



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA



DOMINIQUE CELESTE DE ARAÚJO DIAS

**COMPLEXOS ZnABPT-X (X = NO₃, SO₄ e Cl) COMO POTENCIAIS
DOSÍMETROS DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

RECIFE, 2021

DOMINIQUE CELESTE DE ARAÚJO DIAS

**COMPLEXOS ZnABPT-X (X = NO₃, SO₄ e Cl) COMO POTENCIAIS
DOSÍMETROS DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

Trabalho de conclusão apresentado à
Coordenação do Curso de Bacharelado
em Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como parte dos requisitos à
obtenção do grau de bacharel em
química.

Orientação: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Coorientador: Dr. Leonis Lourenço da Luz

RECIFE, 2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Dias, Dominique Celeste de Araújo.

Complexos ZnABPT-X (X = NO₃, SO₄ e Cl) como potenciais dosímetros de radiação ultravioleta. / Dominique Celeste de Araújo Dias. - Recife, 2021.
56 : il., tab.

Orientador(a): Severino Alves Júnior

Coorientador(a): Leonis Lourenço da Luz

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Química - Bacharelado, 2021.

Inclui referências, anexos.

1. Triazol. 2. Complexos. 3. Fotocromismo. 4. Acidocromismo. 5. Luminescência. I. Alves Júnior, Severino. (Orientação). II. Luz, Leonis Lourenço da. (Coorientação). IV. Título.

540 CDD (22.ed.)

COMPLEXOS ZnABPT-X (X = NO₃, SO₄ e Cl) COMO POTENCIAIS DOSÍMETROS DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

O presente trabalho de conclusão de curso foi julgado adequado para a obtenção do título de bacharel em química pela Universidade Federal de Pernambuco e aprovado em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora.

Aprovada em: 07 de maio de 2021

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Departamento de Química Fundamental – UFPE (Orientador)

Prof^a. Dr^a. Juliana Angeiras Batista da Silva

Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza (CAA) – UFPE – (Membro Externo)

Prof^a. Dr^a. Marcella Auxiliadora de Melo Lucena

Departamento de Química Fundamental – UFPE – (Membro Interno)

RECIFE, 2021

AGRADECIMENTOS

À minha avó materna, Maria Celeste, que é a minha maior inspiração em tudo, e que me ensinou a ser forte, independente e justa. A senhora foi o meu maior exemplo de amor, carinho e dedicação.

À minha avó paterna, Elizabete Menezes, outro exemplo de mulher forte na minha vida e que, apesar de ter aquele “jeitinho bruto de ser”, sempre arrumava uma maneira de tornar o meu dia mais feliz.

Aos meus pais, agradeço por todo amor, carinho, apoio, suporte e, de vez em quando, uns puxões de orelha. Sem vocês eu não seria quem eu sou hoje.

À minha irmã, porque se eu não colocar, ela vai chorar. Espero que esse seja um bom lembrete para que no futuro você deixar de chorar por tudo, viu? Te amo.

Aos meus tios e tias, por acreditarem em mim e tornar isso possível. O suporte de vocês foi imprescindível.

À minha prima Elizabeth e meu amigo Andrews, agradeço por todo o apoio dado nos momentos mais difíceis e todas as risadas compartilhadas durante todo esse tempo. Sorte a minha ter vocês ao meu lado.

Às minhas amigas e amigos, agradeço por todas as conversas, risadas, saídas e noites viradas de estudo. Em especial, quero agradecer a Clara, Rebeca e Thamires. Vocês tornam a minha vida mais leve.

Ao coorientador, Leonis L. da Luz, por ser essa pessoa incrível, por todo conhecimento compartilhado, pelos conselhos e risadas.

Ao Prof. Severino A. Júnior pelas oportunidades dadas, conversas e conhecimento compartilhado durante todo o período de graduação.

Ao grupo BSTR, pela contribuição fundamental no desenvolvimento deste trabalho, e aos órgãos de fomento, FACEPE e CNPq pelo suporte financeiro às bolsas concedidas para realização das pesquisas.

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados complexos ZnABPT-X (ABPT = 4-amino-3,5-di-2-piridil-4H-1,2,4-triazol; X = NO₃, SO₄ e Cl) através do método de precipitação direta (cristalização por saturação). Foram obtidos monocristais para o complexo ZnABPT-NO₃, que permitiram a resolução da estrutura e obtenção da fórmula molecular [Zn(ABPT)₂(H₂O)₂](NO₃)₂. Além disso, este complexo foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios x de pó (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-visível) e espectroscopia de fotoluminescência. Mediante exposição à radiação UV, o complexo ZnABPT-NO₃ apresentou comportamento fotocromico, o qual levou a pequenas alterações no padrão de difração de raios X de pó, como resultado da mudança de posição de átomos de H. Os espectros de FTIR permitiram rastrear o movimento dos próton a partir do ligante ABPT para o contra-íon NO₃⁻, configurando a ocorrência de transferência de prótons intermolecular, no estado excitado. Esta propriedade torna o complexo ZnABPT-NO₃ um candidato em potencial para o desenvolvimento de um dosímetro de radiação UV. Além do fotocromismo, o complexo ZnABPT-NO₃ também apresentou propriedades acidocrômicas, indicando que este complexo também pode servir como sensor de ácidos. Foram preparados filmes de poliprolactona (PCL) com diferentes razões em massa ZnABPT-NO₃/PCL. Os filmes poliprolactona com o complexo ZnABPT-NO₃ mantiveram o comportamento fotocromico do complexo, viabilizando a utilização destes híbridos para o desenvolvimento de um dosímetro pessoal de radiação ultravioleta. Os complexos ZnABPT-SO₄ e ZnABPT-Cl, também apresentaram comportamento fotocromico observado através da espectroscopia de fotoluminescência, indicando que, para o complexo ZnABPT, a transferência de próton independe da natureza do contra-íon.

PALAVRAS-CHAVE: Triazol. Complexos. Fotocromismo. Acidocromismo.

ABSTRACT

In this work, ZnABPT-X complexes (ABPT = 4-amino-3,5-di-2-pyridyl-4H-1,2,4-triazole; X = NO₃, SO₄, and Cl) were synthesized using the direct precipitation method (saturation crystallization). Monocrystals were obtained for the ZnABPT-NO₃ complex, allowing for structure resolution and the determination of the molecular formula [Zn(ABPT)₂(H₂O)₂](NO₃)₂. Additionally, this complex was characterized by scanning electron microscopy, powder X-ray diffraction (XRD), infrared absorption spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-vis), and photoluminescence spectroscopy. Upon exposure to UV radiation, the ZnABPT-NO₃ complex exhibited photochromic behavior, leading to slight changes in the powder X-ray diffraction pattern due to the repositioning of H atoms. FTIR spectra tracked proton movement from the ABPT ligand to the NO₃ counter-ion, indicating intermolecular proton transfer in the excited state. This property makes the ZnABPT-NO₃ complex a potential candidate for the development of a UV radiation dosimeter. Besides photochromism, the ZnABPT-NO₃ complex also displayed acidochromic properties, suggesting its potential use as an acid sensor. Polylactone (PCL) films with different ZnABPT-NO₃/PCL mass ratios were prepared. PCL films with the ZnABPT-NO₃ complex maintained its photochromic behavior, enabling the use of these hybrids for the development of a personal UV radiation dosimeter. The ZnABPT-SO₄ and ZnABPT-Cl complexes also exhibited photochromic behavior, as observed through photoluminescence spectroscopy, indicating that, for the ZnABPT complex, proton transfer is independent of the counter-ion's nature.

KEYWORDS: Triazole. Complexes. Photochromism. Acidochromism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Imagem representativa de um composto de coordenação octaédrico.	15
Figura 2 –	(a) Fórmula estrutural do EDTA e (b) forma complexada do EDTA com o metal.....	17
Figura 3 –	(a) Fórmula estrutural de um beta-dicetona e (b) fórmula estrutural da acetilacetona (acac).	18
Figura 4 –	Representação das formas isoméricas do ligante triazol.....	19
Figura 5 –	Modo de coordenação bidentado do 1,2,3-triazol.....	20
Figura 6 –	Diagrama de Jablonski simplificado.	22
Figura 7 –	Espectros de absorção na região do UV-visível de duas formas moleculares, A e B. A forma B é resultado da irradiação da forma A [Fonte: Modificado de (COELHO, 2008)]......	23
Figura 8 –	Fórmula estrutural do ligante 4-amino-3,5-di-2-piridil-4H-1,2,4-triazol (ABPT).....	25
Figura 9 –	Micrografia do ZnABPT-NO ₃ mostrando (a) da distribuição e (b) de um único cristal.....	32
Figura 10 –	Imagens dos monocristais obtidos por recristalização do complexo ZnABPT-NO ₃ visto pela luz a) refletida e b) transmitida do estereomicroscópio.	32
Figura 11 –	A unidade assimétrica de ZnABPT-NO ₃ com elipsóides de 50% de probabilidade.	34
Figura 12 –	Principais interações moleculares responsáveis pelo empacotamento cristalino do composto [Zn(ABPT) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	35
Figura 13 –	Vista do empacotamento cristalino do complexo ZnABPT-NO ₃ ao longo do eixo c e suas principais ligações de hidrogênio.	36
Figura 14 –	Padrão de difração de raios x calculado a partir dos dados cif para monocristal e o padrão do pó do complexo ZnABPT-NO ₃	36

Figura 15 –	Espectros de absorção na região do infravermelho para o ABPT e ZnABPT-NO ₃	37
Figura 16 –	Espectros de absorção na região do ultravioleta em solução e no estado sólido para (a) ABPT e (b) ZnABPT-NO ₃	39
Figura 17 –	Representação gráfica de Kubelka-Munk $(\text{huF(R)})^2$ versus Energia	40
Figura 18 –	Espectros de emissão consecutivos do (a) ABPT e (b) ZnABPTNO ₃ no estado sólido.	41
Figura 19 –	(a) Padrão de difração de raios x calculado a partir dos dados cif para monocristal e padrão do pó do complexo ZnABPT-NO ₃ e ZnABPT-NO ₃ * e (b) Espectros de absorção na região do infravermelho para o ABPT, ZnABPT-NO ₃ e ZnABPT-NO ₃ *	42
Figura 20 –	Espectros de emissão ($\lambda_{\text{Ex}} = 320 \text{ nm}$) do ZnABPT-NO ₃ no estado sólido, antes e após sucessivos tratamentos com vapores de HCl e NH ₃	44
Figura 21 –	Espectros de emissão dos filmes com incorporação de 0, 5, 10 e 20% de ZnABPT-NO ₃	46
Figura 22 –	Espectros de emissão do filme de 20% medido (a) no centro e (b) na borda.	47
Figura 23 –	Espectros de emissão dos (a) ZnABPT-SO ₄ e (b) ZnABPT-Cl no estado sólido.	48

LISTA DAS TABELAS

Tabela 1 –	Causas da luminescência e suas fontes de excitação.	21
Tabela 2 –	Proporções massa/massa entre ZnABPT-NO ₃ e policaprolactona (PCL).	28
Tabela 3 –	Dados cristalográficos do ZnABPT-NO ₃	33
Tabela 4 –	Máximos de emissão e diferença entre eles para os 20° espectros dos complexos ZnABPT-SO ₄ , ZnABPT-NO ₃ e ZnABPT-Cl.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS E SÍMBOLOS

ABPT –	4-amino-3,5-di-2-piridil-4H-1,2,4-triazol
FTIR –	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>);
MEV –	Microscopia Eletrônica de Varredura;
PCL –	Policaprolactona;
UATR –	<i>Universal Attenuated Total Reflectance</i> ;
UV-vis –	Espectroscopia de Absorção da Região do Ultravioleta-Visível;
ZnABPT-Cl –	Complexo de Zinco com ABPT formado a partir do sal ZnCl ₂ ;
ZnABPT-NO₃ –	Complexo de Zinco com ABPT formado a partir do sal de Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O;
ZnABPT-SO₄ –	Complexo de Zinco com ABPT formado a partir do sal de ZnSO ₄ .7H ₂ O;
λ –	Comprimento de Onda;
λ_{Max} –	Comprimento de onda máximo de emissão/absorção;
λ_{Ex} –	Comprimento de onda de excitação;
Δ –	Variação;
Δλ –	Variação do comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
	COMPLEXOS METAL-ORGÂNICOS	15
2.1.1	Estrutura Química de Complexos Metal-Orgânicos.....	15
2.1.2	Complexos com Ligantes Triazólicos	19
2.1	2.1.2.1 Propriedades Fotoluminescentes de Complexos com Ligantes Triazólicos .	21
	2.1.2.2 Fotocromismo e Acidocromismo em Sistemas Contendo Triazóis	23
3	OBJETIVOS	26
	OBJETIVO GERAL.....	26
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
3.2		
4	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	REAGENTES.....	27
4.2	SÍNTESE DOS COMPLEXOS ZNABPT-X (X = NO ₃ , SO ₄ E CL)	27
4.3	PREPARAÇÃO DO FILME DE ZNABPT – NO ₃	28
4.4	INSTRUMENTAÇÃO	29
4.4.1	Difratometria de Raios x de pó	29
4.4.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	29
4.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	29
4.4.4	Espectroscopia de Absorção no UV-visível em Solução	29
4.4.5	Espectroscopia de Absorção no UV-Visível no Estado Sólido	30
5.1	4.4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
	COMPLEXO ZNABPT-NO ₃	31
5.1.1	Caracterização Morfológica	31
5.1.2	Caracterização Estrutural	33
5.1.3	Caracterização Fotofísica	38
5.1.3.1	Espectroscopia de Absorção na Região do UV-visível.....	38
5.1.3.2	Propriedades Luminescentes	40

5.1.4	Caracterizações do Complexo Após a Exposição à Radiação Ultravioleta ..	41
5.1.4.1	Acidocromismo	43
	FILMES DE PCL INCORPORADOS COM ZNABPT-NO ₃	45
	COMPLEXOS ZNABPT-X (X = SO ₄ E CL)	47
6	CONCLUSÕES	50
5.2	7 PERSPECTIVAS.....	52
5.3	8 REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

A química dos compostos de coordenação é bem estabelecida, porém, devido a pouca compreensão a respeito da sua constituição nos tempos iniciais, essas espécies receberam o nome de complexos. A primeira espécie a ser obtida foi o íon complexo tetraamincobre(II), cuja descoberta foi reportada pelo químico alemão Andréas Libavius, em 1597. Contudo, a base dessa nova química inorgânica foi dada por S. M. Jorgensen e Alfred Werner em meados de 1893 (NETO, 2016). A obtenção dos compostos de coordenação expandiu os olhares dos químicos, revolucionando a química inorgânica e alcançando a interface entre a química inorgânica e orgânica.

