos íons érbio(III) [distribuição prolata] e gadolínio(III) [distribuição esférica], conforme relatado na seção 4.1 e discutido na introdução.

A tentativa de síntese do complexo 5 teve como resultado a formação de uma solução verde, assim como nas reações descritas anteriormente. Esta solução, contudo, diferentemente do que aconteceu na preparação dos demais produtos, não gerou nenhum sólido rosado e nenhum produto cristalino. A redução do volume da solução-mãe produziu apenas uma mistura de sólidos verde e branco. Variadas tentativas de recristalização foram realizadas, sem sucesso até o momento.

O complexo precursor de lantanídeo utilizado nessa síntese tinha uma estrutura distinta daqueles que foram utilizados nas sínteses dos demais complexos. Nesse caso, foi utilizado o complexo  $[\text{DyCl}_3(\text{glyme})_2]$ . É provável que as moléculas

quelantes da glyme tenham conferido a este composto uma estabilidade adicional, o que preveniria a formação das pontes com os alcóxidos tripédicos do complexo desejado. Nesse caso, é possível que a mudança no material de partida de disprosio(III), evitando a presença de ligantes bidentados, possa contribuir para um resultado distinto nesta preparação.

#### **4.4 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O SISTEMA DISCUTIDO NESTE CAPÍTULO**

Com relação ao sistema heterometálico lantanídeos/metal do bloco d, a obtenção reprodutível dos complexos 1, 2 e 4, contendo diferentes íons  $\text{Ln}^{3+}$ , trouxe um bom indício de que o *core* de cromo(III) pode funcionar adequadamente como bloco construtor. É preciso ressaltar, contudo, que os cristais rosados destes produtos constituem apenas uma pequena parte de todo o material isolado da mistura reacional. Várias tentativas de se obter os íons complexos desejados como produto majoritário foram realizadas sem sucesso. A natureza do sólido verde obtido nestas reações ainda é desconhecida, e tentativas de cristalização desse sólido continuam em andamento.

Os complexos 1 e 1b tiveram o seu processo de purificação realizado com sucesso e foram caracterizados mais extensivamente do que os demais produtos. A otimização da síntese e purificação dos produtos 2-4 ainda precisa ser feita.

As análises magnéticas realizadas com o complexo 1 evidenciam que este não se trata de um magneto de uma molécula, não exibindo relaxação lenta da magnetização nem um acoplamento de troca de intensidade considerável entre os momentos magnéticos dos seus centros metálicos. Isso possivelmente se deve a aspectos relacionados à geometria do complexo e à incompatibilidade entre as direções dos eixos de anisotropia magnética dos íons érbio(III) e cromo(III) nos seus ambientes de coordenação, o que baixa a barreira de inversão da magnetização do complexo como um todo, cuja magnitude é determinante para a retenção da magnetização. Ainda, a natureza interna dos orbitais f dos íons érbio(III) dificulta o acoplamento magnético com o *core*, o que também impede a maximização da resposta do complexo frente à aplicação de campos magnéticos externos.

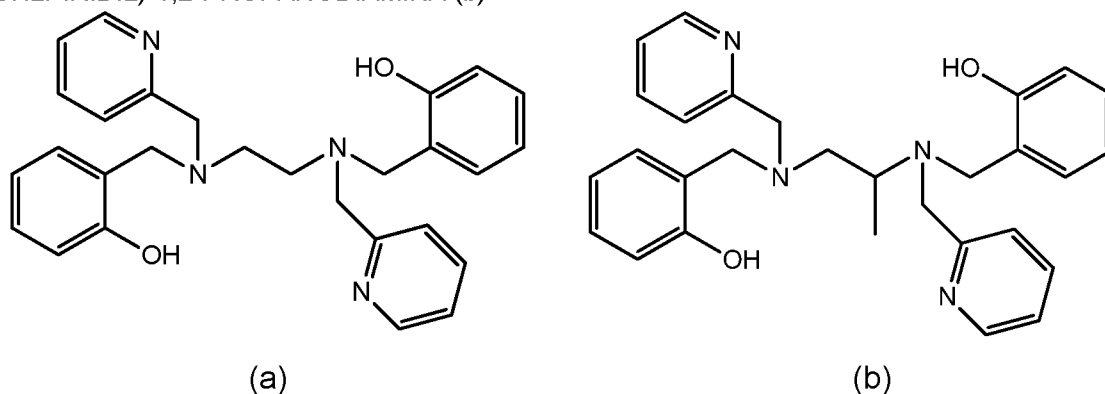
## CAPÍTULO 5 – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE LUMINESCÊNCIA DE COMPLEXOS MONONUCLEARES DE LANTANÍDEOS COM OS LIGANTES

### bbpen<sup>2-</sup> E bbppn<sup>2-</sup>

#### 5.1 APRESENTAÇÃO

A síntese de complexos mononucleares de lantanídeos com os pré-ligantes H<sub>2</sub>bbpen [ou *N,N'*-bis(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)etilenodiamina; Figura 69 (a)] e H<sub>2</sub>bbppn [*N,N'*-bis(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)-1,2-propano-diamina; Figura 69 (b)] desprotonados foi realizada tendo-se como base dois outros trabalhos desenvolvidos no nosso grupo de pesquisa. No primeiro deles, o doutorando Pasquale Totaro sintetizou o complexo [Tb(bbpen)Cl].<sup>99</sup> Na ocasião, o trabalho desenvolvido visava a síntese de complexos mononucleares ou dinucleares que pudessem ser utilizados como precursores de lantanídeos na obtenção de complexos tetra(hetero)nucleares com o arranjo do tipo star-shaped<sup>20</sup> discutido na introdução desse trabalho e nos capítulos 3 e 4.

FIGURA 69 – REPRESENTAÇÃO DE H<sub>2</sub>bbpen, OU *N,N'*-BIS(2-HIDROXIBENZIL)-*N,N'*-BIS(2-METILPIRIDIL)ETILENODIAMINA (a) E DE H<sub>2</sub>bbppn, OU *N,N'*-BIS(2-HIDROXIBENZIL)-*N,N'*-BIS(2-METILPIRIDIL)-1,2-PROPANODIAMINA (b)



A síntese do [Tb(bbpen)Cl] feita por Pasquale Totaro segue a Equação 15, utilizando o metanol como solvente de reação e o NaOMe como agente desprotonante. O complexo formado foi cristalizado por meio da difusão de vapor de thf em uma solução do composto em metanol e a sua estrutura molecular e cristalina foi determinada. A Figura 70 traz uma representação dessa estrutura.

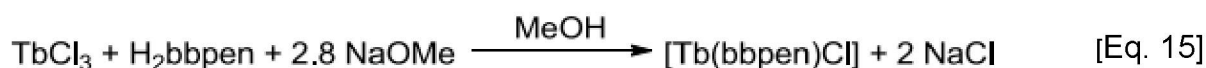
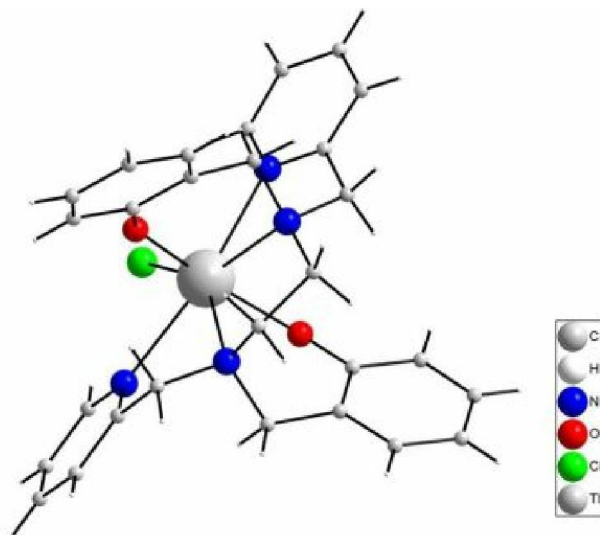
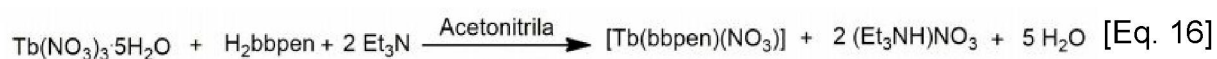


FIGURA 70 – REPRESENTAÇÃO DO COMPLEXO  $[\text{Tb}(\text{bbpen})\text{Cl}]$  SINTETIZADO POR PASQUALE TOTARO COM O ÍON TÉRBIÓ(III) NO SEU CENTRO EM CINZA, OS ÁTOMOS DE OXIGÊNIO EM VERMELHO, OS ÁTOMOS DE NITROGÊNIO EM AZUL E O ÍON CLORETO EM VERDE <sup>99</sup>



Num momento posterior, a mestranda Thaiane Gregório, também no nosso grupo de pesquisa, sintetizou os complexos  $[\text{Tb}(\text{bbpen})(\text{NO}_3)]$  e  $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$  seguindo um procedimento adaptado de Yamada e colaboradores<sup>62</sup> (Equação 16 para o  $\text{bbpen}^{2-}$ ). Nesse caso, utilizou-se trietilamina na desprotonação do pré-ligante e  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como precursor de lantanídeo. A síntese do complexo com o ligante  $\text{bbppn}^{2-}$  visava aumentar a solubilidade do produto (em solventes orgânicos) em relação ao complexo análogo com  $\text{bbpen}^{2-}$ , sanando problemas advindos da baixa solubilidade deste último.



O presente trabalho se insere, inicialmente, nos estudos da emissão fotoluminescente por complexos de lantanídeos que vêm sendo realizados no nosso grupo de pesquisa, mais especificamente na elucidação do papel tanto dos ligantes  $\text{bbpen}^{2-}$  e  $\text{bbppn}^{2-}$ , como do centro metálico, nessa emissão. Na continuidade desses estudos, buscou-se sintetizar tanto complexos que contenham térbio(III), presente nos compostos já sintetizados no nosso grupo, como európio(III), outro centro metálico que reconhecidamente exhibe bons resultados de luminescência, <sup>60 56</sup> conforme

relatado anteriormente na introdução deste trabalho, e que ainda não havia sido fonte de estudos pelo nosso grupo de pesquisa.

Os complexos mencionados nos capítulos anteriores também despertam interesse no nosso grupo de pesquisa quanto às suas propriedades magnéticas, uma vez que há relatos na literatura de complexos análogos que apresentam o comportamento de SIM.<sup>100</sup> Liu e colaboradores, por exemplo, relatam a obtenção dos complexos [Dy(bbpen)Cl] e [Dy(bbpen)Br], os quais além de apresentarem retenção de magnetização, possuem uma barreira para inversão da magnetização acima de 492 cm<sup>-1</sup>.<sup>100</sup>

## **5.2 EXPERIMENTAL**

### **5.2.1 Informações Gerais**

Todos os procedimentos descritos nesse capítulo foram realizados sem a necessidade do emprego de técnicas de Schlenk e com os solventes relatados no tópico 2.1 sem a necessidade de qualquer procedimento prévio de purificação.

### **5.2.2 Síntese do pré-ligante H<sub>2</sub>bbpen**

A síntese do pré-ligante H<sub>2</sub>bbpen foi feita em 3 etapas, de acordo com o procedimento detalhado abaixo.

