

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EMERSON CORTEZ GALLEGO CAMPOS

DUPLA EMISSÃO INDUZIDA POR SOLVENTE EM
METALOPOLÍMEROS CONJUGADOS COORDENADOS A ÍONS
LANTANÍDEOS

CURITIBA
2021

EMERSON CORTEZ GALLEGO CAMPOS

DUPLA EMISSÃO INDUZIDA POR SOLVENTE EM
METALOPOLÍMEROS CONJUGADOS COORDENADOS A ÍONS
LANTANÍDEOS

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Leni C. Akcelrud
Coorientador: Dr. Cristiano Zanlorenzi

CURITIBA
2021

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

C198d

Campos, Emerson Cortez Gallego

Dupla emissão induzida por solvente em metalopolímeros conjugados coordenados a íons lantanídeos [recurso eletrônico] / Emerson Cortez Gallego Campos. – Curitiba, 2021.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, 2021.

Orientador: Leni Campos Akcelrud – Coorientador: Cristiano Zanlorenzi.

1. Polímeros conjugados. 2. Íons. 3. Lantanídeos. 4. Solventes. 5. Metalopolímeros. I. Universidade Federal do Paraná. II. Akcelrud, Leni Campos. III. Zanlorenzi, Cristiano. IV. Título.

CDD: 541.2254

Bibliotecário: Elías Barbosa da Silva CRB-9/1894

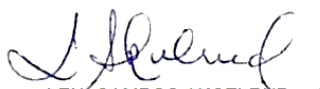


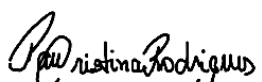
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

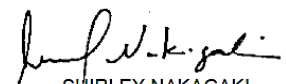
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **EMERSON CORTEZ GALLEGO CAMPOS** intitulada: **DUPLA EMISSÃO INDUZIDA POR SOLVENTE EM METALOPOLÍMEROS CONJUGADOS COORDENADOS A ÍONS LANTANÍDEOS**, sob orientação da Profa. Dra. LENI CAMPOS AKCELRUD, que após terem inquirido o aluno e realizada 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, 30 de Agosto de 2021.


LENI CAMPOS AKCELRUD
Presidente da Banca Examinadora


PAULA CRISTINA RODRIGUES
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)


LUÍS ANTÔNIO FERREIRA MARTINS DIAS CARLOS
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE AVEIRO)


SHIRLEY NAKAGAKI
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)


CYRO KETZER SAUL
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*Aos meus pais Laurindo Gallego Campos e Aparecida
Cortez Gallego Campos*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me presentear com o milagre da vida e por me dar saúde e condições para viver a vida e fazer ciência, e assim, poder contribuir de alguma forma para a sociedade.

Agradeço aos meus pais Laurindo Gallego Campos e Aparecida Cortez Gallego Campos que são meus heróis, verdadeiros exemplos de vida que me inspiram. Aproveito também para agradecer aos meus irmãos e toda a minha família.

Agradeço a professora Dra. Leni Campos Akcelrud, um verdadeiro exemplo de cientista em nosso país; a você, professora, que é considerada como uma mãe, meu muito obrigado por acreditar no meu potencial e dar a oportunidade de fazer parte de sua equipe no LaPPS – UFPR. Quero dizer para a Sra. que minha vida mudou muito, para melhor, a partir do momento que comecei a trabalhar em sua equipe.

Agradeço também ao meu coorientador Dr. Cristiano Zanlorenzi, que além de um grande guia na ciência, considero como um irmão para a vida. Igualmente quero agradecer ao Dr. Denis Augusto Turchetti e Dr. Bruno Fernando Nowack, grandes amigos e conselheiros científicos e da vida.

Agradeço também a todos os amigos cientistas do LaPPS (Laboratório de Polímeros Paula Scarpa) e aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE da Universidade Federal do Paraná – UFPR. Gostaria também de agradecer aos colaboradores e amigos da Unicamp, USP – São Carlos, UNIFESP – São José do Rio Preto e UFU.

Gostaria de agradecer ao Ivo Augusto Durante (Ivo Patch) por sempre me apoiar nos projetos profissionais e de vida; igualmente ao Fabricio Werner, pelos conselhos e amizade neste momento importante em minha vida.

Por fim, gostaria de agradecer a todos os amigos e familiares que de formas indiretas me apoiaram e contribuíram nesta jornada nobre e desafiadora da minha vida.

*“The mind that opens to new ideas
never returns to its original size”
Albert Einstein*

RESUMO

Estruturas metal-orgânicas compõem uma área de pesquisa relativamente nova, e tem se apresentado promissora principalmente devido às propriedades ópticas, que permitem aplicações como sensores e sondas luminescentes, apresentando sensibilidade a pH, temperatura, detecção de analitos e solventes, para citar alguns exemplos. Essas estruturas híbridas, constituídas por uma parte orgânica associada a outra metálica, estão sendo amplamente estudadas com íons lantanídeos, que se destacam pelas suas propriedades ópticas singulares. Neste trabalho são reportados a síntese, a caracterização e o efeito do solvente na luminescência de três sistemas constituídos por um polímero base e seu derivado complexado com íon lantanídeo: Poli[(9,9'-dihexilfluoren-2,7-il)-alt-6,6''-(2,2':6',2''-terpiridina)], (LaPPS75) e seus derivados complexados com íons térbio (LaPPS75-Tb) e com íons európio (LaPPS75-Eu(Q)). O terceiro sistema foi constituído pelo Poli[(9,9-dihexil-9H-fluoreno-2,7-diil)-1,2-ethenodiil-4,4'-bipiridina-1,2-ethenodiil], (LaPPS34), e seu derivado complexado com íons térbio (LaPPS34-Tb). Nestes metalopolímeros, a emissão dos íons lantanídeos é sensível ao ambiente químico e sua luminescência foi verificada somente em meio a dimetil sulfóxido (DMSO) e/ou *N,N*-dimetilformamida (DMF), sendo extinta em todos os outros solventes testados. Os resultados obtidos foram atribuídos a viscosidade e a polaridade do meio, sendo a luminescência desses íons originada por mecanismos de emissão induzida por agregação (AIE), pela restrição de movimentos intramoleculares na cadeia principal do polímero, e mudanças conformacionais envolvendo os anéis de piridina.

Palavras-chave: Polímeros conjugados. Metalopolímeros contendo íons lantanídeos. Efeito de solventes. Emissão induzida por agregação. Efeitos conformacionais.

ABSTRACT

Metal-organic structures are a relatively new and promising area of research, mainly due to their optical properties, which allow applications as sensors and luminescent probes, shown sensing to pH, temperature, detection of analytes and solvents, to cite some relevant examples. These hybrid structures, composed by an organic moiety associated with metals, have been extensively studied with lanthanide ions, due to their unique optical properties. This work reports the synthesis, characterization and solvent effect on the luminescence of three systems composed by a polymer backbone and its derivative complexed with a lanthanide ion in the *t*-pyridine sites: 1) poly[(9,9'-dihexylfluoren-2,7-diyl)-6,6''-(2,2':6',2''-terpyridine)], (LaPPS75), and its complexes with terbium ions (LaPPS75–Tb) and with europium (LaPPS75–Eu(Q)). The third system was composed by poly[(9,9-dihexyl-9H-fluorene-2,7-diyl)-1,2-ethenediyl-4,4'-bipyridine-1,2-ethenediyl], (LaPPS34) and its complex with terbium (LaPPS34–Tb). In these materials, the emission of lanthanide ions is sensitive to the chemical environment and its luminescence occurs in dimethyl sulfoxide (DMSO) and/or *N,N*-dimethylformamide (DMF) only, while quenching in all other tested solvents. The results obtained were accounted for the high viscosity and polarity of the medium that favored the luminescence of the lanthanide ions through aggregation-induced emission (AIE). This effect in turn was brought about by restriction of intramolecular motion of the polymer main chain, and conformational changes involving the pyridine units.

Keywords: Conjugated polymers. Lanthanide ions containing metalopolymers. Solvent effect. Aggregation-induced emission. Conformational effects.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1. Processos Radiativos em Espécies Cromóforas.....	24
2.2. Polímeros Conjugados (CPs).....	26
2.2.1. Reação de Polimerização – Rota de Suzuki.....	27
2.3. Metalopolímeros (MTPs) e Estruturas Metalorgânicas (MOFs)	30
2.4. Complexos de Lantanídeos.....	33
2.5. Série dos Lantanídeos (Ln)	37
2.6. Efeito do Solvente na Luminescência de Cromóforos.....	40
2.6.1. Solvatocromismo	41
2.6.2. Mecanismos de Supressão de Fluorescência (<i>Quenching</i>).....	44
2.6.3. Emissão Induzida por Agregação (AIE)	48
3. OBJETIVOS	51
3.1. Objetivo Geral	51
3.2. Objetivos Específicos	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1. Materiais.....	52
4.2. Equipamentos e Métodos de Caracterização.....	52
4.3. Cálculos Teóricos.....	53
4.4. Experimental	54
4.4.1. Série LaPPS75–Tb	54
4.4.1.1. Síntese do LaPPS75	54
4.4.1.2. Síntese do LaPPS75–Tb	55
4.4.1.3. Síntese do LaPPS75–TbM	55
4.4.2. LaPPS75–Eu(Q)	56
4.4.3. Série LaPPS34–Tb	56
4.4.3.1. Síntese do LaPPS34	57
4.4.3.2. Síntese do LaPPS34–Tb	58
4.4.3.3. Síntese do LaPPS34–TbM	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1. Série LaPPS75–Tb.....	60
5.1.1. Caracterização Estrutural e Térmica.....	60

5.1.2.	Caracterização Fotofísica	67
4.1.2.1	Efeito do solvente nas Propriedades do LaPPS75–Tb	69
5.1.3.	Estudos Conformacionais	80
5.2.	LaPPS75–Eu(Q)	83
5.2.1.	Caracterização Estrutural e Térmica.....	84
5.2.2.	Caracterização Fotofísica	85
5.3.	Série LaPPS34–Tb.....	89
5.3.1.	Caracterização Estrutural e Térmica.....	90
5.3.2.	Caracterização Fotofísica	94
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	99
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS	101
8.	REFERÊNCIAS	102
	ANEXO 1 – Participações em Congressos e Workshops	114
	ANEXO 2 – Publicações em Periódicos	115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Deslocamentos Químicos – RMN de ^1H do LaPPS75	61
Tabela 2. Deslocamentos Químicos – RMN de ^{13}C do LaPPS75.....	63
Tabela 3. Principais modos vibracionais do espectro de infravermelho da série LaPPS75–Tb.....	65
Tabela 4. Tempos de decaimentos de fluorescência (τ) do LaPPS75 e LaPPS75–Tb	76
Tabela 5. Tempos de decaimentos de fluorescência (τ) da mistura binária das soluções de DMSO e clorofórmio do LaPPS75–Tb.....	78
Tabela 6. Tempos de decaimentos de fluorescência (τ) do LaPPS75Eu em solução de DMSO e CHCl_3	88
Tabela 7. Principais modos vibracionais do espectro de infravermelho da série LaPPS34–Tb.....	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Histograma do número de citações contendo o termo “terpyridine” por meio da plataforma Web of Science.	21
Figura 2. Representação das conformações da terpiridina e a coordenação metálica.	22
Figura 3. Estruturas dos metalopolímeros e seus percentuais de complexação metálica. (A) LaPPS75–Tb, (B) LaPPS75–Eu(Q) e (C) LaPPS34–Tb.	23
Figura 4. Diferença empírica entre fluorescência e fosforescência. (Adaptada da Ref. ⁴¹).....	24
Figura 5. Diagrama de Jablonski. (Adaptada da Ref. ⁴¹).	25
Figura 6. Estrutura dos orbitais de fronteira ligante (π) e antiligante (π^*) de polímeros conjugados. (Adaptado da Ref. ⁴⁶).	27
Figura 7. Esquema simplificado da rota de Acoplamento Suzuki. ⁵⁸	28
Figura 8. Representação genérica do acoplamento de Suzuki. ^{59,67}	29
Figura 9. Tipos de metalopolímeros segundo a classificação de Wolf. ⁵ Tipo I, ⁷⁴ Tipo II ⁷⁵ e Tipo III ⁷⁶	31
Figura 10. Representação estrutural de MOF tipo host-guest, as interações entre constituintes e possibilidades emissivas. L = ligante orgânico, M = centro metálico e Guest = espécie alojada nos poros do MOF. (Adaptada da Ref. ⁷⁹).	32
Figura 11. Representação do efeito antena em complexos de lantanídeos.	34
Figura 12. Diagrama de Jablonski ilustrando o processo de transferência de energia em complexos de lantanídeos com emissão sensibilizada, exemplificado com o íon térbio (Adaptada da Ref. ⁸⁵).	35
Figura 13. Estruturas ligantes para a complexação de íons Eu^{3+} , Tb^{3+} : (A) 1,10–fenantrolina, (B) 2,2'-bipiridina, (C) 2,2';6'2''-terpiridina (D) derivado de ácido picolínico, (E) 2,4–pentanodiona (acac) e (F) dibenzoilmetano (DBM).	36
Figura 14. Transições da emissão dos íons lantanídeos (a) e de cromóforos orgânicos (b). (Adaptada da Ref. ¹⁸).	38
Figura 15. Efeito da repulsão eletrônica (RE) e acoplamento spin-órbita (SOC) na configuração eletrônica do íon livre de Eu^{3+} . (Adaptada da Ref. ⁹⁴).	39
Figura 16. Diagrama de energia das transições radiativas dos íons lantanídeos. ¹⁸ .	40

Figura 17. Estrutura polimérica (a) e seu efeito solvatocrômico em oito solventes testados (b). ¹⁰²	42
Figura 18. Ilustração do efeito solvatocrômico na estrutura eletrônica em um cromóforo orgânico. (Adaptada da Ref. ¹⁰¹).	43
Figura 19. Ilustração do mecanismo da supressão dinâmica de fluorescência. S representa o supressor de fluorescência.	45
Figura 20. Ilustração do mecanismo da supressão estática de fluorescência. S representa o supressor de fluorescência.	46
Figura 21. Representação esquemática das mudanças espectrais da formação dos agregados J e H, partindo do monômero corante de cianina. ¹²¹	49
Figura 22. Rotas sintéticas para a síntese das estruturas da série LaPPS75–Tb. ...	56
Figura 23. Rota sintética do LaPPS34. (1) 9,9'-dihexilfluoreno, (2) 2,7-bis(bromometil)-9,9-dihexilfluoreno, (3) dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil].....	57
Figura 24. Rotas sintéticas das estruturas da série LaPPS34–Tb.....	59
Figura 25. Representação ilustrativa da emissão do LaPPS75–Tb nos diferentes solventes. ¹²⁶	60
Figura 26. Espectro de RMN de ¹ H do LaPPS75.	61
Figura 27. Espectro de RMN de ¹³ C do LaPPS75.	62
Figura 28. (A) espectro de FTIR das estruturas LaPPS75, LaPPS75–Tb e LaPPS75–TbM. (B) Ampliação na região de 1800 cm ⁻¹ a 900 cm ⁻¹ do espectro (A) mostrando a coordenação do metal no LaPPS75–Tb e LaPPS75–TbM em comparação ao LaPPS75, polímero sem metal.....	64
Figura 29. (A) TGA das estruturas da série LaPPS75–Tb e (B) DSC do LaPPS75 e LaPPS75–Tb.....	66
Figura 30. (A) Fotografia do filme autossustentável do polímero LaPPS75 e (B) fluorescência do filme sob luz UV (λ_{exc} : 360 nm).....	67
Figura 31. (A) espectros de absorção e (B) emissão da série do LaPPS75–Tb em solução de DMSO. λ_{exc} : 305 nm, λ_{exc} : 282 nm e λ_{exc} : 345 nm, respectivamente para LaPPS75–Tb, LaPPS75–TbM e LaPPS75 e (C) estruturas químicas correspondentes. [] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	67
Figura 32. Espectros de absorção (A) e emissão (B) do LaPPS75 (λ_{exc} : 345 nm). ...	68
Figura 33. Espectros de absorção (A) e emissão (B) do LaPPS75–TbM (λ_{exc} : 282 nm). [] = 1 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	69

Figura 34. (A) espectro de absorção e (B) emissão do LaPPS75–Tb em quatro solventes diferentes (λ_{exc} : 305 nm). $[] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	70
Figura 35. Espectros de excitação e emissão do LaPPS75–Tb em diferentes solventes: (A) DMSO e (B) CHCl_3 . $[] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	71
Figura 36. Mistura binária de soluções: espectros de excitação – $\lambda_{em.} = 544 \text{ nm}$ (A) e espectros emissão – $\lambda_{exc.} = 323 \text{ nm}$ (B) do LaPPS75–Tb/DMSO com adição de clorofórmio (mL). Comparação da intensidade de excitação e emissão (F_0/F) com composição binária de solventes (C).	72
Figura 37. Decaimento de fluorescência do LaPPS75–Tb em (A) DMSO e (B) CHCl_3 com as parcelas residuais abaixo. Os comprimentos de onda de emissão foram monitorados em $\lambda_{exc} = 295 \text{ nm}$	73
Figura 38. Decaimento de fluorescência do LaPPS75 em (A) DMSO e (B) CHCl_3 com as parcelas residuais abaixo. Os comprimentos de onda de emissão foram monitorados em $\lambda_{exc} = 295 \text{ nm}$	74
Figura 39. Decaimento de fluorescência da mistura binária de solventes do LaPPS75–Tb em DMSO com frações de volume de CHCl_3 . Os comprimentos de onda de emissão foram monitorados em $\lambda_{exc} = 295 \text{ nm}$	77
Figura 40. Efeito da agregação no LaPPS75–Tb/DMSO com aumento na intensidade de luminescência com o aumento da concentração (λ_{exc} : 280 nm).....	79
Figura 41. Influência da polaridade dos solventes nas mudanças conformacionais da terpiridina livre através de cálculos de energia livre de Gibbs.....	81
Figura 42. (A) Espectros UV–Vis teóricos das conformações da tpy e (B) representação das três conformações da tpy com o máximo de absorção teórica. ..	82
Figura 43. Figura abstract das propriedades fotofísicas do LaPPS75–Eu(Q). ¹⁴⁷	84
Figura 44. Estrutura química do LaPPS75–Eu(Q).....	84
Figura 45. Espectro de absorção do LaPPS75–Eu(Q). $[] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	85
Figura 46. Espectros de emissão do LaPPS75–Eu(Q) em CHCl_3 e DMSO.	86
Figura 47. Espectros de emissão do LaPPS75–Eu(Q) em tolueno e DMF.	86
Figura 48. Tempo de vida de fluorescência do LaPPS75–Eu(Q) em CHCl_3 e DMSO com as parcelas residuais abaixo.	88
Figura 49. Estruturas químicas da série LaPPS34–Tb.....	90
Figura 50. (A) espectros de FTIR das estruturas LaPPS34, LaPPS34–Tb e LaPPS34–TbM. (B) Ampliação na região de 1800 cm^{-1} a 700 cm^{-1} do espectro (A). (C) vibrações das ligações Ln–O na formação do complexo com acac.....	91

Figura 51. Análise Termogravimétrica (A) e Calorimetria Exploratória Diferencial da estrutura LaPPS34–Tb.	93
Figura 52. Espectros de absorção (A), excitação – $\lambda_{em} = 545$ nm (LaPPS34–TbM) ^[a] , 543 nm (LaPPS34–Tb) ^[b] e 457 nm (LaPPS34) ^[c] (B) e emissão – $\lambda_{exc} = 321$ nm ^[a] , 312 nm ^[b] e 384 nm ^[c] (C). $[] = 1 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹	94
Figura 53. Dupla emissão independente do LaPPS34–Tb: 543 nm, emissão verde do íon térbio (A) e 457 nm, emissão azul do segmento polimérico (B).	96
Figura 54. Emissão não normalizada do LaPPS34–Tb (A) e normalizada (B) em solventes de diferentes viscosidades.	97
Figura 55. Espectros de emissão de mistura das soluções de LaPPS34–Tb em DMSO e CHCl ₃ (A) e perfil de supressão da luminescência por adição do CHCl ₃ (B). $[] = 1 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ e $\lambda_{exc} = 312$ nm.	98

ABREVIATURAS E SIGLAS

LaPPS	Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa
LaPPS75	Poli[(9,9'-dihexilfluoren-2,7-il)-alt-6,6''-(2,2':6',2''-terpiridina)]
LaPPS75-Tb	Poli[(9,9'-dihexilfluoren-2,7-il)-alt-6,6''-(2,2':6',2''-terpiridina)] complexado com íons térbio
LaPPS75-TbM	[Tb(acac) ₃ terpi]
LaPPS34	Poli[(9,9-dihexil-9H-fluoreno-2,7-diil)-1,2-ethenodiil-4,4'-bipiridina- 1,2-ethenodiil]
LaPPS34-Tb	Poli[(9,9-dihexil-9H-fluoreno-2,7-diil)-1,2-ethenodiil-4,4'-bipiridina- 1,2-ethenodiil] complexado com íons térbio
LaPPS34-TbM	[Tb(acac) ₃ bipi]
LaPPS75-Eu(Q)	Poli[(9,9'-dihexilfluoren-2,7-il)-alt-6,6''-(2,2':6',2''-terpiridina)] complexado com íons európio
DMSO	Dimetil sulfóxido
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
ACN	Acetonitrila
DCM	Diclorometano
THF	Tetrahidrofurano
CHCl ₃	Clorofórmio
AIE	<i>Aggregation-induced emission</i>
AIEE	<i>Aggregation-induced emission enhancement</i>
ACQ	<i>Aggregation-caused quenching</i>
MOFs	<i>Metal-organic frameworks</i>
CPs	<i>Conjugated polymers</i>
OLED	<i>Organic light-emitting diode</i>
LED	<i>light-emitting diode</i>
UV	Ultravioleta
Tpy	Terpiridina
Bipy	Bipiridina
Py	Piridina
Fluo	Fluoreno
Gd ³⁺	Íon gadolínio

Eu ³⁺	Íon európio
Tb ³⁺	Íon térbio
Er ³⁺	Íon érbio
Nd ³⁺	Íon neodímio
Yn ³⁺	Íon yttérbio
Ln(III)	Íons lantanídeos
Acac	acetilacetonato (2,4 – pentanodiona)
EO	Eletrônica Orgânica
Pd	Paládio
MTPs	Metalopolímeros
LnMTP	Metalopolímero contendo íons lantanídeos
SOC	<i>Spin–orbit coupling</i>
ET	<i>Energy Transfer</i>
ILCT	<i>Intra-ligand charge transfer</i>
LMCT	<i>Ligand-to-metal charge transfer</i>
MLCT	<i>Metal-to-ligand charge transfer</i>
REE	<i>Rare earth elements</i>
ppm	Parte por milhão
S—V	Stern–Volmer
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
TGA	Análise Termogravimétrica
DSC	Calorimetria Exploratório Diferencial
Đ	Dispersidade
T_g	Temperatura de transição vítrea
E_g	<i>Band gap</i>
F_0	Fluorescência na ausência do supressor
F	Fluorescência na presença do supressor
[Q]	Concentração molar do supressor
[]	Concentração molar

1. INTRODUÇÃO

Estruturas híbridas como os metalopolímeros tem sido recentemente o foco de muita atenção em pesquisa, principalmente devido às suas propriedades ópticas singulares.^{1,2} Estas estruturas compõem-se de centros metálicos associados a uma porção orgânica, a fim de combinar as vantagens de ambas as partes: óptica, eletrônica e magnética dos metais,^{1,3-6} com as características mecânicas dos polímeros: flexibilidade, fácil processamento e baixo custo, somadas às propriedades elétricas e ópticas quando os polímeros são conjugados.⁷⁻¹⁰ Aplicações promissoras podem ser obtidas a partir dessas estruturas: dispositivos emissores de luz (LEDs),¹¹ incluindo dispositivos emissores de luz branca,⁷ dispositivos termocrômicos,¹² sondas e sensores luminescentes,^{13,14} para citar alguns exemplos.

As propriedades ópticas de estruturas químicas contendo íons lantanídeos tem sido amplamente exploradas devido às características únicas desses íons, como luminescência de cor pura, alto rendimento quântico, longo tempo de vida e emissão atingindo uma ampla faixa espectral: UV (e.g. Gd^{3+}), visível (e.g. Eu^{3+} e Tb^{3+}) e infravermelho próximo (e.g. Er^{3+} , Nd^{3+} e Yb^{3+}).^{15,16} Os íons lantanídeos apresentam propriedades fotofísicas exclusivas, uma vez que suas transições eletrônicas, provenientes dos orbitais 4f–4f, são fracamente influenciadas pelo campo ligante e pelo ambiente químico em virtude da blindagem das camadas de valência 5s² e 5p⁶. Assim, devido as propriedades únicas desses íons, uma ampla variedade de estruturas contendo lantanídeos são sintetizadas e exploradas: complexos metálicos, arquiteturas macromoleculares como redes metal-orgânicas (*Metal Organic Frameworks* – MOFs) e polímeros conjugados (*Conjugated Polymers* – CPs) coordenados a lantanídeos (metalopolímeros). Os metalopolímeros podem ser subdivididos em três categorias principais, se referindo ao modo de coordenação do íon metálico, segundo a classificação de Wolf: o íon metálico pode ser coordenado a ramificações da estrutura principal polimérica (Tipo I); coordenado diretamente na cadeia principal do polímero (Tipo II), ou ainda, o íon metálico pode compor a cadeia principal polimérica como uma unidade repetitiva (Tipo III).⁵ As propriedades ópticas obtidas para cada tipo de estrutura oferecem várias possibilidades eletro-ópticas, as quais dependem de fatores eletrônicos, como existência ou não de acoplamento eletrônico entre o metal e a cadeia principal conjugada (respectivamente tipos II e I),^{3,5} a forma estrutural adquirida pelo crescimento da cadeia quando o índice de

coordenação do íon metálico for 3 ou mais, acarretando a formação de ligações cruzadas ou reticuladas (Tipo III).^{3,17}

As transições eletrônicas 4f–4f dos íons livres de lantanídeos normalmente são proibidas por paridade (regra de Laporte),^{2,3,18} sendo permitidas apenas por dipolo-magnético. Isso resulta em uma baixa absortividade molar.^{2,7,19} Entretanto, em um dado ambiente químico, mecanismos que permitem o relaxamento das regras de seleção são possíveis, e as transições 4f–4f por dipolo-elétrico passam a ser permitidas. Uma das formas de relaxar as regras de seleção é a utilização de moléculas orgânicas como ligantes (sensibilizadores). Assim, ligantes orgânicos coordenados aos íons lantanídeos absorvem energia e a transferem eficientemente para o íon, com emissão do lantanídeo. Esse mecanismo é conhecido por “efeito antena”^{3,7,19,20}. Apesar de as transições dos íons lantanídeos serem blindadas pela camada de valência, diversos fatores podem influenciar os sensibilizadores, e indiretamente aumentando, diminuindo, ou até suprimindo a luminescência desses íons,^{2,21} como a presença de analitos,¹⁴ ligantes,^{22,23} temperatura,^{12,24,25} pH^{26,27} ou solventes.^{28,29} A supressão na luminescência de compostos contendo lantanídeos é bastante expandida na comunidade científica, fenômeno principal em aplicações como sondas e sensores. Entretanto, fatores que promovem o aparecimento ou aumento na luminescência desses compostos não são muito comuns, principalmente em estruturas de metalopolímeros contendo íons lantanídeos (Ln³⁺).

Um dos fenômenos estudados atualmente, se relaciona à promoção da luminescência de cromóforos a partir de espécies agregadas,³⁰ as quais podem promover uma emissão induzida por agregação – AIE (*Aggregation-Induced Emission*). O estudo deste fenômeno compõe uma área relativamente nova que está sendo explorada pela comunidade científica. Iniciou-se em meados de 2001, e está sendo um segmento de estudo em vários grupos de pesquisa atualmente.^{30,31} AIE ocorre quando uma estrutura tem sua emissão aumentada nas condições de estado agregado, induzido por aumento da concentração, em meio a solventes pobres ou em estado sólido.³² Geralmente os mecanismos de AIE, ocorrem minimizando perdas de energia não radiativa, principalmente pela restrição ou bloqueio de movimentos intramoleculares. O RIM – *Restriction Intramolecular Motion*, por exemplo, é um mecanismo de AIE e atua quando um determinado luminóforo se encontra em meio a um solvente pobre, pois rotações intramoleculares tornam-se restritas devido a impedimentos estéricos, que bloqueiam o relaxamento da molécula por vias não

radiativas e promovem o decaimento radiativo, caminho energético responsável pela emissão de luz do cromóforo.^{32,33}

A terpiridina ((2,2':6,2''-terpiridina, tpy), por décadas vem sendo uma estrutura chave na química de coordenação, principalmente em aplicações envolvendo dispositivos moleculares e na arquitetura de compostos supramoleculares.^{34,35} Ademais, as funcionalidades químicas que podem ser conferidas a tpy, e a diversidade de arquitetura de complexos metálicos que podem ser obtidas, ampliam ainda mais as possibilidades de aplicações. Ao longo dos anos, o número de publicações envolvendo estruturas contendo unidades tpy vem crescendo significativamente, como mostra o histograma da Figura 1, entre os anos de 1990 a 2018.

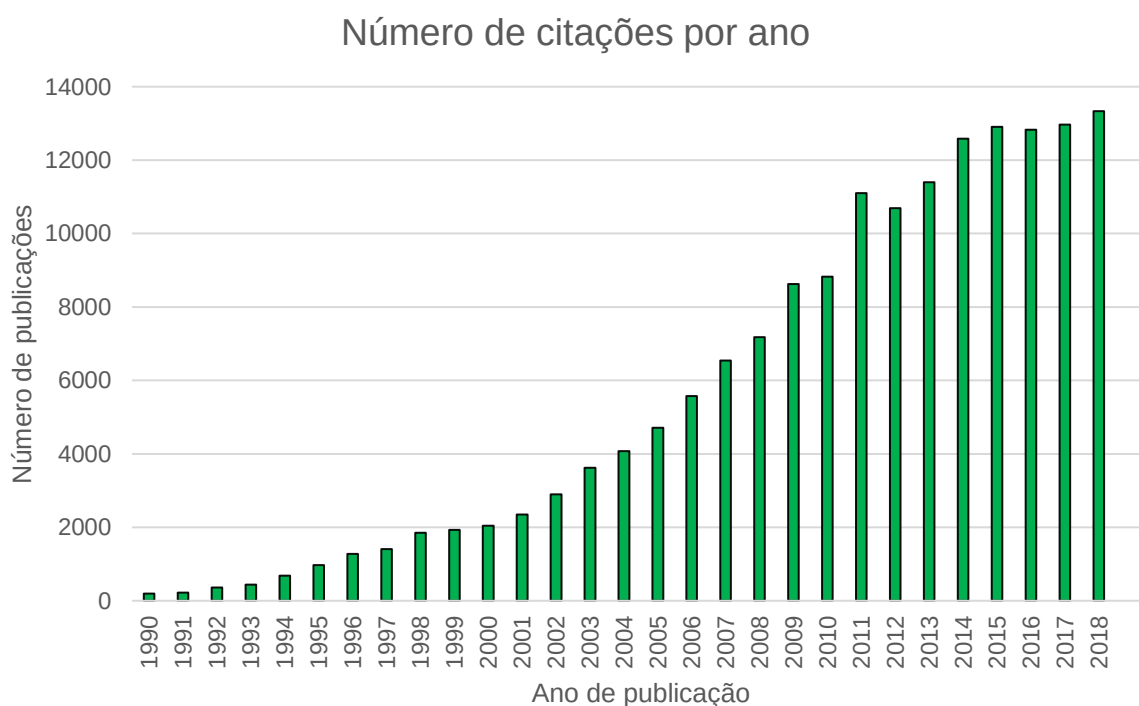


Figura 1. Histograma do número de citações contendo o termo “*terpyridine*” por meio da plataforma *Web of Science*.

Para sistemas contendo tpy, em particular, os efeitos externos sobre esta estrutura podem ser muito relevantes devido à possibilidade de rotação de seus anéis heterocíclicos, originando três conformações distintas: *cis-cis*, *cis-trans* e *trans-trans*, sendo esta última a de menor energia e a mais estável entre essas três. No estado sólido e isolada, a tpy assume uma conformação *transóide* (*trans-trans*) com relação as ligações internucleares carbono-carbono das unidades piridínicas. Tal

conformação é a mais estável por minimizar a repulsão eletrônica dos pares isolados dos heteroátomos, bem como, possíveis interações de van der Waals entre átomos de hidrogênio adjacentes. Na formação de complexos metálicos, majoritariamente a tpy admite a forma tridentada ($k^3-N^{1,1',1''}$), ou seja, coordenação via três átomos de nitrogênio (conformação *cis-cis*), pois é esperado que a formação do quelato envolva o máximo de átomos doadores adequadamente dispostos.³⁶ Ademais, a literatura reporta que a tpy livre pode adotar a forma *cis-cis*, menos favorecida termodinamicamente, forçada por ambientes químicos polares ou estabilizadas por ligações de hidrogênio, conforme apresentado por cálculos teóricos.^{35,37} Entretanto, outras duas conformações hipodentadas são possíveis: *trans-trans* (k^1-N^1) e *cis-trans* ($k^2-N^1,1'$). A Figura 2 mostra as três conformações possíveis da tpy na formação de complexos.

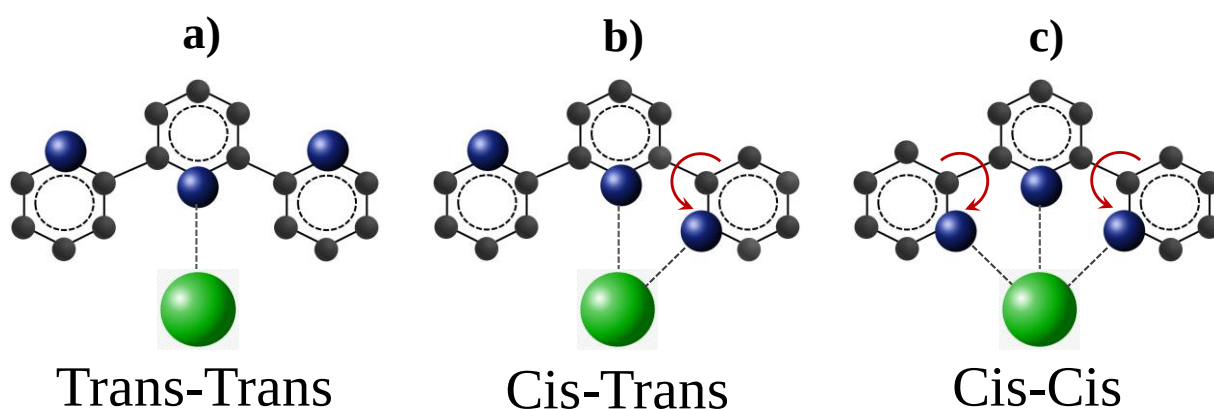


Figura 2. Representação das conformações da terpiridina e a coordenação metálica.

A tpy tem sido peça fundamental na química supramolecular, área na qual atingiu uma das posições mais ativas dentro da comunidade científica, com aplicações principalmente em sondas e sensores luminescentes.³⁸

Neste trabalho, são reportadas as propriedades fotofísicas de três metalopolímeros, sendo o primeiro um copolímero contendo unidades fluoreno e terpiridina complexado com íons Tb^{3+} e sensibilizadores acetilacetato (acac); o segundo, um copolímero de fluoreno e terpiridina complexado com íons Eu^{3+} , e sensibilizadores tris[3-trifluorometilhidroximetileno)-(+)-canforato e uma terceira estrutura, que é um copolímero contendo unidades fluoreno e bipyridina (bipy), intermediadas por uma unidade vinileno, em que foi complexada com íons Tb^{3+} e sensibilizadores acac. A Figura 3 mostra as três principais estruturas químicas

investigadas nesta Tese, com o respectivo percentual de complexação metálica obtida para cada uma delas.

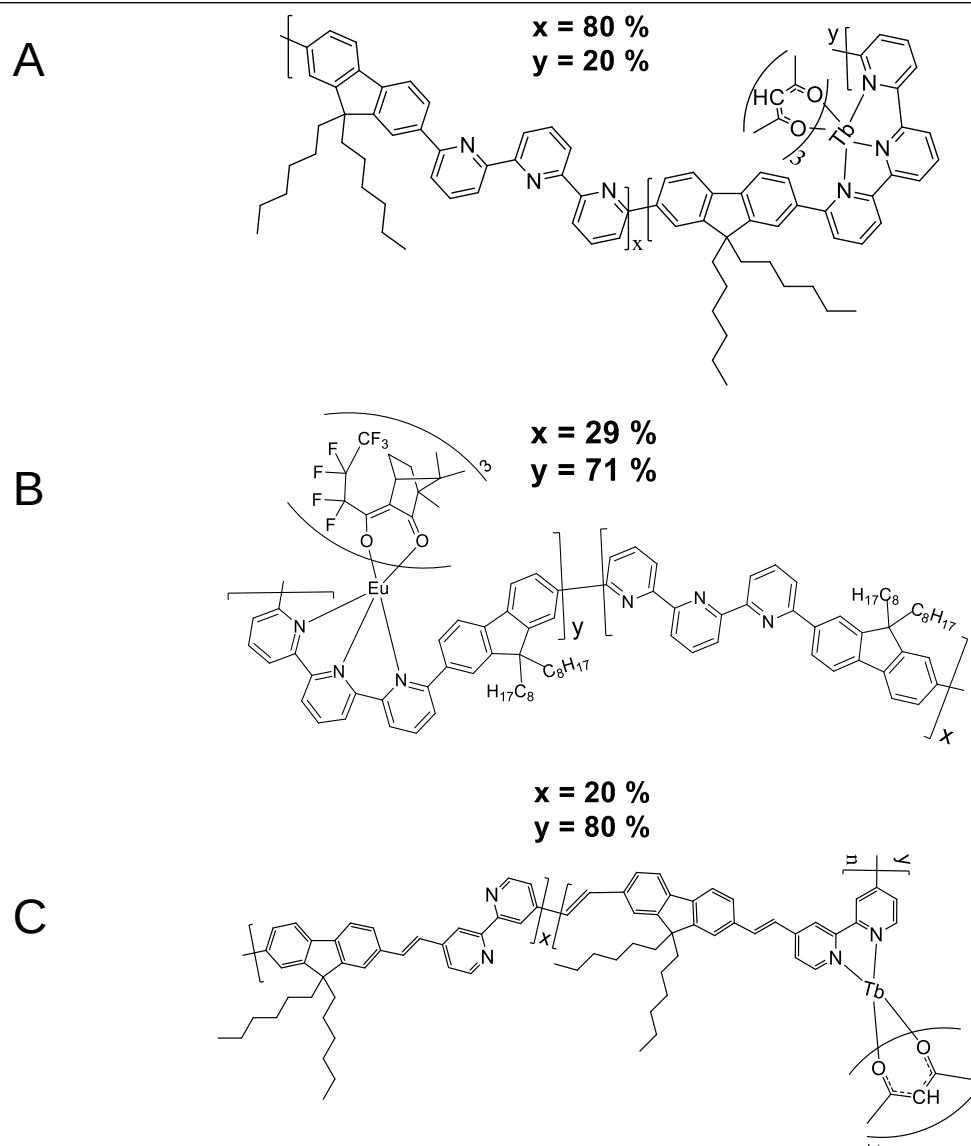


Figura 3. Estruturas dos metalopolímeros e seus percentuais de complexação metálica. (A) LaPPS75–Tb, (B) LaPPS75–Eu(Q) e (C) LaPPS34–Tb.

