



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais

**Investigação das Propriedades Funcionais de um
Novo Composto de Coordenação Lausonato-Eu^{III}
Visando Interesse Biotecnológico**

Alice Gonçalves

Dourados – MS
Março/2017



**Investigação das Propriedades Funcionais de um
Novo Composto de Coordenação Lausonato-Eu^{III}
Visando Interesse Biotecnológico**

Alice Gonçalves
Orientador: Prof. Dr. Ademir dos Anjos

“Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Recursos Naturais, área de concentração em Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais”.

Dourados – MS
Março/ 2017



FICHA CATALOGRÁFICA

G624i Gonçalves, Alice

Investigação das propriedades funcionais de um novo composto de coordenação lausonato-Eu^{III} visando interesse biotecnológico/ Alice Gonçalves. Dourados, MS: UEMS, 2017. 98p.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Recursos Naturais – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Unidade Universitária de Dourados, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Ademir dos Anjos.

1. Naftoquinona. 2. Európio(III). 3. Propriedades Redox. 4. Luminescência. I. Título

CDD 23.ed. 660.6

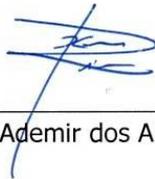
ALICE GONÇALVES

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES
FUNCIONAIS DE UM NOVO COMPOSTO DE
COORDENAÇÃO LAUSONATO-Eu^{III} VISANDO
INTERESSE BIOTECNOLÓGICO**

Este exemplar compreende a redação final da dissertação de mestrado defendida por Alice Gonçalves.

Dourados/MS, 9 de março de 2017.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Ademir dos Anjos – Presidente



Profa. Dra. Daiane Roman



Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero

Dourados/MS, março de 2017.



EPÍGRAFE

*“Qualquer coisa que você possa fazer, ou sonha que possa fazer, comece a fazê-la.
A ousadia tem em si genialidade, força e magia.”*

(Johann Goethe, 1749 – 1832)



DEDICATÓRIA

“Aos meus amados pais, Neide Novaes Gonçalves e Benedito Gonçalves,
por despertarem em mim a vontade incessante de buscar conhecimento
e pelo amor dedicado em minha educação.
À vocês que dão sentido as minhas conquistas e iluminam a minha vida.
E a minha família, por compartilhar meus sonhos,
minhas alegrias e preocupações, dedico!”

AGRADECIMENTOS

Imensamente a Deus, meu refúgio e força, centro e fundamento de tudo em minha vida, base de toda minha Fé, que me oferece a oportunidade de viver e evoluir a cada dia.

Imensamente aos meus pais Benedito Gonçalves e Neide Novaes Gonçalves por me guiaram pelos caminhos corretos, me ensinaram a fazer as melhores escolhas, me mostraram que a honestidade e o respeito são essenciais à vida, e que devemos sempre lutar pelo que queremos. A vocês devo a pessoa que me tornei. Aos meus irmãos Anderson Gonçalves, Andresa Gonçalves e Aline Gonçalves, não tem faltado as brigas mas também tem sobrado as risadas, a amizade, o companheirismo e, mesmo distantes, sempre apoiaram meus sonhos.

Agradeço a toda minha família, mas devo citar meus avós maternos Jacinto Novaes e Catarina da Silva Novaes, pelo incentivo e força, e a minha prima Thais Novaes, peça fundamental na etapa final desse trabalho, saiba que sempre lhe serei grata.

As minhas queridas irmãs na Fé, Miriam Ribeiro e Edilaine Lunas, pelo sorriso, pelo abraço, por sempre disponibilizar um ombro e pela mão que se estendia quando eu precisava.

Aos meus queridos amigos Anderson Horta e Jefferson Matias, minhas válvulas de escape quando estava sufocada pelo cotidiano.

Ao meu professor orientador Dr. Ademir dos Anjos, por ser um grande amigo e exemplo de profissionalismo. Obrigada pela paciência, pelo incentivo, pela presença constante e acima de tudo pelo grande aprendizado que me proporcionou.

A minha melhor amiga Michele Macedo, irmã que a vida me deu, mesmo com personalidades totalmente diferentes, esteve sempre do meu lado, enfrentando todos os momentos juntas, e quando me encontrei perdida, sempre acreditou em mim, terá sempre minha amizade e gratidão. Ao meu maravilhoso grupo de pesquisa GBBTEC, Leandro Biscoli, Junior Cabral, Tamires Donizeth, Janaína Thomasi, Natália Cabeza, Débora Brotto, Vanessa Favero, Jaqueline Dantas, Amanda Caroline, Natali Faganello, Estefane Isis e Daniel Chagas. Obrigada!

A todos os professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais (PGRN) UEMS/ Unidade de Dourados, que participaram comigo dessa caminhada, por compartilhar seus conhecimentos e pela grande contribuição que tiveram em minha formação profissional.



Ao professor Dr. Antonio Rogério Fiorucci pela amizade e por toda a ajuda necessária na parceria das análises eletroquímicas na UEMS/Unidade de Dourados.

Ao professor Dr. Gleison Antonio Casagrande pela parceria na realização das análises de espectroscopia no infravermelho na UFMS/Campus de Campo Grande e a doutoranda Lis Regiane Vizolli Favarin, que muito me auxiliou com dicas e sugestões, sendo uma profissional que me inspira.

Ao professor Dr. Lincon Carlos Silva de Oliveira e ao doutorando Jusinei Meireles Stropa pela parceria na realização das análises térmicas na UFMS/Campus de Campo Grande.

Ao professor Dr. Eriton Rodrigo Botero pela parceria nas análises de espectroscopia de luminescência na UFGD/Dourados, por se dispor a ajudar, pelos seus ensinamentos sobre luminescência e contribuição significativa neste trabalho. E ao doutorando Herbert Lee Barbosa pela imensa paciência, por compartilhar seus conhecimentos, pela amizade e durante todo o processo, desde a realização das análises à plotagem dos espectros, sempre me auxiliou e acreditou que eu conseguiria. Gratidão é o sentimento que define.

Aos professores Dr. Ériton Rodrigo Botero, Dra. Daiane Roman, Dr. Antonio Rogério Fiorucci e Dr. Gleison Antonio Casagrande por aceitarem participar da avaliação do trabalho.

A toda comunidade acadêmica UEMS/ Unidade de Naviraí e amigos que aqui fiz.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo auxílio financeiro no desenvolvimento do projeto.

Agradeço todas as dificuldades que enfrentei, pois se não fosse por elas, eu não teria atingido o meu objetivo, mas foi preciso muito esforço, determinação e paciência, e nada disso eu conseguiria sozinha. Minha gratidão a todos que de forma direta ou indireta colaboraram para a realização desse projeto.

RESUMO

A utilização de produtos naturais como novas fontes de compostos químicos de interesse medicinal e tecnológico, está elevando extraordinariamente a quantidade de pesquisas, sendo que dentre estes compostos cita-se a lausona, uma naftoquinona detentora de múltiplas atividades biológicas. Uma vez que esta quinona pode ser utilizada como ligante coordenativo a íons metálicos, isto ocasionará um potencial aumento de suas atividades. A coordenação de íons lantanóides com ligantes orgânicos está ganhando espaço em diversos ramos de pesquisa, em virtude de suas acentuadas propriedades luminescentes de interesse tecnológico. Diante desse contexto, este trabalho descreve a síntese e caracterização de um novo complexo metálico lausonato-Eu^{III}, bem como o estudo de suas propriedades redox e luminescente. Significativas modificações nas análises prévias (ponto de fusão e solubilidade) já dão indícios do êxito da complexação. A análise do espectro vibracional por espectroscopia no IV propõe a quelação via oxigênios carbonílico e fenólico, uma vez que visualiza-se o desaparecimento da banda característica de $\nu(\text{O-H}_{\text{fenol}})$ em 3172 cm^{-1} , bem como a supressão da banda de $\nu(\text{C=O})$ em 1679 cm^{-1} (ambas provenientes do ligante). As análises térmicas (TG/DTG e DSC), elementar de CHN e condutimétrica indicam alguns dos parâmetros estruturais e moleculares do complexo: $[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MM = 707, 43 g mol^{-1}), estequiometria 3:1 (ligante/metálico) com o mesmo apresentando-se neutro. O perfil eletrônico após a coordenação mostra o surgimento de uma nova banda com máximo de absorção em 480 nm, a qual é atribuída a um processo de transferência de carga ligante-metal (TCLM) do $\text{O}_{\text{fenolato}} \rightarrow \text{Eu}(\text{III})$; também são notadas modificações nos valores de absorvidade molar dos processos de transição no complexo, os quais apresentam um efeito hipocrômico quando comparado ao ligante. Da mesma forma são verificados deslocamentos batocrômicos quando se compara os espectros eletrônicos em solução e no estado sólido, indicando a influência do solvente. Na voltametria, os processos redox da lausona foram modificados após a complexação, com deslocamentos dos potenciais de oxidação e redução, o que demonstra o rearranjo eletrônico (todos os processos são referentes no ligante). A intensidade de emissão luminescente para o complexo é superior a da naftoquinona natural e a do sal do metal, o que caracteriza o efeito CHEF e sugere um rearranjo eletrônico orbitalar. Os estudos de fluorescência no estado sólido mostram deslocamentos batocrômico das bandas em relação aos espectros em solução, indicando a influência do solvente. Neste trabalho, o novo complexo com o íon lantanóide Eu(III) foi sintetizado e caracterizado com sucesso, além disso ressalta-se a estabilidade e a distinta natureza redox do composto, bem como o seu diferenciado perfil de emissão, o que o torna um potencial candidato como sonda luminescente.

Palavras-chaves: naftoquinona, európio(III), propriedades redox, luminescência.

ABSTRACT

The use of natural products as new sources of chemical compounds of interest, medicinal and technological, has increased the amount of research in this area, among these compounds lawsone is an important naphthoquinone due to its biological activities. This quinone can be used as a coordinating binder to metal ions and this may increase its activities. Studies of the coordination of lanthanoid ions to organic binders are gaining ground due to their marked luminescent properties of technological interest. Thus, this work describes the synthesis, structural characterization of a new lawsonate-Eu^{III} metal complex and the study of its redox and luminescent properties. Through the differences in melting point and solubility values of the compounds (ligand and complex) indicates complexation. The $\nu(\text{O-H}_{\text{phenol}})$ band elimination at 3172 cm^{-1} and the $\nu(\text{C=O})$ band suppression at 1679 cm^{-1} (both from the ligand), by means of spectroscopy in the IV, proposes the chelation via phenolic and carbonilic oxygen. The thermal (TG/DTG and DSC), CHN elemental and conductimetric analyzes indicate some of complex structural and molecular parameters: molecular formula $[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, molecular weight 707.43 g mol^{-1} , 3:1 stoichiometry (ligand/metal) being neutral. The electron profile after coordination shows the appearance of a new band with maximum absorption at 480 nm, which is attributed to a ligand-metal charge transference (LMCT) process of $\text{O}_{\text{phenolate}} \rightarrow \text{Eu (III)}$; the molar absorptivity values for complex transition processes also changed and presented a hypochromic effect when compared to ligand. In the same way, bathochromic shifts were observed when comparing solution and solid state electronic spectra indicating the influence of the solvent. In the voltammetry, the lawsone redox processes were modified after metal complexation, with shifting on oxidation and reduction potentials, which demonstrates the electronic rearrangement (all processes are referent in the ligand). Luminescent emission intensity for complex is higher than that for natural naphthoquinone and metal salt, which characterizes the CHEF effect and suggests an electronic orbital rearrangement. Solid state fluorescence studies show bands bathochromic shifts in relation to spectra in solution, indicating the solvent influence. In this work, the new Eu(III) complex was successfully synthesized and characterized, besides the stability and distinct redox nature of the compound, as well as its different emission profile, which makes it a potential candidate as a luminescent probe.

Keywords: naphthoquinones, europium(III), redox properties, luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação estrutural de: (A) cis-platina; (B) carboplatina e (C) oxaliplatina...	21
Figura 2. Representação estrutural de alguns princípios ativos isolados de produtos naturais: (A) Morfina; (B) Quinina; (C) Penicilina G e (D) Salicina.....	22
Figura 3. Derivados antimaláricos da quinina: (A) cloroquina; (B) primaquina e (C) mefloquina.....	23
Figura 4. Representação estrutural das principais classes de quinonas.....	25
Figura 5. Representação estrutural da lausona (A), destacando em vermelho sua principal posição de coordenação; e a planta da espécie <i>Lawsonia inermis</i> (B), uma das fontes naturais de sua obtenção.....	26
Figura 6. Estrutura molecular geral proposta dos complexos metálicos de lausona sintetizados por ORAMAS-ROYO, et al., 2013.	27
Figura 7. Representação simplificada do efeito antena.	32
Figura 8. Rota de síntese do complexo $[Eu^{III}(C_{10}H_5O_3)_3] 2(H_2O)$	36
Figura 9. Voltamograma via diferencial de pulso do padrão interno ferroceno em DMSO (HPLC).	41
Figura 10. Voltamograma via onda quadrada do padrão interno ferroceno em DMSO (HPLC).	41
Figura 11. Gráfico de concentração versus condutividade mostrando a regressão linear (R^2 0,998; Desvio Padrão: $\pm 0,003$) da avaliação condutimétrica do complexo em concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$, $2,0 \times 10^{-4}$, $3,0 \times 10^{-4}$, $4,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹	44
Figura 12. Espectro de absorção na região do infravermelho comparativo da lausona e do complexo.	45
Figura 13. Representação da estrutura dimérica da lausona.....	46
Figura 14. Espectro no IV comparativo ampliado na faixa de 1750-400 cm ⁻¹	47
Figura 15. Representação estrutural da lausona (A) e a deslocalização da carga negativa do ânion lausona (B).....	47
Figura 16. Curvas de TG/DTG em atmosfera oxidante de ar sintético da lausona.	51
Figura 17. Curvas de TG/DTG em atmosfera oxidante de ar sintético do complexo.	52
Figura 18. Curva de DSC em atmosfera oxidante de ar sintético da lausona.	54

Figura 19. Curva de DSC ampliada do ligante, evidenciando o evento endotérmico de fusão.
* Indica a parte da área parcial na curva de fluxo de calor; — Temperatura vs área parcial (100%) e □ Temperatura vs de área parcial (corrigida); — Temperatura vs Equação de van't Hoff (100%) e e Temperatura vs Equação de van't Hoff (corrigida).55

Figura 20. Curva de DSC em atmosfera oxidante de ar sintético do complexo..... 57

Figura 21. Estrutura proposta para o complexo de lausona-Eu^{III}.58

Figura 22. Espectro eletrônico do ligante. Concentração: $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; Solvente: Metanol (HPLC). 60

Figura 23. Espectro eletrônico do ligante. Concentração: $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; Solvente: DMSO (HPLC). 61

Figura 24. Espectro eletrônico do complexo. Concentração: $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; Solvente: DMSO (HPLC). (Inserção: espectro eletrônico da lausona, nas mesmas condições experimentais). 62

Figura 25. Espectro eletrônico do ligante em DMSO em concentrações seriadas de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Inserção: gráfico de concentração *versus* absorvância mostrando a regressão linear (R^2 : 0,9998 e Desvio Padrão: $\pm 0,03$ (Banda I); R^2 : 0,9985 e Desvio Padrão: $\pm 0,01$ (Banda II)); Equação da reta: $y = a + b * x$ 64

Figura 26. Espectro eletrônico do complexo em DMSO em concentrações seriadas de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Inserção: gráfico de concentração *versus* absorvância mostrando a regressão linear (R^2 : 0,9991 e Desvio Padrão: $\pm 0,02$ (Banda I); R^2 : 0,9998 e Desvio Padrão: $\pm 0,001$ (Banda II); R^2 : 0,9997 e Desvio Padrão: $\pm 0,002$ (Banda III)); Equação da reta: $y = a + b * x$ 65

Figura 27. Espectro de absorção no UV-Vis em solução e no estado sólido para a lausona. . 66

Figura 28. Espectro de absorção no UV-Vis em solução e no estado sólido para o complexo. 67

Figura 29. Mapa de contorno 3D: (A) lausona, (B) complexo, (C) solvente DMSO e (D) cloreto de európio(III). 68

Figura 30. Espectros de emissão comparativos dos compostos no solvente DMSO (HPLC) em concentração $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. 72

Figura 31. Espectro de excitação e emissão normalizado para o complexo. 73

Figura 32. Espectros de emissão comparativos dos compostos no estado sólido. 75

Figura 33. Possíveis espécies formadas a partir dos processos redox da lausona. 76

- Figura 34.** Voltamograma via diferencial de pulso da lausona. Condições experimentais: solvente DMSO; eletrodo de trabalho: $C_{\text{vítreo}}$; eletrodo de referência: Ag/Ag^+ ; eletrodo auxiliar: fio de platina; eletrolito de suporte: $TBAPF_6$ 78
- Figura 35.** Voltamograma via onda quadrada da lausona. Condições experimentais: solvente DMSO; eletrodo de trabalho: $C_{\text{vítreo}}$; eletrodo de referência: Ag/Ag^+ ; eletrodo auxiliar: fio de platina; eletrolito de suporte: $TBAPF_6$ 78
- Figura 36.** Voltamograma via diferencial de pulso do complexo. Condições experimentais: solvente DMSO; eletrodo de trabalho: $C_{\text{vítreo}}$; eletrodo de referência: Ag/Ag^+ ; eletrodo auxiliar: fio de platina; eletrolito de suporte: $TBAPF_6$ 80
- Figura 37.** Voltamograma via onda quadrada do complexo. Condições experimentais: solvente DMSO; eletrodo de trabalho: $C_{\text{vítreo}}$; eletrodo de referência: Ag/Ag^+ ; eletrodo auxiliar: fio de platina; eletrolito de suporte: $TBAPF_6$ 80
- Figura 38.** Fluxograma da rota de síntese do complexo..... 97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados de solubilidade do ligante e complexo.	42
Tabela 2. Valores de condutividade específica e condutividade molar para o complexo.	43
Tabela 3. Principais bandas e atribuições, em cm^{-1} , no IV para a lausona comparada com o complexo sintetizado e alguns complexos da literatura (baseados na lausona).	49
Tabela 4. Resultados das análises observadas nas curvas de TG/DTG da lausona e do complexo.	52
Tabela 5. Dados termodinâmicos da análise da curva de DSC do ligante.	54
Tabela 6. Dados termodinâmicos da análise da curva de DSC do complexo.	57
Tabela 7. Valores de absorvidade molar para o ligante e complexo ($\epsilon = \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).	63
Tabela 8. Bandas de absorção no UV-Vis em DMSO e no estado sólido para a lausona e o para o complexo (Unidades em nm).	67
Tabela 9. Bandas de emissão de fluorescência em DMSO e no estado sólido para a lausona, cloreto de európio(III) e para o complexo (Unidades em nm).	75
Tabela 10. Resultados dos potenciais redox vs Fc/Fc^+ (V) via voltametria por diferencial de pulso e voltametria por onda quadrada para a lausona.	77
Tabela 11. Resultados dos potenciais redox vs Fc/Fc^+ (V) via voltametria por diferencial de pulso e voltametria por onda quadrada para o complexo.	81



LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Ampere

Ag/Ag⁺ – Prata/Prata(I)

CDTEQ – Centro de Desenvolvimento de Tecnologias Químicas

CG-MS – Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massa

CHEQ – Efeito de diminuição da fluorescência (do inglês *Chelation Enhancement Quenching effect*)

