



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**KAREN KARINE GONÇALVES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE ÍONS ÉRBIO E  
ITÉRBIO**

**Campo Grande – MS  
2024**



**KAREN KARINE GONÇALVES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE ÍONS ÉRBIO E  
ITÉRBIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química).

**Orientador:** Prof. Dr. Marco Antonio Utrera Martines

**Coorientadora:** Prof. Dr. Adriana Pereira Duarte



**KAREN KARINE GONÇALVES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE ÍONS  
ÉRBIO E ITÉRBIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química).

Campo Grande, 31 de julho de 2024.

**Banca Examinadora**

---

**Prof. Dr. Marco Antonio Utrera**  
**Martines**

---

**Daniel Mendes Nunes**

---

**Juliana Jorge**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**Dedicatória**

*Com muito carinho, dedico este trabalho a todos que fizeram parte da minha trajetória, em especial aos meus filhos e meu irmão, Rodrigo Gonçalves, que me incentivaram nesta realização.*



### **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, agradeço à Deus, por me manter forte e iluminar os meus caminhos momentos de críticos da minha jornada.

À minha família, pelo apoio e compreensão, em especial à minha vó Luiza, que mesmo estando a quilômetros de distância, sempre me ajudou com suas palavras serenas.

Ao meu orientador, Marco Antonio Utrera Martines, pela paciência, dedicação e suporte para a realização desta pesquisa.

À minha coorientadora, Adriana Pereira Duarte, pela paciência, dedicação e incentivo.

Ao Prof. Dr. Teófilo Mazon Cardoso, ajuda na realização das análises de infravermelho.

Ao João Paulo da Cruz Nascimento, aluno de doutorado do professor Gleison Antonio Casagrande, que também contribuíram na realização das análises de infravermelho.

Aos colegas de laboratório, pela amizade, carinho e pelo auxílio durante toda a graduação e mestrado, me auxiliando nas minhas dúvidas.

Aos companheiros de bancada, por estarem presentes nos momentos que precisei, sendo fundamental para realização do trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida, a PROPP/UFMS.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta pesquisa, gratidão.



## RESUMO

**Palavras Chaves:** complexos de íon érbio; complexos de íon itérbio; espectroscopia UV-Vis; espectroscopia de infravermelho; termogravimetria.

A química de coordenação é essencial para explorar as aplicações potenciais de uma ampla gama de compostos em áreas como sustentabilidade e saúde. Os lantanídeos, também conhecidos como terras raras, apresentam propriedades espectroscópicas únicas similares e são usados em aplicações que são cruciais para a tecnologia moderna, como ímãs, turbinas eólicas, carros e sistemas militares. Uma característica dos complexos desses metais é a sua excelente propriedade fotoluminescente, permitindo aplicações em bioimagem, sensoriamento químico e biomedicina. Todavia estas aplicações requerem a síntese de compostos de coordenação de íons lantanídeos com ligantes orgânicos para aumentar a intensidade de luminescência através da absorção, transferência de energia intramolecular e emissão de luz de uma espécie química para outra. Esta pesquisa descreve a síntese e caracterização de complexos com íons lantanídeos érbio e itérbio ( $\text{Er}^{+3}$  e  $\text{Yb}^{+3}$ )  $\beta$ -dicetonatos, com o ligante 2,2-bipiridina-3,3-dicarboxílico. A análise da composição elementar do CHN indica que os complexos exibem um ambiente de coordenação com dois ligantes  $\beta$ -dicetona e um ligante 2,2-bipiridina-3,3-dicarboxílico dentro da esfera de coordenação. A espectroscopia de infravermelho demonstra bandas carbonílicas ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ) nos espectros dos complexos. Os espectros na região do ultravioleta visíveis exibem transições associadas aos ligantes, incluindo as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \sigma^*$ , que são observadas de forma proeminente nos espectros dos complexos, indicando uma proporção para a formação dos complexos.



## ABSTRACT

**Keywords:** erbium ion complexes; ytterbium ion complexes; UV-Vis spectroscopy; infrared spectroscopy; thermogravimetry.

Coordination chemistry is crucial for exploring the potential applications of a wide range of compounds in areas such as sustainability and health. Lanthanides, also known as rare earth elements, exhibit unique spectroscopic properties and are used in critical applications in modern technology, such as magnets, wind turbines, automobiles, and military systems. A characteristic feature of these metals' complexes is their excellent photoluminescent properties, enabling applications in bioimaging, chemical sensing, and biomedicine. However, these applications require the synthesis of lanthanide ion coordination compounds with organic ligands to enhance luminescence intensity through absorption, intramolecular energy transfer, and light emission from one chemical species to another. This research describes the synthesis and characterization of complexes with erbium and ytterbium ions ( $\text{Er}^{+3}$  and  $\text{Yb}^{+3}$ )  $\beta$ -diketonates, using the ligand 2,2-bipyridine-3,3-dicarboxylic acid. Elemental CHN analysis indicates that the complexes exhibit a coordination environment with two  $\beta$ -diketonate ligands and one 2,2-bipyridine-3,3-dicarboxylic acid ligand within the coordination sphere. Infrared spectroscopy shows the absence of carbonyl bands ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ) in the complex spectra. UV-Vis spectra display transitions associated with the ligands, including  $\pi \rightarrow \pi^*$  and  $n \rightarrow \sigma^*$  transitions, prominently observed in the complex spectra, indicating complex formation.



LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Ligante 2,2-bipiridina-3,3-dicarboxílico. ....	15
<b>Figura 2.</b>	Estrutura heterometálicas-orgânicas de Lantânio. ....	16
<b>Figura 3.</b>	Estrutura do complexo de Gd com derivado bipyridinico. ....	16
<b>Figura 4.</b>	Derivados $\beta$ -dicetonas, A) acac e B) tta. ....	18
<b>Figura 5.</b>	Espectro vibracional no Infravermelho para o Ligante bpy(COOH) <sub>2</sub> . ....	29
<b>Figura 6.</b>	Espectro vibracional no Infravermelho para o Ligante acac. ....	30
<b>Figura 7.</b>	Espectro vibracional no Infravermelho para o Ligante tta. ....	31
<b>Figura 8.</b>	Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo Er(acac) <sub>3</sub> . ....	31
<b>Figura 9.</b>	Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo Er(acac) <sub>2</sub> (bpy(COOH) <sub>2</sub> ). ....	32
<b>Figura 10.</b>	Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo Er(tta) <sub>3</sub> . ....	33
<b>Figura 11.</b>	Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo Yb(acac) <sub>3</sub> . ....	33
<b>Figura 12.</b>	Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo Yb(tta) <sub>2</sub> (bpy(COOH) <sub>2</sub> ). ....	34
<b>Figura 13.</b>	Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo Yb(tta) <sub>3</sub> . ....	34
<b>Figura 14.</b>	Espectro vibracional no Infravermelho para o Naacac. ....	35
<b>Figura 15.</b>	Espectro vibracional no Infravermelho para o Natta. ....	36
<b>Figura 16.</b>	Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo Er(tta) <sub>2</sub> (bpy(COOH) <sub>2</sub> ). ....	36
<b>Figura 17.</b>	Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo Yb(acac) <sub>2</sub> (bpy(COOH) <sub>2</sub> ). ....	36
<b>Figura 18.</b>	Espectro eletrônico de absorção molecular dos complexos dos metais Er <sup>+3</sup> e Yb <sup>+3</sup> com o ligante acac. ....	38
<b>Figura 19.</b>	Espectro eletrônico de absorção molecular dos complexos dos metais Er <sup>+3</sup> e Yb <sup>+3</sup> com o ligante tta. ....	38
<b>Figura 20.</b>	Espectro eletrônico de absorção molecular dos complexos dos metais Er <sup>3+</sup> e Yb(acac) <sub>3</sub> com o ligante bpy(COOH) <sub>2</sub> . ....	39
<b>Figura 21.</b>	Espectro eletrônico de absorção molecular dos complexos dos metais Er <sup>3+</sup> e Yb(tta) <sub>3</sub> com o ligante bpy(COOH) <sub>2</sub> . ....	39
<b>Figura 22.</b>	Curva TGA do ligante 2,2-Bipiridina-3,3- ácido-dicarboxílico em azul e da DTG em Vermelho. ....	40
<b>Figura 23.</b>	Curva de TGA do complexo Er(tta) <sub>3</sub> em azul e da DTG em Vermelho. ....	41
<b>Figura 24.</b>	Curva de TGA do complexo Er(acac) <sub>3</sub> em azul e da DTG em Vermelho. ....	41
<b>Figura 25.</b>	Curva de TGA do complexo Er(acac) <sub>2</sub> (bpy(COOH) <sub>2</sub> ) em azul e da DTG em Vermelho. ....	42
<b>Figura 26.</b>	Curva de TGA do complexo Er(tta) <sub>2</sub> (bpy(COOH) <sub>2</sub> ) em azul e da DTG em Vermelho. ....	43





LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Elementos terras raras e suas configurações eletrônicas. ....	13
<b>Tabela 2.</b>	Tabela com os dados da análise elementar para os complexos de $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ . ....	25
<b>Tabela 3.</b>	Tabela com os dados da análise elementar para os complexos de $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ com o ligante 2,2-bipiridina-3,3-dicarboxílico. ....	25
<b>Tabela 4.</b>	Solubilidade dos compostos sintetizados nos diversos solventes. ....	27
<b>Tabela 5.</b>	Percentuais experimentais referentes às perdas de massa do ligante 2,2-Bipiridina-3,3-ácido-dicarboxílico. ....	40
<b>Tabela 6.</b>	Percentuais experimentais referentes às perdas de massa do complexo $\text{Er}(\text{tta})_3$ . ....	41
<b>Tabela 7.</b>	Percentuais experimentais referentes às perdas de massa do complexo $\text{Er}(\text{acac})_3$ . ....	41
<b>Tabela 8.</b>	Percentuais experimentais referentes às perdas de massa do complexo $\text{Er}(\text{acac})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$ . ....	42
<b>Tabela 9.</b>	Percentuais experimentais referentes às perdas de massa do complexo $\text{Er}(\text{tta})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$ . ....	43



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**LISTA DE ESQUEMAS**

<b>Esquema 1.</b>	Reação de quebra do óxido ( $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ ), e formação do sal de Lantanídeo...20
<b>Esquema 2.</b>	Equação da síntese do sal $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ pelo método de digestão ácida.....20
<b>Esquema 3.</b>	Síntese dos complexos $\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_3$ .....21
<b>Esquema 4.</b>	Síntese dos complexos $\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$ . ....22
<b>Esquema 5.</b>	Representação da formação cetoenólica para o ligante acac.....32



## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	11
2.	REVISÃO DA LITERATURA .....	12
2.1.	Lantanídeos .....	12
2.2.	Ligante 2,2-bipiridina-3,3-dicarboxílico .....	14
2.3.	$\beta$ -dicetonas .....	17
3.	OBJETIVOS .....	19
3.1.	Gerais .....	19
3.2.	Específicos .....	19
4.	PARTE EXPERIMENTAL .....	20
4.1.	Metodologia de Síntese .....	20
4.1.1.	Síntese da solução $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ .....	20
4.1.2.	Titulação da solução $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ .....	20
4.1.3.	Síntese dos sais $\text{Na}\beta$ -dicetona .....	20
4.1.4.	Síntese dos complexos $\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_3$ .....	21
4.1.5.	Síntese dos complexos dos metais $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Er}(\text{tta})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$ .....	22
4.1.6.	Síntese dos complexos dos metais $\text{Yb}$ e $\text{Er}(\text{acac})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$ .....	22
4.2.	Materiais e Métodos .....	22
4.2.1.	Materiais .....	22
4.2.2.	Análise Elementar de CHN .....	23
4.2.3.	Espectroscopia Vibracional na Região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	23
4.2.4.	Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis) .....	23
4.2.5.	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	23
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	25
5.1.	Considerações de síntese .....	25
5.2.	Espectroscopia Vibracional na Região do infravermelho médio com Transformada de Fourier (FTIR) .....	29
5.3.	Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis) .....	37
5.4.	Análise Termogravimétrica (TGA/DTG) .....	39
6.	CONCLUSÕES .....	44
7.	PERSPECTIVAS .....	45
8.	REFERÊNCIAS .....	46



## 1. INTRODUÇÃO

Estudos modernos no campo da química exploram vários caminhos para enfrentar e mitigar os desafios como a sustentabilidade, o ambiente, os transportes, a segurança alimentar e a saúde. A química de coordenação, em particular, facilita a exploração de diversas aplicações para diferentes tipos de compostos.

As pesquisas por soluções nessas áreas buscaram incansavelmente compostos com os mais diversos centros metálicos, visando a mescla de propriedades e, conseqüentemente, a melhora daquelas já descobertas. Em meio à evolução atual, os metais de terras raras desempenham papéis críticos em muitas áreas da tecnologia moderna, como: ímãs (neodímio e disprósio), em turbinas eólicas, automóveis, computadores e sistemas de orientação militar; fósforos de iluminação (európio e térbio), cerâmica de suporte do catalisador de emissão de escapamento, e catalisadores industriais (lantânio, cério e neodímio). (AKAH, 2017; BAI et al., 2022; BEHRSING et al., 2024; HONG; MARKS, 2004; KUMAR; GENG; SCHELTER, 2022; LIU; EISEN, 2020; MEIHAUS et al., 2014; NOVAS; WATERMAN, 2022)

Uma das aplicações que tem sido amplamente pesquisada na literatura científica são as propriedades luminescentes exibidas por compostos contendo metais lantanídeos. Esta área de estudo continua demonstrando uma ampla gama de padrões evolutivos e avanços ao longo do tempo, refletindo a natureza complexa desses compostos e seu potencial para várias aplicações tecnológicas em diferentes campos da ciência e tecnologia. Devido às características da família, os compostos com esses metais são versáteis em áreas como produção de materiais luminescentes, emissão de luz branca, bioimagem, detecção química, diodos emissores de luz e biomedicina. (BAI et al., 2020; CHEN et al., 2021; FERRO-FLORES et al., 2024)

Pelo conceito de Pearson, os íons lantanídeos são classificados como ácidos duros. Essa teoria explica a estabilidade das interações entre ácidos e bases. De acordo com a teoria, os ácidos duros apresentam propriedades, como a baixa polarizabilidade por exemplo, reagindo, preferencialmente, com ligantes duros, com alta eletronegatividade e baixa polarizabilidade, como o ácido. Ligantes contendo oxigênio e nitrogênio favorecem interações estáveis com os íons lantanídeos, esta afinidade tem inúmeras aplicações práticas na química e na indústria. Essa característica particular, junto com o tamanho dos íons metálicos, leva à formação de complexos com números de coordenação elevados. (BEHRSING et al., 2024; HOUSECROFT; SHARPE, 2005)