De forma geral, um composto de coordenação é qualquer composto que contém uma entidade de coordenação, ou seja, um íon ou uma molécula neutra que é composta de um átomo central, geralmente de um metal, ao qual está ligado a uma matriz circundante de outros átomos ou grupos de átomos, sendo cada um deles chamados de ligante (GOLD, 2019a). Dependendo do metal e do ligante utilizado, é possível conferir propriedades específicas para o composto de coordenação. Essa área da química abrange uma grande gama de aplicações como dispositivos optoeletrônicos, mostradores, lasers, sensores e várias outras.

Sabe-se que a exposição de forma indiscriminada à radiação ultravioleta pode causar problemas aos seres humanos. Por mais que hajam benefícios, os malefícios acarretados por ela à saúde humana precisam ser mitigados e, por isso, há um grande interesse da sociedade e da indústria de cosméticos para o desenvolvimento de meios de controle da exposição à radiação ultravioleta mais eficientes e com menores custos de produção. Existem equipamentos que tornam possível o monitoramento contínuo da densidade de energia solar em uma determinada área. Este equipamento é o radiômetro, que quantifica a radiação em termos de energia e potência. No entanto, a parte eletrônica do equipamento acaba por aumentar seu custo e impossibilita a sua utilização como dosímetro pessoal. Tendo em vista a possibilidade de conferir propriedades específicas aos compostos de coordenação, torna-se viável pensar em formas de tratar este problema quimicamente. Um dos meios é desenvolver materiais que respondam a estímulos causados quando expostos à radiação ultravioleta.

Dosímetros baseados em transferências de elétrons fotoinduzida, polímeros fotodegradáveis e compostos fotocromáticos são alternativas para a redução de custo

(OLIVEIRA JUNIOR, 2009). Um fenômeno conhecido e que pode ser de grande serventia para o problema relatado acima é o fotocromismo molecular, que é caracterizado pela rápida mudança de cor de um material após a exposição à radiação eletromagnética (GOLD, 2019b). Além disso, dependendo do mecanismo envolvido no fenômeno fotocromico, é possível que o material estudado possa atuar como sensor de outros processos, como sensores de pH, por exemplo. No caso de o material apresentar fotocromismo em decorrência da transferência de prótons inter/intramolecular, é muito provável que suas propriedades luminescentes também respondam a estímulos de pH. Essa resposta luminescente em resposta aos diferentes estímulos de pH é conhecida como acidocromismo (LI *et al.*, 2018).

Neste trabalho, foram obtidos três complexos metal-orgânicos, formado a partir do ligante 4-amino-3,5-di-2-piridil-4H-1,2,4-triazol coordenado ao zinco, mas com diferentes contra-íons. As propriedades luminescentes desses complexos foram investigadas, bem como a sua potencialidade de atuar como dosímetro pessoal de radiação ultravioleta.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

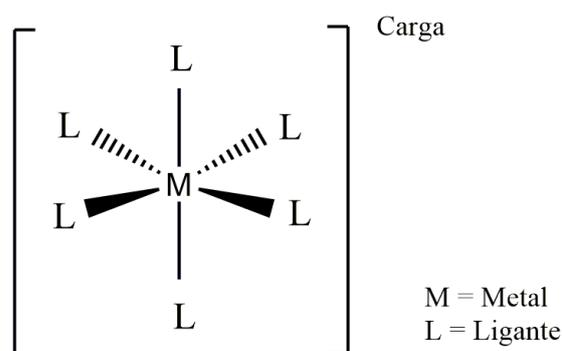
Complexos Metal-Orgânicos

2.1.1 Estrutura Química de Complexos Metal-Orgânicos

2.1 Considerando as moléculas como um ordenamento de átomos, as combinações de vários números de átomos de diferentes elementos é a forma mais geral de definir a área da química a ser pesquisada e desenvolvida. Tem sido demonstrado que uma grande parte do universo de grandes moléculas orgânicas podem ser geradas a partir da combinação de um conjunto limitado de elementos, como o hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio, enxofre e a série dos halogênios (FOSCATO *et al.*, 2014). Quando a lista de elementos é estendida para incluir metais de transição, lantanídeos e outros átomos considerados comuns na química (ex.: P, B e Si), passamos a ter um conjunto maior de possíveis combinações. Este se torna ainda mais extenso quando consideramos os variados números de coordenação de cada elemento (FOSCATO *et al.*, 2014). Essa química pode ser vista como uma ponte entre a química orgânica e inorgânica.

Os compostos de coordenação são formados por combinações entre um metal e ligantes (Figura 1). A ligação química entre esses compostos ocorre através da reação entre um ácido de Lewis (o átomo metálico central) com uma ou mais bases de Lewis (os ligantes). O átomo da base de Lewis que forma a ligação com o átomo central é chamado de átomo doador, porque ele doa o par de elétrons que vão formar a ligação covalente coordenada. Por ooutro lado, o átomo ou íon metálico, que atua como ácido de Lewis é o átomo que irá receber os pares de elétrons da base de Lewis.

Figura 1 – Imagem representativa de um composto de coordenação octaédrico.



Os ligantes podem ser classificados de acordo com o número de ligações que estabelecem ao átomo metálico central. Os ligantes que se coordenam através de um único átomo são chamados de monodentados. Quando o ligante se coordena através de dois átomos, ele é chamado de bidentado. Aqueles que se coordenam com três são chamados de tridentados. No caso de a coordenação envolver mais de três átomos, os ligantes são chamados de polidentados.

Ainda há uma diferença substancial quanto a forma de coordenar dos ligantes que possuem mais de um átomo doador de pares de elétrons em sua estrutura. Por exemplo, quando dois ou mais nitrogênios realizam uma ligação coordenada com um mesmo átomo metálico, o ligante é chamado de quelante e o complexo pode ser chamado de quelato. Por outro lado, quando cada um dos nitrogênios realizam uma ligação coordenada com átomos metálicos distintos, a ligação é dita em ponte (ATKINS, PETTER W.; JONES).

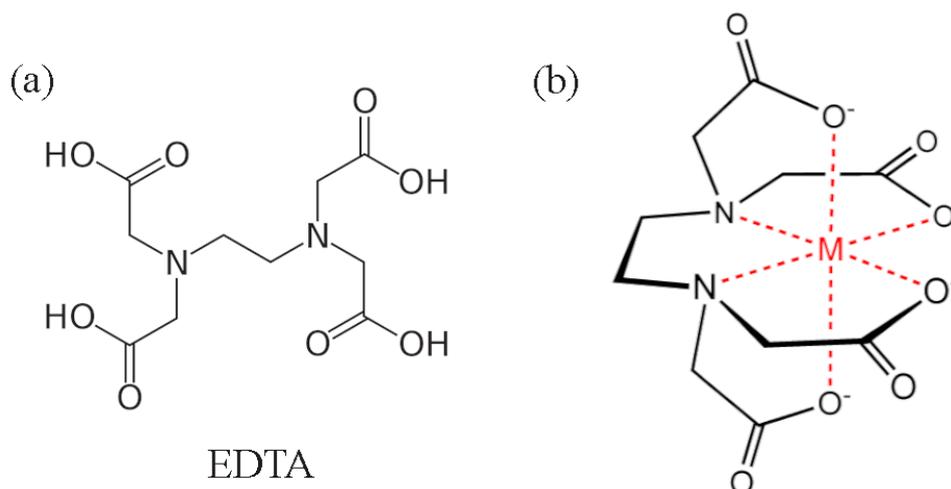
A forma que o ligante irá se coordenar é influenciada pelo número de coordenação do metal. Este, por sua vez, é determinado a partir da quantidade de átomos que estão diretamente ligados ao átomo central (GOLD, 2019). A estrutura, composição e a forma como o ligante se coordena ao metal irá conduzir a classificação do complexo formado. Um exemplo são os compostos organometálicos, que são caracterizados por possuírem ligações entre um ou mais átomos metálicos e um ou mais átomos de carbono de um ligante (GOLD, 2019).

Devido à existência de outros modos de coordenação diferentes do metal-carbono, houve a necessidade de busca ainda maior para saber a qual classe o composto de coordenação está inserido. Ainda não se chegou a um consenso de unificação da nomenclatura dos complexos metal-orgânicos. Ela pode ser encontrada nos artigos como metal-orgânicos ou até mesmo como metalorgânicos, tornando a busca sobre esses materiais um pouco mais difícil (SAN FELICES *et al.*, 2006; XU *et al.*, 2014). Além dessa peculiaridade, não foi encontrada nenhuma definição específica para este tipo de composto de coordenação. Isto nos leva a considerar que os complexos metal-orgânicos não possuem restrição quanto a coordenação do metal com o ligante orgânico, podendo ocorrer entre diferentes átomos que estão presentes na molécula orgânica.

Então, é possível assumir que os complexos metal-orgânicos fazem parte de um conjunto ao qual estão inseridos os complexos organometálicos e outros tipos de complexos que possuem a coordenação do metal com uma molécula orgânica. Devido à variedade de possibilidades de formação desses complexos, é possível modular suas propriedades utilizando ligantes ou metais específicos, direcionando seu uso para determinados fins. Muitos desses complexos são estudados devido às propriedades luminescentes, magnéticas e até mesmo atividades biológicas.

O ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) é um ligante cujos grupos coordenantes são carboxilatos e possuem uma versatilidade ímpar na sua forma de coordenação com o metal (Figura 2). Ele pode sofrer uma série de desprotonações, de forma que uma única molécula de EDTA pode se coordenar por vários pontos com um único átomo metálico. Muito usado na química analítica, o EDTA é um agente quelante que complexa a diversos cátions metálicos, formando precipitados estáveis (JOHNSTON; BERNARD; FLASCHKA, 1958).

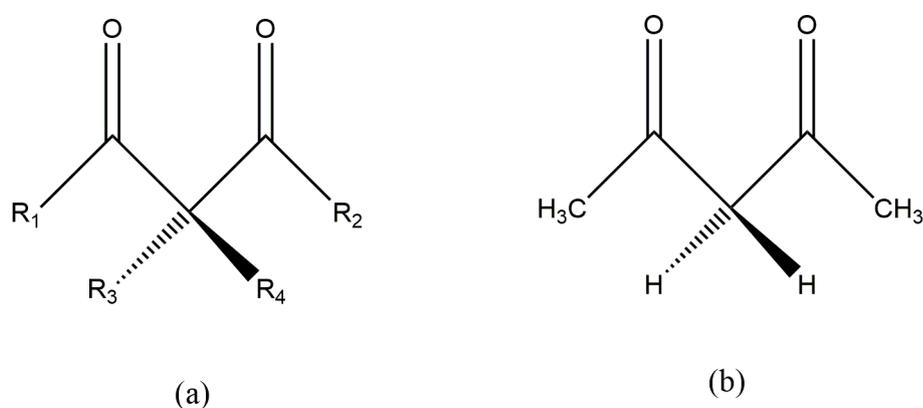
Figura 2 – (a) Fórmula estrutural do EDTA e (b) forma complexada do EDTA com o metal.



As *beta*-dicetonas (Figura 3) fazem parte de outro conjunto de ligantes muito utilizado quando o intuito é aprimorar as propriedades luminescentes dos íons lantanídeos. Dentre elas, a acetilacetona (acac) é a *beta*-dicetona mais simples (Figura 3b). O processo de aprimoramento da luminescência de complexos de B-Dic consiste

em sua atuação como antena¹, onde a *beta*-dicetona absorve a energia proveniente da radiação eletromagnética e a transfere eficientemente para o íon Ln³⁺. Além do efeito antena gerado por este ligante, ele também oferece um alto grau de simetria ao sistema, possibilitando a observação das transições a partir dos espectros de emissão e excitação (BATISTA, 2011).

Figura 3 – (a) Fórmula estrutural genérica de um beta-dicetona e (b) fórmula estrutural da acetilacetona (acac).



Quando os complexos metal-orgânicos se expandem e fazem ligações do tipo X-L-X-L (X= metais, cadeias ou clusters inorgânicos e L= ligantes orgânicos), surge uma nova classe de compostos que é conhecida como MOF, do inglês *Metal-Organic Framework*. A química desses compostos é considerada nova e é amplamente estudada em diversas áreas da química, como por exemplo na catálise, sistema de entrega de drogas, polimerização, separação e purificação e várias outras (JUNG *et al.*, 2011; SHIEH *et al.*, 2013; YAP; FOW; CHEN, 2017).

Há uma diferença substancial entre os complexos metal-orgânicos e as MOFs que interfere bastante nas suas propriedades e possíveis aplicações. As MOFs, por serem sólidos estendidos, possuem no seu cristalito infinitas redes porosas e canais bem definidos, mas apresentam limitações quando o assunto é a solubilidade. Diferentemente das MOFs, os complexos metal-orgânicos são unidades bem menores e discretas, contudo, quando apresenta porosidade na estrutura, elas podem ser

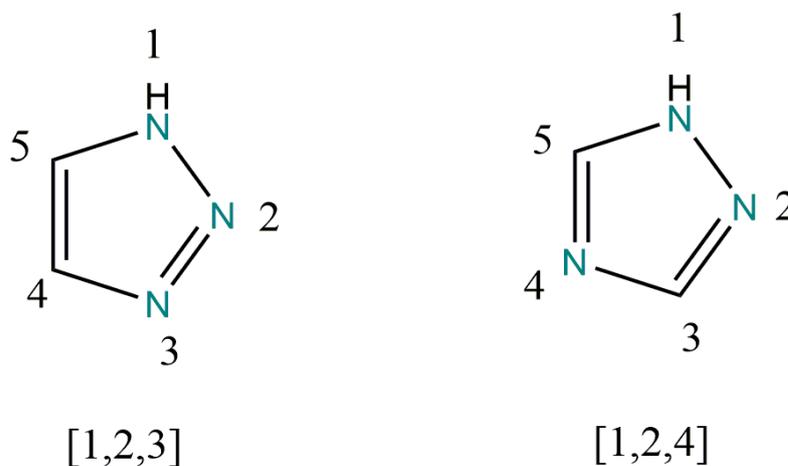
¹ Antena: ligante que atua como sensibilizador absorvendo a energia e transferindo de forma eficiente para o átomo metálico.

consideradas, com algumas restrições, unidades porosas solúveis de MOFs (DONG; LIU; CUI, 2021).

2.1.2 Complexos com Ligantes Triazólicos

O triazol é uma classe importante de compostos heterocíclicos que exibem grande variedade de atividades farmacológicas. Eles podem ser encontrados de duas formas isoméricas; como 1,2,3-triazol e 1,2,4-triazol (Figura 4).