CHEF – Efeito de Fluorescência Melhorada por Quelação (do inglês *Chelation Enhanced Fluorescence*)

CHN – Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

CL-MS – Cromatografia Líquida com Espectrômetro de Massa

DMF – Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês *Differential Scanning Thermogravimetry*)

DTG – Termogravimetria Derivada (do inglês *Derivate Thermogravimetry*)

E_{1/2} – Potencial Redox

Fc/Fc⁺ – Par Redox Ferroceno/Ferrocínio

HPLC – Solvente de grau espectroscópico (do inglês *High Performance Liquide Chromatography*)

I – Corrente

IV – Espectroscopia na Região do Infravermelho

MM – Massa Molecular

P.A. – Solvente de grau padrão analítico

TBAPF₆ – Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio

TCIL – Transferência de Carga Intraligante

TCLM – Transferência de Carga Ligante → Metal

TCML – Transferência de Carga Metal → Ligante

T_f – Temperatura final

TG – Termogravimetria (do inglês *Thermogravimetry*)

T_i – Temperatura inicial



$T_{\text{máx}}$ – Temperatura máxima

T_{onset} – Temperatura inicial extrapolada do evento térmico

T_p – Temperatura de pico

TR^{III} – Íon Terra Rara (estado de oxidação 3+)

UV-Vis – Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta Visível

Δ – Aquecimento

δ – Deformação angular (IV)

ΔH – Variação da Entalpia

ΔT – Variação de temperatura

ϵ – Coeficiente de Absortividade Molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

κ – Condutividade específica

λ – Comprimento de onda (nm)

$\lambda_{\text{máx}}$ – Comprimento de onda, no máximo de absorção (nm)

Λm – Condutividade Molar

3D – Gráfico Tridimensional

ν – Estiramento (IV)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivos Gerais.....	20
2.2. Objetivos Específicos.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. A Química Bioinorgânica e os Produtos Naturais	21
3.2. As Quinonas	24
3.3. A Lausona	26
3.4. Biomarcadores e sensores luminescentes.....	28
3.5. Química de coordenação de íons lantanóides	31
3.6. O Európio	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. Reagentes e Solventes	35
4.2. Métodos e Instrumentação	35
4.2.1. Síntese do complexo $[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3)_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	35
4.2.2. Ponto de fusão	36
4.2.3. Teste de Solubilidade	36
4.2.4. Análise Condutimétrica.....	37
4.2.5. Espectroscopia no Infravermelho.....	37
4.2.6. Análise Elementar de CHN.....	37
4.2.7. Análise Térmica	38
4.2.7.1. Termogravimetria e Termogravimetria Derivada.....	38
4.2.7.2. Calorimetria Exploratória Diferencial	38
4.2.8. Espectroscopia de Absorção no UV-Vis.....	38
4.2.8.1. Espectroscopia de Absorção no UV-Vis em Solução	38
4.2.8.1.1. Absortividade Molar (ϵ).....	39
4.2.8.1.2. Espectroscopia de Absorção no UV-Vis no Estado Sólido.....	39
4.2.9. Espectroscopia de Fluorescência.....	39
4.2.9.1. Espectroscopia de Fluorescência em Solução	39
4.2.9.2. Espectroscopia de Fluorescência no Estado Sólido.....	40



4.2.10. Estudos Eletroquímicos (via Voltametria por Diferencial de Pulso e Voltametria por Onda Quadrada).....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1. Ponto de fusão e teste de solubilidade.....	42
5.2. Análise Condutimétrica.....	43
5.3. Espectroscopia no Infravermelho.....	44
5.4. Análise Elementar de CHN.....	49
5.5. Análise Térmica.....	50
5.5.1. Termogravimetria e Termogravimetria Derivada.....	50
5.5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	53
5.6. Espectroscopia no UV-Vis.....	58
5.6.1. Espectroscopia no UV-Vis em Solução.....	58
5.6.1.1. Absortividade Molar.....	62
5.6.2. Espectroscopia no UV-Vis no Estado Sólido.....	65
5.7. Espectroscopia de Fotoluminescência.....	68
5.7.1. Espectroscopia de Fluorescência em Solução.....	68
5.7.2. Espectroscopia de Fluorescência no Estado Sólido.....	74
5.8. Estudos Eletroquímicos (via Voltametria por Diferencial de Pulso e Voltametria por Onda Quadrada).....	76
6. CONCLUSÃO.....	82
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
8. APÊNDICES.....	96
APÊNDICE A.....	96
Rota de Síntese do Complexo $[Eu^{III}(C_{10}H_5O_3)_3] \cdot 2H_2O$	96

1. INTRODUÇÃO

A química dos produtos naturais tem se destacado por esses compostos apresentarem inúmeras propriedades de ação biológica e farmacológica (PUPO, et al., 2007; MELO, et al., 2011). Atualmente, maior atenção tem sido voltada para naftoquinonas, destacando-se a lausona, com relação aos estudos da química de coordenação das mesmas, visto sua elevada biodinamicidade e a potencialização dos efeitos biológicos quando coordenadas (BABULA, et al., 2012; BUSTAMENTE, et al., 2013).

A quinona citada (2-hidroxi-1,4-naftoquinona) é princípio ativo extraído da planta *Lausonia inermis*, conhecido por seu uso industrial como corante henna (KATHAWATE, et al., 2014). A estrutura desta quinona pode assumir variadas formas redox, ao que se deve sua função biológica, tornando-se favorável na formação de ligações estáveis com íons metálicos através de sua função ceto-enólica sendo detentora de variadas funções biológica e tem sido amplamente utilizada para a síntese de uma variedade de naftoquinonas com aplicações farmacológicas. A importância na química de coordenação dessa substância com íons metálicos de relevância biológica é de desenvolver novos protótipos de fármacos biorredutivos (BABULA, et al., 2012; BUSTAMENTE, et al., 2013).

O estudo da coordenação com íons metálicos da família dos lantanóides tem se destacado no campo de síntese bioinorgânica, uma vez que a coordenação direta com ligantes orgânicos podem formar complexos com uma maior estabilidade e são capazes de receber e transferir energia de forma eficiente para os mesmos (LIS, et al., 2002). Este efeito de emissão do íon terra rara através da transferência de energia oriunda do ligante é conhecido como “antena”, no qual o ligante absorve a radiação incidente e a transfere para o íon (TR^{III}) ao qual está coordenado, ocorrendo uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon central (SOUZA & SIGOLI, 2012).

Diante desse contexto, é constatado que a quelação dos ligantes naturais naftoquinônicos a íons metálicos leva ao aprimoramento de seus mecanismos reacionais, principalmente no quesito estrutura-atividade (BABULA *et al.*, 2012; NEVES *et al.* 2012; BUSTAMANTE *et al.*, 2014).

Apesar de apresentarem algumas propriedades semelhantes, como a luminescência, complexos com íons lantanóides às vezes são insubstituíveis; em virtude de suas propriedades espectroscópicas e magnéticas, possuem várias aplicações, dentre elas: lasers, sensores luminescentes, catalisadores de reações orgânicas, telas luminescentes, sondas para análises



biológicas, lasers em fibras ópticas, amplificadores, biomarcadores, agentes de contraste (ressonância magnética nuclear), materiais luminescentes, e também em dispositivos orgânicos emissores de luz (DOCHI, 2007).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Este trabalho foi desenvolvido visando sintetizar um novo composto de coordenação, a partir do ligante natural lausona com o íon metálico európio(III), e a comparação de ambos com estudos das características físico, químicas, estruturais, e principalmente redox e luminescentes, visando potencial aplicação como sensor químico fluorescente.

2.2. Objetivos Específicos

Desta forma, a pesquisa foi desenvolvida visando os seguintes objetivos específicos:

- 1- Sintetizar e isolar o complexo metálico lausona-Eu^{III}.
- 2- Pré-caracterizar o complexo por meio de ponto de fusão e teste de solubilidade.
- 3- Estudar as propriedades estruturais, físicas e químicas (em solução e estado sólido) do novo composto via técnicas espectroscópicas (infravermelho e UV-Vis), térmicas (TG/DTG e DSC), análise condutimétrica e elementar de CHN.
- 4- Averiguar as propriedades eletroquímicas (via voltametria por diferencial de pulso e voltametria por onda quadrada).
- 5- Avaliar o perfil de emissão do complexo (espectroscopia de Fluorescência).
- 6- Fazer um comparativo entre as propriedades do composto de coordenação com aquelas apresentadas pela naftoquinona natural.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

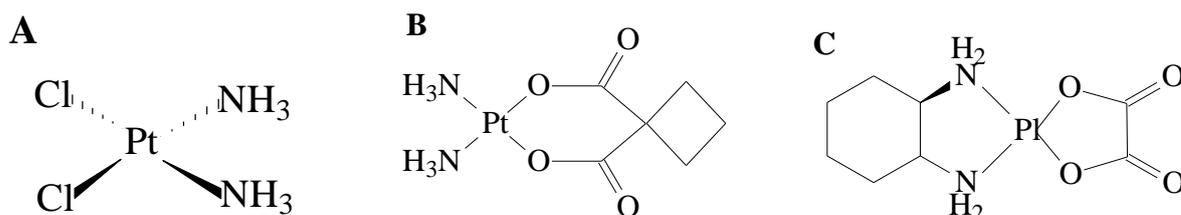
3.1. A Química Bioinorgânica e os Produtos Naturais

A química inorgânica biológica (química bioinorgânica) que trata do estudo do papel de complexos metálicos em sistemas biológicos abriu um novo horizonte para a pesquisa científica em compostos de coordenação com aplicações farmacêuticas, isto em função das diversas interações (estrutural e dinâmica) de íons metálicos com ligantes orgânicos, principalmente aqueles que já possuem atividades de ação biológica e nas propriedades químicas importantes que eles são capazes de exibir e conferir a um organismo vivo (CASTILLO-BLUM & BARBA-BEJRENS, 2000; AHMAD, et al., 2006;).

Os compostos de coordenação estão envolvidos diretamente em sistemas biológicos, nos quais desempenham importantes finalidades, como a hemoglobina nos glóbulos vermelhos contém uma porfirina de complexo ferro, que é utilizado para o transporte e armazenamento de oxigênio no corpo. A clorofila presente nas plantas verdes possui um complexo magnésio que é responsável pelo processo fotossintético. O cobalto é encontrado na coenzima B12, que é essencial para a transferência de grupos alquila a partir de uma molécula para outra (BERTINI, et al, 1994; AHMAD, et al., 2006).

A química bioinorgânica têm feito importantes contribuições para a medicina, que teve seu auge com a descoberta de compostos de coordenação aplicados na medicina utilizados como fármacos. O sucesso da cisplatina (Figura 1a) e dos seus derivados, como a carboplatina (Figura 1b) e oxaliplatina (Figura 1c) empregados no tratamento do câncer têm estimulado o desenvolvimento de compostos baseados em metais (TAN, et al, 2009; AHMAD, et al., 2006).

Figura 1. Representação estrutural de: (A) cis-platina; (B) carboplatina e (C) oxaliplatina.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

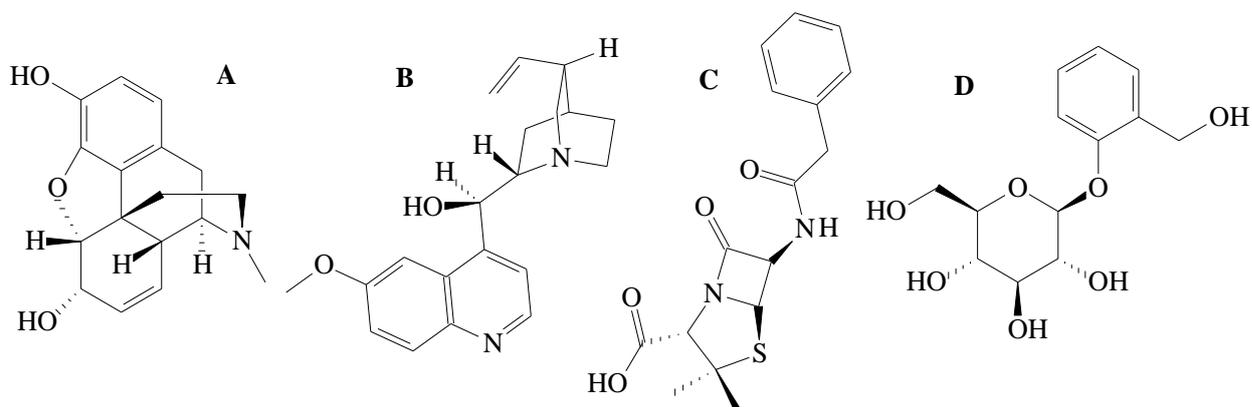
Produtos naturais têm sido fontes valiosas para o desenvolvimento de novos princípios ativos, permitindo o avanço na descoberta de biomoléculas com potencial de aplicação em várias áreas entrelaçadas da ciência como biologia, medicina, farmácia, química e física (PUPO, et al., 2007; MELO, et al., 2011).

A Química de Produtos Naturais dentro da química brasileira é a área mais tradicional devido a uma longa e bem sucedida história nos processos de descoberta e desenvolvimento de fármacos e à grande biodiversidade do país. É a que, talvez ainda hoje, congregue um maior número de pesquisadores (PINTO, et al., 2002; PUPO, et al., 2007).

Testes fitoquímicos são essenciais para a identificação dos componentes presentes nos produtos naturais obtidos de plantas, principalmente quando estes extratos possuem bioatividade e se pretende isolar substâncias a fim de encontrar princípios ativos. A prática da fitoterapia tornou-se difundida por todo mundo, sendo isto o suficiente para o reconhecimento do valor do sistema da medicina tradicional e a identificação de plantas medicinais que têm mostrado um significativo poder de cura. (ELVIN-LEWIS, 2001; LAGE, 2011).

Dos fármacos de origens naturais extraídos de princípios ativos de plantas já reconhecidos como medicinais e que se consagraram eficazes até hoje, são empregados no tratamento de certas doenças. Inseridos nessas classes pode-se citar a morfina, a quinina, penicilina G e salicina (Figura 2) (MONTANARI & BOLZANI, 2001; EMERY, et al., 2011).

Figura 2. Representação estrutural de alguns princípios ativos isolados de produtos naturais: (A) Morfina; (B) Quinina; (C) Penicilina G e (D) Salicina.



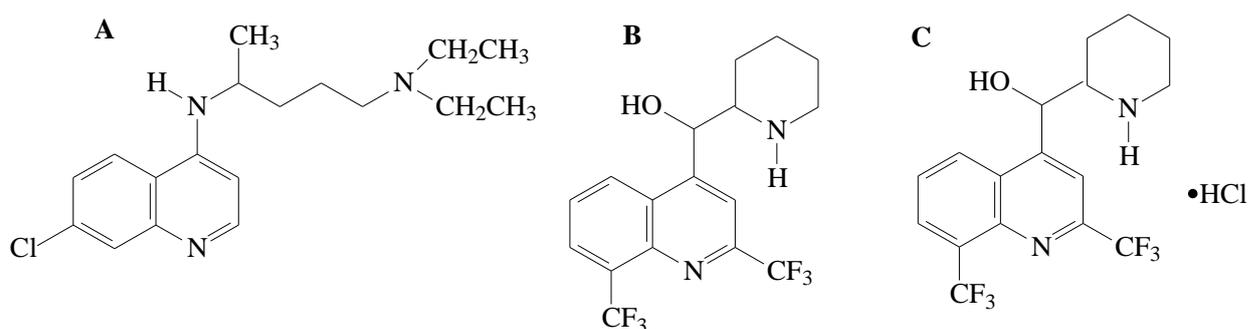
FONTE: GONÇALVES, 2017.

O ópio (mistura de alcalóides) extraído da papoula de plantas da espécie *Papaver somniferum*, é conhecido há séculos por suas propriedades soporíferas e analgésicas. Seu

constituente majoritário, a morfina, foi um dos pioneiros na busca pela utilização de substâncias naturais na forma pura. Sua grande eficácia como analgésica foi reconhecida após a invenção da seringa hipodérmica (VIEGAS Jr, et al., 2006; BARREIRO & BOLZANI, 2009; EMERY, et al., 2011).

A quinina, isolada das cascas secas de plantas das espécies *Cinchona ledgeriana*, durante muitos anos foi o único princípio ativo eficaz contra a malária, sendo responsável pelo desenvolvimento dos antimaláricos sintéticos, do qual fazem parte a cloroquina, primaquina e a mefloquina (Figura 3) (VIEGAS Jr, et al., 2006; BARREIRO & BOLZANI, 2009).

Figura 3. Derivados antimaláricos da quinina: (A) cloroquina; (B) primaquina e (C) mefloquina.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

Antibióticos como as penicilinas são obtidos dos gêneros de fungo *Penicillium* sp., em processos de fermentação industrial que utilizam o próprio microorganismo para desenvolvê-las em grande quantidade. Sua atividade antibiótica foi extremamente útil para o prolongamento da vida humana na Terra. Dentre as penicilinas naturais mais comuns, a penicilina G (benzilpenicilina), com ampla atuação sobre bactérias e obteve muito sucesso no mercado farmacêutico (EMERY, et al., 2011).

Outro composto importante a ser destacados é a salicina, extraída da folha de salgueiro da espécie *Salix alba* e útil no tratamento da febre. A partir dessa molécula foi desenvolvido o ácido acetilsalicílico um dos mais importantes fármacos de nossa era (EMERY, et al., 2011).

A química de coordenação envolvendo produtos naturais se tornou um alvo de pesquisa promissora, sendo que o estudo da interação entre metais e ligantes bioativos tem focado na síntese de complexos, visando promover alterações estruturais para prevenir o dano

oxidativo das células como uma potencialização em suas propriedades farmacológicas já conhecidas.

São várias as utilidades de produtos naturais, tais como suplementos alimentares, medicamentos e intermediários industriais, e embora existam diversas estratégias e metodologias disponíveis para que se possa sintetizar e descobrir novos fármacos, a química de produtos naturais representa uma destas alternativas de sucesso, comprovando que a parceria entre com a química medicinal é promissora para a descoberta de fármacos inovadores (MONTANARI & BOLZANI, 2001; VIEGAS Jr, et al., 2006; BARREIRO & BOLZANI, 2009).

3.2. As Quinonas

Diferentes constituintes de plantas apresentam-se potencialmente como quimioprotetores em diferentes sistemas químicos e biológicos. O interesse pela descoberta de antioxidantes novos e seguros de fontes naturais tem aumentado, principalmente para prevenir o dano oxidativo às células. O uso de antioxidantes sintéticos tem diminuído devido a suspeita de atividade como promotores de carcinogênese (ZHENG & WANG, 2001).

De um modo geral, as quinonas naturais são de vital importância para uma variada família de metabólitos secundários encontrados em vegetais superiores, fungos, líquens, bactérias, algas equinodermos, vírus e alguns artrópodes. A distribuição dessas substâncias nos variados organismos implica, possivelmente, as funções biológicas múltiplas, em sua ação nos diversos ciclos bioquímicos (JUNIOR, 2009). São substâncias reconhecidamente possuidoras de potentes e variados tipos de atividades biológicas como antitumorais, moluscicida, leishmanicida, anti-inflamatórias, antifúngicas, tripanomicidas e antiprotozoárias (SILVA, et al., 2003; DA SILVA, et al., 2009; EBELLE, et al., 2010; LOCATELLI, et al., 2010; ORAMAS-ROYO, et al., 2013).