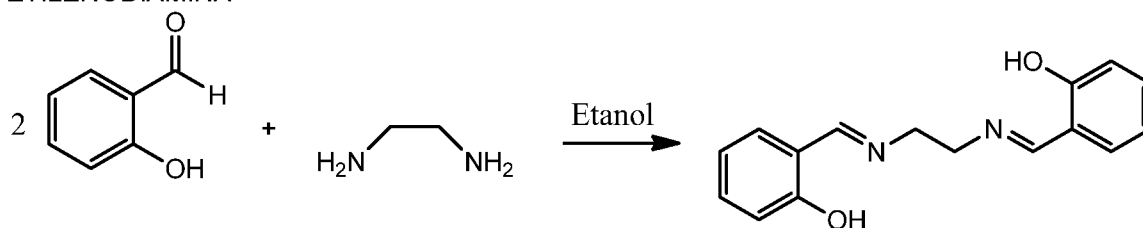
#### **Etapa 1: síntese do H<sub>2</sub>salen**

A síntese do H<sub>2</sub>bbpen foi realizada de acordo o procedimento descrito por Neves e colaboradores<sup>101 102</sup> e realizado inicialmente no nosso grupo de pesquisa pelo então doutorando Pasquale Totaro e a mestrandia Thaiane Gregório, conforme a descrição que se segue. Primeiramente, adicionou-se 8 mL (75,0 mmol) de salicialdeído a 40 mL de etanol. A solução amarela formada recebeu a adição lenta de 2,5 mL (35,0 mmol) de etilenodiamina sob agitação. Trinta minutos após a adição de etilenodiamina, a suspensão (que se formou com a precipitação de um sólido amarelo) foi filtrada e o sólido foi lavado duas vezes com 10 mL de etanol gelado, e



foi em seguida secado sob vácuo. Por meio desse procedimento, foram isolados 8,62 g (32,0 mmol; 92%) de um sólido amarelo, denominado de H<sub>2</sub>salen.

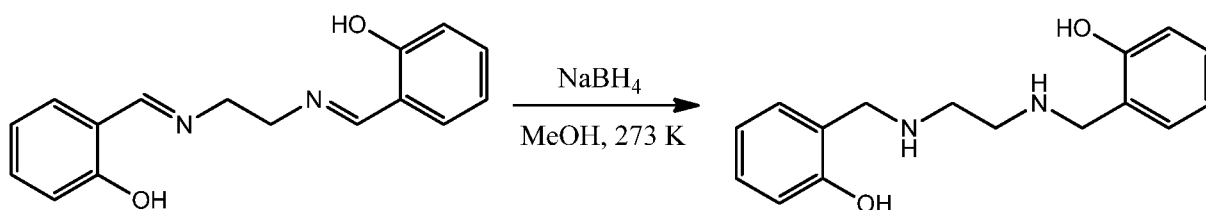
ESQUEMA 14 – REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO H<sub>2</sub>salen A PARTIR DO SALICILALDEÍDO E ETILENODIAMINA



### Etapa 2: síntese do H<sub>2</sub>bpen

O sólido amarelo obtido na etapa anterior foi, inicialmente, dissolvido em 300 mL de metanol e resfriado a 0° C. Em seguida, adicionou-se lentamente 1,21 g (32,0 mmol) de NaBH<sub>4</sub>, mantendo-se a solução-mãe em atmosfera de N<sub>2</sub> (g), e a mistura formada foi mantida sob agitação por 30 min. Após esse tempo, um sólido branco foi precipitado e a mistura foi filtrada. Logo após, o sólido retido no filtro (8,65 g; 31,8 mmol; 99%) foi lavado com água deionizada e coletado.

ESQUEMA 15 – REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO H<sub>2</sub>bpen A PARTIR DO H<sub>2</sub>salen



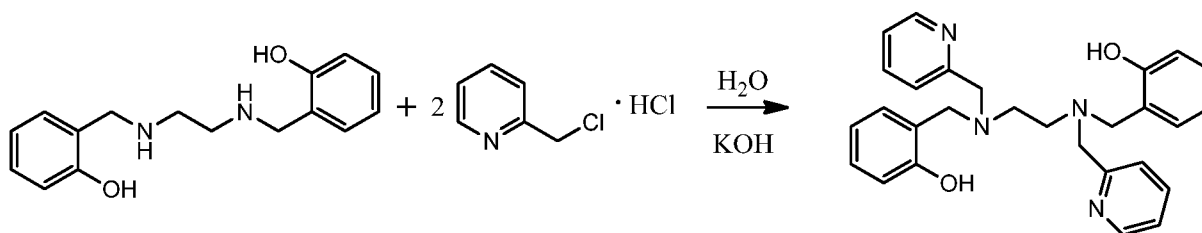
### Etapa 3: síntese do H<sub>2</sub>bbpen

Todo o sólido obtido na etapa anterior (8,65 g) foi adicionado a uma solução contendo 10,44 g (64 mmol) de hidrocloreto de clorometilpiridina em 50 mL de água deionizada. A mistura foi mantida em agitação a 70 °C por duas horas, mantendo-se o pH abaixo de 10 por meio da constante adição de uma solução de KOH (3,0 mol/L). Em seguida, a mistura de reação foi resfriada e extraída com clorofórmio (6 x 20 mL). A fase orgânica (vermelha) foi então secada com Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrada e concentrada até



a metade do volume sob vácuo, produzindo um precipitado salmão que foi filtrado e seco a vácuo (7,51 g; rendimento da etapa 3 = 51 %; rendimento total = 44,0 %).

ESQUEMA 16 – REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO H<sub>2</sub>bbpen A PARTIR DO H<sub>2</sub>bpen



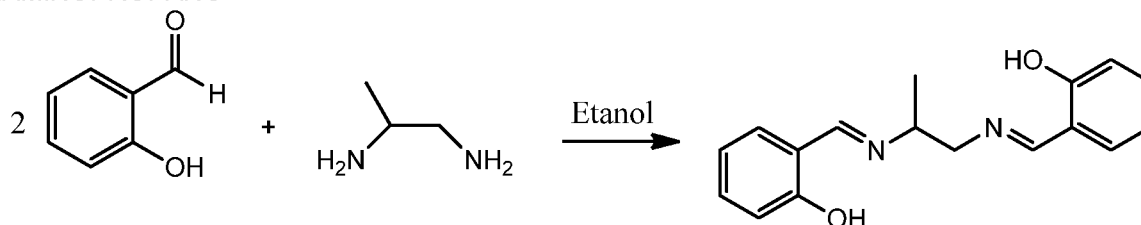
### 5.2.3 Síntese do pré-ligante H<sub>2</sub>bbppn

A síntese do H<sub>2</sub>bbppn seguiu um procedimento similar àquele que foi utilizado na síntese do pré-ligante H<sub>2</sub>bbpen, substituindo-se etilenodiamina por 1,2-diaminopropano.<sup>102; 103</sup> A proporção de reagentes e de solventes utilizados durante o procedimento de síntese foi mantida, como pode ser visto a seguir.

#### Etapa 1: síntese do H<sub>2</sub>salpn

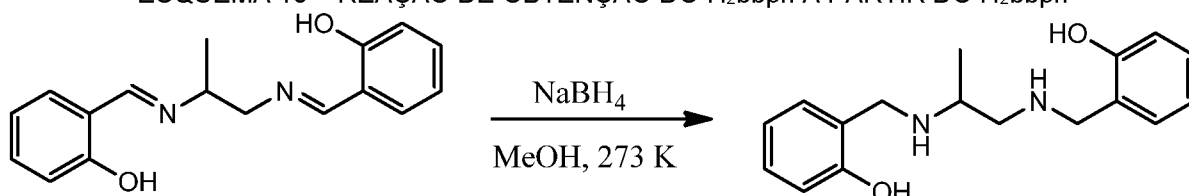
Nessa etapa foram utilizados 4,40 mL (41,42 mmol) de salicialdeído e 1,76 mL (20,65 mmol) de 1,2-diaminopropano, obtendo-se 4,54 g (16,08 mmol; rendimento de 78 %) de H<sub>2</sub>salpn.

ESQUEMA 17 – REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO H<sub>2</sub>salpn A PARTIR DO SALICIALDEÍDO E DO 1,2-DIAMINOPROPANO



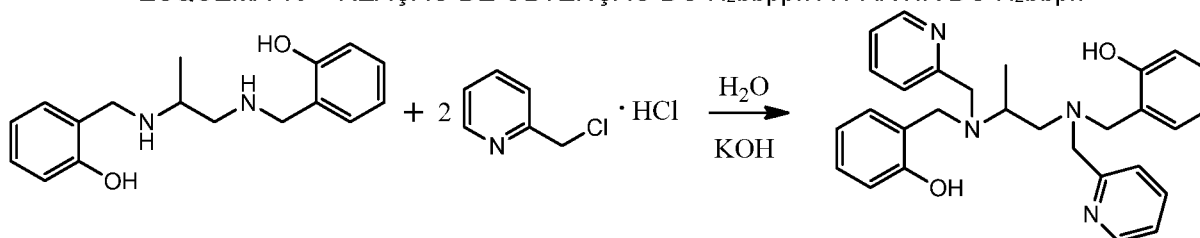
#### Etapa 2: síntese do H<sub>2</sub>bbpn

Nessa etapa, foram utilizados os 4,54 g (16,08 mmol) de H<sub>2</sub>salpn obtidos na etapa anterior e 0,640 g (16,94 mmol) de NaBH<sub>4</sub>, obtendo-se 3,47 g (12,12 mmol; rendimento de 75 %) de H<sub>2</sub>bbpn.

ESQUEMA 18 – REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO H<sub>2</sub>bbpn A PARTIR DO H<sub>2</sub>bbpn

### Etapa 3: síntese do H<sub>2</sub>bbppn

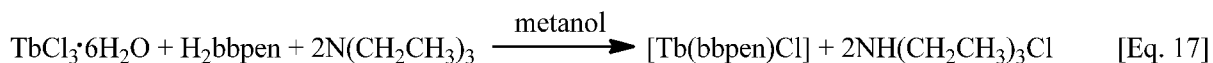
Na última etapa da síntese do pré-ligante H<sub>2</sub>bbppn, foram utilizados 3,47 g (12,1 mmol) do H<sub>2</sub>bbpn e 3,97 g (24,2 mmol) de hidrocloreto de clorometilpiridina. No final de todo o procedimento, foram obtidos 1,20 g de H<sub>2</sub>bbppn, rendimento da etapa de 21 % e rendimento total de 13 %.

ESQUEMA 19 – REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO H<sub>2</sub>bbppn A PARTIR DO H<sub>2</sub>bbppn

### 5.2.4 Síntese do complexo [Tb(bbpen)Cl] (complexo 6)

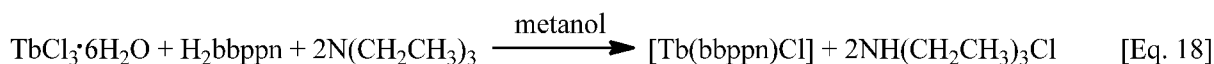
A síntese foi iniciada com a adição de 0,257 g (0,689 mmol) de TbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O e 0,313 g (0,689 mmol) de H<sub>2</sub>bbpen a 40 mL de metanol. Posteriormente foram adicionados 0,190 mL (0,689 mmol) de trietilamina, e a solução incolor formada foi mantida em agitação por 2 horas. Após esse tempo, todo o solvente foi removido e foram adicionados 50 mL de diclorometano ao sólido restante. A mistura formada foi filtrada e o sólido branco retido na placa foi seco a vácuo, coletado e pesado. Por meio desse procedimento, foram obtidos 0,259 g (0,400 mmol) do complexo desejado com um rendimento de 58,0 %. Esse sólido foi analisado pelas técnicas de IV-FT, análise elementar e de fotoluminescência.