Figura 4 – Representação das formas isoméricas do ligante triazol.

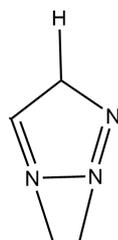


Os triazóis da figura 4 são cristais brancos a amarelo pálido, solúveis em água e álcool. O 1,2,3-triazol possui ponto de fusão de 23-25 °C e o 1,2,4-triazol possui ponto de fusão de 119-121 °C. Uma variedade de drogas que contêm o triazol como seu componente podem atuar como anticonvulsivantes, antimaláricos, antimicrobianos, antitumorais, antivirais, antidiabéticos, anticâncer e várias outras, comprovando assim a sua utilidade na área da saúde. Por isso, o núcleo triazólico passou a ser um grande foco de interesse entre os pesquisadores para desenvolver compostos que possuam atividades biológicas promissoras (KASHYAP; SILAKARI, 2018).

Devido à grande possibilidade de substituições dos radicais nos triazóis, o modo de coordenação do 1,2,3-triazol com átomos metálicos pode acontecer de diversas formas. Dentre as mais simples, quando o anel não é substituído, a ligação

pode ocorrer de forma bidentada (Figura 5) entre os nitrogênios vizinhos e o átomo metálico.

Figura 5 – Modo de coordenação bidentado do 1,2,3-triazol.



Coordenação com Metal/
Alquilação

Quando acontece a funcionalização/substituição dos grupos, dependendo do tamanho da cadeia e dos átomos presentes nela, a coordenação pode ocorrer entre um nitrogênio localizado no anel triazólico e outro átomo eletronegativo localizado no grupo substituinte. De maneira similar, a coordenação pode acontecer da mesma forma para o 1,2,4-triazol, mas é mais observada a coordenação bidentada com o metal ocorrendo entre um dos nitrogênios do anel triazólico e algum átomo eletronegativo localizado no grupo substituinte.

Os complexos sintetizados com esses ligantes são desenvolvidos e projetados a fim de garantir a sua aplicação para um fim específico. Um exemplo são os complexos obtidos por Zhang e colaboradores (ZHANG *et al.*, 2016), que resultou no estudo da interação desses complexos com proteínas e com o DNA tumoral circulante. Os resultados mostraram que estes complexos são capazes de se ligar ao DNA através do modo não covalente, sendo monitorados a partir do quenching da fluorescência. Outra aplicação interessante para os complexos que contêm o triazol é a obtenção de dispositivos emissores de luz (OLED's). Em estudos realizados por Zink e colaboradores (ZINK *et al.*, 2011) foi visto que complexos di- tri- e tetranucleares de cobre triazol são uma via de obtenção de novos complexos com bons rendimentos quânticos e tonalidades de emissão ajustáveis, se enquadrando como potenciais candidatos para o desenvolvimento de OLED's e corantes fluorescentes.

2.1.2.1 Propriedades Fotoluminescentes de Complexos com Ligantes Triazólicos

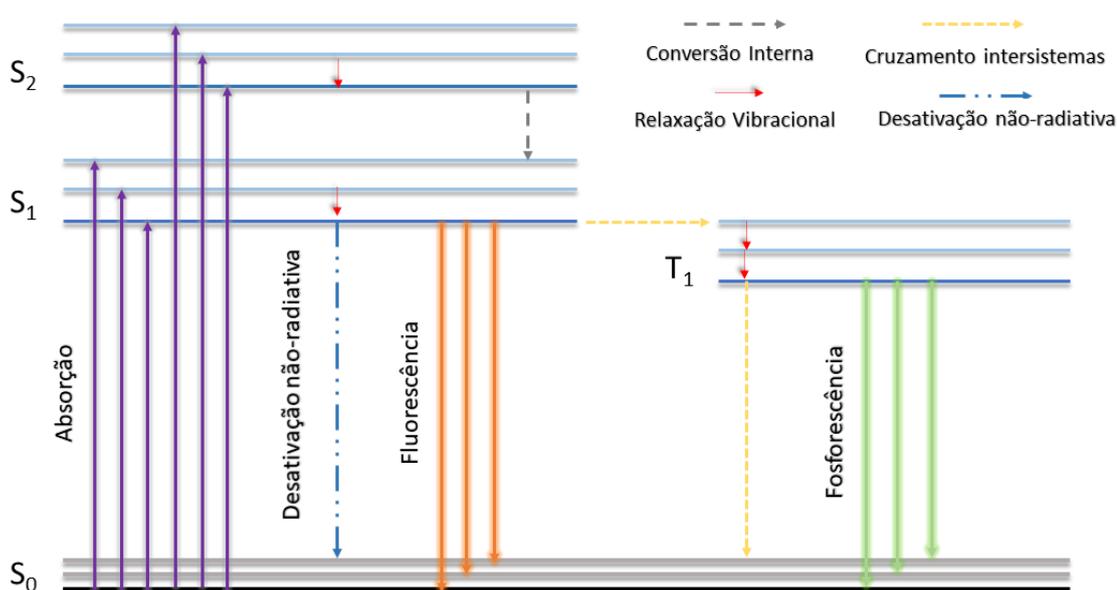
A luminescência é a emissão espontânea de radiação por uma espécie eletronicamente ou vibracionalmente excitada que não está em equilíbrio térmico com seu ambiente (GOLD, 2019). A causa da excitação de uma espécie pode ocorrer de diferentes formas (Tabela 1). Dentre as mais estudadas, têm-se a fotoluminescência.

Tabela 1 – Causas da luminescência e suas fontes de excitação.

Nomes	Fonte de Excitação	Exemplo de material
Bioluminescência	Emissão de luz proveniente de reações químicas que aconte nos seres vivos.	<i>Nicotiana tabacum</i> e <i>Nicotiana benthamiana</i> (MITIOUCHKINA <i>et al.</i> , 2020).
Fotoluminescência	Emissão de luz devido à energia de excitação proveniente de uma radiação absorvida.	Quantum-dots (LARSON, 2003).
Piezoluminescência	Emissão de luz a partir da submissão do material a variação de pressão.	LiNbO ₃ dopado com Pr ³⁺ (TU <i>et al.</i> , 2017).
Quimioluminescência	Emissão de luz resultante de reações químicas, no geral.	Luminol (DODEIGNE, 2000).
Radioluminescência	Emissão de luz pela indução da radiatividade.	Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ dopado com Pr ³⁺ (NIKL <i>et al.</i> , 2005).
Sonoluminescência	Emissão de rápidos picos de luz que são formados por bolhas que implodem através do estímulo sonoro.	Tetracloroetileno (SUSLICK; FLINT, 1987).
Termoluminescência	Emissão de luz de um isolante ou semiconductor previamente exposto à radiação através de estímulos térmicos.	Cristais de Li ₂ B ₄ O ₇ dopado com cobre (TIWARI <i>et al.</i> , 2010).
Triboluminescência	Emissão de luz quando submetido a grandes pressões ou atritos.	Complexos de Mn(Ph ₃ PO) ₂ C1 ₂ e Mn(Ph ₃ PO) ₂ Br ₂ (HARDY; ZINK, 1976).

A fotoluminescência é a luminescência gerada a partir da fotoexcitação direta de uma espécie emissora (GOLD, 2019). Assim como nos outros processos, a fotoluminescência pode ocorrer através da fluorescência ou da fosforescência (Figura 6) e isso irá depender da natureza do estado excitado.

Figura 6 – Diagrama de Jablonski simplificado.



Na fluorescência, a emissão da luz se dá a partir de um estado excitado singlete, no qual o estado eletrônico excitado não muda a orientação de spin, em relação ao estado fundamental. Conseqüentemente, o retorno ao estado fundamental é permitido por Laporte ($\Delta S = 0$) e a emissão do fóton ocorre rapidamente. A taxa de emissão de fluorescência é da ordem de 10^8 s^{-1} , sendo o tempo de vida de fluorescência da ordem de 10^{-9} s . (LUIZ, 2009)

A fosforescência é o termo usado para descrever a luminescência de longa duração, ou seja, mesmo depois que a fonte de excitação é retirada, a substância continua emitindo luz por um período relativamente longo, tipicamente períodos acima de microsegundos. A emissão da luz por fosforescência é dada a partir do estado excitado tripleto, no qual o estado eletrônico excitado ($S = 1$) muda de orientação ao retornar ao estado fundamental ($S = 0$). Dessa forma, as transições para o estado fundamental são proibidas por Laporte e as taxas de emissão são mais lentas, estando

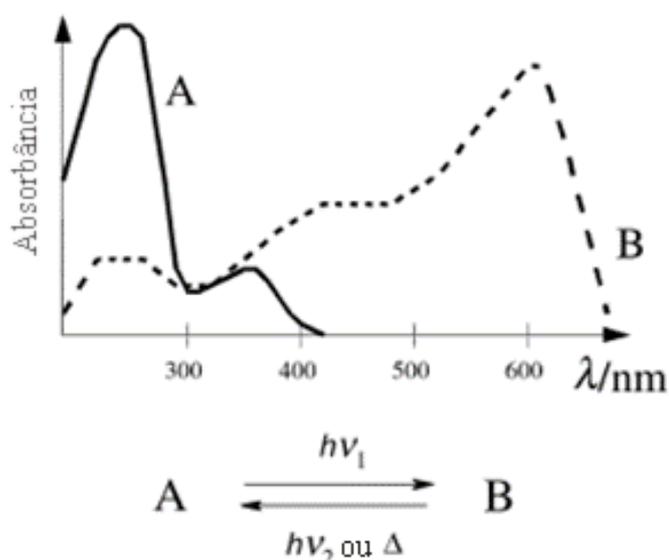
dentro da faixa de 10^3 - 10^0 s⁻¹. O tempo de vida é da ordem de milissegundos – segundos. (LUIZ, 2009)

Diversas moléculas orgânicas apresentam propriedades luminescentes. Entre essas moléculas, os triazóis têm atraído interesse pela sua capacidade de exibir luminescência e por possuírem diversos modos de coordenação com os metais (GUSEV *et al.*, 2020). Essas moléculas são materiais de partida para o desenvolvimento de sistemas com potenciais aplicações em dispositivos de diodo orgânico emissor de luz (OLEDs), como também nas formações de MOFs que podem atuar na área de catálise, sensor, sondas e etc.

2.1.2.2 Fotocromismo e Acidocromismo em Sistemas Contendo Triazóis

O fotocromismo molecular é caracterizado pela rápida mudança de cor do material após exposição com radiação eletromagnética (TIAN; ZHANG, 2016). A reversibilidade deste processo pode acontecer quando exposto a estímulos como o aquecimento ou variação de pH. Uma definição simples para o efeito fotocromático é a transformação reversível de um composto entre duas formas, A e B, de coloração diferentes que pode ser analisada através do espectro de absorção (Figura 7) A forma termodinamicamente estável A é transformada, por radiação, na forma B. (COELHO, 2008).

Figura 7 – Espectros de absorção na região do UV-vis de duas formas moleculares, A e B. A forma B é resultado da irradiação da forma A [Fonte: Modificado de (COELHO, 2008)].



O modelo mais comum para descrever esse fenômeno é uma reação bidirecional unimolecular entre essas duas espécies A e B. Sendo as formas A e B separadas por uma barreira potencial, no caso de a barreira ser muito baixa, a forma B será metaestável e poderá voltar espontaneamente para A. Esse tipo de comportamento é denominado tipo T, onde a conversão de B em A é induzida termicamente (TIAN; ZHANG, 2016).

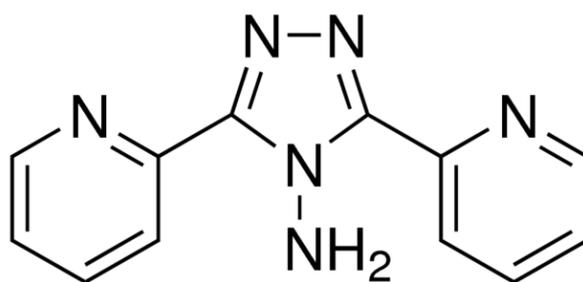
Um outro comportamento necessita da presença de fótons para ocorrer. Esse caso é chamado tipo P, onde se é observado que caso não ocorra exposição à luz de determinada energia, nada irá acontecer (TIAN; ZHANG, 2016). Embora na área científica, o fotocromismo tipo P seja mais estudado, na indústria o tipo T é o que domina. Dentre os mecanismos que levam à ocorrência de fotocromismo, podemos citar a transferência de hidrogênio intra/intermolecular no estado excitado, fotoisomerização cis-trans, clivagem homolítica de ligação e reação de ciclização (TIAN; ZHANG, 2016).

Fenômenos fotocromáticos permitem explorar sistemas moleculares e supramoleculares em aplicações como memória molecular, dispositivos de chaveamento, óculos fotocromáticos, imagens de fluorescência, cintiladores de radiação, absorvedores UV, entre outros (IRAVANI; OMIDYAN, 2018; PADALKAR; SEKI, 2016).

O acidocromismo é proveniente da mudança de cor por estímulos de variação de pH, podendo ocorrer no estado sólido ou em solução. No caso do estado sólido, a mudança de cor é observada a partir da exposição do material a vapores ácidos ou básicos. Para a solução, a mudança de cor é caracterizada pela mudança do pH da solução (LI *et al.*, 2018). Esse fenômeno pode conferir ao sistema a propriedade de se tornar um sensor ácido-base.

Estudos envolvendo complexos triazólicos em sua estrutura vêm sendo encorajados devido às suas propriedades luminescentes. Em estudos realizados no Laboratório de Terras Raras – BSTR, foi verificado que o 4-amino-3,5-di-2-piridil-1,2,4-triazol (ABPT) (Figura 8) apresenta fotocromismo após ser irradiado com luz ultravioleta. Embora seja encontrado diversos complexos contendo o ABPT como ligante, até o momento não foram encontrados quaisquer relatos do comportamento fotocromico destes complexos (DUPOUY *et al.*, 2008; MASON *et al.*, 2016).

Figura 8 – Fórmula estrutural do ligante 4-amino-3,5-di-2-piridil-4H-1,2,4-triazol (ABPT).



3 OBJETIVOS

Objetivo geral

3.1 Este trabalho tem como objetivo central o desenvolvimento de complexos a base de sais de zinco e o ligante 4-amino-3,5-di-2-piridil-4H-1,2,4-triazol (ABPT), com potenciais aplicações como dosímetro de radiação ultravioleta e sensor de vapores de HCl.