O trabalho se dedicou ao estudo da influência do ambiente químico nas propriedades fotofísicas desses materiais, focando nos efeitos dos solventes testados sobre a luminescência dos íons lantanídeos. Tais materiais apresentam luminescência dos íons metálicos somente em meio a DMSO e/ou DMF, e é extinta em todos os outros solventes, como clorofórmio e diclorometano. Os aspectos conformacionais e mecanismos de AIE são discutidos ao longo do trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processos Radiativos em Espécies Cromóforas

Toda a matéria quando em contato com uma fonte de energia radiante apresenta algum tipo de alteração, seja na estrutura íntima da matéria ou não. A energia (E) está relacionada a frequência (ν) de uma onda eletromagnética, de acordo com a expressão matemática: $E = h\nu$, em que h é a constante de Planck.

De modo geral, em espécies cromóforas, os efeitos da interação da luz com a matéria são fenômenos intrínsecos que ocorrem por processos que dependem da energia do fóton incidente no sistema e da estrutura irradiada.^{39,40} Um fenômeno fotofísico se inicia pela absorção de fóton por um determinado grupo cromóforo de uma espécie química, promovendo-a para um estado eletronicamente excitado. A luz emitida, como decorrência do relaxamento energético para o estado fundamental, pode ser classificada em fluorescência ou fosforescência. A intensidade luminosa na fluorescência cessa logo após interromper a fonte de excitação (duração na ordem de 1 nanosegundo), enquanto que na fosforescência, a intensidade permanece por um longo tempo (frações de segundos ou minutos) após a interrupção da excitação⁴⁰, como mostra a Figura 4.

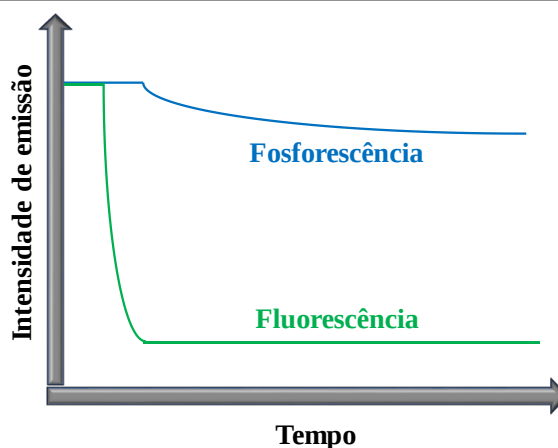


Figura 4. Diferença empírica entre fluorescência e fosforescência. (Adaptada da Ref.⁴¹)

Essas distintas formas de emissão de luz, explicam-se pelos diferentes caminhos energéticos de relaxamento eletrônico. A fluorescência acontece em transições eletrônicas entre estados excitados de mesma multiplicidade

(multiplicidade = $2S + 1$, sendo S o momento angular total de *spin*), como transições singleto $\rightarrow$ singleto ou tripleto $\rightarrow$ tripleto. Já a fosforescência ocorre entre estados de multiplicidades distintas, como transições tripleto $\rightarrow$ singleto. Desta forma, o tempo de decaimento da fluorescência é muito menor que o da fosforescência. Todo o processo de transferência de energia radiativa para espécies contendo grupos cromóforos resume-se em três possíveis caminhos, conforme o diagrama de Jablonski mostrado na Figura 5.

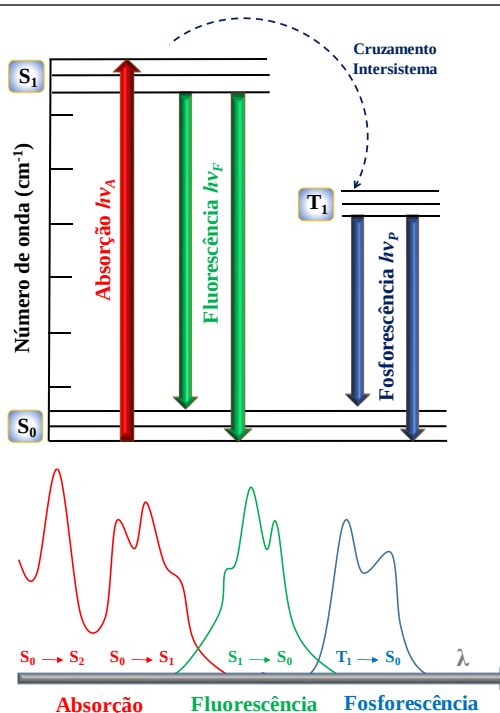


Figura 5. Diagrama de Jablonski. (Adaptada da Ref.⁴¹).

De acordo com o diagrama de Jablonski, a espécie luminófora, ao absorver energia promove transições eletrônicas do estado fundamental (S_0), para estados excitados (S_1 , S_2 , S_n) da molécula. A partir do estado excitado, a emissão de luz pode ocorrer pela transição eletrônica S_1 , S_2 , $S_n \rightarrow S_0$ (fluorescência) ou por meio de um cruzamento intersistemas S_1 , S_2 , $S_n \rightarrow T_1$, T_2 , $T_n \rightarrow S_0$ (fosforescência). Moléculas com propriedades luminescentes são muito desejadas na aplicação de dispositivos LEDs, OLEDs, sensores e sondas luminescentes, para citar alguns exemplos. Uma classe de materiais que vem se destacando nessa área são os polímeros conjugados (CPs), ou polímeros condutores, os quais possuem propriedades ópticas e elétricas similares às dos semicondutores inorgânicos, porém, agregadas às vantajosas propriedades poliméricas.

2.2. Polímeros Conjugados (CPs)

Devido às propriedades únicas, os polímeros têm sido amplamente estudados e aplicam-se em praticamente todas as áreas da engenharia de materiais. As características classicamente conferidas a essas estruturas baseiam-se em suas propriedades térmicas, mecânicas, químicas e de processamento, considerando-os como materiais essencialmente dielétricos. Essa visão foi modificada no final do século passado, quando foram descobertas as propriedades de condução elétrica dos polímeros conjugados, abrindo um novo e vasto campo a ser explorado: o da Eletrônica Orgânica (EO). Os estudos envolvendo esses materiais tiveram início com o pesquisador Hideki Shirakawa (Japão) em parceria com Alan J. Heeger (EUA) e Alan G. MacDiarmid (EUA), sendo esses pesquisadores laureados com o Prêmio Nobel de Química no ano 2000 pela descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores de eletricidade.^{42,43} A propriedade de condução elétrica em polímeros, aliadas às características de capacidade de formação de filme, leveza e processamento, levaram a aplicações inovadoras como painéis solares, monitores flexíveis, dispositivos emissores de luz (*Organic Light Emitting Diodes* – OLEDs), janelas inteligentes e sensores, para citar os mais relevantes. Estes dispositivos baseiam-se na capacidade dos polímeros conjugados de emitir luz sob a ação de um campo elétrico e, inversamente, de criar uma diferença de potencial quando adequadamente excitados pela radiação luminosa.

A condução dos portadores de carga nos polímeros conjugados se dá no segmento conjugado, originada a partir da sobreposição das funções híbridas sp^2p_z dos átomos de carbono que constituem a cadeia principal. A combinação dos orbitais que se interpolam no eixo interatômico, formam as ligações σ , e ortogonal a essa, tem-se as ligações π , originadas da sobreposição dos orbitais p_z . Essa sobreposição gera uma estrutura eletrônica similar às bandas de energia dos semicondutores, conforme mostra a Figura 6. A diferença de energia (E_g) entre o HOMO, que é o orbital molecular ocupado de mais alta energia, e o LUMO, referente ao orbital molecular não ocupado de mais baixa energia, determina o comprimento de onda para que ocorra uma transição eletrônica HOMO – LUMO, o que caracteriza a principal absorção de energia luminosa do material.^{44,45}

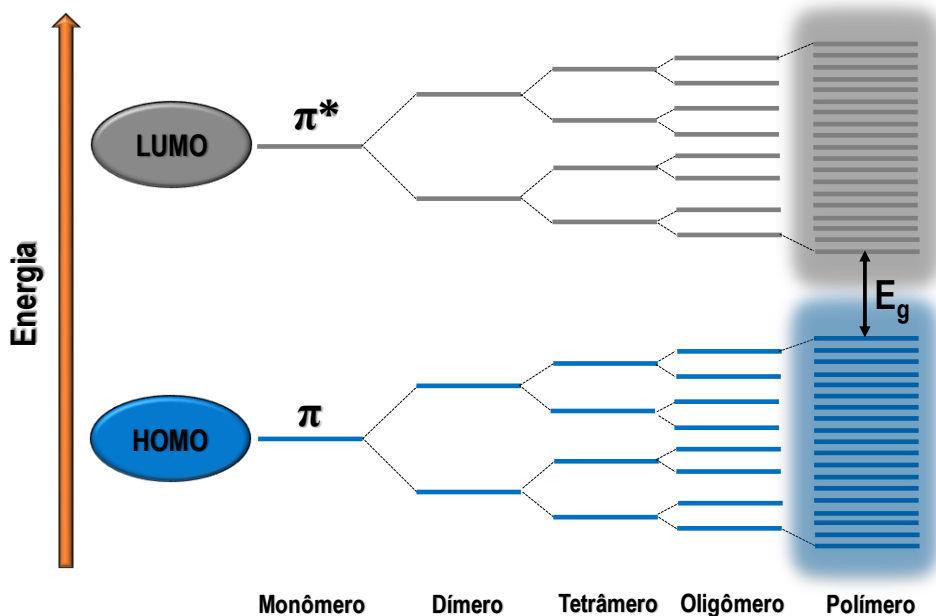


Figura 6. Estrutura dos orbitais de fronteira ligante (π) e antiligante (π^*) de polímeros conjugados. (Adaptado da Ref.⁴⁶).

Em uma estrutura conjugada, as ligações π estão deslocalizadas sobre um determinado segmento conjugado, determinando um comprimento de conjugação efetiva em torno de 10 a 50 angstroms.⁴⁷ Isso é capaz de lhes conferir uma condutividade elétrica variando entre os materiais semicondutores, que é de 10^{-9} a 10^1 S/cm, até 10^2 a 10^6 S/cm, faixa de condutividade elétrica de alguns metais, como Mg, Fe, Cu e Au, levando em consideração o poliacetileno dopado (10^5 S/cm).⁴⁸

Estudos nessa linha de pesquisa estão em constante expansão, tanto no desenvolvimento de estruturas inéditas, novas rotas sintéticas, e também quanto à exploração de aplicações tecnológicas dos polímeros conjugados.

2.2.1. Reação de Polimerização – Rota de Suzuki

A Síntese Orgânica constitui um importante processo na produção de compostos inéditos com propriedades específicas, contribuindo assim com diversas áreas da Química, as quais são desenvolvidas em prol da formação das ligações carbono-carbono. Nas últimas décadas, as rotas sintéticas mais destacadas na formação da ligação simples carbono-carbono entre anéis aromáticos, fazem uso de metais de transição para mediar o processo de síntese, a fim de obter reações controladas e

seletivas.⁴⁹ Tais rotas levaram a um aumento significativo no número de novas moléculas sintetizadas e, ainda hoje, percebe-se o elevado interesse da comunidade científica em estudar tais reações, considerando-se o número crescente de artigos publicados em relação ao tema.⁵⁰ Esse avanço teve início a partir da década de 70, através dos estudos de cientistas como Suzuki-Miyaura,⁴⁹ Kumada-Tamao-Corriu,⁵¹ Mizoroki-Heck,^{52,53} Sonogashira,⁵⁴ Stille⁵⁵ e Negishi.^{56,57}

As reações para a síntese de polímeros conjugados classificam-se de acordo com o acoplamento desejado. As rotas mais utilizadas dividem-se em dois grupos: acoplamento de anéis aromáticos, através de simples ligações pelas rotas de Suzuki e Yamamoto, ou alternativamente, com o acoplamento de Wittig, Homer, Glich e Knoevenagel, em que a polimerização produz uma unidade vinileno entre as arilas. Estes dois grupos de rotas podem produzir tanto homopolímeros quanto copolímeros.^{40,58} Dentre essas rotas, o acoplamento de Suzuki-Miyaura é a rota sintética que mais atraiu atenção da comunidade científica, e a mais estudada dentre as outras devido a possibilidade de se obter copolímeros perfeitamente alternados e sua versatilidade.⁵⁰ Além disso, a rota de Suzuki-Miyaura representa um dos métodos mais simples para a formação de ligação C—C.^{59–63} A Figura 7 mostra a síntese de Suzuki, a qual se constitui por acoplamento cruzado entre um ácido organo-borônico e um haleto de arila, catalisados por paládio.⁶⁴

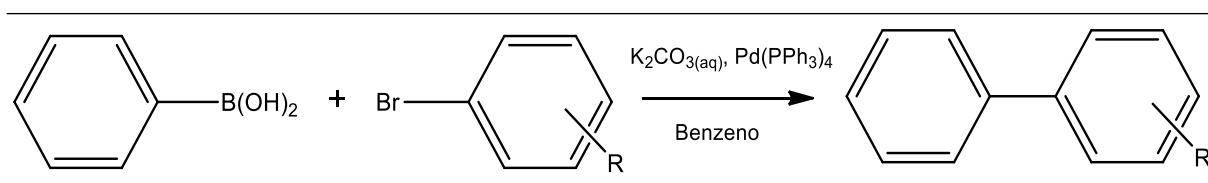


Figura 7. Esquema simplificado da rota de Acoplamento Suzuki.⁵⁸

Nesta Tese a justificativa da escolha do acoplamento Suzuki dá-se pelo fato dela apresentar grande eficiência e excelente rendimento,⁶⁵ além de possuir algumas outras vantagens em relação a outros acoplamentos, como facilidade na formação de compostos de boro e por suportar uma grande variedade de grupos funcionais substituintes.⁵⁹ Também se destaca por ser uma reação bifásica e pelo catalisador de paládio (0) ser estável a oxidação, dentro das condições ideais, e a solventes orgânicos, o que confere alto rendimento de reação.⁶⁶ O acoplamento de Suzuki segue um mecanismo composto basicamente por três etapas: adição oxidativa,

transmetalção e eliminação redutiva. Na Figura 8 está representada a rota de Suzuki envolvendo suas três etapas.

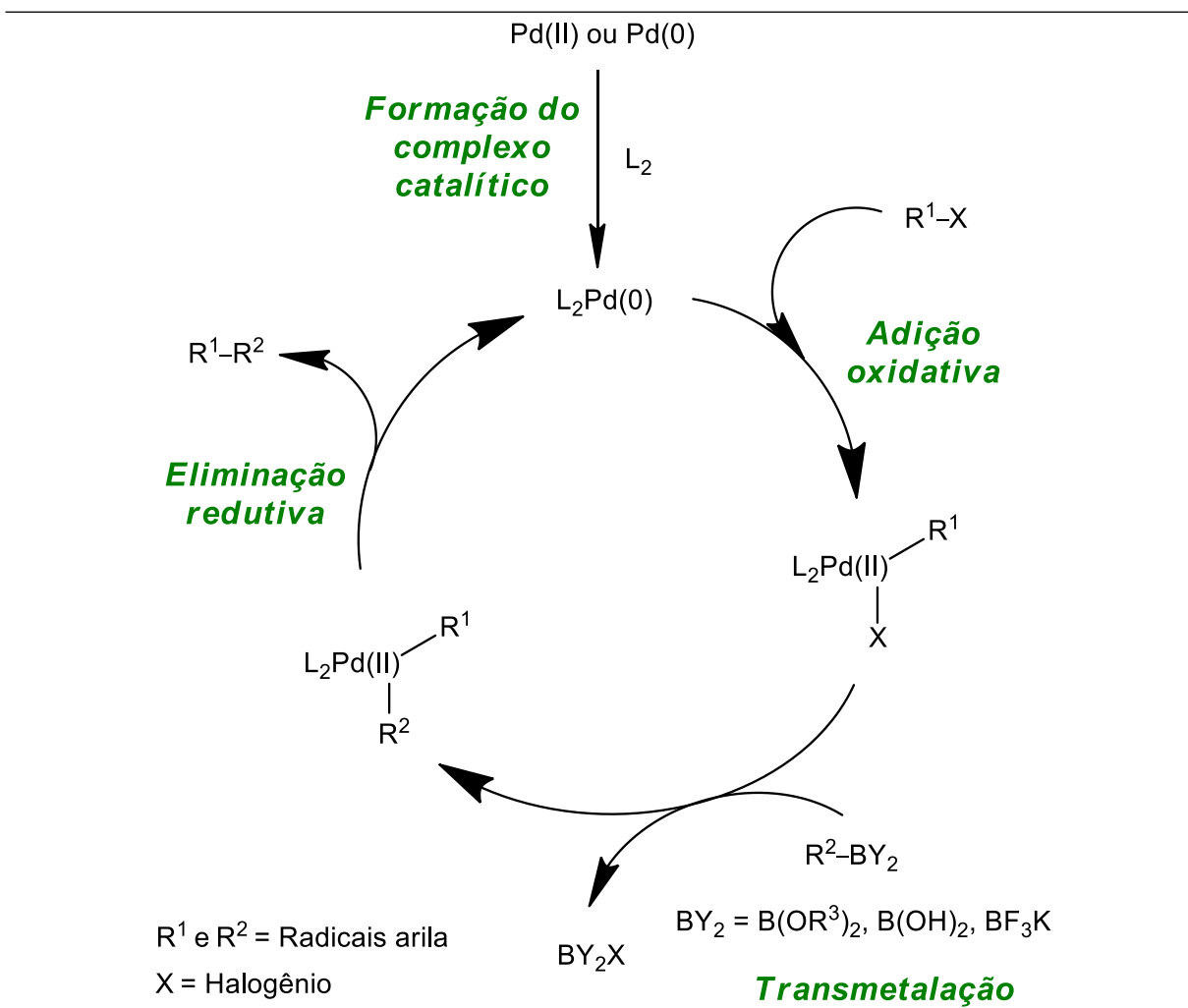


Figura 8. Representação genérica do acoplamento de Suzuki.^{59,67}

Após a formação do complexo catalítico ($L_2Pd(0)$), a adição oxidativa é a primeira etapa do ciclo de paládio, em que o Pd (0) é oxidado a Pd(II) pela adição de halogenetos de arila ($R^1-L_2Pd(II)-X$). A reatividade é dependente do haleto adicionado ao complexo catalítico ($X = I > OTf > Br \gg Cl$) e do substituinte no anel aromático.⁵⁹ Em seguida ocorre a transmetalção. Essa é uma etapa transitória e rápida, portanto, a obtenção de dados experimentais é dificultada.⁶⁸ Um dos fatores determinantes para a etapa em questão, é a base que participa da reação. Duas possibilidades de ocorrência são discutidas para a transmetalção: o grupo organoboro tem sua nucleofilicidade aumentada na presença de bases carregadas negativamente, devido à formação de compostos borônicos quaternários (ânions boronatos), seguido por ataque de complexo de haleto de paládio. A outra

possibilidade, é a ocorrência da conversão do haleto de paládio a um complexo hidroxipaládio, seguida da reação com um composto neutro organo-boro.^{58,69} Assim, ocorre a formação de uma espécie $R^1-L_2Pd(II)-R^2$. Por fim, ocorre a etapa de eliminação redutiva, em que ocorre a formação da ligação carbono-carbono (R^1-R^2) e a regeneração da espécie cataliticamente ativa ($L_2Pd(0)$), dando início novamente ao ciclo.^{58,70}

Na sessão 2.2, os CPs, suas características e sua ascensão na comunidade científica desde a sua descoberta foram abordadas. Tais estruturas apresentam propriedades ópticas, que associadas as propriedades clássicas dos polímeros, tornam esses materiais promissores na área da eletrônica orgânica. Adicionalmente, a possibilidade de incorporar centros metálicos via coordenação química, torna esses os polímeros conjugados em estruturas híbridas com propriedades e possibilidades de aplicação ainda mais ampliadas. A combinação de estruturas poliméricas e centros metálicos formam estruturas denominadas metalopolímeros (MTPs).

2.3. Metalopolímeros (MTPs) e Estruturas Metalorgânicas (MOFs)

Constituem uma classe de materiais híbridos, formados a partir da combinação de centros metálicos e moléculas orgânicas, com o objetivo de integrar as propriedades de ambos em uma única estrutura: óptica, eletrônica e magnética dos metais,^{1,3-6} com as propriedades mecânicas dos polímeros, como flexibilidade, fácil processamento e baixo custo, somando-se às propriedades elétricas e ópticas quando se tem estruturas orgânicas conjugadas.⁷⁻¹⁰ A literatura reporta uma ampla gama de aplicações aos MTPs, tais como sensores químicos, eletrocatalisadores, dispositivos OLEDs e fotocondutores.^{4,71} A arquitetura estrutural desses materiais podem ser de três tipos distintos, segundo classificação a de Wolf,⁵ conforme mostra a Figura 9. Cada tipo de MTP apresenta propriedades específicas que dependem da aplicação desejada. MTPs do tipo I, por exemplo, podem oferecer propriedades como condutividade elétrica ao longo da cadeia principal do polímero, passividade química ou eletroquímica de oxidação ou redução.³ Estas propriedades permitem a concepção de materiais com luminescência independente dos íons lantanídeos e do polímero conjugado, sem acoplamento eletrônico entre os componentes. No entanto, há dificuldade em encontrar um sistema no qual a emissão do polímero não se sobreponha à emissão do metal.^{3,72} Ao se comparar o tipo I com os tipos II e III, esses

dois últimos apresentam maior eficiência de transferência de energia, pois nestes, os íons metálicos estão coordenados à cadeia principal do polímero, o que pode proporcionar a comunicação eletrônica direta entre o polímero e metal.^{5,73}

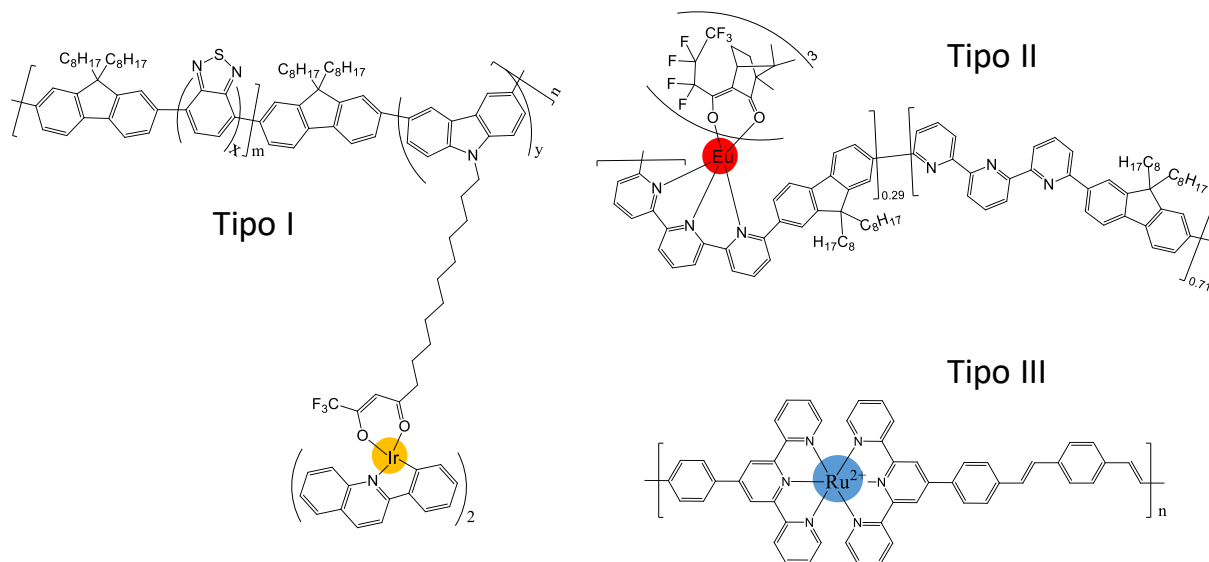


Figura 9. Tipos de metalopolímeros segundo a classificação de Wolf.⁵ Tipo I,⁷⁴ Tipo II⁷⁵ e Tipo III⁷⁶.

Conforme observado na Figura 9, no tipo I, o centro metálico é coordenado à ramificação da cadeia principal do polímero. No tipo II, ocorre a coordenação direta do centro metálico à cadeia principal ou ainda, o metal pode compor a estrutura principal do segmento polimérico, atuando como uma unidade repetitiva, sendo classificado este último como tipo III.

Esses materiais híbridos geralmente são compostos de metais do bloco D da tabela periódica. Entretanto, os íons lantanídeos vêm sendo muito usados na arquitetura dessas estruturas devido às suas propriedades ópticas singulares. Outra classe de material híbrido que está sendo explorada atualmente são os MOFs (*Metal-Organic Frameworks*). Constituindo uma classe de polímeros de coordenação, essas estruturas formam redes organometálicas cristalinas, altamente ordenadas. São compostas de íons metálicos coordenados a ligantes orgânicos multidentados, sendo a principal característica dessas estruturas o alto grau de porosidade (atinge até 90 % de volume livre),⁷⁷ propriedade que lhes confere aplicações na área de catálise, detecção de determinadas espécies químicas e principalmente no armazenamento,

purificação e separação de gases.⁷⁸ A capacidade de adsorver determinadas espécies químicas nesses poros, podem afetar suas propriedades emissivas devido às características desses hospedeiros (*guests*) resultando em alterações na intensidade luminosa ou mudanças no comprimento de onda de emissão, o que justifica a potencial aplicação em sensores luminescentes.⁷⁹ Ademais, suas características são ideais em aplicações biomédicas, pois a porosidade e flexibilidade estrutural lhes permitem fazer encapsulamento de medicamentos, adaptando-se à forma, tamanho e funcionalidade das drogas, fazendo armazenamento e liberação controlada em sistemas biológicos.^{80,81} De modo geral, a combinação dos íons metálicos às porções orgânicas oferece inúmeras possibilidades de aplicação devido a soma das propriedades desses componentes, resultando em uma ação sinérgica para os MOFs.⁷⁷ Suas propriedades luminescentes abrangem a fluorescência, fosforescência e a cintilação (*flash* de luz). Sem dúvidas, abrem uma vasta gama de possibilidades de aplicação, que dificilmente se encontra em outras classes de materiais.⁷⁹ As propriedades luminescentes dos MOFs atraem a atenção há algum tempo, assim como os lantanídeos se destacam por ser um centro emissor brilhante. A Figura 10 a seguir mostra a representação de um MOF e suas possibilidades de emissão de luz.

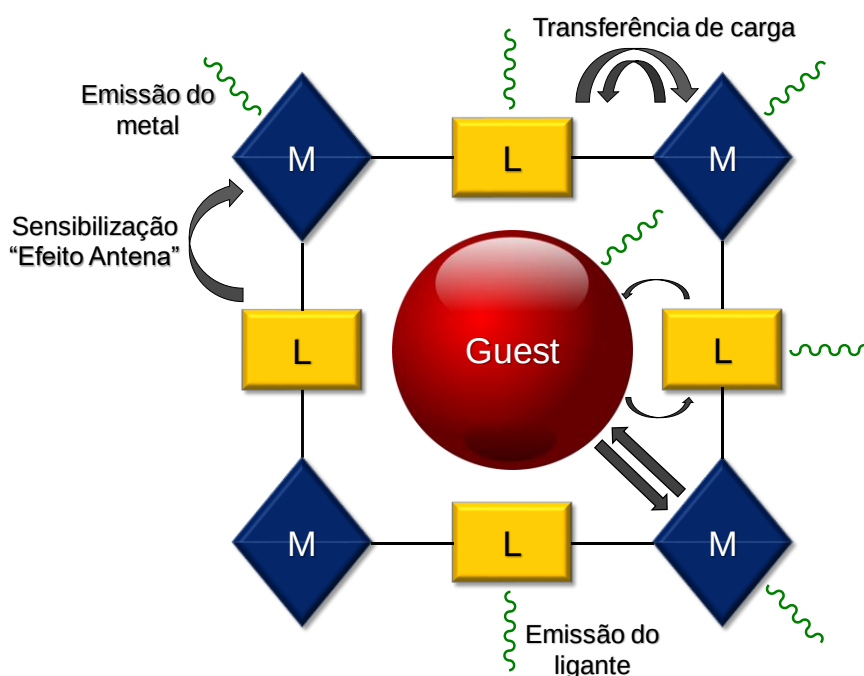


Figura 10. Representação estrutural de MOF tipo *host-guest*, as interações entre constituintes e possibilidades emissivas. L = ligante orgânico, M = centro metálico e *Guest* = espécie alojada nos poros do MOF. (Adaptada da Ref.⁷⁹).

As possibilidades emissivas dos MOFs são vastas. A emissão pode ocorrer pelos centros metálicos (M), ligantes (L) e pelos *Guests*, por meio de transferência de energia e transferência de carga, com interação de todos os componentes entre si, conforme ilustra a Figura 10. Como centros emissores metálicos, os lantanídeos apresentam vantagens em relação aos metais de transição devido sua emissão ser proveniente dos níveis internos 4f–4f, protegidas pela camada de valência. Na sessão seguinte, serão abordados os complexos de lantanídeos para melhor compreensão dos mecanismos de emissão desses íons, especialmente em polímeros de coordenação e MOFs.

2.4. Complexos de Lantanídeos

Esses complexos possuem arquitetura estrutural puramente iônica, dada a natureza dura dos íons lantanídeos e de seus ligantes (teoria HSAB de Pearson),⁸² entretanto, com um fraco caráter covalente proveniente da sobreposição dos orbitais 4f do metal com as funções de onda dos ligantes.

As transições eletrônicas devem ocorrer de acordo com o *spin* dos estados inicial e final das espécies, apresentando a mesma simetria dos componentes espaciais, portanto, somente transições entre singlete – singlete e tripleto – tripleto são permitidas, sendo proibidas entre estados de diferentes multiplicidades. Nos complexos metálicos, a estrutura formada tem a capacidade de sobrepor os estados singlete e tripleto, extinguindo suas formas puras por mecanismos como acoplamento *spin* – órbita (SOC), por exemplo. Este mecanismo ocorre com o acoplamento do momento de dipolo magnético do spin, com o campo magnético gerado do movimento angular orbital do elétron. Assim, por SOC, o complexo pode se desativar a partir de T₁ sendo observada sua luminescência.

As propriedades luminescentes dos íons lantanídeos são provenientes das transições 4f–4f do íon, as quais são proibidas por paridade (regra de Laporte).^{2,3,18} Isso resulta em baixa absorvidade molar,^{2,7,19} e portanto, se tornam sistemas mais eficientes quando sensibilizados de forma indireta, por meio de ligantes orgânicos. Ligantes orgânicos permitem a relaxação das regras de seleção, tornando possível a sensibilização desses íons. Dessa forma, o ligante tem a função de ser um sistema intermediário à emissão do metal, mecanismo conhecido por “excitação indireta” ou “efeito antena”.^{3,7,19,20,83} Assim, a antena (doador) absorve energia e a transfere ao

centro metálico (aceitador), que por sua vez, emite luz em comprimento de onda característico, como mostrado na Figura 11.

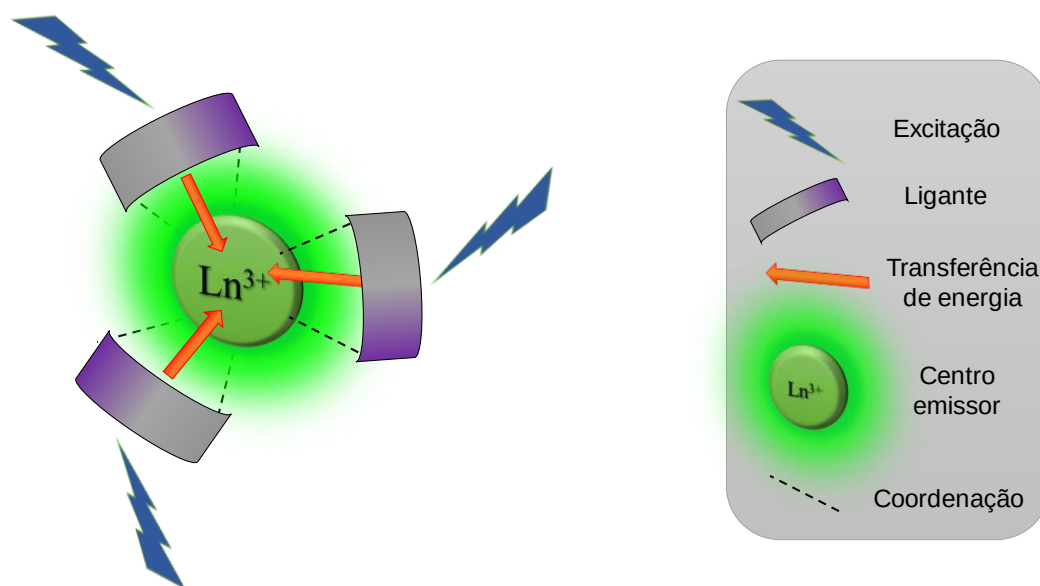


Figura 11. Representação do efeito antena em complexos de lantanídeos.

A emissão sensibilizada depende da eficiência de transferência de energia da antena.⁸⁴ Nesse sistema, a transferência de energia do doador (D) para o aceitador (A) pode ser representada segundo expressão abaixo.

$$P_{D \rightarrow A} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 F_{DA} \quad (1)$$

De acordo com equação (1), $P_{D \rightarrow A}$ representa a taxa de transferência de energia entre o antena e o íon metálico, que depende dos elementos da matriz e do operador Hamiltoniano, que engloba as interações de Coulomb e de troca DA , levando em consideração suas funções no estado inicial e final do sistema (V_{if}), e a integral da sobreposição espectral entre o doador (D) e o aceitador (A) (F_{DA}).⁸⁴ Todo o processo de transferência de energia envolvendo sensibilizadores orgânicos e íons lantanídeos pode ser ilustrado por meio do diagrama de Jablonski, conforme mostra a Figura 12.

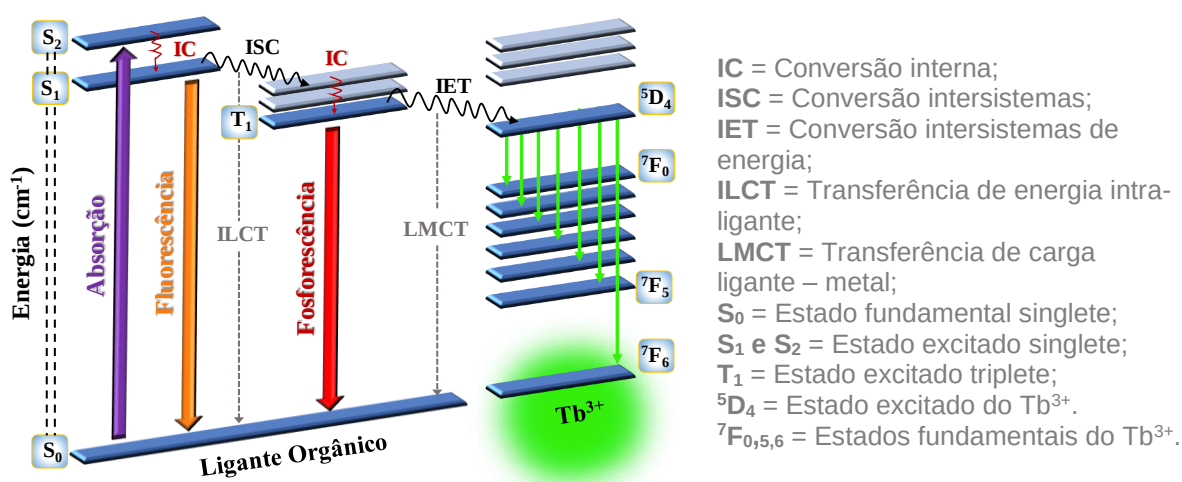


Figura 12. Diagrama de Jablonski ilustrando o processo de transferência de energia em complexos de lantanídeos com emissão sensibilizada, exemplificado com o íon térbio (Adaptada da Ref.⁸⁵).

A Figura 12 representa os possíveis caminhos de energia radiativa e não radiativa capazes de ocorrer nos complexos de lantanídeos. A luminescência desses íons se dá com a absorção de energia do ligante orgânico, promovendo transições eletrônicas do estado fundamental (S_0) para o estado excitado de mesma multiplicidade (S_n ; $n = 1, 2, 3...$). A partir do S_1 (nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado – Regra de Kasha), ocorre uma conversão intersistemas (ISC) para o nível tripleto (T_1) que em seguida, transfere energia para o nível emissor do lantanídeo, ocasionando sua luminescência.⁸³ Importante ressaltar que a transferência de energia ligante – metal pode ocorrer via singlete excitado também, porém, é menos favorecida. Todo o processo resume-se na transferência de energia (ET) ligante – metal, portanto, o rendimento quântico depende da eficiência da ET. Os mecanismos de ET nesses materiais, geralmente são provenientes de interações eletrostáticas, eletromagnéticas e magnéticas entre o ligante e o metal, sendo essas duas últimas desprezíveis em relação ao primeiro mecanismo.⁸⁴ Alguns mecanismos são propostos para que ocorra a ET nesses complexos, como ILCT (*intra-ligand charge transfer*), LMCT (*ligand-to-metal charge transfer*), MLCT (*metal-to-ligand charge transfer*). Pesquisadores teóricos tratam todo o processo de forma simplificada considerando apenas a energia do nível tripleto do ligante e o nível emissor do lantanídeo.⁸⁶

Para uma eficiente emissão nos complexos de lantanídeos, alguns requisitos devem ser levados em consideração. Os níveis de energia ligante–metal devem ser compatíveis, ou seja, o estado tripleto do sensibilizador deve ser ligeiramente maior que o nível emissor do lantanídeo, caso contrário, uma diminuição acentuada será observada no rendimento quântico de luminescência sensibilizada do íon, devido ao processo de retrotransferência. No caso do íon térbio, é indicado que o nível tripleto do ligante seja 2500–3000 cm^{-1} maior que o seu nível emissor $^5\text{D}_4$, enquanto que para o íon európio este valor situa-se em 6000 cm^{-1} .^{87,88} Além disso, os ligantes devem blindar o íon Ln^{3+} de relaxações não radiativas, causadas por acoplamento de espécies contendo modos vibracionais de alta energia. Outros fatores como geometria e cinética de transferência de energia são importantes para otimização do sistema.⁸⁸

Os ligantes podem ser estruturas orgânicas cíclicas ou alifáticas contendo heteroátomos doadores de pares de elétrons, como nitrogênio e oxigênio, por exemplo.⁸⁹ Portanto, estruturas como a terpiridina, bipyridina e fenantrolina são muito utilizadas para a formação de complexos. Moléculas como a terpiridina e seus derivados são clássicas na composição de quelatos e sensibilizadores, e talvez, uma das estruturas mais estudadas.⁹⁰ Outras moléculas orgânicas que podem atuar como ligantes são as β -dicetonas. Essas estruturas são utilizadas por formarem compostos estáveis de coordenação,⁹¹ sendo uma das classes mais requeridas para a formação de complexos de íons lantanídeos, principalmente Eu^{3+} e Tb^{3+} , os quais são altamente luminescentes e de alto rendimento quântico.⁹² A Figura 13 mostra a relação de alguns ligantes utilizados para formação de complexos de lantanídeos.