Cristais desse complexo foram formados por difusão de vapor de éter etílico sobre uma solução do produto em diclorometano, numa proporção de 3:1. Esses cristais, além de serem submetidos às técnicas de análise mencionadas acima, foram analisados por cristalografia de raios X de monocristal.



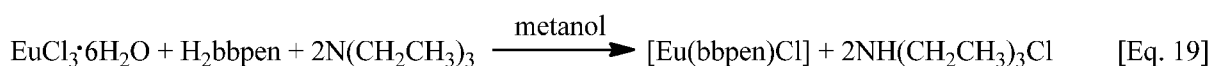
### 5.2.5 Síntese do complexo [Tb(bbppn)Cl] (complexo 7)

O complexo [Tb(bbppn)Cl] foi sintetizado de forma similar ao complexo 6, mantendo-se a proporção dos reagentes. Nessa síntese, foram adicionados 0,160 g (0,340 mmol) de H<sub>2</sub>bbppn, 0,127 g (0,340 mmol) de TbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O e 0,095 mL (0,680 mmol) de trietilamina a 20 mL de metanol. Após realizado todo o procedimento, incluindo o processo de cristalização, obteve-se 0,103 g (0,155 mmol) de um sólido cristalino branco, com rendimento de 46 %. Esse produto foi submetido às mesmas técnicas de análise empregadas na caracterização do composto 6, incluindo a cristalografia de raios X de monocristal.



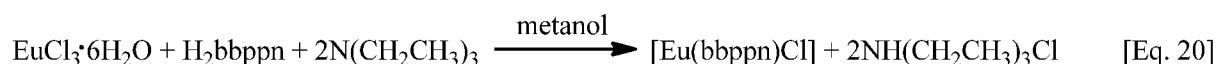
### 5.2.6 Síntese do complexo [Eu(bbpen)Cl] (complexo 8)

O complexo [Eu(bbpen)Cl] foi preparado por uma adaptação da síntese do produto 6. Nesse caso, adicionou-se 0,252 g (0,689 mmol) de EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0,313 g (0,689 mmol) de H<sub>2</sub>bbpen e 0,190 mL de trietilamina a 20 mL de metanol. Após duas horas sob agitação à temperatura ambiente, todo o solvente da mistura reacional foi removido e foram adicionados 40 mL de diclorometano ao sólido amarelo restante, o que deu origem a uma suspensão, que foi posteriormente filtrada. O produto sólido foi seco a vácuo e devidamente caracterizado. Sobre o filtrado, por sua vez, foi feita uma difusão de vapor com éter etílico numa proporção de 1:3, para a formação de cristais. Procedendo dessa forma, foi obtido um total de 0,185 g (0,288 mmol) do complexo desejado com um rendimento de 42 %.



### 5.2.7 Síntese do complexo [Eu(bbppn)Cl] (complexo 9)

Nesta síntese, conduzida de forma similar à do complexo 7, foram adicionados 0,125 g (0,340 mmol) de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,160 g (0,340 mmol) de  $\text{H}_2\text{bbppn}$  e 0,095 mL (0,680 mmol) de trietilamina a 20 mL de metanol. Depois de duas horas de agitação à temperatura ambiente, todo o solvente foi removido da mistura reacional e 40 mL de acetonitrila foram adicionados, o que deu origem a uma suspensão que foi logo em seguida filtrada. O produto sólido amarelo-ouro (0,0361 g; 0,055 mmol; 0,16 % de rendimento) foi seco a vácuo e coletado. Cristais desse complexo foram obtidos por difusão de vapor de éter etílico em uma solução em metanol numa proporção de 3:1.

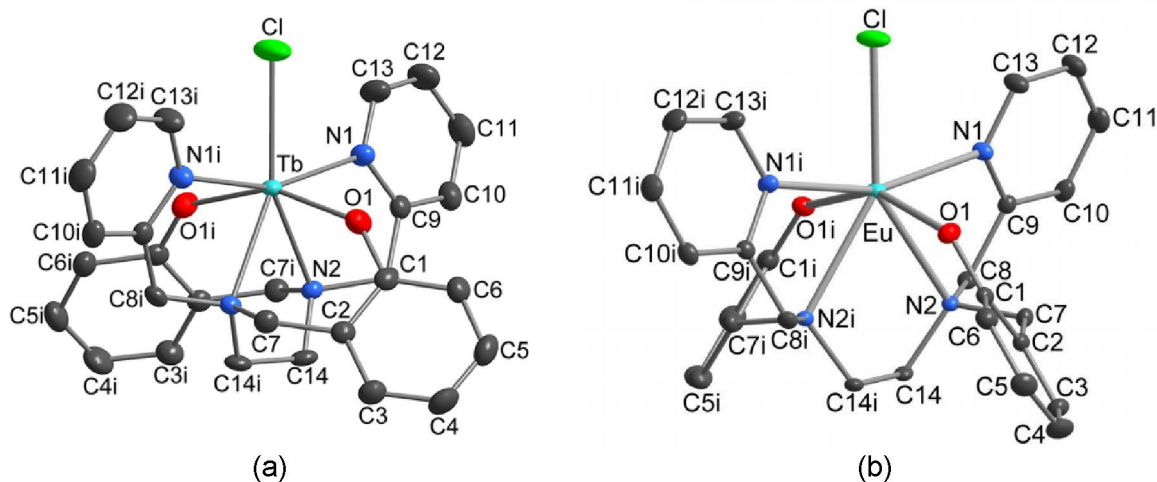


## 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.3.1 Síntese dos complexos [Tb(bbpen)Cl] (complexo 6) e [Eu(bbpen)Cl] (complexo 8)

Cristais incolores do produto 6 e amarelos do complexo 8 foram obtidos por difusão de vapor de éter etílico na solução em diclorometano. A análise desses cristais por cristalografia de raios X revelou as estruturas representadas nas Figura 71 (a) e (b).

FIGURA 71 – REPRESENTAÇÃO DO COMPLEXO 6 (a) E DO COMPLEXO 8 (b)



As duas estruturas são caracterizadas por um íon térbio(III) coordenado ao ligante  $\text{bbpen}^{2-}$  e a um íon cloreto num arranjo que se assemelha a uma bipirâmide de base pentagonal distorcida, na qual os átomos de oxigênio do ligante  $\text{bbpen}^{2-}$  ocupam as posições axiais e os demais átomos doadores se situam na região equatorial.

Os ângulos interatômicos da estrutura molecular do complexo 6 envolvendo o centro metálico e os átomos da região equatorial possuem um valor médio de  $71,81^\circ$ . Numa bipirâmide pentagonal idealizada, esse valor seria igual a  $72^\circ$ . O ângulo envolvendo os átomos  $\text{O1}^i\text{-Tb-O1}$ , por sua vez, caracteriza a distorção em relação à geometria idealizada, apresentando um valor igual a  $153,68(11)^\circ$ , ou seja,  $26,32^\circ$  abaixo do que seria esperado. Os demais comprimentos de ligação e ângulos interatômicos relevantes podem ser vistos na Tabela 16. A estrutura do complexo 8, por sua vez, exibe ângulos bastante próximos aos do complexo 6, como pode ser visto na Tabela 17. Outros dados estruturais relevantes para o complexo 6 podem ser vistos nas Tabelas 18 e 20 e para o complexo 8 nas Tabelas 19 e 21.

TABELA 16 – ÂNGULOS INTERATÔMICOS SELECIONADOS PARA O COMPLEXO 6

Átomos	Ângulos interatômicos ( $^\circ$ )
$\text{O}(1)^i\text{-Tb-O}(1)$	153,68(11)
$\text{O}(1)^i\text{-Tb-N}(1)$	86,67(9)
$\text{O}(1)\text{-Tb-N}(1)$	97,70(9)
$\text{N}(1)\text{-Tb-N}(1)^j$	160,81(12)
$\text{O}(1)^i\text{-Tb-N}(2)^j$	75,96(8)

O(1)-Tb-N(2) <sup>i</sup>	82,45(8)
N(2)-Tb-N(1) <sup>i</sup>	133,48(8)
N(2) <sup>i</sup> -Tb-N(1) <sup>i</sup>	65,52(8)
N(2) <sup>i</sup> -Tb-N(2)	69,57(11)
O(1)-Tb-Cl	103,16(6)
N(1)-Tb-Cl	80,40(6)
N(2)-Tb-Cl	145,22(6)

Código de simetria das posições equivalentes:  $i = -x, y, -z+1/2$

TABELA 17 – ÂNGULOS INTERATÔMICOS SELECIONADOS PARA O COMPLEXO 8

Átomos	Ângulos interatômicos (°)
O(1)-Eu-O(1) <sup>i</sup>	152,27(9)
O(1) <sup>i</sup> -Eu-N(1)	86,71(7)
O(1)-Eu-N(1)	97,60(7)
N(1)-Eu-N(1) <sup>i</sup>	162,05(10)
O(1) <sup>i</sup> -Eu-N(2) <sup>i</sup>	75,21(6)
O(1)-Eu-N(2) <sup>i</sup>	82,00(6)
N(2)-Eu-N(1) <sup>i</sup>	132,68(6)
N(2) <sup>i</sup> -Eu-N(1) <sup>i</sup>	65,09(6)
N(2) <sup>i</sup> -Eu-N(2)	69,24(8)
O(1)-Eu-Cl	103,87(4)
N(1)-Eu-Cl	81,03(5)
N(2)-Eu-Cl	145,38(4)

Código de simetria das posições equivalentes:  $i = -x+2, y, -z+1/2$

TABELA 18 – COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA O COMPLEXO 6

Átomos	Comprimento de ligação (Å)
Tb-O(1)	2,177(2)
Tb-N(1)	2,575(3)
Tb-N(2)	2,597(2)
Tb-Cl	2,6805(9)

TABELA 19 – COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS DO COMPOSTO 8

Átomos	Comprimento de ligação (Å)
Eu-O(1)	2,1994(17)
Eu-N(2)	2,6230(19)
Eu-N(1)	2,595(2)
Eu-Cl	2,7083(7)

TABELA 20 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS OBTIDOS PARA O COMPLEXO 6

Fórmula química	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Tb
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	646,91
Sistema cristalino, grupo especial	Ortorrômico, C222 <sub>1</sub>
Temperatura de coleta (K)	297(3)
a; b; c (Å)	8,7426(10); 17,214(2); 17,0609(19)
V (Å <sup>3</sup> )	2567,6(5)
Z	4
Tipo de radiação utilizada	MoK $\alpha$
Coeficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	2,894
Tamanho do cristal (mm)	0,340 x 0,282 x 0,040
Número de reflexões coletadas	222924
Número de reflexões independentes	2968
R <sub>int</sub>	0,096
R <sub>obs</sub>	0,016
S	1,062

TABELA 21 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS DA ESTRUTURA DO COMPLEXO 8

Fórmula química	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> ClEuN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	639,95
Sistema cristalino, grupo especial	Ortorrômico, C 222 <sub>1</sub>

Temperatura de coleta (K)	299(2)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	8,7716(5); 17,2414(11); 17,0507(10)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2578,7(3)
<i>Z</i>	4
Tipo de radiação utilizada	Mo K $\alpha$
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	2,569
Tamanho do cristal (mm)	0,581 x 0,485 x 0,320
Número de reflexões coletadas	133031
Número de reflexões independentes	2977
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,027
<i>R</i> <sub>obs</sub>	0,012
<i>S</i>	1,190