O baixo coeficiente de absorção dos metais lantanídeos é atribuído às transições eletrônicas dos orbitais f-f, proibidas por Laporte. A coordenação de íons trivalentes com



ligantes duros de Pearson, como as  $\beta$ -dicetonas e 2,2-bipiridina-3,3-dicarboxílico, tendem a possuir altos coeficientes de absorção, o que permite que estes ligantes absorvam energia e posteriormente efetuem transferência de energia intramolecular para o íon metálico (conhecido como efeito antena), aumentando a propriedade fotoluminescente desses metais. (BEHRSSING et al., 2024; FERRO-FLORES et al., 2024; U D et al., 2024)

A coordenação dos ligantes  $\beta$ -dicetonas e 2,2-bipiridina-3,3-dicarboxílicos com íons lantanídeos pode resultar na formação de complexos estáveis e com boas propriedades fotoluminescentes. As  $\beta$ -dicetonas são ligantes bidentados que possuem dois grupos cetona separados por um grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ). O ligante 2,2'-bipiridina-3,3'-dicarboxílico é uma molécula que apresenta a estrutura da bipiridina com grupos carboxílicos, permitindo interações de coordenação através de nitrogênio e oxigênio. O objetivo principal deste trabalho é sintetizar e caracterizar complexos de íons lantanídeos ( $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ )  $\beta$ -dicetonato, com o ligante 2,2-bipiridina-3,3-dicarboxílico. Esse processo visa a obtenção de compostos que possam ser aplicados em processos luminescentes.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Lantanídeos

Os lantanídeos, uma série composta por 15 elementos químicos com números atômicos variando de 57 a 71, são reconhecidos por suas características químicas análogas, bem como por seus atributos ópticos, magnéticos e redox exclusivos. Essa característica distintiva contribui para um amplo espectro de aplicações, abrangendo áreas como luminóforos, ímãs permanentes e catálise automotiva. (GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018; LACERDA et al., 2021; LEE et al., 1999; U D et al., 2024)

A semelhança no comportamento químico decorre da configuração eletrônica desse grupo, conforme ilustrado na Tabela 1, em que há um isolamento químico no penúltimo nível de energia 4f devido à presença de elétrons nos níveis 5s e 5p, impedindo assim a participação de elétrons 4f nas ligações químicas. (FERRO-FLORES et al., 2024; LEE et al., 1999)



**Tabela 1.** Elementos terras raras e suas configurações eletrônicas.

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

Fonte: Elaborado pela autora.

O isolamento químico gerado pelos elétrons nos níveis 5s e 5p, resulta em um número de oxidação +III comum para o grupo, pois os orbitais atômicos 4f são isolados e não participam de ligações covalentes, gerando interações eletrostáticas. Conseqüentemente, a ionização, além do  $Ln^{3+}$ , torna-se energeticamente desfavorável, fazendo com que o grupo adote um estado de oxidação equivalente ao do  $Ln^{+3}$ . (FERRO-FLORES et al., 2024; HOUSECROFT; SHARPE, 2005)

A coesão química na família é evidenciada ainda pela pouca variação dos raios atômicos/iônicos entre os lantanídeos. O fenômeno da contração lantanídica, como é conhecido, leva a uma menor capacidade de blindagem dos elétrons em orbitais 4f, de maneira que o aumento da repulsão eletrônica é superado pelo aumento da carga nuclear efetiva sobre os elétrons em orbitais 5s e 5p, resultando em uma atração maior sobre esses elétrons e, conseqüentemente, uma diminuição nos raios atômicos/iônicos. (BEHRSSING et al., 2024; HOUSECROFT; SHARPE, 2005; LEE et al., 1999)

Devido às magnitudes comparáveis dos raios, ainda é possível inferir que o grupo pode suportar quantidades significativas de ligações, levando à expectativa de números de coordenação superiores a 6. O fato da contração lantanídica aumentar a relação carga/raio conforme aumenta a quantidade de elétrons em 4f, demonstra uma tendência de diminuir o número de coordenação ao longo da família, além de levar os átomos a uma preferência de se ligarem a bases duras, segundo Pearson, evidenciado pela existência natural de compostos com óxidos e fluoretos. (BEHRSSING et al., 2024; HOUSECROFT; SHARPE, 2005)



Embora os metais lantanídeos gerem compostos de coordenação, estes não possuem direcionamento da geometria através dos elétrons nos orbitais 4f, mas sim por efeitos estéricos, visando minimizar a repulsão entre os ligantes. O resultado é uma não sobreposição dos elétrons 4f, o que resulta na formação de ligações com caráter predominantemente iônico em compostos complexos. (BEHRSING et al., 2024)

Complexos de coordenação de elementos lantanídeos que exibem características luminescentes encontram diversas utilidades em vários campos, incluindo a síntese de materiais luminescentes, geração de luz branca, imagens biomédicas, sensores químicos, dispositivos emissores de luz e ciências médicas. (BAI et al., 2020; CHEN et al., 2021)

Uma ilustração da utilização de lantanídeos no campo da saúde é demonstrada pelas nanopartículas co-dopadas de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , conforme apresentado na pesquisa conduzida por Lacerda e colaboradores (2021). As nanopartículas são encapsuladas no núcleo dos lipossomas de doxorrubicina para atuar como indicadores da liberação do medicamento. O processo de monitoramento é possibilitado pelas características luminescentes dos metais, que, quando ligados a um cromóforo altamente absorvente de luz, funcionam como antenas e, conseqüentemente, resultam em um decaimento não radioativo dos átomos metálicos. Esse decaimento leva à emissão no espectro infravermelho próximo, em vez do espectro visível, tornando-o mais vantajoso para amostras biológicas, devido a geração de imagens de luminescência e de processos biológicos que podem desencadear liberação de medicamentos (FERRO-FLORES et al., 2024)

Os lantanídeos, são um grupo de elementos que desempenham um papel crucial em vários aspectos da vida moderna, incluindo sustentabilidade, geração de energia, transporte, agricultura, pecuária e saúde. Materiais com o metal  $\text{Er}^{+3}$  são utilizados como ativador em sensores de temperatura com base na técnica da razão de intensidade de fluorescência (FIR). (BEHRSING et al., 2024)

## 2.2. Ligante 2,2-bipiridina-3,3-dicarboxílico

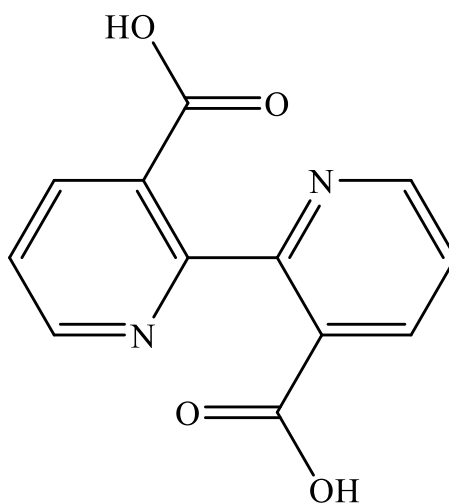
O campo da ciência dedicado a aplicações de compostos orgânicos heterocíclicos desempenha um papel significativo na investigação de moléculas com vários potenciais, sejam elas produzidas por síntese laboratorial ou derivadas de fontes naturais. Esses compostos consistem em um ou mais heteroátomos, como nitrogênio, oxigênio ou enxofre, junto com o potencial desses heteroátomos serem incorporados em uma estrutura em forma de anel, possibilitando a construção de moléculas a partir desses centros heterocíclicos, fazendo com que seja possível o desenvolvimento de moléculas ativas que servem como bases de Lewis,



podendo assim serem exploradas no âmbito da química de coordenação, e assim gerar as mais diversas propriedades, como catalisadores, baterias, materiais luminescentes, armazenamento e separação de gases, optoeletrônica, magnética e catálise. (GUAN et al., 2024; HASSAN et al., 2022; JUN et al., 2015; MENG et al., 2024; MILLÁN et al., 2023; SHI et al., 2012; VITILLO et al., 2008)

Derivados de bipyridina contendo vários substituintes em posições diferentes, como a base Lewis 2,2-bipyridina-3,3-dicarboxílica (ilustrada na Figura 1), são adequados para a produção de complexos de coordenação envolvendo metais lantanídeos. Esses substituintes, proporcionam sítios de reatividade específicos, permitindo a funcionalização e a formação de ligações químicas diversificadas, como os pontos de coordenação com átomos de oxigênio e nitrogênio, facilitando assim o processo de coordenação com metais lantanídeos, que são conhecidos por sua característica de ácido duro de acordo com o conceito ácido-base de Pearson. (BAI et al., 2020)

**Figura 1.** Ligante 2,2-bipyridina-3,3-dicarboxílico.



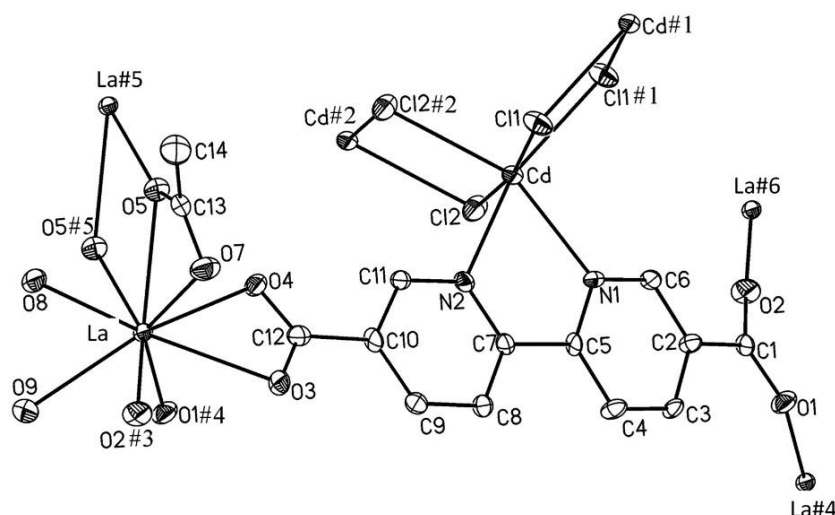
Fonte: Elaborado pela autora.

Compostos de coordenação envolvendo metais lantanídeos e ligantes com átomos doadores oxigênio e nitrogênio atraem a atenção por causa de suas propriedades luminescentes e magnéticas únicas, principalmente voltado ao efeito antena, também conhecido como efeito sensibilizador, que ocorre quando um ligante orgânico absorve a luz e transfere a energia para o íon lantanídeo, resultando em emissão luminescente do íon metálico. (BAI et al., 2019; HU et al., 2019; ZHAO et al., 2019) No trabalho de Lin-Xia Zhou e colaboradores (2017), pode se



ver estruturas heterometálicas-orgânicas que utilizam derivados bipyridínicos ligados a átomos de La (ilustrado na Figura 2), sendo utilizadas para degradação de corantes orgânicos.

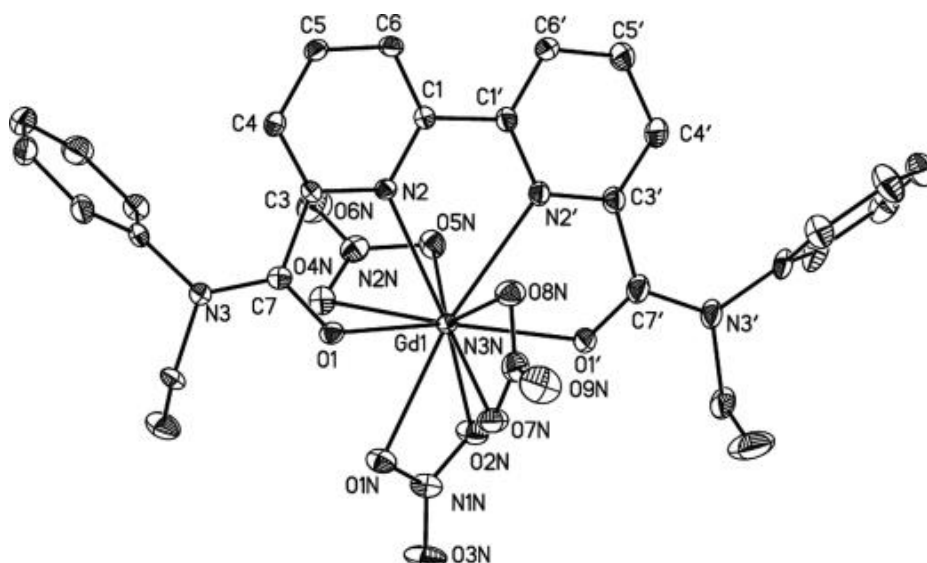
**Figura 2.** Estrutura heterometálicas-orgânicas de Lantânio.



**Fonte:** Retirado de Lin-Xia Zhou e colaboradores (2017).

No trabalho de Borisova e colaboradores (2014), podemos ver um estudo que correlaciona a estrutura do composto de coordenação entre derivados bipyridínicos com metais lantanídeos (ilustrado na Figura 3), evidenciando que a estrutura desempenha um papel crucial na proteção da esfera de coordenação, facilitando a excitação, levando a complexos altamente luminescentes.

**Figura 3.** Estrutura do complexo de Gd com derivado bipyridínico.



**Fonte:** Retirado de Borisova e colaboradores (2014).



Podemos observar ainda como a diversidade estrutural desses ligantes influenciam na luminescência, uma vez que o trabalho de Lei Yan e colaboradores (2020), estuda a flexibilidade e orientação de coordenação dos ligantes de dicarboxilato, o qual resulta em diferentes topologias estruturais e propriedades luminescentes, além de destacar a importância dos ligantes auxiliares no controle do processo de montagem e na modulação da diversidade estrutural.

Ligantes com átomos doadores de oxigênio e nitrogênio nos pontos de coordenação são capazes de induzir um efeito de antena em metais lantanídeos, resultando em um aumento significativo no rendimento quântico. Esse fenômeno, conhecido como “efeito antena”, abrange uma série de etapas de conversão de luz, incluindo absorção, transferência intramolecular de energia e emissão. Envolve a participação da entidade absorvente (ligante atuando como coletor de luz) e da entidade emissora (íon lantanídeo).