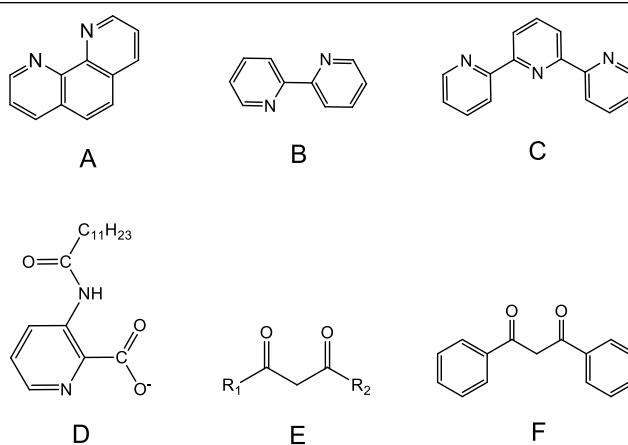


Figura 13. Estruturas ligantes para a complexação de íons Eu^{3+} , Tb^{3+} : (A) 1,10–fenantrolina, (B) 2,2'–bipiridina, (C) 2,2';6'2''–terpiridina (D) derivado de ácido picolínico, (E) 2,4–pentanodiona (acac) e (F) dibenzoilmetano (DBM).

Apesar dos complexos de lantanídeos serem estruturas quimicamente estáveis, vários fatores podem influenciar a luminescência desses complexos, como a interação de solventes com os sensibilizadores orgânicos, por exemplo. Isso pode afetar a transferência de energia para o centro metálico, tornando-os estruturas sensíveis ao ambiente químico.^{2,21}

2.5. Série dos Lantanídeos (Ln)

Denominados de lantanídeos, devido ao primeiro elemento da série, o lantânio (La), compõem-se de quinze elementos de números atômicos entre 57 a 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu).¹⁸ São conhecidos por "elementos terras raras" (REE), cujo termo incluiu o escândio ($Z = 21$) e o ítrio ($Z = 39$), devido às suas semelhanças químicas e abundância na natureza. A palavra "terra", refere-se a sua composição bruta na forma de óxidos, sendo uma denominação comum na maioria dos óxidos metálicos da época de seu descobrimento, e a palavra "rara", por terem sido encontrados em minerais raros. Entretanto, a palavra refere-se a dificuldade de purificação destes. O processo de separação e obtenção da forma mais pura desses elementos era complexo, assim, durante muitos anos foram pouco explorados, e somente em 1907 é que toda a série passa a ser conhecida desde a descoberta do primeiro elemento em 1751, o cério. Apesar de conhecidos como terras raras há muito tempo, o termo "rara" não é adequado atualmente, no sentido de escassez, pois sabe-se que os lantanídeos são relativamente abundantes em comparação a muitos outros elementos. Túlio, um dos mais escassos, é mais abundante que arsênio e mercúrio, com abundância de 0,2 ppm na crosta terrestre.

Como a maioria dos metais, possuem aspecto prateado brilhante, e na espécie iônica, existem predominantemente na forma trivalente (Ln^{3+}), termodinamicamente mais estáveis. Entretanto, em alguns casos, podem variar seu número de oxidação entre 2+ e 4+. Os Ln^{3+} apresentam configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 0 - 14$), com os orbitais f preenchidos sucessivamente do $4f^0$ (La^{3+}) ao $4f^{14}$ (Lu^{3+}). Com suas transições 4f blindados pelos orbitais 5s e 5p preenchidos, suas propriedades não são afetadas pelo ambiente químico, o que justifica a similaridade dos lantanídeos. Entretanto, a forma como os orbitais 4f estão preenchidos ao longo da série, resulta em diferentes propriedades magnéticas e espectroscópicas.⁹³ São especialmente

desejados pelas propriedades luminescentes exclusivas como emissão de cor pura, alto rendimento quântico e longo tempo de vida. A radiação luminosa dos íons lantanídeos, proveniente dos orbitais 4f, originam-se das transições de dipolo elétrico, as quais são proibidas por paridade (regra de Laporte),^{2,3,18} consequentemente possuem baixa absortividade molar.^{2,7,19} No entanto, essas transições tornam-se parcialmente permitidas devido ao efeito do campo ligante, em que sua baixa absortividade molar ($\epsilon < 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) é superada por meio da excitação indireta, mecanismo conhecido como “efeito antena”, já mencionado.^{3,7,19,20} Desta forma, os complexos de lantanídeos passam a ter grandes coeficientes de absorção ($\epsilon > 10.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), devido a intermediação energética dos ligantes orgânicos.¹⁸ Na forma de complexo, mesmo sob efeito do campo ligante, os lantanídeos mantêm parcialmente as características do orbital puro intra-íon, o que justifica suas propriedades ópticas únicas, já citadas.¹⁸ Sua luminescência de cor pura com linhas de emissão estreitas, podendo atingir largura à meia-altura inferiores a 1 nm, são originadas unicamente das transições 4f–4f, uma vantagem quando comparado a cromóforos orgânicos. O largo deslocamento de Stokes nas moléculas orgânicas gera várias transições, tornando a emissão larga. A Figura 14 mostra o diagrama de coordenadas configuracionais pelo princípio de Franck-Condon de moléculas orgânicas em comparação com os íons lantanídeos.

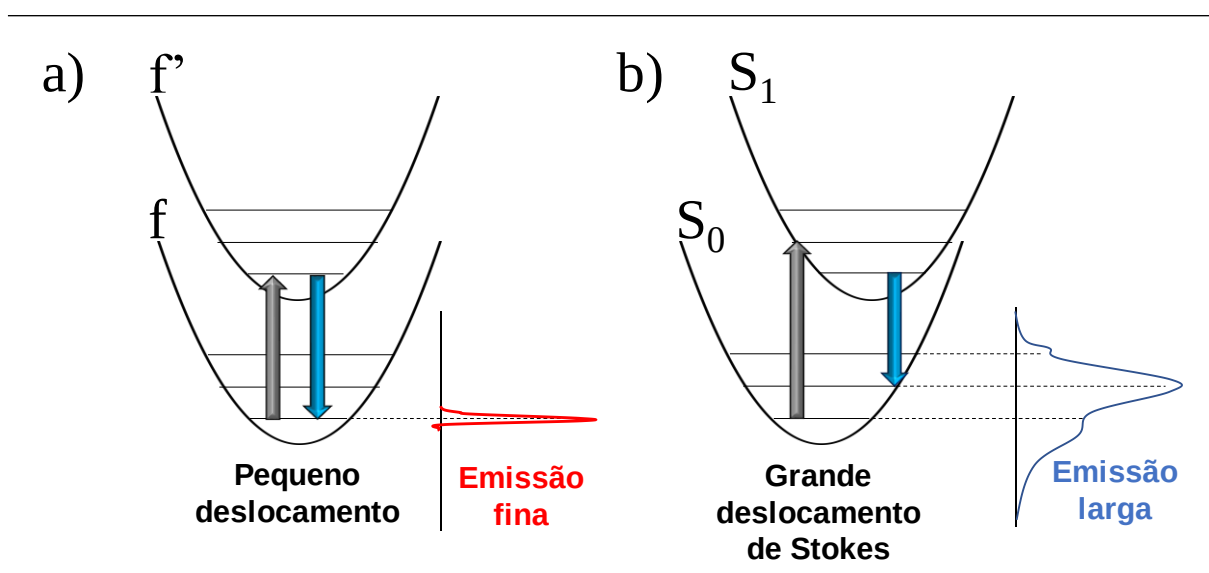


Figura 14. Transições da emissão dos íons lantanídeos (a) e de cromóforos orgânicos (b). (Adaptada da Ref.¹⁸).

A característica dos íons lantanídeos manterem suas propriedades após a formação de complexos, resulta da blindagem das transições 4f pelos orbitais radialmente externos 5s e 5p. Assim, a influência do ambiente como moléculas de solvente circundantes ou efeito do campo ligante não são expressivas. A estrutura dos níveis de energia dos lantanídeos é governada majoritariamente pelas interações eletrostáticas (repulsão eletrônica RE), seguidas do acoplamento spin-órbita (SOC) e pelo efeito do campo ligante (ECL), nesta ordem.

Os níveis de energia dos íons lantanídeos(III) são descritos por meio dos termos espectroscópicos, de expressão $(^{2S+1})L_J$, em que S é o momento magnético de spin total ($S = \sum s_i$), sendo s_i o momento de spin de cada elétron, L o momento angular orbital total ($L = \sum l_i$), sendo l_i o momento angular de cada elétron e J, momento angular total ($J = S + L$). Em última ordem, sob efeito do campo ligante, a degenerescência em J é quebrada, podendo se desdobrar em $2J+1$ níveis. A Figura 15 mostra a influência da RE, SOC e ECL no íon livre do Eu^{3+} .

Comparados à série dos actinídeos, a subcamada $5f^n$ dos lantanídeos é mais exposta ao ambiente químico, portanto, a repulsão intereletrônica tem menor contribuição no desdobramento da estrutura eletrônica desses elementos, sendo o acoplamento do tipo J–J mais expressivo.

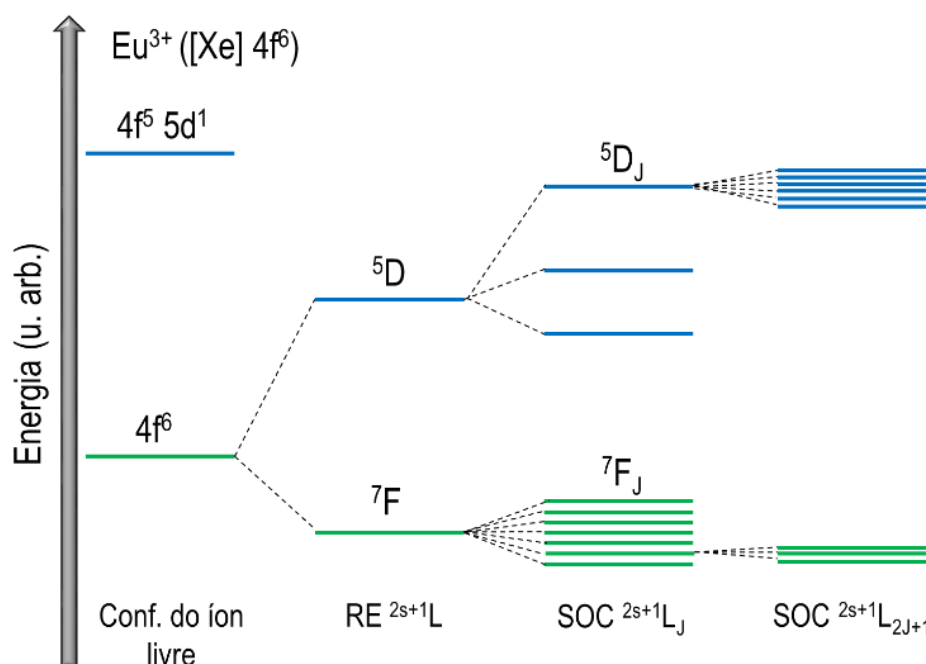


Figura 15. Efeito da repulsão eletrônica (RE) e acoplamento spin-órbita (SOC) na configuração eletrônica do íon livre de Eu^{3+} . (Adaptada da Ref.⁹⁴).

Os termos espectroscópicos e os níveis de energia dos elétrons 4f dos íons lantanídeos foram determinados experimentalmente por Dieke, Carnall e colaboradores,^{95,96} com base no espectro óptico de cada Ln^{3+} dopados na estrutura de LnF_3 . O diagrama de energia e as transições 4f–4f dos íons lantanídeos está representado na Figura 16.

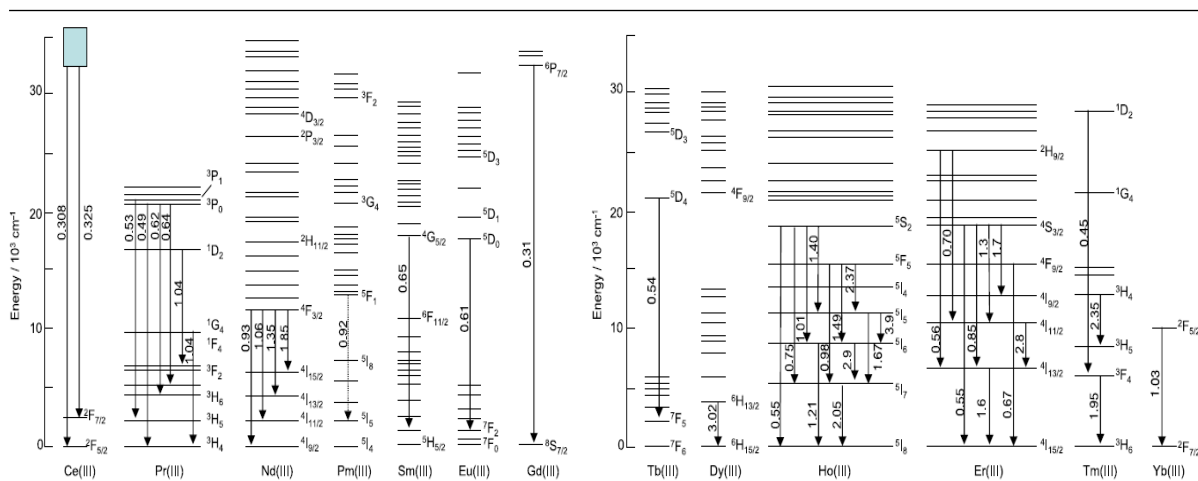


Figura 16. Diagrama de energia das transições radiativas dos íons lantanídeos.¹⁸

Na formação de complexos, o número de coordenação pode variar de oito a doze, entretanto, mais comumente, estas espécies realizam entre oito e nove coordenações, por isso os íons lantanídeos possuem forte afinidade por ligantes multidentados. São considerados ácidos duros, segundo a teoria *Hard and Soft Acids and Bases* (HSAB) de Pearson,⁸² portanto, possuem afinidade química com ligantes orgânicos que sejam classificadas como bases duras. Estas possuem átomos doadores de pares de elétrons, como o oxigênio ou nitrogênio, formando compostos predominantemente iônicos. Desta forma, β -dicetonas, carboxilatos, terpiridinas e bipyridina, tornam-se ligantes muito utilizados devido à sua geometria favorável e capacidade coordenativa com íons lantanídeos.

2.6. Efeito do Solvente na Luminescência de Cromóforos

Estudos relacionados à estrutura eletrônica de líquidos moleculares estão em constante desenvolvimento, constituindo uma área relativamente recente na ciência.⁹⁷ Em contrapartida ao estado sólido, o qual apresenta grande ordenamento, tornando mais previsíveis seus estudos, como a fase gasosa, em que se pode desprezar

interações intermoleculares e modelar seu comportamento. Torna-se portanto mais viável o estudo tanto da fase sólida, como da gasosa; diferentemente da líquida, para a qual não existe um modelo ideal, devido à desorganização do ambiente constituinte. As propriedades físicas dos solventes, como densidade e polaridade, e por consequência, suas complexas interações intermoleculares solvente / solvente ou solvente / soluto, quando constituindo soluções, são de acesso mais limitado.^{97,98}

Considerando a complexidade das propriedades da fase líquida na constituição de solução, há uma infinidade de interações entre as moléculas soluto e solvente. No caso das moléculas fluorescentes, o ambiente químico afeta significativamente estas propriedades devido a interação entre essas duas espécies químicas.³⁹ Essa interação pode estar relacionada a fatores como: transferência eletrônica intermolecular influenciada pela polaridade do solvente, ação eletrostática entre os dipolos, dispersões, interações de hidrogênio, dentre outras.³⁹

2.6.1. Solvatocromismo

Interações entre soluto e solvente são fenômenos que podem alterar significativamente as propriedades fotofísicas de moléculas cromóforas. Muitas merocianinas, por exemplo, apresentam mudanças no espectro de UV-Vis com alteração da polaridade do ambiente químico, sob efeito de solvatação.⁹⁹ Estruturas que apresentam esse comportamento associado a alteração da polaridade do meio, são denominados compostos solvatocrômicos.⁹⁹ Um exemplo dessa classe de compostos é o corante betaína de Reichardt (2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridínio-1-il)fenolato), molécula que se tornou parâmetro de polaridade para a escala $E_T(30)$ de Reichardt, sendo uma das sondas solvatocrômica mais populares.^{97,99} Os efeitos de solvatocromismo geralmente estão associados às mudanças na posição, forma e/ou intensidade das bandas de absorção na região ultra-violeta e visível.^{39,97,100} O efeito da polaridade do meio circundante na energia de excitação eletrônica de cromóforos foi aplicado na caracterização de solventes e sistemas mistos dos mesmos.¹⁰¹ A título exemplificativo, a Figura 17 mostra o efeito de solvatocromismo em um polímero contendo unidades dicetopirrolopirrol e trifenilamina.

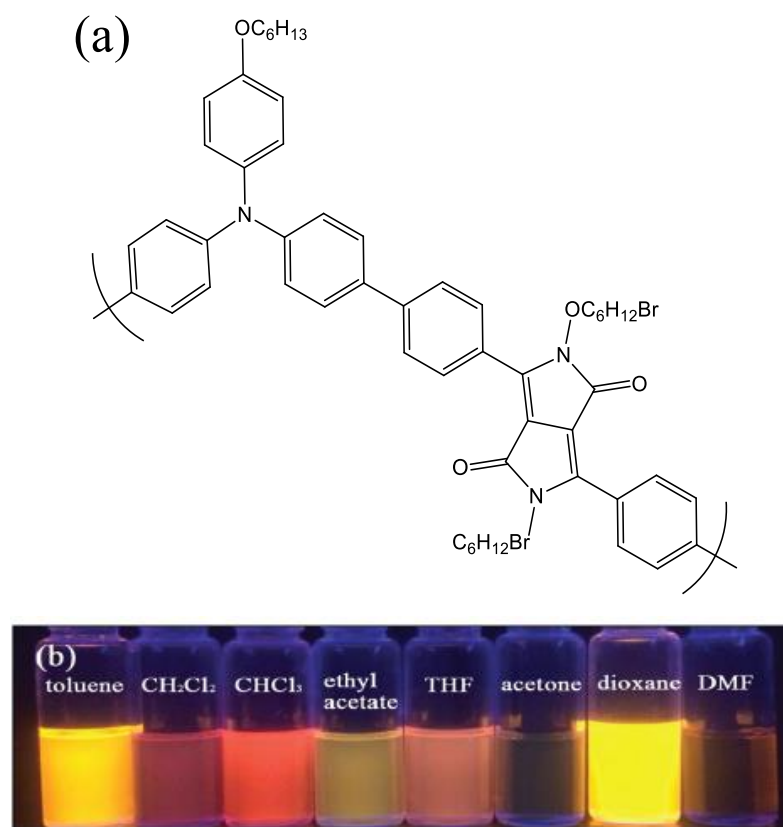


Figura 17. Estrutura polimérica (a) e seu efeito solvatocrômico em oito solventes testados (b).¹⁰²

Devido ao aumento da polaridade do meio, conforme a Figura 17, a interação se torna mais forte com o cromóforo, e emissões em comprimentos de ondas maiores são observadas. Assim, a fluorescência do polímero é dependente da polaridade do meio, propriedade desejável para aplicação como sonda luminescente.¹⁰²

Levando em consideração compostos orgânicos, pode-se destacar, particularmente, maior influência nas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ nestas estruturas, causadas pela alteração da polaridade do ambiente químico. Consequentemente, é possível observar um deslocamento hipsocrômico (azul), ou um deslocamento batocrômico (vermelho). Isso faz com que o cromóforo tenha luminescência em comprimentos de onda distintos com a mudança do solvente. Como ilustra a Figura 18, por exemplo, um cromóforo específico em ambiente apolar tem uma diminuição no *band gap* (E_g) entre os orbitais de fronteira π e π^* , causando um deslocamento batocrômico no espectro de absorção. E em ambiente mais polar, ocorre aumento de E_g , e um deslocamento hipsocrômico deve ser observado no espectro de absorção da espécie emissiva.^{97,103}

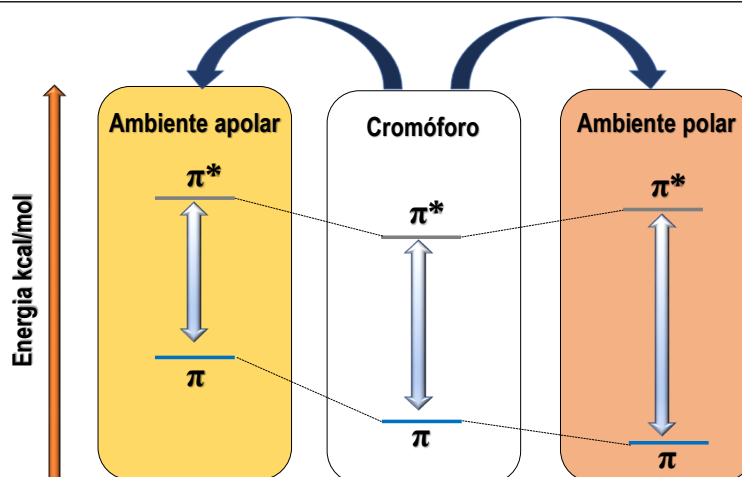


Figura 18. Ilustração do efeito solvatocrômico na estrutura eletrônica em um cromóforo orgânico. (Adaptada da Ref.¹⁰¹).

A alteração da polaridade do ambiente químico gera uma solvatação diferencial do estado fundamental em relação ao estado excitado do cromóforo.^{97,103} Esse mecanismo representa uma interação generalizada cromóforo-solvente, sendo que o solvatocromismo pode ocorrer de interações mais específicas, como interações de hidrogênio, complexação, fenômenos ácido-base, etc.¹⁰¹

A interferência dessas interações no espectro de absorção do cromóforo poderia servir como parâmetros de modelagem de uma escala empírica de polaridade, como proposto por Winstein em 1948, a primeira escala empírica de polaridade, denominada de Escala-Y, em que é utilizado como parâmetro em reações de solvólise S_N1 do cloreto de t-butila.^{101,104} A partir do trabalho de Winstein, outras escalas foram propostas. Em 1951, Booker sugere espécies químicas solvatocrômicas como indicadores de polaridade de solventes,^{97,101} uma vez que, esses compostos demonstravam dependência de suas propriedades fotofísicas em relação a polaridade do meio. A partir da proposta de Booker, surgem *set-ups* de escalas empíricas de polaridade com base no fenômeno de solvatocromismo, como a escala-Z espectroscópica, proposta por Kosower em 1958,¹⁰⁵ e a Escala $E_T(30)$, proposta por Reichardt,^{97,101} em 1963. Todas essas escalas possuíam uma limitação, eram uniparamétricas. Com o objetivo de contornar esse problema, correlações entre equações de múltiplas variáveis foram lançadas, em que cada parâmetro mede aspectos específicos da solvatação global do sistema, como polarizabilidade, momento dipolar e acidez e basicidade de Lewis.¹⁰¹ A primeira escala com correlações de múltiplas variáveis foi proposta por Kamlet – Taft, em 1977, com base em medidas

solvatocrômicas, em que foram criadas as escalas π^* , α e β . Os parâmetros solvatocrômicos desse método mediram de forma distinta o doador (escala α), o aceitador da ligação de hidrogênio (escala β) e a polarizabilidade (escala π^*) do solvente. O fenômeno do solvatocromismo foi também utilizado na caracterização de polímeros por meio do método Kamlet –Taft.^{101,106} O resultado deste trabalho, em relação às medidas solvatocrômicas, demonstrou grande sensibilidade à moléculas de água na matriz polimérica,¹⁰¹ o qual possibilitou o desenvolvimento na área de sensores químicos, sendo aplicado na detecção de gás amônia, por Sadaoka e colaboradores,¹⁰⁷ e também, na determinação e concentração de água em solventes orgânicos devido a alta sensibilidade solvatocrômica de algumas estruturas poliméricas.¹⁰⁴

2.6.2. Mecanismos de Supressão de Fluorescência (*Quenching*)

A supressão de fluorescência ou *Fluorescence Quenching*, refere-se a qualquer processo que cause redução na intensidade de emissão de uma amostra fluorófora.¹⁰⁸ Dentre esses processos, destacam-se alguns mecanismos: efeito de filtro interno, dispersão da luz, alta concentração e interação fluoróforo e supressor.¹⁰⁹ Neste último, está presente uma espécie fluorescente e uma supressora (*quencher*) que age diminuindo a intensidade de fluorescência da espécie fluorescente. Estudos envolvendo supressão de fluorescência tem sido amplamente aplicados em várias áreas, principalmente na biológica, por fornecer informações importantes de sistemas bioquímicos.¹⁰⁸

Para elucidar o mecanismo de ação do agente supressor sobre um fluoróforo geralmente é aplicado o modelo de Stern-Volmer (S–V).^{110–113} O mecanismo de supressão de fluorescência S–V pode ser classificado como: supressão dinâmica (colisional), estática ou ainda uma combinação de ambas.^{110–112}

Na supressão colisional, o agente supressor se difunde em meio ao fluoróforo, agindo durante o tempo de vida do estado excitado. Isso promove a desativação da molécula para o estado fundamental sem emissão de fóton.¹⁰⁸ Esse mecanismo pode ser representado por meio da equação (2) de S–V.

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + k_D [Q] \quad (2)$$

Na equação (2), F_0 e F representam as intensidades de fluorescência na ausência e na presença do supressor, respectivamente; k_q é a constante bimolecular; τ_0 é o tempo de vida da espécie fluorescente na ausência do supressor e $[Q]$ representa a concentração molar da espécie supressora. Uma das principais características da supressão colisional é que a intensidade de fluorescência decresce proporcionalmente ao tempo de vida, assim: $F_0/F = \tau_0/\tau$, como representado na Figura 19.

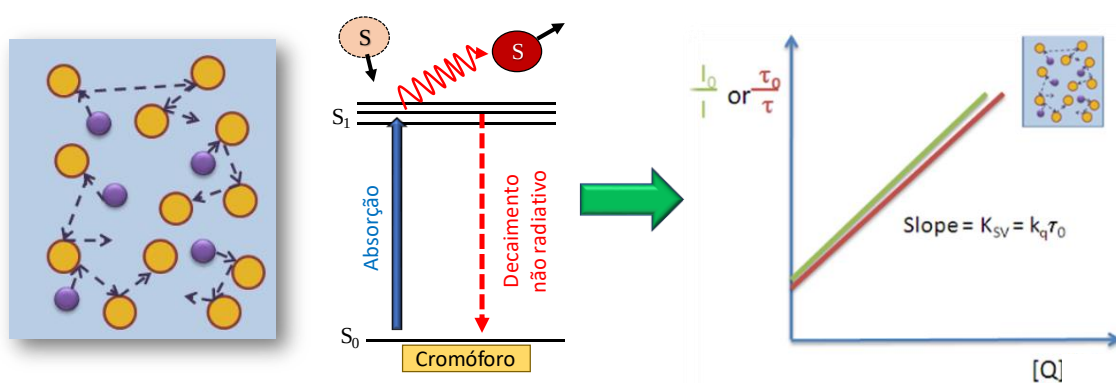


Figura 19. Ilustração do mecanismo da supressão dinâmica de fluorescência. S representa o supressor de fluorescência.

Outra característica da supressão dinâmica é que não há deslocamento ou formação de novas bandas no espectro de absorção da amostra devido ao mecanismo ocorrer no estado excitado. Portanto, um gráfico com a relação F_0/F versus $[Q]$ deve ser linearmente dependente de $[Q]$.

Já na supressão estática, ocorre a formação de um complexo não fluorescente (*dark complex*) entre o agente supressor e o estado fundamental do fluoróforo. Consequentemente, o complexo absorve luz e decai instantaneamente ao estado fundamental, sem emissão de fótons. Assim o tempo de vida não é afetado porque o mecanismo de supressão ocorre no estado fundamental, e alterações no espectro de absorção da amostra podem ser indícios de supressão estática. Entretanto, somente essa informação não é definitiva para classificar o mecanismo de atuação do supressor.¹⁰⁸ A expressão matemática que representa esse mecanismo de supressão está descrita na eq. (3).

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_s[Q] \quad (3)$$

Na equação (3), k_s representa a constante de S—V para a supressão estática, enquanto que para a supressão dinâmica, a constante é descrita por k_D . Para a supressão estática, uma característica é dada por $\tau_0/\tau = 1$, pois como a ação do agente supressor ocorre no estado fundamental, o tempo de vida não é alterado, como mostra a Figura 20.

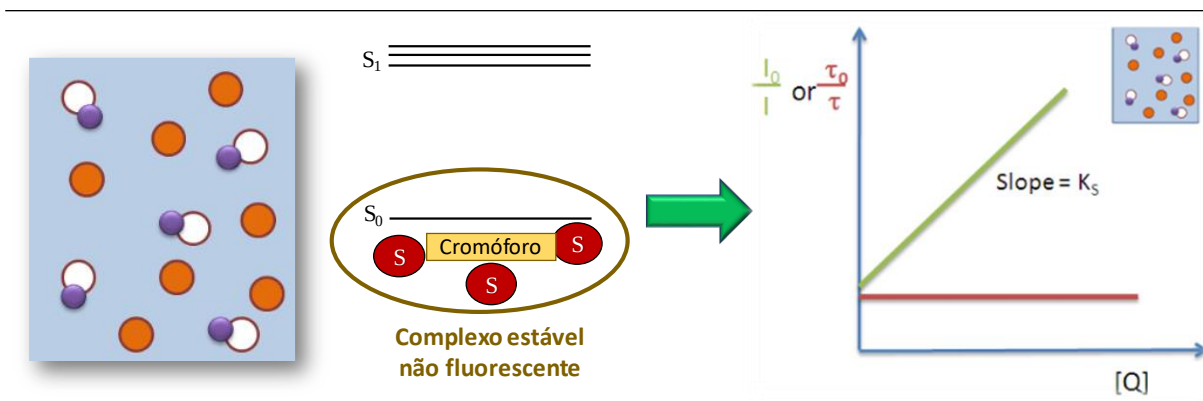


Figura 20. Ilustração do mecanismo da supressão estática de fluorescência. S representa o supressor de fluorescência.

Em alguns casos, há também a possibilidade de uma combinação dos dois tipos de supressão atuarem em um fluoróforo. Uma das características desse tipo de supressão para este caso, é uma curvatura côncava para cima no plano do eixo y, para o gráfico de S—V.¹⁰⁸ A curvatura no gráfico explica-se de uma modificação de uma das equações de S—V, que é de segunda ordem para [Q], conforme equação (4).

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_D[Q])(1 + k_s[Q]) \quad (4)$$

Por modificações e ajustes da equação (4), podem ser obtidos os valores individuais de cada porção supressora. Geralmente, a contribuição da supressão dinâmica pode ser determinada por medidas de tempo de vida de fluorescência, ou por comparação da difusão esperada, analisando propriedades como temperatura e viscosidade, por exemplo.¹⁰⁸

Além dos mecanismos de supressão estática e dinâmica, segundo o modelo de S—V, há também o mecanismo de transferência de energia por ressonância de Förster (*Förster Resonance Energy Transfer* – FRET), em que a distância entre fluoróforo – supressor é determinante para o efeito de supressão de luminescência.

Estes três processos de supressão de fluorescência entre um fluoróforo e uma molécula externa são os principais encontrados na literatura.^{109,114}

Os efeitos de supressão de fluorescência, tem sido fenômeno-chave para aplicações como sondas e sensores luminescentes.¹¹⁵ Em relação aos compostos contendo lantanídeos, diversos fatores são capazes de modificar as propriedades do sensibilizador orgânico, diminuindo ou até mesmo suprimindo a emissão dos íons lantanídeos,^{2,21} como a presença de analitos,¹⁴ ligantes,^{22,23} temperatura,^{12,24,25} pH^{26,27} ou interação com solventes.^{28,29}

A literatura reporta que emissão sensibilizada dos íons lantanídeos pode ser afetada por meio da perturbação de três estados excitados, limitando o rendimento quântico desses íons.¹¹⁵ A perturbação pode ocorrer nos estados excitados singleto e tripleto dos ligantes orgânicos, que sofrem desativação por vários processos, dentre eles, transferência eletrônica, energia radiativa ou energia vibracional. Ademais, além da desativação dos estados singleto e tripleto do ligante, os estados excitados dos íons lantanídeos podem ser afetados diretamente por osciladores de alta energia como O—H, N—H e C—H, maximizando as perdas de energia não radiativa.^{86,115,116} A interação com solventes também pode afetar significativamente as propriedades emissivas dos Ln^{3+} , resultando em supressão de sua luminescência.¹¹⁷ Em meio aquoso, por exemplo, pode ocorrer coordenação de moléculas de água aos Ln^{3+} . Dessa forma, a supressão ocorre via acoplamento do estado excitado do Ln^{3+} com osciladores O—H da água coordenada a esfera interna de coordenação, assim, uma transferência de energia $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{O—H}$ é observada.¹¹⁷

A supressão da fluorescência do lantanídeo pode ocorrer também por transferência de energia para um grupo aceitador de combinação adequada de estados excitados. Esse fenômeno leva em consideração a distância entre as duas espécies, que geralmente enquadra-se em um raio de Förster em torno de 9 nm.¹¹⁵

Embora possa haver uma intenção de generalizar a ação supressora de grupos osciladores sobre a série dos Ln^{3+} , alguns destes íons são menos sensíveis ao efeito supressor de osciladores de alta energia. O íon Tb^{3+} , por exemplo, tem se mostrado menos sensível a supressão de luminescência por osciladores O—H, devido ao alto valor de energia de seu estado emissor ($^5\text{D}_4 \sim 20.566 \text{ cm}^{-1}$), maior que o do íon Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \sim 17.293 \text{ cm}^{-1}$). Vários MOFs contendo íons Tb^{3+} com moléculas de água ligadas na esfera de coordenação interna desse metal, exibem intensa luminescência.¹¹⁸

2.6.3. Emissão Induzida por Agregação (AIE)

Emissão induzida por agregação (*Aggregation-induced emission* – AIE) ou aumento de emissão induzida por agregação (*aggregation-induced emission enhancement* – AIEE) é uma área relativamente nova em pesquisa científica, e tem se apresentado como uma grande novidade atualmente. Estudos nessa linha surgiram em meados do ano de 2001, e hoje vários grupos dedicam à pesquisa em AIE.^{30,31} Este fenômeno ocorre quando um fluoróforo apresenta emissão de luz ou um aumento dela quando em estado agregado. Isso ocorre com a espécie emissora em condições de alta concentração, em meio a solventes pobres ou ainda, em estado sólido.³² Esse mecanismo de emissão torna-se um fato inusitado, pois a maioria dos fluoróforos convencionais sofrem supressão de luminescência causada por agregação (*aggregation-caused quenching* – ACQ) devido ao empilhamento π - π intermolecular, e pela desativação não radiativa do estado excitado favorecida por fortes interações vibrônicas, como acoplamento de éxciton e formação de excímeros,¹¹⁹ principalmente em compostos aromáticos,^{30,31} fenômeno que limita a aplicação dessas espécies em estado sólido ou em alta concentração de soluções.^{30,120} Entretanto, AIE é um fenômeno oposto ao de ACQ, apresentando forte emissão ou aumento desta em muitas espécies fluoróforas. Desta forma, pode-se aproveitar as vantagens desse fenômeno ao invés de evitar suas propriedades emissivas em estado agregado.

Um dos principais fenômenos de promoção da AIE/AIEE consiste na minimização de perdas de energia não radiativa, consequência do enrijecimento da estrutura química que bloqueia vibrações ou torções intramoleculares responsáveis por ativar canais de relaxamento não radiativos do estado excitado, fazendo da molécula uma espécie não emissiva.³⁰ Alguns mecanismos do fenômeno de AIE incluem a planarização conformacional e a formação de agregação do tipos J– e H–.

Por meio de medidas de dicróismo linear realizadas por Scheibe e Kandler, verificou-se que a direção do dipolo na absorção era paralela ao eixo da espécie química agregada, concluindo Förster que os agregados do tipo J– (J– em homenagem a Jelley, um dos estudiosos da área) estariam paralelamente alinhados à direção agregada.¹²¹ Uma das principais características fotofísicas do agregado–J incluem mudanças significativas em seu espectros de absorção e emissão em relação a sua espécie monomérica. Entre essas mudanças estão grandes desvios batocrômicos e estreitamento de suas bandas espectrais, como ilustra a Figura 21.¹²¹ A anisotropia

óptica do material apresentada consiste do alinhamento dos dipolos de transição das moléculas, fazendo com que estas adotem uma posição paralela em um arranjo de “placas deslocadas” ou “da cabeça à cauda”. Agregados–J geralmente se apresentam como uma estrutura supramolecular auto-organizada unidimensional.¹²¹

A formação de agregado do tipo H–, contrariamente ao tipo J–, consiste em um arranjo molecular de dipolos cruzados, adotando um arranjo associativo “sanduiche”, no qual os cromóforos se encontram lado a lado. Suas propriedades luminescentes estão associadas à acentuadas mudanças espectrais referentes ao grande desvio hipsocrômico no espectro de absorção, acompanhadas de deslocamento batocrômico do espectro de fluorescência. O nome agregado–H refere-se ao desvio hipsocrômico.

Estas mudanças espectrais permitem identificar o tipo de agregação presente nas espécies cromóforas, e tem sido corroborado em vários trabalhos. Importante ressaltar que essas duas formas de agregados podem coexistir em uma mesma espécie. A Figura 21 mostra as principais diferenças espectrais entre os agregados do tipo J– e H–.