Nos dados das Tabelas 18 e 19, observa-se uma pequena diferença entre os comprimentos de ligação do complexo 6 e os seus correspondentes do complexo 8. Essa diferença é um reflexo da variação do raio iônico entre os centros metálicos dos dois compostos.<sup>104 105</sup>

A análise por IV-TF dos cristais dos complexos 6 e 8 corrobora as considerações feitas a partir da cristalografia de raios X. Nas Figura 72 e 73, as linhas preta e vermelha correspondem aos espectros de absorção dos complexos e do pré-ligante H<sub>2</sub>bbpen, respectivamente. Já na Figura 74, encontra-se uma sobreposição entre os espectros dos complexos 6 e 8. Nos dois primeiros conjuntos de espectros, é possível observar a presença de várias bandas dos complexos que são comuns a ambos os espectros, muitas das quais se encontram deslocadas, em um evidente sinal de que a coordenação entre o pré-ligante e o centro metálico de fato ocorreu. É o que acontece com a banda em 1240 cm<sup>-1</sup> no espectro do pré-ligante, atribuída ao estiramento C–O nos grupos fenólicos. No espectro do complexo 6, por exemplo, essa banda se situa em 1289 cm<sup>-1</sup>.<sup>106; 107; 108; 109 110</sup>



FIGURA 72 – RECORTE DOS ESPECTROS DE IV-TF DO COMPLEXO 6 (EM PRETO) E DO PRÉ-LIGANTE H<sub>2</sub>bbpen (EM VERMELHO)

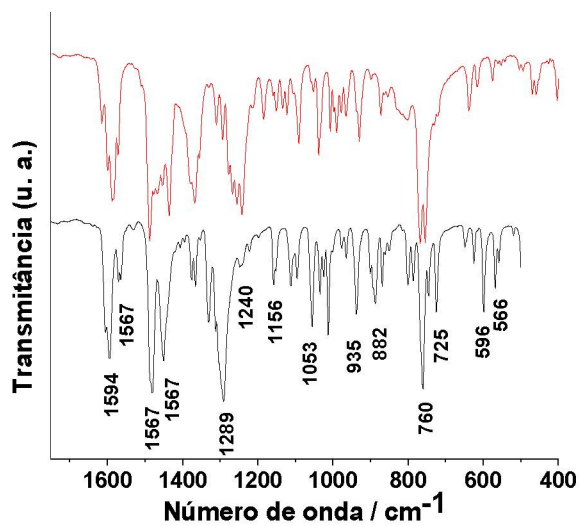


FIGURA 73 – RECORTE DOS ESPECTROS DE IV-TF DO COMPLEXO 8 (EM PRETO) E DO PRÉ-LIGANTE H<sub>2</sub>bbpen (EM VERMELHO)

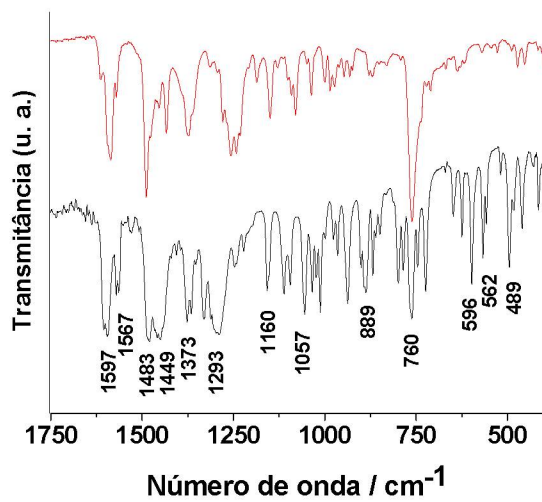
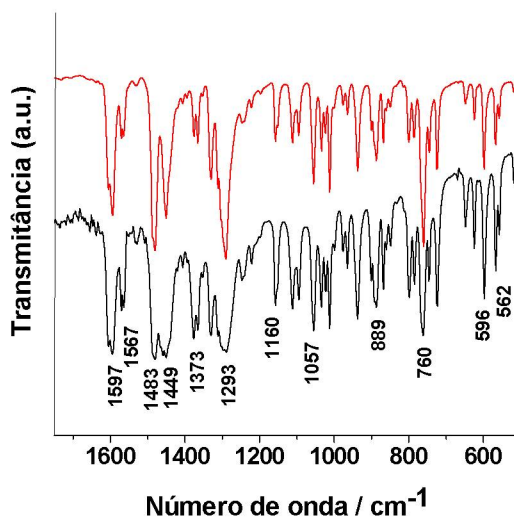


FIGURA 74 – SOBREPOSIÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE IV-TF DO COMPLEXO 8 (EM PRETO) E DO COMPLEXO 6 (EM VERMELHO)



Os resultados da análise elementar realizada com os cristais dos complexos 6 e 8 estão reunidos na Tabela 22. Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio se encontram em concordância, dentro dos limites aceitáveis, com o que seria esperado para a formulação de ambos os complexos.

TABELA 22 – RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR DOS COMPLEXOS 6 E 8

	<b>Carbono</b>	<b>Hidrogênio</b>	<b>Nitrogênio</b>
<b>Porcentagem calculada para a formulação total do complexo 6</b>	51,98%	4,36%	8,66%
<b>Porcentagem determinada experimentalmente para o complexo 6</b>	51,32%	4,44%	8,69%
<b>Porcentagem calculada para a formulação total do complexo 8</b>	52,55%	4,41%	8,75%
<b>Porcentagem determinada experimentalmente para o complexo 8</b>	52,57%	4,44%	9,46%

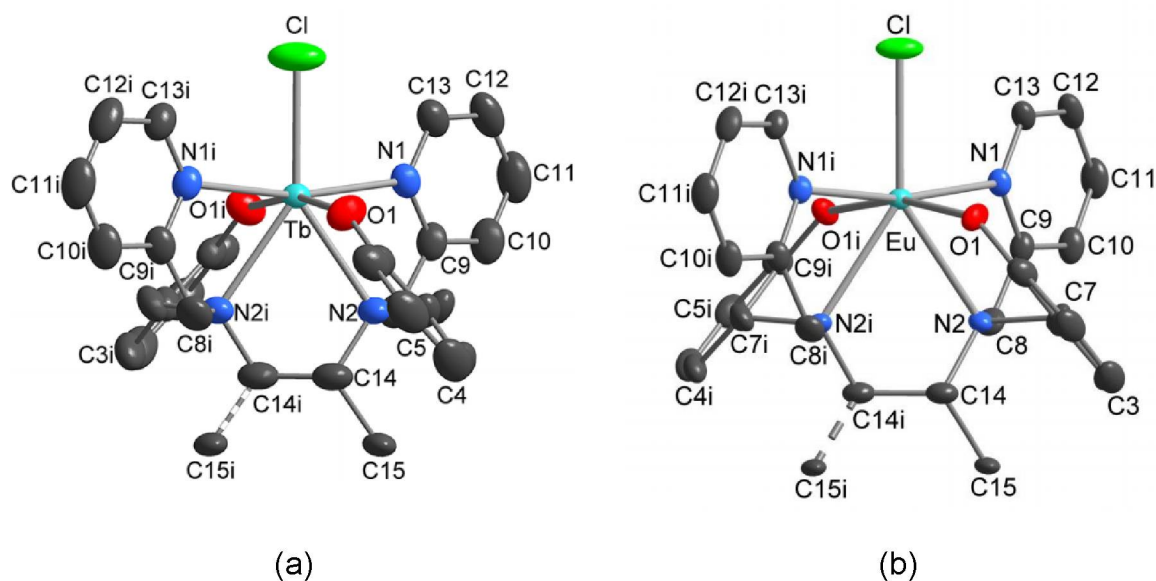
### 5.3.2 Síntese dos complexos [Tb(bbppn)Cl] (complexo 7) e [Eu(bbppn)Cl] (complexo 9)

Assim como para os complexos 6 e 8, cristais incolores e amarelos foram obtidos para os complexos 7 e 9, respectivamente. Esses cristais foram analisados por cristalografia de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho médio, análise elementar e espectroscopia de fotoluminescência.

A análise por cristalografia de raios X desses cristais revelou uma estrutura molecular muito similar àquela observada para o composto 6 [Figuras 75 (a) e (b)], com o centro metálico numa geometria de bipirâmide de base pentagonal distorcida. Os átomos de nitrogênio do ligante hexadentado e o cloreto ocupam as posições equatoriais desse arranjo e os átomos de oxigênio dos fenolatos ocupam as posições axiais.

Já a estrutura cristalina do complexo 7 é diferente daquela observada para 6. O complexo com  $\text{bbpen}^{2-}$  (produto 6) cristaliza no sistema ortorrômbico (grupo espacial  $C222_1$ ), enquanto 7 cristaliza no sistema monoclinico (grupo espacial  $Cc$ ). Este é um reflexo da presença de uma metila a mais na porção diamina do ligante  $\text{bbppn}^{2-}$  em relação ao  $\text{bbpen}^{2-}$  presente no complexo 6.

FIGURA 75 – REPRESENTAÇÃO DOS COMPLEXOS 7 E 9



As tabelas a seguir reúnem os demais dados estruturais referentes aos produtos 7 e 9. Os principais ângulos interatômicos dos dois produtos podem ser

vistos nas Tabelas 23 e 24. Com relação a esses dados, podem-se ser feitas as mesmas considerações que aquelas que foram pontuadas para os complexos 6 e 8. Os principais comprimentos de ligação dos dois compostos estão reunidos nas Tabelas 25 e 26 e seus dados cristalográficos nas Tabelas 27 e 28.

Para os comprimentos de ligação, observa-se a mesma tendência de aumento nas ligações correspondentes no composto 9 em relação ao seu análogo como um reflexo da diferença no tamanho do íon európio(III) em relação ao íon térbio(III).