### 2.3. $\beta$ -dicetonas

As  $\beta$ -dicetonas, compostos que apresentam dois grupos cetonas separadas por uma ligação carbono-carbono, têm se mostrado excelentes moléculas orgânicas devido à sua versátil estrutura principal, que permite a modificação de substituintes no fragmento de dicarbonila, bem como a variação de ligantes auxiliares que participem na esfera de coordenação, permitindo que as relações “estrutura-propriedade” sejam controladas de forma eficiente. (JIANG et al., 2023; KUDYAKOVA et al., 2021)

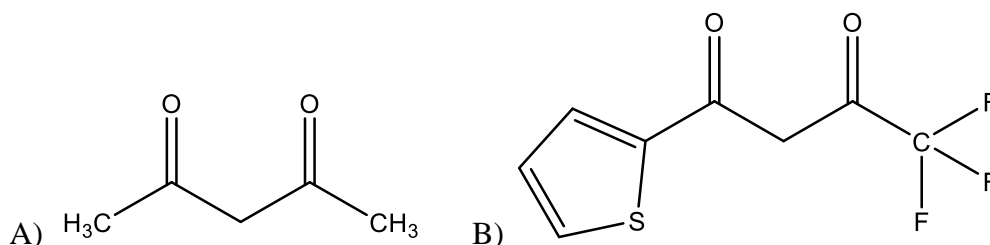
A variação de fragmentos orgânicos que podem ser facilmente alterados representa uma plataforma para avanços que permitem o reconhecimento de atributos mais precisos que afetam as qualidades dessas estruturas moleculares, com o objetivo de melhorar os compostos de coordenação. (KUDYAKOVA et al., 2021) Compostos de coordenação de metais lantanídeos com ligantes orgânicos desempenham funções em diferentes tipos de dispositivos, que incluem sensores ópticos, diodos orgânicos emissores de luz, concentradores solares, sondas fluorescentes, displays com painéis planos, lasers e imagens. (REDHU et al., 2024; WANG et al., 2024)

Estudos demonstraram que os derivados da  $\beta$ -dicetona (representados na Figura 4) possuem a capacidade de impactar as características fotofísicas. Esses componentes exibem um impacto quelante significativo, contribuindo para a criação de compostos estáveis. Os derivados ainda são caracterizados como ligantes duros de Pearson, a partir dos pontos de coordenação possuem átomos de oxigênios, fato esse que permite uma ótima ligação com metais terras



raras. (IWANAGA et al., 2024) A química de coordenação das  $\beta$ -dicetonas ainda proporciona a capacidade de suporte a reações catalíticas únicas e importantes. (PELLEI et al., 2024)

**Figura 4.** Derivados  $\beta$ -dicetonas, A) acac e B) tta.



Fonte: Elaborado pela autora.

A versatilidade dos ligantes  $\beta$ -dicetonatos deriva da sua eficiência em transferência de energia intramolecular não radiativa que, para complexos com metais lantanídeos que possuem transição f-f proibidas por Laporte, é um excelente meio de aumentar a luminescência de compostos de coordenação por meio do efeito antena. (COSTA et al., 2024; REDHU et al., 2024; SHURYGIN et al., 2023)



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Gerais

Sintetizar e caracterizar complexos de íons lantanídeos ( $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ )  $\beta$ -dicetonatos com o ligante 2,2-bipiridina-3,3-ácidodicarboxílico. O estudo também visa investigar a estrutura dos complexos com diferentes ligantes, suas estabilidades, além de suas propriedades estruturais e espectroscópicas.

#### 3.2. Específicos

- Síntese dos compostos de coordenação de íons lantanídeos ( $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ) com as  $\beta$ -dicetonas acac (acetilacetato) e tta (tenoiltrifluoroacetona) juntamente com o ligante 2,2-bipiridina-3,3-ácidodicarboxílico;
- Caracterizar e determinar a composição estrutural dos complexos e intermediários de reação, do composto final de interesse, utilizando as seguintes técnicas:
  - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier;
  - Análise termogravimétrica;
  - Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio;
  - Espectroscopia eletrônica no ultravioleta visível.



## 4. PARTE EXPERIMENTAL

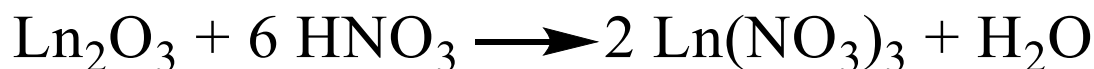
### 4.1. Metodologia de Síntese

#### 4.1.1. Síntese da solução $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$

As soluções de nitrato de lantanídeo (III),  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , empregados nas sínteses foram obtidos a partir de ataque ácido ao óxido de Érbio e Itérbio. Pesou-se uma quantidade aproximada de 500 mg de óxido de lantanídeo ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) em um cadinho de 100 mL, adicionou-se com uma pipeta graduada gota a gota de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), até a dissolução do óxido de lantanídeo. Em seguida, adicionou-se água deionizada, mantendo o sistema em agitação constante e aquecimento aproximado de 100 °C até a evaporação quase completa do solvente.

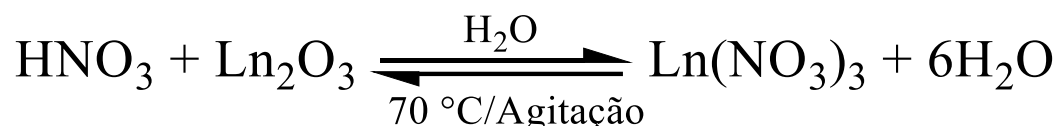
O processo de adição constante de água deionizada e evaporação se repetiu até que a solução atingisse o pH aproximado de 5,5. Dessa reação, é obtida uma solução aquosa, com o lantanídeo no estado de oxidação III, o íon nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e o oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ), a reação representada de acordo com a equação química balanceada é observada nos Esquemas 1 e 2.

**Esquema 1.** Reação de quebra do óxido ( $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ), e formação do sal de Lantanídeo.



Fonte: Elaborado pela autora.

**Esquema 2.** Equação da síntese do sal  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  pelo método de digestão ácida.



Fonte: Elaborado pela autora.

#### 4.1.2. Titulação da solução $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$

A metodologia de titulação utilizada foi a desenvolvida por Lyle e Rahman(1963) (LYLE; RAHMAN, 1963a, 1963b). A titulação da solução de lantanídeo obtida da digestão ácida foi realizada com EDTA 0,01 mol L<sup>-1</sup>, utilizando microbureta da marca Jencons Digitrat-Pro 50 mL, e 3 Erlenmeyers de 5 mL (triplicata), nos quais foram inseridos: 1,0 mL da solução de complexo ou do íon lantanídeo; 0,5 mL de tampão acetato pH=4,74 (ácido acético/acetato de sódio), 2,0 gotas do indicador alaranjado de xilenol e 0,025 mL de piridina.

#### 4.1.3. Síntese dos sais Na $\beta$ -dicetona



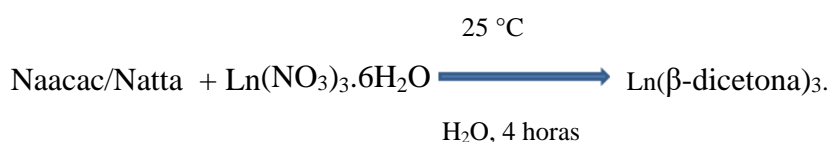
A síntese dos sais precursores Na $\beta$ -dicetona, dos complexos de lantanídeos, foi desenvolvida de acordo com a metodologia utilizada por Charles e colaboradores (2003) (CHARLES, 2003). Inicialmente, pesou-se 0,16 g de NaOH, que foram solubilizados em um béquer com 2 mL de água deionizada, em seguida foi adicionado 2 mL de etanol, que foi utilizada para desprotonação da  $\beta$ -dicetona e formação do sal solúvel em água. Em outro béquer sob agitação, 0,9 g de tta foram solubilizados em 4 mL de etanol. O tta solubilizado foi adicionado gota a gota com a solução etanólica de NaOH na proporção 1:1 (tta:OH).

A adição da solução básica é importante para a síntese, devido a formação do íon enolato. O controle do pH após a adição da solução básica é importante para ressaltar que a base não pode estar em excesso, pois a solução apresenta um pH muito elevado possibilitando a formação de espécies básicas dos lantanídeos que ficam como suspensão em solução, sob a forma de hidróxidos. Ao final da reação formou-se um precipitado, e a mistura foi mantida e em refrigeração por 8 horas. Na etapa seguinte a solução é filtrada a vácuo e o precipitado obtido consiste em uma mistura de  $\beta$ -dicetonato de sódio e excesso de NaOH, sendo necessária a lavagem do precipitado com duas porções de etanol frio, separando o resíduo de NaOH sólido que não solubiliza no etanol. A solução etanólica de  $\beta$ -dicetonato de sódio, foi mantida sob leve aquecimento até total evaporação do solvente. O pó obtido foi levado ao dessecador o qual foi utilizado na etapa subsequente.

#### 4.1.4. Síntese dos complexos Ln( $\beta$ -dicetona)<sub>3</sub>

Para a síntese dos complexos de lantanídeos com os ligantes  $\beta$ -dicetona, foi preparada uma solução aquosa com o composto preparado na sessão anterior (Naacac ou Natta), e sobre esta foi adicionada a solução de nitrato de lantanídeo na proporção 1:3 (metal:ligante). Em um béquer de 50 mL, pesou-se o  $\beta$ -dicetonato de sódio (naacac 0,084 g e natta 0,1677 g), adicionou-se 10 mL de água para sua completa dissolução em agitação. Sobre a solução anterior foi adicionado levemente de gota em gota a solução do sal de lantanídeo (Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,076 mol L<sup>-1</sup> e Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,095 mol L<sup>-1</sup>). A mistura foi mantida sob agitação por 4 horas a temperatura ambiente e levando para refrigeração por 8 horas. Em seguida a solução foi filtrada e o sólido obtido foi mantido em dessecador contendo. Metodologia exemplificado no esquema 3.

#### Esquema 3. Síntese dos complexos Ln( $\beta$ -dicetona)<sub>3</sub>



Fonte: Elaborado pela autora.



#### 4.1.5. Síntese dos complexos dos metais Yb<sup>3+</sup> e Er(tta)<sub>2</sub>(bpy(COOH)<sub>2</sub>)

Para a síntese dos complexos de Ln(tta)<sub>3</sub>(bpy(COOH)<sub>2</sub>), a proporção do ligante com o sal metálico utilizado foi de 1:1. Inicialmente, pesou-se 0,0317 g do ligante 2,2-bipiridina-3,3-ácidodicarboxílico para a síntese do complexo com Er(tta)<sub>3</sub>, e 0,03 g do ligante dicarboxílico para a síntese do complexo com Yb(tta)<sub>3</sub>, onde em ambos os casos o ligante foi solubilizado em 3 mL de etanol e 9,5 µL de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH).

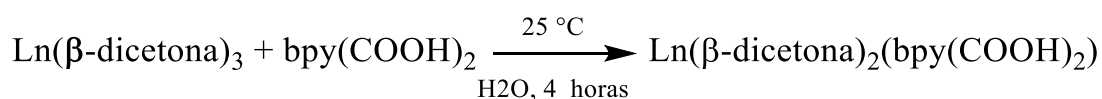
Para a solução dos metais pesou-se 0,10 g de Er(tta), para a síntese dos complexos de Er(tta)<sub>2</sub>(bpy(COOH)<sub>2</sub>), e 0,103 g de Yb(tta), para a síntese dos complexos de Yb(tta)<sub>2</sub>(bpy(COOH)<sub>2</sub>), onde os sais foram dissolvidos em 1,5 mL de etanol. Essa mistura foi vertida sobre a mistura do ligante e a reação ficou em agitação por duas horas. Após, a reação ficou em refrigeração por oito horas, em seguida foi filtrada e seca no dessecador. Metodologia exemplificada no Esquema 4.

#### 4.1.6. Síntese dos complexos dos metais Yb e Er(acac)<sub>2</sub>(bpy(COOH)<sub>2</sub>)

Para a síntese dos complexos de Ln(acac)<sub>2</sub>(bpy(COOH)<sub>2</sub>), a proporção do ligante com o complexo foi de 1:1. Inicialmente pesou-se 0,03 g do ligante 2,2-bipiridina-3,3-ácidodicarboxílico para a síntese com os complexos Er(acac)<sub>3</sub> e Yb(acac)<sub>3</sub>, onde em cada caso o ligante foi solubilizado em 3 mL de etanol e 9,5 µL de Hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH).

Para a solução dos metais pesou-se 0,057 g de Er(acac)<sub>3</sub>, para a síntese dos complexos de Er(acac)<sub>2</sub>(bpy(COOH)<sub>2</sub>), e 0,058 g de Yb(acac)<sub>3</sub>, para a síntese dos complexos de Yb(acac)<sub>2</sub>(bpy(COOH)<sub>2</sub>), onde os complexos foram dissolvidos em 1,5 mL de etanol. Essa mistura foi vertida sobre o ligante e a reação ficou em agitação por duas horas. Após, a reação ficou em refrigeração por oito horas e foi seguida de filtrada e seca no dessecador. Metodologia exemplificada no Esquema 4.

#### Esquema 4. Síntese dos complexos Ln(β-dicetona)<sub>2</sub>(bpy(COOH)<sub>2</sub>).



Fonte: Elaborado pela autora.

## 4.2. Materiais e Métodos

### 4.2.1. Materiais



Os reagentes e solventes empregados nas sínteses e análises foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados com purificação prévia, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura.

#### **4.2.2. Análise Elementar de CHN**

Os resultados obtidos na técnica instrumental de análise elementar fornecem informações quantitativas dos elementos químicos carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes na amostra. Por meio destes resultados, é possível estimar a estequiometria dos complexos formados, comparando os dados de carbono, hidrogênio e nitrogênio previstos na estrutura teórica proposta nos resultados obtidos em laboratório. O equipamento utilizado neste trabalho foi o analisador elementar Perkin Elmer 2400 Series II Flash Combustion Analyzer do laboratório LCC-CNRS – Toulouse (França), em colaboração com Isabelle Borget.

#### **4.2.3. Espectroscopia Vibracional na Região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Os dados espectrais na região do infravermelho (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro BOMEM Hartmann & Braun - The Michelson series MB-100, na janela espectral de 4000 até 500  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , acumulação de 6 ciclos, velocidade de varredura 0,2  $\text{cm s}^{-1}$ . As amostras foram preparadas por dispersão em KBr de grau espectroscópico e prensadas (~6 toneladas) com o auxílio de prensa mecânica. Os dados foram obtidos no Laboratório de Síntese e Caracterização Molecular - LSCM, no Instituto de Química – UFMS, Campo Grande-MS.

#### **4.2.4. Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis)**

Os espectros eletrônicos de absorção molecular nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram obtidos em um espectrofotômetro Lambda 60S–Perkin Elmer. As análises espectroscópicas no estado sólido foram realizadas através da técnica de reflectância difusa. Os espectros obtidos foram utilizados após a transformação da porcentagem de reflectância em absorbância [ $\log_{10}(1/\text{reflectância})$ ] no espectrofotômetro Lambda 60S–Perkin Elmer com esfera integradora. Os dados foram obtidos no laboratório de síntese e caracterização molecular - LSCM, no Instituto de Química – UFMS, Campo Grande-MS.