Objetivos específicos

- 3.2
- Sintetizar complexos a partir do ligante ABPT e sais metálicos de nitrato de zinco, sulfato de zinco e cloreto de zinco, utilizando o método de precipitação por saturação;
 - Investigar as propriedades fotoluminescentes no estado sólido e em solução dos complexos ZnABPT-X;
 - Propor possíveis mecanismos responsáveis pelo comportamento fotocromicos dos complexos ZnABPT-X;
 - Investigar a resposta do complexo ZnABPT-NO₃ frente a vapores de ácido clorídrico e amônia;
 - Obter filmes poliméricos contendo o ZnABPT-NO₃ para atuação como dosímetro portátil de radiação ultravioleta;
 - Avaliar as propriedades luminescentes dos filmes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho, listados a seguir, foram utilizados sem purificação adicional: nitrato de zinco hexahidratado – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (96% P.A., Dinâmica); sulfato de zinco heptahidratado – $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99% P.A., Dinâmica); cloreto de zinco - ZnCl_2 (>98%, Sigma Aldrich); 4-amino-3,5-di-2-piridil-4H-1,2,4-triazol – $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_6$ (97%, Sigma Aldrich) e metanol – CH_3OH (99,8% P.A., Dinâmica).

Síntese dos complexos ZnABPT-X (X = NO_3 , SO_4 e Cl)

1,25 mL de uma solução metanólica $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de 4-amino-3,5-di-2-piridil-4H-1,2,4-triazol foi preparada sob agitação magnética e aquecimento (90°C) e, posteriormente, misturada com 1,25 mL de solução metanólica $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ do sal metálico de interesse, ou seja, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para o complexo ZnABPT- NO_3 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para o complexo ZnABPT- SO_4 e ZnCl_2 para o complexo ZnABPT-Cl. Antes da mistura com o ligante, 4 μL de água Milli-Q foram adicionados as soluções dos sais metálicos. Após a mistura, os reagentes foram mantidos em recipientes selados e toda a mistura foi deixada sob agitação e sob aquecimento durante dois minutos. Após isso, foi verificada a formação de precipitado para todos os materiais sintetizados.

O precipitado de coloração branca, obtido a partir da síntese utilizando o sal de zinco de interesse, foi lavado 3 vezes com metanol, utilizando um sistema de filtração a vácuo com funil de vidro sinterizado. O complexo sintetizado a partir do nitrato de zinco foi caracterizado por difração de raios x de pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia de absorção na região do UV-visível. O estudo das propriedades luminescentes foi realizado para todos os materiais obtidos, através da espectroscopia de fotoluminescência.

Com o intuito de aumentar o rendimento da reação, a solução sobrenadante foi coletada e transferida para um recipiente fechado com papel parafilme e deixado em repouso durante 1 dia. Após este período, houve a formação de monocristais a partir da segunda cristalização. Os monocristais foram caracterizados por difração de raios-x de monocristal e por microscopia eletrônica de varredura. Para os complexos

sintetizados a partir dos sais de cloreto e sulfato de zinco, apenas as medidas de luminescência foram adquiridas.

Preparação do Filme de ZnABPT – NO₃

4.3 Os filmes foram obtidos a partir da adaptação de metodologia aplicada por Paula (PAULA, 2018). Para tal, quantidades pré-determinadas da massa do complexo (Tabela 2), previamente macerado, foram adicionadas lentamente a uma solução contendo 10 mL de clorofórmio e 0,92 g de policaprolactona (PCL). A mistura foi deixada sob agitação lenta durante 48 h e transferida para uma placa de Petri de 5 cm e deixada fechada em condições ambiente. Filmes de coloração esbranquiçada foram obtidos através da evaporação lenta do solvente.

Tabela 2 – Proporções massa/massa entre ZnABPT-NO₃ e policaprolactona (PCL).

Filmes	Massa ZnABPT-NO₃ (g)	Massa PCL (g)
0%	-	0,92
5%	0,045	0,92
10%	0,090	0,92
20%	0,180	0,92

Instrumentação

4.4.1 Difractometria de Raios x de pó

4.4 A aquisição dos dados se deu em um intervalo de 2θ entre 5° - 50° , utilizando um passo angular de $0,01^\circ$ e tempo de aquisição de 1 s por ponto, com difratômetro da Bruker, modelo D8 Advance, usando como fonte de radiação o $\text{CuK}\alpha$ ($1,537 \text{ \AA}$). As amostras foram maceradas antes das medidas. A análise foi realizada no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

4.4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho do ligante e dos complexos foram obtidos com o uso do método FTIR com acessório de UATR (do inglês, *Universal Attenuated Total Reflectance*) que é o acessório Universal de Amostragem com o braço de pressão. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro com transformada de Fourier da Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, na região entre 4000 e 1000 cm^{-1} . Estas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis (LAC) do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens foram obtidas a partir do microscópio eletrônico de varredura da TESCAN – MIRA 3, com aceleração de 10 kV. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Terras Raras do Departamento de Química Fundamental. Para a realização das medidas foram preparadas dispersões dos pós em solução metanólica, onde com uma pipeta automática, uma gota da solução foi despejada na fita de carbono colada no porta amostra. Após secagem, as amostras foram cobertas por cerca de 10 nm de ouro, a partir da metalização.

4.4.4 Espectroscopia de Absorção no UV-visível em Solução

Os espectros de absorção no UV-visível na faixa de 200 a 600 nm foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 60, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. As análises foram realizadas na Central Analítica (DQF/UFPE). Para estas análises, foram utilizados a água, metanol e dimetilsufóxido como solvente.

4.4.5 Espectroscopia de Absorção no UV-Visível no Estado Sólido

O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) foi o espectrofotômetro UV-visível modelo UV-2600 da Shimadzu. As aquisições dos dados para as amostras sólidas foram realizadas utilizando a esfera integradora ISR-2600 Plus. A partir deste acessório foi possível fazer absorvância e reflectância utilizando dois detectores. Os espectros abrangeram a faixa de 250 a 500 nm. A medida foi realizada no Laboratório de Polímeros Não-Convencionais (LPNC) do Departamento de Física da UFPE.

4.4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão e excitação à temperatura ambiente e no estado sólido foram medidos em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 ISA. O aparelho é equipado com um monocromador modelo FL-1039/40, com lâmpada de xenônio de 450 W, fotomultiplicadora Hamatsu R928P e lâmpada pulsada de xenônio de 150 W. As medidas foram realizadas no Laboratório de Terras Raras (BSTR) do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

- Fotocromismo

Para as medidas de fotocromismo, foram realizadas uma série de medidas consecutivas para a coleta de vários espectros de emissão. A cada medida de um único espectro de emissão, o tempo de irradiação, que é o tempo que é feita a coleta de um espectro de emissão no equipamento, foi aproximadamente 27 s. Ou seja, cada ponto do espectro foi obtido com tempo de irradiação/integração de 0,1 s. As medidas foram feitas com excitação em 300 nm para o ABPT e 320 nm para os demais complexos.

- Acidocromismo

Para a coleta dos espectros de emissão, antes de cada medida, as amostras foram expostas a vapores de ácido e de base durante 20 min, cada. Para a primeira amostra, foi feita a exposição a vapores de ácido, posteriormente de base e, por fim, de ácido novamente. Outra amostra foi preparada e um novo experimento foi feito, onde o material agora foi exposto a vapores de base, seguido de ácido e, por fim, base. Os espectros foram obtidos sob excitação em 320 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das sínteses de precipitação direta, foram obtidos pós que possuíam coloração branca. O protocolo experimental utilizado se mostrou robusto no tocante à reprodutibilidade e à utilização de sais de zinco com diferentes contra-íons. Para a síntese com $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a segunda cristalização levou à formação de monocristais que foram utilizados na resolução da estrutura por difração de raios-x de monocristal.

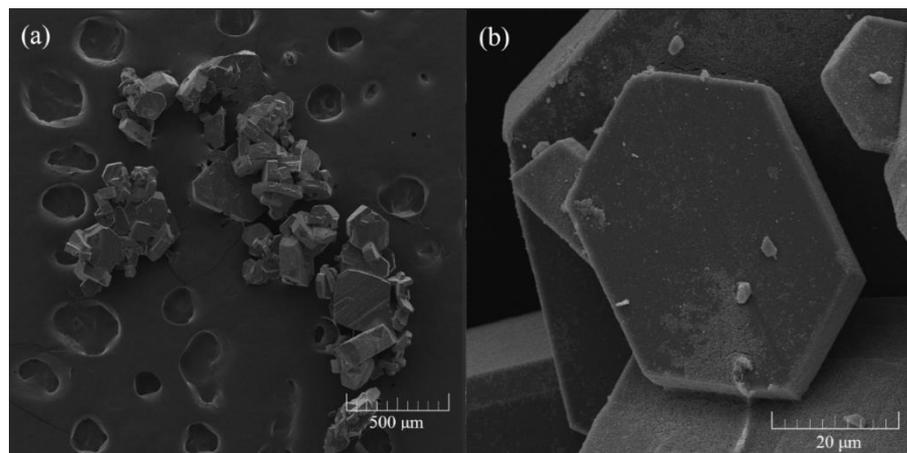
Diferentemente do complexo que possui o ânion nitrato como contra-íon na estrutura, os complexos ZnABPT-SO_4 e ZnABPT-Cl apresentaram uma menor estabilidade em função do tempo de exposição à lâmpada do próprio laboratório. Para que a exposição à lâmpada do laboratório fosse mínima, foi necessário que os precipitados obtidos fossem guardados em ambiente escuro.

5.1 Complexo ZnABPT-NO_3

5.1.1 Caracterização Morfológica

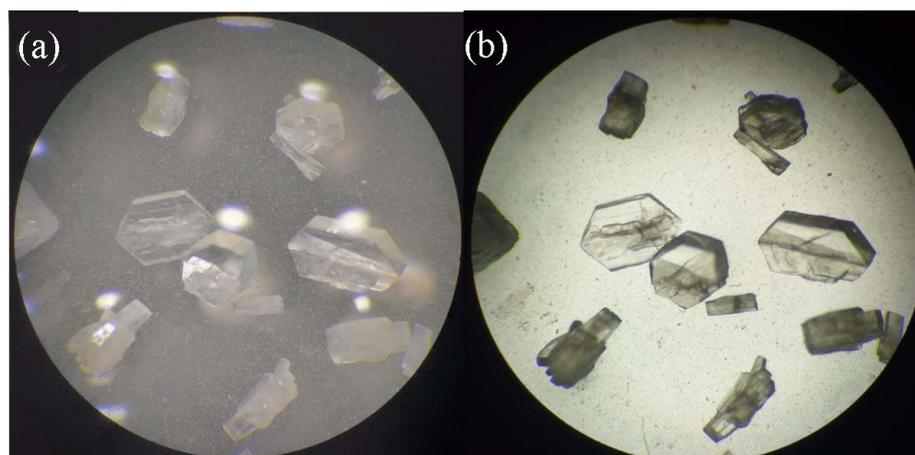
As características morfológicas dos monocristais do ZnABPT-NO_3 foram investigadas através da microscopia eletrônica de varredura (Figura 9) e por microscopia óptica (Figura 10). Na imagen de MEV, apresentada na Figura 9a, é possível observar cristais polinucleados, com diferentes tamanhos e morfologia predominantemente prismática hexagonal com tamanhos micrométricos. A Figura 9b exibe uma imagem com maior magnificação da estrutura prismática hexagonal de um cristal bem formado, mostrando que a taxa de cristalização foi lenta o suficiente para a obtenção de monocristais.

Figura 9 – Micrografia do ZnABPT-NO₃ mostrando (a) da distribuição e (b) de um único cristal.



Quando analisado a partir de um estereomicroscópio de bancada com iluminação refletida (Figura 10a) e transmitida (Figura 10b), é possível observar que os cristais possuem tamanhos diferentes e a forma predominante é a prismática hexagonal, tal como observado por microscopia eletrônica de varredura. Além disso, principalmente a partir da imagem com iluminação transmitida pode-se observar a presença de defeitos, possivelmente no interior dos cristais.

Figura 10 – Imagens dos monocristais obtidos por recristalização do complexo ZnABPT-NO₃ visto pela luz a) refletida e b) transmitida do estereomicroscópio.



Esses defeitos podem ser causados pelas perturbações que ocorrem durante o processo de cristalização, tais como evaporação não controlada do solvente e perturbações físicas ocasionadas por vibrações enquanto a cristalização ocorre.

Possivelmente, os defeitos não foram observados na microscopia eletrônica de varredura por estar restrita ao interior das amostras ou por conta do tempo utilizado para o recobrimento de ouro durante a preparação da amostra.

5.1.2 Caracterização Estrutural

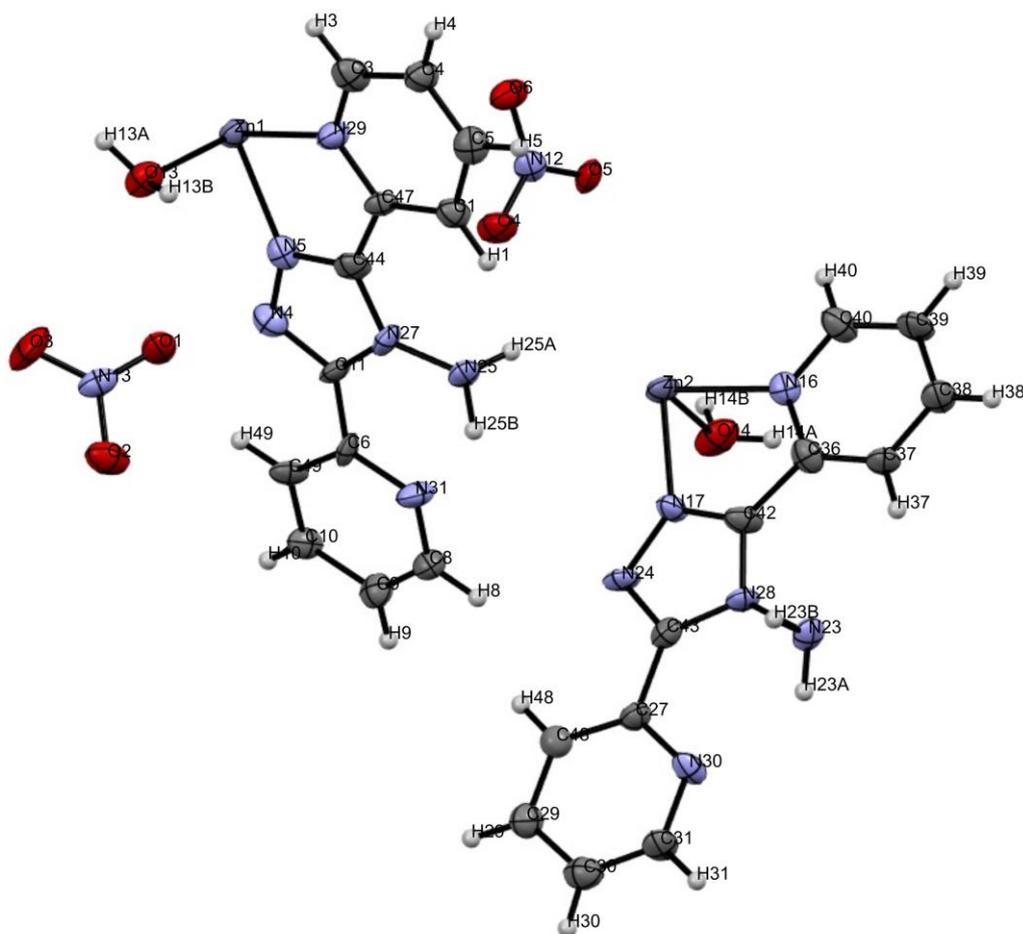
A partir de um monocristal, foi realizada a resolução da estrutura através de difração de raios x de monocristal, sendo encontrado o complexo de fórmula $[\text{Zn}(\text{abpt})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \equiv \text{ZnABPT-NO}_3$. O complexo cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1} (2)$ (Tabela 3).