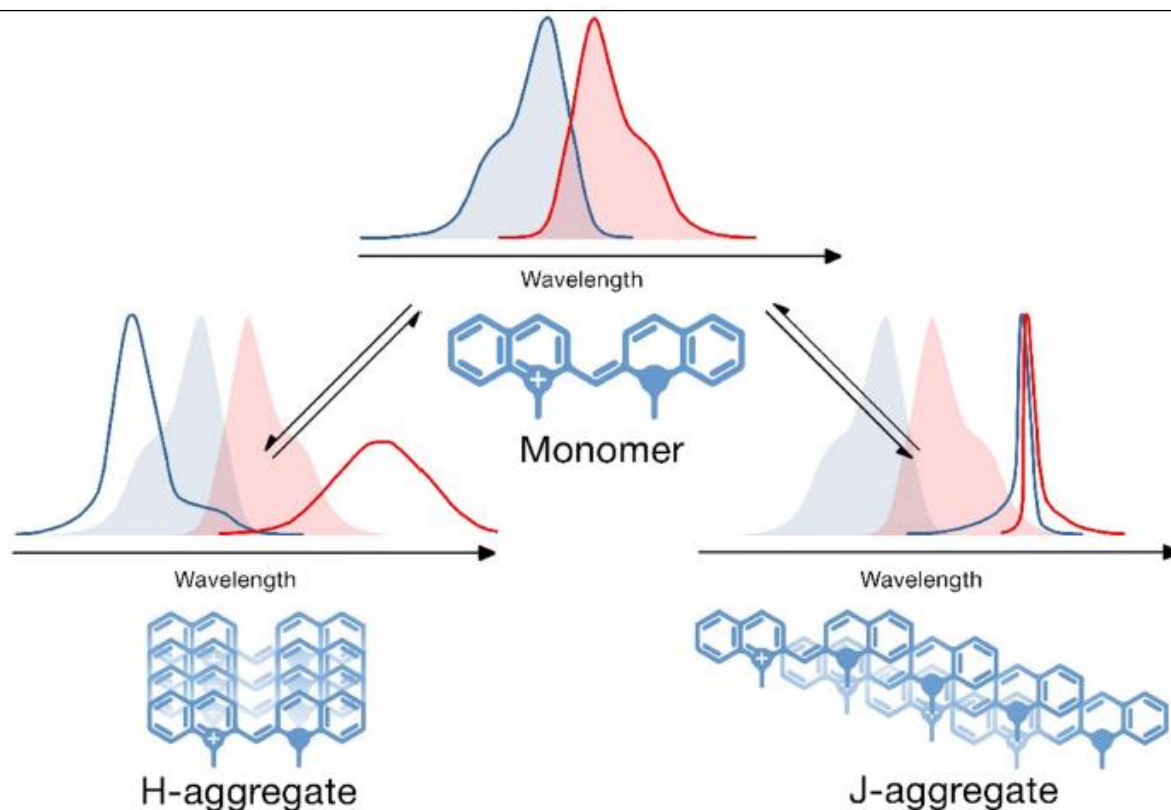


Figura 21. Representação esquemática das mudanças espectrais da formação dos agregados J e H, partindo do monômero corante de cianina.¹²¹

Estruturas π -conjugadas geralmente são constituídas por segmentos (hetero) aromáticos conectados por ligações simples, o que lhes confere liberdade de rotação/torção de grupamentos intramoleculares. Desta forma, há uma grande diversidade conformacional nestas estruturas, e, conseqüentemente, diversidade nas propriedades ópticas e eletrônicas. Com isso, alterações na absorção, emissão, rendimento quântico e mobilidade de portadores são observadas, sendo aspectos-chave dos materiais poliméricos conjugados.^{122,123}

O mecanismo que promove AIE/AIEE consiste na restrição dos movimentos intramoleculares (*restriction intramolecular motion* – RIM) de cadeias poliméricas, seja por impedimentos estéricos, ou por alterações nas propriedades do solvente (adição de um mal solvente), como mudanças no momento dipolar ou na viscosidade do meio.^{31,123} A influência desses aspectos resulta em minimizar perdas de energia não radiativas, o que explica a forte luminescência de determinadas espécies cromóforas em estado agregado, em meio a solventes pobres ou em ambientes viscosos.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Investigar as propriedades fotofísicas em solução de três metalopolímeros conjugados contendo íons lantanídeos, e avaliar o efeito da viscosidade dos solventes na luminescência dessas estruturas.

3.2. Objetivos Específicos

- ❖ Sintetizar as estruturas dos polímeros conjugados, os metalopolímeros complexados com íons lantanídeos e os complexos de lantanídeos (compostos modelo) correspondentes;
- ❖ Realizar a caracterização estrutural dos compostos por RMN (^1H e ^{13}C), FTIR e GPC;
- ❖ Realizar a caracterização térmica dos compostos por análises de TGA e DSC;
- ❖ Realizar a caracterização fotofísica dos compostos por análises de espectrofotometria de absorção, excitação e fluorescência;
- ❖ Realizar uma aproximação teórica e compará-la aos resultados experimentais obtidos;
- ❖ Propor um modelo que correlacione a influência da viscosidade e polaridade dos solventes nas propriedades luminescentes de estruturas metalopoliméricas contendo íons lantanídeos;

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Carbonato de potássio (Vetec, 99%), 6,6"-dibromo-2,2':6',2"-terpiridina (Sigma-Aldrich, 90%), 9,9-Diexilfluoreno-2,7-ácido diborônico (Sigma-Aldrich, 95%), tetrakis(trifenilfosfina)pládio(0) (Sigma-Aldrich, 99%) e hidróxido de sódio (Biotec, P. A.). Diclorometano (Synth, 99.5%), tetrahidrofurano (Synth, 99.8%), clorofórmio (Vetec, P. A.), acetato de etila (Synth, 99.5%), tolueno (Sigma-Aldrich, 99.3%), metanol (Sigma-Aldrich, 99.6%), etanol (Synth, 99.5%), *N,N*-Dimetilformamida (Sigma Aldrich, 99.8%) e trietilamina (Vetec, 99%). Clorofórmio deuterado, contendo 1% (v/v) de TMS (Sigma-Aldrich, P.A.) como padrão para análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e brometo de potássio para análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Cloreto de térbio (III) hexahidratado (Sigma-Aldrich, 99.999%), 2,4-pentanodiona (Sigma-Aldrich, 99%), 2,2':6',2"-terpiridina (Sigma-Aldrich, 98%), dimetil sulfóxido (Vetec, 99.9%), tetrahidrotiofeno (Sigma-Aldrich, 99%) e sulfolano (Sigma-Aldrich, 99%).

4.2. Equipamentos e Métodos de Caracterização

Os métodos de caracterização estrutural abrangem análises por RMN de ^1H e ^{13}C e os espectros das estruturas poliméricas foram obtidos no equipamento Varian Inova-400 Instrument (400 MHz for ^1H e ^{13}C NMR) usando o polímero em solução concentrada de clorofórmio deuterado (CDCl_3), e tetrametilsilano (TMS) como referência. As medidas de espectroscopia de infravermelho (FTIR) foram realizadas utilizando pastilhas de KBr e NaCl no equipamento BOMEM (Hartmann & Braun) MB-Series varrendo no intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ com $24 \text{ scans min}^{-1}$. A massa molar do LaPPS75 foi determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC) usando amostras de poliestireno monodisperso como padrão e THF como fase móvel com taxa de fluxo de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ em um sistema de cromatografia líquida Agilent 1100, com colunas Plgel Mixed-B and Mixed-C. Para a caracterização térmica foi utilizado a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), e as medidas foram realizadas no equipamento Netzsch DSC 204 F1 e as amostras foram aquecidas em um intervalo de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ em atmosfera de N_2 , resfriadas para $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. A medida foi repetida e a segunda corrida foi registrada.

A estabilidade térmica dos materiais foi determinada utilizando um Netzsch Analyzer model TG 209. Para a análise termogravimétrica (TGA) as medidas foram realizadas com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ usando um fluxo de N_2 de $15\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, no intervalo de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Medidas de fluorescência em estado estacionário: para medidas de absorção UV-Vis foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu UV-3101PC. Medidas de emissão e excitação foram obtidas em um espectrofluorofotômetro Shimadzu RF-5301PC. Os decaimentos de fluorescência e os espectros de emissão resolvidos no tempo (TRES) foram adquiridos pela técnica de contagem de fótons com correlação temporal (TCSPC) em um espectrofluorímetro Edinburg Analytical Instruments FL 900 com MCP-PMT (Hamamatsu R3809U-50). A excitação das amostras foi produzida por um diodo pulsado modelo EPLED-295 com uma largura de banda de 10 nm e largura de pulso de 815,5 ps. Os decaimentos foram ajustados com o software FAST para funções exponenciais usando o Ludox® como resposta à função do instrumento (IRF), sempre com 10.000 contagens acumuladas no canal de pico. As constantes de vida média foram calculadas com a seguinte expressão:

$$\tau_{\text{Médio}} = \frac{\sum_i A_i \tau_i^2}{\sum_i A_i \tau_i} \quad (5)$$

Sendo, $\tau_{\text{Médio}}$ o tempo de vida médio e A_i o fator pré-exponencial relacionado a τ_i .

4.3. Cálculos Teóricos

As geometrias do estado fundamental das três conformações da terpiridina, denominadas de *cis – cis*, *cis – trans* e *trans – trans* foram otimizadas pela Teoria Funcional de Densidade (DFT), usando o funcional híbrido B3LYP e 6-311g(d,p) como função de base. Além disso, a teoria de campo de reação auto consistente (SCRF) foi utilizada, incluindo o efeito dos solventes em todas as conformações. A partir dessas geometrias otimizadas, cálculos de energia livre de Gibbs foram realizados, e suas energias relativas foram determinadas. Todas as simulações foram realizadas no programa Gaussian 09.¹²⁴

4.4. Experimental

4.4.1. Série LaPPS75–Tb

A série LaPPS75–Tb constitui-se de três estruturas: 1) um copolímero perfeitamente alternado de unidades de fluoreno e terpiridina, contendo alquilas dissustituídas na posição 9 do fluoreno (LaPPS75). 2) o metalopolímero derivado de 1) complexado com íons térbio e ligantes acac (2,4–pentanodiona) nos sítios terpiridínicos (LaPPS75–Tb), cuja estrutura é o principal alvo de estudo da série, e 3) um complexo de térbio análogo a unidade repetitiva do polímero complexado constituído de terpiridina e acac (LaPPS75–TbM), sintetizado com o intuito de comparar as propriedades estruturais e fotofísicas polímeros com a porção complexada do metalopolímero.

4.4.1.1. Síntese do LaPPS75

O poli[(9,9-dihexilfluoreno-2,7-il)-alt-6,6''-(2,2':6',2''-terpiridina)] – LaPPS75, foi sintetizado seguindo a rota de policondensação de Suzuki. Dessa forma, 0,4 g (0,95 mmol) de 9,9-dihexilfluoreno-2,7-ácido borônico, 0,4 g (0,1 mmol) de 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpiridina e 36 mL de tolueno foram adicionados em um balão de reação contendo 12 mL de *N,N*-dimetilformamida. Os reagentes foram mantidos sob as condições de atmosfera de inerte (Ar) e constante agitação. Logo após, uma solução 0,2 mol L⁻¹ de K₂CO₃ (12 mL) foi adicionada a mistura por 15 minutos. Em seguida, 0,020 g (0,017 mmol) de tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0) foram dissolvidos em 2 mL de tolueno e adicionados lentamente ao meio reacional sob atmosfera inerte, agitação constante e temperatura de 110 °C, por 72 h. Após esses período, a fase orgânica foi separada da fase aquosa utilizando água destilada e diclorometano em um funil decantador. Esse procedimento foi repetindo três vezes para total separação das fases. Em seguida, a fase orgânica foi separada e seca utilizando MgSO₄ por três horas. Após esse período a mistura foi submetida ao processo de filtração obtendo o polímero após a total evaporação do solvente orgânico. Para a purificação do produto, foi utilizada extração contínua com metanol (Sistema Soxhlet) por 24 h, para a remoção de resquícios de catalizador e polímeros de cadeias menores. Em seguida, o material foi levado à estufa a vácuo onde permaneceu por um período de 24 h à

temperatura de 50 °C. Finalmente, foi obtido 0,375 g de um pó de cor amarelo pálido, com rendimento de 70 %.

4.4.1.2. Síntese do LaPPS75–Tb

Na síntese do poli[(9,9-dihexilfluoreno-2,7-il)-alt-6,6''-(2,2':6',2''-terpiridina)] complexado com íons térbio e ligantes acac (LaPPS75–Tb), 0,150 g (0,27 mmol) do polímero LaPPS75, 0,082 mL (0,80 mmol) de 2,4-pentanodiona e 0,11 mL de trietilamina foram adicionados em uma balão de reação. Em seguida, 20 mL de THF previamente seco, sob atmosfera de argônio foi adicionado aos reagentes. Paralelamente, foram dissolvidos 0,101 g (0,27 mmol) de cloreto de térbio (III) hexahidratado em 5 mL de metanol, sob atmosfera inerte de argônio, e adicionado lentamente junto à solução polimérica. A reação foi selada e mantida sob agitação constante à temperatura de 60 °C em atmosfera inerte durante 24 h. Após o período de reação, os solventes foram removidos por rota evaporação e o produto foi lavado com *n*-hexano e metanol, respectivamente, por três vezes. Em seguida, o material foi levado à estufa onde permaneceu sob pressão reduzida à temperatura de 50 °C, em um período de 24 h. Um sólido de cor amarelo pálido foi obtido com massa aferida de 0,095 g, que corresponde um rendimento de 54 %.

4.4.1.3. Síntese do LaPPS75–TbM

Para a síntese do [Tb(acac)₃tpy] (LaPPS75–TbM), 0,2 g (0,86 mmol) de 2,2':6',2''-terpiridina, 0,26 mL (2,58 mmol) de 2,4-pentanodiona (acac) e 0,36 mL de trietilamina foram misturados em 40 mL de THF previamente seco, e mantidos sob atmosfera de argônio. Em seguida, 0,320 g (0,86 mmol) de cloreto de térbio (III) hexahidratado foram dissolvidos em 5 mL de metanol e adicionados gota a gota a solução inicialmente preparada. Em seguida, o balão de reação foi vedado em condições de atmosfera inerte de argônio, sob agitação constante à temperatura de 50 °C por 24 h. Após esse período, o solvente foi rota evaporado e o produto lavado com *n*-hexano e metanol, respectivamente, por três vezes. Ao final, foi obtido um pó amarelo de massa igual a 0,185 g, correspondendo a 31,3 % de rendimento.

A Figura 22 representa as rotas sintéticas das estruturas constituintes da série LaPPS75–Tb.

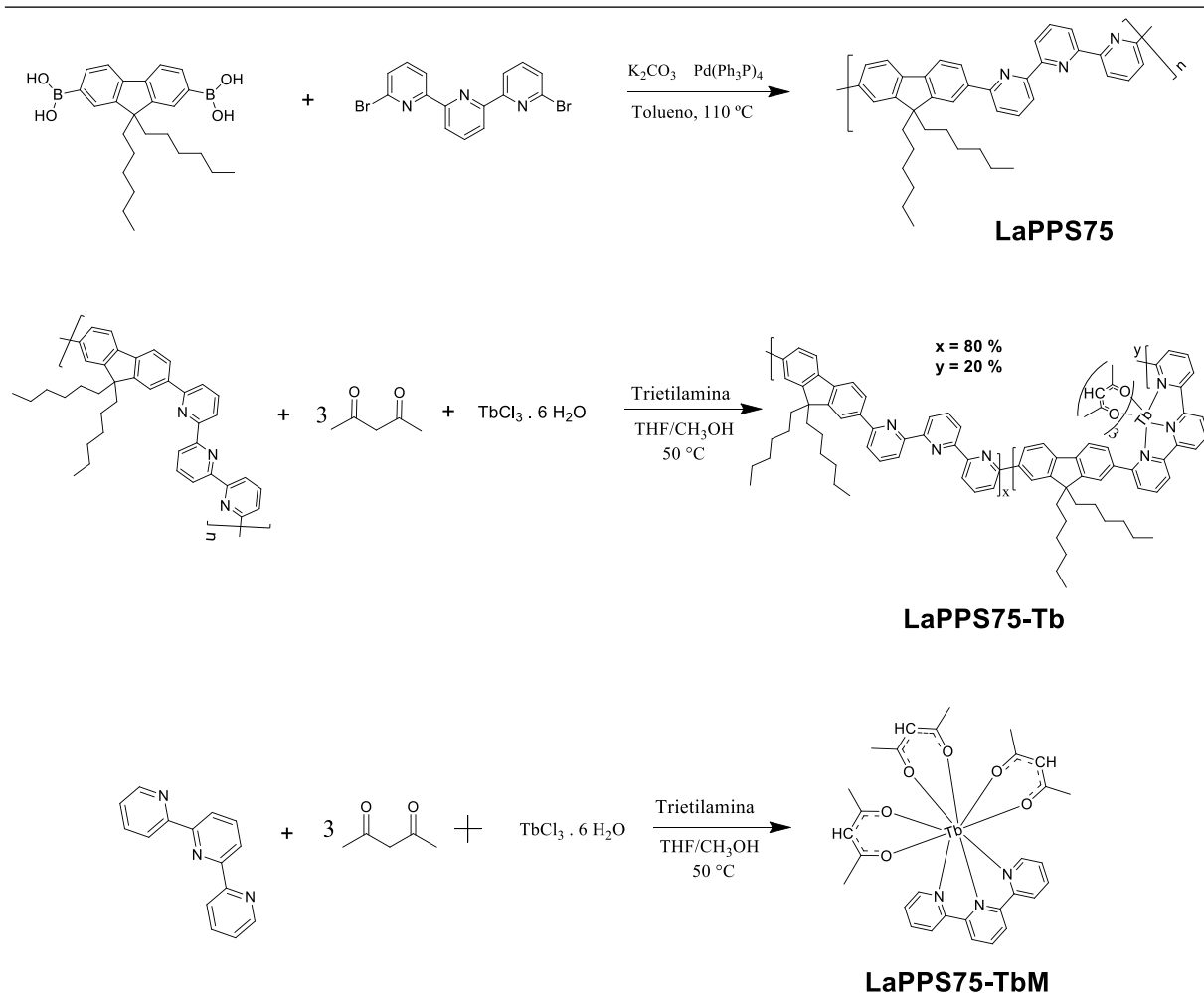


Figura 22. Rotas sintéticas para a síntese das estruturas da série LaPPS75–Tb.

4.4.2. LaPPS75–Eu(Q)

O metalopolímero aqui reportado foi previamente publicado como sensor raciométrico de temperatura pelo nosso grupo de pesquisa,⁷⁵ trabalho em que consta toda a sua rota sintética, bem como toda a sua caracterização estrutural, térmica e fotofísica. Nesta tese, será reportada e discutida outro fenômeno desta estrutura: sua dupla luminescência sensível a ambientes químicos viscosos, como DMF e DMSO.

4.4.3. Série LaPPS34–Tb

Nesta série de três estruturas, o principal constituinte é o metalopolímero de unidades fluoreno e bipyridina, complexado com íons térbio e ligantes acac (2,4-pentanodiona) nos sítios bipyridínicos (LaPPS34–Tb). Esta estrutura foi sintetizada partindo do polímero base (LaPPS34). Para efeito de comparação das propriedades

do metalopolímero, um complexo de térbio com unidades acac e bipyridina também foi sintetizado (LaPPS34–TbM).

4.4.3.1. Síntese do LaPPS34

A síntese do poli(9,9'-dihexilfluoreno-dil-alt-3,5-bipiridinevinileno) (LaPPS34) foi obtida por condensação de Wittig, e está descrita em um trabalho publicado anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa.¹²⁵ De modo simplificado a rota sintética está representada na Figura 23 a seguir.

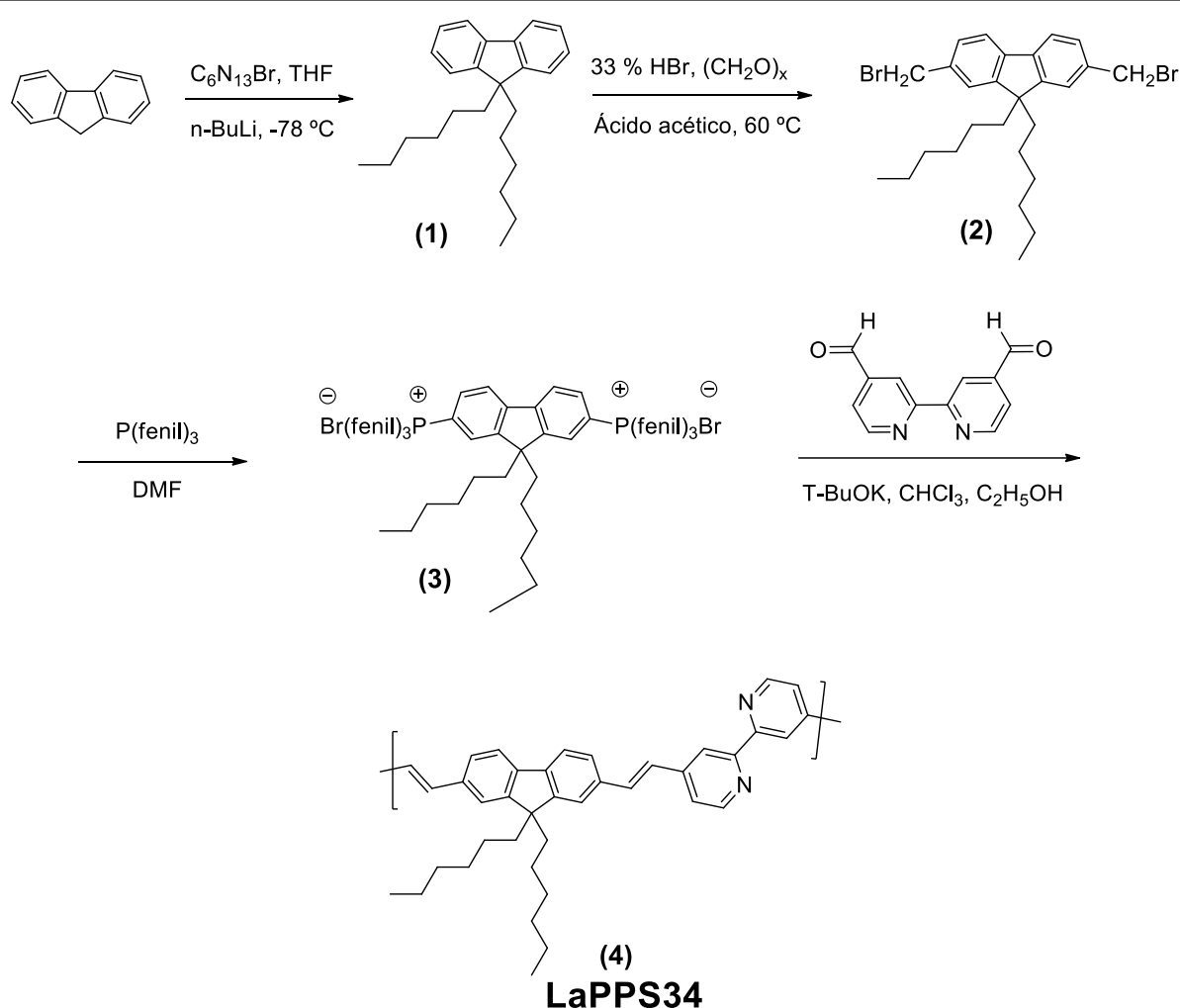


Figura 23. Rota sintética do LaPPS34. (1) 9,9'-dihexilfluoreno, (2) 2,7-bis(bromometil) -9,9-dihexilfluoreno, (3) dibrometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio) metil] -9,9-di-n-hexilfluoreno e (4) poli(9,9'-dihexilfluoreno-dil-alt-3,5-bipiridinevinileno) (LaPPS34).¹²⁵

4.4.3.2. Síntese do LaPPS34–Tb

A rota sintética do poli(9,9'-dihexilfluoreno-dil-alt-3,5-bipiridinevinileno), complexado com íons térbio (III) nos sítios bipiridínicos, consistiu na adição de 0,250 g (0,46 mmol) do LaPPS34, 143 μ L (1,4 mmol), de 2,4-pentanodiona (acac) e 0,3 mL de trietilamina em um balão de reação. Em seguida, 20 mL de THF previamente seco, degassado em atmosfera de argônio, foram adicionados junto aos reagentes. Após 15 minutos, uma solução composta de 0,173 g (0,46 mmol) cloreto de térbio hexahidratado e 5 mL de metanol, a qual foi homogeneizada e mantida sob atmosfera inerte, foi adicionada gota-a-gota aos reagentes previamente adicionados ao balão. A reação foi mantida sob agitação constante à temperatura de 50 °C e atmosfera inerte, durante 24 h. Após as 24 h de reação, o solvente foi evaporado e o produto foi purificado com hexano e metanol, respectivamente. Após a purificação, o material foi seco a temperatura ambiente, por um período de 48 h. A massa obtida foi de 0,213 g com rendimento de 47 %.

4.4.3.3. Síntese do LaPPS34–TbM

Em um balão de reação, foram adicionados 0,083 g de 2,2'-dipiridil, 30 mL de THF, degassado por 30 min em atmosfera de argônio. Após, foram adicionados 165 μ L de acac e 224 μ L de trietilamina. O sistema ficou 15 minutos sob agitação constante e em atmosfera inerte (para ocorrer a desprotonação do acac). Em seguida, foram adicionados gota-a-gota uma solução de $\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ e metanol (0,200 g de sal e 4 mL de metanol), previamente degassado por 30 minutos. A reação ficou por 5h30min sob temperatura de 60 °C. Após a reação, o produto foi lavado com água destilada e hexano, respectivamente, e deixado para secar a temperatura de 50 °C na estufa à vácuo. Ao final do processo, foi obtido 185 mg de um produto cristalino de coloração branca (aspecto leitoso).

A Figura 24 representa as rotas sintéticas das estruturas LaPPS34–Tb e LaPPS34–TbM.

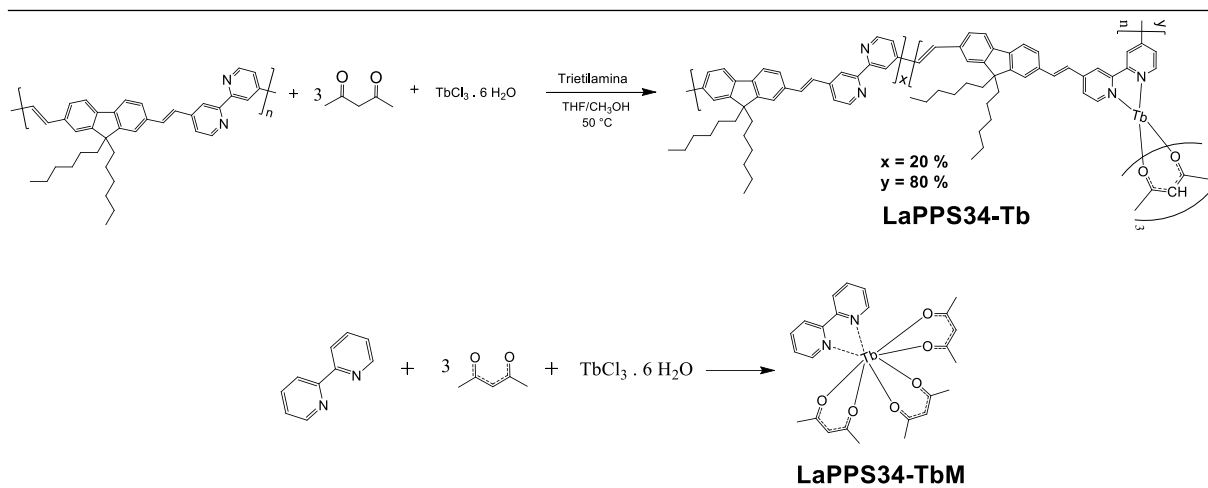


Figura 24. Rotas sintéticas das estruturas da série LaPPS34–Tb.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Série LaPPS75–Tb

Esta seção reporta o efeito do solvente em um metalopolímero de fluoreno e terpiridina complexado com íons térbio (LaPPS75–Tb). A estrutura mostrou um comportamento de dupla emissão com bandas em 390 nm (cadeia polimérica), e em 544 nm (transição principal da emissão do íon térbio). Foi verificado que a emissão do lantanídeo é sensível ao ambiente químico, apresentando luminescência apenas em meio ao solvente DMSO. Os estudos sugerem fortemente que esse fenômeno seja proveniente de emissão-induzida por agregação (AIE), causada pelo solvente viscoso e altamente polar que causa restrição dos movimentos intramoleculares e minimiza perdas de energia não radiativa, conforme ilustrado na Figura 25. Estes resultados estão publicados na referência ¹²⁶.

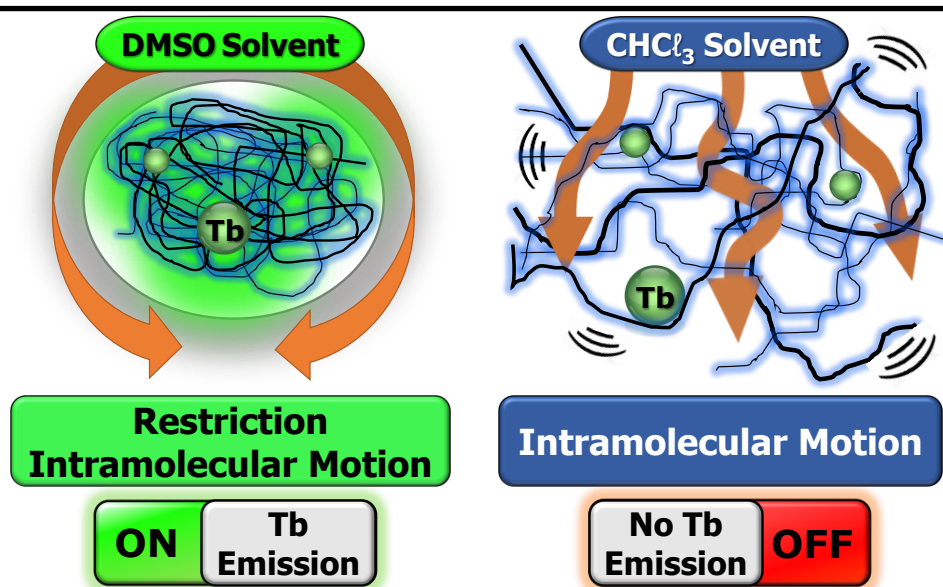


Figura 25. Representação ilustrativa da emissão do LaPPS75–Tb nos diferentes solventes.¹²⁶

5.1.1. Caracterização Estrutural e Térmica

Uma das mais importantes caracterizações estruturais de compostos orgânicos é a ressonância magnética nuclear (RMN). Foram realizadas medidas de RMN de ¹H e ¹³C, utilizando clorofórmio deuterado (CDCl₃) como solvente e tetrametilsilano (TMS) como composto de referência junto à amostra.^{127,128} A Figura 26 mostra o espectro de RMN de ¹H do polímero LaPPS75.

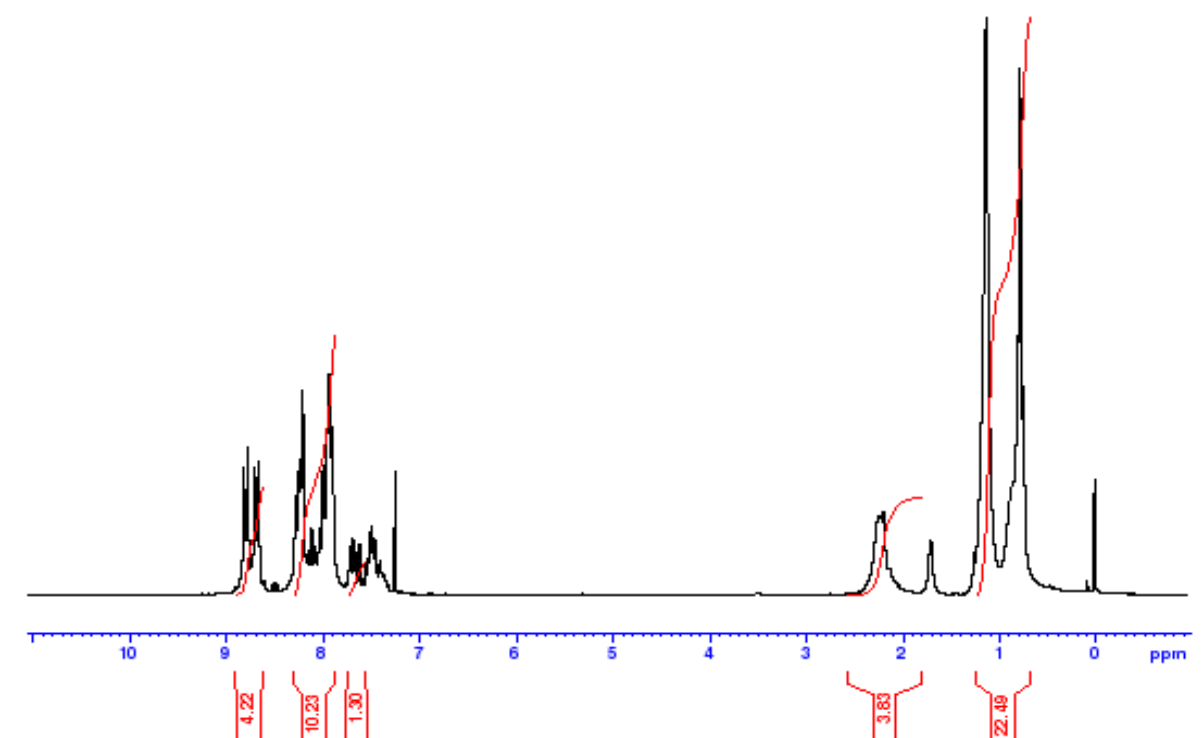
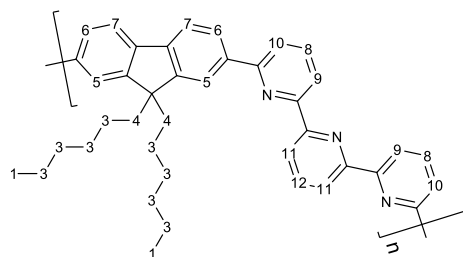


Figura 26. Espectro de RMN de ^1H do LaPPS75.

Na Figura 26, verificou-se o deslocamento químico (δ) dos átomos de hidrogênio da porção aromática da estrutura na região espectral entre 7,14 e 8,85 ppm. A literatura reporta esses sinais no intervalo de $6,0 < \delta < 9,5$ ppm.¹²⁷ Os sinais situados na extrema direita do espectro, na região entre $0,62 < \delta < 2,2$ ppm, se encontram os deslocamentos químicos referente aos átomos de hidrogênio da porção estrutural alifática. A Tabela 1 relaciona os sinais dos átomos de hidrogênio com a estrutura do material, bem como, os deslocamentos químicos (δ – ppm) e integrações ($\int$ – próton) segundo o espectro de RMN de ^1H .

Tabela 1. Deslocamentos Químicos – RMN de ^1H do LaPPS75.

Hidrogênio	$\delta(\text{ppm})$	$\int(\text{próton})$
1 e 3	0,70 – 1,23	22,49 H
4	1,80 – 2,58	3,83 H
7 a 12	7,57 – 8,30	11,53 H
5 e 6	8,61 – 8,92	4,22 H



Também foi realizada a medida de RMN de ^{13}C do LaPPS75, e os deslocamentos químicos estão apresentados na Figura 27 a seguir.

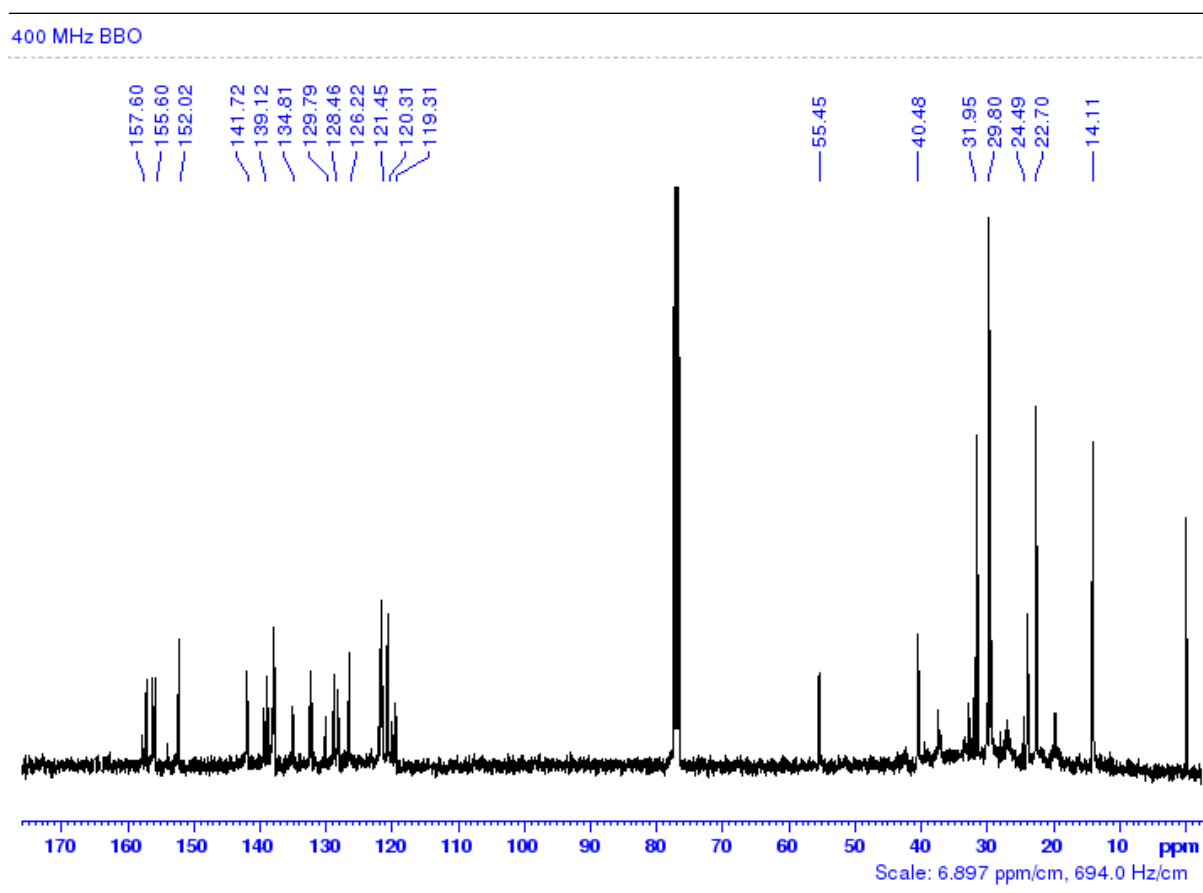
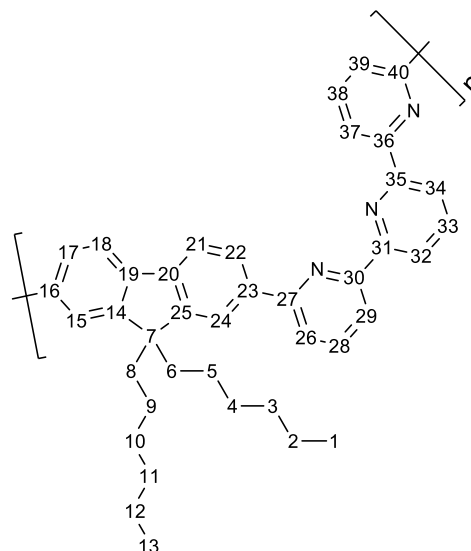


Figura 27. Espectro de RMN de ^{13}C do LaPPS75.