#### **4.2.5. Análise Termogravimétrica (TGA)**





**Fundação Universidade Federal do Mato Grosso do Sul**  
**Programa de pós-graduação em Química**



Os resultados obtidos pela técnica de análise termogravimétrica possibilitam prever a estequiometria do complexo formado devido à perda de massa em função da temperatura, e da quantidade de resíduo formado no final da análise. A medida foi desenvolvida em um equipamento de análise termogravimétrica modelo TA Instruments Q50 com razão de aquecimento  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera de ar até  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  e cadinho de platina. As análises foram realizadas no BioPolMat (Grupo de Biopolímeros e Biomateriais), da Universidade de Araraquara - UNIARA.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Considerações de síntese

O pó obtido dos complexos de Érbio ( $\text{Er}(\beta\text{-dicetona})_3$ ) apresentou coloração rosa-claro, para os complexos de Itérbio ( $\text{Yb}(\beta\text{-dicetona})_3$ ) a coloração observada foi amarelo-claro. Dados obtidos de CHN estão expressos na Tabela 2.

**Tabela 2.** Tabela com os dados da análise elementar para os complexos de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .

Amostra	PM (g mol <sup>-1</sup> )	Estrutura proposta	Análise elementar					
			Carbono (%)		Hidrogênio (%)		Nitrogênio (%)	
			Teor	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp
$\text{Er}(\text{acac})_3$	464,58	$\text{ErC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$	38,78	38,75	4,59	4,55	---	---
$\text{Er}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	833,81	$\text{ErC}_{24}\text{H}_{15}\text{F}_9\text{O}_6\text{S}_3$	33,25	33,67	1,81	0,89	---	---
$\text{Yb}(\text{tta})_3$	839,60	$\text{YbC}_{24}\text{H}_{15}\text{F}_9\text{O}_6\text{S}_3$	33,20	33,18	1,80	0,33	---	---

Fonte: Elaborado pela autora.

O precipitado obtido dos complexos de  $\text{Yb}(\beta\text{-dicetona})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$  e  $\text{Er}(\beta\text{-dicetona})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$  continuou apresentando as mesmas cores dos complexos de lantanídeos precursores ( $\text{Yb}(\beta\text{-dicetona})_3$  e  $\text{Er}(\beta\text{-dicetona})_3$ ). Os dados obtidos da análise elementar CHN para os complexos  $\text{Yb}(\beta\text{-dicetona})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$  e  $\text{Er}(\beta\text{-dicetona})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$ , estão expressos na tabela 3.

**Tabela 3.** Tabela com os dados da análise elementar para os complexos de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  com o ligante 2,2-bipiridina-3,3-dicarboxílico.

Amostra	PM (g mol <sup>-1</sup> )	Estrutura proposta	Análise elementar					
			Carbono (%)		Hidrogênio (%)		Nitrogênio (%)	
			Teor	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp
$\text{Er}(\text{acac})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$	643,69	$\text{ErC}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{N}_2$	41,05	37,78	3,75	2,87	4,35	3,45
$\text{Yb}(\text{tta})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$	893,62	$\text{YbC}_{28}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{O}_{10}\text{S}_2\text{N}_2$	37,63	36,81	2,03	1,08	3,134	2,825

Fonte: Elaborado pela autora.



A qualidade dos resultados em uma análise elementar, indica a proximidade do resultado experimental em relação ao valor teórico esperado. Sendo uma técnica importante que indica a alta precisão e exatidão da análise.

Na tabela 2, a porcentagem baixa de erro contribui para a proposta da formação dos complexos. Na tabela 3, a porcentagem de erro encontrado passa dos 5%, nos compostos com o ligante dicarboxílico. Indicando uma possível alteração da proposta estequiométrica do composto de  $\text{Er}(\text{acac})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$ , exigindo o aprimoramento da metodologia utilizada.



A solubilidade de uma substância em diferentes solventes pode fornecer informações sobre sua natureza química. Por exemplo, compostos polares tendem a ser solúveis em solventes polares (como água), enquanto compostos apolares são solúveis em solventes apolares (como hexano). O teste de solubilidade realizado nos compostos de coordenação partiu da quantidade de  $\leq 1$  mg de amostra pesado em um tubo de ensaio, com um volume de 0,5 mL do solvente em temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos de maneira visual e expresso na Tabela 4.

**Tabela 4.** Solubilidade dos compostos sintetizados nos diversos solventes.

Amostra	Solventes (Constante Dielétrica)														
	Hexano (1,89)	Tolueno (2,38)	TEA (2,4)	CHCl <sub>3</sub> (4,81)	THF (7,52)	n-Hexanol (13,3)	Etilenodia mina (13,5)	CicloHexanona (18,2)	Acetona (21,01)	Etanol (30,0)	Metanol (32,6)	ACN (36,64)	DMF (37,7)	DMSO (47,0)	H <sub>2</sub> O (78,54)
Er(tta) <sub>3</sub>	Ñ	S	S	S	S	S	S	P	S	S	S	S	S	S	Ñ
Er(tta) <sub>2</sub> (bpy(COOH) <sub>2</sub> )	Ñ	Ñ	S	Ñ	S	Ñ	S	Ñ	S	S	S	S	---	---	---
Er(acac) <sub>3</sub>	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	---	---	---
Er(acac) <sub>2</sub> (bpy(COOH) <sub>2</sub> )	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	---	---	---
Yb(tta) <sub>3</sub>	Ñ	S	P	Ñ	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	Ñ
Yb(acac) <sub>3</sub>	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	---	---	---
Yb(tta) <sub>2</sub> (bpy(COOH) <sub>2</sub> )	Ñ	S	Ñ	S	Ñ	S	S	S	S	S	S	S	---	---	---
Yb(acac) <sub>2</sub> (bpy(COOH) <sub>2</sub> )	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	---	---	---
Naacac	Ñ	Ñ	Ñ	Ñ	P	Ñ	P	Ñ	Ñ	P	P	Ñ	---	---	---
Natta	Ñ	Ñ	S	Ñ	S	S	S	S	S	S	S	S	---	---	---

Observações: Ñ = não solúvel; S = solúvel; P = parcialmente; --- = não testado.

Fonte: Elaborado pela autora.



**Fundação Universidade Federal do Mato Grosso do Sul**  
**Programa de pós-graduação em Química**



Complexos de coordenação que solubilizam em solventes polares geralmente possuem ligantes que também são polares ou iônicos. Isso permite que eles interajam favoravelmente com moléculas de solventes polares através de interações como pontes de hidrogênio, dipolo-dipolo, ou forças iônicas, como no caso dos complexos de lantanídeos. Essa característica importante, influencia sua aplicabilidade em várias áreas, incluindo catálise, materiais e biomedicina.

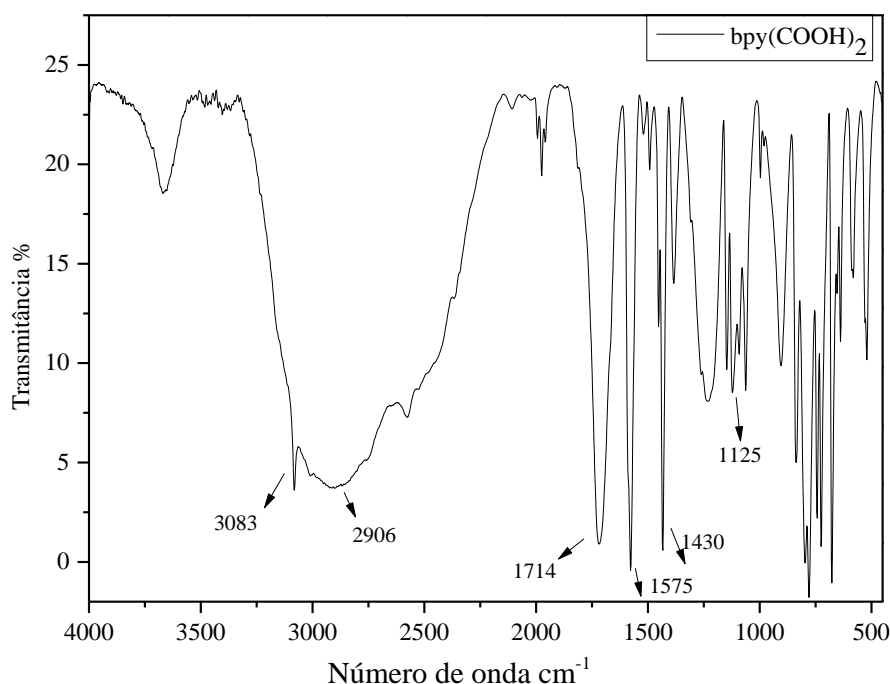


## 5.2. Espectroscopia Vibracional na Região do infravermelho médio com Transformada de Fourier (FTIR)

Os compostos sintetizados foram analisados por espectroscopia FTIR e para iniciar a apresentação dos resultados e sua discussão, primeiro serão descritas as principais bandas para os ligantes livres em seguida serão discutidos os deslocamentos observados para os complexos.

Na Figura 5, é apresentado o espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante dicarboxílico. No espectro, nota-se uma banda em  $3083\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao estiramento  $\nu(\text{C-H})$  dos anéis da piridina. Os estiramentos  $\nu(\text{O-H})$  dos grupos carboxílicos são observados por meio da presença da banda larga na faixa de  $3200\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ , centrada em  $2906\text{ cm}^{-1}$ . A presença da banda intensa em  $1714\text{ cm}^{-1}$  é um indicativo das vibrações de estiramento da ligação  $\nu(\text{C=O})$  dos grupos carboxílicos do ligante. Os estiramentos da ligação  $\nu(\text{C=N})$  do anel piridina do ligante é indicada pela presença da banda em  $1575\text{ cm}^{-1}$ . As duas bandas intensas em  $1430$  e  $1125\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas às frequências vibracionais características do anel piridina. (ZHOU et al., 2014)

**Figura 5.** Espectro vibracional no Infravermelho para o Ligante  $\text{bpy}(\text{COOH})_2$ .



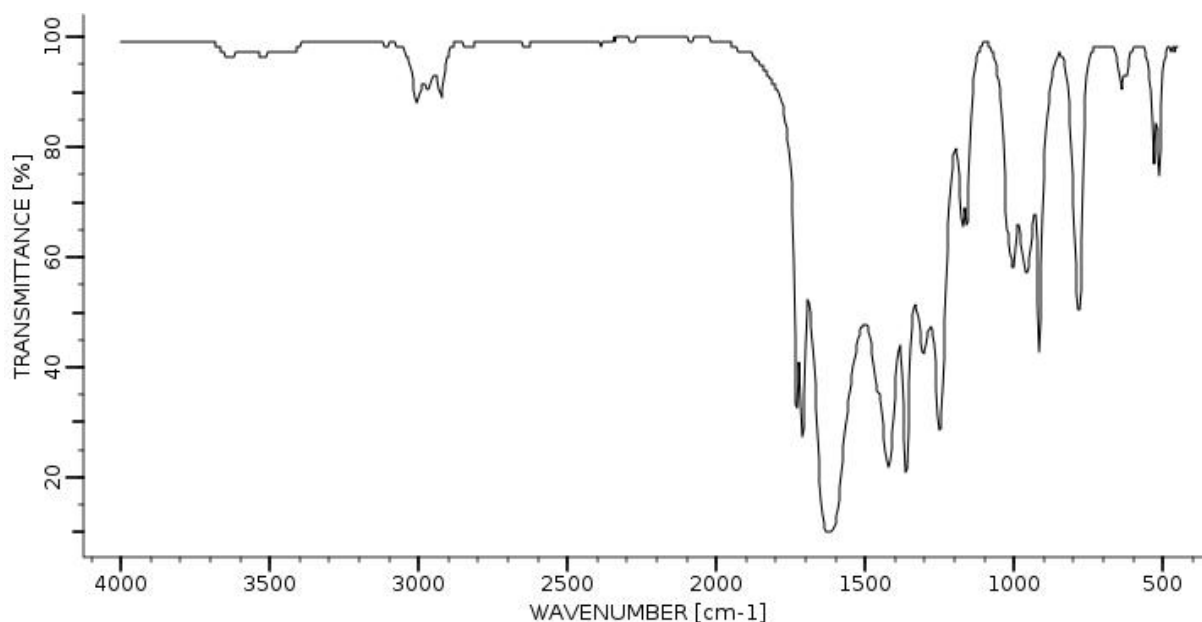
Fonte: Elaborado pela autora.

O espectro de infravermelho para o ligante acac retirado da fonte Copyright Bio-Rad Laboratories (Figura 6), apresenta as bandas vibracionais característica dos ligantes orgânicos  $\beta$ -dicetona. A presença da banda em  $1654\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento  $\nu(\text{C=O})$ . Na região de



1070  $\text{cm}^{-1}$  a banda é atribuída ao estiramento  $\nu(\text{C-F})$  e a banda em 939  $\text{cm}^{-1}$  refere-se à ligação de deformação axial  $\delta(\text{C-F})$ , para as  $\beta$ -dicetonas que apresentam o flúor em sua estrutura. (COSTA; MORAIS, 2022)

**Figura 6.** Espectro vibracional no Infravermelho para o Ligante acac.

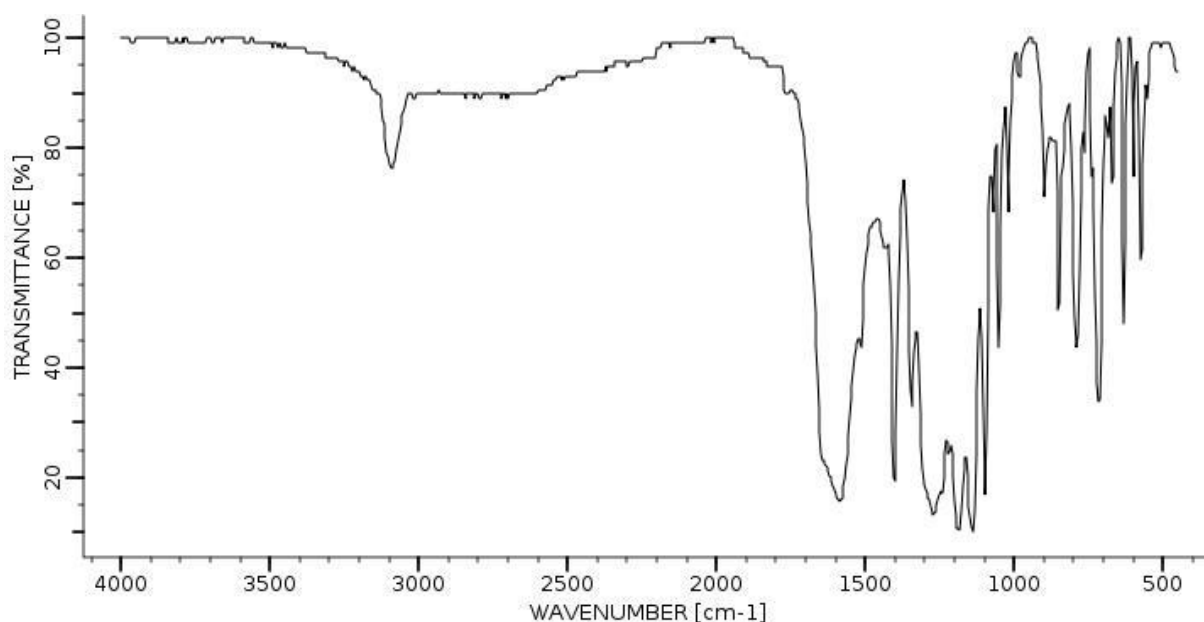


Fonte: Copyright Bio-Rad Laboratories. All Rights Reserved.