As plantas que possuem estes compostos químicos são amplamente utilizadas devido as suas aplicações, como em corantes, já que em sua maioria são bastante coloridas, e na medicina popular no tratamento de diversas enfermidades, em virtude da grande biodinamicidade que as mesmas possuem (SALUSTIANO, 2010; GAUTAM, et al., 2014).

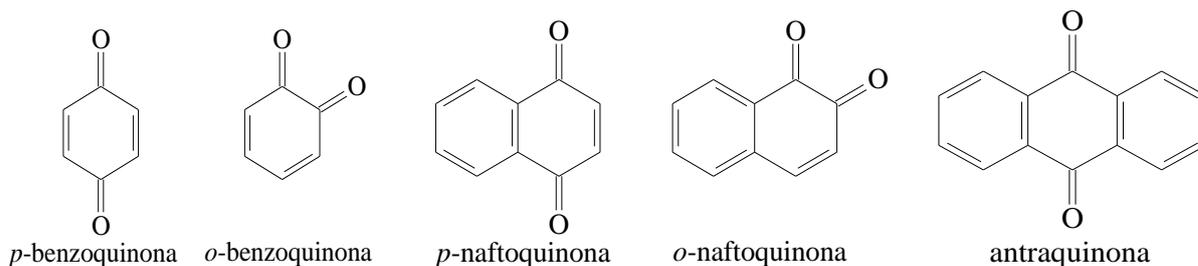
Estes compostos desempenham um papel vital na cadeia respiratória mitocondrial e no processo de coagulação do sangue. Eles também participam da fotossíntese na forma de

hidroquinona, atuando como mediador de agentes em vários processos de redução, que levam à liberação de oxigênio. Além disso, possuem propriedades antioxidantes em muitos sistemas bioquímicos (EBELLE, et al., 2010; GAUTAM, et al., 2014).

As quinonas são pontencialmente ativas em vários sistemas biológicos em sua forma nativa, isso ocorre por elas serem facilmente oxidadas e reduzidas. É reconhecido que muitos dos compostos onde a funcionalidade de uma quinona está presente possuem importantes atividades biológicas, envolvendo mecanismos onde a espécie reduzida desempenha o papel de mediador de transferência de elétrons. Esta atividade é presumivelmente regulada pela formação de radicais intermediários gerados durante os processos redox destes compostos (SALUNKE-GAWALI, et al., 2004; ORAMAS-ROYO, et al., 2013). A capacidade de ligação em diferentes estados de oxidação permite que além do papel importante nos sistemas biológicos, seus complexos podem apresentar diferenças em suas propriedades estruturais, magnéticas, eletroquímicas e fotoquímicas (BOURROUET, et al., 2010; EBELLE, et al., 2010; SALUNKE-GAWALI, et al., 2012).

Várias quinonas contendo anéis aromáticos oxigenados foram relatados por suas atividades biológicas. De acordo com a estrutura molecular, estas podem ser divididas em três principais classes que se diferenciam pelo tipo de sistema aromático que sustenta o anel quinonoídico (Figura 4): benzoquinonas (um anel benzênico), naftoquinonas (um anel naftalênico) e antraquinonas (um anel antracênico) (HARADA, 2009; AHMED & KHAN, 2013). De modo muito peculiar, em decorrência de diferentes arranjos quinonoídicos (isomeria), com um mesmo tipo de anel pode-se ter, dependendo das disposições relativas das carbonilas, diferentes quinonas. Por exemplo, no arranjo de base naftalênica tem-se a forma isomérica 1,2 ou *orto*-quinonoídica, quando as carbonilas são vizinhas, ou a 1,4, *para*-quinonoídica, com as carbonilas tendo entre si dois carbonos (SILVA, et al., 2003).

Figura 4. Representação estrutural das principais classes de quinonas.



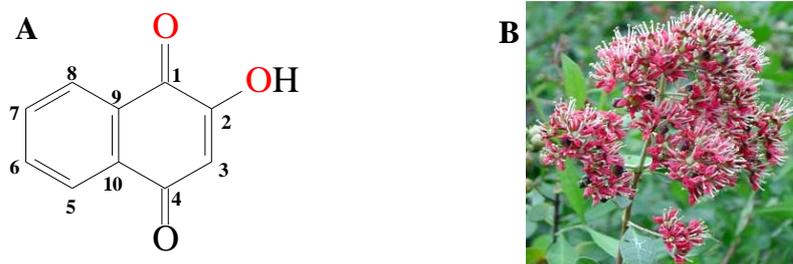
FONTE: GONÇALVES, 2017.

Desta classe, as naftoquinonas são de particular interesse em virtude de sua ampla ocorrência em produtos naturais e como produtos químicos do ambiente. Por meio da sua forte pigmentação, o primeiro uso dessas substâncias foi empregado como corantes para a pintura de cabelos, unhas e pele. Posteriormente, foram isoladas de fontes vegetais e destacou-se por seus usos na medicina tradicional (FERREIRA, et al., 2010). São compostos conhecidos por apresentar atividades antibacterianas, antifúngicas e antitumorais, e tem sido testada em vários estudos farmacológicos. Apresentam importantes atividades biológicas, como por exemplo, as vitaminas do tipo K, que são de irrestrita necessidade para os seres vivos, pois desempenham um importante papel na coagulação sanguínea. (BABULA, et al., 2009; JÚNIOR, 2009; FERREIRA, et al., 2010; EBELLE, et al., 2010; SILVA, et al., 2014).

3.3. A Lausona

Uma das naftoquinonas de estrutura simples é a lausona (2-hidroxi-1,4-naftoquinona) (Figura 5), e sua estrutura pode assumir variadas formas redox, ao que se deve sua função biológica, tornando-se favorável na formação de ligações estáveis com íons metálicos devido ao bom potencial quelante, através de sua função ceto-enólica (BABULA, et al., 2012; BUSTAMENTE, et al., 2012; BUSTAMENTE, et al, 2013).

Figura 5. Representação estrutural da lausona (A), destacando em vermelho sua principal posição de coordenação; e a planta da espécie *Lawsonia inermis* (B), uma das fontes naturais de sua obtenção.



FONTE: GONÇALVES, 2017; www.toptropicals.com.

A naftoquinona natural pertence à família *Lythraceae*, extraída das folhas secas e das raízes das plantas *Lawsonia inermis* e *Lawsonia alba*, um arbusto cultivado no norte da África, Egito, Índia e Ceilão (BABULA, et al., 2009), possuindo coloração laranja, característico de sua pigmentação (NOHYNEK, et al., 2004). Em virtude desse efeito, é

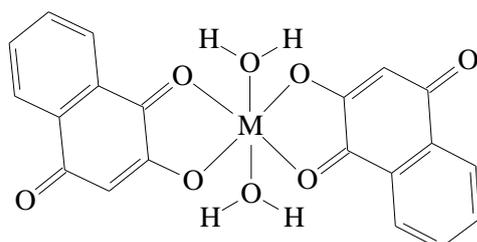
conhecida por seu uso industrial como corante henna, sendo aplicada desde os tempos remotos para a pintura das unhas e da pele, como na realização de trabalhos artísticos sobre a pele, por meio de grafia de símbolos abstratos ou vinculados a religião (FERREIRA, et al., 2010; EMERY, et al., 2011). Atualmente, é aplicada no ramo estético para tintura capilar e também em tatuagens temporárias. Estudos desta interessante substância evidenciam fatores quanto ao seu promissor uso como antibiótico, atuando como mediador na transferência de elétrons em combustíveis químicos nas células (CASANOVA, et al., 2013).

No campo de síntese bioinorgânica, a lausona vem sendo estudada, principalmente no âmbito de avaliação dos mecanismos e atividades medicinais. Existem poucos relatos na literatura correspondentes a estes fins, principalmente focados para o estudo das atividades biológicas apresentadas pelos complexos formados a partir da quinona, já que os mesmos podem possuir alterações interessantes, tornando-se compostos com maior efetividade que o ligante *in natura*.

Com relação à ação biológica, NEVES (2007) sintetizou oito complexos de lausona com derivados nitrogenados com os íons cobre(II) e zinco(II), cujo estudo de atividade anticancerígenas em células tumorais de carcinoma de pulmão e melanoma humano mostraram que todos os compostos isolados atuam sobre esses dois tipos de tumores e detiveram resultados superiores ao ligante. Quanto à atividade tripanossomicida, os complexos exibiram uma maior atividade no teste contra o protozoário flagelado *Trypanosoma cruzi*, quando comparados com os respectivos ligantes.

ORAMAS-ROYO e colaboradores (2013) realizaram a síntese de complexos utilizando zinco, cobre, cobalto, níquel e manganês, todos em estado de oxidação II (Figura 6). Verificou-se a efetividade dos novos complexos metálicos isolados, sobressaindo-se quanto à inibição do crescimento efetivo de linhagens de adenocarcinoma cervical, hepatocelular e colorretal humanos.

Figura 6. Estrutura molecular geral proposta dos complexos metálicos de lausona sintetizados por ORAMAS-ROYO, et al., 2013.



- Complexo 1: M = Zn^{II}
- Complexo 2: M = Co^{II}
- Complexo 3: M = Cu^{II}
- Complexo 4: M = Ni^{II}
- Complexo 5: M = Mn^{II}

FONTE: GONÇALVES, 2017.

A utilização da lausona em novos compostos de coordenação (em particular agentes antitumorais) se deve a sua importância por meio da isomeria *p*-quinona em consonância com o seu sítio quelante ceto-enólico favorável, no qual após a desprotonação ocorre a coordenação ao íon metálico, gerando uma diversidade de estruturas de ressonância, principalmente a formação do caráter *o*-quinona, e desta forma, torna-se vantajoso quanto aos mecanismos de ação nos sistemas biológicos como um novo fármaco (BODINI, et al., 1994).

3.4. Biomarcadores e sensores luminescentes

O desenvolvimento de materiais luminescentes, não tóxicos e biocompatíveis para utilização como de marcadores biológicos, visualização de células em biologia celular e imunoenaios ultrasensíveis tem sido um desafio. As barreiras entre as áreas tradicionais tornaram-se maleáveis, sendo que atualmente há uma forte interação entre a eletrônica, química, física, biologia, medicina, ciências de comunicação e informação, e nesse contexto, a maior expectativa para sua aplicação reside na qualidade da saúde para sociedades futuras (WHITE, et al., 2004; MARTINS & ISOLANI, 2005).

Os marcadores fluorescentes têm conquistado muita popularidade e são bastante estudados por apresentarem características importantes, sendo que a utilização de reagentes marcadores é responsável por aumentar o grau de sensibilidade, estabilidade, seletividade e exatidão, e melhorando assim a qualidade de resolução das imagens geradas durante a análise biológica, sendo explorados para marcar o alvo com estruturas químicas específicas e, assim, gerar a amplificação dos sinais de fluorescência durante a aplicação da bioimagem, que é uma técnica importante usada na pesquisa biológica, porque oferece uma abordagem única para visualizar os detalhes morfológicos das células (BOUZIGUES, et al., 2011; CHEN & YIN, 2014).

Pesquisas envolvendo a utilização de compostos luminescentes baseados em íons lantanídeos têm crescido e sendo extensivamente estudadas em virtude de suas características ímpares, principalmente as espectroscópicas, magnéticas e fotoquímicas nos mais diversos campos científicos e tecnológicos (SÁ, et. al., 2000; FAUSTINO, et al., 2013; BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015).

Na indústria, possuem variadas aplicações tais como: catálise de reações orgânicas, sensores luminescentes, vidros e lasers. Na medicina, são aplicadas na investigação das

propriedades de sistemas biomédicos e na identificação de substâncias biológicas, principalmente como sondas espectroscópicas luminescentes em estruturas biológicas no estudo das interações de proteínas nas células, bem como as interações proteína-DNA em complexos e suas funções, por exemplo, em marcadores biológicos para acompanhar o caminho percorrido pelos medicamentos no homem e em animais; também como marcadores em imunologia (fluoroimunoensaios e bioimagem) e como agentes de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos por imagem de ressonância magnética nuclear (RICHARDSON, 1982; SELVIN, 2002; MARTINS & ISOLANI, 2005; COTTON, 2006).

Os ensaios biológicos envolvendo testes sorológicos para detecção e quantificação de antígenos ou anticorpos utilizando reagentes específicos são chamados de imunoensaios. Este método baseado no uso de marcadores luminescentes, sendo estes acoplados quimicamente a um anticorpo que se liga de forma específica a uma dada biomolécula, é denominado de fluoroimunoensaios. Sua utilização é dada na investigação de enzimas, anticorpos, células, hormônio, entre outros, além de atuarem na clivagem de DNA (HEMMILÄ, 1985; HEMMILÄ, 1995; ELISEEVA & BUNZLI, 2009)

Dentre os biomarcadores fluorescentes, incluem as proteínas fluorescentes, corantes orgânicos, complexos metálicos, semicondutores, nanocristais que apresentam o fenômeno de conversão ascendente e nanofósforos. Para garantir a eficácia destes biomarcadores, eles devem apresentar alta estabilidade coloidal, biocompatibilidade, baixa toxicidade, possuir grupos funcionais desejáveis para a conjugação com biomoléculas específicas, bandas de excitação e emissão na região espectral no infravermelho próximo (NIR) (XU, et al., 2013; YANG, et al., 2013; CRUTCHLEY, et al., 2014; BETTENCOURT-DIAS, et al., 2014; LIU, et al., 2014; ANTARIS, et al., 2015).

Um grande número de sensores tem sido desenvolvido baseado nas técnicas de fluorescência, sendo que é considerado eficaz para os íons metálicos um sistema que seja capaz de interagir com o íon em solução, sinalizando a sua presença e alterando propriedades de fluorescência, como o comprimento de onda ou intensidade da emissão (FORMICA, et al., 2012).

Os íons lantanídeos, todavia, interagem com materiais biológicos através de ligações específicas onde fluoróforos, que são unidades ativas de coordenação, designadas como espaçadores, são responsáveis por estes tipos de interação. Esta parte ativa geralmente contém

grupos funcionais capazes de se coordenar a um íon metálico como poliaminas, poliéteres, polissulfetos, ácidos carboxílicos, ácidos hidroxâmicos, entre outros; sendo que a escolha dos grupos doadores e estrutura molecular são determinadas pelo íon metálico alvo (FRUZZETTI & BITZER, 2010; FORMICA, et al., 2012).

A coordenação de um íon metálico a um fluoróforo pode causar um aumento da emissão fluorescente, chamado de Efeito de Fluorescência Melhorada por Quelação (do inglês, Chelation Enhanced Fluorescence Effect- CHEF) ou uma diminuição/extinção da fluorescência, efeito denominado CHEQ (do inglês, Chelation Enhancement Quenching Effect). Ambos os efeitos podem ser acompanhados por um desvio da banda de emissão para o vermelho ou para o azul do espectro (FORMICA, et al., 2012).

Quinonas são consideradas moléculas privilegiadas em química medicinal em virtude de suas propriedades estruturais, pois podem se ligar a íons metálicos em diferentes formas de oxidação, desempenhando papéis importantes na biologia, pois geralmente são compostos bioativos que têm uma estrutura rígida, sem substituintes fracamente acoplados (ROY, et al., 1997; CECCHINI, et al., 2003; SALUNKE-GAWALI, et al., 2012; COSTANTINO & BARLOCCO, 2006).

Essas moléculas agem tanto como oxidantes quanto redutores em processos intracelulares, devido a sua alta capacidade de oxirredução, permitindo que elas sejam vitais nos processos de transferência de elétrons em meios bioquímicos (O'BRIEN, 1991; SALUNKE-GAWALI, et al., 2004; HILLARD, et al., 2008).

A habilidade de oxirredução de quinonas também pode ser explorada em sistemas luminescentes, mais particularmente no desenvolvimento de aparatos fotônicos moleculares (ANDREASSON, et al., 2011). Estas substâncias respondem a um estímulo oxi-redutivo que causa modificações na sua estrutura eletrônica através de fenômenos de transferência de carga, gerando respostas luminescentes no processo (AMINI, et al., 2003).

Portanto, elementos de terras raras desempenham papel vital em conjunto com as aplicações na medicina e de altas tecnologias, tornando-se essenciais em aparelhos de ressonância magnética, diagnósticos clínicos e nanotecnologia através de fósforos de alta intensidade utilizados na criação de bioimagens, para detectar, tratar doenças e monitorar a saúde humana, alcançado uma posição importante na sociedade moderna (LOURENÇO, et al., 2013; WANG, et al., 2013). Por outro lado, as quinonas além de possuir inúmeras propriedades biológicas, são também excelentes fluoróforos devido ao grande número de

instaurações e grupos cromóforos presentes constituem uma das classes mais interessantes de compostos em química orgânica por sua versatilidade como fragmentos permitindo modificações em sua estrutura, de modo a obter substâncias luminescentes com variadas aplicações devido às suas inúmeras propriedades biológicas (DING, et al., 2001; HAN, et al., 2006; BABULA, et al., 2012; ORAMAS-ROYO, et al., 2013).

3.5. Química de coordenação de íons lantanóides

Atualmente, há um grande interesse em compostos de coordenação de lantanídeos com ligantes orgânicos. Eles podem ser aplicados como centros ativos de materiais luminescentes ou como sondas estruturais para uma variedade de estudos químicos e biológicos (MARQUES, et al., 2013).

A propriedade mais relevante dos elementos terras-raras é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada 4f incompleta. Esta camada é interna e acima dela estão a 6s e 5d. Mesmo os orbitais 5p e 5s são mais externos que a 4f por terem uma extensão radial maior. As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas (MALTA & CARLOS, 2003; BÜNZLI & PIGUET, 2005).

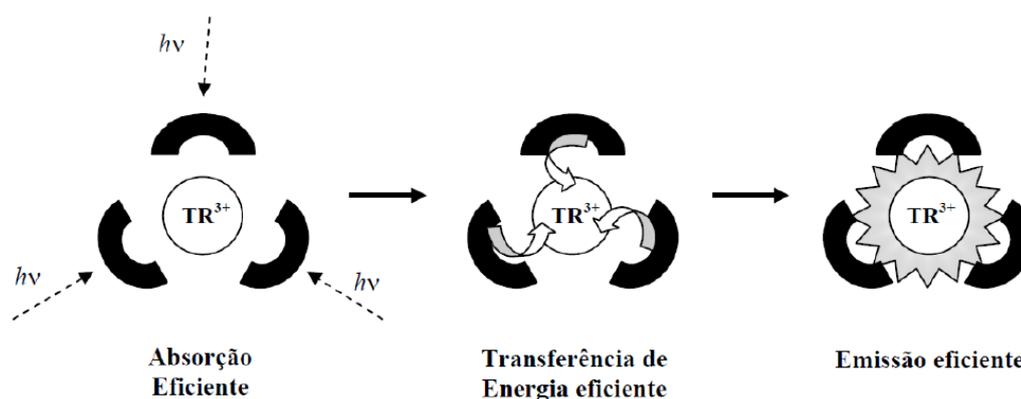
Nos compostos com esses íons trivalentes a luminescência em geral é devida às transições f-f proibidas (Regra de Laporte), ou seja, permite transições p-p e f-f são proibidas, por serem entre o mesmo subnível. A regra de spin permite transição entre estados de mesma multiplicidade, assim, transições entre os estados 5D e 5L são permitidas, já as transições 5D e 7F são proibidas (MALTA & CARLOS, 2003; BÜNZLI & PIGUET, 2005).