Com o espectro de RMN de ^{13}C , pode-se correlacionar todos os picos de átomos de carbono pertencentes à estrutura do LaPPS75. Na Tabela 2, está a correlação dos átomos de carbono junto à estrutura do material, bem como, os deslocamentos químicos experimentais e teóricos obtidos por meio de softwares como *Chemdraw*.

Tabela 2. Deslocamentos Químicos – RMN de ^{13}C do LaPPS75.

Carbono	Experimental $\delta(\text{ppm})$	Teórico $\delta(\text{ppm})$
1, 13	14,02	14,1
2, 12	22,70	22,7
3, 11	31,94	31,8
4, 10	29,80	29,9
5, 9	24,49	24,4
6, 8	40,47	43,9
7	55,44	53,5
14, 25	152,02	148
15, 24	129,78	130,2
16, 23	134,80	135,6
17, 22	126,21	125,6
18, 21	128,45	128,9
19, 20	139,12	139,6
26, 39	119,30	117,4
27, 40	157,59	157,2
28, 33, 38	141,72	142,0
29, 37	120,30	121,1
30, 36	155,60	155,5
31, 35	155,60	155,5
32, 34	121,44	121,1



Nos deslocamentos químicos de 14,13 a 55,44 ppm se encontram os sinais dos átomos de carbono alifáticos da estrutura, ou seja, os átomos das alquilas das unidades de fluoreno. Na região entre 120,30 a 155,6 ppm, tem-se os sinais de carbono das unidades cíclicas conjugadas.⁴⁰ Um dos sinais importantes no RMN de ^{13}C do LaPPS75, são os de deslocamentos químicos em 134,80 ppm e em 157,59 referentes aos átomos de carbono 16 e 23 (estrutura química da tabela 2) da unidade de fluoreno, e 27 e 40, da terpiridina, sinais que confirmam a polimerização do material.

Outra caracterização estrutural realizada foi a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Essa técnica permite verificar a complexação

metálica nas unidades de terpiridina, uma vez que os modos vibracionais do heteroátomo coordenado e não coordenado são diferentes. Na Figura 28 a seguir, estão os espectros de FTIR de modo comparativo das estruturas LaPPS75, LaPPS75-Tb e LaPPS75-TbM.

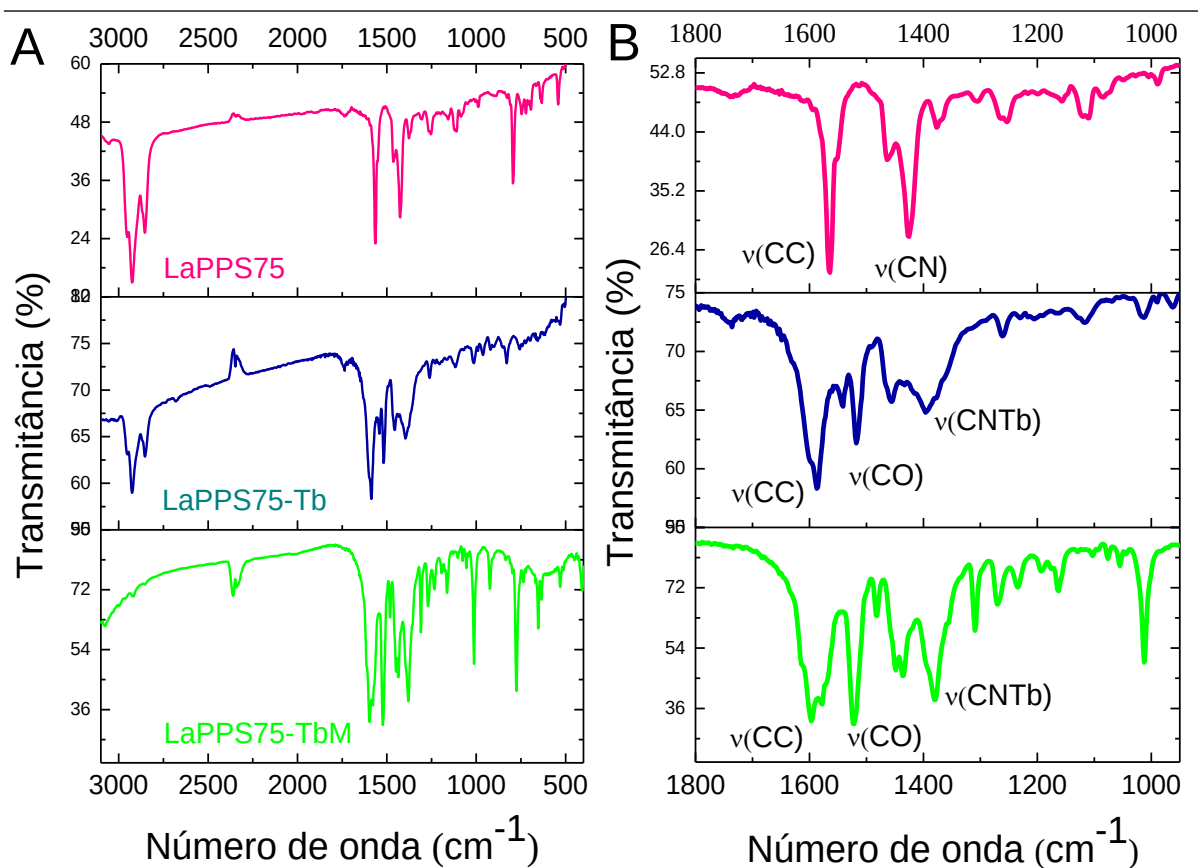


Figura 28. (A) espectro de FTIR das estruturas LaPPS75, LaPPS75-Tb e LaPPS75-TbM. (B) Ampliação na região de 1800 cm⁻¹ a 900 cm⁻¹ do espectro (A) mostrando a coordenação do metal no LaPPS75-Tb e LaPPS75-TbM em comparação ao LaPPS75, polímero sem metal.

Para confirmação da complexação metálica e das estruturas correspondentes, medidas de FTIR foram realizadas. O espectro de FTIR (Figura 28), mostra uma banda em 1518 cm⁻¹ (LaPPS75-Tb) e 1522 cm⁻¹ (LaPPS75-TbM) referente ao estiramento C=O do ligante acetilacetato (acac).¹²⁹ Esta absorção é ausente no LaPPS75. A literatura reporta a absorção do acac em um largo intervalo espectral entre 1200 cm⁻¹ a 1900 cm⁻¹.¹³⁰ O estiramento da ligação C=C é observado em 1586 e 1597 cm⁻¹ para LaPPS75-Tb e LaPPS75-TbM, respectivamente, e a absorção em 1564 cm⁻¹ para o LaPPS75.^{126,129} As bandas em 1463 e 1426 cm⁻¹ (LaPPS75),

1455 e 1395 cm^{-1} (LaPPS75–Tb) e 1413 e 1380 cm^{-1} (LaPPS75–TbM) são típicas do estiramento $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ da cadeia heterocíclica da cadeia conjugada.^{13,131,132} Em complexos metálicos, o modo vibracional dos átomos de nitrogênio da terpiridina é deslocado para frequências mais baixas, assim, a coordenação iônica faz com que o complexo formado vibre em menor ressonância.¹³³ Na Tabela 3 estão listadas as principais bandas de FTIR para a série de estruturas com base nos espectros apresentados na Figura 28.

Tabela 3. Principais modos vibracionais do espectro de infravermelho da série LaPPS75–Tb.

LaPPS75			
Identificação	Modo Vibracional	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade
Aromático	$\nu(\text{C—H})$	3052	w
Alifático	$\nu(\text{C—H})$	2952, 2924 e 2851	m
Resíduo (CO_2)	$\nu(\text{C—O})$	2359	w
Conjugação	$\nu(\text{C—C})$	1564	s
Aromático	$\nu(\text{C—N})$	1463 e 1425	w
LaPPS75–Tb			
Identificação	Modo Vibracional	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade
Aromático	$\nu(\text{C—H})$	3054 e 3007	w
Alifático	$\nu(\text{C—H})$	2953, 2924 e 2852	m
Resíduo (CO_2)	$\nu(\text{C—O})$	2359	w
Conjugação	$\nu(\text{C—C})$	1586	m
Carbonila Enólica	$\nu(\text{C—O})$	1518	m
Conjugação	$\nu(\text{C—N})$	1455	m
Conjugação Coordenada	$\nu(\text{C—N—Ln})$	1396	s
LaPPS75–TbM			
Identificação	Modo Vibracional	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade
Aromático	$\nu(\text{C—H})$	3032	w
Alifático	$\nu(\text{C—H})$	2917	w
Resíduo (CO_2)	$\nu(\text{C—O})$	2359	w
Conjugação	$\nu(\text{C—C})$	1597	s
Carbonila Enólica	$\nu(\text{C—O})$	1522	s
Conjugação	$\nu(\text{C—N})$	1447 e 1435	s
Conjugação Coordenada	$\nu(\text{C—N—Ln})$	1380	w

*Intensidade das bandas: w = weak; m = medium e s = strong.

Além da espectroscopia de FTIR, pode-se verificar a coordenação metálica por meio de Análise Termogravimétrica (TGA), conforme mostra a Figura 29(A). Usando o resíduo inorgânico (Tb_2O_3) resultante da decomposição térmica do composto modelo (LaPPS75–TbM), e comparando com os eventos de TGA da estrutura metal-polimérica, a quantidade calculada estequiometricamente de íons térbio para o LaPPS75–Tb foi de 20 %, em base molar, indicando que em cada 10 unidades de repetição, 2 são coordenadas. A técnica foi usada para determinar a porcentagem de complexação metálica em sistemas similares.^{125,134} Também foi realizada a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o polímero base e o metalopolímero. A análise de DSC, Figura 29(B), mostrou uma temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 122 °C para o LaPPS75 e 164 °C para o LaPPS75–Tb.

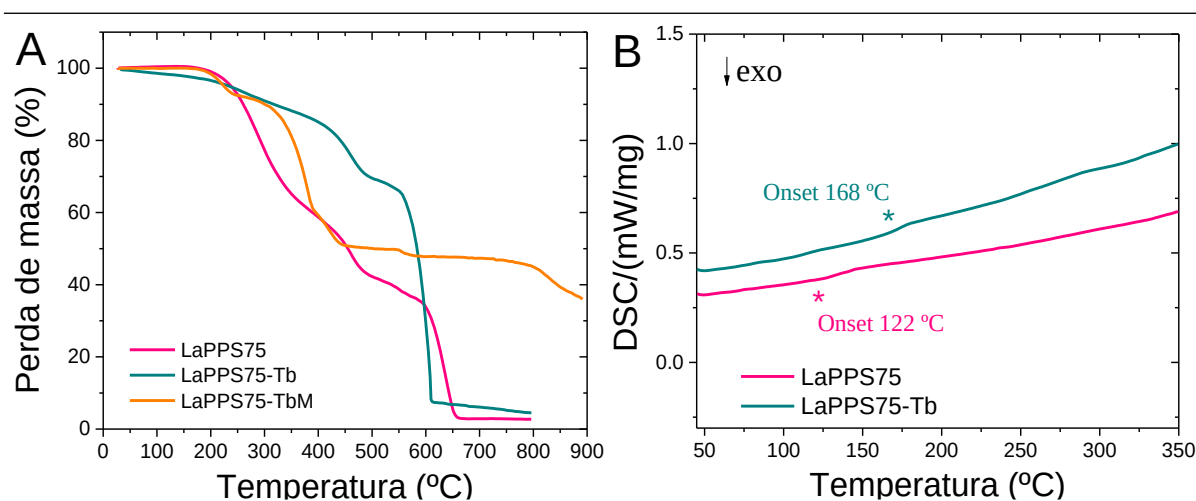


Figura 29. (A) TGA das estruturas da série LaPPS75–Tb e (B) DSC do LaPPS75 e LaPPS75–Tb.

Conforme mostra a Figura 29(B), a diferença na T_g entre as estruturas é explicável, pois a complexação do íon metálico na cadeia principal do polímero acarreta maior rigidez na estrutura do LaPPS75–Tb, uma vez que sítios coordenados e volumosos exigem maior energia para rotação/vibração molecular, fenômeno denominado de “efeito ancora”.¹³

A massa molar do polímero foi determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC), obtendo massa molar numérica média (M_n) = 6.800 g mol⁻¹ e massa ponderal média (M_w) = 20.000 g mol⁻¹, com dispersidade ($\bar{D}$) de 2,8. A Figura 30 mostra a fotografia do filme autossustentável do LaPPS75, preparado por evaporação do solvente THF.



Figura 30. (A) Fotografia do filme autossustentável do polímero LaPPS75 e (B) fluorescência do filme sob luz UV (λ_{exc} : 360 nm).

5.1.2. Caracterização Fotofísica

As medidas fotofísicas foram realizadas em solução, sendo o foco deste trabalho o efeito do solvente na luminescência do LaPPS75–Tb. Para efeito comparativo ao metalopolímero, estudos fotofísicos em solução do LaPPS75 e LaPPS75–TbM também foram realizados. A Figura 31 mostra os espectros de absorção e emissão em DMSO das três estruturas em temperatura ambiente.

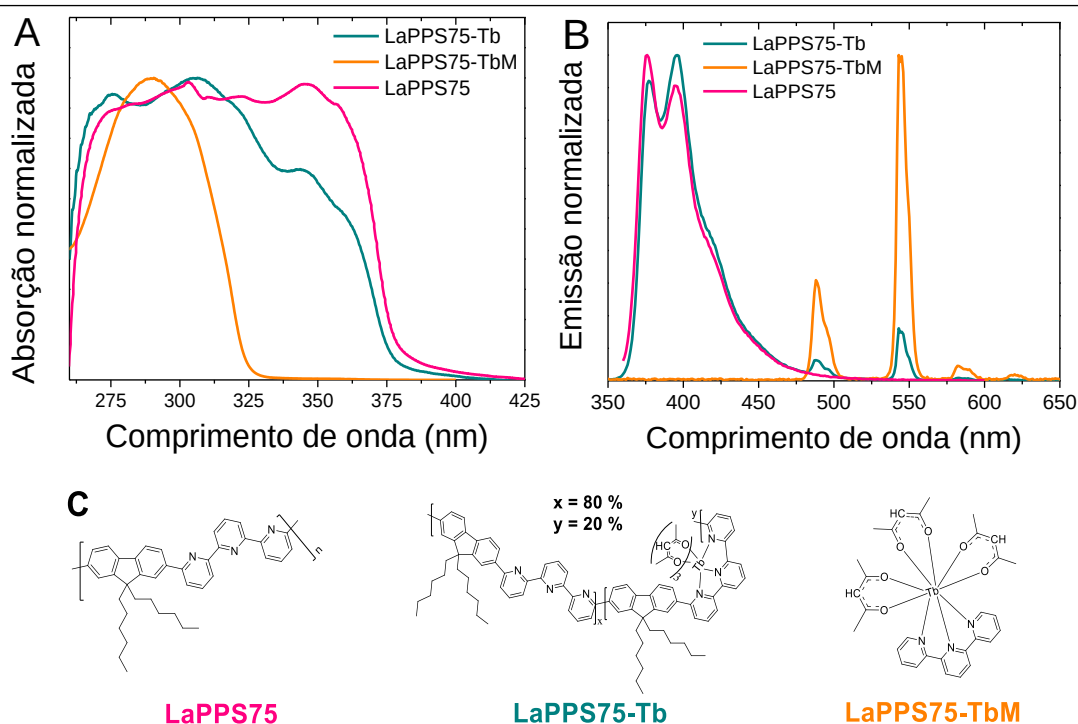


Figura 31. (A) espectros de absorção e (B) emissão da série do LaPPS75–Tb em solução de DMSO. λ_{exc} : 305 nm, λ_{exc} : 282 nm e λ_{exc} : 345 nm, respectivamente para LaPPS75–Tb, LaPPS75–TbM e LaPPS75 e (C) estruturas químicas correspondentes. $[] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

As bandas de absorção do LaPPS75 (linha rosa) estão situadas no intervalo de 260 a 400 nm, com bandas nos comprimentos de onda de 282, 305, 323 e 345 nm, enquanto o LaPPS75–Tb (linha verde) apresenta duas bandas de maior intensidade em 275 e 305 nm, outra menos definida em 323 nm e outra bem definida em 345 nm, correspondente a absorção da cadeia principal do polímero. O composto modelo LaPPS75–TbM (linha laranja) apresenta uma banda com o máximo de absorção em 290 nm, em um intervalo de espectral de 260 a 330 nm. A literatura reporta a absorção de complexos de Tb–acac na região espectral de 277 a 289 nm, sendo caracterizada por uma transição eletrônica do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.^{135,136} A absorção da terpiridina está em 323 nm para a mesma transição $\pi \rightarrow \pi^*$.¹³⁵

Para melhor compreensão das propriedades fotofísicas da parte complexada do metalopolímero, foram realizados estudos fotofísicos separadamente para o LaPPS75 (polímero base) e LaPPS75–TbM (complexo molecular) em diferentes solventes, como mostram as Figuras 32 e 33 a seguir.

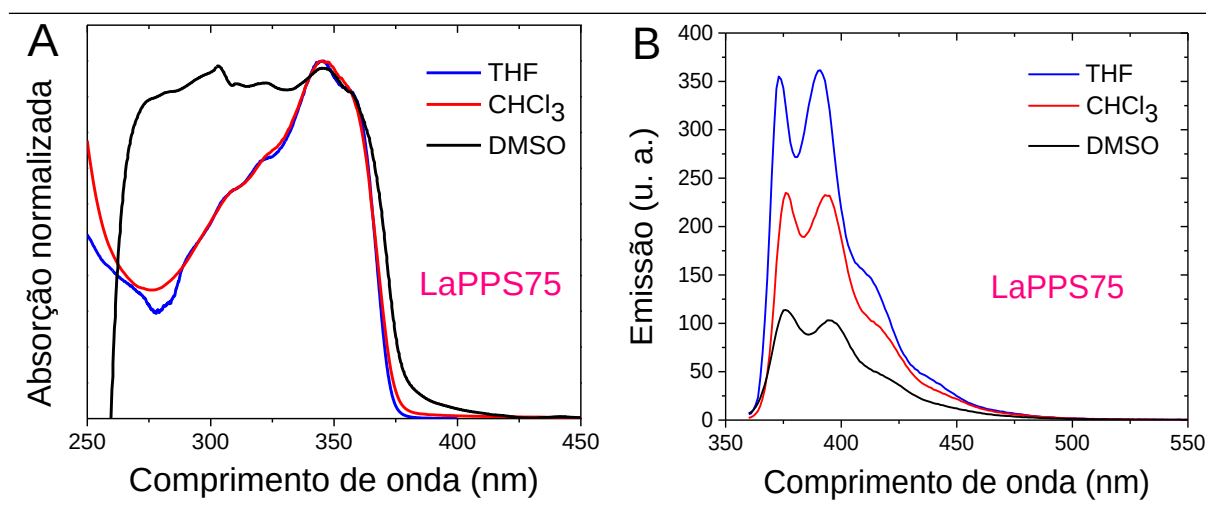


Figura 32. Espectros de absorção (A) e emissão (B) do LaPPS75 (λ_{exc} : 345 nm).
[] = 1×10^{-4} mol L⁻¹.

Observa-se que na Figura 32(A), a absorção do polímero está situada em 345 nm para os três solventes, porém, em DMSO, há maior intensidade de absorção na região mais energética do espectro (270 a 340 nm). Ao analisar o espectro de emissão, Figura 32(B), observam-se bandas em 373, 390 e 412 nm, referentes à cadeia principal do polímero, segmento tpy–fluo–tpy.¹⁷ Nota-se que a menor intensidade de emissão do polímero é em meio a DMSO, consequência do

favorecimento da absorção de mais alta energia da estrutura, desfavorecendo a região de maior absorção do LaPPS75.

Para o composto modelo, a absorção acontece na região espectral de 260 a 323 nm, com bandas bem definidas em 290 nm (DMSO), 288 e 271 nm (THF) e 278 nm (CHCl_3), conforme mostra a Figura 33(A).

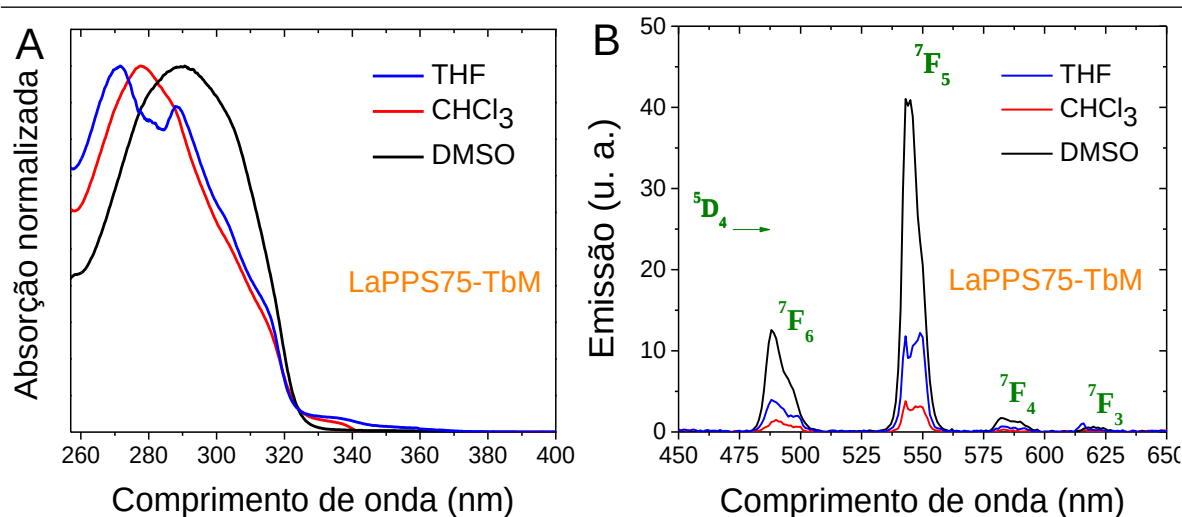


Figura 33. Espectros de absorção (A) e emissão (B) do LaPPS75–TbM (λ_{exc} : 282 nm). $[] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

A maior intensidade de emissão do íon térbio no composto modelo, sem o objetivo de compará-la quantitativamente, dá-se em meio a DMSO, seguida do THF, e por fim, clorofórmio, como mostra a Figura 30(B). Observa-se claramente que a absorção do complexo em torno de 290 nm favorece a maior intensidade de emissão do íon lantanídeo. O espectro de emissão do LaPPS75–TbM, mostra as quatro transições 4f–4f do íon térbio: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 6-0$), em 488, 544, 586 e 620 nm, respectivamente, sendo a mais intensa e principal transição em 544 nm, conforme reportado na literatura.^{136–139}

4.1.2.1 Efeito do solvente nas Propriedades do LaPPS75–Tb

Para melhor entender o comportamento emissivo do material, foram realizadas medidas fotofísicas em solução para o LaPPS75–Tb, avaliando seu comportamento fotofísico em alguns solventes de diferentes momentos dipolares: dimetil sulfóxido (DMSO, 3,96 D), tetrahydrofurano (THF, 1,75 D), diclorometano (DCM, 1,60 D) e

clorofórmio (CHCl_3 , 1,04 D). Foi verificado que o metalopolímero apresenta a emissão do íon térbio somente em DMSO, como mostra a Figura 34.

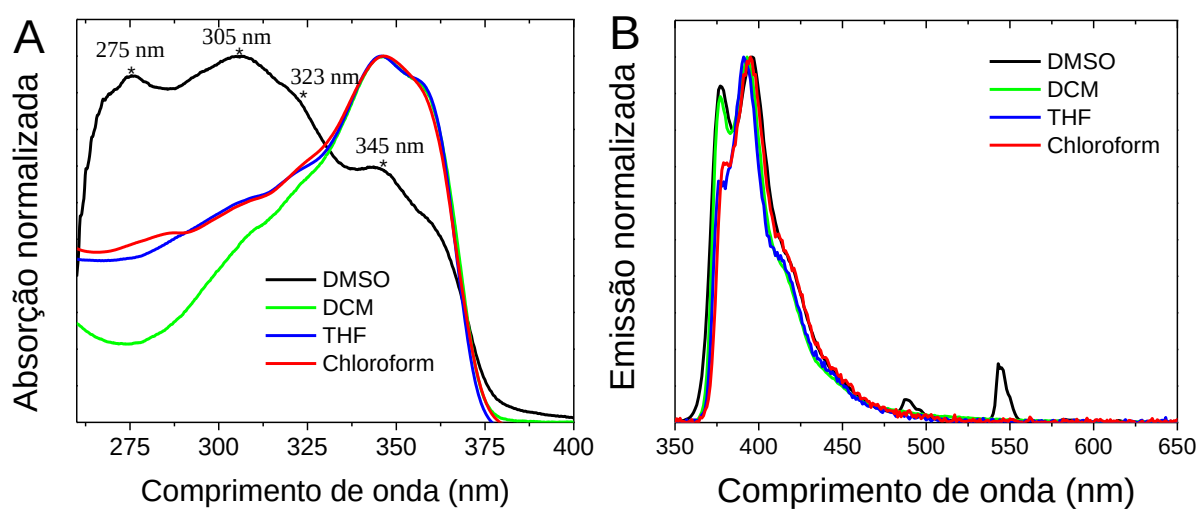


Figura 34. (A) espectro de absorção e (B) emissão do LaPPS75–Tb em quatro solventes diferentes (λ_{exc} : 305 nm). $[\text{ }] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Os espectros de absorção da Figura 34(A) mostram um perfil semelhante para todos os solventes, com uma banda principal em 345 nm, com exceção ao DMSO. Essa banda é atribuída ao cromóforo da cadeia principal (tpy–fluo–tpy).^{140,141} Em meio a DMSO, há outras duas bandas mais intensas em 275 e 305 nm, e uma terceira em 323 nm, que coincide com a banda de excitação monitorando a transição principal do íon térbio, como será mostrado mais adiante. O espectro de emissão (Figura 34(B)), apresenta as bandas características da cadeia principal do metalopolímero em 377 e 395 nm, porém, as quatro principais transições do íon térbio, mencionadas na Figura 33(B), só aparecem quando o solvente é o DMSO. Há claramente uma relação entre a ausência da luminescência do lantanídeo em meio aos solventes diclorometano, tetrahidrofurano e clorofórmio com a ausência das bandas de absorção em 275 nm e 305 nm, observadas apenas quando o DMSO é o solvente.

Considerando o efeito similar dos três solventes (DCM, THF e CHCl_3) no comportamento fotofísico do LaPPS75–Tb, exceto em DMSO, apenas este e clorofórmio, representando os extremos da série, serão considerados para estudar as propriedades fotofísicas em solução do material.

Para verificar a origem da emissão do íon lantanídeo, foram realizadas medidas de excitação e emissão monitorando a transição de maior contribuição na

luminescência do íon térbio (544 nm), para soluções de DMSO e CHCl_3 , como mostra a Figura 35.

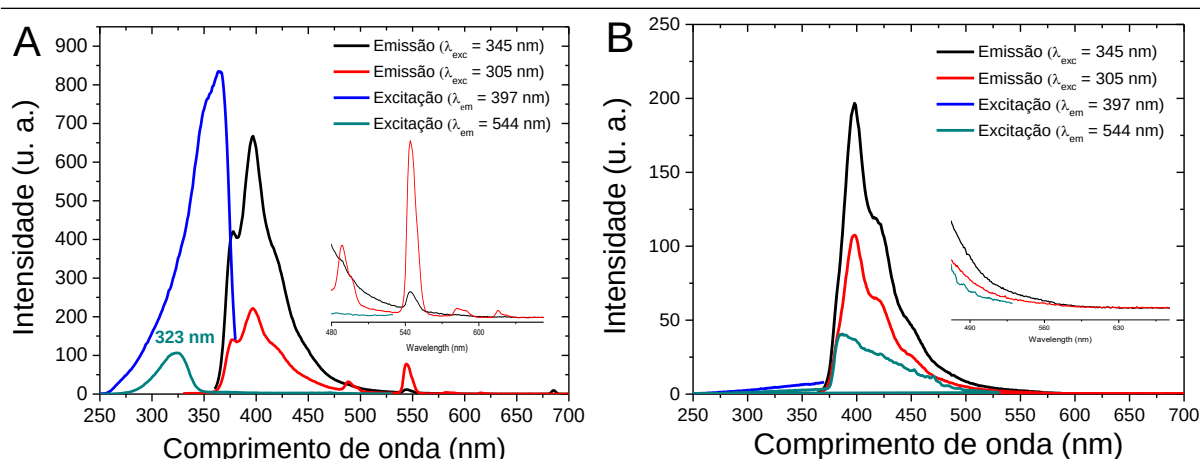


Figura 35. Espectros de excitação e emissão do LaPPS75–Tb em diferentes solventes: (A) DMSO e (B) CHCl_3 . $[] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Nos espectros da Figura 32(A) do LaPPS75–Tb em DMSO, há uma banda de excitação em 323 nm, correspondente a transição principal da emissão do íon térbio (544 nm), bem como, uma banda de excitação em 365 nm, referente a banda de emissão em 397 nm. Também pode-se observar as bandas de emissão em 375, 396, 420 nm (cadeia principal do metalopolímero), e os picos finos da luminescência do lantanídeo em 488, 544, 586 e 620 nm, correspondente as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 6-0$). É importante reiterar que nos espectros de absorção do metalopolímero se encontra uma banda sobreposta em 323 nm (Figura 31(A)). Como verificado nos espectros da Figura 32(B), para a solução do metalopolímero em clorofórmio, não há a emissão do íon térbio, bem como, inexistência da banda de excitação em 323 nm. Desta forma, pode-se inferir uma correlação entre essa banda de excitação em 323 nm e a luminescência do lantanídeo, existente apenas em meio a DMSO.

Para melhor compreender o mecanismo de emissão do metal na estrutura do LaPPS75–Tb, espectros de excitação e emissão foram obtidos usando soluções com variações sistemáticas na composição do solvente usando misturas binárias de DMSO e clorofórmio, como mostram os espectros da Figura 36. A concentração da mistura binária foi mantida em concentração constante de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com volume total de 1,5 mL a temperatura ambiente.

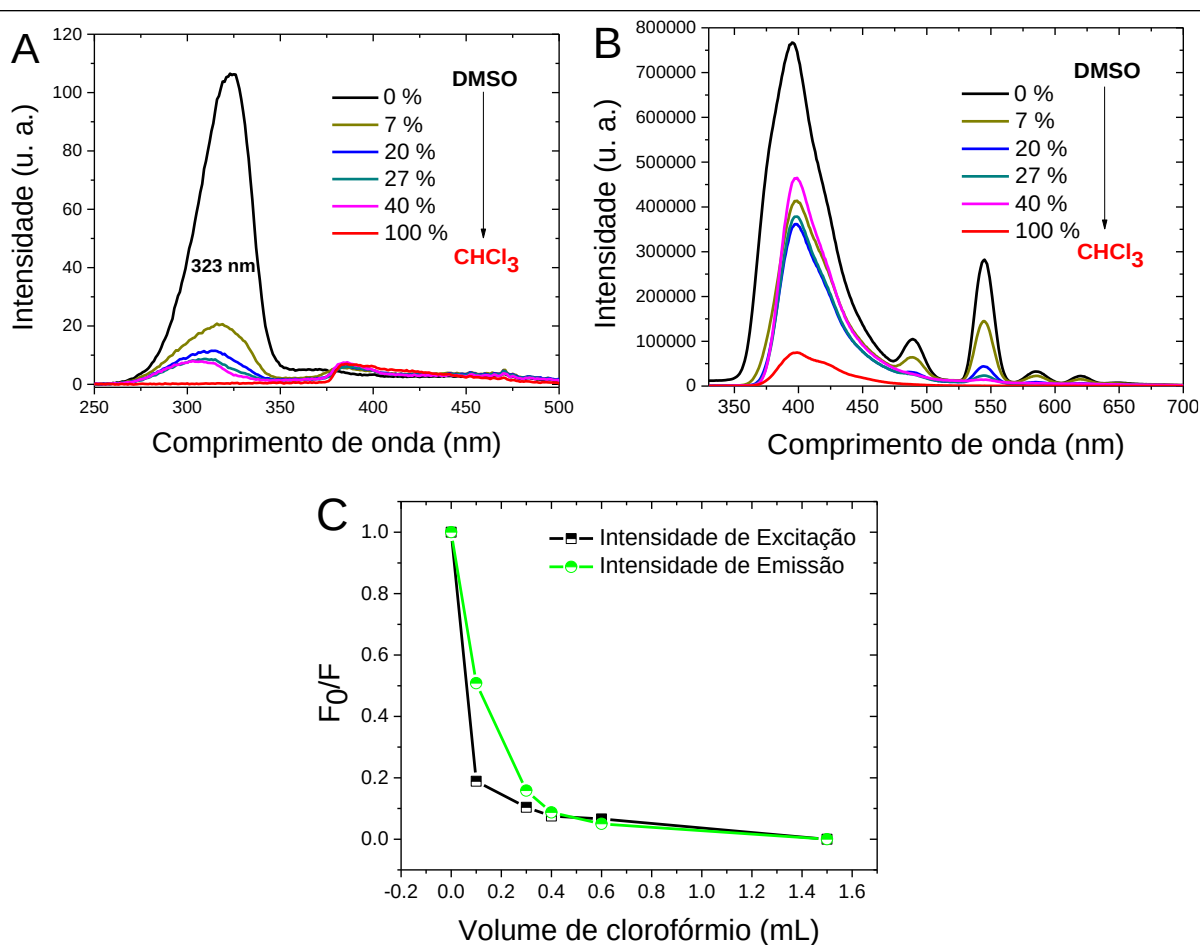


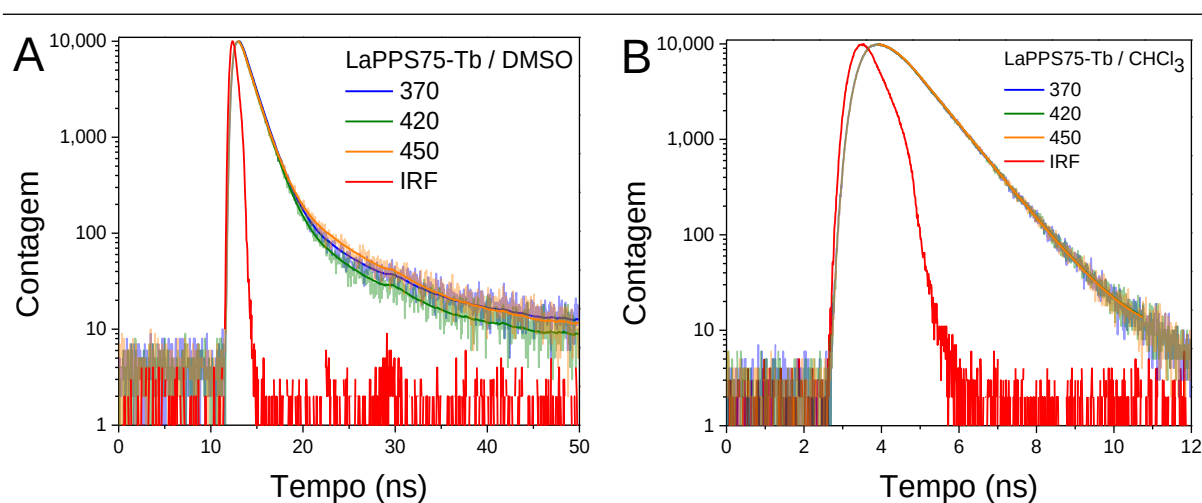
Figura 36. Mistura binária de soluções: espectros de excitação – $\lambda_{em.} = 544$ nm (A) e espectros emissão – $\lambda_{exc.} = 323$ nm (B) do LaPPS75–Tb/DMSO com adição de clorofórmio (mL). Comparação da intensidade de excitação e emissão (F_0/F) com composição binária de solventes (C).

A Figura 36 mostra o efeito da supressão da luminescência do íon térbio no LaPPS75–Tb/DMSO pela adição progressiva da solução do material em clorofórmio. Na Figura 36(A), tem-se as bandas de excitação monitorando a transição principal de emissão do lantanídeo ($\lambda_{em.} = 544$ nm). Observa-se que com o aumento progressivo de clorofórmio ao sistema, a intensidade da banda de excitação em 323 nm diminui de forma abrupta, similar a diminuição de intensidade de emissão do íon térbio (Figura 36(B)). Essa relação da supressão entre os espectros pode ser visualizada claramente na Figura 36(C), em que a razão das intensidades inicial e final (F_0/F), tanto do espectro de excitação, como o de emissão, são plotados em relação as frações de volume adicionadas de clorofórmio. Observa-se que ao adicionar clorofórmio, a intensidade da banda de excitação e emissão diminui até a sua total supressão em

ambiente com 100 % de clorofórmio. Estes resultados foram interpretados em termos de mudanças em estados conformacionais do polímero base em função do ambiente químico. Sendo o DMSO um solvente pobre para o polímero analisado, as interações polímero/polímero intercadeias estariam mais favorecidas do que as interações polímero/solvente, resultando em estados agregados nas porções não complexadas das cadeias. À medida que o clorofórmio, bom solvente, é adicionado, estes agregados vão se dissolvendo até a completa dissolução. Nesta condição de maior liberdade, os movimentos macromoleculares, como rotações e vibrações, passam a ser permitidos liberando canais de perda não radiativa de energia, diminuindo assim a intensidade da luminescência.

Para melhor compreensão do fenômeno em questão, medidas de tempo de vida de fluorescência foram realizadas em solução de clorofórmio e DMSO, bem como, da mistura binária nas mesmas proporções utilizadas na aquisição dos espectros de excitação e emissão da Figura 36.

Os perfis de decaimento fotoluminescente foram obtidos com $\lambda_{exc} = 295$ nm, na escala de tempo em nanosegundos para as soluções de DMSO e clorofórmio das estruturas LaPPS75–Tb e LaPPS75, bem como, para os decaimentos relacionados a mistura de ambos os solventes para o metalopolímero. As curvas obtidas foram ajustadas para excluir a maior parte da contribuição do pulso, sempre considerando 10.000 contagens no canal do pico. De acordo com a Figura 37, verifica-se que os decaimentos fotoluminescentes são mais longos em meio a DMSO, se comparado quando o clorofórmio é o solvente.