O espectro de infravermelho para o ligante tta retirado da fonte Copyright Bio-Rad Laboratories (Figura 7), apresenta as bandas vibracionais característica dos ligantes orgânicos  $\beta$ -dicetona. É observado no espectro a presença do estiramento  $\nu(\text{O-H})$  entre 3.030  $\text{cm}^{-1}$  e 3.640  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a presença de moléculas de água. As bandas entre 1270  $\text{cm}^{-1}$  e 1153  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem aos modos de vibração  $\nu(\text{C-F})$  e  $\nu(\text{C-F})$ . As bandas entre 1000  $\text{cm}^{-1}$  e 800  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao  $\nu(\text{C-S})$  do anel tiofeno do tta. As bandas na região de 1610  $\text{cm}^{-1}$  e 1411  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídos à carbonila  $\nu(\text{C=O})$  e vibração  $\nu(\text{C-C})$ . (NALUMAGA; SCHUYT; WILLIAMS, 2024)



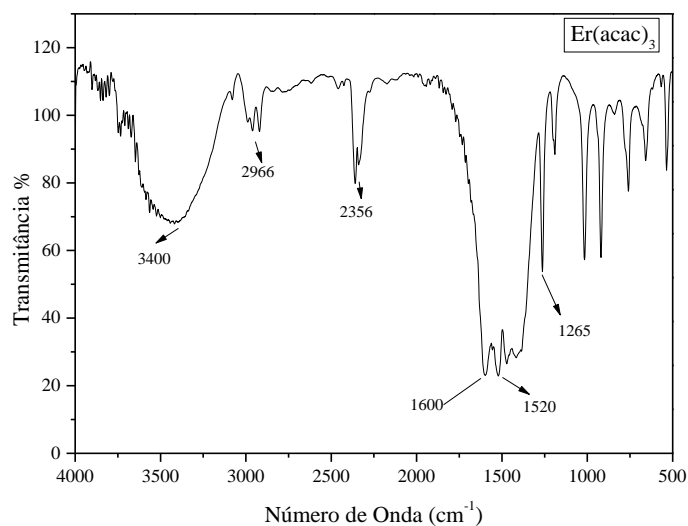
**Figura 7.** Espectro vibracional no Infravermelho para o Ligante tta.



**Fonte:** Copyright Bio-Rad Laboratories. All Rights Reserved.

O espectro de infravermelho para o complexo  $\text{Er}(\text{acac})_3$  é apresentado na Figura 8. Na literatura, é observada a banda na frequência de estiramento da carbonila da forma cetoenólica do ligante acac, indicada em  $1728 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto a do enol aparece em  $1625 \text{ cm}^{-1}$  (o Esquema 5 apresenta as formas cetoenólica e enol). Mas, as bandas se deslocam para menor número de onda na formação do complexo ( $1620$  e  $1599 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente), que indicam a ligação do oxigênio carbonílico no íon  $\text{Er}^{3+}$ . (GALLARDO et al., 2011; MARANDI et al., 2010; MARTÍN-RAMOS et al., 2015)

**Figura 8.** Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo  $\text{Er}(\text{acac})_3$ .

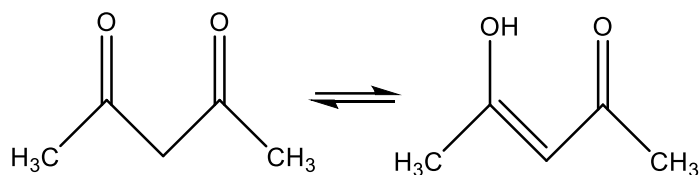


**Fonte:** Elaborado pela autora.





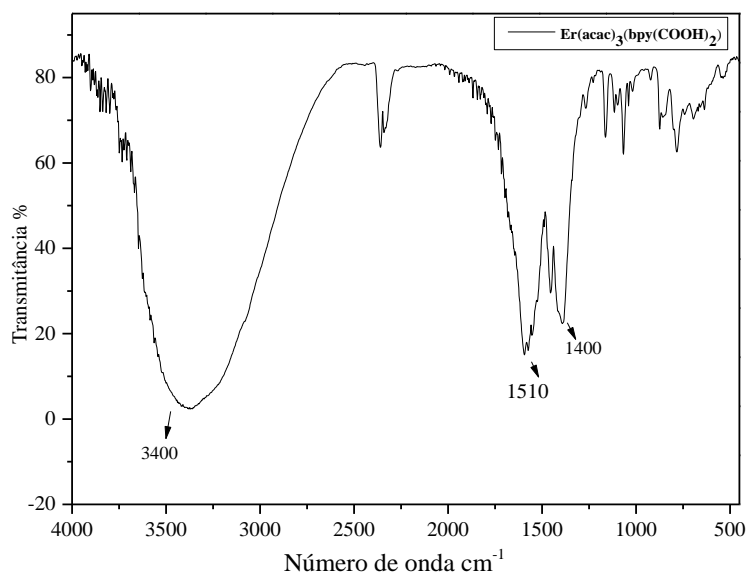
Esquema 5. Representação da formação cetoenólica para o ligante acac



Fonte: Elaborado pela autora.

No espectro do complexo  $\text{Er}(\text{acac})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$  (Figura 9), em comparação com o complexo sem o ligante  $\text{bpy}(\text{COOH})_2$  na Figura 8, nota-se a ausência de uma banda larga em  $3200\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$  e da banda intensa em  $1719\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas aos grupos carboxílicos, é possível notar também a presença das bandas características de grupos carboxilato em  $1594\text{ cm}^{-1}$  para estiramento assimétrico e em  $1416\text{ cm}^{-1}$  para estiramento simétrico vibração de alongamento, indicando que o ligante foi desprotonado para a coordenação com os íons  $\text{Er}^{3+}$ . (FAN et al., 2018)

Figura 9. Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo  $\text{Er}(\text{acac})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$ .

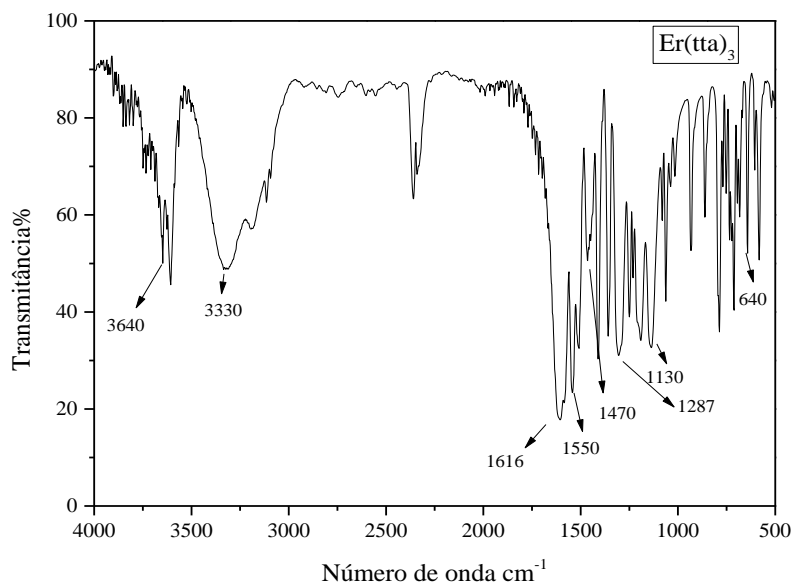


Fonte: Elaborado pela autora.

No espectro do composto  $\text{Er}(\text{tta})_3$  (Figura 10), podem ser observadas as bandas de absorção em  $1611\text{--}1391\text{ cm}^{-1}$  do estiramento ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ), em  $1482\text{ cm}^{-1}$  e estiramento simétrico  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , que são deslocados quando comparados os ligantes livres, sugerindo que o ligante  $\beta$ -dicetona coordena-se ao metal  $\text{Er}^{3+}$ . O estiramento  $\text{C}-\text{F}$  em  $1120\text{--}1287\text{ cm}^{-1}$  se encontram deslocadas em comparação com o ligante livre. As bandas abaixo de  $630\text{ cm}^{-1}$  também são vibrações atribuídas ao  $\text{CF}_3$ . (MARTINS et al., 2015)



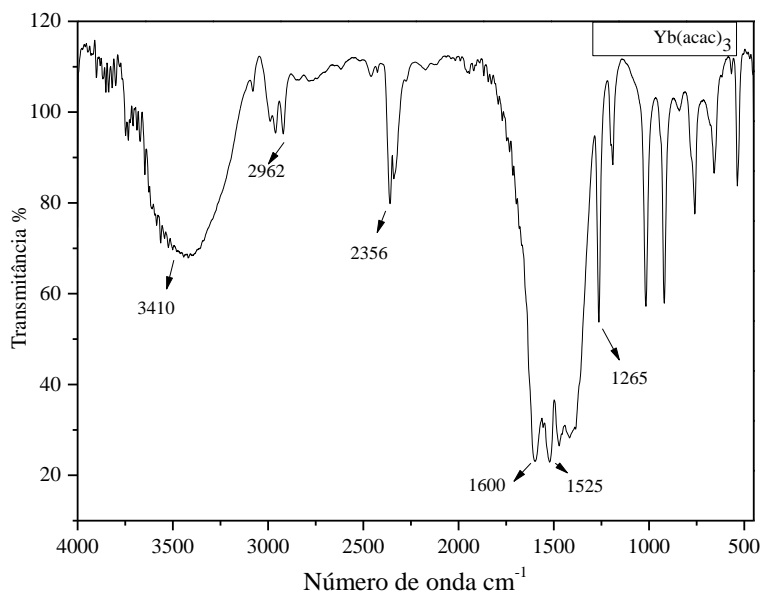
**Figura 10.** Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo  $\text{Er}(\text{tta})_3$ .



**Fonte:** Elaborado pela autora.

O espectro do complexo  $\text{Yb}(\text{acac})_3$ , Figura 11, apresenta bandas de absorção onde se encontra a região da impressão digital do ligante acac. O estiramento da carbonila na forma cetoenólica do ligante acac encontra-se em  $1728 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto o do enol aparece em  $1625 \text{ cm}^{-1}$ , (o Esquema 5 apresenta as formas cetoenólica e enol), se deslocando para menor número de onda no complexo ( $1620$  e  $1599 \text{ cm}^{-1}$ ) indicando a complexação com o íon  $\text{Yb}^{3+}$  na ligação no oxigênio carbonílico. (GALLARDO et al., 2011; MARANDI et al., 2010; MARTÍN-RAMOS et al., 2015)

**Figura 11.** Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo  $\text{Yb}(\text{acac})_3$ .

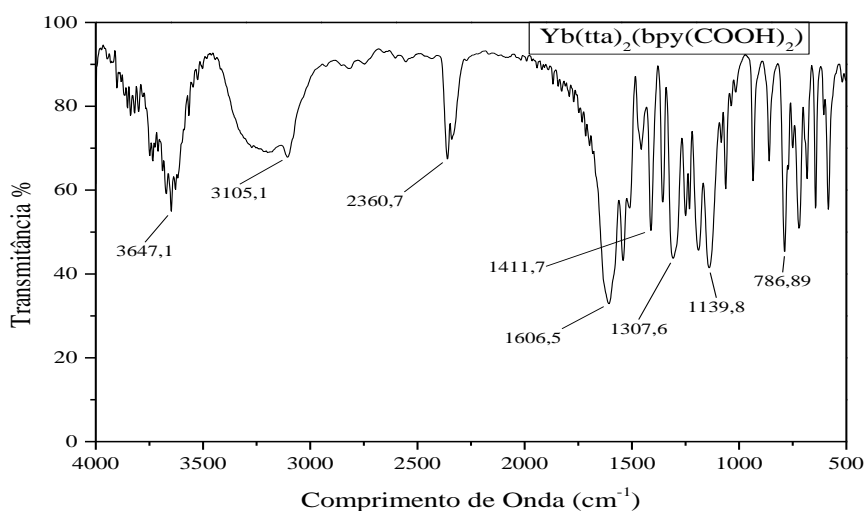


**Fonte:** Elaborado pela autora.



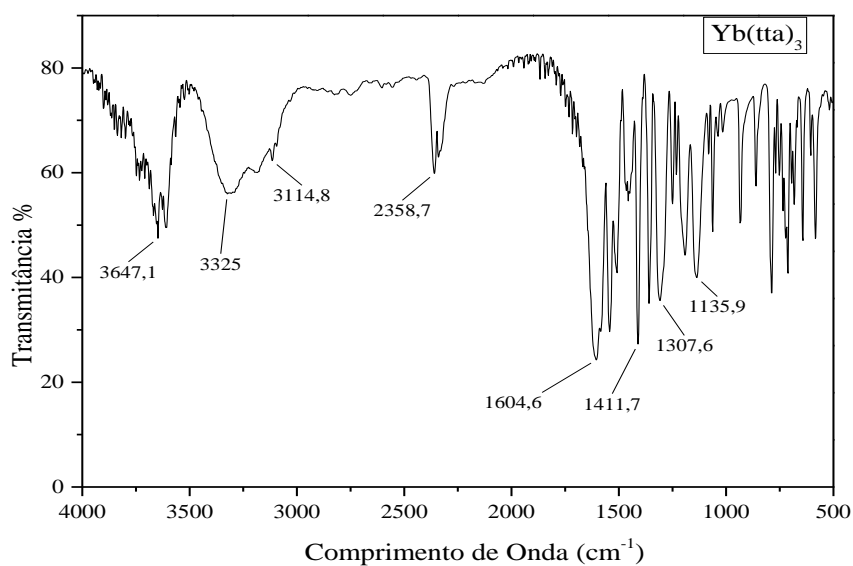
Os espectros dos complexos  $\text{Yb}(\text{tta})_3$  e  $\text{Yb}(\text{tta})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$  são mostrados nas Figuras 12 e 13. A ausência da banda larga de absorção em  $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  indica que os complexos  $\text{Yb}^{+3}$ , não possuem água. Comparando com o ligante tta, as bandas de absorção em  $1604\text{ cm}^{-1}$  e  $1065\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e  $\nu(\text{C}-\text{F})$ , que são deslocadas para  $1612$  e  $1081\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos complexos, indicando a coordenação do ligante dicarboxílico ao lantanídeo. Devido à estrutura enol as vibrações da carbonila apresentam-se na mesma região, da banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a distinção fica dificultada.