Esta blindagem faz com que os terras raras não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos, assim estes estados de energia apresentam o caráter atômico em diferentes ambientes químicos. Além disso, os íons terras raras possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível (MALTA & CARLOS, 2003; BÜNZLI & PIGUET, 2005; COTTON, 2006; MACHADO, 2011).

A luminescência por excitação direta do íon lantanóide é pouco eficiente, uma vez que não possuem absorvidades molares altas, já que as transições f-f são de paridade proibida,

resultando em coeficientes de absorção muito baixos (SÁ, et al., 2000). Para superar esta desvantagem, cromóforos adequados são utilizados como “antenas” (Figura 7) que têm a capacidade de transferir energia indiretamente para os íons lantanóide, no qual o ligante absorve a radiação incidente e a transfere para o íon TR^{III} ao qual está coordenado, ocorrendo uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon central (SOUZA & SIGOLI, 2012). Portanto, ao longo dos últimos anos, esforços foram feitos para aumentar os coeficientes de absorção e assim obter emissões dos íons lantanóides mais intensos. Felizmente, este objetivo pode ser conseguido através da seleção prudente de ligantes orgânicos que podem exibir maior estabilidade e intensidade de luminescência (MARTINS & ISOLANI, 2005; ZOLIN, et al., 2014).

Figura 7. Representação simplificada do efeito antena.



FONTE: ENGELMANN, 2012.

Em complexos de lantanídeos, nos processos de transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico, os elétrons são promovidos ao estado singleto excitados do ligante (Ex. através de fótons com energia no UV). Esse fóton pode retornar ao estado de mais baixa energia diretamente (fluorescência) ou se converter a um estado tripleto através de um cruzamento inter-sistemas. Então, o sistema pode retornar ao estado fundamental (fosforescência) ou alternativamente, por processos não radiativos, transferir a energia intramolecularmente a um estado excitado de um íon TR^{III} , de energia próxima, quando ocorrerá um decaimento para o estado fundamental do íon, com emissão de fótons, envolvendo transições 4f-4f (BÜNZLI & PIGUET, 2005; MACHADO, 2011).

Vários tipos de estados de transferência de carga podem ser implicados na sensibilidade ou extinção da luminescência centrada no TR^{III} : i) estados de transferência de

carga centrada no ligante, tais como TCIL (transferência de carga intraligantes) que são usualmente singletos, bem como estados TCML (metal-ligante) de singlete e tripleto presentes em cromóforos contendo metal de transição, e ii) TCLM (ligante-metal) entre o ligante e o íon lantanídeo (ENGELMANN, 2012; BÜNZLI, 2015).

De acordo com o conceito de ácido-base de Pearson, a ligação metal-ligante é favorecida por interação de ácidos duros com bases duras. Assim, lantanóides por serem ácidos de Lewis duros vão preferir ligantes com sítios de coordenação com átomos de oxigênio e nitrogênio para a formação de complexos (BÜNZLI & PIGUET, 2005).

O grupo carboxilato pode coordenar prontamente a um íon lantanóide devido à forte afinidade dos átomos de oxigênio como doadores de elétrons e transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante orgânico, o que é eficiente para sensibilizar as emissões de lantanóides através da transferência de energia em termos do ligante e o grau de rigidez à estrutura fornecida pela aromaticidade na estrutura orgânica impede o processo de desativação não radioativa (DABIRI, et al., 2011; MARQUES, et al., 2013).

Apesar de apresentarem propriedades semelhantes, os complexos com íons terras raras às vezes são insubstituíveis em virtude de suas propriedades espectroscópicas e magnéticas, possuindo várias aplicações, dentre elas: lasers, sensores luminescentes, catalisadores de reações orgânicas, telas luminescentes, sondas para análises biológicas, lasers em fibras ópticas, amplificadores, biomarcadores, agentes de contraste (ressonância magnética nuclear), materiais luminescentes e também em dispositivos orgânicos emissores de luz (MARTINS & ISOLANI, 2005; DOCHI, 2007).

3.6. O Európio

O elemento európio (Eu) foi descoberto por Paul Émile Lecoq de Boisbaudran em 1880 quando obteve um concentrado de samário e gadolínio e observou que as linhas espectrais não pertenciam a nenhum dos dois elementos. Porém a descoberta é geralmente creditada ao químico francês Eugène-Anatole Demarçay em 1886, quando suspeitou que as amostras do elemento samário poderiam ter sido contaminada por um elemento desconhecido. Eugène isolou esse elemento em 1901 e nomeou como európio, em homenagem ao continente europeu (TEIXEIRA, 2010).

O íon európio(III) apresenta alta luminescência na região do vermelho e a partir de seus espectros de emissão podem-se obter informações sobre o processo de transferência de energia. O espectro de emissão do íon Európio deriva das bandas oriundas das transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), sendo que as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ apresentam intensidades muito baixas e dificilmente podem ser notadas nos espectros de compostos de coordenação (YATSIMIRSKII & DAVIDENKO, 1979; ARNAULD & GEORGE, 2003).

O íon Eu^{III} faz parte do grupo dos lantanóides e exibe características e vantagens próprias deste grupo, além de ser luminescente quando forma complexos com ligantes orgânicos, suas propriedades ópticas são amplamente estudadas e empregadas em luminóforos para iluminação, agente de contraste para ressonância magnética nuclear, entre outras aplicações (MARTINS & ISOLANI, 2005). Sua propriedade luminescente também o torna um ótimo candidato para aplicações como sondas luminescentes em sistemas biomoleculares. Entretanto, para ser usado como um biomarcador eficiente é necessário que as propriedades do ligante tenha algum grau de seletividade, e isso também é satisfeito pelo íon Eu^{III} (RICHARDSON, 1982).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e Solventes

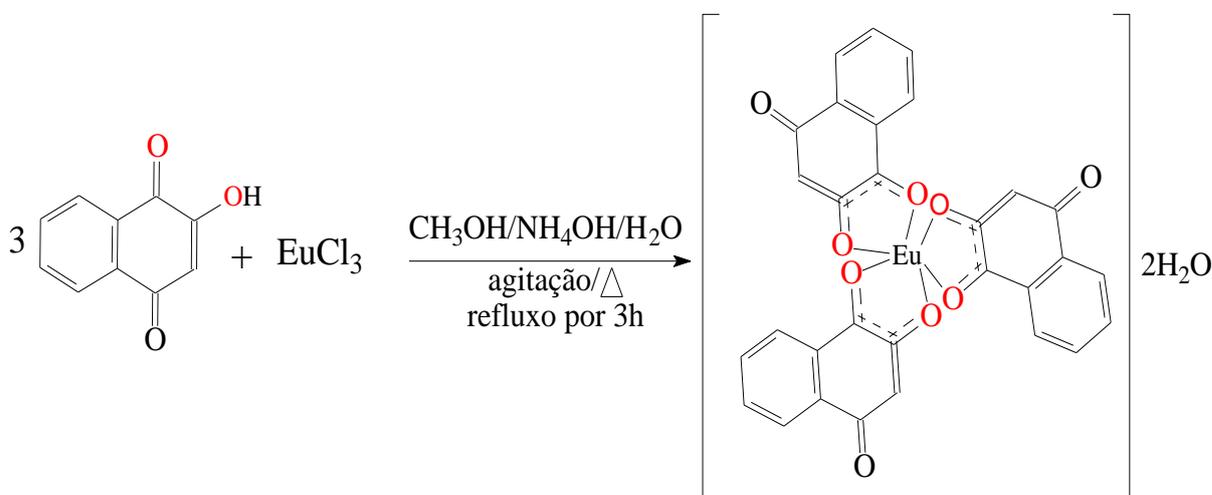
Os reagentes e solventes utilizados na síntese do complexo e nas análises foram adquiridos de fonte comercial e sem nenhuma purificação adicional: acetona (Vetec: P.A.), acetonitrila (Dinâmica: P.A.), água destilada, álcool etílico (Dinâmica: P.A.), álcool isopropílico (Cinética: P.A.), álcool metílico (Vetec: P.A.), clorofórmio (Dinâmica: P.A.), diclorometano (Vetec: P.A.), dimetilformamida (Vetec: P.A.), dimetilsulfóxido (Vetec: P.A. e HPLC), éter etílico (Vetec: P.A.), ferroceno 98% (Sigma-Aldrich), hexafluorofosfato de tetrabutilamônio 98% (Fluka), hexano (Vetec: P.A.), hidróxido de amônio (Cinética: P.A.), lausona 97% (Sigma-Aldrich), nitrato de prata 99% (Synth) cloreto de európio (Sigma-Aldrich), solução padrão de KCl: $\Lambda_m = 146,9 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Tecnoyon Instrumentação).

4.2. Métodos e Instrumentação

4.2.1. Síntese do complexo $[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3)_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

A síntese do complexo foi realizada em uma reação estequiométrica 3:1 entre o ligante lausona e o sal cloreto de európio(III), onde 0,8707g de lausona foi solubilizada em 20,0 mL de metanol (solução alaranjada), sob agitação e leve aquecimento, sendo que em seguida adicionou-se aproximadamente 0,50 mL de hidróxido de amônio para desprotonação do ligante, o que resultou na mudança de coloração da solução para vermelho. Sequencialmente, adicionou-se o 0,4305g de cloreto de európio(III) já solubilizado em 10,0 mL de água (solução incolor). Ao adicionar a solução do metal na do ligante, a coloração resultante ficou vermelha intensa. A reação manteve-se em refluxo por 3 horas (Figura 8), e após esse período, tem-se um precipitado de cor marrom alaranjado, sendo que este foi lavado com éter etílico. O sólido foi seco e armazenado, obtendo um rendimento de 70% (0,61g) baseado no ligante.

Figura 8. Rota de síntese do complexo $[Eu^{III}(C_{10}H_5O_3)_3] 2(H_2O)$



FONTE: GONÇALVES, 2017.

4.2.2. Ponto de fusão

As temperaturas de fusão do ligante e do complexo foram obtidas em um aparelho TECNOPON, modelo PFM-II, com capacidade de três amostras simultâneas por aquecimento a seco, utilizando-se capilar de vidro fechado e termômetro com máximo de temperatura em 360°C, sendo os procedimentos realizados no Centro de Desenvolvimento de Tecnologias Químicas (CDTEQ), da UEMS, Unidade de Naviraí/MS.

4.2.3. Teste de Solubilidade

A solubilidade dos compostos foi avaliada pesando-se cerca de 1,0 mg das amostras (lausona e complexo) e adicionando-se um volume de 2,0 mL de solvente. Utilizou-se água destilada e solventes (P.A.) de diferentes polaridades (acetona, acetonitrila, clorofórmio, diclorometano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, etanol, éter etílico, hexano, isopropanol, metanol). Realizado no Centro de Desenvolvimento de Tecnologias Químicas (CDTEQ), da UEMS, Unidade de Naviraí/MS.

4.2.4. Análise Condutimétrica

A análise foi realizada em um Condutivímetro Metrohm 912 Conductometer acoplado a uma célula condutimétrica modelo pt 1000/b, conectado a um banho termostático da Marq Labor, Dut- 10 (temperatura a $25,00 \pm 0,05$ °C), no Centro de Desenvolvimento de Tecnologias Químicas (CDTEQ), da UEMS, Unidade de Naviraí/MS. A leitura foi realizada após a calibração do equipamento com solução padrão de KCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$ $\Lambda_M = 146,9 \text{ } \mu\text{S/cm}$) a temperatura de $25,00 \pm 0,05$ °C. O complexo foi solubilizado em DMSO (HPLC) e de acordo com os parâmetros estabelecidos por GEARY (1970) preparou-se uma solução estoque de concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e em seguida, foram feitas diluições em série de $1,0 \times 10^{-4}$, $2,0 \times 10^{-4}$, $3,0 \times 10^{-4}$, $4,0 \times 10^{-4}$, a fim de estabelecer a confiabilidade das medidas através da análise de regressão linear.

4.2.5. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer, modelo Frontier, e adquiridos na região de $4000\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$. As amostras foram preparadas por dispersão em KBr de grau espectroscópico com resolução de 4 cm^{-1} e $64 \text{ scans min}^{-1}$, formando pastilhas sólidas (pressão de 8 toneladas). Foi utilizado como branco uma pastilha de KBr. As análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), Campus de Campo Grande, em colaboração com o professor Dr. Gleison Antônio Casagrande.

4.2.6. Análise Elementar de CHN

A determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio do complexo foi realizada em um analisador elementar Perkin Elmer CHN 2400, com execução no Central Analítica de Instrumentação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), a partir da amostra do complexo devidamente purificado.

4.2.7. Análise Térmica

4.2.7.1. Termogravimetria e Termogravimetria Derivada

As curvas de TG/DTG foram obtidas em equipamento TGA Q50 da TA Instrument. Os parâmetros ajustados foram: faixa de aquecimento de 25°C até 900°C, com gradiente de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera oxidante de ar sintético e com fluxo de 60 mL min⁻¹, utilizando cadinho de platina como suporte (massa inicial das amostras: ~6 mg). O software Universal Analysis, versão 4,5 A (TA Instrument) foi utilizado para determinar as curvas de DTG. As análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS), com a colaboração do professor Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira.

4.2.7.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

As curvas DSC foram obtidas em equipamento DSD Q20 da TA Instrument, com os parâmetros ajustados em: faixa de aquecimento de 25 °C até 500 °C com gradiente de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera oxidante de ar sintético e com fluxo de 60 mL min⁻¹, utilizando cadinho de alumínio padrão (Tzero) como suporte (massa inicial das amostras: ~6 mg). O software Universal Analysis foi utilizado para determinar a pureza da amostra. As análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS), com a colaboração do professor Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira.

4.2.8. Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

4.2.8.1. Espectroscopia de Absorção no UV-Vis em Solução

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e visível (200 a 800 nm) em solução foram obtidos no espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50, no Centro de Desenvolvimento de Tecnologias Químicas (CDTEQ), da UEMS, Unidade de Naviraí/MS. As análises foram realizadas para o complexo e o ligante utilizando-se como solvente o

dimetilsulfóxido (HPLC) em uma concentração de $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e cubetas de quartzo com capacidade para 4,0 mL com 1,0 cm de caminho óptico.

4.2.8.1.1. Absortividade Molar (ϵ)

As medidas de absortividade molar foram realizadas com o preparo das amostras, ligante e complexo, em dimetilsulfóxido (HPLC) a uma concentração de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (solução estoque), e diluídas em série de $1,0 \times 10^{-5}$, $2,0 \times 10^{-5}$, $3,0 \times 10^{-5}$, $4,0 \times 10^{-5}$, $5,0 \times 10^{-5}$ e $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, sendo que em seguida as mesmas foram lidas em cubetas de quartzo com capacidade para 4,0 mL com 1,0 cm de caminho óptico no espectrofotômetro Varian Cary 50 na região do UV-Vis (200 a 800 nm) no Centro de Desenvolvimento de Tecnologias Químicas (CDTEQ), da UEMS, Unidade de Naviraí/MS.

4.2.8.2. Espectroscopia de Absorção no UV-Vis no Estado Sólido

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis (200 a 800 nm) em estado sólido foram realizados no Centro de Desenvolvimento de Tecnologias Químicas (CDTEQ), da UEMS, Unidade de Naviraí/MS. As medidas foram obtidas no espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50 para o complexo e ligante, utilizando-se uma leve camada dos compostos sólidos sob as cubetas de quartzo com capacidade para 4,0 mL com 1,0 cm de caminho óptico.

4.2.9. Espectroscopia de Fluorescência

4.2.9.1. Espectroscopia de Fluorescência em Solução

As medidas de fluorescência foram realizadas no espectrofotômetro Cary Eclipse (Varian). O espectrofluorímetro possui como fonte de excitação uma lâmpada pulsada de Xenônio (80 Hz), com largura a meia altura do pulso de aproximadamente $2 \mu\text{s}$ e potência de pico equivalente a 75 KW; dois monocromadores, um para a seleção do comprimento de onda de excitação e outro para a seleção do comprimento de onda emitido pela amostra. A detecção da fluorescência é feita por um tubo fotomultiplicador (R928). Todas as medidas foram realizadas à temperatura controlada, utilizando-se cubeta de quartzo com quatro faces polidas

(caminho óptico de 10 mm) e volume de 3,5 mL. As análises foram realizadas em uma concentração de $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o ligante, complexo e cloreto de európio(III) utilizando-se como solvente o DMSO (HPLC). Foram realizadas na Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), em parceria com o professor Dr. Eriton Rodrigo Botero.

4.2.9.2. Espectroscopia de Fluorescência no Estado Sólido

As medidas foram realizadas no estado sólido, utilizando-se do mesmo equipamento descrito no item anterior com modificações. Os espectros foram obtidos a partir de uma camada fina e uniforme dos compostos sólidos do ligante, complexo e cloreto de európio(III) em cubetas de quartzo, utilizando-se uma fibra óptica tipo Y com uma janela espectral de 200-800 nm. As análises foram realizadas na Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), em parceria com o professor Dr. Eriton Rodrigo Botero.

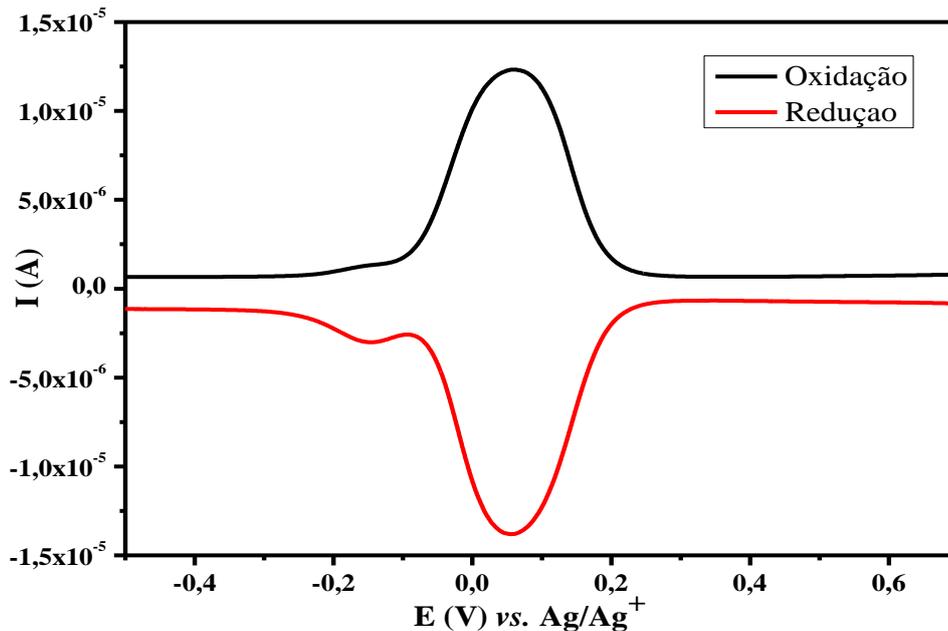
4.2.10. Estudos Eletroquímicos (via Voltametria por Diferencial de Pulso e Voltametria por Onda Quadrada)

O comportamento redox da lausona e do complexo foi investigado em um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT 302 interfaceado a um microcomputador e gerenciado pelo software GPES (Versão 4.9) para aquisição dos dados. As leituras foram realizadas no Centro de Estudos em Recursos Naturais (CERNA) da UEMS, Unidade de Dourados/MS, em colaboração com o professor Dr. Antonio Rogério Fiorucci.