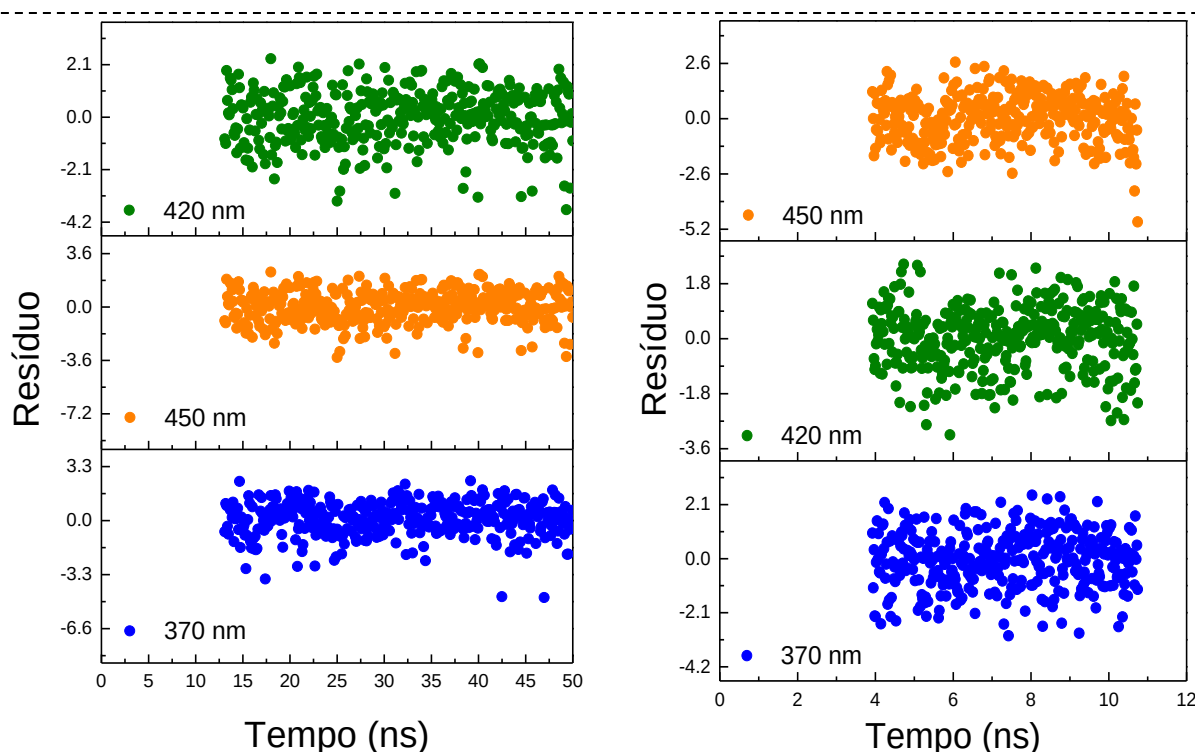
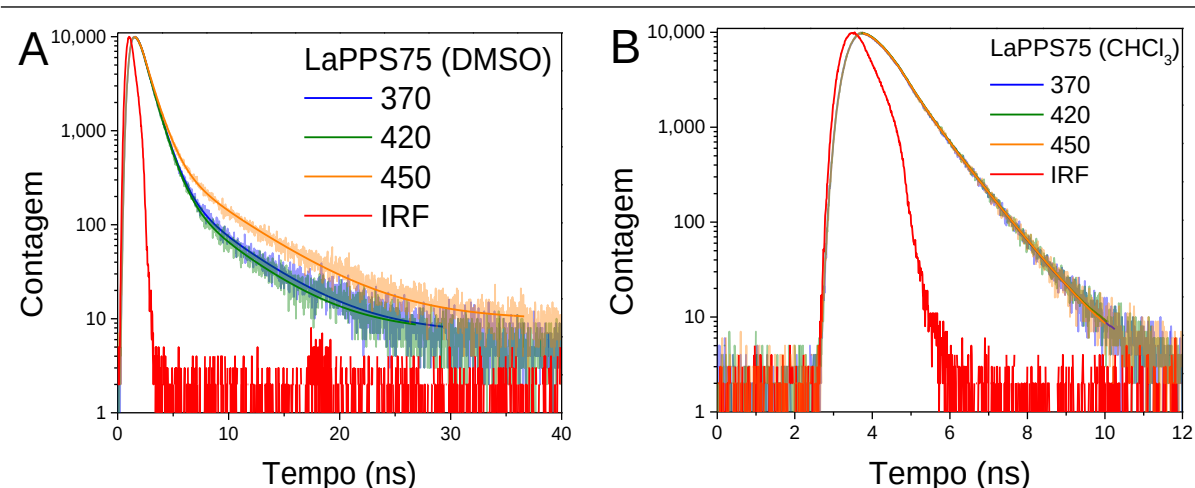


Figura 37. Decaimento de fluorescência do LaPPS75–Tb em (A) DMSO e (B) CHCl₃ com as parcelas residuais abaixo. Os comprimentos de onda de emissão foram monitorados em $\lambda_{\text{exc}} = 295$ nm.

Os espectros de decaimento de fluorescência para o LaPPS75–Tb em meio a DMSO (Figura 37(A)) e em meio a clorofórmio (Figura 37(B)), foram monitorados nos comprimentos de onda de emissão na região do polímero em 370, 420 e 450 nm. Também foram realizadas medidas de decaimento de fluorescência para o LaPPS75 em meio aos mesmos solventes e monitorando os mesmos comprimentos de onda, conforme mostra a Figura 38.



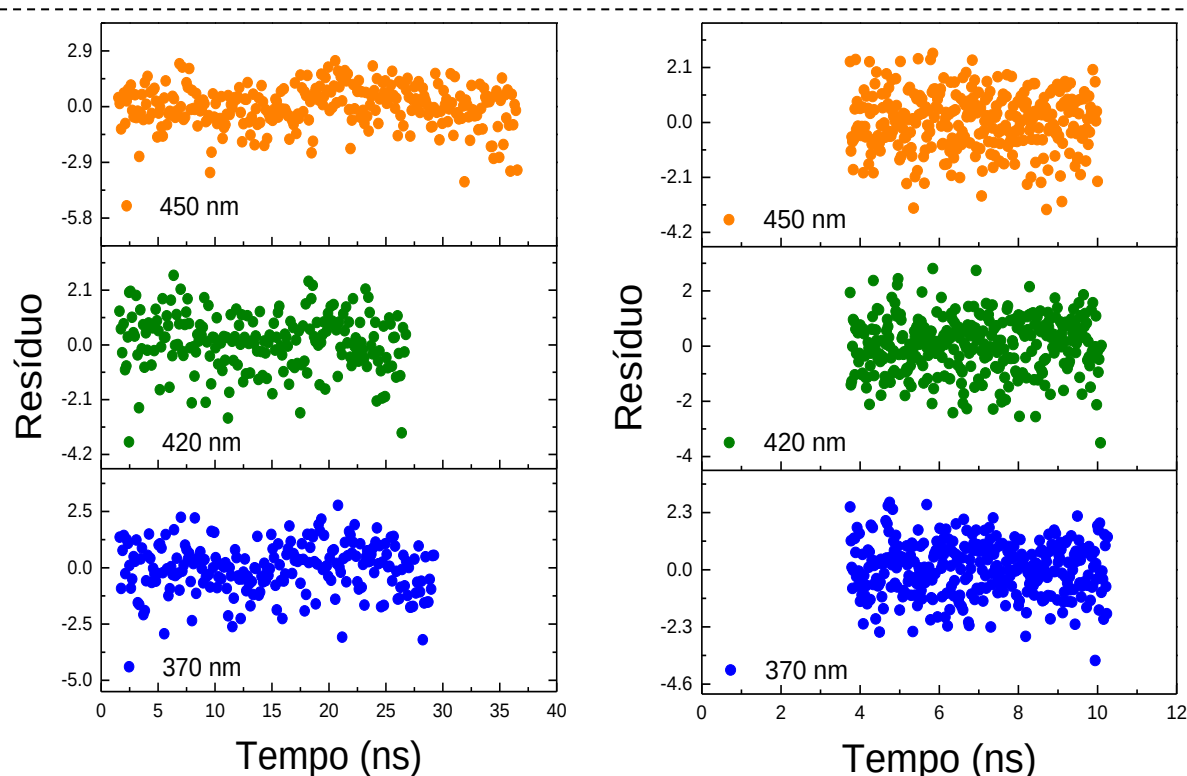


Figura 38. Decaimento de fluorescência do LaPPS75 em (A) DMSO e (B) CHCl_3 com as parcelas residuais abaixo. Os comprimentos de onda de emissão foram monitorados em $\lambda_{\text{exc}} = 295 \text{ nm}$.

De acordo com a Figura 38, observa-se maior decaimento de fluorescência do polímero quando o DMSO é o solvente, como verificado para o metalopolímero. Pode-se concluir destes resultados que a influência na luminescência do íon térbio seja determinada pelo ambiente químico onde a cadeia principal se encontra. A Tabela 3 reporta o comparativo dos dados de decaimento de fluorescência do LaPPS75 e LaPPS75–Tb de forma mais detalhada.

Observa-se que para o LaPPS75, os decaimentos de fluorescência apresentam um perfil bi-exponencial, indicando a contribuição próximo de 40 % de uma espécie, e 60 % de outra em meio a clorofórmio. Em DMSO, essa relação passa para 10 % e 90 %, como consta na Tabela 4, por meio dos fatores pré-exponenciais. Assim, pode-se inferir que quando o DMSO é o solvente, ocorre uma tendência em promover a emissão de apenas uma espécie cromófora. Para o LaPPS75–Tb, verifica-se que em meio a clorofórmio existe apenas a contribuição de uma espécie na fluorescência, enquanto em meio a DMSO o perfil de contribuição segue a mesma tendência do LaPPS75, com uma espécie de maior contribuição.

Tabela 4. Tempos de decaimentos de fluorescência (τ) para o LaPPS75 e LaPPS75–Tb.

	CHCl ₃								DMSO							
LaPPS75																
λ_{em}	A ₁	τ_1	$\Delta\tau_1$	A ₂	τ_2	$\Delta\tau_2$	$\tau_{M\acute{e}dio}$	χ^2	A ₁	τ_1	$\Delta\tau_1$	A ₂	τ_2	$\Delta\tau_2$	$\tau_{M\acute{e}dio}$	χ^2
370	40	0,35	0,05	60	0,84	0,01	0,73	1,079	90	0,98	0,01	10	4,84	0.01	2,35	1,145
420	40	0,33	0,05	60	0,83	0,01	0,73	0,999	90	0,97	0,01	10	4,61	0.01	2,23	1,178
450	43	0,39	0,09	57	0,86	0,03	0,74	1,211	84	1,00	0,01	16	5,32	0.01	3,17	1,199
LaPPS75–Tb																
λ_{em}	A ₁	τ_1	$\Delta\tau_1$	A ₂	τ_2	$\Delta\tau_2$	$\tau_{M\acute{e}dio}$	χ^2	A ₁	τ_1	$\Delta\tau_1$	A ₂	τ_2	$\Delta\tau_2$	$\tau_{M\acute{e}dio}$	χ^2
370				100	0,87	0,01	0,87	1,183	93	1,38	0,01	7	7,28	0,02	3,06	1,242
420				100	0,87	0,01	0,87	1,075	93	1,36	0,01	7	6,75	0,01	2,83	1,306
450				100	0,86	0,01	0,86	1,172	90	1.34	0,01	10	6,74	0,01	3,28	1,209

A_i (%) representa o fator pré-exponencial, τ_i (ns) é o tempo de decaimento, e χ^2 é o coeficiente de correlação para o ajuste dos dados ($\lambda_{exc} = 295$ nm). [] = 1×10^{-4} mol L⁻¹.

Também foram realizadas medidas de decaimentos de fluorescência para a mistura binária das soluções contendo o metalopolímero em meio a DMSO e clorofórmio. Na mistura sistemática das soluções, a concentração foi mantida constante a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, volume de 1,5 mL à temperatura ambiente. Os resultados estão na Figura 39 a seguir.

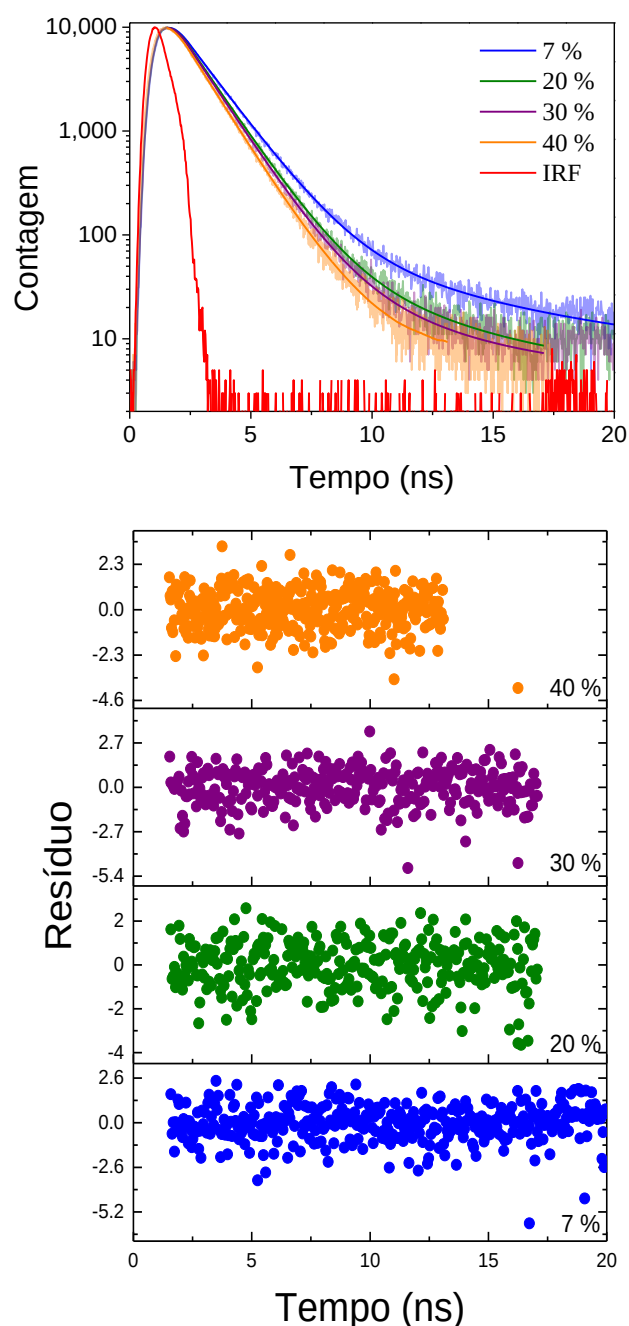


Figura 39. Decaimento de fluorescência da mistura binária de solventes do LaPPS75–Tb em DMSO com frações de volume de CHCl₃. Os comprimentos de onda de emissão foram monitorados em $\lambda_{\text{exc}} = 295 \text{ nm}$.

De acordo com a Figura 39, observa-se que com a adição de clorofórmio na solução do metalopolímero / DMSO, o tempo de decaimento de fluorescência diminui com o aumento da fração de clorofórmio no sistema. Essa medida foi realizada monitorando a banda de emissão da cadeia principal do polímero (370 nm). Todos os dados estão listados na Tabela 5.

Tabela 5: Tempos de decaimentos de fluorescência (τ) da mistura binária das soluções DMSO/clorofórmio do LaPPS75–Tb.

% CHCl ₃	λ_{em}^a (nm)	A ₁	τ_1^b (ns)	A ₂	τ_2^b (ns)	χ^2
0	370	93	1,38 ± 0,01	7	7,28 ± 0,02	1,242
7	370	96	1,38 ± 0,01	4	5,96 ± 0,01	1,158
20	370	97	1,25 ± 0,01	3	4,54 ± 0,06	1,177
27	370	97	1,21 ± 0,01	3	4 ± 0,06	1,143
40	370	98	1,15 ± 0,01	3	2,66 ± 0,13	1,049
100	370	100	0,87 ± 0,01			1,183

$\lambda_{exc}^a = 295$ nm; A_i = fator pré-exponencial e χ^2 = ajuste da curva de decaimento.

[] = 1 × 10⁻⁴ mol L⁻¹.

Os decaimentos observados quando o DMSO é o solvente do sistema são mais longos do que os observados quando o clorofórmio é adicionado como solvente, variando de 1,38 ns (DMSO) para 0,87 ns (CHCl₃), com base no fator pré-exponencial A₁, de maior contribuição. Os resultados indicam que o aprimoramento da emissão (Figura 33), e os longos tempos de vida (Figura 39 e Tabela 4) para as amostras quando o DMSO é o solvente, podem partir de um estado agregado, uma vez que o clorofórmio é melhor solvente para esses materiais. A luminescência aumentada em meio a DMSO indica uma emissão induzida por agregação (AIE), fenômeno que ocorre quando o cromóforo mostra um aumento da intensidade de emissão em estado sólido, soluções concentradas ou em meio a solventes pobres. Os resultados obtidos corroboram o fenômeno de AIE devido ao efeito do solvente na cadeia principal do metalopolímero, refletindo ou não na emissão do metal.

Foram realizadas também medidas de fotoluminescência com variação na concentração do metalopolímero em meio a DMSO, conforme mostra a Figura 40.

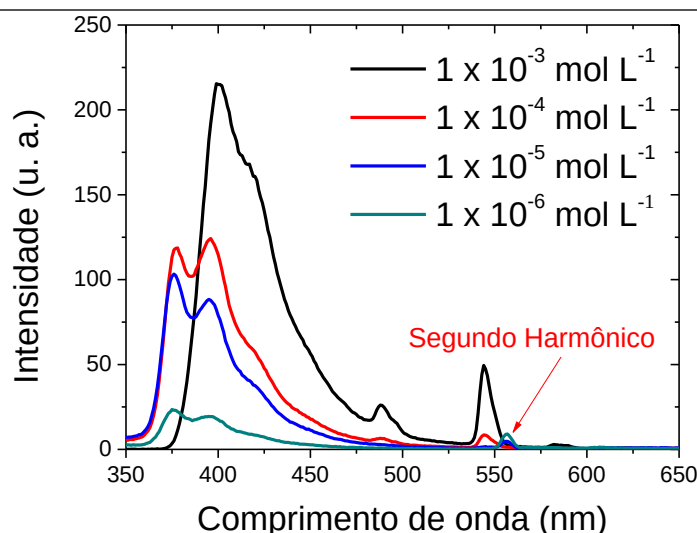


Figura 40. Efeito da agregação no LaPPS75–Tb/DMSO com aumento na intensidade de luminescência com o aumento da concentração (λ_{exc} : 280 nm).

Na Figura 40, o aumento progressivo da luminescência do LaPPS75–Tb com a concentração é claramente observado. Em alta concentração ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), ocorre um pronunciado deslocamento batocrômico da banda de 395 nm para 417 nm, uma das evidências da formação de agregados. Agregados do tipo H e J, por exemplo, apresentam grandes alterações espectroscópicas nos estados fundamentais de espécies cromóforas, bem como nos estados excitados correspondentes.^{142,143}

Os dados obtidos levam à atribuição dos fenômenos observados para a luminescência do íon térbio no metalopolímero ao mecanismo de AIE. Sendo a característica da AIE o aumento da luminescência com o aumento da concentração do material, na Figura 40 esse fenômeno é verificado, na região de emissão do polímero e do íon térbio. Neste ponto é importante ressaltar que além dos efeitos da AIE, associados a restrição do movimento molecular, a luminescência do íon lantanídeo depende diretamente da natureza do ligante que possui a função de transferir energia ao centro metálico (“efeito antena”). Toda a arquitetura molecular contendo íons lantanídeos, visando sua luminescência, leva em consideração a combinação adequada dos níveis de energia triplete da parte orgânica e os níveis emissores dos íons. Na estrutura do LaPPS75–Tb, o principal ligante que atua como antena é o acetilacetato (acac), com a participação das unidades de tpy. A emissão do íon térbio, por meio da AIE, é fortemente dependente das conformações das unidades de terpiridina, assunto abordado a seguir.

5.1.3. Estudos Conformacionais

Os estados conformacionais podem exercer uma influência significativa nas propriedades fotofísicas de polímeros conjugados e estruturas híbridas. Para sistemas contendo terpiridinas, em particular, os efeitos podem ser muito relevantes devido à possibilidade de rotação dos anéis heterocíclicos dessa unidade, originando três conformações distintas: *cis-cis*, *cis-trans* e *trans-trans*, como mencionado na revisão bibliográfica. A possibilidade de configurações distintas pode ser determinante no comportamento fotofísico do cromóforo. Portanto, essa unidade foi amplamente explorada devido ao caráter de coordenação da porção conjugada e suas propriedades fotoluminescentes.^{35,144}

Cálculos teóricos realizados para transições eletrônicas dos orbitais de fronteira HOMO – LUMO para o tetrâmero da cadeia principal do LaPPS75, mostraram que o comprimento de conjugação efetiva se encontra confinado ao segmento py-fluo-py.¹⁷ A rotação das unidades piridínicas para atingir a forma mais estável e mais planar, que é a *trans-trans*, leva à quebra da conjugação efetiva da cadeia principal do polímero. Para a coordenação metálica, no entanto, a tpy é forçada a adotar uma conformação torcida *cis-cis*,^{145,146} a menos estável e a mais impedida estericamente, devido os heteroátomos se encontrarem orientados em direção ao metal. A forma *cis-trans* pode estar presente também devido a uma descomplexação parcial da parte metálica.³⁷ Assim, estruturas químicas contendo unidades terpiridínicas apresentam um fator adicional a ser considerado nas propriedades emissivas do material, devido às possibilidades de três conformações coexistentes.

Na arquitetura do LaPPS75-Tb, a tpy em sua forma *cis-cis* leva o polímero a adotar uma conformação torcida, por meio da complexação metálica, promovendo o estado agregado, favorecendo o mecanismo AIE. Entretanto, se este fosse o único fator operante e determinante na emissão do íon lantanídeo, o íon térbio compondo a estrutura do metalopolímero, deveria emitir em todos os solventes testados. Dessa maneira, o DMSO deve auxiliar na agregação do segmento polimérico pela formação de espécies *cis-cis*, enquanto o clorofórmio desagrega a estrutura por forçar mais a formação de espécies *trans-trans* das unidades de terpiridina. A literatura reporta que a tpy livre pode adotar a conformação *cis-cis*, menos favorecida termodinamicamente, forçada por ambientes químicos polares ou estabilizadas por ligações de hidrogênio, conforme apresentado por cálculos teóricos.^{35,37} Levando em consideração essas

informações e os resultados até então obtidos, a Figura 41, com base em simulações teóricas, mostra a influência de diferentes solventes com variações de momentos dipolares nas conformações da tpy, em que a diferença de energia livre de Gibbs (ΔG) foi calculada nas três conformações da tpy e juntamente aos quatro solventes usados para esse trabalho.

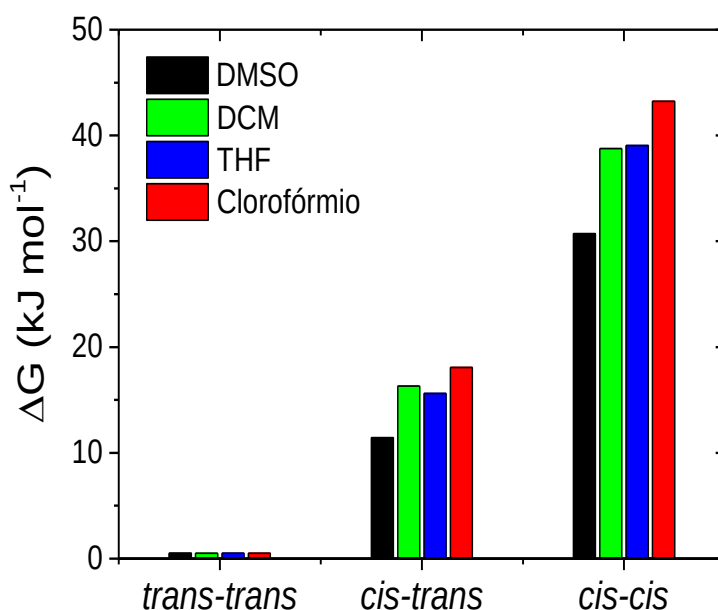


Figura 41. Influência da polaridade dos solventes nas mudanças conformacionais da terpiridina livre através de cálculos de energia livre de Gibbs.

Observa-se que o DMSO, solvente de alto momento dipolar, é o solvente que requer menos energia livre para a conversão *cis-cis* → *trans-trans*, enquanto o clorofórmio, solvente de mais baixo momento dipolar, é o que necessita de maior energia livre para ocasionar a mesma mudança conformacional na terpiridina. Portanto, esses dados reforçam a tese de o ambiente químico induzir mudanças conformacionais, favorecendo a formação de espécies agregadas contendo unidades de tpy. Considerando esses dados, e correlacionando com os espectros de absorção da Figura 31, verifica-se que a emissão do metal está fortemente associada às formas de absorção de mais alta energia da tpy, que são as formas *cis-cis* e *cis-trans*, em meio de DMSO. Para melhor esclarecimento desse fato, os espectros de absorção UV-Vis das três formas da unidade de terpiridina foram teoricamente simulados em fase gasosa, sendo possível verificar a diferença no comprimento de onda de absorção das três espécies da tpy, conforme mostra a Figura 42 a seguir.

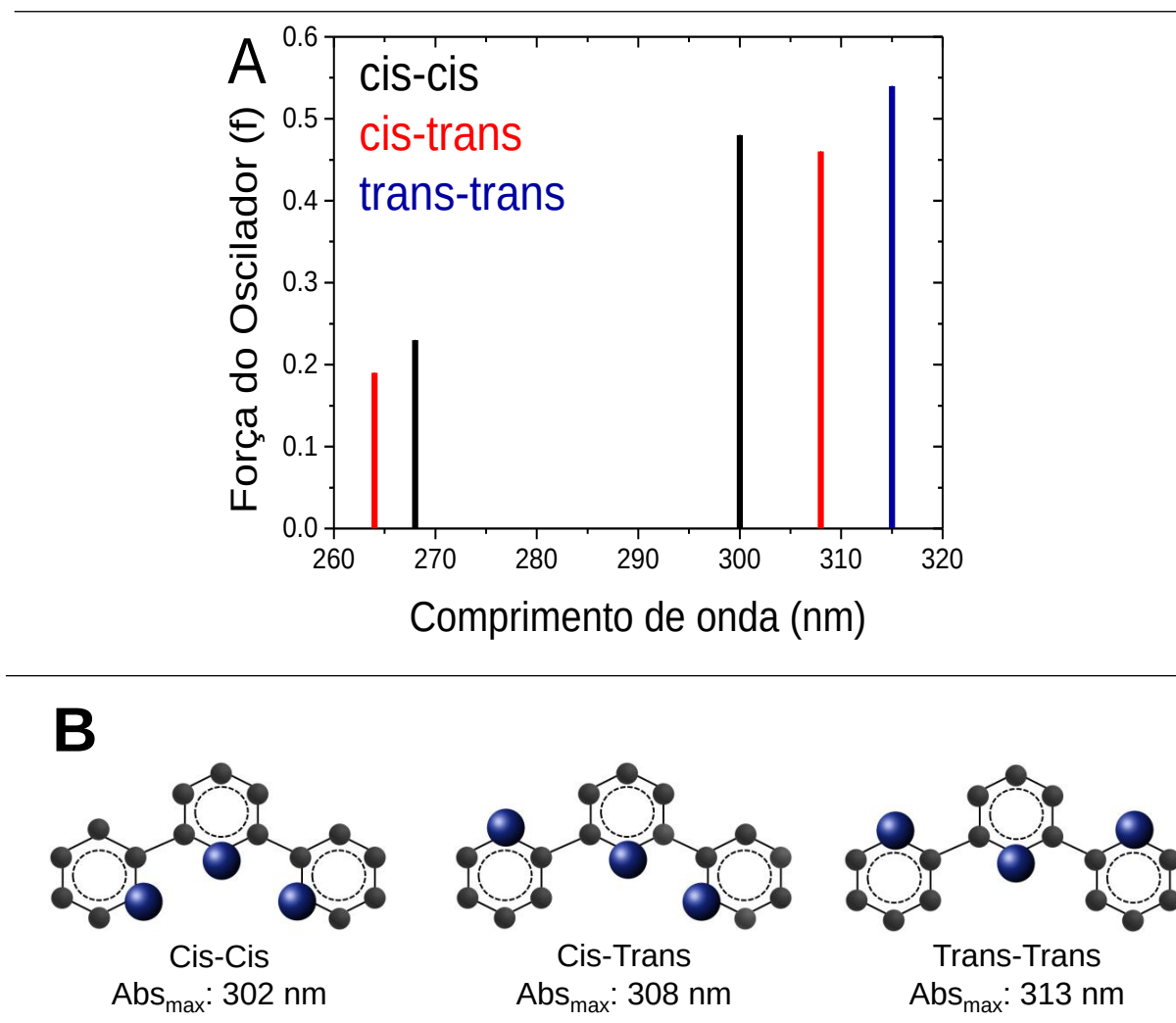


Figura 42. (A) Espectros UV–Vis teóricos das conformações da tpy e (B) representação das três conformações da tpy com o máximo de absorção teórica.

Os espectros teóricos da Figura 42 mostram os comprimentos de onda de absorção da tpy, sendo 264 e 273 nm os de menor intensidade, e 302, 308 e 315 nm, os de maior intensidade. Observa-se que os comprimentos de onda de absorção da tpy estão na região de mais alta energia espectral, assim como evidenciado nos espectros experimentais da Figura 31. A absorção de mais alta energia está relacionada às formas *cis-cis* e *cis-trans*, as que promovem a luminescência do lantanídeo por meio do efeito antena. Outra evidência da formação dessas espécies, que também mostra que são estas as responsáveis pela emissão do metal, pode ser verificada por meio dos espectros da Figura 33. Estes se referem à emissão do composto modelo (LaPPS75–TbM), que revelam a luminescência do íon térbio em três solventes distintos. Neste material, a forma *cis-cis* é a predominante, pois todas

as unidades estão coordenadas ao íon metálico, não sendo necessária a ação do solvente para induzir a formação dessas espécies, como ocorre no metalopolímero.

Considerando a emissão do íon térbio, assumisse-se que o processo é governado pela transferência de energia de energia triplete–tripleto (*triplet–triplet energy transfer* – TTET), dos ligantes (acac e tpy) para o metal. Embora os efeitos descritos da AIE, da cadeia principal do polímero ao TTET, permaneçam bastante elusivos, pode-se enumerar os seguintes fatos experimentais que desempenham um papel decisivo no presente caso: 1) o solvente DMSO está definitivamente influenciando a emissão do íon térbio. Essa hipótese é claramente verificada pelo fato de que a emissão do lantanídeo no composto modelo (LaPPS75–M) é aumentada em DMSO se comparado aos outros solventes (Figura 30). 2) As conformações *cis–cis* e *cis–trans* da tpy são necessárias para uma eficiente transferência de energia para o íon lantanídeo, sendo tais conformações induzidas pelo ambiente químico, no caso, o solvente DMSO (Figura 38). 3) A rigidez da cadeia polimérica bloqueia a rotação / vibração da estrutura sob o efeito do solvente, minimizando perdas de energia não radiativas e favorecendo a emissão do íon lantanídeo.

5.2. LaPPS75–Eu(Q)

Esta sessão reporta a estrutura híbrida poli[(9,9'-dihexil-9H-fluoreno-2,7-il)-6,6'-(2,2':6,2"-terpiridina)], complexada com tris[3-trifluorometil-hidroximetileno)-(+)-canforato de európio, e luminescência sensível a ambientes químicos viscosos. Para a realização dos estudos fotofísicos da estrutura em solução, quatro solventes foram testados: clorofórmio, tolueno, DMF e DMSO. O material apresentou dupla emissão nas soluções de DMF e DMSO, com emissão em 400 nm (azul), região do cromóforo polimérico, e 613 nm (vermelho), transição principal da emissão do íon európio. Nas soluções de clorofórmio e tolueno, o material apresentou emissão azul apenas do cromóforo polimérico. Para os estudos fotofísicos, medidas de absorção, emissão e tempo de vida de fluorescência foram realizados. A análise das propriedades fotofísicas sugere que o DMSO e o DMF induzem uma agregação na cadeia principal do polímero, desempenhando um papel na emissão do íon európio por agregação (AIE), promovida pela restrição de movimentos intramoleculares (RIM) em meio a ambientes viscosos. Estes resultados estão publicados na referência ¹⁴⁷.

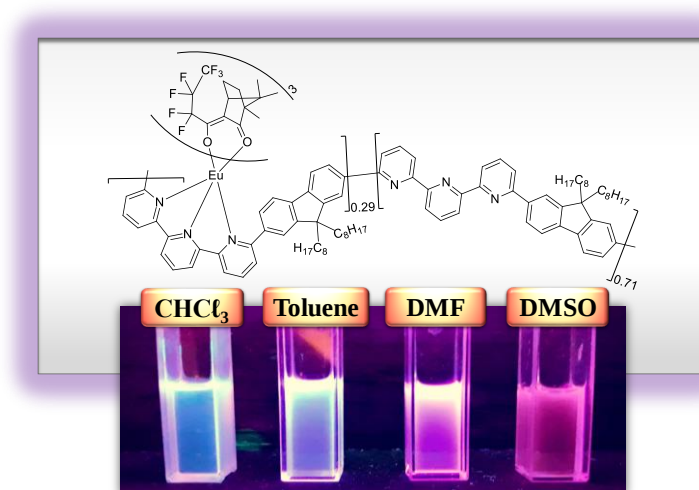


Figura 43. Figura abstract das propriedades fotofísicas do LaPPS75–Eu(Q).¹⁴⁷

5.2.1. Caracterização Estrutural e Térmica

O metalopolímero aqui reportado, foi previamente publicado como sensor raciométrico de temperatura,⁷⁵ trabalho em que consta toda a sua caracterização estrutural, térmica e fotofísica. Em termos simplificados a síntese seguiu a rota da policondensação de Suzuki, a mesma usada no caso do metalopolímero contendo térbio acima discutido, usando como reagentes de partida 9,9'-Dihexilfluoreno-2,7-ácido diborônico-bis(1,3-propanodiol)éster e 6,6''-dibromo-2,2'-6''-2"-terpiridina. A estrutura é composta por unidades perfeitamente alternadas de fluoreno e terpiridina (sítio de coordenação), com 29 % de complexação de íons európio. A determinação do teor de complexação foi feita por análise do sólido inorgânico resultante do TGA, também como no caso da seção anterior. A Figura 44 mostra a estrutura do LaPPS75–Eu(Q). O símbolo Q deve-se a centro assimétrico da estrutura do ligante canforato, estudo feito em outro trabalho.

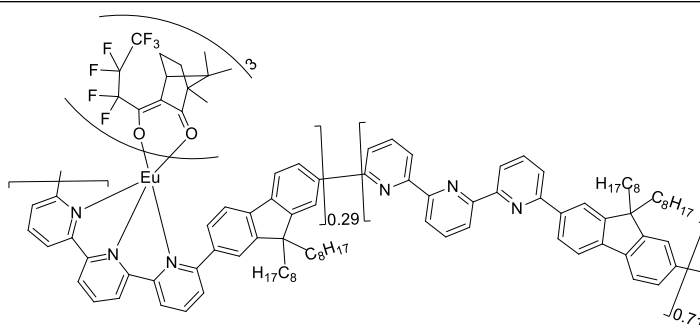


Figura 44. Estrutura química do LaPPS75–Eu(Q).

5.2.2. Caracterização Fotofísica

Foram realizadas medidas de absorção, emissão e tempo de vida de fluorescência da estrutura em solução. As medidas foram realizadas utilizando dois solventes de alto momento dipolar (DMSO, 3,96 D; 1,987 cP e DMF, 3,82 D; 0,796 cP), e dois de baixo momento dipolar (clorofórmio, 1,04 D; 0,537 cP e tolueno, 0,36 D; 0,560 cP). A Figura 45 mostra os espectros de absorção da estrutura em solução desses solventes.

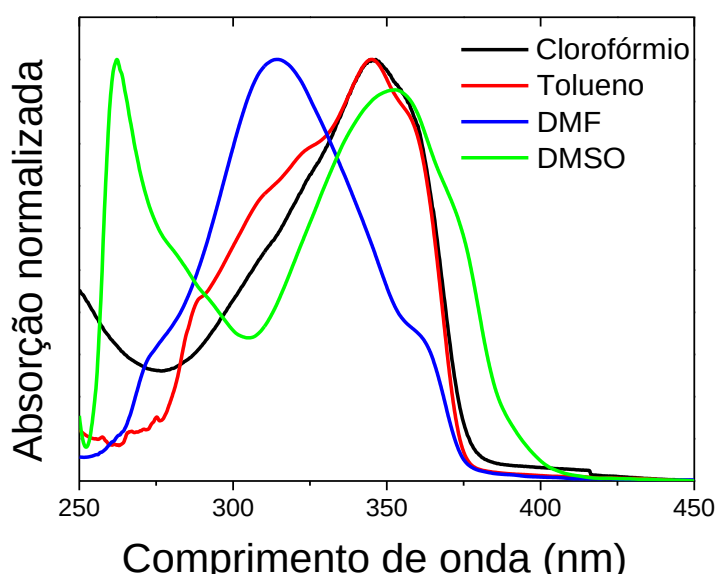


Figura 45. Espectro de absorção do LaPPS75-Eu(Q). $[] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 45, os espectros mostram absorção máxima em 345 nm, para soluções de clorofórmio e tolueno, comprimento de onda típico do cromóforo tpy-flu-tpy.¹⁷ Em DMF, o metalopolímero possui bandas em 272, 314 (mais intensa) e 360 nm. Duas bandas intensas aparecem em 262 nm e 352 nm do material em meio a DMSO.

Medidas de emissão foram realizadas para o LaPPS75-Eu(Q). Dois grupos de solventes foram testados para comparação das propriedades dos solventes sobre a estrutura do metalopolímero. O primeiro grupo é composto pelos solventes clorofórmio e DMSO e o segundo grupo, por tolueno e DMF. A Figura 46 a seguir mostra os espectros de emissão da estrutura com o primeiro grupo de solventes.