TABELA 23 – ÂNGULOS INTERATÔMICOS SELECIONADOS PARA O COMPOSTO 7

<b>Átomos</b>	<b>Ângulos</b>
O(1) <sup>i</sup> -Tb-O(1)	165,83(13)
O(1) <sup>i</sup> -Tb-N(1)	79,68(9)
O(1)-Tb-N(1)	101,76(9)
O(1) <sup>i</sup> -Tb-N(1) <sup>i</sup>	101,76(9)
O(1)-Tb-N(1) <sup>i</sup>	79,68(9)
N(1)-Tb-N(1) <sup>i</sup>	168,47(14)
O(1) <sup>i</sup> -Tb-N(2)	94,35(10)
O(1)-Tb-N(2)	73,79(9)
N(1)-Tb-N(2)	65,94(9)
N(1) <sup>i</sup> -Tb-N(2)	124,98(9)
O(1) <sup>i</sup> -Tb-Cl	97,09(6)
O(1)-Tb-Cl	97,09(6)
N(1)-Tb-Cl	84,23(7)
N(1) <sup>i</sup> -Tb-Cl	84,23(7)
N(2)-Tb-Cl	145,47(6)
O(1) <sup>i</sup> -Tb-N(2) <sup>i</sup>	73,79(9)
O(1)-Tb-N(2) <sup>i</sup>	91,6(4)
N(1)-Tb-N(2) <sup>i</sup>	124,98(9)

TABELA 24 – ÂNGULOS INTERATÔMICOS SELECIONADOS PARA O COMPOSTO 9

<b>Átomos</b>	<b>Ângulos</b>
O(1) <sup>i</sup> -Eu-O(1)	165,8(2)

O(1) <sup>i</sup> -Eu-N(1)	80,39(17)
O(1)-Eu-N(1)	100,86(17)
O(1) <sup>i</sup> -Eu-N(1) <sup>i</sup>	100,86(17)
O(1)-Eu-N(1) <sup>i</sup>	80,39(17)
N(1) <sup>i</sup> -Eu-N(1)	170,1(3)
O(1)-Eu-N(2) <sup>i</sup>	94,55(18)
O(1) <sup>i</sup> -Eu-N(2) <sup>i</sup>	73,56(17)
N(1)-Eu-N(2)	65,04(18)
N(1)-Eu-N(2) <sup>i</sup>	124,36(18)
O(1)-Eu-Cl	97,10(12)
O(1) <sup>i</sup> -Eu-Cl	97,10(12)
N(1)-Eu-Cl	85,04(13)
N(1) <sup>i</sup> -Eu-Cl	85,04(13)
N(2)-Eu-Cl	145,47(11)
O(1)-Eu-N(2)	73,56(17)
O(1) <sup>i</sup> -Eu-N(2)	94,55(18)
N(1) <sup>i</sup> -Eu-N(2)	124,37(18)

Código de simetria das posições equivalentes:  $-x+1, y, -z+3/2$

TABELA 25 – COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS DO COMPOSTO 7

Átomos	Comprimento de ligação (Å)
Tb-O(1)	2,187(2)
Tb-N(1)	2,560(3)
Tb-N(2)	2,596(3)
Tb-Cl	2,5971(15)

TABELA 26 – COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO SELECIONADOS PARA O COMPOSTO 9

Átomos	Comprimento de ligação (Å)
Eu-O(1)	2,196(4)
Eu-N(1)	2,597(5)
Eu-N(2)	2,626(5)
Eu-Cl	2,633(3)

TABELA 27 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS OBTIDOS PARA O COMPLEXO 7

Fórmula química	C <sub>29</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Tb
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	660,94
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, C2/c
Temperatura de coleta (K)	298(2)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	17,7057(10), 10,298(3), 15,083(5)
<i>β</i>	103,765(11)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2671,7(14)
<i>Z</i>	4
Tipo de radiação utilizada	MoK $\alpha$
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	2,781
Tamanho do cristal (mm)	0,323 x 0,236 x 0,195
Número de reflexões coletadas	145294
Número de reflexões independentes	3068
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,063
<i>R</i> <sub>obs</sub>	0,026
<i>S</i>	1,096

TABELA 28 – DADOS CRISTALOGRAFICOS DO COMPOSTO 9

Fórmula química	C <sub>29</sub> H <sub>30</sub> ClEuN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	653,98
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, C2/c
Temperatura de coleta (K)	302(2) K
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	17,753(5); 10,356(3); 15,114(4)
<i>β</i>	103,408(9)°
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2702,8(12)

Z	4
Tipo de radiação utilizada	Mo $K\alpha$
Coefficiente de absorção ( $\text{mm}^{-1}$ )	2,453
Tamanho do cristal (mm)	0,363 x 0,251 x 0,084
Número de reflexões coletadas	139717
Número de reflexões independentes	3101
$R_{\text{int}}$	0,065
$R_{\text{obs}}$	0,043
S	1,225

As análises por IV-TF dos complexos 7 e 9 tiveram como resultado espectros similares aos dos complexos 6 e 8, conforme esperado. Desse modo, as considerações feitas no tópico 5.3.1 também são válidas para o complexo 7. Há, porém, algumas pequenas diferenças em algumas regiões do espectro, como pode ser visto na Figura 76 como um reflexo da diferença de simetria entre os dois complexos, em conformidade com as análises das estruturas molecular e cristalina. Comparações podem ser vistas nas Figuras 76 e 77, em que são apresentadas sobreposições dos espectros dos complexos 7 e 9 e do complexo 6, as quais evidenciam as similaridades estruturais.

FIGURA 76 – RECORTE DOS ESPECTROS DE IV-TF DO COMPLEXO 6 (EM VERMELHO) E DO COMPLEXO 7 (EM PRETO)

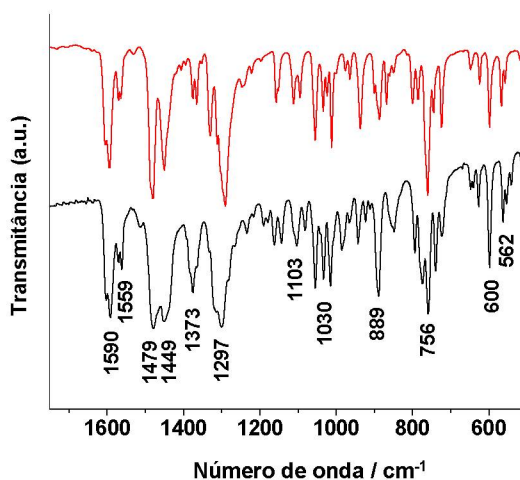
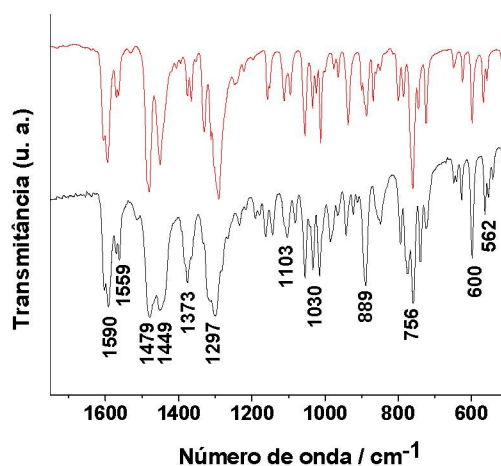


FIGURA 77 – SOBREPOSIÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE IV-TF DO COMPLEXO 7 (EM PRETO) E DO COMPLEXO 9 (EM VERMELHO)



Os resultados da análise elementar com os complexos 7 e 9 podem ser vistos na Tabela 29. Assim como o que foi relatado para os complexos 6 e 8, estes resultados se encontram em conformidade com o que seria esperado

TABELA 29 – RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR DOS COMPLEXOS 7 E 9

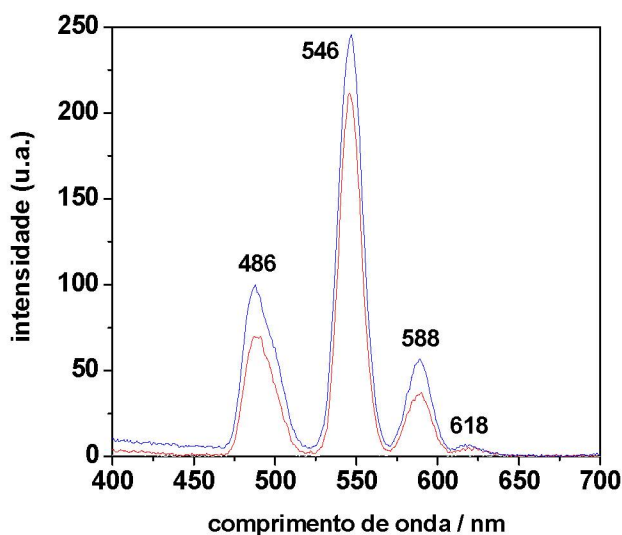
	<b>Carbono</b>	<b>Hidrogênio</b>	<b>Nitrogênio</b>
<b>Porcentagem calculada para a formulação total do complexo 7</b>	52,70%	4,57%	8,48%
<b>Porcentagem determinada experimentalmente do complexo 7</b>	51,21%	4,47%	8,75%
<b>Porcentagem calculada para a formulação total do complexo 9</b>	53,26%	4,62%	8,57%
<b>Porcentagem determinada experimentalmente do complexo 9</b>	54,36%	4,84%	9,53%



### 5.3.3 Análise dos espectros de emissão dos complexos 6, 7, 8 e 9

Os complexos 6, 7, 8 e 9 foram submetidos à análise de fotoluminescência à temperatura ambiente. Os espectros de emissão dos quatro complexos foram registrados em solução com metanol numa concentração de  $4,9 \times 10^{-3}$  mol/L, com excitação realizada em 314 nm. Na Figura 78, pode-se observar em vermelho o espectro do complexo 5 e em azul o espectro do complexo 6 obtidos nas mesmas condições de análise. Nos dois espectros, são observados os sinais característicos da emissão do íon térbio(III) na região entre 450 e 650 nm. Esses sinais são originários das transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 6, 5, 4$  e  $3$ ).<sup>111</sup> O sinal de maior intensidade (aproximadamente 546 nm) é referente ao decaimento  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , em concordância com relatos na literatura para complexos de térbio(III) com quelantes que atuam como ligantes antena.<sup>111; 112; 113</sup> Os sinais em 490 e 587 nm advêm de transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ . Ainda é possível ver um sinal de baixa intensidade em 620 nm, que é proveniente da transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ .

FIGURA 78 – ESPECTROS DE EMISSÃO DOS COMPLEXOS 6 E 7 EM SOLUÇÃO COM METANOL ( $4,9 \times 10^{-3}$  mol/L) À TEMPERATURA AMBIENTE ( $\lambda_{excitação} = 314$  nm)



Diferentemente dos complexos 6 e 7, os complexos 8 e 9 não apresentaram fotoluminescência, nem no estado sólido nem em solução. Uma explicação para este fato pode estar relacionada com uma incompatibilidade da energia dos estados tripleto ( $^3T_1$ , Figura 15) dos ligantes com o estado  $4f^6$  do íon európio(III), dificultando a transferência de energia do ligante para o centro metálico. Na Figura 16 (Introdução),

observa-se que o estado  ${}^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{\text{III}}$  possui uma energia significativamente menor do que a do estado excitado  ${}^5D_4$  do íon  $\text{Tb}^{\text{III}}$ . Essa diferença de energia pode ser grande o suficiente para explicar a diferença do comportamento óptico entre os complexos analisados.

Comportamento semelhante de emissão envolvendo complexos similares (entre si) de  $\text{Eu}^{\text{III}}$  e  $\text{Tb}^{\text{III}}$  foi também observada muito recentemente com quatro ligantes derivados do macrociclo amínico pycen, 3,6,9,15-tetra-azabicyclo[9,3,1]-pentadeca-1(15),11,13-trieno. Nesses sistemas, os valores de rendimento quântico de emissão,  $\Phi$ , determinados em solução para os complexos de európio(III) ( $\Phi_{(L1,L2)} = 6\%$ ,  $\Phi_{L3} = 16\%$ ,  $\Phi_{L4} = 22\%$ ) são significativamente mais baixos do que os registrados para os análogos de térbio(III) ( $\Phi_{L1} = 53\%$ ,  $\Phi_{L2} = 22\%$ ,  $\Phi_{(L3,L4)} = 90\%$ ), possivelmente devido às diferenças de energia já mencionadas.<sup>114</sup>

Os complexos 6 e 7 já foram encaminhados para medidas de rendimento quântico e tempo de vida de estados excitados na Universidade de Aveiro (Portugal), numa colaboração com o Laboratório de Nanomateriais Inorgânicos Funcionais e Híbridos Orgânico-Inorgânicos, liderado pelo Prof. Dr. Luís Dias Carlos. Esta parceria foi viabilizada pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andreia Gerniski Macedo, do Departamento de Física da UTFPR campus Curitiba.