Tabela 3 – Dados cristalográficos do ZnABPT-NO₃.

Composto	ZnABPT-NO₃
Fórmula Química	$\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2.(\text{NO}_3)_2$
Peso Molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	701,92
Sistema Cristalino	Triclinico
Grupo Espacial	$P\bar{1} (2)$
$a (\text{Å})$	8.6744
$b (\text{Å})$	10.7539
$c (\text{Å})$	15.2582
$\alpha (^\circ)$	89.877
$\beta (^\circ)$	83.417
$\gamma (^\circ)$	82.086
Volume (Å^3)	1400.35
Z	2

A unidade assimétrica apresentada na Figura 11 mostra a existência de duas moléculas de ZnABPT e de NO_3^- cristalograficamente distintas. Os elipsóides térmicos dos átomos na Figura 11 representam a probabilidade percentual dos elétrons ao redor do átomo estarem localizados dentro deles conforme o átomo vibra. Na figura, é possível observar que não há átomos com grandes movimentos térmicos e/ou posicionalmente desordenados.

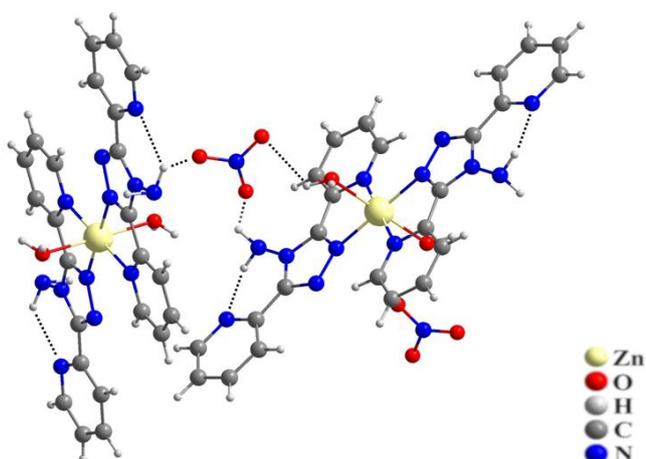
Figura 11 – A unidade assimétrica de ZnABPT- NO_3 com elipsóides de 50% de probabilidade.



Em cada molécula de ZnABPT- NO_3 , as duas moléculas do ligante ABPT são planas, coplanares e estão coordenadas de modo quelato ao íon Zn^{2+} , através do nitrogênio N5 (ou N17) do anel triazólico e do nitrogênio N29 (ou N16) de um dos anéis piridínicos (Figura 11). Por outro lado, o nitrogênio N30 (ou N31) do anel piridínico estão em posição anti aos nitrogênios N29 (ou N16) do outro anel piridínico. Além disso, duas moléculas de água estão coordenadas ao íon Zn^{2+} , axialmente ao plano

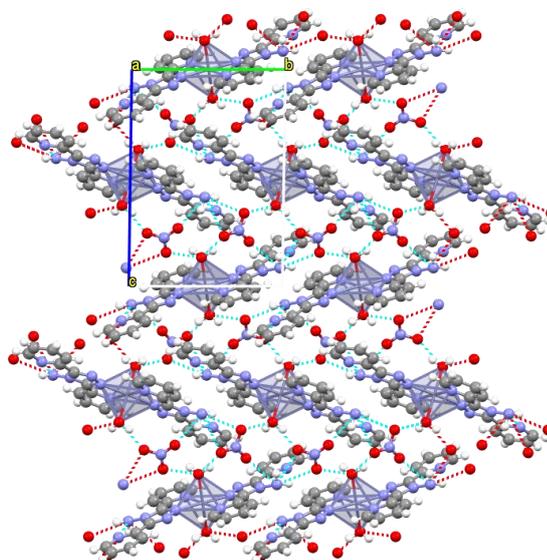
do ligante ABPT. Com isto, o íon Zn^{2+} apresenta número de coordenação igual a 6, com geometria do poliedro de coordenação igual a um octaedro distorcido, com base nas distâncias e ângulos de ligação. A neutralidade elétrica da estrutura é obtida através de duas moléculas NO_3^- . Ligações de hidrogênio são estabelecidas entre átomos de hidrogênio dos grupos amino e átomos de oxigênio de ânions nitrato (Figura 12). Estas interações são as principais responsáveis pelo empacotamento cristalino no sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$. Além disso, o arranjo molecular apresentado pelo ligante ABPT, no complexo, viabiliza a ocorrência de ligações de hidrogênio intramolecular entre os átomos de nitrogênio do anel piridínico e um átomo de hidrogênio do grupo amino.

Figura 12 – Principais interações moleculares responsáveis pelo empacotamento cristalino do composto $[Zn(ABPT)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$.



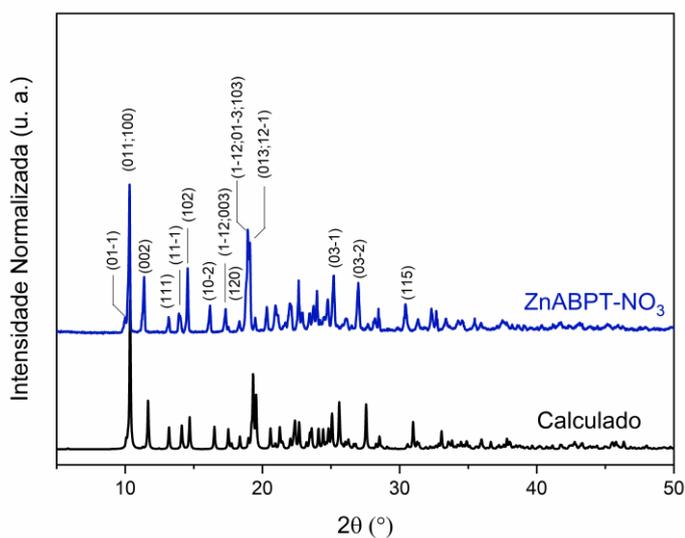
A Figura 13 apresenta a vista ao longo do eixo c do empacotamento cristalino do complexo $ZnABPT-NO_3$. É possível verificar que a estrutura cristalina é sustentada predominantemente por ligações de hidrogênio entre o ânion nitrato com grupos $-NH_2$ e moléculas de água coordenada ao zinco. As unidades moleculares dos complexos se organizam como camadas com direções opostas, formando um zig-zag ao longo do eixo c . As ligações de hidrogênio entre os íons NO_3^- e moléculas de água de coordenação e grupamento amino do ligante, ordenam as unidades do complexo de forma paralela ao longo do eixo b . Estabilização adicional é fornecida por interações fracas de empilhamento $C-H \cdots \pi$ e $\pi \cdots \pi$.

Figura 13 – Vista do empacotamento cristalino do complexo ZnABPT-NO₃ ao longo do eixo c e suas principais ligações de hidrogênio.



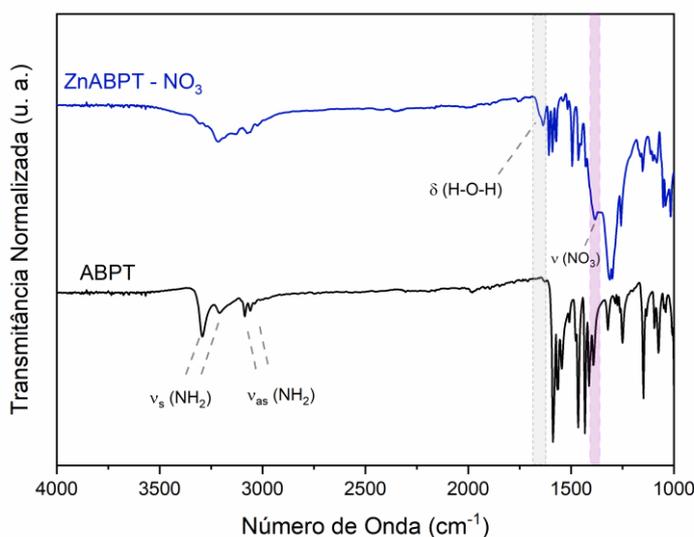
O padrão de difração de raios x dos pós do ZnABPT-NO₃ (Figura 14) apresentou boa correspondência com o padrão calculado, indicando pureza de fase e que a estrutura do material obtido na primeira cristalização é idêntica à estrutura do monocrystal utilizado para a coleta dos dados de difratometria de raios x de monocrystal da segunda cristalização.

Figura 14 – Padrão de difração de raios x calculado a partir dos dados cif para monocrystal e o padrão do pó do complexo ZnABPT-NO₃.



Na Figura 15 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) do ligante ABPT e do complexo ZnABPT-NO₃. No espectro do ZnABPT-NO₃, as regiões dos sinais das bandas características dos estiramentos simétrico (ν_{sNH_2} , 3296 cm⁻¹; 3210 cm⁻¹) e assimétrico (ν_{asNH_2} , 3081 cm⁻¹; 3062 cm⁻¹) do grupo amina não ionizado do ABPT diminuem de intensidade e sofrem mudança quanto a sua forma. Isto pode estar relacionado ao grande número de ligações de hidrogênio realizadas pelo ligante no complexo cristalizado (CURTIS; HAY; CURTIS, 1968). Foi visto na estrutura cristalina do complexo a existência de moléculas de água ligadas axialmente ao metal. A presença das águas na estrutura é confirmada a partir da banda de deformação da água (δ_{H-O-H} , 1633 cm⁻¹), contudo, não é verificada uma banda larga ao redor de 3400 cm⁻¹, relacionada ao estiramento da ligação O-H. Este comportamento foi atribuído à imobilização das ligações O-H, das moléculas de água coordenadas ao íon Zn²⁺, pelo grande número de ligações de H realizadas no cristal. Além disso, o espectro do ZnABPT-NO₃ exhibe a banda de estiramento N-O do nitrato (ν_{NO_3} , 1389 cm⁻¹) (GOEBBERT *et al.*, 2009), que atua como contra-íon e direciona o empacotamento cristalino.

Figura 15 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o ABPT e ZnABPT-NO₃.

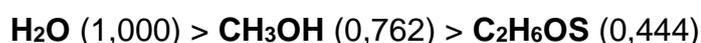


5.1.3 Caracterização Fotofísica

5.1.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-visível

Os espectros de absorção na região do UV-visível foram coletados no estado sólido e em solução para o ABPT (Figura 16a) e para o ZnABPT-NO₃ (Figura 16b). Pelas bandas referentes à absorção estarem contidas apenas na região do UV, só foi considerada esta região para análise. Esse comportamento era esperado, visto que o metal de transição que complexa com o ligante está com a camada d preenchida e, portanto, não confere cor ao pó e nem a solução.

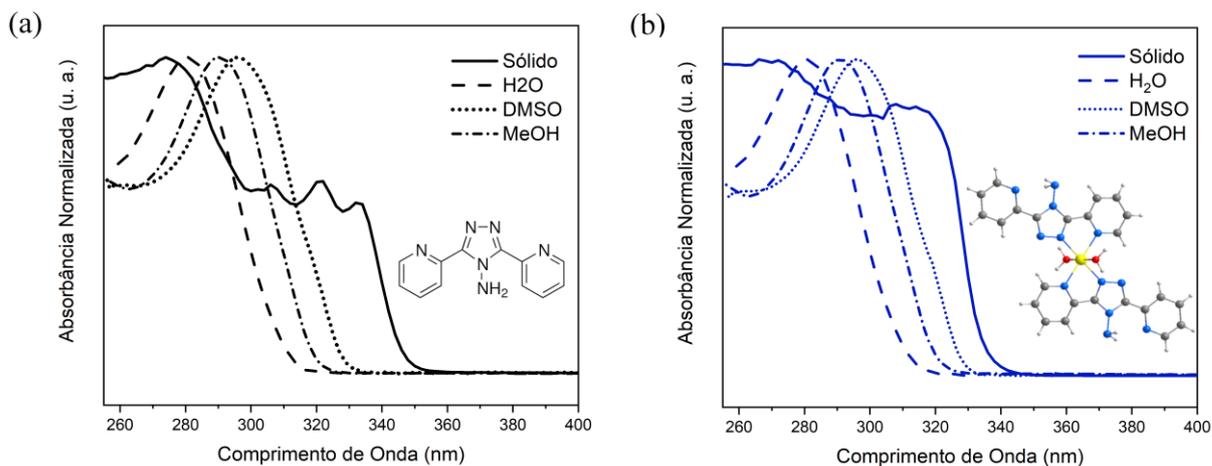
Para as medidas realizadas em solução, são observadas bandas estreitas para o ABPT e ZnABPT-NO₃ que podem ser atribuídas à transição $\pi^* \leftarrow \pi$ (POORNIMA *et al.*, 2013). Os máximos de absorção dessas bandas ocorrem em 280 nm, 290 nm e 295 nm para água, metanol e DMSO, respectivamente. É possível relacionar o deslocamento que os máximos de absorção sofrem com a polaridade do solvente. Como o sistema analisado é a água, metanol e DMSO, temos a seguinte relação entre as polaridades relativas (REICHARDT, C.; WELTON, 2010):



Com isto, é visto que o deslocamento do máximo de absorção ocorre para menores comprimentos de onda conforme a polaridade do solvente aumenta. Isso acontece tanto para o ABPT como para o ZnABPT-NO₃. Esse deslocamento para a região de menores comprimentos de onda, é chamado de deslocamento hipsocrômico. Ele ocorre quando o estado fundamental é mais polar que o estado excitado, assim os solventes polares estabilizam o estado fundamental de forma mais efetiva do que o estado excitado. Portanto, no geral, há um aumento no *gap* de energia entre o estado excitado e o estado fundamental, resultando nesse comportamento.