Usou-se um sistema convencional de três eletrodos: eletrodo de trabalho de carbono vítreo (diâmetro de 2,0 mm), eletrodo de Ag/Ag⁺ como referência e um fio de platina usado como eletrodo auxiliar (contra-eletrodo). O eletrodo de trabalho foi cuidadosamente polido antes de cada medida com alumina, lavado com água destilada e posteriormente seco. Neste sistema, uma célula convencional com capacidade máxima de 20,0 mL foi usada nas medidas. Uma solução de hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (0,1 mol L⁻¹) foi utilizada como eletrólito suporte. Para calibrar o eletrodo de referência utilizou-se o par redox ferroceno/ferrocínio (Fc/Fc⁺) como padrão interno (GAGNÉ, et al., 1980). A Figura 9 mostra o voltamograma do padrão interno para a voltametria por diferencial de pulso, com $E_{1/2} =$

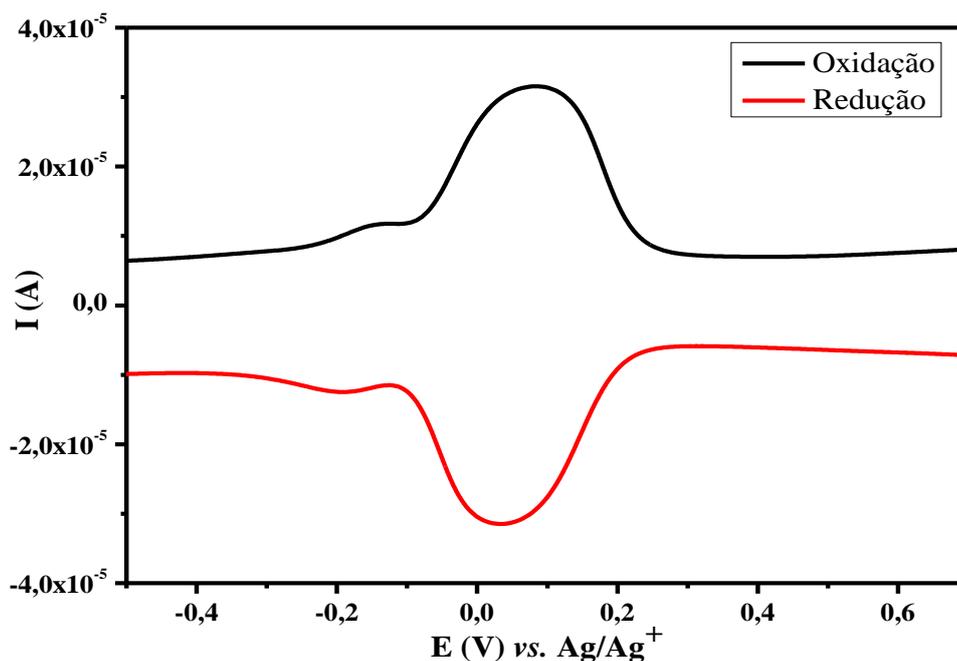
0,0582 V *versus* Ag/Ag⁺, e na Figura 10 o voltamograma do padrão interno para a voltametria por onda quadrada com $E_{1/2} = 0,0971$ V *versus* Ag/Ag⁺, sendo o solvente empregado nas análises o solvente DMSO (HPLC), sob atmosfera ambiente.

Figura 9. Voltamograma via diferencial de pulso do padrão interno ferroceno em DMSO (HPLC).



FONTE: GONÇALVES, 2017.

Figura 10. Voltamograma via onda quadrada do padrão interno ferroceno em DMSO (HPLC).



FONTE: GONÇALVES, 2017.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ponto de fusão e teste de solubilidade

O ponto de fusão determinado para o ligante livre foi concordante com o descrito na literatura (KATHAWATE, et al., 2014), tendo uma temperatura de 194 °C. Para o complexo, o valor obtido na temperatura de fusão foi superior a 360 °C, sendo que esta mudança foi possivelmente ocasionada pela coordenação da naftoquinona natural ao íon metálico.

No teste de solubilidade, distinções são observadas quando comparado o ligante livre com o complexo em diversos solventes (Tabela 1). Observa-se que na maioria dos solventes testados o ligante foi solúvel, porém apresentou pouca solubilidade em água e hexano. O complexo foi solúvel apenas em metanol, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. O estudo sobre a solubilidade de ambos os compostos facilitaram a escolha do solvente para realização das demais análises em solução. Esses dados preliminares mostram que o novo composto se diferencia do ligante dando indícios da coordenação.

Tabela 1. Resultados de solubilidade do ligante e complexo.

Solventes	Lausona	Complexo
Água	Pouco Solúvel	(-)
Metanol	Solúvel	Solúvel
Etanol	Solúvel	(-)
Isopropanol	Solúvel	(-)
Acetonitrila	Solúvel	(-)
Acetona	Solúvel	(-)
DMF	Solúvel	Solúvel
DMSO	Solúvel	Solúvel
Clorofórmio	Solúvel	(-)
Diclorometano	Solúvel	(-)
Éter etílico	Solúvel	(-)
Hexano	Pouco Solúvel	(-)

(-): insolúvel

FONTE: GONÇALVES, 2017.

5.2. Análise Condutimétrica

Os estudos condutimétricos são baseados em medidas da condutividade elétrica de uma solução, a qual depende da concentração do soluto e do número de cargas presentes. Por comparação com dados tabelados, utiliza-se os valores de condutividade molar (Λ_m) para expressar a relação entre as medidas de condutividade elétrica (κ) com a concentração do analito (C) (Equação 1), permitindo estimar o número de cargas existentes em um complexo metálico, e assim deduzir o tipo de estequiometria eletrolítica (1:1; 2:1; 3:1) (GEARY, 1970; VELHO, 2006).

$$\Lambda_m = 1000 \cdot \kappa / C \quad (\text{Equação 1})$$

As medidas de condutividade foram realizadas visando o conhecimento do comportamento eletrolítico do complexo em solução, tendo como fator preponderante a obtenção de informações adicionais que auxiliam caracterização e na determinação da estrutura, obtendo-se o tipo de eletrólito. Os resultados de condutividade específica e de condutividade molares obtidos são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de condutividade específica e condutividade molar para o complexo.

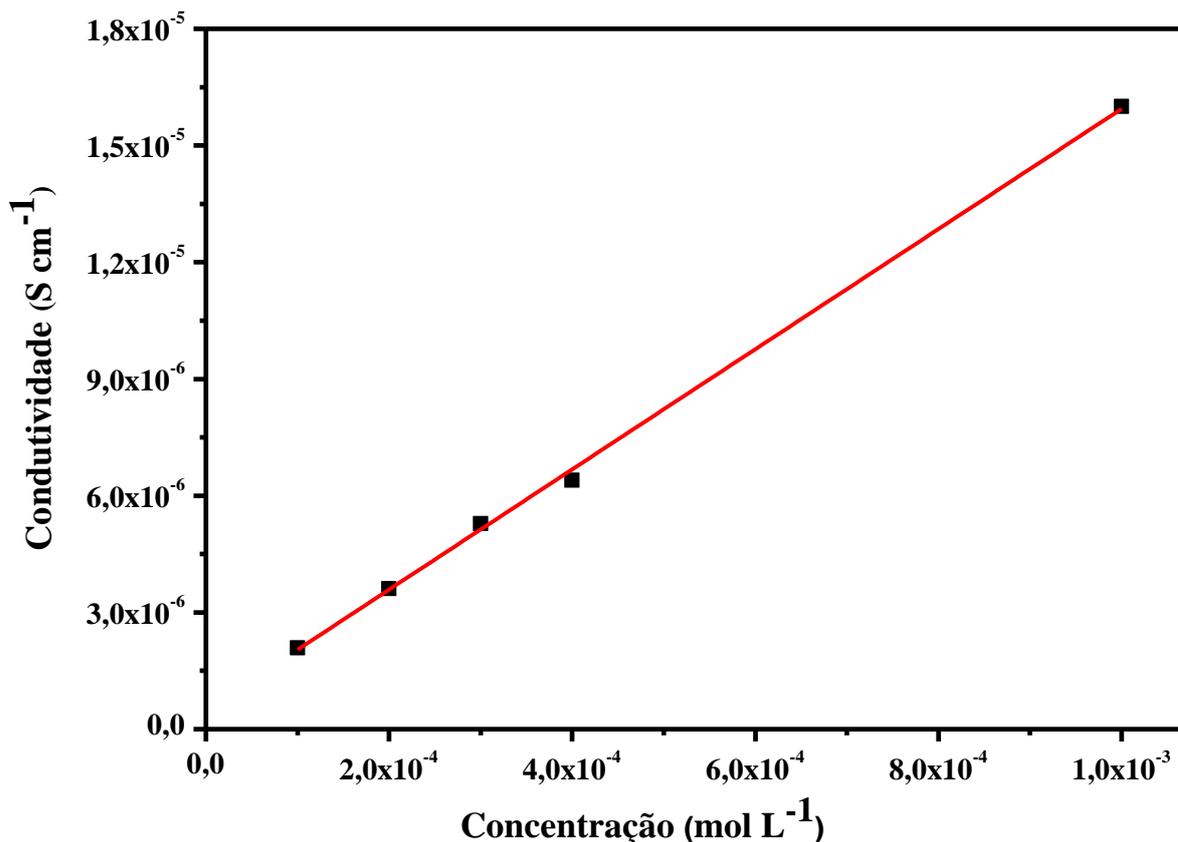
Concentração (mol L ⁻¹)	Condutividade específica (κ) S cm ⁻¹	Condutividade Molar (Λ_m) S cm ² mol ⁻¹
1x10 ⁻⁴	2,087x10 ⁻⁶	20,87
2x10 ⁻⁴	3,613x10 ⁻⁶	18,06
3x10 ⁻⁴	5,286x10 ⁻⁶	17,61
4x10 ⁻⁴	6,426x10 ⁻⁶	16,06
1x10 ⁻³	1,354x10 ⁻⁵	13,54

FONTE: GONÇALVES, 2017.

Segundo GEARY (1970), os valores de Λ_m abaixo de 50 S cm² mol⁻¹ são característicos de compostos não-eletrólitos, em DMSO, a 25 °C e concentração de 1x10⁻³ mol L⁻¹, porque na faixa de Λ_m 50-70 S cm² mol⁻¹ são típicos de sistemas eletrolíticos do tipo 1:1 nessas condições. Sendo assim, o complexo apresentou nessa concentração (1,0x10⁻³ mol L⁻¹) uma Λ_m de 13,54 S cm² mol⁻¹, permitindo afirmar que é um não eletrólito, se tratando de um composto neutro, sem a presença de um contra-íon. Esse resultado é concordante com as

demais análises realizadas, conforme veremos adiante. A Figura 11 mostra a linearidade da análise realizada, evidenciando a confiabilidade dos dados obtidos.

Figura 11. Gráfico de concentração versus condutividade mostrando a regressão linear (R^2 0,998; Desvio Padrão: $\pm 0,003$) da avaliação condutimétrica do complexo em concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$, $2,0 \times 10^{-4}$, $3,0 \times 10^{-4}$, $4,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

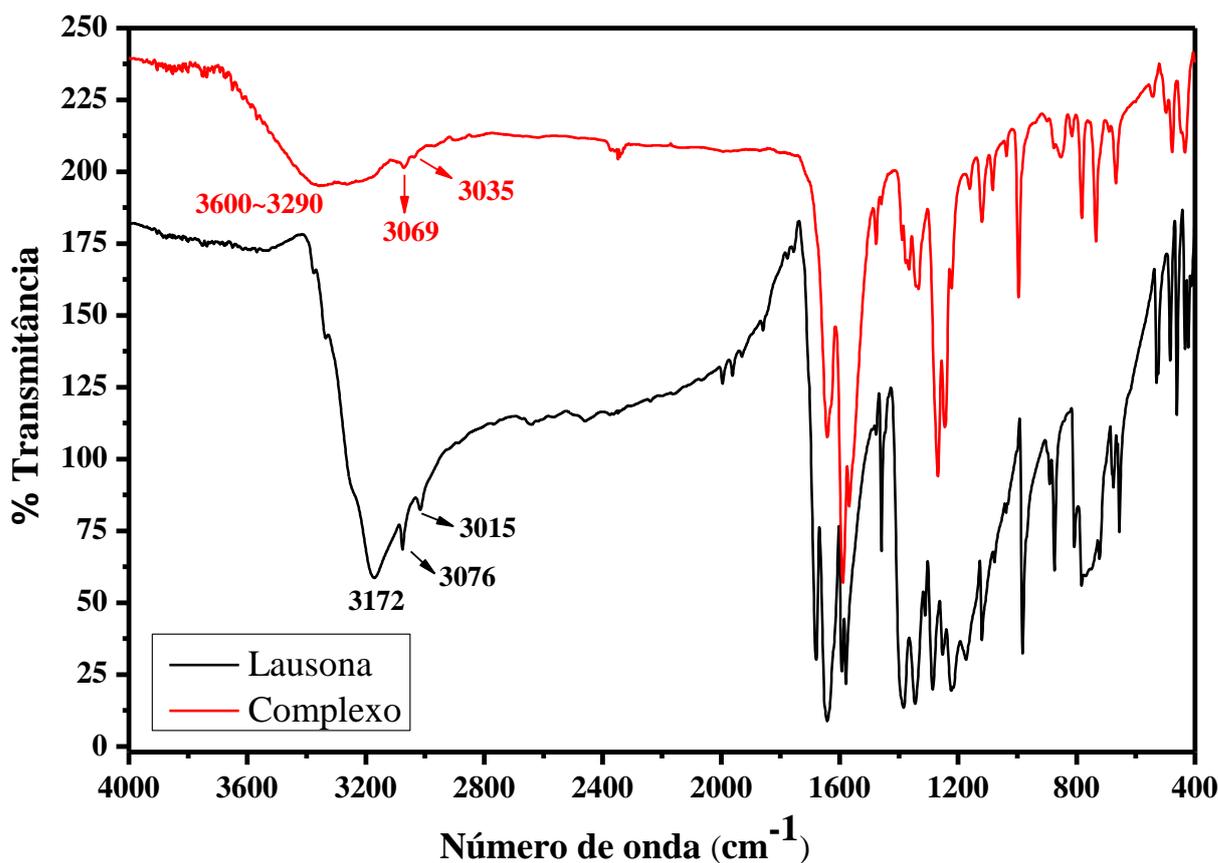
5.3. Espectroscopia no Infravermelho

Foi procedida uma análise comparativa entre os espectros de absorção na região do infravermelho do complexo e da lausona, que foi analisada como referência, uma vez que mudanças significativas são observadas em seus modos vibracionais em decorrência do processo de coordenação, auxiliando assim na determinação de como ocorre à ligação do ligante ao centro metálico.

No espectro de infravermelho comparativo dos compostos, representado na Figura 12, a absorção na região de 3172 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H de fenol do ligante, desaparece após a formação do complexo, sugerindo a coordenação ao íon metálico

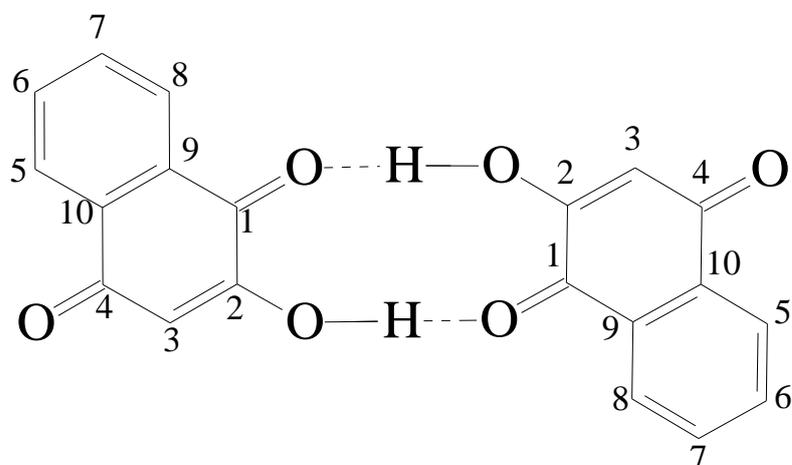
através do oxigênio fenólico presente no C2. No complexo, observa-se um alargamento na região vibracional de $3600\sim 3290\text{ cm}^{-1}$, pode ser um indicativo da presença de moléculas de água de hidratação, posteriormente confirmadas por estudos de análises térmicas. O mesmo apresenta bandas fracas em 3069 e 3035 cm^{-1} , podendo estar em interação com as moléculas de água presente no composto. As bandas de estiramento de O-H em 3076 e 3015 cm^{-1} mostram-se como associação dimérica predominante no ligante, em que sua estrutura é estabilizada por ligações de hidrogênio intermoleculares entre o oxigênio da carbonila (C1) e hidrogênio da hidroxila (C2-O2) em *orto*, como mostrado na Figura 13 (PADHY, et al., 1977; BELLAMY, 1980; PORTUGAL, et al., 1997).

Figura 12. Espectro de absorção na região do infravermelho comparativo da lausona e do complexo.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

Figura 13. Representação da estrutura dimérica da lausona.

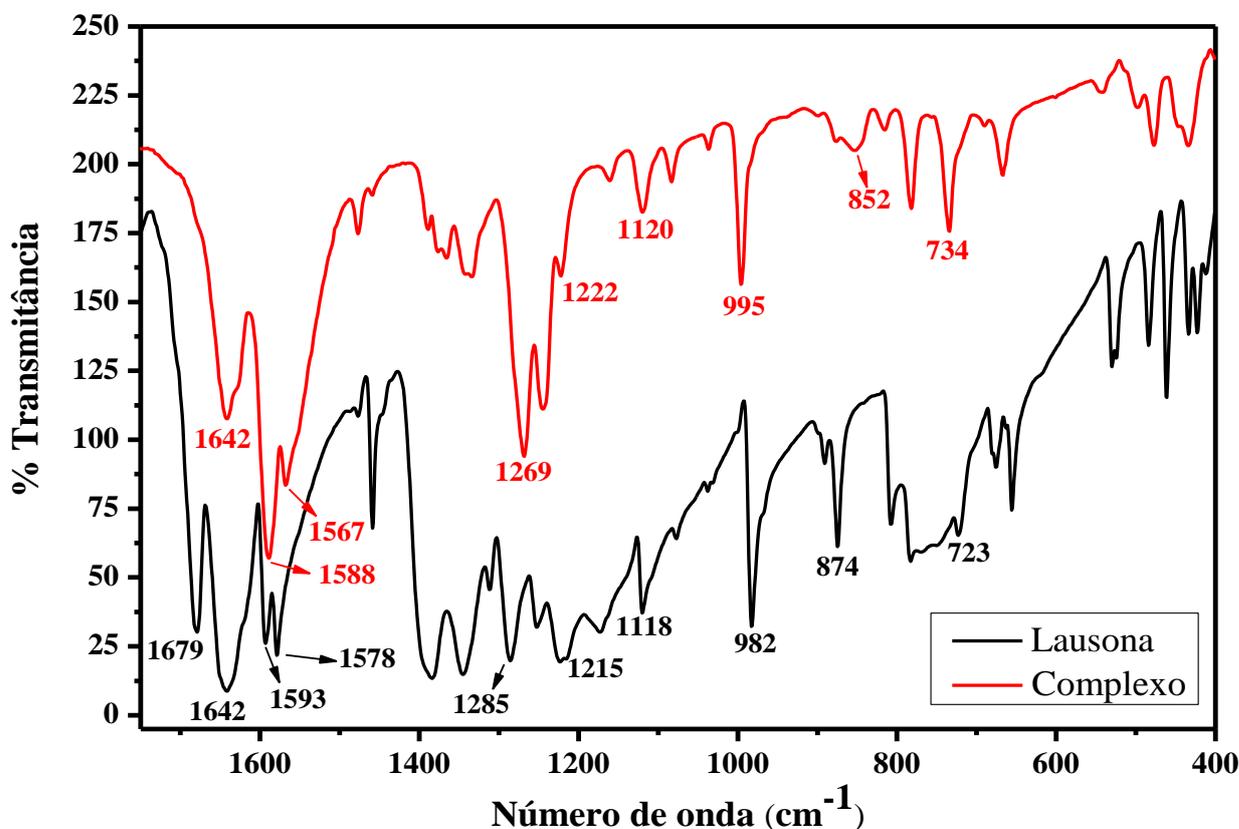


FONTE: GONÇALVES, 2017.