#### **5.3.4 Análises magnéticas dos complexos $[\text{Tb}(\text{bbpen})\text{Cl}]$ (complexo 6) e $[\text{Tb}(\text{bbppn})\text{Cl}]$ (complexo 7)**

As análises magnéticas com os complexos 6 e 7 deram origem aos resultados descritos a seguir. Nesses resultados, é dada ênfase às análises de magnetometria AC que, conforme indicado no tópico 4.3.1.1, são bastante úteis na obtenção de informações importantes acerca do processo de retenção e relaxamento da magnetização em compostos que se comportam como SMM ou SIM.

Os resultados das medidas de susceptibilidade magnética com a aplicação de um campo magnético oscilante se encontram reunidos nas Figuras 79 e 80, respectivamente. Nesses gráficos, observa-se uma variação de  $\chi'_{\text{M}}$  e  $\chi''_{\text{M}}$  em função da temperatura com a aplicação de um campo estático de 1 kOe. De acordo com a discussão no tópico 4.3.1.1, a variação de  $\chi''_{\text{M}}$  indica a ocorrência de relaxação lenta

da magnetização, uma das condições necessárias para que um determinado composto possa ser caracterizado como SMM ou SIM.

FIGURA 79 – VARIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA AC DO COMPLEXO 6 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NA PRESENÇA DE UM CAMPO MAGNÉTICO ESTÁTICO DE 1 kOe, COM FREQUÊNCIAS DO CAMPO OSCILANTE ENTRE 10 E 10.000 Hz

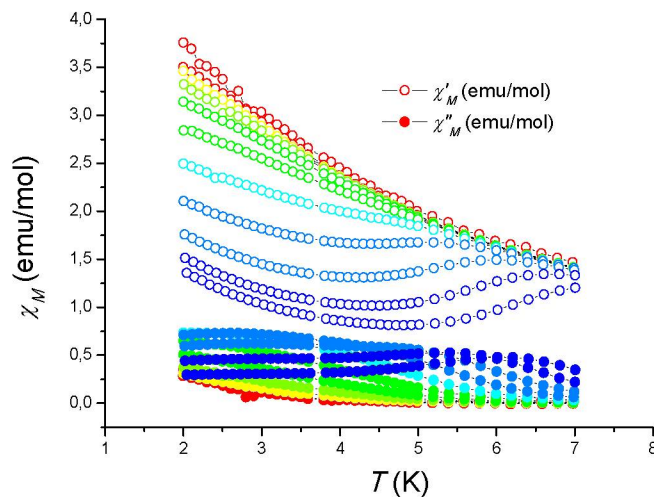
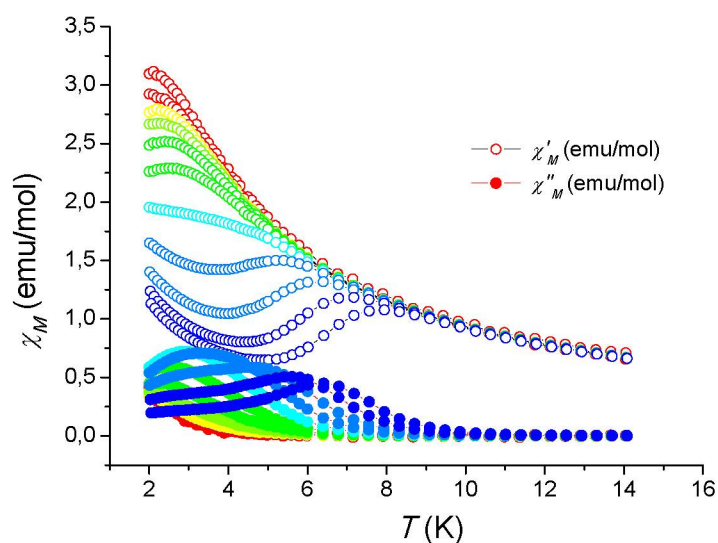


FIGURA 80 – VARIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA AC DO COMPLEXO 7 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NA PRESENÇA DE UM CAMPO MAGNÉTICO ESTÁTICO DE 1 kOe, COM FREQUÊNCIAS DO CAMPO OSCILANTE ENTRE 10 E 10.000 Hz



As Figuras 81 e 82, por sua vez, apresentam a variação da magnetização (M) separada nas suas componentes em fase (M') e fora de fase (M'') com o campo

oscilante aplicado nas medidas de magnetometria AC. Assim como para  $\chi''$ , o valor de  $M''$  está diretamente relacionado à ocorrência da relaxação lenta da magnetização. Nos gráficos das Figuras 81 e 82,  $M''$  tem valor nulo na ausência de campo magnético, o que indica que os dois compostos analisados não apresentam relaxação lenta da magnetização nesta condição específica, embora a apresentem na presença de campo estático como mostrado nas Figuras 79 e 80.

A ausência de relaxação lenta da magnetização nos complexos 6 e 7 pode ser uma consequência do fato de que o térbio(III) é um íon não-Kramers,<sup>115</sup> o que o torna muito sensível ao ambiente químico no qual ele se encontra inserido e dificulta a existência de um estado fundamental  $\pm M_J$  duplamente degenerado (dubleto de Kramers) em campos ligantes de baixa simetria na ausência de um campo magnético, o que é essencial para a existência de uma barreira energética para a inversão da magnetização.<sup>25; 116</sup>

O mesmo não pode ser dito dos complexos  $[\text{Dy}(\text{bbpen})\text{Cl}]$  e  $[\text{Dy}(\text{bbppn})\text{Cl}]$  citados no tópico 5.1, que apresentam uma alta barreira energética para a inversão da magnetização. Nesses compostos, o centro metálico se trata do íon disprósio(III), que é caracterizado como um íon Kramers.

FIGURA 81 – VARIAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO (M) EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DO CAMPO ESTÁTICO NA PRESENÇA DE CAMPO MAGNÉTICO AC APLICADO SOBRE A AMOSTRA DO COMPLEXO 6. FREQUÊNCIAS DE CAMPO OSCILANTE: 30 Hz (LINHA VERMELHA); 300 Hz (VERDE) E 3000 Hz (AZUL)

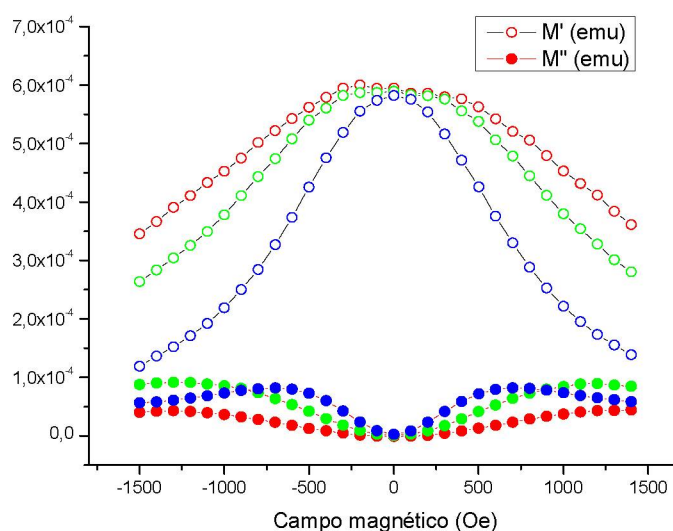
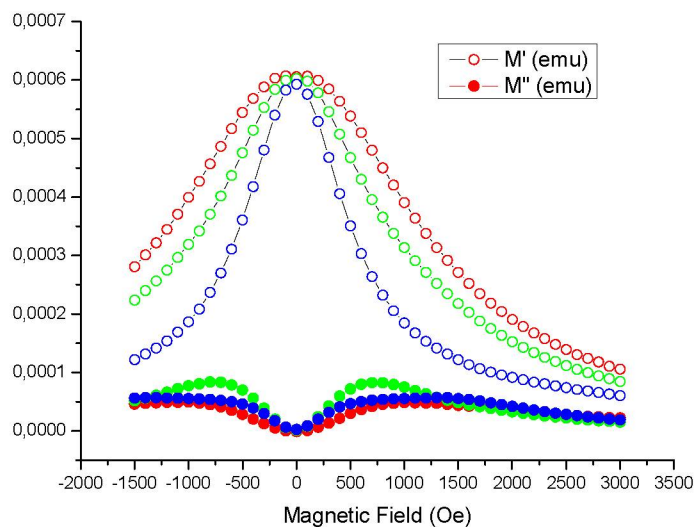




FIGURA 82 – VARIÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DO CAMPO ESTÁTICO NA PRESENÇA DE CAMPO MAGNÉTICO AC APLICADO SOBRE A AMOSTRA DO COMPLEXO 7. FREQUÊNCIAS DE CAMPO OSCILANTE: 30 Hz (LINHA VERMELHA); 300 Hz (VERDE) E 3000 Hz (AZUL)



#### 5.4 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O SISTEMA DISCUTIDO NESTE CAPÍTULO

As reações entre os ligantes  $bbpen^{2-}$  e  $bbppn^{2-}$  e os íons  $Tb^{III}$  e  $Eu^{III}$  deram origem a quatro complexos mononucleares, três dos quais inéditos. O complexo 6, que já havia sido sintetizado no nosso grupo de pesquisa pelo doutorando Pasquale Totaro e posteriormente pela mestrandia Thaianie Gregório, foi novamente sintetizado e caracterizado neste trabalho, utilizando-se para isso um procedimento de síntese distinto com bom rendimento. Embora o procedimento de síntese empregado anteriormente tenha fornecido um rendimento superior (próximo a 100 %), a síntese empregada nesse trabalho foi realizada partindo-se de um precursor de lantanídeo mais barato e acessível ( $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  em comparação com o cloreto anidro do mesmo metal, utilizado anteriormente) por meio de um procedimento mais direto. Os complexos 7, 8 e 9 são inéditos e também foram sintetizados a partir de um precursor de lantanídeo hidratado, inclusive para o európio(III).

As análises de luminescência revelaram que os dois complexos de térbio(III) demonstram ser bons emissores. O mesmo não pode ser dito sobre os complexos com európio(III), infelizmente. A incompatibilidade entre os níveis energéticos que

participam do processo de transferência de energia entre o ligante e o centro metálico é apontada como provável causa desse comportamento distinto.

As análises das propriedades magnéticas dos compostos 6 e 7 demonstram que esses compostos exibem uma relaxação lenta da magnetização apenas na presença de um campo magnético estático aplicado, provavelmente devido à ocorrência de tunelamento quântico na ausência desse campo.

Os resultados dos estudos de luminescência e propriedades magnéticas obtidos para os complexos analisados nessa frente de trabalho dão margem para que estudos mais aprofundados sejam realizados através da modulação dessas propriedades com alterações estruturais nos seus ligantes e no tipo de centro metálico. Essa possibilidade pode ser apontada como uma perspectiva de continuidade desse trabalho a ser desenvolvida no nosso grupo de pesquisa.



## **CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES**

Esse trabalho tinha como objetivo a síntese de complexos de lantanídeos que viessem a se comportar como magnetos de uma molécula (SMM) ou que apresentassem propriedades fotoluminescentes. Para isso, foram selecionadas várias frentes independentes. Em uma delas, o intuito era o de se obter complexos heteronucleares de lantanídeos e metais do bloco d, com ligantes já utilizados em trabalhos desenvolvidos anteriormente no nosso grupo de pesquisa, que possuíssem um comportamento de SMM.