**Figura 12.** Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo  $\text{Yb}(\text{tta})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$ .



Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 13.** Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo  $\text{Yb}(\text{tta})_3$ .

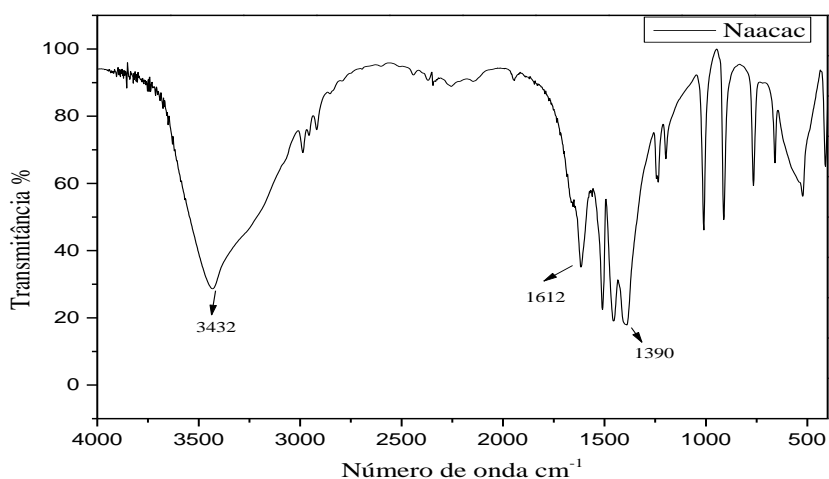


Fonte: Elaborado pela autora.



Os espectros apresentados nas Figuras 14, 15, 16 e 17 correspondem aos sais de Natta e Naacac, e aos complexos de  $\text{Yb}(\text{acac})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$  e  $\text{Yb}(\text{tta})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$ , respectivamente. Para a formação do sal  $\text{Na}\beta$ -dicetona, a presença das bandas características dos ligantes  $\beta$ -dicetonas apresentam baixo deslocamento do número de onda, em relação ao ligante livre. Já em relação à formação dos complexos  $\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_3$  e  $\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$  resultantes da reação de complexação dos ligantes com os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , o deslocamento para menor número de onda é mais aparente. Como, por exemplo, os estiramentos das ligações referentes aos grupos carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) do composto  $\beta$ -dicetona alquila e do ligante dicarboxílico, que apresentam deslocamentos para menor número de onda seguindo dos ligantes puros para os sais e dos complexos  $\beta$ -dicetonatos para os complexos dicarboxílicos. Assim como as bandas da ligação ( $\text{C}=\text{N}$ ), o estiramento da ligação ( $\text{C}-\text{O}$ ) está ligeiramente deslocado nos complexos quando comparado aos ligantes.

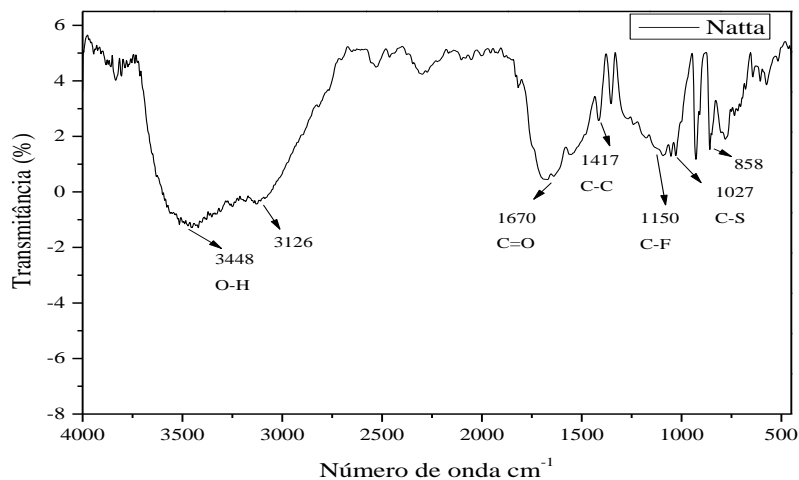
**Figura 14.** Espectro vibracional no Infravermelho para o Naacac.



Fonte: Elaborado pela autora.

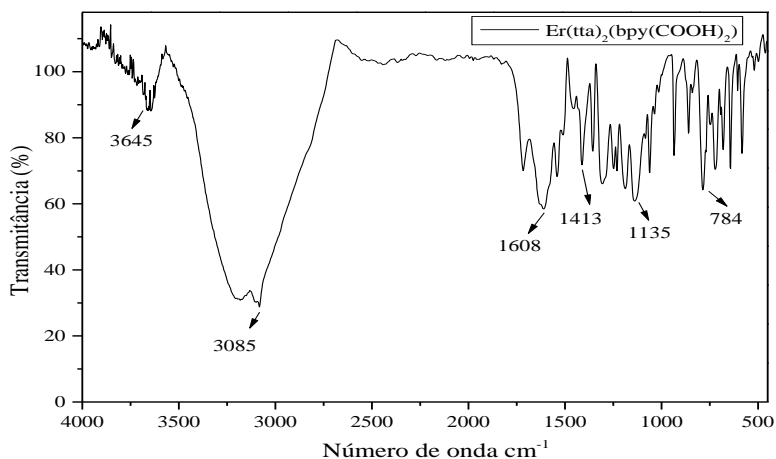


Figura 15. Espectro vibracional no Infravermelho para o Natta.



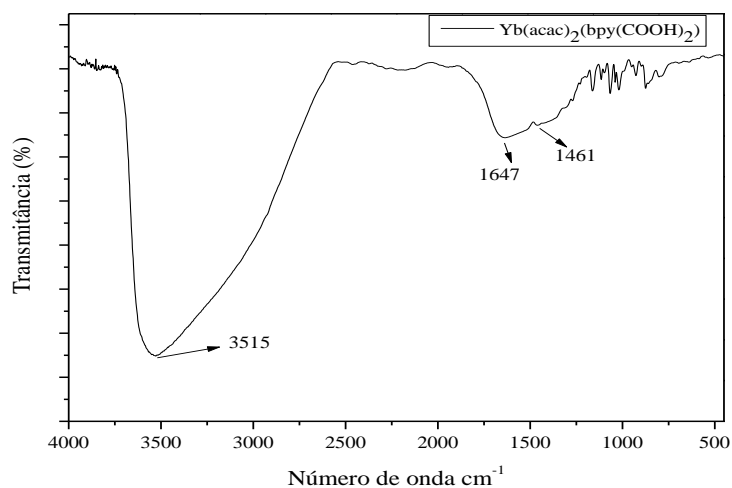
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 16. Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo  $\text{Er}(\text{tta})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 17. Espectro vibracional no Infravermelho para o complexo  $\text{Yb}(\text{acac})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$ .



Fonte: Elaborado pela autora.



O deslocamento dos grupos carbonílico e carboxílico demonstra a possibilidade da coordenação dos lantanídeos aos ligantes  $\beta$ -dicetona e  $\text{bpy}(\text{COOH})_2$ , pelo átomo de oxigênio da carbonila, formando um complexo final  $\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$  completando sua esfera de coordenação com moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ .

De acordo com a Teoria de Pearson, os lantanídeos são classificados como ácidos duros, exibindo afinidade por grupos doadores carregados negativamente, que são as bases duras e por ligantes neutros, seguindo a ordem  $\text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{S}$ . Confirmando a hipótese de os lantanídeos coordenarem-se com espécies químicas como água, carboxilatos, dicetonatos, sulfóxidos, aminas aromáticas bidentadas e derivados N-óxido.

### 5.3. Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis)

As investigações do comportamento espectroscópico dos complexos com seus respectivos ligantes foram realizadas no estado sólido. Os espectros eletrônicos de absorção dos ligantes Naacac e Natta são apresentados nas Figuras 18 e 19. Para os espectros de absorção UV-Vis dos ligantes  $\beta$ -dicetonas (Naacac e Natta), as bandas de absorção máxima observadas nos espectros são atribuídas à transição eletrônica singleto-singleto  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \sigma^*$ . Para o ligante livre 2,2-bipiridina-3,3-dicarboxílico é observado no máximo de absorção no espectro de absorção UV-vis do ligante, a banda que é atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \sigma^*$ , Figura 20. (CHANG et al., 1986; LI et al., 2012; ZHOU et al., 2014)

Observa-se que o perfil de absorção molecular na região do ultravioleta visível para os complexos dos metais  $\text{Er}^{+3}$  e  $\text{Yb}^{+3}$  com os ligantes  $\beta$ -dicetonas (Naacac e Natta), apresentam uma similaridade com o perfil de absorção do ligante. Nota-se que nos espectros presentes nas Figuras 18 e 19, os complexos apresentam a banda na mesma região dos ligantes, deixando assim aberta a proposição que estas bandas são referentes as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \sigma^*$  do anel heterocíclico e das ligações C-O, indicando assim que a energia do estado singleto (S) do ligante não é afetada com a complexação. Os deslocamentos nas posições das bandas de absorção se devem à estabilização dos orbitais dos ligantes na ligação com o íon metálico trivalente  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . (COSTA et al., 2024; DALAL et al., 2023; YIN et al., 2021)

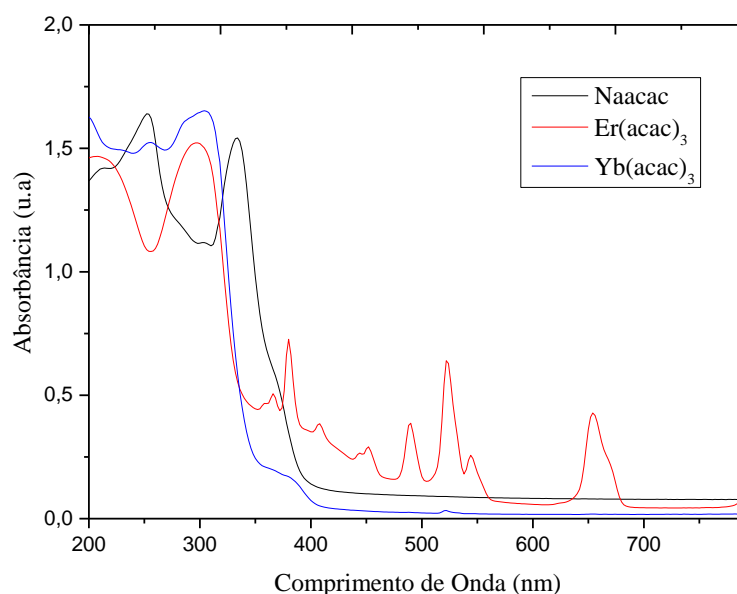
As bandas de absorções com uma faixa que se estende até próximo de 400 nm podem indicar absorções por grupos luminóforas dos complexos com pico máximo de absorção em ~396 nm, pode ser atribuído a absorção do luminóforo no complexo. (COSTA et al., 2024; DALAL et al., 2023; YIN et al., 2021)

A presença do ligante  $\text{bpy}(\text{COOH})_2$  nos compostos de coordenação dos metais  $\text{Er}^{+3}$  e  $\text{Yb}^{+3}$   $\beta$ -dicetonatos (Naacac e Natta), podem apresentar uma faixa de absorção espectral de 250 a 525



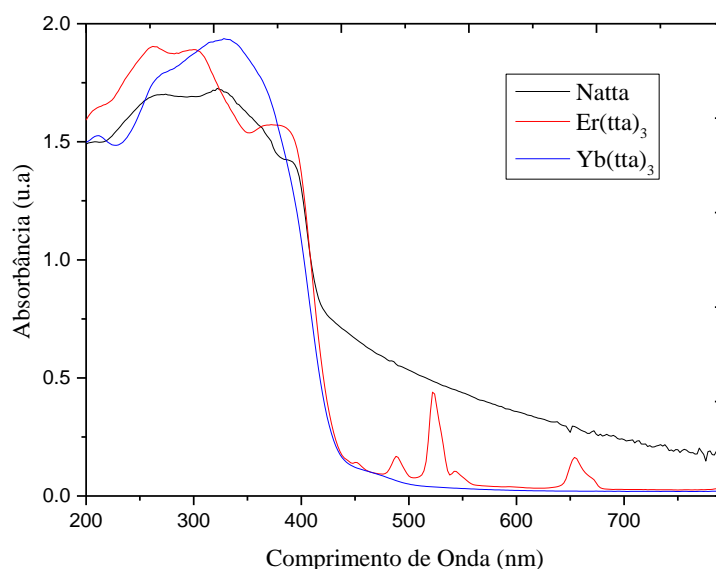
nm, a qual corresponde à interação dos ligantes ácidos na estrutura, exibindo absorções na região UV-vis, que é uma propriedade característica desejável nos complexos de metais lantanídeos. Tais absorções podem ser observadas em todos os espectros dos complexos nas Figuras de 20 e 21, onde mesmo a coordenação de um segundo ligante não foi capaz de causar uma drástica mudança no perfil de absorção dos complexos. (COSTA et al., 2024; DALAL et al., 2023; YIN et al., 2021)

**Figura 18.** Espectro eletrônico de absorção molecular dos complexos dos metais  $\text{Er}^{+3}$  e  $\text{Yb}^{+3}$  com o ligante acac.



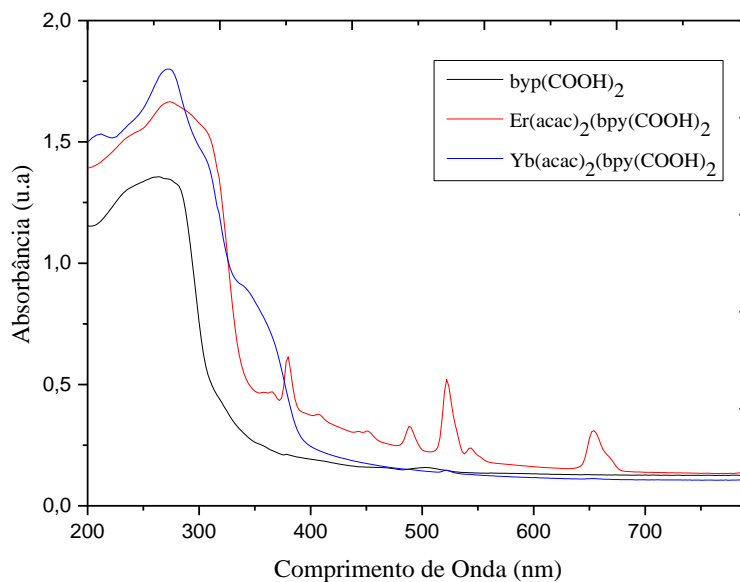
Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 19.** Espectro eletrônico de absorção molecular dos complexos dos metais  $\text{Er}^{+3}$  e  $\text{Yb}^{+3}$  com o ligante tta.