A Figura 14 apresenta a ampliação do espectro comparativo entre a lausona e o complexo, permitindo melhor visualizar as modificações ocorridas na faixa de $1750-400\text{ cm}^{-1}$. Observam-se nitidamente as alterações das bandas de estiramento dos grupamentos carbonílicos ($\text{C}=\text{O}$) da lausona após a formação do complexo: o deslocamento da banda centrada a 1679 cm^{-1} ($\text{C}4$ – não coordenado) para 1642 cm^{-1} no complexo, sendo esse grande deslocamento comum em complexos de terras raras (PADHY, et al., 1977); e a banda centrada em 1642 cm^{-1} ($\text{C}1$) na lausona não se pode afirmar se desaparece ou se está sobreposta com as vibrações no plano $\text{C}2=\text{C}3$ do anel quinonoide (LOPES, 1972; BELLAMY, 1980; KESSEL, et al., 1980), sendo que este fato indica a possível coordenação através deste grupo carboxilato ao íon metálico, o que enfraquece o caráter de dupla ligação. Complexos de terras raras reportados na literatura com outras naftoquinonas são condizentes com os dados aqui apresentados (CHIKATE, et al., 1995; KHANDAGALE, et al, 2005; DOCHI, 2007).

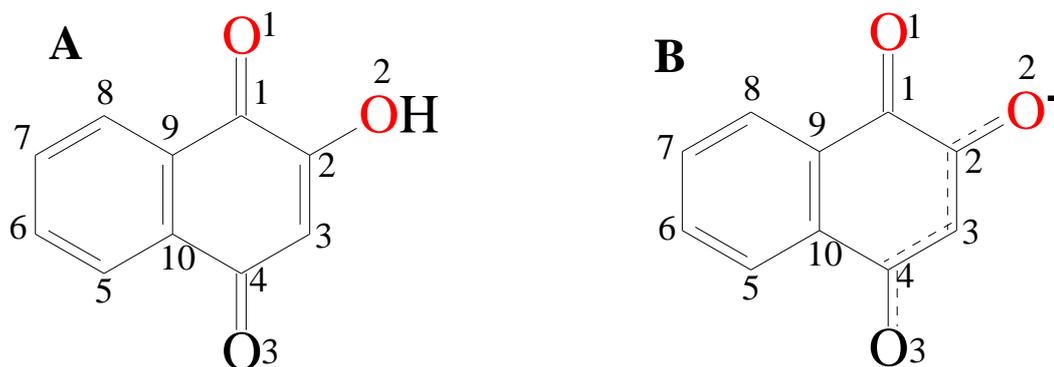
Na região da ligação dupla de $\text{C}2=\text{C}3$ do anel quinonoídico observa-se na lausona em 1593 cm^{-1} sendo deslocada para 1588 cm^{-1} no complexo, sendo que essa banda pode estar em interação com a banda da carbonila que ocorre a quelação. A banda em 1578 cm^{-1} na lausona é possivelmente de absorção de frequência aromática (provavelmente vibrações no plano $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático) (LOPES, 1972) nota-se no complexo em 1567 cm^{-1} , sendo que esse deslocamento pode ser explicado pela deslocalização da carga negativa no anel quinonoídico do ânion lausonato ($\text{C}2-\text{O}2$ a $\text{C}4-\text{O}3$) (Figura 15) (KATHAWATE, et al., 2014).

Figura 14. Espectro no IV comparativo ampliado na faixa de 1750-400 cm^{-1} .



FONTE: GONÇALVES, 2017.

Figura 15. Representação estrutural da lausona (A) e a deslocalização da carga negativa do ânion lausona (B).



FONTE: GONÇALVES, 2017.

Outras alterações que podem ser notadas no espectro IV são: o estiramento em 1285 cm^{-1} no ligante mostra-se deslocada a frequência mais baixa (complexo: 1268 cm^{-1}), provavelmente devido ao efeito de ligação de hidrogênio do C4-O3 às moléculas vizinhas,

característico de *p*-naftoquinoia; o estiramento da ligação C2-O₂_{fenol} (lausona: 1215 cm⁻¹) é deslocado para a região de 1222 cm⁻¹ depois da complexação, sendo que isto pode ser decorrente do aumento na ordem de ligação, confirmando a coordenação do metal no único oxigênio fenólico da lausona (O2); a deformação da ligação de C3=C2-O₂_{fenol} em 1118 cm⁻¹ na lausona aparece com um ligeiro deslocamento (1120 cm⁻¹) no composto sintetizado; o modo de agitação de deformação C2=C3-H fora do plano do anel quinoide (lausona = 982 cm⁻¹) pode ser observado no complexo em 995 cm⁻¹; a banda observada em 874 cm⁻¹ na lausona é atribuída ao hidrogênio isolado meta dissustituído (C3-H), sendo deslocada para menor número de onda no complexo (852 cm⁻¹); e as vibrações de deformação para fora do plano das ligações C=C-H correspondem aos quatro átomos de hidrogênio adjacente do anel aromático orto-sustituído, observados na região de 723 cm⁻¹ na lausona e no complexo em 734 cm⁻¹ (PADHY, et al., 1977; KESSEL, et al., 1980; KATHAWATE, et al., 2014).

O espectro no infravermelho do complexo demonstra a influência do centro metálico no perfil vibracional quando comparado ao do ligante “livre” como discutido anteriormente e que pode ser ressaltado na Tabela 3, sugerindo então que a coordenação ocorreu de forma bidentada, adquirindo a função ceto-enólica, via oxigênio carbonílico (C-1) e fenólico (C-2). Complexos relatados na literatura mostram o mesmo perfil de alteração, bem como indicam similaridade no modo de coordenação.

Tabela 3. Principais bandas e atribuições, em cm^{-1} , no IV para a lausona comparada com o complexo sintetizado e alguns complexos da literatura (baseados na lausona).

Atribuições	Lausona	Complexo*	Complexo 1	Complexo 2
$\nu(\text{O-H}_{\text{fenol}})$	3172	(x)	(x)	(x)
$\nu(\text{O-H}_{\text{água}})$	(x)	3600~3290	3600~3100	(---)
$\nu(\text{O-H}_{\text{intermolecular}})$	3076-3015	3069-3035	(---)	(---)
$\nu(\text{C=O})_{\text{C4}}$	1679	1642	~1645	~1666
$\nu(\text{C=O})_{\text{C1}}$	1642	(x)	~1585	~1612
$\nu(\text{C}_3=\text{C}_2_{\text{anel quinoide}})$	1593	1588	(---)	~1593
$\nu(\text{C=C}_{\text{anel aromático}})$	1578	1567	~1570	~1568
$\nu(\text{C}_4-\text{O}_3)$	1285	1269	~1265	~1278
$\nu(\text{C}_2-\text{O}_2_{\text{fenol}})$	1215	1222	~1222	(---)
$\delta(\text{C}_3=\text{C}_2-\text{O}_2_{\text{fenol}})$	1118	1120	(---)	(---)
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}_2-\text{C}_3-\text{H})$	982	995	~995	(---)
$\nu(\text{C}_3-\text{H})$	874	852	~850	~840
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H}_{\text{aromático}})$	723	734	~735	~734

(x): ausência de banda; (---): não atribuído; Complexo*: $[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Apresentado neste trabalho); Complexo 1: $[\text{M}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ M= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd e Dy. (PADHYÉ, et. al., 1977); Complexo 2: $[\text{M}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3)]$ M= NaOH e NH_3 (KATHAWATE, et. al, 2014).

FONTE: GONÇALVES, 2017.

5.4. Análise Elementar de CHN

Por meio da análise elementar de CHN os dados obtidos evidenciam que o novo composto de coordenação foi obtido com uma estequiometria 3:1 (ligante/metálico), na qual sugere-se uma fórmula molecular $\text{EuC}_{30}\text{H}_{15}\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com massa molecular $707,43 \text{ g mol}^{-1}$. Os resultados obtidos experimentais (C = 50,93% e H = 2,71) mostram-se concordantes com os resultados teóricos (C = 49,38% e H = 2,40%), sendo que as proximidades dos valores demonstram que o composto de coordenação foi sintetizado com elevado grau de pureza.

5.5. Análise Térmica

5.5.1. Termogravimetria e Termogravimetria Derivada

A TG é uma técnica na qual se avalia a variação de massa, em geral a perda, sofrida por uma amostra ao ser aquecida a uma razão programada de temperatura. A DTG é um recurso que derivada a curvas de TG, transformando uma inflexão num pico, a fim de mostrar a temperatura do pico máximo onde cada evento ocorre que indica a inflexão máxima da curva (IONASHIRO, 2004).

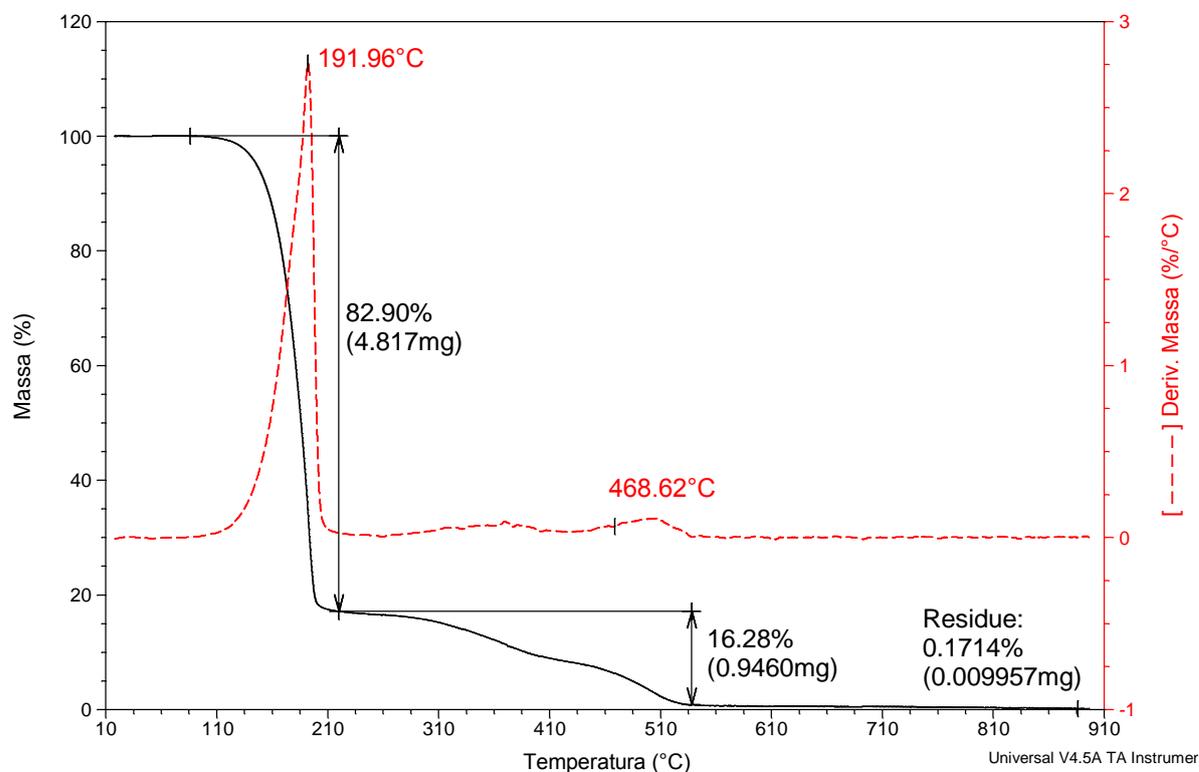
KATHAWATE e colaboradores (2014) realizaram estudos térmicos e de espectroscopia de massa acoplada à cromatografia (CL-MS e CG-MS) em complexos de metais alcalinos com lausona, sendo que estes estudos permitiram propor um mecanismo de decomposição para a naftoquinona, através da identificação dos fragmentos oriundos da quebra da molécula. Com base nestas informações foi realizada a interpretação do perfil de decomposição térmica da lausona utilizada neste trabalho, bem como por similaridade para o complexo metálico.

A molécula de lausona detém uma curva com duas etapas de decomposição térmica (Figura 16): no primeiro estágio que se inicia em 86 °C até 219 °C (temperatura máxima de 191,96 °C) observa-se uma acentuada perda de massa de 82,90%, correspondente à fragmentação de grande parte da estrutura do ligante, possivelmente relacionada ao anel naftalênico, função quinona e fenolato.

No segundo estágio há uma degradação gradual da parte restante do ligante (16,28%), na faixa de aquecimento que vai de 224 °C a 545 °C, onde provavelmente o composto orgânico é totalmente carbonizado, sendo liberado na forma de CO_(g). Verifica-se que esse comportamento está associado a derivados de quinonas pela desestabilização na estrutura quinonoidal (KHANDAGALE, et al., 2005).

O percentual de massa encontrada na TG para a lausona foi de 99,35% e o total experimental foi de 99,97%, mostrando a eficácia da análise.

Figura 16. Curvas de TG/DTG em atmosfera oxidante de ar sintético da lausona.

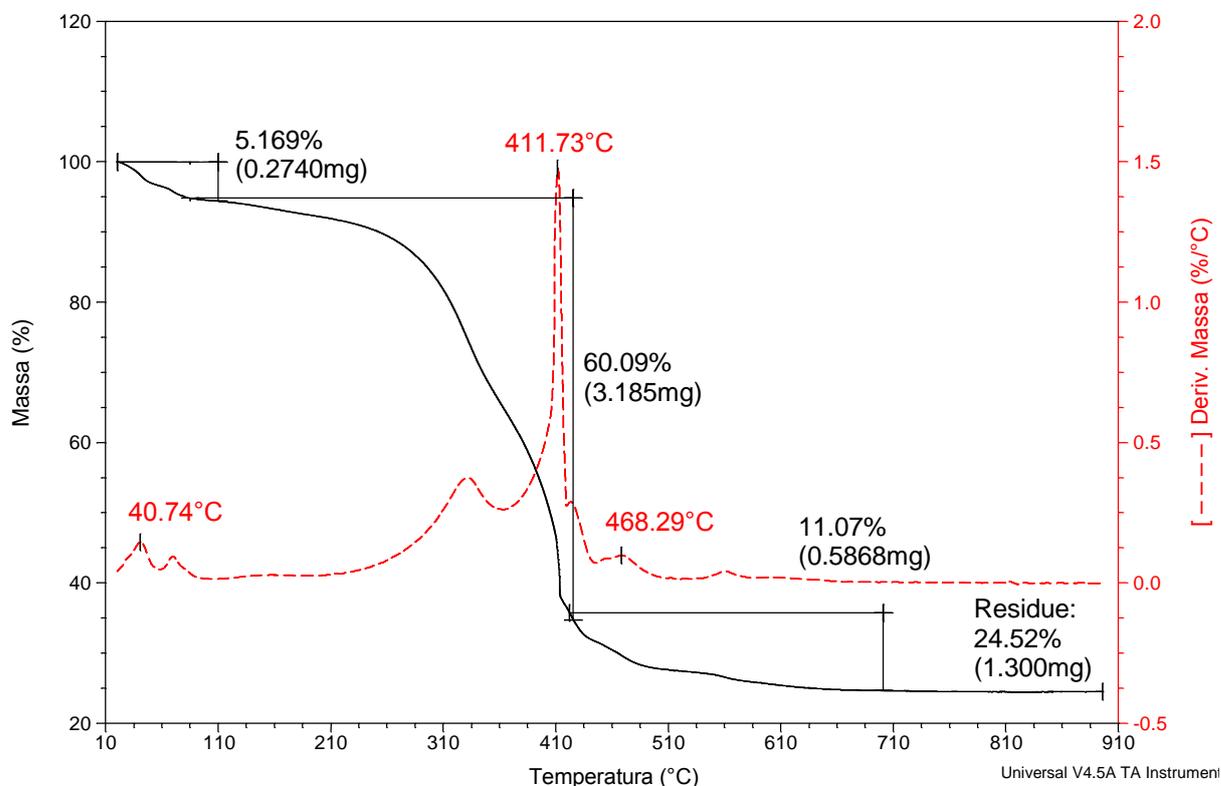


FONTE: GONÇALVES, 2017.

A Figura 17 apresenta as curvas TG/DTG obtida para o complexo, mostrando que houve modificação do perfil térmico. Nota-se que o composto apresentou três processos de decomposição: o primeiro entre 25 °C e 110 °C, com uma porcentagem de 5,169%, são atribuídas a perda das duas moléculas de águas de hidratação; a partir de 110 °C até 425 °C inicia-se a perda de matéria orgânica do ligante (60,09%), e $T_{máx.}$ de 411 °C, a qual é atribuído aos resíduos do anel naftalênico, função quinona e fenolato; o terceiro processo é associado ao término da decomposição do ligante, em uma faixa que vai de 425 °C até 701 °C ($T_{máx.}$ = 468 °C), referente a saída de moléculas do gás monóxido de carbono contendo uma porcentagem de 11,07%.

O resíduo formado após a temperatura final da análise é atribuído a formação de um sesquióxido de európio(III) (24,52%). O percentual de massa encontrada na TG para o complexo foi de 100,84% sendo que o total experimental foi de 100,95%, mostrando a eficiência da análise. Na Tabela 4 são descritos os intervalos de temperaturas, eventos de perda, espécies eliminadas observadas e as porcentagens teóricas e experimentais.

Figura 17. Curvas de TG/DTG em atmosfera oxidante de ar sintético do complexo.



FONTES: GONÇALVES, 2017.

Tabela 4. Resultados das análises observadas nas curvas de TG/DTG da lausona e do complexo.

Análise	Etapas	DTG	TG	TG		TG
		Temperatura °C $T_{máx.}$	$\Delta T / ^\circ C$ $T_i - T_f$	Eventos de Perda % Teórico	Experimental	Espécie Eliminada
Ligante	I	191	86 - 219	83,9	82,9	$C_9H_6O_2$
	II	468	219 - 537	16,07	16,28	$CO_{(g)}$
	Resíduo	(---)	(---)	(---)	0,1714	(---)
Complexo	I	40	25 - 110	5,1	5,16	$(H_2O)_2$
	II	411	110 - 425	60,02	60,09	$(C_9H_5O_2)_3$
	III	468	425 - 701	11,58	11,07	$(CO_{(g)})_3$
	Resíduo	(---)	(---)	24,25	24,52	$EuO_{1,5}$

(---): não atribuído

FONTES: GONÇALVES, 2017.