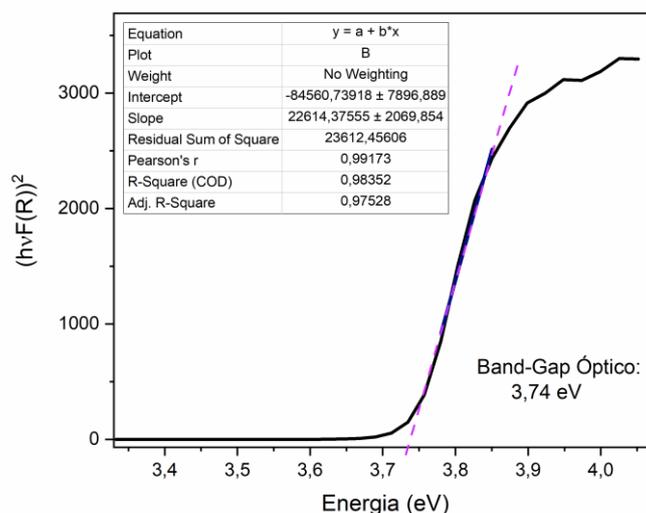
Analisando então os espectros no estado sólido, é visto que o ABPT e o ZnABPT-NO₃ apresentam duas bandas largas entre 250 e 350 nm. No entanto, para o complexo, é observado o deslocamento da banda para regiões de menor energia e um aumento significativo da intensidade da banda de menor energia. O deslocamento da banda pode ser atribuído ao empacotamento cristalino do complexo.

Figura 16 – Espectros de absorção na região do ultravioleta em solução e no estado sólido para (a) ABPT e (b) ZnABPT-NO₃.



A partir do espectro de reflectância difusa, utilizando o método do plot de Tauc, o valor do *band-gap* óptico, ou seja, a diferença de energia entre o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO) foi determinado (Figura 17). Nos dados de reflectância difusa foi aplicada a relação de Tauc $[F(R_{\infty}) \cdot hv]^{1/n} = A \cdot (hv - E_g)$, onde $F(R_{\infty})$ é a função de Kubelka-Munk, h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação em cm^{-1} , A é uma constante e E_g é a energia do *band-gap*. O expoente n é referente à natureza da transição óptica. Os valores de $n = \frac{1}{2}$ e $n = 2$ são usados para *band-gaps* direto e indireto² de transições permitidas, respectivamente. O valor numérico da energia do *band-gap*, seja ele direto ou indireto, é calculado a partir da regressão linear do segmento linear no ponto de inflexão do plot de Tauc, $[F(R_{\infty}) \cdot hv]^{1/n}$ vs $h\nu$. O ponto de intersecção do fit linear com o eixo x ($h\nu$) corresponde ao valor do *band-gap*. No presente trabalho, foi utilizado $n = 2$ e $n = \frac{1}{2}$. Para $n = 2$, não foi possível achar um segmento linear no gráfico. Quando utilizado o valor de $n = \frac{1}{2}$, foi possível encontrar o valor do *band-gap* de $E_g = 3,74$ eV.

² *Band-gap* direto tem o mínimo da banda de condução acima do máximo da banda de valência, ao contrário do de *band-gap* indireto, em que há um deslocamento no eixo do mínimo da banda de condução em relação ao máximo da banda de valência. (GIROTTI, 2012)

Figura 17 – Representação gráfica de Kubelka-Munk $(\text{huF(R)})^2$ versus Energia

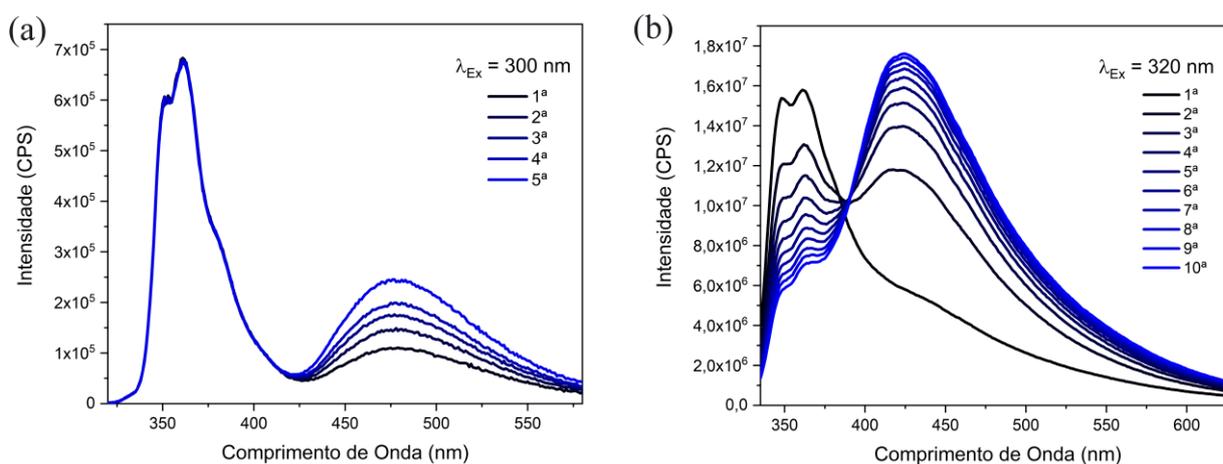
5.1.3.2 Propriedades Luminescentes

A planaridade da molécula de ABPT, sua estrutura molecular e as ligações de hidrogênio observadas na estrutura cristalina tanto do ligante como do complexo, são de grande relevância para a viabilidade de possíveis ocorrências de transferência de próton intra/intermolecular no estado excitado. A ocorrência de transferência de prótons acarreta mudanças na estrutura eletrônica da molécula e, conseqüentemente, nas propriedades fotofísicas do material (PADALKAR; SEKI, 2016). Essas mudanças nas propriedades fotofísicas podem ser exploradas em aplicação de sensoriamento.

As propriedades fotocromáticas do ABPT e do ZnABPT-NO₃ foram investigadas no estado sólido, sob excitação em 300 e 320 nm, respectivamente. As sequências de espectros de emissão do ABPT (Figura 18a) e ZnABPT-NO₃ (Figura 18b) foram obtidas de forma consecutiva, sem intervalos entre as medidas. É verificado que, à medida que os espectros foram obtidos, ocorram mudanças no perfil espectral, com o surgimento de uma nova banda de emissão com máximos em 480 e 430 nm, respectivamente para o ABPT e ZnABPT-NO₃. A presença da banda com máximo em 480 nm no espectro de emissão do ligante ABPT livre desde a primeira medida está relacionado ao fato de que para a aquisição de um espectro, a amostra fica sob exposição contínua à radiação de excitação por um tempo de aproximadamente 27 s por medida. Ou seja, até a aquisição do primeiro ponto da segunda banda de emissão

do ligante em aproximadamente 425 nm, a amostra já havia acumulado 6,5 s de exposição à radiação de 300 nm. É importante destacar que, além das diferenças de energia das novas bandas nos espectros do ligante livre e do complexo, é verificada a existência de um ponto isobéstico e a diminuição da intensidade da primeira banda de emissão apenas no espectro do complexo. O ponto isobéstico indica a existência de um comprimento de no qual a absorbância da amostra não muda durante uma reação química ou mudança física (GOLD, 2019). Com base em relatos encontrados na literatura, esse tipo de comportamento fotocromico, em moléculas que possuem grupos doadores e receptores de prótons, está relacionado a transferência de prótons intra ou intermolecular.

Figura 18 – Espectros de emissão consecutivos do (a) ABPT e (b) ZnABPTNO₃ no estado sólido.



5.1.4 Caracterizações do Complexo Após a Exposição à Radiação Ultravioleta

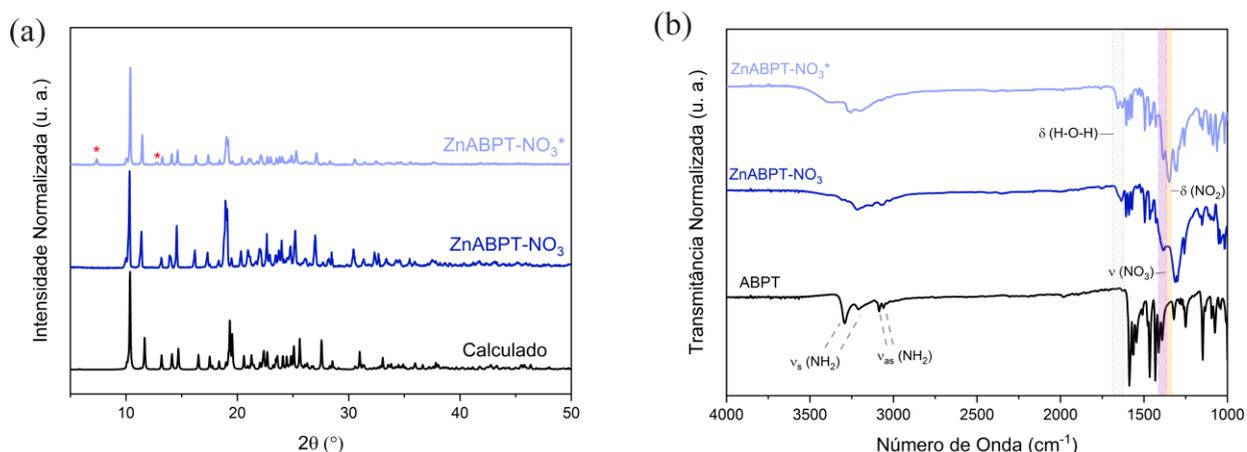
Após verificar as mudanças no perfil espectral de emissão à medida que o complexo era irradiado, foram realizadas as análises de difração de raios-x de pó e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de fourier (Figura 19), com o intuito de correlacionar esse comportamento óptico com as hipóteses de alterações estruturais levantadas.

Para investigar as possíveis transferências de próton a partir do nitrogênio do grupo amino para o nitrogênio do anel piridínico ou para o oxigênio do íon NO₃⁻, utilizando FTIR, as moléculas de água coordenadas ao íon Zn²⁺ foram removidas, por

meio de aquecimento à 150 °C por 30 min, para evitar que os sinais relacionados ao estiramento O-H da água se sobreponha ao sinal do estiramento O-H em N-O-H, que poderia ser formada. Para as análises de raios x de pó, esse tratamento não foi realizado, pois a remoção dessas moléculas de água de coordenação levaria a outras mudanças nos padrões de difração de raios x de pó.

A partir do difratograma (Figura 19a), foi verificado que o padrão de difração de raios x de pó do complexo após irradiação com luz UV ($\lambda_{\text{Ex}} = 320 \text{ nm}$) por 30 minutos, ZnABPT-NO_3^* , apresentou novos picos de difração em $7,3^\circ$ e $12,7^\circ$. O surgimento desses novos picos indica a ocorrência de pequenas mudanças estruturais, que podem ser compatíveis com variações nas posições de átomos leves como o H.

Figura 19 – (a) Padrão de difração de raios x calculado a partir dos dados cif para o monocristal e padrões de difração de raios x de pó do complexo ZnABPT-NO_3 e ZnABPT-NO_3^* e (b) Espectros de absorção na região do infravermelho para o ABPT, ZnABPT-NO_3 e ZnABPT-NO_3^* .



No espectro de FTIR do complexo desidratado (linha azul escuro na Figura 19b) é observado a presença das bandas de estiramentos simétricos e assimétricos para a amina, já observadas no espectro do ligante, com algumas pequenas mudanças no perfil espectral e na energia, entre 3330 e 3010 cm^{-1} , causado pela realização de ligações de hidrogênio deste grupo no complexo. A presença do contra-íon nitrato também é confirmada pela presença da banda de estiramento da ligação N-O no nitrato. No entanto, a suposição da mudança de posição de átomos leves na estrutura do complexo é comprovada pelo aparecimento de uma nova banda no espectro do complexo desidratado, após irradiação (ZnABPT-NO_3^*). Esta nova banda é atribuída a deformação angular em $-\text{NO}_2$ (δ_{NO_2} , 1344 cm^{-1}) (HEINE *et al.*, 2014). O sinal

referente a ligação N-O do íon NO_3^- ainda é observada, contudo, com menor intensidade. Além disso, entre 3567 e 2967 cm^{-1} é observado o parecimento de uma banda alargada, típica de estiramento de ligações O-H, reforçando a hipótese da transferência de um próton do grupo amino do ABPT para o NO_3^- . Desse modo, os dados experimentais indicam que o comportamento fotocromico observado para o complexo é decorrente de transferência de próton intermolecular, ou seja, do grupo amino no complexo para o íon nitrato.

Uma outra questão a ser analisada é que a banda de emissão que surge após irradiação ocorre com energia menor que a banda de emissão inicial. Para este comportamento, seria esperado que houvesse um aumento no número de ligações conjugadas na molécula. Contudo, não há indícios a partir das análises realizadas que isto acontece no complexo em estudo neste trabalho. No empacotamento cristalino do complexo é visto que há possíveis interações do tipo empilhamento π - π entre duas moléculas do ligante entre diferentes unidades do complexo (Figura 13). A hipótese que surge é que as propriedades luminescentes do ABPT, tanto para o ligante livre como para o complexo, podem estar relacionadas à formação de um novo estado eletrônico resultante da interação entre os elétrons π dos anéis aromáticos paralelos dessas moléculas. Quando ocorre a transferência de prótons, o ligante ABPT fica com a carga permanente e isto afetando a estabilização deste estado, resultando no comportamento fotocromico observado. Na literatura, é relatado que as interações de transferência de carga têm um grande impacto sobre o espectro de absorção de agregamentos moleculares e em cristais (HESTAND; SPANO, 2018).