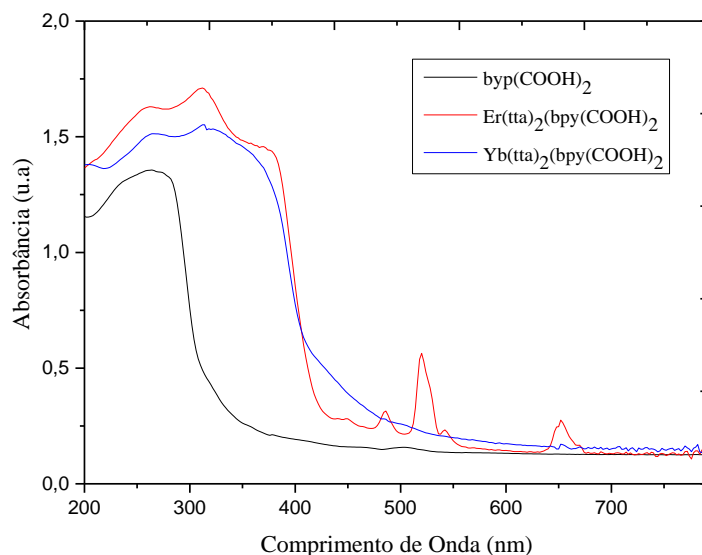
Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 20.** Espectro eletrônico de absorção molecular dos complexos dos metais  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}(\text{acac})_3$  com o ligante  $\text{bpy}(\text{COOH})_2$ .



Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 21.** Espectro eletrônico de absorção molecular dos complexos dos metais  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}(\text{tta})_3$  com o ligante  $\text{bpy}(\text{COOH})_2$ .



Fonte: Elaborado pela autora.

#### 5.4. Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

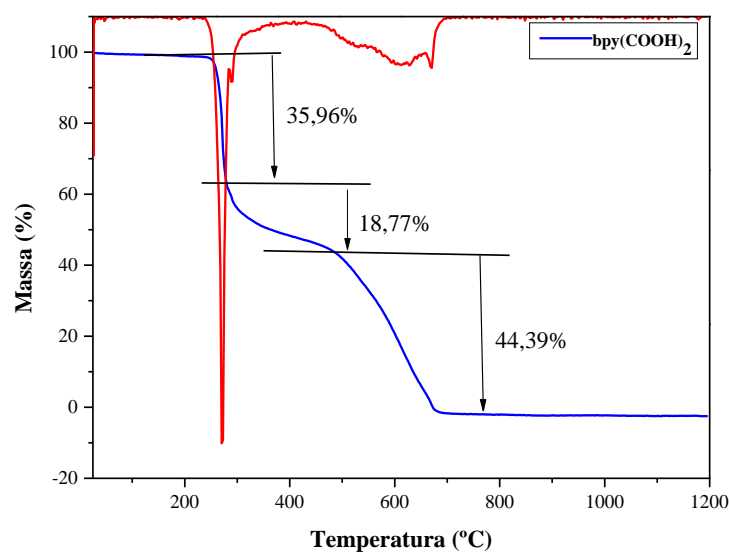
A análise termogravimétrica do composto, descreve as perdas de massa em relação ao aumento da temperatura. Com o aumento da temperatura, a curva termogravimétrica do ligante,





2,2-Bipiridina-3,3- ácido-dicarboxílico (Figura 22 e Tabela 5), apresenta perda de massa em três etapas, a primeira perda de 35,96% e a segunda entre 278,65°C – 486,65°C, representam a remoção da porção de bipiridina. A última perda indica a decomposição total do ligante e a formação de água e dióxido de carbono em 690°C. (ZHOU et al., 2014)

**Figura 22.** Curva TGA do ligante 2,2-Bipiridina-3,3- ácido-dicarboxílico em azul e da DTG em Vermelho.



Fonte: Elaborado pela autora.

**Tabela 5.** Percentuais experimentais referentes às perdas de massa do ligante 2,2-Bipiridina-3,3- ácido-dicarboxílico.

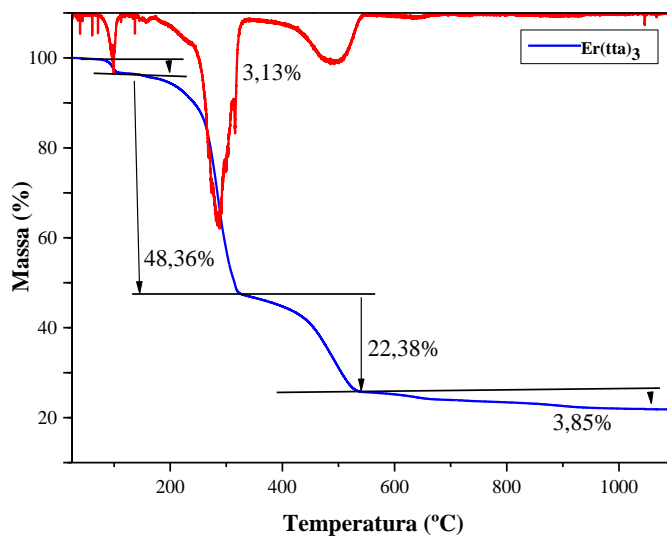
Massa (%)	Temperatura (°C)	Perda (%)
99,12	87,12	---
63,16	278,41	35,96
44,39	486,65	18,77
0	690,71	44,39

Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que, para os complexos  $\beta$ -dicetonatos sintetizados,  $\text{Er}(\text{tta})_3$  e  $\text{Er}(\text{acac})_3$  (Figuras 23 e 24, Tabelas 6 e 7), as curvas de TGA/DTG apresentam uma similaridade em relação à temperatura para a formação do óxido (1.038,67 °C – 1.059,68° C). Mas a estabilidade térmica destes complexos se diferencia nas porcentagens de perda anteriores. Devido à presença dos grupos  $\text{CH}_3$  terminais no acetilacetato, enquanto na molécula do ligante tenoiltrifluoroacetona os grupos terminais são  $\text{CF}_3$  que, eventualmente, aumentam a volatilidade e diminuem a estabilidade térmica dos complexos. (ILMI; GANAIE; IFTIKHAR, 2018)



Figura 23. Curva de TGA do complexo  $\text{Er}(\text{tta})_3$  em azul e da DTG em Vermelho.



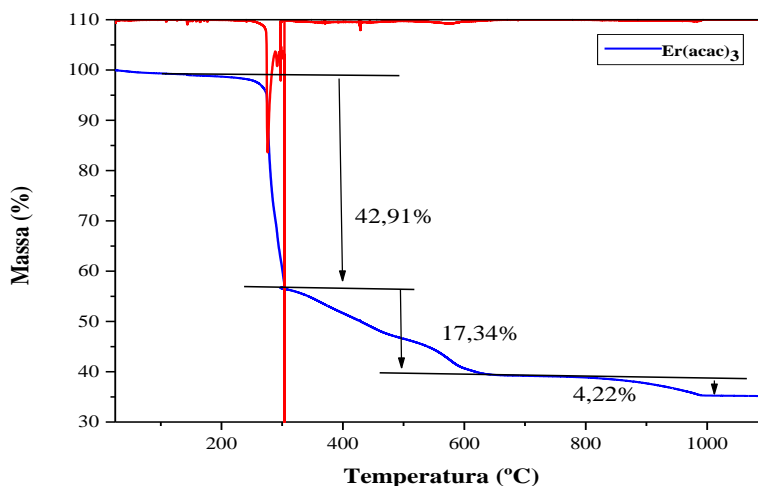
Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 6. Percentuais experimentais referentes às perdas de massa do complexo  $\text{Er}(\text{tta})_3$ .

Massa (%)	Temperatura (°C)	Perda (%)
99,47	38,75	---
96,34	134,27	3,13
47,98	319,20	48,36
25,6	546,35	22,38
21,75	1059,68	3,85

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 24. Curva de TGA do complexo  $\text{Er}(\text{aac})_3$  em azul e da DTG em Vermelho.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 7. Percentuais experimentais referentes às perdas de massa do complexo  $\text{Er}(\text{aac})_3$ .

Massa (%)	Temperatura (°C)	Perda (%)
99,65	73,14	---
56,74	300,10	42,91

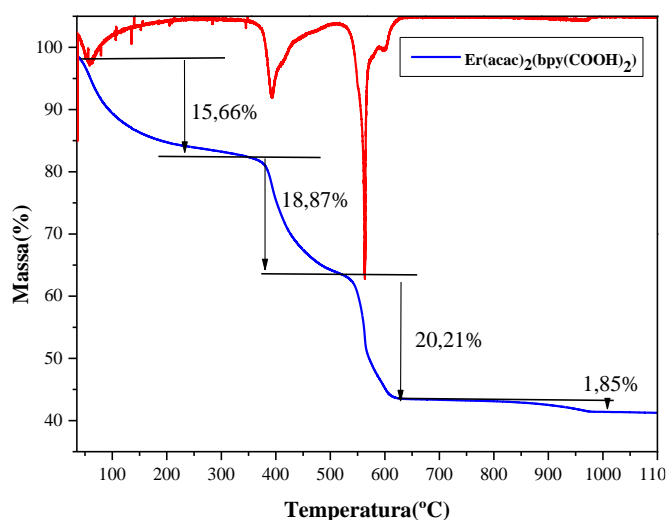


39,4	662,70	17,34
35,18	1038,67	4,22

Fonte: Elaborado pela autora.

Para o composto  $\text{Er}(\text{acac})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$ , Figura 25 e Tabela 8, o primeiro evento ocorre até  $339,03^\circ\text{C}$  e é correspondente à decomposição dos ligantes orgânicos, 34,53% para o composto  $\text{bpy}(\text{COOH})_2$  e 20,21% para o ligante  $\text{acac}$ . O óxido metálico misto restante é 41,54% para o composto  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Para o composto  $\text{Er}(\text{tta})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$ , Figura 26 e Tabela 9, o primeiro evento com temperatura até  $357,79^\circ\text{C}$  corresponde à decomposição do ligante orgânico (51,54% para o composto  $\text{bpy}(\text{COOH})_2$ ). Na sequência, o segundo evento, com temperatura próxima a  $484,28^\circ\text{C}$ , indica o início da decomposição do ligante  $\text{tta}$ . Outra perda de massa pode ser observada em torno de  $484,28 - 952,02^\circ\text{C}$ , indicando o início da formação do óxido de lantanídeo utilizado ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) na temperatura de  $952,02^\circ\text{C}$ . (LI et al., 2020; ZHOU et al., 2014)

Figura 25. Curva de TGA do complexo  $\text{Er}(\text{acac})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$  em azul e da DTG em Vermelho.



Fonte: Elaborado pela autora.

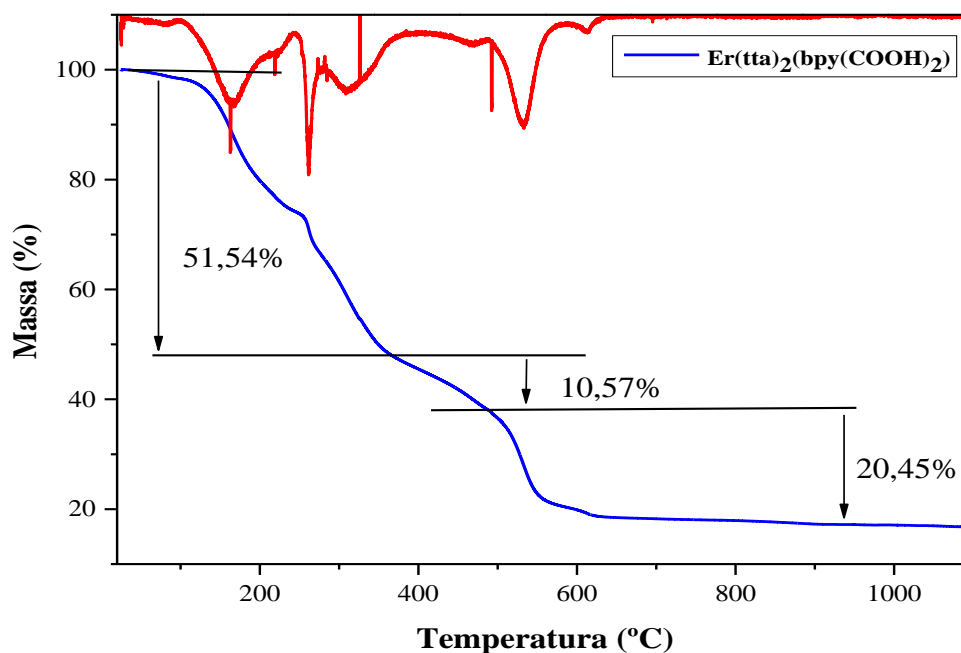
Tabela 8. Percentuais experimentais referentes às perdas de massa do complexo  $\text{Er}(\text{acac})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$ .

Massa (%)	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Perda (%)
99,13	43,68	---
82,47	339,03	14,66
63,60	517,41	18,87
43,39	644,17	20,21
41,54	1019,87	1,85

Fonte: Elaborado pela autora.



Figura 26. Curva de TGA do complexo  $\text{Er}(\text{tta})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$  em azul e da DTG em Vermelho.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 9. Percentuais experimentais referentes às perdas de massa do complexo  $\text{Er}(\text{tta})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2)$ .

Massa (%)	Temperatura (°C)	Perda (%)
100	29,98	---
48,46	357,79	51,54
37,89	484,28	10,57
17,44	952,02	20,45

Fonte: Elaborado pela autora.

Os complexos com o ligante dicarboxílico apresentaram uma estabilidade térmica até 340 °C, aproximadamente, devido à ausência de moléculas de água na composição dos compostos. A decomposição inicia com maior perda de massa entre 370 e 500 °C.



## 6. CONCLUSÕES

Por meio das técnicas de caracterização utilizadas nas análises dos compostos sintetizados neste trabalho (FTIR, UV-Vis, CHN e TGA), foi possível propor uma fórmula química tanto para os complexos com íons lantanídeos  $\beta$ -dicetonatos como para os complexos contendo o ligante 2,2-bipiridina-3,3-dicarboxílico.