5.5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

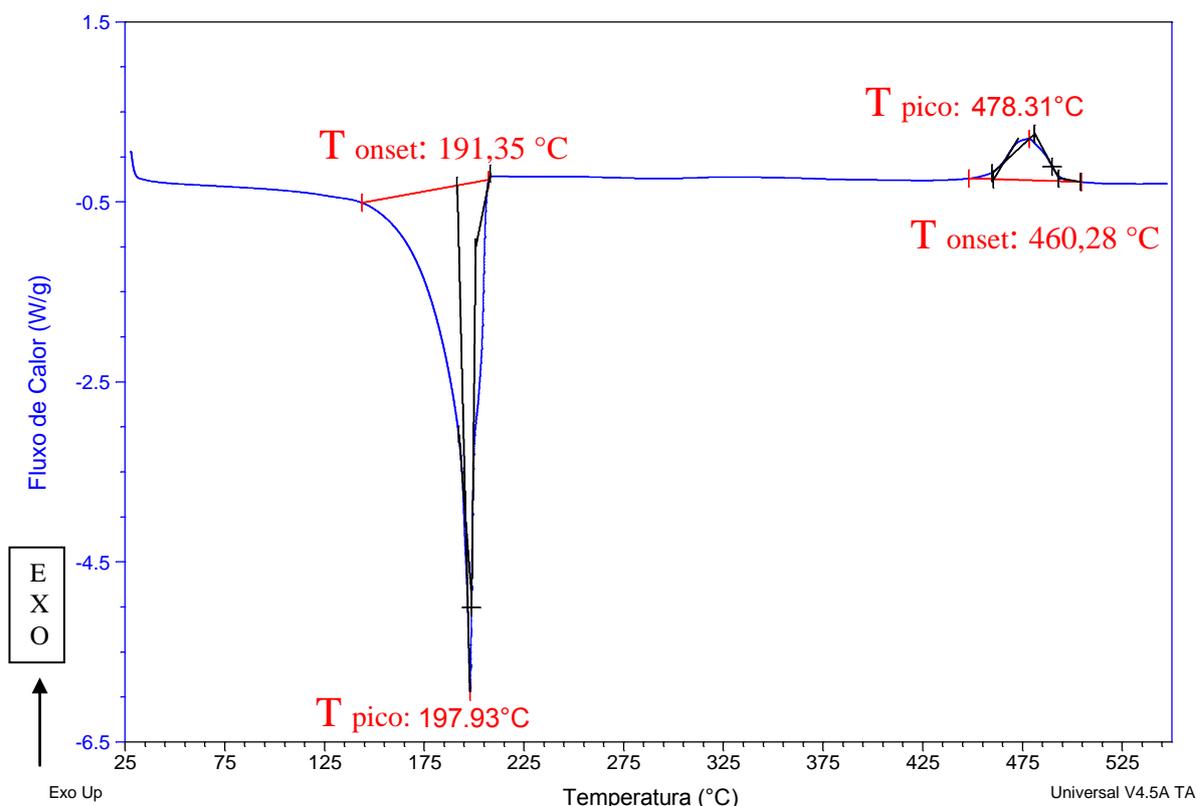
Quando uma amostra sofre uma transformação química ou uma mudança de estado físico, uma quantidade característica de calor (Q) é absorvida ou liberada, o que resulta em efeitos endotérmicos ou exotérmicos. Integrando-se a área destes picos, obtém-se a variação de entalpia (ΔH) relativa ao evento/processo (IONASHIRO, 2004).

Segundo BERNAL e colaboradores (2012) os processos observados na curva de DSC são classificados de acordo com a sua natureza química ou física, e a interpretação dos dados de origens endotérmica ou exotérmica, tornando-se importante conhecer esses fatores para uma análise mais adequada dos resultados alcançados.

Analizando a curva da lausona (Figura 18) como um fenômeno químico, tem-se um primeiro evento endotérmico bem definido entre as temperaturas inicial de 143 °C e final de 207 °C. Entre esse intervalo, tem-se a chamada Temperatura onset (T_{onset}), que é a temperatura inicial extrapolada do evento, sendo esta de 191 °C com um ΔH de 505,4 J g⁻¹. Esse grande consumo de energia é atribuída à decomposição de grande parte da molécula do ligante, onde a temperatura inicial desloca-se para uma temperatura e taxas de aquecimento mais elevadas. No segundo evento, nota-se um pequeno processo exotérmico com T_{onset} de 460 °C, e uma Temperatura de pico (T_p) de 478 °C, sendo que a energia produzida nesse processo ($\Delta H = -62,35 \text{ J g}^{-1}$) é referente à combustão do composto.

Entretanto, como um processo físico, relaciona-se o valor de ΔH a um processo em específico. O primeiro evento endotérmico é relacionado ao calor de fusão ($\Delta H_{\text{fusão}} = 505,4 \text{ J g}^{-1}$), sugere-se que o ligante é de natureza cristalina, uma vez que tal evento é característico de compostos com um arranjo estrutural organizado, necessitando de uma elevada absorção de calor para agitar a molécula, levando o composto cristalino para a forma amorfa (CHIU & PRENNER, 2011). A T_p é de 197 °C, valor próximo ao ponto de fusão do ligante (193 à 195 °C). O segundo evento exotérmico é associado à adsorção do restante do composto ($\Delta H_{\text{adsorção}} = -62,35 \text{ J g}^{-1}$) no qual se refere ao rearranjo das moléculas na fase líquida, que perdem energia e se acomodam no estado gasoso (SANTANA, et al., 2008; DENARI & CAVALHEIRO, 2012; KATHAWATE, et al., 2014). Os dados obtidos são coerentes com os estudos de TG/DTG do ligante. Na Tabela 5 reúne as principais temperaturas, processos e propriedades da lausona.

Figura 18. Curva de DSC em atmosfera oxidante de ar sintético da lausona.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

Tabela 5. Dados termodinâmicos da análise da curva de DSC do ligante.

Composto	Processos	Temperaturas °C				Entalpia J g ⁻¹
		T _{inicial}	T _{onset}	T _{final}	T _{pico}	
Ligante	Endotérmico	143	191	207	197	505,4
	Exotérmico	448	460	504	478	-62,28

FONTE: GONÇALVES, 2017.

A determinação do ponto de fusão utilizando métodos calorimétricos vem sendo bastante empregada como método de avaliação do grau de pureza de compostos. Através da DSC pode-se determinar a faixa de fusão de uma substância baseando-se na equação 2 de van't Hoff, que relaciona a variação de temperatura com a variação da constante de equilíbrio (K), dado pela diferença de entalpia (ΔH), e que pode ser adquirida empregando-se o software TA Universal analysis 2000 (RODRIGUES, et al., 2005).

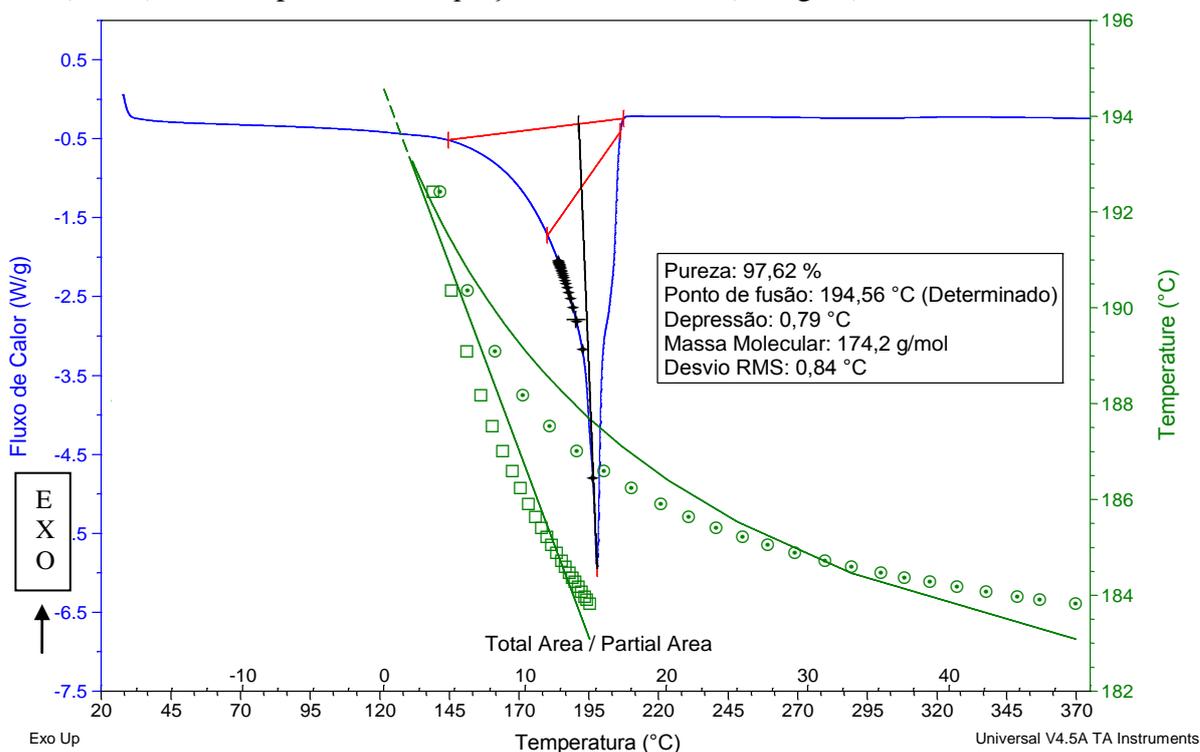
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{(Equação 2)}$$

No entanto, os resultados somente são confiáveis para compostos altamente puros com um ponto de fusão acentuado e que não exibem eventos térmicos que interferem com seu pico endotérmico de fusão. Assim, a lausona apresentou condições para o desempenho do cálculo da pureza, que é determinada pela teoria da não linearidade, ou seja, a área onde normalmente é iniciado o evento é decorrente da fusão de impurezas, justificando o processo não linear (MACEDO & NASCIMENTO, 2001; SANTANA, et al., 2008; TABOSA, et al., 2015).

A Figura 19 apresenta a ampliação da curva de DSC do ligante nas temperaturas de 20 a 375 °C. A primeira linha vermelha indica as temperaturas de transição constante e que processo ocorre no equilíbrio termodinâmico. A temperatura de fusão é obtida pelo início extrapolado da curva, sendo definida pelo ponto de intersecção da tangente com o ponto máximo de inclinação (segunda linha vermelha).

A lausona é termicamente estável em 194 °C e tem 97% de pureza, mostrando a confiabilidade da análise quando se compara com os dados fornecidos pelo fabricante comercial (Sigma-Aldrich). Assim, a DSC pode servir como um método alternativo para analisar dados quantitativos sobre a pureza através de sua faixa e entalpia de fusão.

Figura 19. Curva de DSC ampliada do ligante, evidenciando o evento endotérmico de fusão. * Indica a parte da área parcial na curva de fluxo de calor; ■ Temperatura vs área parcial (100%) e □ Temperatura vs de área parcial (corrigida); — Temperatura vs Equação de van't Hoff (100%) e ● Temperatura vs Equação de van't Hoff (corrigida).



FONTE: GONÇALVES, 2017.

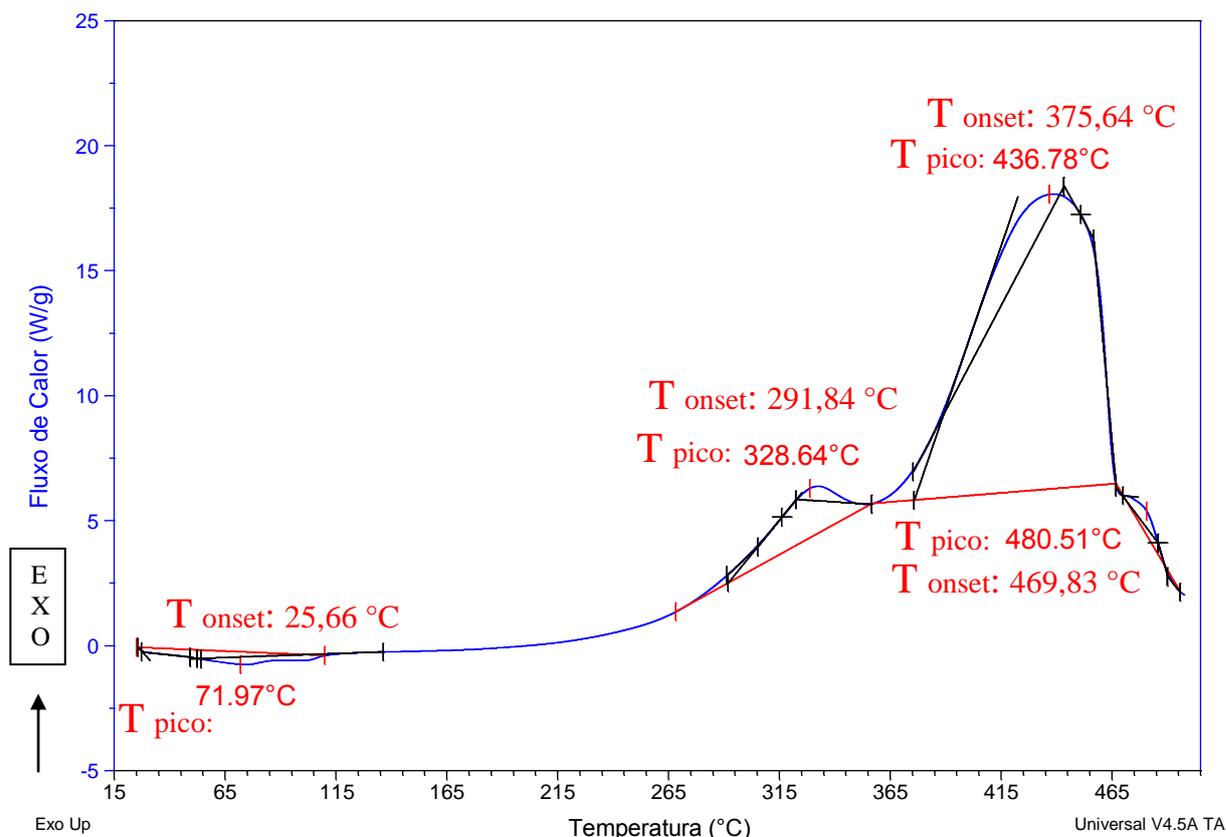
Para a curva de DSC do complexo (Figura 20) verificam-se claramente as modificações quando comparado a do ligante. Levando em conta processos químicos, analisa-se um pequeno evento endotérmico com temperatura final em 110 °C, pertencente a desidratação do composto, com a eliminação de moléculas de água. No intervalo de temperaturas de 110 a 290 °C, o complexo permanece estável, o que está atrelado a nenhuma mudança estrutural, inalterada mesmo após a complexação (SIMÕES, et al., 2013).

Surge então um pequeno processo exotérmico (T_p 328 °C, $\Delta H = -437,4 \text{ J g}^{-1}$), que decresce rapidamente, podendo ter ocorrido um rearranjo na molécula (observado na DTG do complexo, com $T_{máx}$ 330°C). A partir de T_{onset} de 375 °C se inicia um intenso evento exotérmico, liberando grande quantidade de calor ($\Delta H = -4351 \text{ J g}^{-1}$), pertencente à decomposição quase completa das moléculas da lausona no composto, sendo que isto está de acordo com o que é descrito por QUEIROZ e colaboradores (2014), os quais indicam que acima desta temperatura ocorre a decomposição de materiais orgânicos como anéis aromáticos, estruturas de cadeia longa e cadeias alifáticas saturadas. Na etapa final, repara-se um ombro exotérmico, com temperatura de pico em 436 °C e $\Delta H = -59,92 \text{ J g}^{-1}$, atrelado à total combustão do complexo.

Com relação aos fenômenos físicos, o primeiro evento endotérmico é característico de vaporização das moléculas de água do composto ($\Delta H_{vaporização} = 152,1 \text{ J g}^{-1}$). O segundo evento exotérmico é associado à transição cristalina, ($\Delta H_{trans.cristalina} = -437,4 \text{ J g}^{-1}$), podendo estar relacionado ao rearranjo das moléculas, para então, obter-se o terceiro e forte pico exotérmico, da adsorção da fase orgânica do composto ($\Delta H_{adsorção} = -4351 \text{ J g}^{-1}$). Por fim, encontra-se um ombro ($\Delta H_{vaporização} = -59,92 \text{ J g}^{-1}$) que se ajusta com os estudos térmicos TG/DTG do complexo, e é referente à vaporização do gás $\text{CO}_{(g)}$.

Sendo assim, as técnicas térmicas são concordantes entre si, mostrando que o complexo se diferencia do ligante, indicando o êxito na coordenação. Pelos valores de entalpia (ΔH) encontradas, o novo composto sintetizado é mais estável do que a lausona livre. A Tabela 6 reúne as principais temperaturas, processos e propriedades do complexo.

Figura 20. Curva de DSC em atmosfera oxidante de ar sintético do complexo.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

Tabela 6. Dados termodinâmicos da análise da curva de DSC do complexo.

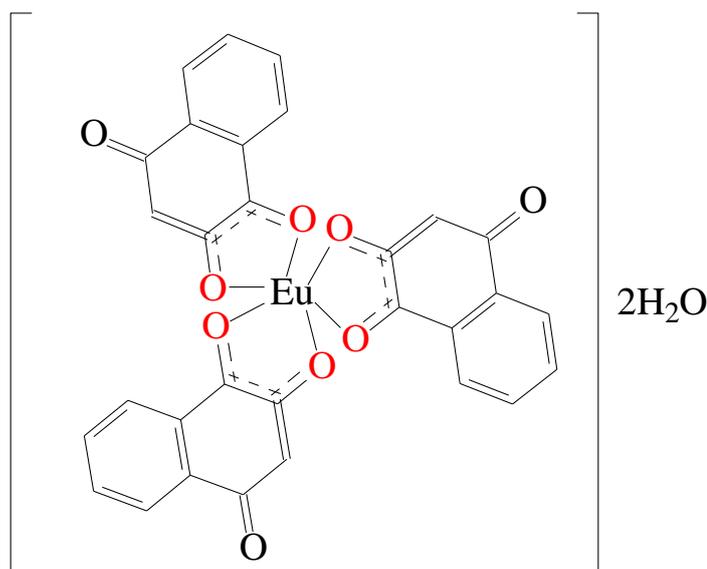
Composto	Processos	Temperaturas °C				Entalpia J g^{-1}
		T_{inicial}	T_{onset}	T_{final}	T_{pico}	
Complexo	Endotérmico	24	25	110	71	152,1
	Exotérmico	268	291	328	356	-437,4
	Exotérmico	356	375	466	436	-4351,0
	Exotérmico	466	469	495	480	-59,92

FONTE: GONÇALVES, 2017.

As curvas de TG-DTG deram informações quanto ao comportamento térmico dos compostos, principalmente de decomposição, enquanto as curvas de DSC permitiram identificar a lausona por meio de sua entalpia de fusão, fornecendo dados sobre sua pureza. Também foram obtidos dados termodinâmicos para ambos os compostos, como entalpia da área do pico nos processos endotérmicos e exotérmicos.

Desta forma, o conjunto de análises até aqui citadas mostram-se coerentes entre si e contribuíram para a caracterização estrutural do complexo, sendo possível sugerir a estrutura mais provável do novo composto sintetizado (Figura 21), a qual confirma a proporção estequiométrica 3:1 (metal/ligante), apresentando três moléculas do ligante coordenadas de forma bidentada ao íon metálico e possuindo duas águas de hidratação.

Figura 21. Estrutura proposta para o complexo de lausona-Eu^{III}.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

5.6. Espectroscopia no UV-Vis

5.6.1. Espectroscopia no UV-Vis em Solução

Para se confirmar a complexação e caracterizar o produto sintetizado, realizou-se a leitura da absorção na região UV-Vis para ambos os compostos (ligante e complexo).