O objetivo inicial de se obter os complexos heteronucleares desejados foi alcançado, conforme relatado no capítulo 4. As análises de magnetometria com o complexo 1 demonstraram, entretanto, que esse sistema não favorece a anisotropia magnética que garanta o comportamento de SMM. A dificuldade de se obter os complexos numa quantidade e pureza adequada consistem em limitações consideráveis para esse sistema

A segunda frente de trabalho envolveu a tentativa de síntese de complexos mono- e polinucleares de lantanídeos com ligantes porfirínicos ainda com o intuito de se obter magnetos de uma molécula. Essa frente de trabalho foi iniciada com a síntese dos pré-ligantes e esbarrou em uma série de problemas já nessa etapa inicial, os quais estão relacionados principalmente com a dificuldade de se obter os precursores de cada ligante na sua forma pura. Esse é um sistema que ainda se encontra em aberto para estudos futuros, uma vez que as suas limitações apresentadas são mais passíveis de serem contornadas.

No capítulo 5, o foco desse trabalho, além de estar voltado para a síntese de *single-ion magnets* (SIM), também envolvia o estudo das propriedades de luminescência que complexos de lantanídeos podem apresentar. Os resultados das análises magnéticas e de luminescência realizadas com os complexos dessa frente de trabalho demonstram ser possível a continuidade dos estudos com a síntese de novos complexos com ligantes análogos e diferentes íons lantanídeos com o intuito de se modular e potencializar essas propriedades.



## **CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1 GATTESCHI, D.; SESSOLI, R. Molecular nanomagnets: the first 10 years. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272–276, Part 2, n. 0, p. 1030-1036, 2004.
- 2 CAVALLINI, M. et al. Single molecule magnets: from thin films to nano-patterns. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 6, p. 784-793, 2008.
- 3 HILL, S. **Magnetization tunneling in high-symmetry Mn<sub>12</sub> single-molecule magnets**. 2013. 128-135
- 4 LIS, T. Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate. **Acta Crystallographica Section B**, v. 36, n. 9, p. 2042-2046, 1980.
- 5 GUEDES, G. P. et al. Compostos magnéticos moleculares: o desenvolvimento de novos materiais magnéticos nanoestruturados. **Química Nova**, v. 33, p. 1756-1764, 2010.
- 6 AUBIN, S. M. J. et al. Distorted MnIVMnIII<sub>3</sub> Cubane Complexes as Single-Molecule Magnets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 33, p. 7746-7754, 1996/01/01 1996.
- 7 GOSWAMI, S.; MONDAL, A. K.; KONAR, S. Nanoscopic molecular magnets. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 2, n. 8, p. 687-712, 2015.
- 8 WOODRUFF, D. N.; WINPENNY, R. E. P.; LAYFIELD, R. A. Lanthanide Single-Molecule Magnets. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 7, p. 5110-5148, 2013/07/10 2013.
- 9 DRAGO, R. S. **Physical Methods for Chemists**. Surfside Scientific Publishers, 1992.
- 10 CHRISTOU, G. et al. Single-Molecule Magnets. **MRS Bulletin**, v. 25, n. 11, p. 66-71, 2000.
- 11 THOMAS, L. L., F.; BALLOU, R.; GATTESCHI, D.; SESSOLI, R.; BARBARA, B. Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. **Nature**, v. 383, n. 6596, p. 145-147, 1996.

- 12 MANNINI, M. et al. XAS and XMCD Investigation of Mn<sub>12</sub> Monolayers on Gold. **Chemistry – A European Journal**, v. 14, n. 25, p. 7530-7535, 2008.
- 13 BARRA, A. L. et al. Single-Molecule Magnet Behavior of a Tetranuclear Iron(III) Complex. The Origin of Slow Magnetic Relaxation in Iron(III) Clusters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 22, p. 5302-5310, 1999/06/01 1999.
- 14 ACCORSI, S. et al. Tuning Anisotropy Barriers in a Family of Tetrairon(III) Single-Molecule Magnets with an S = 5 Ground State. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 14, p. 4742-4755, 2006/04/01 2006.
- 15 BARRA, A.-L. et al. New Single-Molecule Magnets by Site-Specific Substitution: Incorporation of “Alligator Clips” into Fe<sub>4</sub> Complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2007, n. 26, p. 4145-4152, 2007.
- 16 CORNIA, A. et al. Slow quantum relaxation in a tetrairon(III) single-molecule magnet. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, n. 12–13, p. 3481-3488, 9/1/ 2008.
- 17 MANNINI, M. P., F; DANIELI, C; TOTTI, F; SORACE, L; SAINTAVIT, PH; ARRIO, M, A; OTERO, E; JOLY, L; CEZAR, J. C.; CORNIA, A; SESSOLI, R; . Quantum tunnelling of the magnetization in a monolayer of oriented single-molecule magnets. **Nature**, v. 468, n. 7322, p. 417-421, 2010.
- 18 BRECHIN, E. K. Using tripodal alcohols to build high-spin molecules and single-molecule magnets. **Chemical Communications**, n. 41, p. 5141-5153, 2005.
- 19 PRESCIMONE, A. et al. Studies of a linear single-molecule magnet. **Dalton Transactions**, n. 45, p. 5282-5289, 2007.
- 20 TOTARO, P. et al. A new approach to the synthesis of heteronuclear propeller-like single molecule magnets. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 13, p. 4416-4426, 2013.
- 21 ZHANG, J. T. P. **Lanthanide Single Molecule Magnets**. Springer, 2015. 211
- 22 SIEVERS, J. Asphericity of 4f-shells in their Hund's rule ground states. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 45, n. 4, p. 289-296, December 01 1982.
- 23 SKOMSKI, R.; SELLMYER, D. J. Anisotropy of rare-earth magnets. **Journal of Rare Earths**, v. 27, n. 4, p. 675-679, 2009/08/01/ 2009.

- 24 ISHIKAWA, N. et al. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 29, p. 8694-8695, 2003/07/01 2003.
- 25 RINEHART, J. D.; LONG, J. R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. **Chemical Science**, v. 2, n. 11, p. 2078-2085, 2011.
- 26 TANAKA, D. et al. Proton-induced switching of the single molecule magnetic properties of a porphyrin based TbIII double-decker complex. **Chemical Communications**, v. 48, n. 63, p. 7796-7798, 2012.
- 27 VICENTE, M. D. G. H.; SMITH, K. M. Syntheses and Functionalizations of Porphyrin Macrocycles. **Current organic synthesis**, v. 11, n. 1, p. 3-28, 2014.
- 28 LINDSEY, J. S. **The Porphyrin Handbook**. San Diego: Academic Press, 2000.
- 29 SULWAY, S. A. et al. Single-molecule magnetism in cyclopentadienyl-dysprosium chlorides. **Chemical Communications**, v. 48, n. 10, p. 1508-1510, 2012.
- 30 ADLER, A. D. et al. A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 32, n. 2, p. 476-476, 1967/02/01 1967.
- 31 ADLER, A. D. et al. A mechanistic study of the synthesis of meso-tetraphenylporphin. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 5, n. 5, p. 669-678, 1968.
- 32 KYATSKAYA, S. et al. Anchoring of Rare-Earth-Based Single-Molecule Magnets on Single-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 42, p. 15143-15151, 2009/10/28 2009.
- 33 CANDINI, A. et al. Graphene Spintronic Devices with Molecular Nanomagnets. **Nano Letters**, v. 11, n. 7, p. 2634-2639, 2011/07/13 2011.
- 34 KATOH, K.; KOMEDA, T.; YAMASHITA, M. Surface morphologies, electronic structures, and Kondo effect of lanthanide(iii)-phthalocyanine molecules on Au(111) by using STM, STS and FET properties for next generation devices. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 20, p. 4708-4723, 2010.

- 35 CHAMBRIER, I. et al. Synthesis of Porphyrin–CdSe Quantum Dot Assemblies: Controlling Ligand Binding by Substituent Effects. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 15, p. 7368-7380, 2015/08/03 2015.
- 36 AKO, A. M. et al. A [Mn<sub>18</sub>Dy] SMM resulting from the targeted replacement of the central MnII in the S = 83/2 [Mn<sub>19</sub>]-aggregate with DyIII. **Chemical Communications**, n. 5, p. 544-546, 2009.
- 37 MEREACRE, V. et al. Heterometallic [Mn<sub>5</sub>-Ln<sub>4</sub>] Single-Molecule Magnets with High Anisotropy Barriers. **Chemistry – A European Journal**, v. 14, n. 12, p. 3577-3584, 2008.
- 38 MISHRA, A. et al. Initial Observation of Magnetization Hysteresis and Quantum Tunneling in Mixed Manganese–Lanthanide Single-Molecule Magnets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 48, p. 15648-15649, 2004/12/01 2004.
- 39 LIN, P.-H. et al. An unsymmetrical coordination environment leading to two slow relaxation modes in a Dy<sub>2</sub> single-molecule magnet. **Chemical Communications**, v. 47, n. 39, p. 10993-10995, 2011.
- 40 CHIBOTARU, L. F.; UNGUR, L.; SONCINI, A. The Origin of Nonmagnetic Kramers Doublets in the Ground State of Dysprosium Triangles: Evidence for a Toroidal Magnetic Moment. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 22, p. 4126-4129, 2008.
- 41 XU, G.-F. et al. MnIIIDyIII<sub>3</sub> (M = FeIII, CoIII) Complexes: Three-Blade Propellers Exhibiting Slow Relaxation of Magnetization. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 10, p. 5693-5698, 2012/05/21 2012.
- 42 LIU, K.; SHI, W.; CHENG, P. Toward heterometallic single-molecule magnets: Synthetic strategy, structures and properties of 3d–4f discrete complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 289, n. Supplement C, p. 74-122, 2015/04/15/ 2015.
- 43 MISHRA, A. et al. The search for 3d-4f single-molecule magnets: synthesis, structure and magnetic properties of a [MnIII<sub>2</sub>DyIII<sub>2</sub>] cluster. **Chemical Communications**, n. 16, p. 2086-2088, 2005.
- 44 GATTESCHI, D.; SESSOLI, R. Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, n. 3, p. 268-297, 2003.

- 45 YU, J. et al. Efficient Electroluminescence from New Lanthanide (Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 5, p. 1611-1618, 2005/03/01 2005.
- 46 LAW, G.-L. et al. White OLED with a Single-Component Europium Complex. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 22, p. 10492-10494, 2009/11/16 2009.
- 47 BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 5, p. 2729-2755, 2010/05/12 2010.
- 48 FRICKER, S. P. The therapeutic application of lanthanides. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 6, p. 524-533, 2006.
- 49 VAN DER ENDE, B. M.; AARTS, L.; MEIJERINK, A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 47, p. 11081-11095, 2009.
- 50 CABLE, M. L. et al. Luminescent lanthanide sensors. In: ELDIK, R. V. e STOCHEL, G. (Ed.). **Advances in Inorganic Chemistry**: Academic Press, v.63, 2011. p.1-45.
- 51 DE SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165-195, 2000/01/01/ 2000.
- 52 BOCHKAREV MIKHAIL, N.; PUSHKAREV ANATOLY, P. **Synthesis and luminescence of some rare earth metal complexes**. Organic Photonics and Photovoltaics. 4 2016.
- 53 LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3<sup>a</sup> edição. Springer, 2006.
- 54 FLAMIGNI, L. et al. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Iridium. In: BALZANI, V. e CAMPAGNA, S. (Ed.). **Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. p.143-203.
- 55 WANG, Q.; YAN, B. Novel luminescent terbium molecular-based hybrids with modified meta-aminobenzoic acid covalently bonded with silica. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 15, p. 2450-2454, 2004.