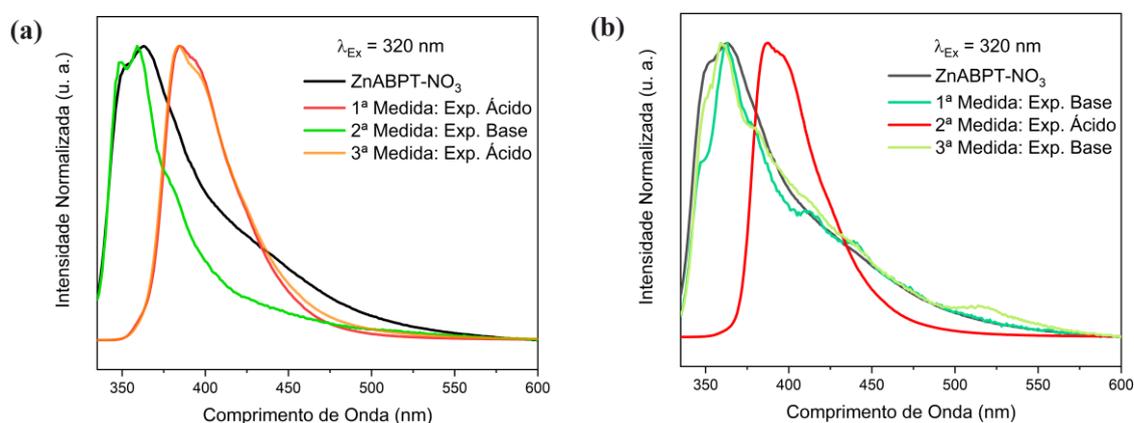
5.1.4.1 Acidocromismo

Considerando que o comportamento fotocromico exibido pelos compostos ABPT e ZnABPT-NO_3 é oriundo de transferência de prótons, este material deveria apresentar dependência de suas propriedades luminescentes mediante exposição a ácidos ou bases. Por isto, foi realizado o estudo de acidocromismo para o complexo ZnABPT-NO_3 , expondo o material atmosferas saturadas com vapores de ácido clorídrico e de amônia, por 20 minutos cada um (Figura 20).

Foram realizados dois ensaios, no primeiro uma mesma amostra foi exposta a vapores de ácido, depois à base e, por fim, novamente ao ácido. De modo semelhante, uma outra amostra foi exposta a vapores de base, em seguida ao ácido e, novamente, à base. Após cada exposição, as medidas de luminescência foram realizadas, utilizando excitação em 320 nm.

Comparando os perfis espectrais de emissão ($\lambda_{\text{Ex}} = 320 \text{ nm}$) do ZnABPT-NO₃ antes a após exposição a vapores de ácido clorídrico (Figura 20a), foi verificado um deslocamento no máximo de emissão para 385 nm. Em seguida, quando a exposição é feita a vapores de NH₃, o perfil espectral inicial é reestabelecido, possuindo apenas pequenas alterações. Fazendo nova exposição, desse mesmo material, ao ácido, é verificado o retorno do perfil espectral para o observado após a primeira exposição ao ácido. Isto mostra que esse processo é reversível.

Figura 20 – Espectros de emissão ($\lambda_{\text{Ex}} = 320 \text{ nm}$) do ZnABPT-NO₃ no estado sólido, antes e após sucessivos tratamentos com vapores de HCl e NH₃.



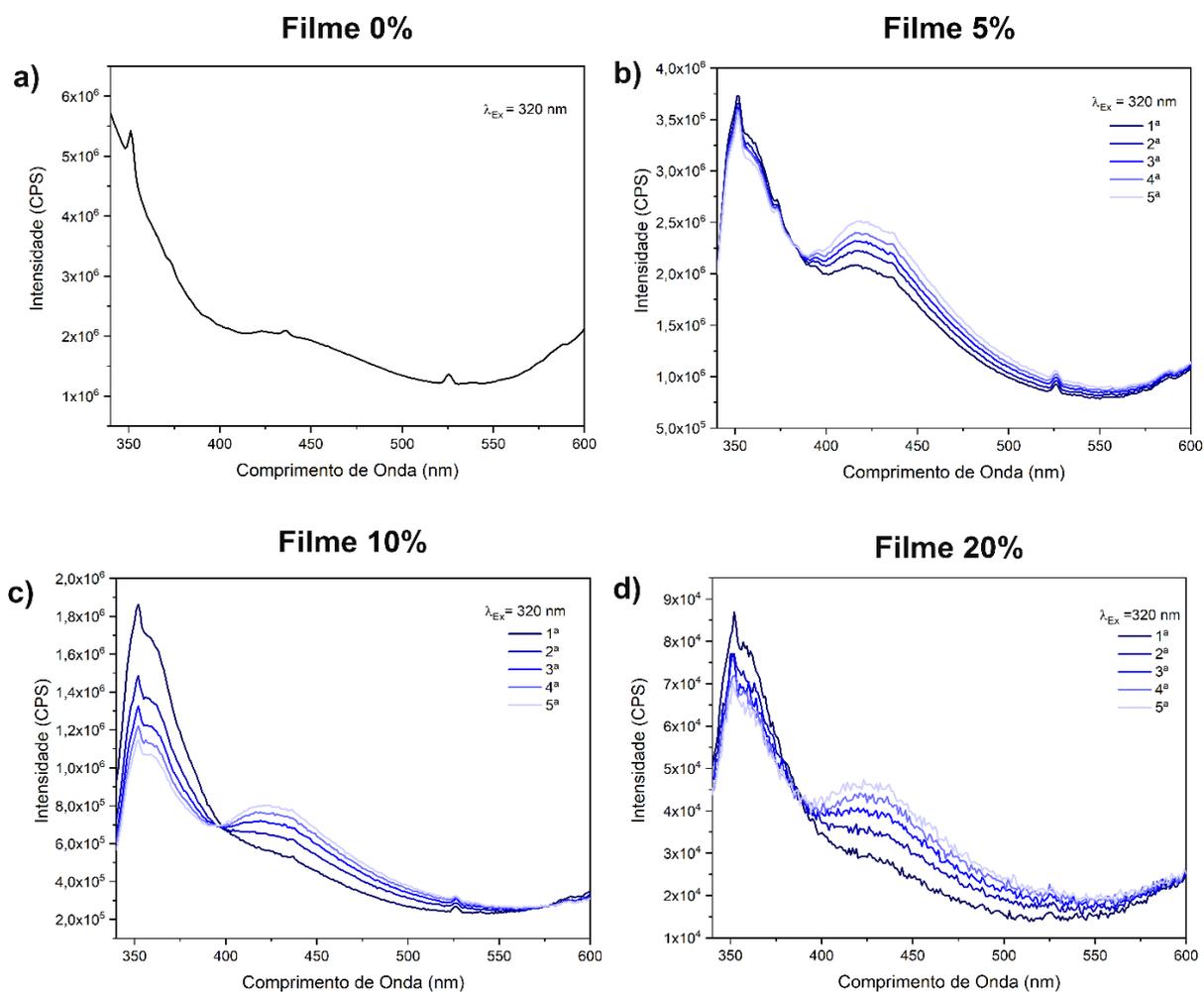
Quanto aos resultados apresentados na Figura 20b, é possível ver que, quando iniciado com a exposição a base, são observados os mesmos comportamentos exibidos na Figura 20a. Nos espectros após exposição a vapores básicos, são observadas estruturas vibracionais mais bem definidas no perfil espectral de emissão.

Filmes de PCL incorporados com ZnABPT-NO₃

5.2 Tendo em vista o comportamento fotocromico apresentado pelo complexo ZnABPT-NO₃, de forma preliminar, foram dispersos pós do complexo em solução do polímero policaprolactona (PCL) para a preparação de filmes para dosimetria de radiação UV. A escolha do polímero PCL se deve ao fato dele ser biocompatível e biodegradável. Além disso, a dispersão dos pós do complexo em matrizes poliméricas acaba por baratear o custo do produto final, aumentando a viabilidade para o desenvolvimento de um dosímetro pessoal de radiação ultravioleta.

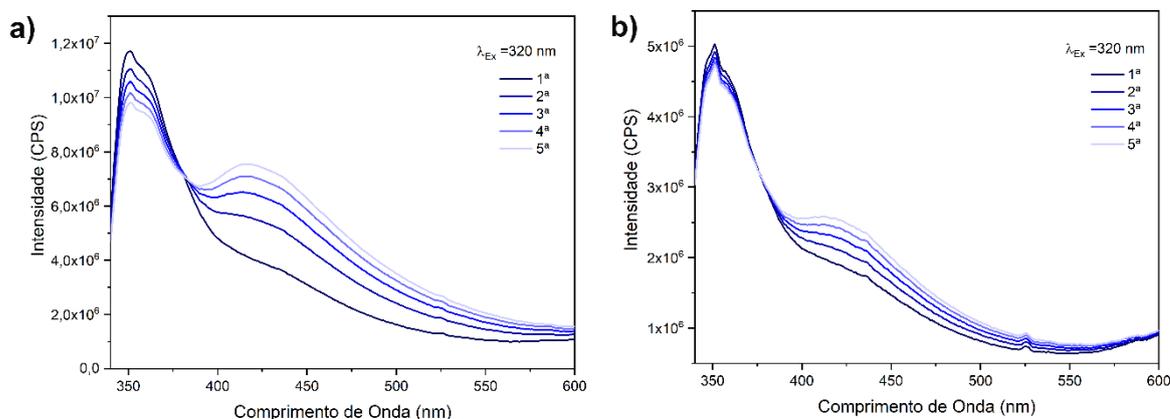
Para conferir e otimizar a propriedade fotocromica ao filme de PCL, foram adicionadas diferentes quantidades do complexo ZnABPT-NO₃, em relação a massa do polímero. Embora o polímero também apresente fotoluminescência na região de emissão do complexo, os espectros de emissão do filme, sem o complexo, não apresentaram variação de intensidade com irradiação (Figura 21a). Por outro lado, os filmes contendo o complexo (Figura 21b-d) exibiram mudanças nos perfis espectrais e intensidade de luminescência após exposição a luz UV. Isto mostra que as propriedades fotocromicas do complexo são preservadas e incorporadas ao híbrido.

As mudanças espectrais em mais de uma banda, a partir do estímulo da radiação UV, permitem a utilização da razão de intensidade entre elas como parâmetro analítico, de forma a quantificar a dose de radiação de forma racionométrica. A utilização de um parâmetro racionométrico apresenta a vantagem de minimizar efeitos relacionados a flutuações oriundas do ambiente e/ou equipamento. Analisando os espectros para cada sistema, verifica-se que a variação de intensidade foi mais significativa no filme com 20% em massa de complexo (Figura 21d). No entanto, pode ser observado nos perfis espectrais que conforme foi aumentando a porcentagem do ZnABPT-NO₃ no filme, houve diminuição na intensidade de emissão, visto que foram utilizadas as mesmas configurações para a aquisição dos dados de todos os filmes. Isto pode estar relacionado a não homogeneidade da espessura do filme.

Figura 21 – Espectros de emissão dos filmes com incorporação de 0, 5, 10 e 20% de ZnABPT-NO₃.

A fim de investigar a distribuição do complexo no polímero, um novo filme de 20% foi sintetizado. As medidas de luminescência foram realizadas em diferentes regiões desse mesmo filme, no centro (Figura 22a) e próximo a borda (Figura 22b).

Figura 22 – Espectros de emissão do filme de 20% medido (a) no centro e (b) na borda .



O espectro de emissão referente ao centro do filme apresentou uma maior intensidade e maior variação das bandas quando comparado ao espectro da borda do filme. Essa diferença é atribuída a distribuição não homogênea do complexo no filme e/ou a variação da espessura do mesmo. Visando à melhoria desse aspecto, mudanças no protocolo de obtenção do filme serão realizadas, com o intuito de melhorar a dispersão do complexo ZnABPT-NO₃, assim como monitorar a variação da espessura de todo o filme e assim, viabilizar o desenvolvimento de dosímetro a partir destes materiais.

5.3

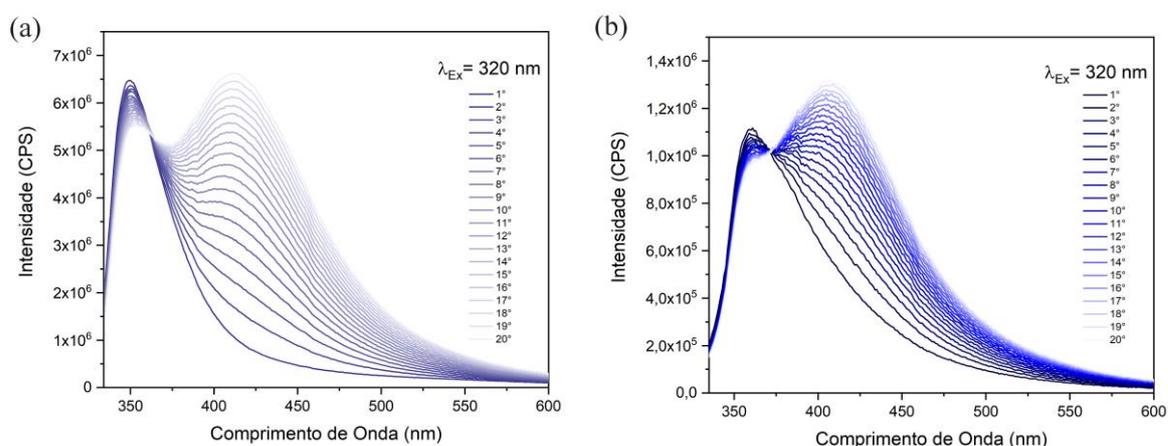
Complexos ZnABPT-X (X = SO₄ e Cl)

Após as sínteses desses complexos, foi observada uma grande diferença quanto ao rendimento da reação quando comparado com o sistema que possui o nitrato como contra-íon. Dentre as quantidades obtidas, foi possível observar qualitativamente que a precipitação e, conseqüentemente, formação dos complexos possuíam a seguinte relação: ZnABPT-SO₄ < ZnABPT-Cl < ZnABPT-NO₃.

Com a finalidade de investigar o efeito do contra-íon nas propriedades fotocromicas do complexo ZnABPT, foram realizados estudos de luminescência nas mesmas condições dos experimentos com o complexo contendo o contra-íon NO₃⁻. Os espectros de emissão do ZnABPT-SO₄ (Figura 16a) e ZnABPT-Cl (Figura 16b) foram obtidos sob excitação em 320 nm. O conjunto de espectros em cada imagem foram obtidos de forma consecutiva, sem intervalos entre as medidas. Foi verificado

que, à medida que os materiais foram irradiados, ocorreram mudanças no perfil espectral, com o surgimento de uma nova banda de emissão com máximos em 412 e 408 nm, respectivamente para ZnABPT-SO₄ e ZnABPT-Cl tal como observado para o ZnABPT-NO₃ em 430 nm. A presença de um ponto isobéstico e o surgimento de uma nova banda de emissão com energia menor que a inicial, indicam que ocorrem transformações semelhantes à observada para o complexo ZnABPT-NO₃.

Figura 23 – Espectros de emissão dos complexos (a) ZnABPT-SO₄ e (b) ZnABPT-Cl no estado sólido.