Os dados de CHN atribuem uma estequiometria de 3 ligantes acac para 1 metal, Érbio e Itérbio, no caso do composto  $\text{Ln}(\text{acac})_3$ . E 3 ligantes tta para 1 metal, Érbio e Itérbio, no caso do composto  $\text{Ln}(\text{tta})_3$ . Para os complexos com a adição do ligante 2,2-bipiridina-3,3-dicarboxílico, podemos propor uma estequiometria de 2 ligantes acac/tta e 1 ligante 2,2-bipiridina-3,3-dicarboxílico na esfera de coordenação  $(\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_2(\text{bpy}(\text{COOH})_2))$ , de forma bidentada, ou seja, uma geometria podendo variar entre antiprismática quadrada, dodecaédrica ou cúbica.

Os espectros de infravermelho apresentam as bandas características para cada ligante, sendo uma das mais evidentes endo as bandas correspondentes dos estiramentos  $\nu(\text{C}=\text{O})$  das carbonilas dos ligantes livres, as quais aparecem acima de 1700 nos espectros do ligantes livres, no entanto deixa de aparecer no espectro dos complexos com seus respectivos ligantes. Tal fato sugere a coordenação ao metal da família dos lantanídeos pela carbonila dos ligantes.

Na espectroscopia de UV-vis foi identificado que as principais transições encontradas são  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \sigma^*$ , onde são atribuídas ao anel bipiridínico e da ligação C-O. As transições nos complexos são observadas na mesma região que os ligantes, indicando que as transições não são afetadas com a complexação. Os deslocamentos nas posições das bandas de absorção se devem à estabilização dos orbitais dos ligantes na ligação com o íon metálico trivalente  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . As transições no UV-vis que se estendem até próximo de 400 nm pode indicar absorções luminóforas dos complexos, análise essa que será realizada posteriormente.

Na análise termogravimétrica realizada para os complexos de érbio, ocorre a evidência um perfil de 5 perda de massa para os complexos com o ligante acac e de 4 perdas de massa com o ligante tta. Tal fato é atrelado a presença de diferentes substituintes entre os ligantes, sendo um  $\text{CH}_3$  e um  $\text{CF}_3$ , onde a presença do  $\text{CF}_3$  no tta torna o ligante e seus respectivos complexo mais voláteis, tornando assim as perdas de massa menores.



## 7. PERSPECTIVAS

Sintetizar e caracterizar complexos bimetálicos, envolvendo a coordenação de dois íons metálicos em uma única estrutura molecular, seguindo com os compostos obtidos neste trabalho. Utiliza ligantes com múltiplos sítios de coordenação para unir dois metais, com proposta de complexos homobimetálicos (mesmo metal) ou heterobimetálicos (metais diferentes), com ampla aplicação em catálise, materiais avançados, e biomedicina.

A caracterização desses complexos envolve várias técnicas analíticas e espectroscópicas para determinar a estrutura e propriedades eletrônicas dos complexos, e com essas técnicas buscar resultados que permitam a investigação em ensaios biológicos.

A síntese e caracterização de complexos bimetálicos continuam a ser um campo dinâmico de diversas aplicações. Os avanços na química de coordenação, técnicas de caracterização e desenvolvimento de novos ligantes abrem portas para a exploração de propriedades e funcionalidades únicas desses complexos, promovendo inovações em catálise, materiais avançados e biomedicina.



## 8. REFERÊNCIAS

- AKAH, A. Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review. **Journal of Rare Earths**, v. 35, n. 10, p. 941–956, out. 2017.
- BAI, C. et al. Dy( III ) zig-zag chains assembled in a 3D framework with single-molecule magnet behaviour. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 3, p. 814–817, 2019.
- BAI, C. et al. Influences of reaction temperature and pH on structural diversity of visible and near-infrared lanthanide coordination compounds based on bipyridyl carboxylate and oxalate ligands. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 292, p. 121691, dez. 2020.
- BAI, Z. et al. Syntheses and Characterization of Tetrazolate-Based Lanthanide Compounds and Selective Crystallization Separation of Neodymium and Dysprosium. **Inorganic Chemistry**, v. 61, n. 48, p. 19193–19202, 5 dez. 2022.
- BEHRING, T. et al. Rare Earths—The Answer to Everything. **Molecules**, v. 29, n. 3, p. 688, 1 fev. 2024.
- CHANG, C. A. et al. Mixed ligand complexes of lanthanides with macrocyclic and open-chained polyaminopolycarboxylic acids and acetylacetonate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 115, n. 1, p. 101–106, maio 1986.
- CHARLES, R. G. Tetraacetylacetonate: 2,5-Hexanedione, 3,4-diacetyl-. Em: KENDE, A. S.; FREEMAN, J. P. (Eds.). **Organic Syntheses**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2003. p. 61–61.
- CHEN, Y. et al. Y<sub>4</sub>GeO<sub>8</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> up-conversion phosphors for optical temperature sensor based on FIR technique. **Journal of Rare Earths**, v. 39, n. 12, p. 1512–1519, dez. 2021.
- COSTA, E. D. O.; MORAIS, C. R. D. S. Síntese e caracterização de pós obtidos por complexação de íons lantanídeos (Eu<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>) com β-dicetona e 1,10 - fenantrolina. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 12, p. e442111234512, 20 set. 2022.
- COSTA, I. F. et al. Luminescence properties of lanthanide tetrakis complexes as molecular light emitters. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 502, p. 215590, mar. 2024.
- DALAL, A. et al. Luminous lanthanide diketonates: Review on synthesis and optoelectronic characterizations. **Inorganica Chimica Acta**, v. 550, p. 121406, maio 2023.
- FAN, S. et al. Near-infrared luminescent materials: From β-diketonate ytterbium complexes to β-diketonate-ytterbium-complex@PMMA thin film. **Journal of Luminescence**, v. 203, p. 473–480, nov. 2018.
- FERRO-FLORES, G. et al. Molecularly Targeted Lanthanide Nanoparticles for Cancer Theranostic Applications. **Nanomaterials**, v. 14, n. 3, p. 296, 31 jan. 2024.
- GALAÇO, A.; LIMA, J.; SERRA, O. OS LANTANÍDEOS NAS REDES METALORGÂNICAS: UMA NOVA CLASSE DE MATERIAIS POROSOS. **Química Nova**, 2018.
- GALLARDO, H. et al. Synthesis, structural characterization, and photo and electroluminescence of a novel terbium(III) complex: {Tris(acetylacetonate)}



[1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline }terbium(III). **Inorganica Chimica Acta**, v. 365, n. 1, p. 152–158, jan. 2011.

GUAN, R. et al. Synergistic Regulation of Hydrophobicity and Carrier Transport Based on Bipyridine Derivatives to Enhance the Photocatalytic Performance of Defective TiO<sub>2</sub> for Ammonia Synthesis. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 12, n. 11, p. 4587–4597, 18 mar. 2024.

HASSAN, H. K. et al. Mixed Metal-Organic Frameworks as Efficient Semi-Solid Electrolytes for Magnesium-Ion Batteries. **Batteries & Supercaps**, v. 5, n. 10, p. e202200260, out. 2022.

HONG, S.; MARKS, T. J. Organolanthanide-Catalyzed Hydroamination. **Accounts of Chemical Research**, v. 37, n. 9, p. 673–686, 1 set. 2004.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic chemistry**. 2nd ed ed. Upper Saddle River, N.J: Pearson Prentice Hall, 2005.

HU, Y.-C. et al. Lanthanide coordination polymers based on designed bifunctional 2-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)benzenesulfonate ligand: syntheses, structural diversity and highly tunable emission. **Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 75, n. 5, p. 855–864, 1 out. 2019.

ILMI, R.; GANAIE, A. B.; IFTIKHAR, K. 1H NMR of paramagnetic Lanthanide(III) complexes of trifluoroacetylacetone and 2,2'-Bipyridyl and 4f-4f absorption studies. **Journal of Molecular Structure**, v. 1173, p. 990–999, dez. 2018.

IWANAGA, H. et al. Development and Photoluminescence Properties of Dinuclear Eu(III)- $\beta$ -Diketonates with a Branched Tetracosphosphine Tetraoxide Ligand for Potential Use in LEDs as Red Phosphors. **IEICE Transactions on Electronics**, v. E107.C, n. 2, p. 34–41, 1 fev. 2024.

JIANG, J. et al. AIE activity, mechanochromic property and solvent inclusion of two  $\beta$ -diketonates with tetraphenylethylene unit. **Tetrahedron**, v. 136, p. 133355, abr. 2023.

JUN, J. W. et al. Effect of Central Metal Ions of Analogous Metal–Organic Frameworks on Adsorption of Organoarsenic Compounds from Water: Plausible Mechanism of Adsorption and Water Purification. **Chemistry – A European Journal**, v. 21, n. 1, p. 347–354, 2 jan. 2015.

KUDYAKOVA, Y. S. et al. Role of alkyl substituents in the structure and luminescence properties of discrete terbium(III)-lithium(I)  $\beta$ -Diketonates. **Journal of Molecular Structure**, v. 1226, p. 129331, fev. 2021.

KUMAR, A.; GENG, H.; SCHELTER, E. J. Harnessing magnetic fields for rare-earth complex crystallization–separations in aqueous solutions. **RSC Advances**, v. 12, n. 43, p. 27895–27898, 2022.

LACERDA, S. et al. Doxorubicin-Sensitized Luminescence of NIR-Emitting Ytterbium Liposomes: Towards Direct Monitoring of Drug Release. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 60, n. 44, p. 23574–23577, 25 out. 2021.

LEE, J. D. et al. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.





LI, C. et al. 3-D lanthanide-organic frameworks constructed by 2,2'-bipyridine-3,3'-dicarboxylic acid and oxalic acid: Structure, photoluminescence and luminescent sensing properties. **Journal of Molecular Structure**, v. 1209, p. 127947, jun. 2020.

LI, H.-F. et al. Highly luminescent lanthanide complexes with novel bis- $\beta$ -diketone ligand: Synthesis, characterization and photoluminescent properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 97, p. 197–201, nov. 2012.

LIU, H.; EISEN, M. S. Organo-f-Complexes for Efficient and Selective Hydroborations. **Synthesis**, v. 52, n. 05, p. 629–644, mar. 2020.

LYLE, S. J.; RAHMAN, MD. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons—II Methods for their determination in oxalates. **Talanta**, v. 10, n. 11, p. 1183–1187, nov. 1963a.

LYLE, S. J.; RAHMAN, MD. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons—IA comparison of direct methods. **Talanta**, v. 10, n. 11, p. 1177–1182, nov. 1963b.

MARANDI, F. et al. Synthesis, properties and crystal structures of new binuclear lead(II) complexes based on phenyl, naphthyl-containing fluorine  $\beta$ -diketones and substituted 2,2'-bipyridines. **Inorganica Chimica Acta**, v. 363, n. 14, p. 4000–4007, nov. 2010.

MARTÍN-RAMOS, P. et al. Synthesis, structure, theoretical studies and luminescent properties of a ternary erbium(III) complex with acetylacetonate and bathophenanthroline ligands. **Journal of Luminescence**, v. 162, p. 41–49, jun. 2015.

MARTINS, J. P. et al. Highly luminescent pure-red-emitting fluorinated  $\beta$ -diketonate europium(III) complex for full solution-processed OLEDs. **Journal of Luminescence**, v. 159, p. 17–25, mar. 2015.

MEIHAUS, K. R. et al. Influence of an Inner-Sphere  $K^+$  Ion on the Magnetic Behavior of  $N_2^{3-}$  Radical-Bridged Dilanthanide Complexes Isolated Using an External Magnetic Field. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 3099–3107, 17 mar. 2014.

MENG, F. et al. Electrochemiluminescent bioassay based on Ru@Zr-BTC-MOFs nanoparticles for determination of let-7a miRNA using the hybridization chain reaction. **Microchimica Acta**, v. 191, n. 1, p. 23, jan. 2024.

MILLÁN, G. et al. A new family of luminescent iridium complexes: synthesis, optical, and cytotoxic studies. **Dalton Transactions**, v. 52, n. 19, p. 6360–6374, 2023.

NALUMAGA, H.; SCHUYT, J. J.; WILLIAMS, G. V. M. Massive sensitisation of  $Eu^{3+}$  photoluminescence in  $NaMgF_3:Eu$  nanoparticles by 2-thenoyltrifluoroacetone ligand exchange. **Journal of Luminescence**, v. 266, p. 120251, fev. 2024.

NOVAS, B. T.; WATERMAN, R. Metal-Catalyzed Hydrophosphination. **ChemCatChem**, v. 14, n. 22, p. e202200988, 22 nov. 2022.

PELLEI, M. et al. Synthesis and Investigations of the Antitumor Effects of First-Row Transition Metal(II) Complexes Supported by Two Fluorinated and Non-Fluorinated  $\beta$ -Diketonates. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 25, n. 4, p. 2038, 7 fev. 2024.



REDHU, S. et al. Preparation, characterization and spectroscopic analyses of Dy(III)  $\beta$ -diketonates with bidentate N donor neutral ligands for displays. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 449, p. 115381, abr. 2024.

SHI, D. et al. Synthesis, structure and properties of a metal–organic complex built up from ferrous sulfate chains and 2,2'-bipyridyl-5,5'-dicarboxylic acid ligands. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 20, p. 277–281, jun. 2012.

SHURYGIN, A. V. et al. Electronic Structure and Optical Properties of the Adducts of Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> Thenoyltrifluoroacetate with TPPO. **Journal of Structural Chemistry**, v. 64, n. 12, p. 2404–2416, dez. 2023.

U D, R. et al. Griffiths-like behavior and magnetocaloric properties of rare-earth silicide Tb<sub>2</sub>Co<sub>0.8</sub>Si<sub>3.2</sub>. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 36, n. 19, p. 195806, 15 maio 2024.

VITILLO, J. G. et al. Role of Exposed Metal Sites in Hydrogen Storage in MOFs. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 26, p. 8386–8396, 1 jul. 2008.

WANG, M.-H. et al. Zero-Field Single-Molecule Magnet Behavior in a Series of Dinuclear Dysprosium(III) Complexes Based on Benzothiazolyl-Based Ligands and  $\beta$ -Diketonates. **Crystal Growth & Design**, v. 24, n. 1, p. 422–431, 3 jan. 2024.

YIN, J. et al. Near-infrared luminescence and magnetism of dinuclear lanthanide complexes constructed from a schiff-base and different  $\beta$ -diketonate coligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 525, p. 120497, set. 2021.

ZHAO, D. et al. Isostructural Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> Co-Doped Metal–Organic Framework Based on Pyridine-Containing Dicarboxylate Ligands for Ratiometric Luminescence Temperature Sensing. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 4, p. 2637–2644, 18 fev. 2019.

ZHOU, Y. et al. 3-D Silver(I)—Lanthanide(III) Heterometallic–Organic Frameworks Constructed from 2,2'-Bipyridine-3,3'-dicarboxylic Acid: Synthesis, Structure, Photoluminescence, and Their Remarkable Thermostability. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 7, p. 3362–3370, 7 abr. 2014.