- 56 ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 189-227, 2010.
- 57 ARCHER, R. D.; CHEN, H.; THOMPSON, L. C. Synthesis, Characterization, and Luminescence of Europium(III) Schiff Base Complexes<sup>1a</sup>. **Inorganic Chemistry**, v. 37, n. 8, p. 2089-2095, 1998/04/20 1998.
- 58 SATO, S.; WADA, M. Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth  $\beta$ -diketone Chelates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 43, n. 7, p. 1955-1962, 1970.
- 59 LATVA, M. et al. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. **Journal of Luminescence**, v. 75, n. 2, p. 149-169, 1997/09/01/ 1997.
- 60 LEONARD, J. P. et al. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Lanthanides. In: BALZANI, V. e CAMPAGNA, S. (Ed.). **Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. p.1-43.
- 61 TOTARO, P. et al. A new approach to the synthesis of heteronuclear propeller-like single molecule magnets. **DALTON TRANSACTIONS**, v. 42, 2013.
- 62 YAMADA, Y. et al. Syntheses, crystal structures, and some properties of heavier lanthanide(III) complexes with optically active N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-R-1,2-propanediamine. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 996-1012, 2010/03/20 2010.
- 63 PERRIN, W. L. E. A. D. D. **Purification of Laboratory Chemicals**. 4th. Butterworth-Heinemann, 1996. 529
- 64 FARRUGIA, L. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 4, p. 837-838, 1999.
- 65 SHELDRICK, G. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A**, v. 64, n. 1, p. 112-122, 2008.
- 66 FARRUGIA, L. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, n. 5 Part 1, p. 565, 1997.

- 67 MACRAE, C. F. et al. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 39, n. 3, p. 453-457, 2006.
- 68 BRANDENBURG, K. **Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization**. Bonn: Crystal Impact GbR, 2006.
- 69 KAHN, O. **Molecular magnetism**. New York: VCH, 1993.
- 70 BAIN, G. A.; BERRY, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. **Journal of Chemical Education**, v. 85, n. 4, p. 532, 2008/04/01 2008.
- 71 LEE, S. J.; HUPP, J. T. Porphyrin-containing molecular squares: Design and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 13-14, p. 1710-1723, 7// 2006.
- 72 GROSS, T.; CHEVALIER, F.; LINDSEY, J. S. Investigation of Rational Syntheses of Heteroleptic Porphyrinic Lanthanide (Europium, Cerium) Triple-Decker Sandwich Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 18, p. 4762-4774, 2001/08/01 2001.
- 73 HE, H.-S. et al. Synthesis, characterization and near-infrared photoluminescent studies of diethyl malonate appended mono-porphyrinate lanthanide complexes. **Dalton Transactions**, n. 5, p. 980-986, 2003.
- 74 MIYAURA, N.; YAMADA, K.; SUZUKI, A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. **Tetrahedron Letters**, v. 20, n. 36, p. 3437-3440, // 1979.
- 75 SAZANOVICH, I. V. et al. Excited-State Energy-Transfer Dynamics of Self-Assembled Imine-Linked Porphyrin Dyads. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 21, p. 6616-6628, 2003/10/01 2003.
- 76 KARMEE, S. K.; CHADHA, A. Rapid and Simple Method of Monoacylation of Polyols by  $\beta$ -Ketoesters Using Microwave Irradiation. **Synthetic Communications**, v. 35, n. 9, p. 1151-1160, 2005/05/01 2005.
- 77 OYO, M.; MASAOKI, Y. Preparation of Esters of Carboxylic and Phosphoric Acid via Quaternary Phosphonium Salts. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 40, n. 10, p. 2380-2382, 1967.

- 78 NEISES, B.; STEGLICH, W. Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 17, n. 7, p. 522-524, 1978.
- 79 FULMER, G. R. et al. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. **Organometallics**, v. 29, n. 9, p. 2176-2179, 2010/05/10 2010.
- 80 WESTRUP, K. C. M. et al. Adding Remnant Magnetization and Anisotropic Exchange to Propeller-like Single-Molecule Magnets through Chemical Design. **Chemistry – A European Journal**, v. 20, n. 42, p. 13681-13691, 2014.
- 81 MERCURI, M. L. et al. Recent Advances on Anilato-Based Molecular Materials with Magnetic and/or Conducting Properties. **Magnetochemistry**, v. 3, n. 2, p. 17, 2017.
- 82 NAKANO, M. et al. Spin-Crossover Phenomena of Iron Complexes in the Montmorillonite Interlayer Space. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 286, n. 1, p. 83-88, 1996/07/01 1996.
- 83 BINSTED, R. A. et al. Intersystem-crossing dynamics and coordination geometry changes observed by ultrasonic and laser temperature-jump relaxation of the 2T .dblharw. 6A spin equilibrium of hexadentate iron(III) complexes in solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 21, p. 6442-6451, 1980/10/08 1980.
- 84 B. HITCHCOCK, P. et al. Structural studies of complexes of vanadium(III) and titanium(IV) with N,N-dimethylaminomethylferrocenyl. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 7, p. 1161-1174, 1999.
- 85 EDELMANN, F. T. Cyclopentadienyl-Free Organolanthanide Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 34, n. 22, p. 2466-2488, 1995.
- 86 GORNITZKA, H. et al. Ferrocenliganden in der lanthanid-chemie: Chelatstabilisierung des ersten diorganyllanthanid(III)-halogenids. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 439, n. 1, p. C6-C10, 1992/10/27/ 1992.
- 87 HAALAND, A. et al. Molecular structures of titanium(IV) and vanadium(IV) amides and alkoxides. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 5, p. 891-895, 1992.



- 88 VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; GROENEVELD, W. L. Syntheses of coordination compounds by dehydration. **Inorganic and Nuclear Chemistry Letters**, v. 3, n. 4, p. 145-146, 1967/04/01 1967.
- 89 DARR, J. A. et al. A volatile erbium(III)/ $\beta$ -diketonate compound symmetrically bridged by tetraglyme. **Polyhedron**, v. 15, n. 19, p. 3225-3231, 6// 1996.
- 90 MARTÍN-RAMOS, P. et al. Single-Ion Magnetism in a Luminescent Er<sup>3+</sup>  $\beta$ -Diketonato Complex with Multiple Relaxation Mechanisms. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2014, n. 3, p. 511-517, 2014.
- 91 BAKER, A. T.; HAMER, A. M.; LIVINGSTONE, S. E. Lanthanide chelates of fluorinated  $\beta$ -diketones. Part II magnetic moments and electronic spectra of lanthanide chelates of four fluorinated  $\beta$ -diketones and the crystal structure of [Er(m · MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO=CHCOF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · H<sub>2</sub>O. **Transition Metal Chemistry**, v. 9, n. 11, p. 423-432,
- 92 SHANNON, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.
- 93 NAKAMOTO, K. Applications in Organometallic Chemistry. In: (Ed.). **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**: John Wiley & Sons, Inc., 2008. p.275-331.
- 94 GETZLAFF, M. **Fundamentals of Magnetism**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. 388
- 95 CARLIN, R. L. **Magnetochemistry**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986.
- 96 KHAN, O. **Molecular Magnetism**. New York: VCH, 1993. 380
- 97 GATTECHI, R. S. J. V. D. **Molecular Nanomagnets**. New York: Oxford University Press, 2006. 395
- 98 SORACE, L. et al. Origin and spectroscopic determination of trigonal anisotropy in a heteronuclear single-molecule magnet. **Physical Review B**, v. 88, n. 10, p. 104407, 09/09/ 2013.
- 99 TOTARO, P. **Syntheses and characterisations of bimetallic star-shaped single molecule magnets**. 2013.

- 100 LIU, J. et al. A Stable Pentagonal Bipyramidal Dy(III) Single-Ion Magnet with a Record Magnetization Reversal Barrier over 1000 K. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 16, p. 5441-5450, 2016/04/27 2016.
- 101 NEVES, A. et al. A new N,O-donor hexadentate ligand and its first vanadium(III) complex. **Inorganica Chimica Acta**, v. 187, n. 2, p. 119-121, 1991/09/15/ 1991.
- 102 NEVES, A. et al. Synthesis, crystal structure, electrochemical, and spectroelectrochemical properties of the new manganese(III) complex [MnIII(BBPEN)][PF<sub>6</sub>] [H<sub>2</sub>BBPEN = N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine]. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 23, p. 4749-4755, 1992/11/01 1992.
- 103 SETYAWATI, I. A. et al. Homotrinnuclear Lanthanide(III) Arrays: Assembly of and Conversion from Mononuclear and Dinuclear Units. **Inorganic Chemistry**, v. 39, n. 3, p. 496-507, 2000/02/01 2000.
- 104 RAHM, M.; HOFFMANN, R.; ASHCROFT, N. W. Atomic and Ionic Radii of Elements 1–96. **Chemistry – A European Journal**, v. 22, n. 41, p. 14625-14632, 2016.
- 105 CORDERO, B. et al. Covalent radii revisited. **Dalton Transactions**, n. 21, p. 2832-2838, 2008.
- 106 COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. CHAPTER 11 - AMINES, C=N, AND N=O COMPOUNDS. In: COLTHUP, N. B.; DALY, L. H., *et al* (Ed.). **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy (Second Edition)**: Academic Press, 1975. p.321-334.
- 107 \_\_\_\_\_. CHAPTER 10 - ETHERS, ALCOHOLS, AND PHENOLS. In: COLTHUP, N. B.; DALY, L. H., *et al* (Ed.). **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy (Second Edition)**: Academic Press, 1975. p.311-320.
- 108 \_\_\_\_\_. CHAPTER 8 - AROMATIC AND HETEROAROMATIC RINGS. In: COLTHUP, N. B.; DALY, L. H., *et al* (Ed.). **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy (Second Edition)**: Academic Press, 1975. p.257-277.
- 109 ALY, H. F.; ABDEL KERIM, F. M.; KANDIL, A. T. I.R. spectra of lanthanide 8-hydroxyquinoline complexes. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 33, n. 12, p. 4340-4344, 1971/12/01/ 1971.

- 110 ALYEA, E. C.; MALEK, A.; VOUGIOUKAS, A. E. Lanthanide complexes of potentially heptadentate Schiff base ligands. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 60, n. 5, p. 667-672, 1982/03/01 1982.
- 111 DASARI, S.; PATRA, A. K. Luminescent europium and terbium complexes of dipyridoquinoxaline and dipyridophenazine ligands as photosensitizing antennae: structures and biological perspectives. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 46, p. 19844-19855, 2015.
- 112 DODSON, C. M.; ZIA, R. Magnetic dipole and electric quadrupole transitions in the trivalent lanthanide series: Calculated emission rates and oscillator strengths. **Physical Review B**, v. 86, n. 12, p. 125102, 09/05/ 2012.
- 113 FILIPESCU, N.; SAGER, W. F.; SERAFIN, F. A. Substituent Effects on Intramolecular Energy Transfer. II. Fluorescence Spectra of Europium and Terbium  $\beta$ -Diketone Chelates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 68, n. 11, p. 3324-3346, 1964/11/01 1964.
- 114 LE FUR, M. et al. Expanding the Family of PycLen-Based Ligands Bearing Pendant Picolinate Arms for Lanthanide Complexation. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 12, p. 6932-6945, 2018/06/18 2018.
- 115 DU TRÉMOLET DE LACHEISSERIE, E.; GIGNOUX, D.; SCHLENKER, M. **Magnetism. [Vol. 1], [Vol. 1]**. New York: Springer, 2005.
- 116 GUO, Y.-N. et al. Relaxation dynamics of dysprosium(iii) single molecule magnets. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 39, p. 9953-9963, 2011.