Como não temos informações cristalográficas sobre os sistemas apresentados, iremos assumir que o ligante ABPT apresenta o mesmo modo de coordenação que o observado no complexo com o contra-íon NO₃⁻. Assumiremos ainda que interações entre as moléculas de complexo e os ânions assumem papel semelhante à do íon NO₃⁻ no empacotamento cristalino do complexo ZnABPT-NO₃. Neste caso, uma observação importante é a diferença de energia entre os máximos de emissão.

A tabela 1 resume alguns dados obtidos nos experimentos de fotocromismo dos complexos produzidos. Assumindo que os dados da tabela não estão correlacionados a mudanças estruturais e de composição da unidade molecular do complexo [Zn(ABPT)₂(H₂O)₂], duas influências ficam claras sobre as diferenças nas propriedades fotocromicas: i) Com relação à primeira banda (banda com menor comprimento de onda no espectro) de emissão, na 20ª medida, verifica-se que a carga do contra-íon é mais relevante que a natureza do átomo, pois os λ_{Max} nos

espectros dos complexos cujos contra-íons apresentam carga -1, ZnABPT-Cl e ZnABPT-NO₃, são iguais. Por outro lado, os materiais cujos contra-íons podem interagir com as moléculas dos complexos ZnABPT por meio do átomo de oxigênio, ZnABPT-SO₄ e ZnABPT-NO₃, apresentam λ_{Max} diferentes. ii) A diferença entre os máximos de emissão (Δ) das duas bandas, no mesmo espectro, na 20ª medida, mostra que a natureza do átomo influencia mais que a carga, enquanto no ZnABPT-Cl a interação é através do íon Cl⁻.

Tabela 4 – Máximos de emissão e diferença entre eles para os 20º espectros dos complexos ZnABPT-SO₄, ZnABPT-NO₃ e ZnABPT-Cl

Complexo	λ_{Max} (nm) (1ª banda)*	λ_{Max} (nm) (2ª banda)*	Δ (nm) (λ_{Max} (1ª) - λ_{Max} (2ª))
ZnABPT-SO₄	349	412	63
ZnABPT-NO₃	360	424	64
ZnABPT-Cl	360	408	48

* A primeira banda corresponde a de λ_{Max} com menor comprimento de onda no espectro.

6 CONCLUSÕES

Foram sintetizados complexos utilizando sais de zinco com os contra-íons nitrato, sulfato e cloreto, e o 4-amino-3,5-di-2-piridil-4H-1,2,4-triazol (ABPT) como ligante. Dentre os complexos formados, foi determinada a estrutura cristalina apenas para o ZnABPT-NO₃, por difratometria de raios x de monocristal, o qual mostrou que a estrutura é inédita.

A partir das caracterizações do pó do ZnABPT-NO₃, foi possível comprovar a manutenção da estrutura e a obtenção da mesma fase através da difração de raios-x de pó. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que os cristais obtidos possuem forma hexagonal ortorrômbica e que esses cristais também podem ser observados no estereomicroscópio. O espectro de absorção na região do infravermelho mostrou a forte influência das ligações de hidrogênio no empacotamento cristalino, além de comprovar a presença da água e do nitrato na estrutura do complexo.

A espectroscopia de absorção na região do UV-visível mostrou que o ZnABPT-NO₃ absorve na região do ultravioleta e, quando em solução, apresenta o comportamento hipsocrômico conforme a polaridade do solvente aumenta. A reflectância difusa mostrou que o *band-gap* para este complexo é direto, possuindo o valor de 3,74 eV, podendo, então, ser considerado como semicondutor.

As propriedades luminescentes foram investigadas a partir das medidas de emissão, onde foi visto que à medida que os espectros foram obtidos, ocorreram mudanças no perfil espectral. O surgimento de uma nova banda de emissão em 430 nm e a diminuição da primeira banda de emissão em 360 nm para ZnABPT-NO₃, caracteriza o comportamento fotocrômico para este material.

Mediante a exibição do comportamento fotocrômico do complexo ZnABPT-NO₃, foram realizados estudos antes e após a irradiação. A partir das caracterizações de difratometria de raios x de pó e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, foi mostrado que o comportamento fotocrômico ocorre em decorrência da transferência de próton intermolecular no estado excitado.

Uma vez relacionada as propriedades fotocrômica à transferência de prótons, foram investigadas as propriedades acidocrômicas do ZnABPT-NO₃, no qual foi visto que o espectro de emissão sofreu um deslocamento para menor energia, conforme o pó foi submetido a vapores de HCl e retornou à posição inicial quando submetido a vapores de NH₃. Foi, portanto, possível verificar também a reversibilidade do sistema,

uma vez que quando submetido a vapores de base, o espectro de emissão voltava ao estado inicial, tornando possível a sua utilização como sensor de vapores ácidos e a sua reutilização como dosímetro de radiação ultravioleta.

Foram obtidos filmes com diferentes razões de massa ZnABPT-NO₃/massa PCL, os quais todos os filmes que possuíam o complexo incorporado apresentaram o comportamento fotocromico do ZnABPT-NO₃. Quando investigada a emissão do filme de 20% na borda e no centro, foi visto que a diferença de intensidade de emissão no espectro está relacionada à distribuição não homogênea do pó do complexo ao longo do filme.

Como os complexos ZnABPT-SO₄ e ZnABPT-Cl apresentaram o mesmo comportamento fotocromico do ZnABPT-NO₃, na ausência de caracterizações estruturais, assumimos que o ligante coordenou da mesma forma em ambos os complexos. Assumindo também que mesmo mecanismo do ZnABPT-NO₃ acontece para o comportamento fotocromico dos complexos ZnABPT-SO₄ e ZnABPT-Cl, pode-se identificar os efeitos da carga e natureza química dos contra-íons possuem grande relevância quanto ao máximo da primeira banda de emissão e o máximo da banda que surge conforme o material é irradiado. É visto que para o complexo ZnABPT-Cl, a primeira banda de emissão aparece no mesmo comprimento de onda do ZnABPT-NO₃, indicando que a carga do contra-íon possui influência nesse comportamento. A diferença entre os máximos de emissão das duas bandas, de um mesmo espectro, na vigésima medida, indica que a contra-íons que possibilitam as interações de hidrogênio promovem uma maior diferença entre os máximos de emissão.

7 PERSPECTIVAS

- Otimização da espessura e distribuição do complexo ZnABPT-NO₃ nos filmes de PCL incorporados com o ZnABPT-NO₃;
- Otimização da síntese para a obtenção de monocristais de ZnABPT-SO₄ e ZnABPT-Cl;
- Caracterização estrutural dos pós dos complexos de ZnABPT-SO₄ e ZnABPT-Cl antes e após a exposição a radiação ultravioleta;
- Realização dos experimentos de acidocromismo para ZnABPT-SO₄ e ZnABPT-Cl;
- Obtenção de diferentes complexos com outros metais de transição e lantanídeos a fim de verificar a dependência do comportamento fotocromico com a natureza e carga do íon metálico;
- Elucidação do mecanismo do processo de transferência de próton a partir de simulações computacionais utilizando o TD-DFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*);
- Desenvolvimento de um dosímetro pessoal de radiação ultravioleta de baixo custo, visando uma maior acessibilidade da população ao dispositivo.

8 REFERÊNCIAS

ATKINS, PETER W.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5ª edição ed. Livro, Editora Bookman, 2011.

BATISTA, P. K. **Desenvolvimento de beta-dicetonas e estudo das propriedades luminescentes de complexos com íons lantanídeos**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2011.

COELHO, E. C. DE S. **Síntese, Caracterização e Propriedades Fotocrômicas de sais derivados do ácido N-(3,5-dinitrobenzoil)-alfa-fenilglicina**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2008.

CURTIS, N. F.; HAY, R. W.; CURTIS, Y. M. Some complexes of dipropylenetriamine with nickel(II), copper(II), zinc(II), and cobalt(III). **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, p. 182, 1968.

DODEIGNE, C. Chemiluminescence as diagnostic tool. A review. **Talanta**, v. 51, n. 3, p. 415–439, 6 mar. 2000.

DONG, J.; LIU, Y.; CUI, Y. Supramolecular Chirality in Metal–Organic Complexes. **Accounts of Chemical Research**, v. 54, n. 1, p. 194–206, 5 jan. 2021.

DUPOUY, G. *et al.* The Key Role of the Intermolecular π - π Interactions in the Presence of Spin Crossover in Neutral [Fe(abpt)₂(A)₂] Complexes (A = Terminal Monoanion N Ligand). **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 19, p. 8921–8931, 6 out. 2008.

FOSCATO, M. *et al.* Automated Design of Realistic Organometallic Molecules from Fragments. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 54, n. 3, p. 767–780, 24 mar. 2014.

GIROTTI, M. **FOTOLUMINESCÊNCIA EM SEMICONDUTORES DE GAP INDIRETO**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

GOEBBERT, D. J. *et al.* Infrared Spectroscopy of the Microhydrated Nitrate Ions NO₃ – (H₂O)_{1–6}. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 26, p. 7584–7592, 2 jul. 2009.

GOLD, V. (ED.). **The IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019.

GUSEV, A. *et al.* Structure and tuneable luminescence in polymeric zinc compounds based on 3-(3-pyridyl)-5-(4-pyridyl)-1,2,4-triazole. **Polyhedron**, v. 191, p. 114768, nov. 2020.

HARDY, G. E.; ZINK, J. I. Triboluminescence and pressure dependence of the photoluminescence of tetrahedral manganese(II) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 15, n. 12, p. 3061–3065, 1 dez. 1976.

HEINE, N. *et al.* Infrared Photodissociation Spectroscopy of Microhydrated Nitrate–Nitric Acid Clusters $\text{NO}_3 - (\text{HNO}_3)_m (\text{H}_2\text{O})_n$. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 35, p. 7613–7622, 4 set. 2014.

HESTAND, N. J.; SPANO, F. C. Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 15, p. 7069–7163, 8 ago. 2018.

IRAVANI, M.; OMIDYAN, R. Photochromism of 2-(2-Hydroxyphenyl) Benzothiazole (HBT) and Its Derivatives: A Theoretical Study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 122, n. 12, p. 3182–3189, 29 mar. 2018.

JOHNSTON, M. B.; BERNARD, A. J.; FLASCHKA, H. A. EDTA and complex formation. **Journal of Chemical Education**, v. 35, n. 12, p. 601, 1 dez. 1958.

JUNG, S. *et al.* Bio-functionalization of metal–organic frameworks by covalent protein conjugation. **Chemical Communications**, v. 47, n. 10, p. 2904, 2011.

KASHYAP, A.; SILAKARI, O. Triazoles. Em: **Key Heterocycle Cores for Designing Multitargeting Molecules**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 323–342.

LARSON, D. R. Water-Soluble Quantum Dots for Multiphoton Fluorescence Imaging in Vivo. **Science**, v. 300, n. 5624, p. 1434–1436, 30 maio 2003.

LI, K. *et al.* Solvatochromism, acidochromism and aggregation-induced emission of propeller-shaped spiroborates. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 42, p. 15002–15008, 2018.

LUIZ, F. C. L. **Estudo de fluorescência estacionária e resolvida no tempo de anestésicos locais e de antibióticos da classe das fluoroquinolonas**. [s.l.] PUC-Rio, 2009.

MASON, H. E. *et al.* Structural and spectroscopic characterisation of the spin crossover in [Fe(abpt)₂(NCS)₂] polymorph A. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 2466–2478, 2016.

MITIOUCHKINA, T. *et al.* Plants with genetically encoded autoluminescence. **Nature Biotechnology**, v. 38, n. 8, p. 944–946, 27 ago. 2020.

NETO, A. Q. DE A. **Síntese e Caracterização de Materiais Metal-Orgânicos Baseados em Derivados Tiofênicos e Íons Európio (III)**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2016.

NIKL, M. *et al.* Photo- and radioluminescence of Pr-doped Lu₃Al₅O₁₂ single crystal. **physica status solidi (a)**, v. 202, n. 1, p. R4–R6, jan. 2005.

OLIVEIRA JUNIOR, M. DE. **Estudo de complexos fotocromicos de xerogéis de ormosil através de ressonância magnética nuclear em estado sólido**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 4 dez. 2009.

PADALKAR, V. S.; SEKI, S. Excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT)-inspired solid state emitters. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 1, p. 169–202, 2016.

PAULA, M. V. DA S. **AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA IRRADIAÇÃO GAMA EM FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DA POLICAPROLACTONA**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2018.

POORNIMA, S. *et al.* DNA and protein targeting 1,2,4-triazole based water soluble dinickel(II) complexes enhances antiproliferation and lactate dehydrogenase inhibition. **Polyhedron**, v. 62, p. 26–36, out. 2013.

REICHARDT, C.; WELTON, T. Empirical Parameters of Solvent Polarity. Em: **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. p. 425–508.

SAN FELICES, L. *et al.* Hybrid Inorganic–Metalorganic Compounds Containing Copper(II)-Monosubstituted Keggin Polyanions and Polymeric Copper(I) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 19, p. 7748–7757, 1 set. 2006.

SHIEH, F.-K. *et al.* Water-Based Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-90 (ZIF-90) with a Controllable Particle Size. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 34, p. 11139–11142, 19 ago. 2013.

SUSLICK, K. S.; FLINT, E. B. Sonoluminescence from non-aqueous liquids. **Nature**, v. 330, n. 6148, p. 553–555, dez. 1987.

TIAN, H.; ZHANG, J. (EDS.). **Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.

TIWARI, B. *et al.* Thermoluminescence studies on Cu-doped Li₂B₄O₇ single crystals. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 11, p. 2076–2083, nov. 2010.

TU, D. *et al.* LiNbO₃:Pr³⁺: A Multipiezo Material with Simultaneous Piezoelectricity and Sensitive Piezoluminescence. **Advanced Materials**, v. 29, n. 22, p. 1606914, jun. 2017.

XU, H. *et al.* Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 10, p. 3259–3302, 2014.

YAP, M. H.; FOW, K. L.; CHEN, G. Z. Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures. **Green Energy & Environment**, v. 2, n. 3, p. 218–245, jul. 2017.

ZHANG, W. *et al.* Synthesis, characterization, DNA/protein interaction and cytotoxicity studies of Cu(II) and Co(II) complexes derived from dipyrindyl triazole ligands. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 163, p. 28–44, jun. 2016.

ZINK, D. M. *et al.* Experimental and Theoretical Study of Novel Luminescent Di-, Tri-, and Tetranuclear Copper Triazole Complexes. **Organometallics**, v. 30, n. 12, p. 3275–3283, 27 jun. 2011.