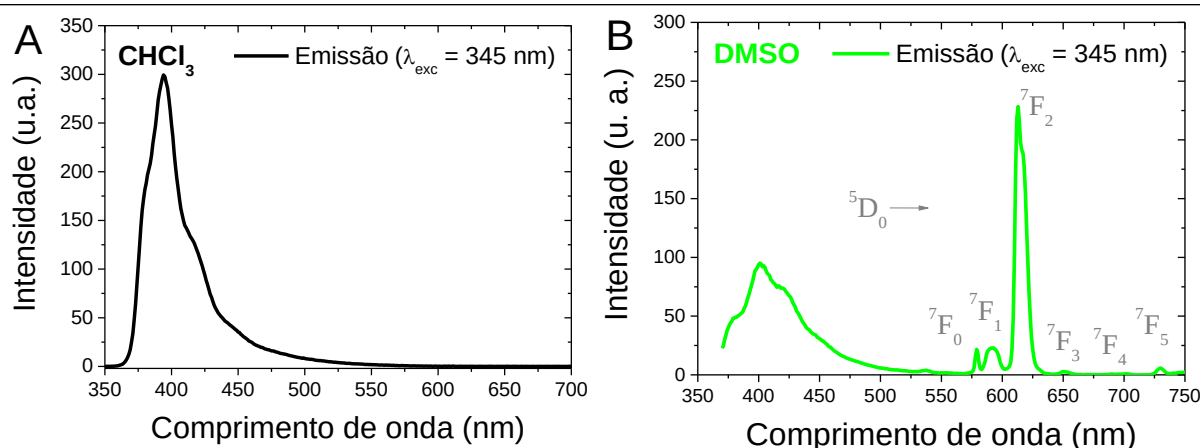


Figura 46. Espectros de emissão do LaPPS75–Eu(Q) em CHCl_3 e DMSO.

$$[\text{L}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

A Figura 46(A) mostra o espectro de emissão do LaPPS75–Eu(Q) em solução de clorofórmio, com uma banda em 394 nm (azul) da estrutura conjugada polimérica. A luminescência do lantanídeo não é observada. Entretanto, quando o solvente é o DMSO (Figura 46(B)), uma forte emissão dos íons Eu^{3+} é observada, sendo associada as transições $4f \rightarrow 4f$ do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_{0-5}$ do lantanídeo, correspondendo a comprimentos de onda na região do vermelho, entre 570 a 720 nm. Observa-se também a emissão do segmento conjugado da cadeia polimérica, com bandas de menor intensidade em 380, 400, 421 e outra em 450 nm.

Os espectros de emissão do segundo grupo de soluções, composto por tolueno e DMF estão mostrados na Figura 47 a seguir.

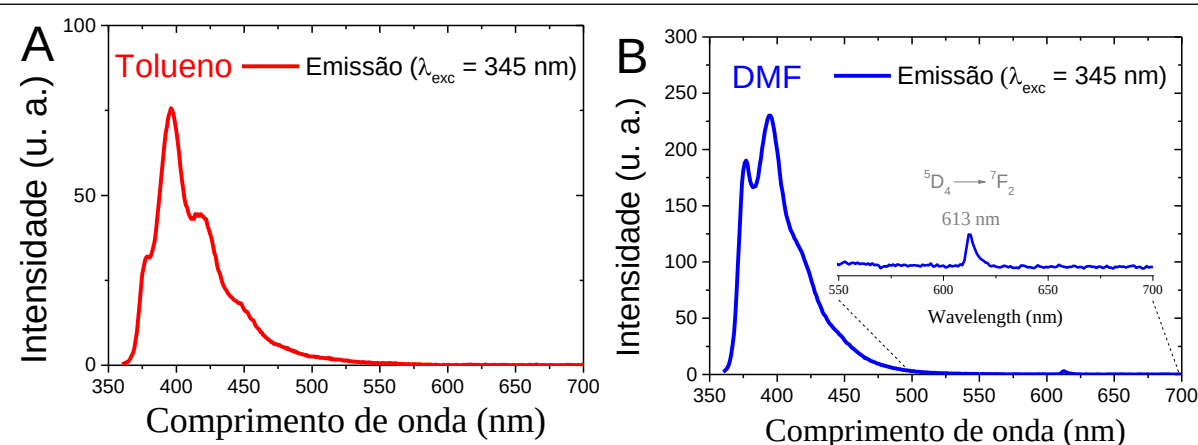


Figura 47. Espectros de emissão do LaPPS75–Eu(Q) em tolueno e DMF.

$$[\text{L}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

A Figura 47(A) mostra o espectro de emissão do metalopolímero em tolueno, com bandas na região entre 360 a 550 nm, com máximo de intensidade em 396 nm. Três outras bandas também são observadas em 377, 418 e 448 nm. O material apresenta luminescência azul apenas, e a emissão dos íons európio não é observada. Na Figura 47(B), mostra a emissão do material em solução de DMF. A emissão do segmento conjugado do material pode ser observada nos comprimentos de onda de 376, 395 e 418 nm (emissão azul). Uma fraca emissão dos íons európio foi observada no comprimento de onda de 613 nm, que corresponde a transição principal do íon európio ($^5D_4 \rightarrow ^7F_2$), com luminescência de cor vermelha.

Considerando que a emissão do lantanídeo ocorre em condições específicas, como em estado sólido,⁷⁵ e em meio a solventes pobres de alta polaridade e viscosidade, propõe-se que a emissão do lantanídeo ocorra por emissão induzida por agregação (AIE), causada por ambientes viscosos. Um ambiente de alta viscosidade atua na restrição de movimentos intramoleculares (RIM), e/ou na restrição de rotações intramoleculares (RIR), produzindo rigidez estrutural que minimiza ou bloqueia perdas de energia não radiativa da espécie cromófora, resultando na AIE.^{31,148} Neste caso, o ambiente viscoso age promovendo RIM / RIR no segmento conjugado polimérico do LaPPS75–Eu(Q) (tpy–fluo–tpy), possibilitando um caminho de transferência de energia eficiente para o lantanídeo, ocasionando em sua emissão.

É possível verificar que as medidas de absorção do LaPPS75–Eu(Q) em meio a solventes viscosos, como DMF e DMSO, exclusivamente, produzem bandas de alta energia, em torno de 262 nm (Figura 45), geralmente região de comprimentos de onda correspondentes a absorção de complexos de lantanídeos, assim como observado no caso do LaPPS75–Tb, onde o térbio emite radiação exclusivamente em meio a DMSO, com bandas de absorção nos comprimentos de onda de 275, 305 e 323 nm (Figura 34). A elucidação dos fenômenos observados pode ser reiterada por meio das medidas de tempo de vida de fluorescência, que foram realizadas para o LaPPS75–Eu(Q) em meio a clorofórmio e DMSO, como mostra a Figura 48 e a Tabela 6.

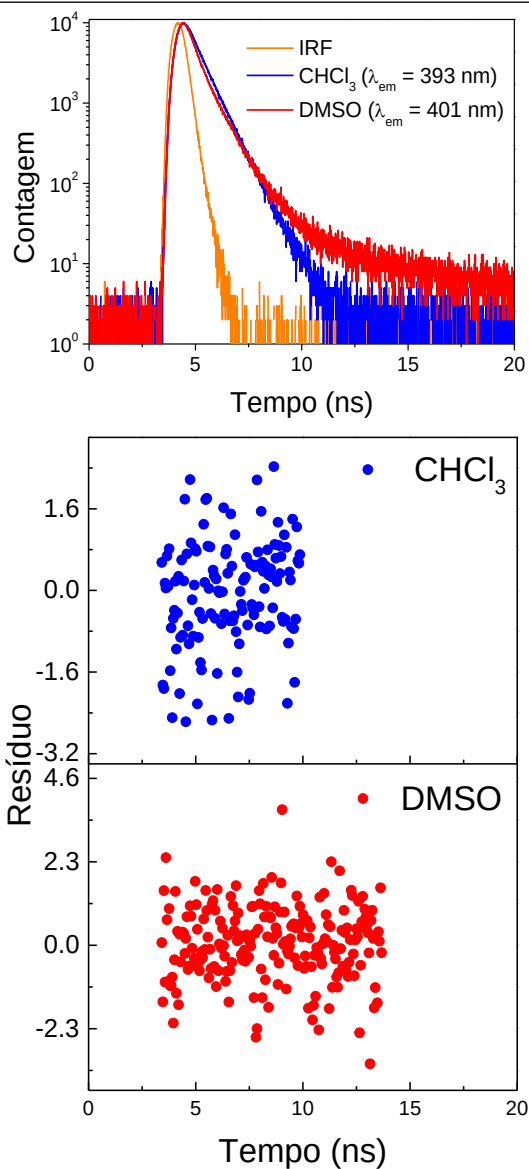


Figura 48. Tempo de vida de fluorescência do LaPPS75–Eu(Q) em CHCl_3 e DMSO com as parcelas residuais abaixo.

Tabela 6. Tempos de decaimentos de fluorescência (τ) do LaPPS75–Eu(Q) em soluções de DMSO e CHCl_3 .

Solvente	λ_{em} (nm)	τ_1 (ns)	A_1 (%)	τ_2 (ns)	A_2 (%)	χ^2
CHCl_3	393	$0,26 \pm 0,07$	23	$0,79 \pm 0,01$	77	1,209
	381	$0,23 \pm 0,05$	42	$0,96 \pm 0,03$	58	1,181
DMSO	401	$0,22 \pm 0,10$	46	$0,82 \pm 0,02$	54	1,098
	418	$0,27 \pm 0,08$	46	$0,80 \pm 0,02$	54	1,209

$\lambda_{\text{exc}} = 335$ nm, A_i = fator pré-exponencial e χ^2 = ajuste da curva de decaimento.

$$[\] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Em ambos os solventes, o metalopolímero foi excitado em $\lambda_{\text{exc}} = 335$ nm por diodo pulsado, produzindo perfis bi-exponenciais com constantes de tempo de vida de fluorescência muito próximas ($\tau_1 \approx 0,21$ ns e $\tau_2 \approx 0,80$ ns), mostrando que o solvente não desempenha um papel importante no estado excitado do cromóforo. Entretanto, a análise dos fatores pré-exponenciais revela que o componente mais curto (atribuído aos estados agregados) aumenta a contribuição (de 23% no CHCl_3 para 46% no DMSO). Essas espécies já estão presentes no clorofórmio, mas em uma concentração mais baixa, não visualizadas nos dados em estado estacionário. Muito provavelmente, essa proposição é a mais provável para explicar os resultados obtidos, na medida em que o DMSO está induzindo a formação de espécies agregadas capazes de transferir energia para os íons de európio.

Em síntese, com os resultados discutidos, foi obtida uma estrutura *dual-emission* contendo íons európio, sensível ao ambiente químico. A luminescência do lantanídeo ocorre somente em meio a solventes de alta viscosidade e de momento dipolar elevado, como DMF e DMSO. Desta forma, sugere-se a atuação dos mecanismos RIM e RIR, resultando na luminescência do centro metálico por fenômeno de AIE. Além disso, a similaridade do perfil das bandas do segmento conjugado polimérico para os solventes clorofórmio e DMSO (grupo usado para medições de tempo de vida de fluorescência), o aparecimento da emissão dos íons európio, juntamente com a maior contribuição do componente de tempo de vida de fluorescência mais curto, contribuem para o fenômeno AIE.

5.3. Série LaPPS34–Tb

Nesta sessão são apresentados os estudos referentes às propriedades fotofísicas do LaPPS34–Tb, um metalopolímero sintetizado a partir do poli(9,9'-dihexilfluoreno-dil-alt-3,5-bipiridinovinileno) (LaPPS34), complexado com íons térbio. Esta estrutura é composta de unidades fluoreno e bipiridina intermediadas por unidades vinileno. O objetivo da síntese e estudo das propriedades fotofísicas deste material é analisar o efeito de restrição de movimentação (RIM) ou rotação (RIR) das unidades que compõem o esqueleto conjugado polimérico, causado pela rigidez da dupla ligação presente e por solventes viscosos. A rigidez causada pela dupla ligação nas unidades constituintes, associada ao efeito de restrição RIM e RIR por ambientes de alta viscosidade, deve ampliar a luminescência do lantanídeo. Esses fatores

associados devem minimizar as perdas de energia não radiativa da estrutura, ativando um caminho eficiente de transferência de energia para o centro metálico.

5.3.1. Caracterização Estrutural e Térmica

Toda a caracterização estrutural e térmica do polímero-base (LaPPS34) para a síntese do Ln–metalopolímero (LaPPS34–Tb) foi reportada em um trabalho anterior pelo nosso grupo de pesquisa.¹² Nesta Tese, foi sintetizado um complexo de Tb³⁺ contendo ligantes acetilacetona (acac) e unidade 2,2'-dipiridil. Estrutura denominada de LaPPS34–TbM (composto modelo), sendo utilizada para comparação das propriedades fotofísicas e estruturais com o metalopolímero LaPPS34–Tb. As três estruturas compõem a série LaPPS34–Tb. As estruturas correspondentes encontram-se ilustradas na Figura 49 a seguir.

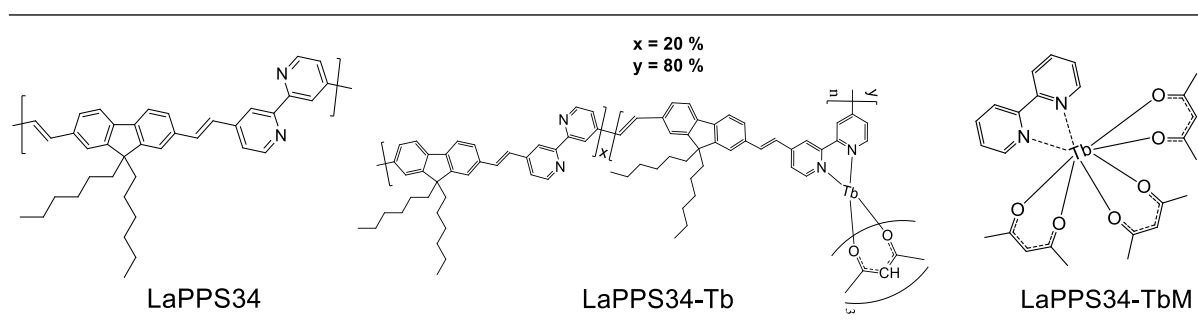


Figura 49. Estruturas químicas da série LaPPS34–Tb.

Medidas de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para verificar a complexação metálica no sítio coordenante 2,2'-dipiridil. Os modos vibracionais dos heteroátomos coordenados e não coordenados devem sofrer alteração. Portanto, espera-se que deslocamentos das bandas no espectro de infravermelho na região de absorção dos sítios passíveis de coordenação, possam ser observados. A Figura 50 mostra os espectros de infravermelho da série LaPPS34–Tb, comparando as três estruturas constituintes.

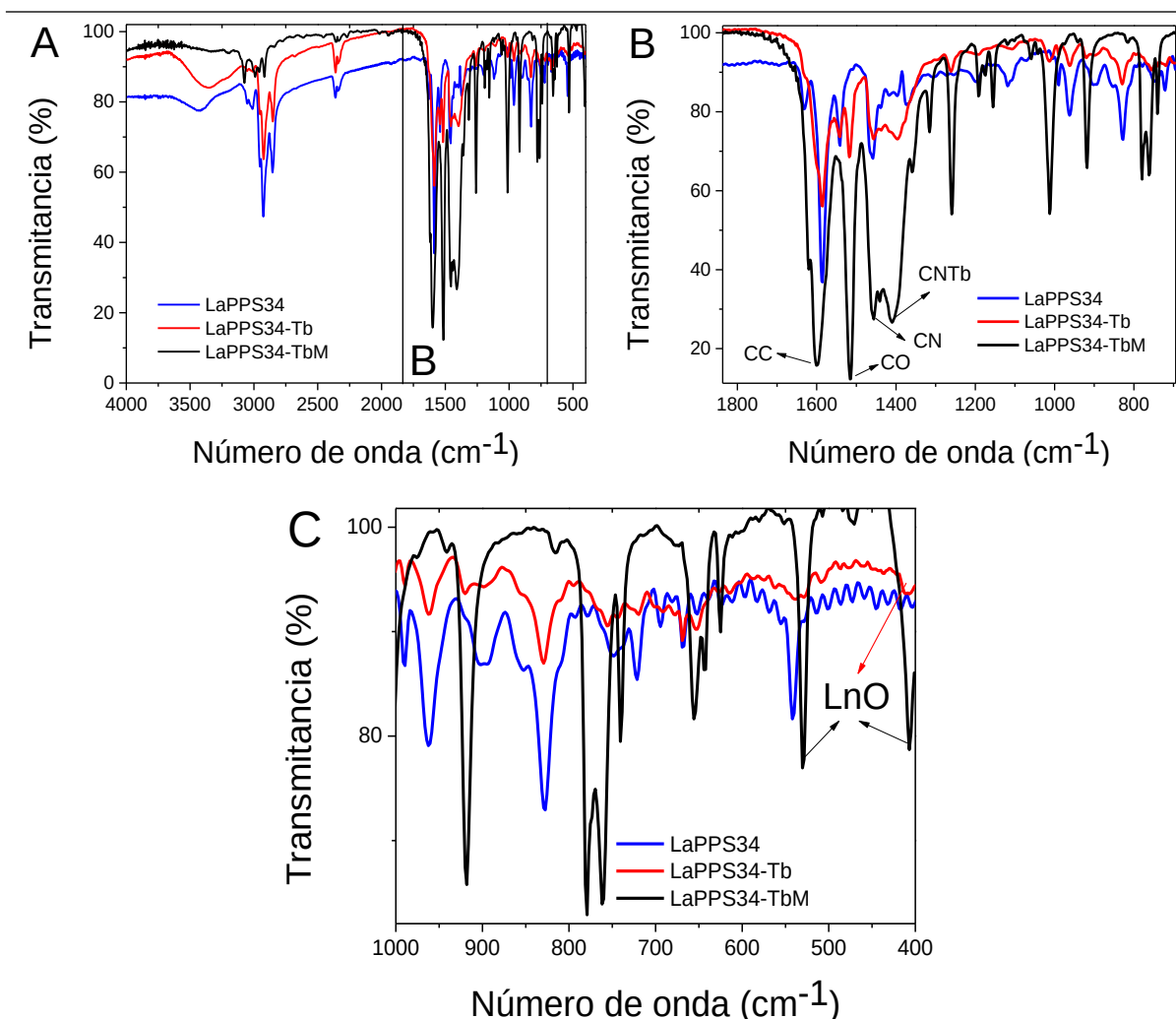


Figura 50. (A) espectros de FTIR das estruturas LaPPS34, LaPPS34-Tb e LaPPS34-TbM. (B) Ampliação na região de 1800 cm^{-1} a 700 cm^{-1} do espectro (A). (C) vibrações das ligações Ln—O na formação do complexo com acac.

Os deslocamentos observados em 1515 cm^{-1} e 1517 cm^{-1} correspondem aos estiramentos da ligação C=O,¹²⁹ para as estruturas do LaPPS34-TbM e LaPPS34-Tb, respectivamente. Essa absorção é ausente para o polímero (LaPPS34), uma vez que corresponde ao estiramento da carbonila do ligante acac. Observa-se também o estiramento da ligação C=C da cadeia conjugada em 1600 cm^{-1} (LaPPS34-TbM) e 1585 cm^{-1} para os materiais LaPPS34 e LaPPS34-Tb, e em 1586 cm^{-1} referente a mesma ligação para o LaPPS34.¹²⁹ Na Tabela 7 estão listadas as principais bandas de FTIR para a série de estruturas com base nos espectros apresentados na Figura 50.

Tabela 7. Principais modos vibracionais do espectro de infravermelho da série LaPPS34–Tb.

LaPPS34			
Identificação	Tipo de vibração	Nº de onda (cm ⁻¹)	Intensidade
Residual	$\nu(\text{O—H})$	3427	w
Aromático	$\nu(\text{C—H})$	3053 e 3010	w
Alifático	$\nu(\text{C—H})$	2952 e 2853	m
Conjugado	$\nu(\text{C—C})$	1586	s
Aromático	$\nu(\text{C—N})$	1458	w
LaPPS34–Tb			
Identificação	Tipo de vibração	Nº de onda (cm ⁻¹)	Intensidade
Residual	$\nu(\text{O—H})$	3360	w
Aromático	$\nu(\text{C—H})$	3054 e 3007	w
Alifática	$\nu(\text{C—H})$	2951 e 2852	m
Conjugado	$\nu(\text{C—C})$	1585	m
Carbonila Enólica	$\nu(\text{C—O})$	1517	m
Conjugado	$\nu(\text{C—N})$	1457	m
Conjugado Coordenado	$\nu(\text{C—N—Ln})$	1396	s
Complexo	$\nu(\text{Ln—O})$	409	w
LaPPS34–TbM			
Identificação	Tipo de vibração	Nº de onda (cm ⁻¹)	Intensidade
Aromático	$\nu(\text{C—H})$	3075	w
Alifático	$\nu(\text{C—H})$	2917	w
Conjugado	$\nu(\text{C—C})$	1600	s
Carbonila Enólica	$\nu(\text{C—O})$	1515	s
Conjugado	$\nu(\text{C—N})$	1455	s
Conjugado Coordenado	$\nu(\text{C—N—Ln})$	1409	w
Complexo	$\nu(\text{Ln—O})$	528 e 407	w

**Intensidade das bandas: w = weak; m = medium e s = strong.*

Além das vibrações das ligações C—C e C—O discutidas, observam-se as bandas em 1455, 1457 e 1458 cm⁻¹, indicando a absorção das ligações C—N não complexadas dos anéis piridínicos das estruturas LaPPS34–TbM, LaPPS34–Tb e LaPPS34, respectivamente. Para o composto modelo, é possível verificar uma banda deslocada de menor energia em 1409 cm⁻¹, e para o metalopolímero em 1396 cm⁻¹, que é ausente para o polímero. Essas bandas indicam a complexação do átomo de nitrogênio ao lantanídeo, que desloca a banda de 1455 para 1409 cm⁻¹ para o composto modelo e 1457 para 1396 para o metalopolímero.

Com base na Figura 50(C), e conforme listado na Tabela 7, é possível verificar o aparecimento de bandas nos números de onda de 409 cm^{-1} , para o LaPPS34–Tb e outras duas em 528 e 407 cm^{-1} para o LaPPS34–TbM. Segundo a literatura, essas bandas na região de baixa energia ($530 - 412\text{ cm}^{-1}$) indicam a ligação Ln—O na formação do complexo com os ligantes acac.^{138,149,150} Outra evidência da formação do complexo com os ligantes acac é que a carbonila livre desta espécie química apresenta absorção em número de onda geralmente acima de 1700 cm^{-1} , e quando forma quelato, essa banda é deslocada para regiões espectrais abaixo de 1600 cm^{-1} pela diluição de energia de vibração do grupamento.¹⁵¹

Para complementar a verificação da coordenação metálica, além das medidas de FTIR, foi realizada análise termogravimétrica (TGA), conforme mostra a Figura 51(A). Tomando como referência o resíduo inorgânico de óxido de térbio (Tb_2O_3) do metalopolímero, a quantidade calculada de íons lantanídeos complexados na estrutura do LaPPS75–Tb foi de 80 %, em base molar; ou seja, a cada 100 unidades repetitivas, 80 delas contém térbio coordenados nos sítios bipyridínicos. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), foi realizada para obter informações da transição vítrea (T_g) do metalopolímero, conforme mostra a Figura 51(B). Ao realizar esta análise, espera-se uma maior temperatura na T_g do metalopolímero se comparada a T_g do polímero não complexado. A complexação do íon metálico na cadeia principal do polímero proporciona maior rigidez para a estrutura do LaPPS75–Tb, uma vez que sítios coordenados e volumosos exigem maior energia para rotação/vibração molecular (efeito ancora), como já discutido na seção 4.1.1, para o LaPPS75–Tb.

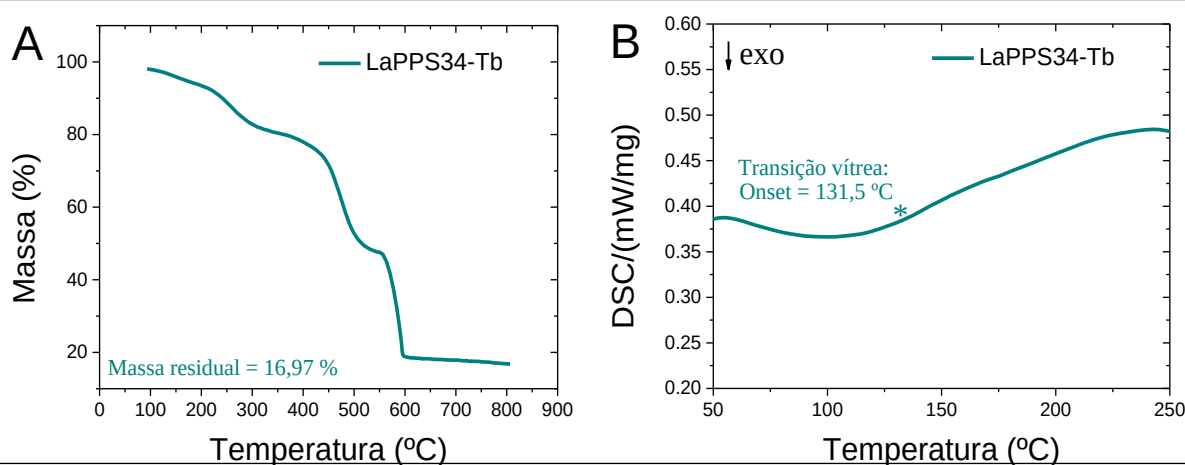


Figura 51. Análise Termogravimétrica (A) e Calorimetria Exploratória Diferencial da estrutura LaPPS34–Tb.

5.3.2. Caracterização Fotofísica

Assim como os outros metalopolímeros, LaPPS75–Tb e LaPPS75–Eu, o LaPPS34–Tb apresenta dupla emissão, com aparecimento da luminescência do lantanídeo apenas em meio a DMSO. Os estudos fotofísicos foram voltados para a compreensão da luminescência do metalopolímero, assim como para o LaPPS75–Tb (seção 4.1.) As propriedades fotofísicas das estruturas que compõem a série (LaPPS34, LaPPS34–TbM e LaPPS34–Tb) foram comparadas. Desta forma, medidas de absorção e excitação em meio a DMSO foram realizadas, como mostrado na Figura 52.

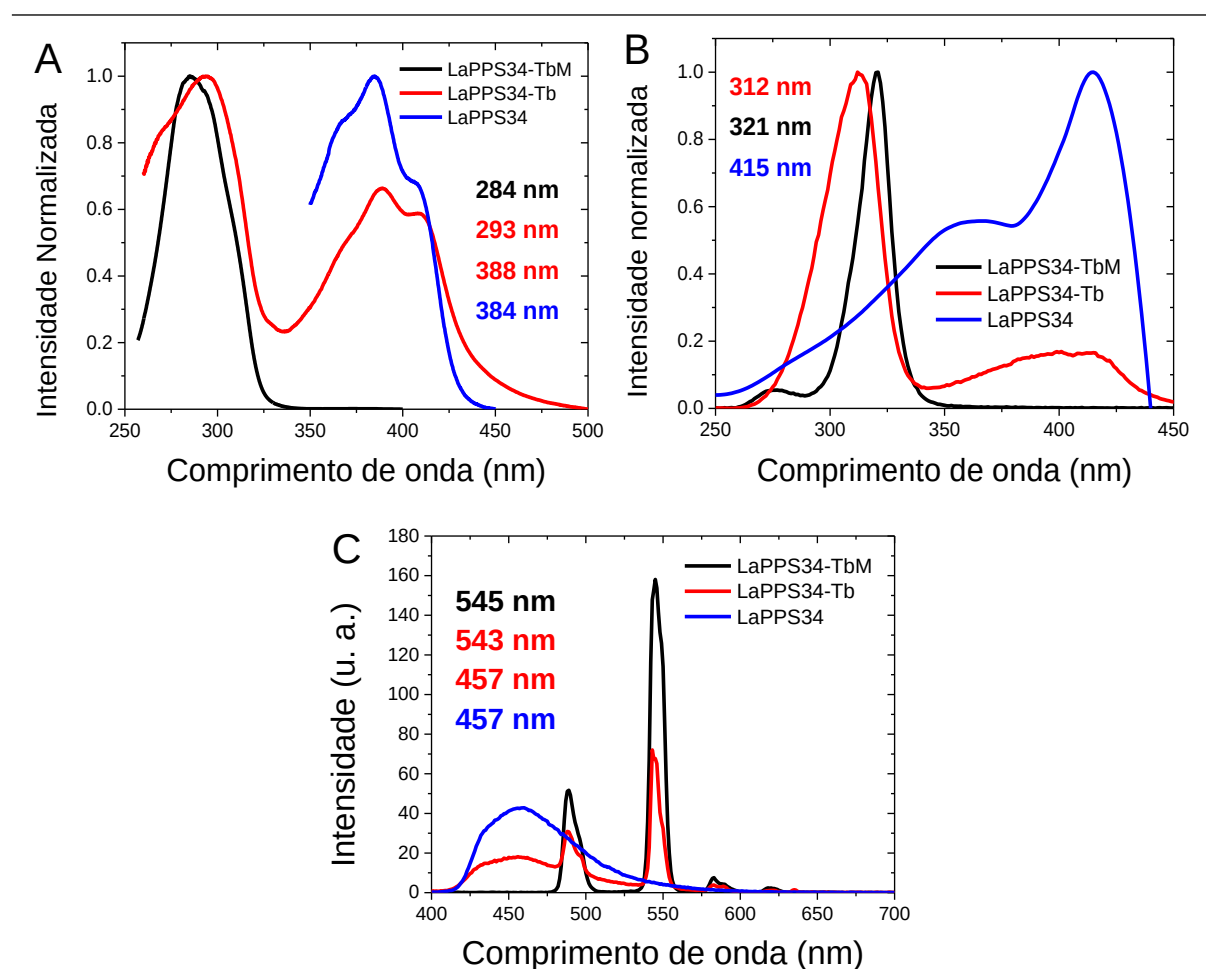


Figura 52. Espectros de absorção (A), excitação – $\lambda_{em} = 545$ nm (LaPPS34–TbM)^[a], 543 nm (LaPPS34–Tb)^[b] e 457 nm (LaPPS34)^[c] (B) e emissão – $\lambda_{exc} = 321$ nm^[a], 312 nm^[b] e 384 nm^[c] (C). $[] = 1 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Com base na Figura 52(A), o composto modelo (LaPPS34–TbM) apresenta uma banda de absorção em 284 nm, referente aos ligantes acac (as antenas na transferência de energia ligante – metal). O polímero, LaPPS34, possui bandas de absorção em 365, 384 e 407 nm, provenientes das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ do segmento conjugado da cadeia principal. O metalopolímero (LaPPS34–Tb), contém bandas de absorção em duas regiões distintas do espectro, uma vez que ele é composto pelas duas porções cromóforas, em 293 nm (região do complexo de térbio e seus ligantes acac) e outras três bandas, sendo uma bem sutil em 368 nm, e outras duas nos comprimentos de onda de 388 e 408 nm, referentes a cadeia conjugada polimérica.

Na Figura 52(B), estão os espectros de excitação das três estruturas da série LaPP34–Tb. O LaPPS34–TbM apresenta máximo de excitação no comprimento de onda de 321 nm e LaPPS34–Tb, em 312 nm. Para estas duas estruturas, as medidas de excitação foram realizadas monitorando a transição principal de emissão do íon térbio ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) no comprimento de onda de 543 e 545 nm. Para o polímero, a excitação foi medida com base na banda de emissão da estrutura no comprimento de onda de 457 nm.

Na Figura 52(C), estão os espectros de emissão das estruturas que compõem a série em questão. Observa-se as transições principais de emissão do íon lantanídeo, nos comprimentos de onda de 488, 545, 582 e 620 nm, referentes as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$, para o LaPPS34–TbM. Para o LaPPS34–Tb, observa-se também a emissão do íon lantanídeo referentes as mesmas transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$, e uma banda em 457 nm referente a cadeia principal conjugada polimérica. A mesma banda de emissão em 457 nm é observada para o LaPPS34.

Uma das vantagens da estrutura híbrida LaPPS34–Tb, é que além de ser um material de dupla emissão, também pode apresenta-las de forma independente com luminescência praticamente pura em duas regiões distintas do espectro, uma vez que absorção ou excitação do complexo de térbio situa-se na região de 293 nm ou 312 nm e o cromóforo orgânico na região de 384 nm ou 415 nm. A Figura 53 mostra a emissão do material em duas regiões distintas do espectro.

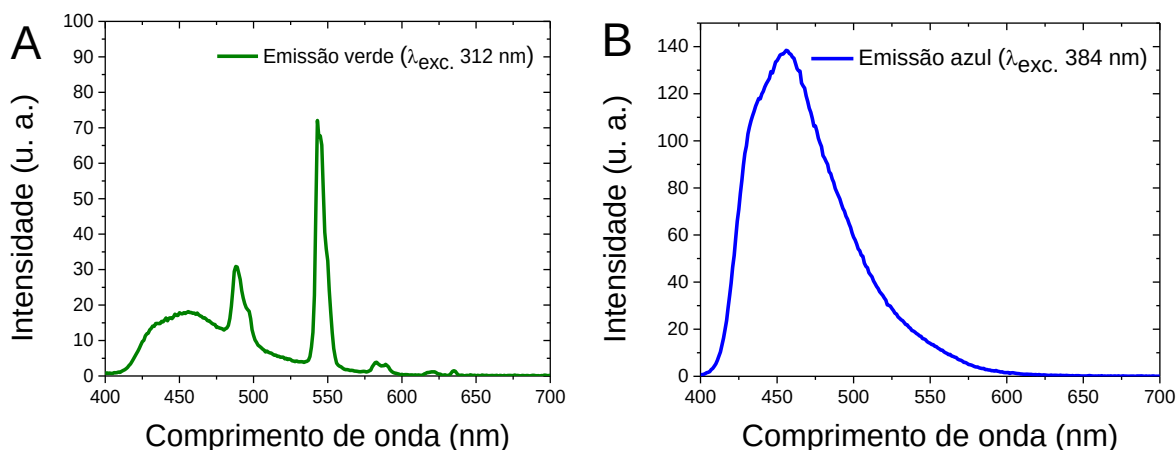


Figura 53. Dupla emissão independente do LaPPS34–Tb: 543 nm, emissão verde do íon térbio (A) e 457 nm, emissão azul do segmento polimérico (B).

$$[] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Na Figura 53(A), observa-se a emissão do íon térbio, com transição principal no comprimento de onda de 543 nm (emissão de cor verde), com excitação em 312 nm. Na Figura 53(B), está a emissão do mesmo material em 457 nm (emissão de cor azul) referente a cadeia polimérica conjugada (bipiridina-fluoreno-bipiridina).

Semelhantemente aos híbridos LaPPS75–Tb e LaPPS75Eu(Q), reportados nos itens acima, o LaPPS34–Tb apresenta emissão do lantanídeo, ou dupla emissão, em meio a solventes viscosos, como DMSO, se comparado a solventes que normalmente são utilizados para estudar as propriedades fotofísicas de estruturas poliméricas, como clorofórmio, tetrahidrofurano, diclorometano, etc. A Figura 54 mostra a emissão do LaPPS34–Tb em três solventes com viscosidade distintas: DMSO – 1,987 cP, DMF – 0,796 cP e CHCl_3 – 0,537 cP.

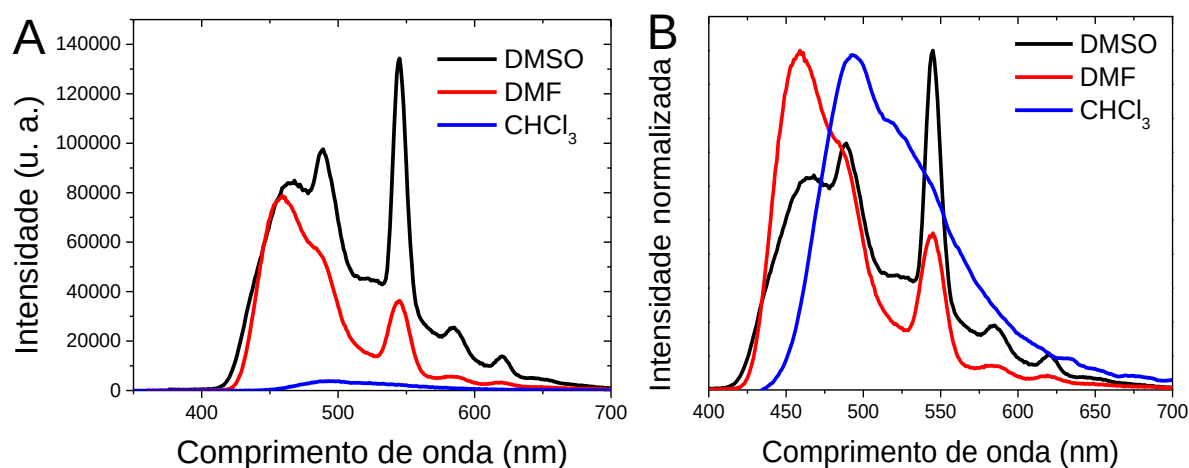


Figura 54. Emissão não normalizada do LaPPS34–Tb (A) e normalizada (B) em solventes de diferentes viscosidades. $[] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Observa-se na Figura 54(A), a emissão do térbio, com suas transições em 488, 545, 584 e 620 nm, bem como, uma banda em 465 nm, referente a porção conjugada, para a estrutura em solução de DMSO. Também tem-se as transições de emissão do lantanídeo do material em solução de DMF, porém, bem mais sutis, em 486, 544 (mais intensa), 587 e 620 nm, e uma banda em 459 nm da porção conjugada. Para o solvente clorofórmio, não é observada a luminescência do íon lantanídeo, apenas a emissão da porção orgânica de intensidade baixa, uma vez que as medidas foram realizadas com comprimento de onda de excitação em 312 nm, para verificação da emissão do lantanídeo e não da cadeia conjugada do polímero, que tem absorção máxima em 384 nm. Observa-se também, na Figura 54(B), um deslocamento das bandas de emissão da porção cromófora conjugada. Em DMSO, o material apresenta banda em 465nm, em DMF, está mesma banda se encontra em 459 nm, e em CHCl_3 , em 493 nm, uma diferença considerável de 34 nm do solvente clorofórmio em relação ao DMF e 28 nm em relação solvente DMSO.

Para compreender o comportamento da emissão do lantanídeo em ambiente viscoso, foram realizadas medidas de fluorescência com misturas sistemáticas de soluções do LaPPS34–Tb / DMSO (solvente de maior viscosidade), e LaPPS34–Tb / CHCl_3 (solvente de menor viscosidade). Partiu-se realizando medidas de fluorescência com o DMSO, bem como, amostras deste solvente com diferentes frações de clorofórmio, como mostra a Figura 55(A). Nesta análise, a concentração e o volume da mistura de soluções foram mantidos constantes. Na Figura 55(B), é

mostrado o comportamento da supressão da emissão da parte polimérica e do íon térbio, pela fração correspondente de clorofórmio.

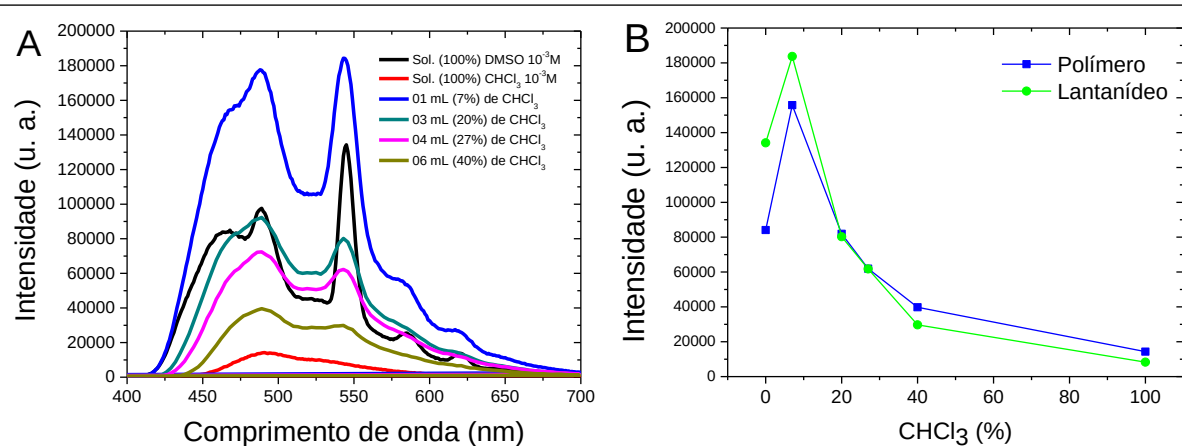


Figura 55. Espectros de emissão de mistura das soluções de LaPPS34–Tb em DMSO e CHCl₃ (A) e perfil de supressão da luminescência por adição do CHCl₃ (B).
 $[] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$.

Observa-se com base na Figura 55(A), que o aumento da fração da solução de clorofórmio na solução de DMSO, faz com que a intensidade de emissão, tanto da banda do polímero, como do lantanídeo, diminua com um perfil semelhante. Esse comportamento pode indicar uma codependência entre o cromóforo conjugado polimérico e o complexo de térbio na emissão do polímero híbrido. A mudança do ambiente químico pode influenciar significativamente a conformação do polímero e, por sua vez, alterar seus níveis de energia e transições eletrônicas; e se há uma correlação direta entre o segmento conjugado e o complexo de térbio, como transferência de energia ligante $\rightarrow$ metal, isso irá refletir na emissão do lantanídeo, como observado nos espectros da Figura 55.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese foi apresentada a síntese e caracterização de três séries de polímeros conjugados contendo íons lantanídeos complexados. Foram variados os esqueletos poliméricos e os íons lantanídeos. Os polímeros base foram o LaPPS75 e o LaPPS34 e os lantanídeos foram o Tb^{3+} e o Eu^{3+} , resultando nas seguintes combinações: 1) LaPPS75–Tb, 2) LaPPS75–Eu(Q) e 3) LaPPS34–Tb. As taxas de complexação de cada uma foram 20 %, 29 % e 80 % respectivamente. Nas séries LaPPS75 –Tb e LaPPS34–Tb, foi sintetizado um composto modelo análogo ao sítio polimérico complexado de cada estrutura para auxiliar na interpretação dos resultados fotofísicos: LaPPS75–TbM e LaPPS34–TbM.

As estruturas metalo-poliméricas LaPPS75–Tb, LaPPS75–Eu(Q) e LaPPS34–Tb mostraram um comportamento duplo emissivo, com luminescência do íon lantanídeo (verde ou vermelho) e do cromóforo orgânico da cadeia polimérica (azul), em meio a solventes viscosos, como DMSO e DMF. Com base nas medidas de absorção, excitação e emissão, bem como nas medidas de decaimentos de fluorescência (tempo de vida) realizados, e pelo comportamento semelhante das propriedades fotofísicas dos três metalopolímeros explorados, pode-se inferir que a causa da luminescência dos íons lantanídeos é o fenômeno de Emissão Induzida por Agregação (AIE), por meio do bloqueio total ou parcial das vibrações/rotações intramoleculares por solventes viscosos, aumentando a eficiência dos canais de transferência de energia radiativa para os centros emissores de lantanídeos. Essa proposta é reforçada pela emissão dos íons lantanídeos do composto modelo (LaPPS75–TbM), que ocorre em meio a solventes de baixa viscosidade, como clorofórmio e THF. Esse fato é coerente, uma vez que o grau de complexação das unidades de terpiridina tende a ser 100 %, o que naturalmente causa restrição das vibrações ou rotações dos anéis piridínicos pela coordenação ao metal; diferentemente dos metalopolímeros de terpiridina, que apresentam baixo grau de coordenação metálica, fazendo com que se tenha muitas unidades livres e com muita liberdade de vibrações e rotações, abrindo canais de perdas de energia radiativa. Tratando de forma mais específica cada estrutura metal-poliméricas, tem-se:

- ❖ Para o LaPPS75–Tb, sua dupla emissão ocorre apenas em meio ao solvente DMSO. Neste ambiente químico, a estrutura possui uma banda de excitação no comprimento de onda de 323 nm, que está relacionada à transição principal

de emissão do íon térbio (544 nm). Também há o aparecimento de três bandas de absorção, em 275, 305 e 323 nm, exclusivamente quando o solvente é o DMSO. Para todos os outros solventes testados, essa banda de excitação, bem como, as bandas de absorção citadas, são inexistentes assim como a luminescência do lantanídeo. Adicionalmente, verifica-se que os decaimentos fotoluminescentes são mais longos em meio a DMSO (1,38 ns), se comparado quando o clorofórmio é o solvente (0,87). Pelas medidas de emissão com mistura binária das soluções de DMSO e clorofórmio, observa-se que este último solvente suprime a emissão do lantanídeo conforme sua composição na mistura aumenta.

- ❖ Para o LaPPS75Eu(Q), resultados semelhantes foram observados. A emissão do íon európio dá-se em meio a DMSO, e com intensidade muito pequena em DMF. Neste material, também se observa uma banda de absorção em 262 nm, relacionada a absorção do complexo de európio e outra banda em 352 nm, referente ao segmento conjugado polimérico. Essas duplas bandas são inexistentes quando o material forma solução com clorofórmio e tolueno. As medidas de decaimento de fluorescência, mostram um comportamento biexponencial com constantes de tempo de vida de fluorescência muito próximas, se comparado os dois solventes. Entretanto, para o componente mais curto (atribuído aos estados agregados) aumenta a contribuição (de 23% no CHCl_3 para 46% no DMSO), fato que pode estar relacionado a emissão do lantanídeo, devido aumento da espécie agregada emissiva.
- ❖ Para o LaPPS34–Tb, a emissão do lantanídeo foi observada apenas em meio a DMSO e DMF. Neste, a emissão do DMF é mais intensa, se comparado com a emissão do LaPPS75Eu neste solvente. Em meio a DMSO, pode-se observar duas bandas de absorção bem definidas em 293 nm (região do complexo) e 388 nm (região do cromóforo orgânico). Assim como os outros metalopolímeros, esta estrutura não apresentou emissão do lantanídeo em clorofórmio, e a mistura sistemática das soluções de DMSO e clorofórmio, mostra supressão da emissão, tanto da porção orgânica conjugada (487 nm), quanto do lantanídeo (544 nm).
- ❖ O comportamento fotofísico observado foi muito semelhante para os três casos estudados e a interpretação proposta encontrou, portanto, respaldo experimental.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Tendo como base os resultados fotofísicos referentes aos metalopolímeros de íons lantanídeos apresentados nesta Tese, bem como, a influência dos solventes nas propriedades emissivas dessas estruturas, como perspectivas futuras torna-se importante efetuar cálculos computacionais para modelar os fenômenos envolvidos e comprovar de forma definitiva a interpretação apresentada. Após, a etapa natural que se segue é a pesquisa da aplicação dessas estruturas para sensores e sondas luminescentes para identificação de solventes, por exemplo. Também, realizar algumas caracterizações complementares, como:

- ❖ Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) para os metalopolímeros em diferentes solventes;
- ❖ Decaimento de fluorescência (tempo de vida) para o LaPPS34–Tb;
- ❖ Análise termogravimétrica (TGA) para o LaPPS34 e LaPPS34–TbM e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o LaPPS34;
- ❖ Absorção, excitação e emissão das estruturas da série LaPPS34–Tb em diversos solventes.

8. REFERÊNCIAS

1. Xu, H. *et al.* A Unique white electroluminescent one-dimensional europium(III) coordination polymer. *J. Mater. Chem. C* **3**, 1893–1903 (2015).
2. Cui, Y., Chen, B. & Qian, G. Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications. *Coord. Chem. Rev.* **273–274**, 76–86 (2014).
3. Stanley, J. M. & Holliday, B. J. Luminescent lanthanide-containing metallopolymers. *Coord. Chem. Rev.* **256**, 1520–1530 (2012).
4. Cooke, M. W. & Hanan, G. S. Luminescent polynuclear assemblies. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1466 (2007).
5. Wolf, M. O. Recent advances in conjugated transition metal-containing polymers and materials. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **16**, 189–199 (2006).
6. Babel, L. *et al.* Cooperative loading of multisite receptors with lanthanide containers: An approach for organized luminescent metallopolymers. *Chem. Sci.* **9**, 325–335 (2018).
7. Zhang, Z. *et al.* The first example of Tb₃-containing metallopolymer-type hybrid materials with efficient and high color-purity green luminescence. *Dalton Trans.* **44**, 6229–41 (2015).
8. Hardy, C. G., Zhang, J., Yan, Y., Ren, L. & Tang, C. Metallopolymers with transition metals in the side-chain by living and controlled polymerization techniques. *Prog. Polym. Sci.* **39**, 1742–1796 (2014).
9. Zhang, Z. *et al.* Near-infrared (NIR) luminescent Zn(II)-Ln(III)-containing (Ln = Nd, Yb or Er) Wolf Type II metallopolymer hybrid materials. *Synth. Met.* **199**, 128–138 (2015).
10. Wang, D., Yuan, Y., Mardiyati, Y., Bubeck, C. & Koynov, K. From single chains to aggregates, how conjugated polymers behave in dilute solutions. *Macromolecules* **46**, 6217–6224 (2013).
11. Irina, S. *et al.* Monomer and metallopolymer compounds of Tb(III) as precursors for OLEDs. *Appl. Nanosci.* **9**, 787–793 (2019).
12. Turchetti, D. A. *et al.* A photophysical interpretation of the thermochromism of a polyfluorene derivative-europium complex. *J. Phys. Chem. C* **118**, 30079–30086 (2014).
13. Turchetti, D. A., Nolasco, M. M., Szczerbowski, D., Carlos, L. D. & Akcelrud, L.

- C. Light emission of a polyfluorene derivative containing complexed europium ions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 26238–26248 (2015).
14. Zhao, S.-N., Wang, G., Poelman, D. & Voort, P. Luminescent lanthanide MOFs: a unique platform for chemical sensing. *Materials (Basel)*. **11**, 572 (2018).
 15. Romanova, K. A., Freidzon, A. Y., Bagaturyants, A. A. & Galyametdinov, Y. G. Ab initio study of energy transfer pathways in dinuclear lanthanide complex of europium(III) and terbium(III) ions. *J. Phys. Chem. A* **118**, 11244–11252 (2014).
 16. Dong, Y., Cai, J., Fang, Q., You, X. & Chi, Y. Dual-emission of lanthanide metal-organic frameworks encapsulating carbon-based dots for ratiometric detection of water in organic solvents. *Anal. Chem.* **88**, 1748–1752 (2016).
 17. Campos, E. C. G. *et al.* Synthesis and characterization of a multifunctional conjugated polymer. *Adv. Condens. Matter Phys.* **2018**, 1–9 (2018).
 18. Hasegawa, Y., Kitagawa, Y. & Nakanishi, T. Effective photosensitized, electrosensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide complexes. *NPG Asia Mater.* **10**, 52–70 (2018).
 19. De Bettencourt-Dias, A. & Rossini, J. S. K. Ligand design for luminescent lanthanide-containing metallopolymers. *Inorg. Chem.* **55**, 9954–9963 (2016).
 20. Armelao, L. *et al.* Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coord. Chem. Rev.* **254**, 487–505 (2010).
 21. Tang, Q. *et al.* Lanthanide-organic complexes based on polyoxometalates: Solvent effect on the luminescence properties. *J. Solid State Chem.* **190**, 85–91 (2012).
 22. Meshkova, S. B. Dependence of the luminescence intensity of lanthanide complexes with β -diketones on the ligand form. *J. Fluoresc.* **10**, 333–338 (2000).
 23. Emelina, T. B., Kalinovskaya, I. V. & Mirochnik, A. G. Europium(III) complex with powerful antenna ligands: Interligand interaction. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **207**, 222–228 (2019).
 24. Miyata, K. *et al.* Chameleon luminophore for sensing temperatures: Control of metal-to-metal and energy back transfer in lanthanide coordination polymers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **52**, 6413–6416 (2013).
 25. Zhang, S., Nakai, Y., Tsuboi, T., Huang, Y. & Seo, H. J. Luminescence and microstructural features of Eu-activated LiBaPO₄ phosphor. *Chem. Mater.* **23**, 1216–1224 (2011).

26. Parker, D. Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions. *Coord. Chem. Rev.* **205**, 109–130 (2000).
27. Shinoda, S. & Tsukube, H. Luminescent lanthanide complexes as analytical tools in anion sensing, pH indication and protein recognition. *Analyst* **136**, 431–435 (2011).
28. Zeng, C.-H. *et al.* A new luminescent terbium 4-methylsalicylate complex as a novel sensor for detecting the purity of methanol. *Photochem. Photobiol.* **88**, 860–866 (2012).
29. Qu, X.-L., Zheng, X.-L. & Li, X. A series of transition metal-organic frameworks: crystal structures, luminescence properties, and sensitizing for luminescent Ln(III) ions in aqueous solution. *RSC Adv.* **6**, 69007–69015 (2016).
30. Hong, Y., Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z. Aggregation-induced emission: Phenomenon, mechanism and applications. *Chem. Commun.* 4332–4353 (2009).
31. Chen, Y., Lam, J. W. Y., Kwok, R. T. K., Liu, B. & Tang, B. Z. Aggregation-induced emission: fundamental understanding and future developments. *Mater. Horizons* **6**, 428–433 (2019).
32. Mei, J. *et al.* Aggregation-induced emission: the whole is more brilliant than the parts. *Adv. Mater.* **26**, 5429–5479 (2014).
33. Ren, Y., Lam, J. W. Y., Dong, Y., Tang, B. Z. & Wong, K. S. Enhanced emission efficiency and excited state lifetime due to restricted intramolecular motion in silole aggregates. *J. Phys. Chem. B* **109**, 1135–1140 (2005).
34. Förster, C. *et al.* Ddpd as expanded terpyridine: Dramatic effects of symmetry and electronic properties in first row transition metal complexes. *Inorganics* **6**, 86 (2018).
35. Bazzicalupi, C. *et al.* Coordination properties of polyamine-macrocycles containing terpyridine units. *Coord. Chem. Rev.* **252**, 1052–1068 (2008).
36. Blackman, A. G. Overcoming the chelate effect: Hypodentate coordination of common multidentate amine ligands. *Comptes Rendus Chim.* **8**, 107–119 (2005).
37. Mürner, H.-R., Chassat, E., Thummel, R. P. & Bünzli, J.-C. G. Strong enhancement of the lanthanide-centred luminescence in complexes with 4-alkylated 2,2';6',2''-terpyridines. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2809–2816 (2000).
38. Schubert, U. S., Winter, A., Newkome, G. R. & B, J. Terpyridine-based materials: for catalytic, optoelectronic and life science applications. *Supramolecular*

Chemistry (2011).

39. Cavalli, V. Estudos de fluorescência de corantes solvatocrômicos. Dissertação de Mestrado. *Centro de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal de Santa Catarina* (2000).
40. Turchetti, D. A. Síntese e caracterização de sistemas poliméricos conjugados contendo íon európio: correlações entre estrutura, superestrutura e propriedades eletro-ópticas. Tese de Doutorado. *Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná* (2015).
41. Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH **8**, (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001).
42. Pesquisadores em polímeros ganham Nobel de Química. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **10**, 3, E16 (2000).
43. Rocha-filho, R. C. Nobel 2000, Polímeros condutores: Descoberta e aplicações. *Química* **12**, 4 (2000).
44. Hümmelgen, I. a., Roman, L. S. & Lima, J. R. De. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. *Polímeros* **8**, 55–63 (1998).
45. Zanlorenzi, C. Aplicação de métodos de química teórica no estudo de polímeros condutores para o desenvolvimento de camadas ativas de dispositivos fotovoltaicos. Tese de Doutorado. *Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná* (2015).
46. Banerji, A., Tausch, M. W. & Scherf, U. Classroom experiments and teaching materials on OLEDs with semiconducting polymers. *Educ. Química* **24**, 17–22 (2013).
47. Heeger, A. J. Semiconducting polymers: The third generation. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2354–2371 (2010).
48. Saini, P. & Arora, M. Microwave absorption and EMI shielding behavior of nanocomposites based on intrinsically conducting polymers, graphene and carbon nanotubes. *New Polym. Spec. Appl.* 71–112 (2012).
49. Suzuki, A. Carbon–carbon bonding made easy. *Chem. Commun.* 4759 (2005).
50. Roy, D. & Uozumi, Y. Recent advances in palladium-catalyzed cross-coupling reactions at ppm to ppb molar catalyst loadings. *Adv. Synth. Catal.* **360**, 602–625 (2018).
51. Tamao, K., Sumitani, K. & Kumada, M. Selective carbon-carbon bond formation

- by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4374–4376 (1972).
52. Mizoroki, T., Mori, K. & Ozaki, A. arylation of olefin with aryl iodide catalyzed by palladium. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 581–581 (1971).
 53. Heck, R. F. & Nolley, J. P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *J. Org. Chem.* **37**, 2320–2322 (1972).
 54. Shao, L.-X. & Shi, M. Facile synthesis of 2-alkynyl buta-1,3-dienes via sonogashira cross-coupling methodology. *J. Org. Chem.* **70**, 8635–8637 (2005).
 55. Stille, J. K. Palladium catalyzed coupling of organotin reagents with organic electrophiles. *Pure Appl. Chem.* **57**, 1771–1780 (1985).
 56. Negishi, E., Luo, F.-T. & Rand, C. L. Stereo- and regioselective routes to allylic silanes. *Tetrahedron Lett.* **23**, 27–30 (1982).
 57. Batalha, P. N., Sagrillo, F. S. & Gama, I. L. C—C cross-coupling: New methodologies, applications and discoveries over the last few years. *Rev. Virtual Química* **6**, 494–550 (2014).
 58. Campos, E. C. G. Síntese e caracterização das propriedades eletroópticas de dois copolímeros alternados de fluoreno e terpiridina. Dissertação de Mestrado. *Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná* (2017).
 59. Miyaura, N. & Suzuki, A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.* **95**, 2457–2483 (1995).
 60. Felpin, F. X., Fouquet, E. & Zakri, C. Improved Suzuki-Miyaura reactions of aryldiazonium salts with boronic acids by tuning palladium on charcoal catalyst properties. *Adv. Synth. Catal.* **351**, 649–655 (2009).
 61. Carson, F. *et al.* Influence of the base on Pd@MIL-101-NH₂(Cr) as catalyst for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. *Chem. - A Eur. J.* **21**, 10896–10902 (2015).
 62. Bäckvall, J.-E. Palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis - scientific background on the Nobel Prize in chemistry 2010. *R. Swedish Acad. Sci.* **50005**, 1–12 (2010).
 63. Ren, X., Kong, S., Shu, Q. & Shu, M. Palladium nanoparticles supported on a porous organic polymer: An efficient catalyst for Suzuki-Miyaura and Sonogashira coupling reactions. *Chinese J. Chem.* **34**, 373–380 (2016).
 64. Soducha, J., Olech, K., Agnieszka, Ś., Zaj, D. & Cabaj, J. Recent advances of

- modern protocol for C—C bonds — the Suzuki cross-coupling. *J. Chem. Educ.* **3**, 19–32 (2013).
65. Gholinejad, M., Seyedhamzeh, M., Razeghi, M., Najera, C. & Kompany-Zareh, M. Iron oxide nanoparticles modified with carbon quantum nanodots for the stabilization of palladium nanoparticles: An efficient catalyst for the Suzuki reaction in aqueous media under mild conditions. *ChemCatChem* **8**, 441–447 (2016).
66. Komiya, S. Synthesis of organometallic compounds: A practical guide. *J. Wiley & Sons Ltd.* 1–442 (1997).
67. Nobre, S. M. Reações de acoplamento C—C: Desenvolvimento de sistemas catalíticos, estudo do mecanismo e aplicação na síntese do *trans*-resveratrol. Tese de Doutorado. *Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul* (2008).
68. Guerra, C. Z. Estudo de reações de acoplamento de Suzuki de brometos de vinila catalisadas por compostos de níquel. Dissertação de Mestrado. *Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul* (2012).
69. Carrow, B. P. & Hartwig, J. F. Distinguishing between pathways for transmetalation in Suzuki–Miyaura reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2116–2119 (2011).
70. Eichler, T. Z. N. Acoplamento Suzuki–Miyaura: Uso de glicerol para síntese de ésteres arilboronatos e como solvente, e síntese de atropoisômeros. Tese de Doutorado. *Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul* (2012).
71. Nguyen, M. T. & Holliday, B. J. Direct insights into metal-induced conductivity enhancement in conducting metallopolymers. *Chem. Commun.* **51**, 8610–8613 (2015).
72. Turchetti, D. A., Nolasco, M. M., Szczerbowski, D., Carlos, L. D. & Akcelrud, L. C. Light emission of a polyfluorene derivative containing complexed europium ions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 26238–26248 (2015).
73. Feng, W. *et al.* Near-infrared (NIR) luminescent metallopolymers based on Ln₄(Salen)₄ nanoclusters (Ln = Nd or Yb). *J. Mater. Chem. C* **2**, 1489 (2014).
74. Jiang, J. X. *et al.* High-efficiency white-light-emitting devices from a single polymer by mixing singlet and triplet emission. *Adv. Mater.* **18**, 1769–1773 (2006).
75. Turchetti, D. A. *et al.* Ratiometric thermochromism in europium-containing

- conjugated polymer. *Polymer (Guildf)*. **177**, 65–72 (2019).
76. Ho, C. L. & Wong, W. Y. Metal-containing polymers: Facile tuning of photophysical traits and emerging applications in organic electronics and photonics. *Coordination Chemistry Reviews* **255**, 2469–2502 (2011).
 77. Zhou, H. C., Long, J. R. & Yaghi, O. M. Introduction to metal-organic frameworks. *Chemical Reviews* **112**, 673–674 (2012).
 78. Zhong, H. *et al.* Synergistic electroreduction of carbon dioxide to carbon monoxide on bimetallic layered conjugated metal-organic frameworks. *Nat. Commun.* **11**, 1409 (2020).
 79. Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K. & Houk, R. J. T. Luminescent metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1330–1352 (2009).
 80. Giliopoulos, D., Zamboulis, A., Giannakoudakis, D., Bikiaris, D. & Triantafyllidis, K. Polymer/metal organic Framework (MOF) nanocomposites for biomedical applications. *Molecules* **25**, 185 (2020).
 81. An, J., Geib, S. J. & Rosi, N. L. Cation-triggered drug release from a porous zinc-adeninate metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8376–8377 (2009).
 82. Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, Part II: Underlying theories. *Journal of Chemical Education* **45**, 643–648 (1968).
 83. Feng, J. & Zhang, H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: A review. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 387–410 (2013).
 84. Smentek, L. & Kedzior, A. Efficiency of the energy transfer in lanthanide-organic chelates; spectral overlap integral. *J. Lumin.* **130**, 1154–1159 (2010).
 85. Meyer, L. V., Schönfeld, F. & Müller-Buschbaum, K. Lanthanide based tuning of luminescence in MOFs and dense frameworks – from mono- and multimetal systems to sensors and films. *Chem. Commun.* **50**, 8093 (2014).
 86. Bünzli, J.-C. G., Chauvin, A.-S., Kim, H. K., Deiters, E. & Eliseeva, S. V. Lanthanide luminescence efficiency in eight- and nine-coordinate complexes: Role of the radiative lifetime. *Coord. Chem. Rev.* **254**, 2623–2633 (2010).
 87. Choppin, G. R. & Peterman, D. R. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **174**, 283–299 (1998).
 88. D'Aléo, A., Pointillart, F., Ouahab, L., Andraud, C. & Maury, O. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-infra-red. *Coord. Chem. Rev.* **256**, 1604–1620 (2012).

89. Sears, M. E. Chelation: Harnessing and enhancing heavy metal detoxification – A review. *Sci. World J.* **2013**, e219840 (2013).
90. de Bettencourt-Dias, A., Barber, P. S. & Viswanathan, S. Aromatic N-donor ligands as chelators and sensitizers of lanthanide ion emission. *Coord. Chem. Rev.* **273–274**, 165–200 (2014).
91. Kumar, R., Makrandi, J. K., Singh, I. & Khatkar, S. P. Preparation and photoluminescent properties of europium complexes with methoxy derivatives of 2'-hydroxy-2-phenylacetophenones. *J. Lumin.* **128**, 1297–1302 (2008).
92. Li, H.-F. *et al.* Highly luminescent bis-diketone lanthanide complexes with triple-stranded dinuclear structure. *Dalton Trans.* **41**, 900–7 (2012).
93. De Sousa Filho, P. C., Lima, J. F. & Serra, O. A. From lighting to photoprotection: Fundamentals and applications of rare earth materials. *J. Braz. Chem. Soc.* **26**, 2471–2495 (2015).
94. Jiang, S. Da, Wang, B. W. & Gao, S. Advances in lanthanide single-ion magnets. *Struct. Bond.* **164**, 111–142 (2014).
95. Dieke, G. H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. *Am. J. Phys.* **38**, 399 (1963).
96. Carnall, W. T., Goodman, G. L., Rajnak, K. & Rana, R. S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃. *J. Chem. Phys.* **90**, 3443–3457 (1989).
97. Reichardt, C. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. 3rd Ed. Wiley–VCH. (2003).
98. Ramos, T. N. Efeitos de solventes nos espectros de absorção e emissão da dimethoxy curcumin. Dissertação de Mestrado. *Instituto de Física da Universidade de São Paulo* (2015).
99. Testoni, F. M., Ribeiro, E. A., Giusti, L. A. & Machado, V. G. Merocyanine solvatochromic dyes in the study of synergistic effects in mixtures of chloroform with hydrogen–bond accepting solvents. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **71**, 1704–1711 (2009).
100. Mukhopadhyay, A., Mandal, K. J. & Moorthy, J. N. Anionic merocyanine dyes based on thiazol-2-hydrazides: Reverse solvatochromism, preferential solvation and multiparametric approaches to spectral shifts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 4149–4159 (2018).
101. Nigam, S. & Rutan, S. Principles and applications of solvatochromism. *Appl.*

- Spectrosc.* **55**, 362A-370A (2001).
102. Wang, L., Yang, L., Li, L. & Cao, D. The synthesis and highly sensitive detection of water content in THF using a novel solvatochromic AIE polymer containing diketopyrrolopyrrole and triphenylamine. *New J. Chem.* **40**, 6706–6713 (2016).
 103. Reichardt, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chem. Rev.* **94**, 2319–2358 (1994).
 104. Langhals, H. Polarity of binary liquid mixtures. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **89**, 724–733 (1982).
 105. Kosower, E. The effect of solvent on spectra. correlation of spectral absorption data with Z-values. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3261–3267 (1958).
 106. Paley, M. S., McGill, R. A., Howard, S. C., Wallace, S. E. & Harris, J. M. Solvatochromism: A new method for polymer characterization. *Macromolecules* **23**, 4557–4564 (1990).
 107. Sadaoka, Y., Sakai, Y. & Murata, Y. Optical humidity and ammonia gas sensors using Reichardt's dye-polymer composites. *Talanta* **39**, 1675–1679 (1992).
 108. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy. Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, New York, USA, 3rd Ed. (2006).
 109. Bhavya, P. *et al.* Effect of viscosity and dielectric constant variation on fractional fluorescence quenching analysis of coumarin dye in binary solvent mixtures. *Luminescence* **33**, 933–940 (2018).
 110. Melavanki, R. M., Kusanur, R. A., Kadadevaramath, J. S. & Kulakarni, M. V. Quenching mechanisms of 5BAMC by aniline in different solvents using Stern–Volmer plots. *J. Lumin.* **129**, 1298–1303 (2009).
 111. Kadadevaramath, J. S., Malimath, G. H., Melavanki, R. M. & Patil, N. R. Static and dynamic model fluorescence quenching of laser dye by carbon tetrachloride in binary mixtures. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **117**, 630–634 (2014).
 112. Ciotta, E., Proposito, P. & Pizzoferrato, R. Positive curvature in Stern–Volmer plot described by a generalized model for static quenching. *J. Lumin.* **206**, 518–522 (2019).
 113. Zhao, X., Jiang, H. & Schanze, K. S. Polymer chain length dependence of amplified fluorescence quenching in conjugated polyelectrolytes. *Macromolecules* **41**, 3422–3428 (2008).
 114. van de Weert, M. & Stella, L. Fluorescence quenching and ligand binding: A

- critical discussion of a popular methodology. *J. Mol. Struct.* **998**, 144–150 (2011).
115. Kielar, F. *et al.* A mechanistic study of the dynamic quenching of the excited state of europium(III) and terbium(III) macrocyclic complexes by charge– or electron transfer. *Org. Biomol. Chem.* **5**, 2975–2982 (2007).
 116. Lo, W.-S., Wong, W.-T. & Law, G.-L. Friend or foe? The role of solvents in non-triplet, intraligand charge transfer sensitization of lanthanide(III) luminescence. *RSC Adv.* **6**, 74100–74109 (2016).
 117. Lis, S. Luminescence spectroscopy of lanthanide(III) ions in solution. *J. Alloys Compd.* **341**, 45–50 (2002).
 118. Bünzli, J. C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **293–294**, 19–47 (2015).
 119. Hu, R. *et al.* Understanding the aggregation induced emission enhancement for a compound with excited state intramolecular proton transfer character. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2044–2051 (2011).
 120. Zhang, Y. *et al.* Aggregation-induced emission enhancement and mechanofluorochromic properties of α -cyanostilbene functionalized tetraphenyl imidazole derivatives. *J. Mater. Chem. C* **4**, 2971–2978 (2016).
 121. Bricks, J. L., Slominskii, Y. L., Panas, I. D. & Demchenko, A. P. Fluorescent J-aggregates of cyanine dyes: Basic research and applications review. *Methods and Applications in Fluorescence* **6**, 012001 (2018).
 122. Ou, C. J. *et al.* Dimerization effect of fluorene-based semiconductors on conformational planarization for microcrystal lasing. *J. Mater. Chem. C* **5**, 5345–5355 (2017).
 123. Collison, C. J., Rothberg, L. J., Treemaneeekarn, V. & Li, Y. Conformational effects on the photophysics of conjugated polymers: A two species model for MEH-PPV spectroscopy and dynamics. *Macromolecules* **34**, 2346–2352 (2001).
 124. Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 09. *Gaussian, Inc., Wallingford CT, USA* (2009).
 125. Turchetti, D. A. *et al.* Photophysical properties of a fluorene-bipyridine copolymer and its complexes with europium. *Synth. Met.* **162**, 35–43 (2012).
 126. Campos, E. C. G. *et al.* Solvent-induced terbium-emission in a fluorene-coterpypyridine metallopolymer. *Polymer*. **229**, 123990 (2021).
 127. Solomons, T. W. G. & Fryhle, C. *Organic Chemistry*. 10th Ed. John Wiley & Sons (2009).
 128. Atkins, P. & Paula, J. De. *Atkins' physical chemistry*. 8th Ed. OUP Oxford. (2009).

129. Dar, W. A., Ahmed, Z. & Iftikhar, K. Cool white light emission from the yellow and blue emission bands of the Dy(III) complex under UV-excitation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **356**, 502–511 (2018).
130. Weckhuysen, B. M. *et al.* Synthesis, spectroscopy and catalysis of [Cr(acac)₃] complexes grafted onto MCM-41 materials: Formation of polyethylene nanofibres within mesoporous crystalline aluminosilicates. *Chem. - A Eur. J.* **6**, 2960–2970 (2000).
131. Demircioğlu, Z., Yeşil, A. E., Altun, M., Bal-Demirci, T. & Özdemir, N. X-ray structure determination, hirshfeld surface analysis, spectroscopic (FT-IR, NMR, UV-Vis, fluorescence), non-linear optical properties, Fukui function and chemical activity of 4'-(2,4-dimethoxyphenyl)-2,2':6',2"-terpyridine. *J. Mol. Struct.* **1162**, 96–108 (2018).
132. Silverstein, R. M. *et al.* *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 8th Ed. John Wiley & Sons (2005).
133. Puthiyottil, R., Varghese, S. & Guthrie, J. Enhancing the fluorescence of a europium complex by co-doping with terbium. *Soc. Plast. Eng.* 13–15 (2012).
134. Zhao, C., Song, Y., Qu, K., Ren, J. & Qu, X. Luminescent rare-earth complex covalently modified single-walled carbon nanotubes: Design, synthesis, and DNA sequence-dependent red luminescence enhancement. *Chem. Mater.* **22**, 5718–5724 (2010).
135. Bekiari, V. & Lianos, P. Photophysical behavior of terpyridine-lanthanide ion complexes incorporated in a poly(*N,N*-dimethylacrylamide) hydrogel. *Langmuir* **22**, 8602–8606 (2006).
136. Poonam *et al.* Synthesis, photoluminescence and biological properties of terbium(III) complexes with hydroxyketone and nitrogen containing heterocyclic ligands. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **152**, 304–310 (2016).
137. Nolasco, M. M. *et al.* A green-emitting α -substituted β -diketonate Tb³⁺ phosphor for ultraviolet LED-based solid-state lighting. *J. Coord. Chem.* **67**, 4076–4089 (2014).
138. Singh, D. *et al.* Preparation and photoluminescence enhancement in terbium(III) ternary complexes with β -diketone and monodentate auxiliary ligands. *Cogent Chem.* **2**, 1134993 (2016).
139. Ghosh, S., Abbas, Z., Dasari, S. & Patra, A. K. Luminescent Eu³⁺ and Tb³⁺ complexes of 4-aminophenyl terpyridine (ptpy): Photophysical aspects, DNA and

- serum protein binding properties. *J. Lumin.* **187**, 46–52 (2017).
140. L. Mario. Polyfluorenes Twenty years of progress. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **39**, 2867–2873 (2001).
 141. Farcas, A., Tregnago, G., Resmerita, A.-M., Aubert, P.-H. & Cacialli, F. Synthesis and photophysical characteristics of polyfluorene polyrotaxanes. *Beilstein J. Org. Chem.* **11**, 2677–2688 (2015).
 142. Deng, Y., Yuan, W., Jia, Z. & Liu, G. H- and J-aggregation of fluorene-based chromophores. *J. Phys. Chem. B* **118**, 14536–14545 (2014).
 143. Más-Montoya, M. & Janssen, R. A. J. The effect of H- and J-aggregation on the photophysical and photovoltaic properties of small thiophene-pyridine-DPP molecules for bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1605779 (2017).
 144. Toledo, D. *et al.* Influence of structural changes on photophysical properties of terpyridine derivatives: Experimental studies and theoretical calculations. *J. Mol. Struct.* **1153**, 282–291 (2018).
 145. Housecroft, C. E. 4,2':6',4''-Terpyridines: Diverging and diverse building blocks in coordination polymers and metallomacrocycles. *Dalt. Trans.* **43**, 6594–6604 (2014).
 146. Gao, Y., Rajwar, D. & Grimsdale, A. C. Self-assembly of conjugated units using metal-terpyridine coordination. *Macromol. Rapid Commun.* **35**, 1727–1740 (2014).
 147. Campos, E. C. G. *et al.* Viscosity-induced dual-emission of europium ions containing metallopolymer. *Synth. Met.* **273**, 116686 (2021).
 148. Zhou, P., Li, P., Zhao, Y. & Han, K. Restriction of flip-flop motion as a mechanism for aggregation-induced emission. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 6929–6935 (2019).
 149. Kerim, F. M. A., Aly, H. F. & El-Agramy, A. infrared absorption spectra of some lanthanide acetylacetonate complexes. *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A* **85**, 559–566 (1977).
 150. Zhao, Z. X. & Liu, G. F. Lanthanide complexes with acetylacetonate and 5,10,15,20-tetra[para-(4-fluorobenzoyloxy)-meta-methoxy]phenylporphyrin. *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* **32**, 465–473 (2002).
 151. Nolasco, M. M. *et al.* A green-emitting α -substituted β -diketonate Tb³⁺ phosphor for ultraviolet LED-based solid-state lighting. *J. Coord. Chem.* **67**, 4076–4089 (2014).

ANEXO 1 – Participações em Congressos e Workshops

Campos, E. C. G.; Zanlorenzi, C.; Turchetti, D. A.; Akcelrud, L. C. "*Synthesis and Characterization of a Conjugated Metallopolymer Complexed with Terbium Ions*", 41^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2018. Foz do Iguaçu – PR.
❖ Apresentação de pôster.

Campos, E. C. G.; Zanlorenzi, C.; Turchetti, D. A.; Akcelrud, L. C. "*Synthesis and Characterization of a Conjugated Metallopolymer Complexed with Terbium Ions*", 41^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2018. Foz do Iguaçu – PR.
❖ Sessão coordenada.

Emerson Cortez Gallego Campos, Cristiano Zanlorenzi, Denis Augusto Turchetti e Leni Akcelrud "*Quenching Assisted by Solvents on the Luminescence of a Metallopolymer Containing Terbium Ions*". *Brazilian Materials Research Society (SBPMat)*, 2019. Balneário Camboriú – SC.
❖ Apresentação de pôster.

Emerson Cortez Gallego Campos, "*Solvent-Induced Emission of Metallopolymer Containing Europium Ions*". Workshop INEO 2021, 2021. Formato Virtual.
(<https://www.youtube.com/watch?v=VtjHAN-5p7Y&t=27s>)
❖ Apresentação de pôster.

ANEXO 2 – Publicações em Periódicos

Emerson C.G. Campos; Denis A. Turchetti; Cristiano Zanlorenzi; Raquel A. Domingues; Luís G.T.A. Duarte; Teresa D.Z. Atvars and Leni Akcelrud. *Solvent-induced terbium-emission in a fluorene-co-terpyridine metallopolymer*. **Polymer**, v. 229, August 2021, 123990, 2021.

Emerson C.G. Campos; Denis A. Turchetti; Alisson J. Santana; Raquel A. Domingues; Luís G.T.A. Duarte; Teresa D.Z. Atvars and Leni Akcelrud. *Viscosity-induced dual-emission of europium ions containing metallopolymer*. **Synthetic Metals**, v. 273, March 2021, 116686, 2021.

Emerson C.G. Campos; Cristiano Zanlorenzi; Bruno F. Nowacki; Gabriela M. Miranda; Denis A. Turchetti and Leni C. Akcelrud. *Synthesis and Characterization of a Multifunctional Conjugated Polymer*. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2018, 1–9, 2018.