De acordo com a literatura (DA SILVA, 2009) os compostos quinonóidicos apresentam bandas características de sua composição, como: as bandas em 211-280 nm, atribuídas às transições intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos; as absorções observadas entre 300-344 nm são referentes às transições intraligantes $n \rightarrow \pi^*$ das carbonilas das quinonas; e bandas em 460 e 490 nm sendo esta última relativa ao isômero *orto* quinona do composto, existente devido à tautomerização ceto-enólica. Entretanto, só é possível observar essas bandas no espectro em soluções com solvente que possuem hidrogênio facilmente

ionizáveis, como metanol e etanol. Já em solvente que não possuem essa peculiaridade, como DMSO e DMF, apresentam somente duas bandas na região de 275-330 nm e, em soluções diluídas, uma banda em 490 nm atribuída às transições intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$. Este equilíbrio pode ser explicado em termos da capacidade desses solventes em solvatar eficientemente o próton hidroxílico da lausona, favorecendo a tautomerização ceto-enólica. (LOPES, 1972; BODINI & ARANCIBIA, 1989; FARIAS, 1998; CARUSO, et al., 2009).

Esses espectros eletrônicos são característicos para cada molécula e algumas vezes são empregados para auxiliar na atribuição ou confirmação da identidade de uma espécie em particular. A coloração de uma solução deve ser levada em consideração, pois além de ser útil na investigação de extratos brutos, pode também obter informações relevantes através do seu espectro de absorção (SPRUIT, 1949; THOMSON, 1971; SKOOG, et al., 2006).

A redução para um produto incolor (ou muito menos colorido) e a restauração fácil da cor original na oxidação, é uma característica das quinonas e que as distingue de quase todos os outros compostos naturais. As medições espectrofotométricas do composto purificado são as análises mais úteis e dependem da propriedade redox das quinonas como da presença de grupo hidroxilo (THOMSON, 1971; PATAI, 1974).

Uma cor marrom amarela é ambígua para algumas hidroxi-quinonas podendo comportar-se da mesma maneira, mas geralmente antraquinonas, em contraste com benzoquinonas e naftaquinonas, absorvem em comprimentos de onda maiores que 400 nm (SINGH, et al., 1968; THOMSON, 1971; BERGER & SICKER, 2009).

As cores características dadas pelas hidroxi-quinonas em solução são úteis e auxiliam para a determinação de sua estrutura, embora os compostos contendo mais de um grupo hidroxilo possam apresentar mais do que uma mudança de indicador. Obviamente, não se deve colocar demasiada confiança nestas alterações de cor que podem ser modificadas por conjugação cruzada e outras características estruturais (THOMSON, 1971).

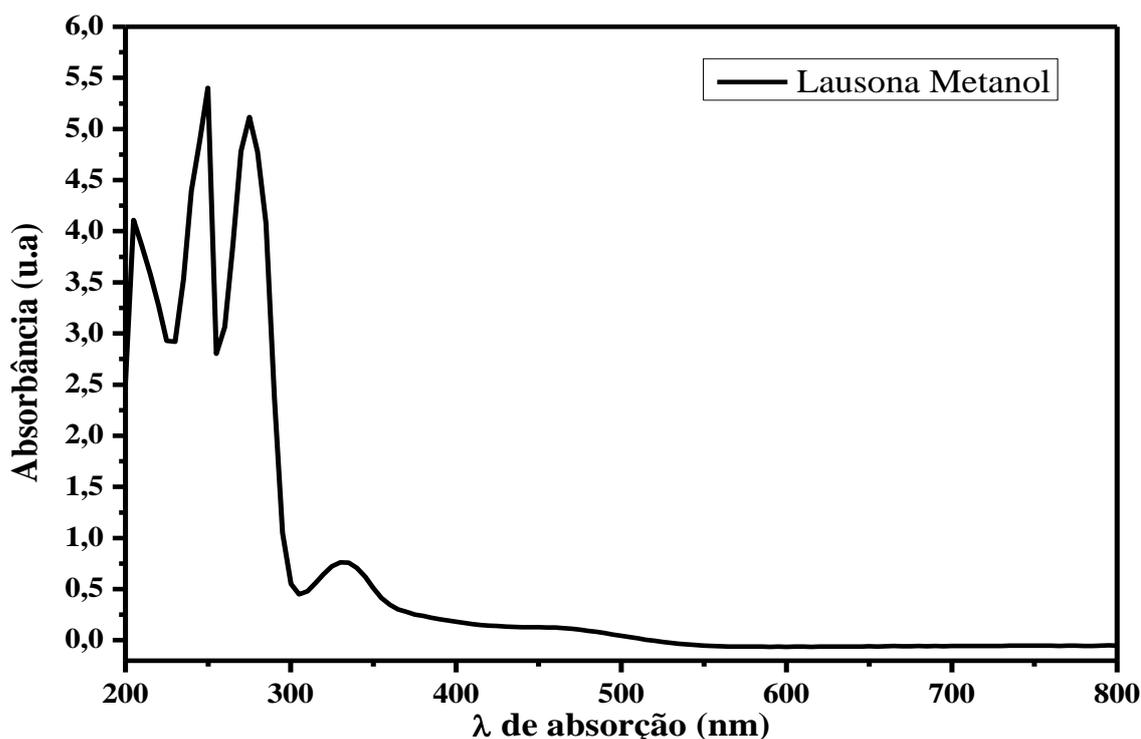
A lausona (tanto em pó quanto em solução) possui coloração alaranjada não porque se adiciona radiação laranja ao solvente, mas porque absorve o azul da radiação branca que penetra no frasco e transmite o componente laranja de forma inalterada (THOMSON, 1971; PATAI, 1974; SKOOG, et al., 2006; BERGER & SICKER, 2009). Em geral, a radiação empregada em uma análise deve ser a cor complementar da solução do analito. A sequência a seguir mostra essa relação para parte do espectro visível relacionado à lausona (PATAI, 1974; SKOOG, et al., 2006).

Região de λ (nm) absorvida	Cor da luz absorvida	Cor complementar transmitida
450-490	Azul	Laranja

Para fins de se confirmar o que é estabelecido pela literatura, fez-se a leitura do ligante em metanol (Figura 22) e DMSO (Figura 23) a uma concentração $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

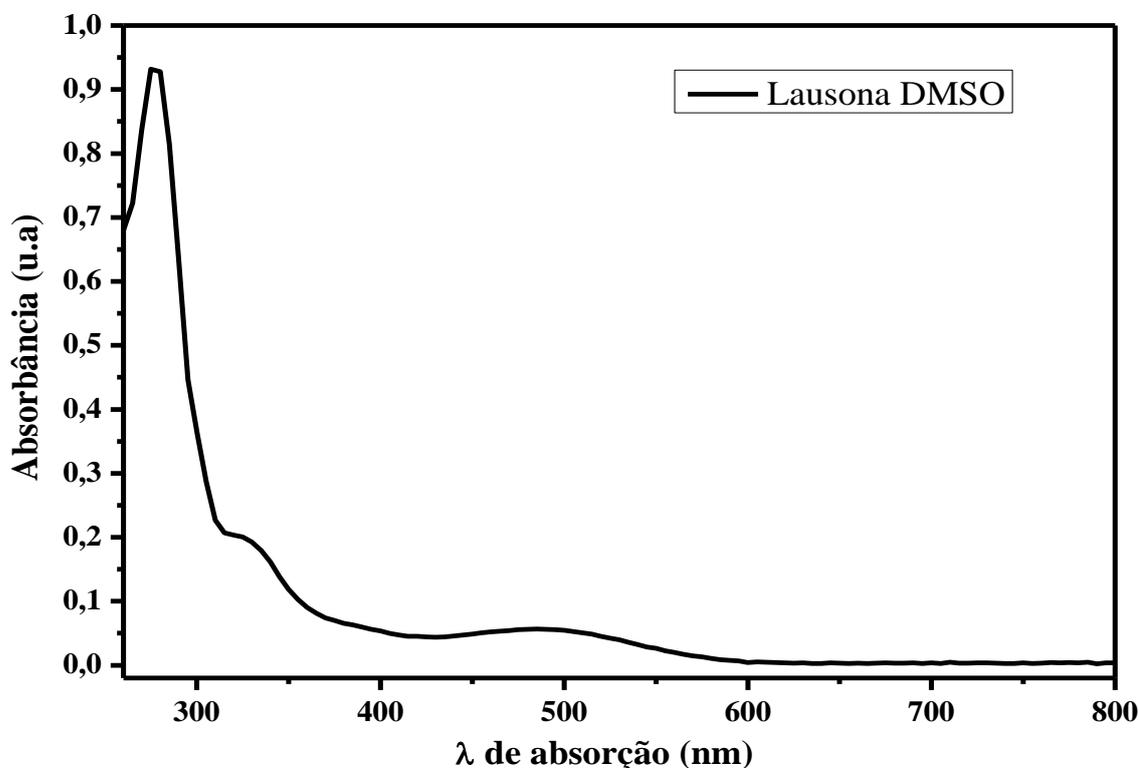
O espectro de absorção da lausona em metanol apresentou quatro bandas e um ombro, sendo as três primeiras bandas características das transições dos anéis aromáticos ($\pi \rightarrow \pi^*$) em 206, 249 e 275 nm, a quarta banda é atribuída às transições das carbonilas do anel quinonoídico ($n \rightarrow \pi^*$) em 333 nm e um ombro em 450 nm, atribuído à coloração do composto, que absorve no azul do espectro eletromagnético. Para solvente apróticos o espectro eletrônico da lausona apresenta em DMSO três bandas: a primeira em 275 nm, atribuída às transições intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$ (dos anéis aromáticos); a segunda em 330 nm relacionada às transições intraligantes $n \rightarrow \pi^*$ (carbonilas do anel quinonoídico), e a terceira em 485 nm é atribuída à coloração do composto, que absorve no azul do espectro eletromagnético. Esses dados são totalmente concordantes com o que é estabelecido pela literatura (LOPES, 1972; BODINI & ARANCIBIA, 1989; FARIAS, 1998; CARUSO, et al., 2009; DA SILVA, 2009).

Figura 22. Espectro eletrônico do ligante. Concentração: $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; Solvente: Metanol (HPLC).



FORTE: GONÇALVES, 2017.

Figura 23. Espectro eletrônico do ligante. Concentração: $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; Solvente: DMSO (HPLC).

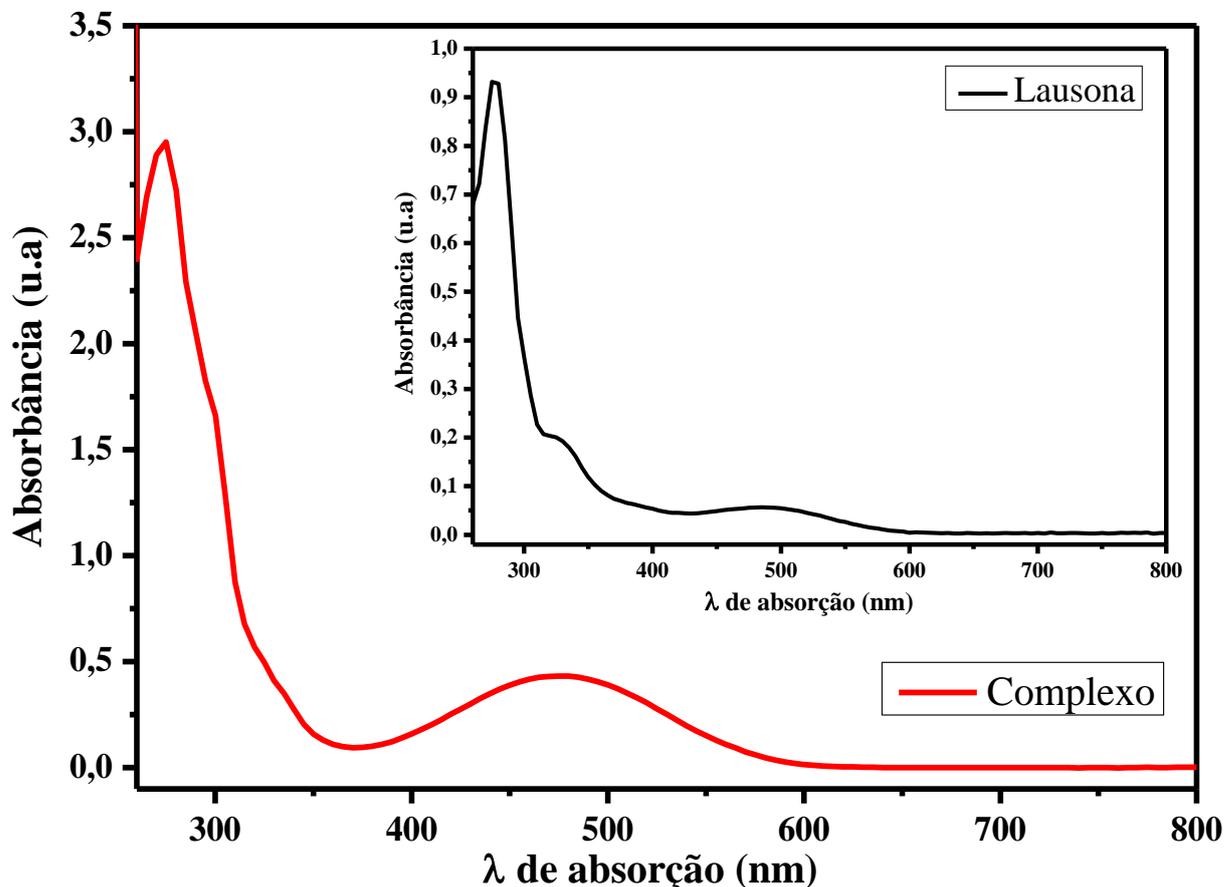


FONTE: GONÇALVES, 2017.

Na Figura 24 encontra-se o comparativo do espectro eletrônico no UV-Vis entre o ligante e o complexo que foi realizada em DMSO (HPLC) e para fins de comparação, com uma concentração de $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ utilizada para ambos os compostos.

Avaliando o espectro de absorção do complexo verificam-se alterações no perfil espectral: a banda em 275 nm no complexo não sofre deslocamento e permanece no ligante com o mesmo comprimento de onda; a banda em 325 nm do complexo sofre um efeito hipsocrômico com relação ao ligante (330 nm); e o aparecimento de uma nova banda com máximo de absorção em 480 nm, a qual pode estar relacionada com as transições eletrônicas do tipo TCLM (fenolato → Eu^{III}), como também com a coloração do complexo, uma vez que são quinonas são utilizadas como corantes, predominando no complexo uma cor marrom alaranjada, justificando a efetiva coordenação do ligante ao íon metálico, modificadas por conjugação cruzada e outras características estruturais, o que é reforçado pela presença de bandas referentes aos processos centrados apenas na lausona. (KANDAGALE, et al., 2005; WOZNICKA, et al., 2007; CHEN, et al., 2014; KATHAWATE, et al., 2014).

Figura 24. Espectro eletrônico do complexo. Concentração: $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; Solvente: DMSO (HPLC). (Inserção: espectro eletrônico da lausona, nas mesmas condições experimentais).



FONTE: GONÇALVES, 2017.

5.6.1.1. Absortividade Molar

A absortividade molar (ϵ) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente e do tipo de transição eletrônica envolvida (ROCHA & TEIXEIRA, 2004). Para essa finalidade, utiliza-se a Lei de Lambert-Beer (Equação 3), sendo que a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção (SKOOG, et. al., 2006).

$$\epsilon = \frac{A}{b \cdot c} \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo que ϵ é a absorptividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), A a absorbância (u.a), b a concentração molar da amostra (mol L^{-1}) e c o caminho óptico (cm^{-1}) (SKOOG, et. al., 2006).

Desta forma, foram realizados experimentos para calcular esta grandeza da lausona e o complexo utilizando-se como solvente DMSO (HPLC), a fim de confirmar as diferenças na intensidade de absorção, sendo que os dados obtidos estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7. Valores de absorptividade molar para o ligante e complexo ($\epsilon = \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

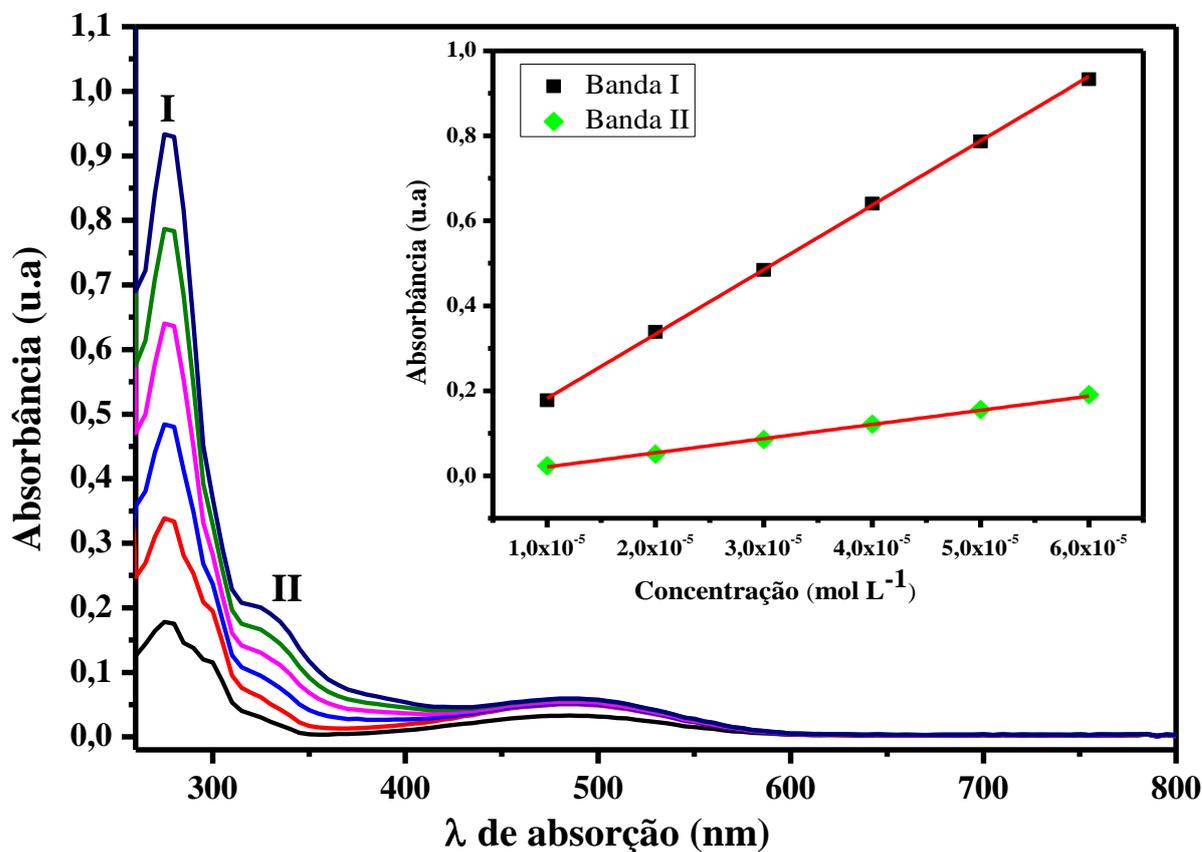
Composto	Banda I	Banda II	Banda III
Ligante	16.357	2.850	(---)
Complexo	47.881	8.022	7.201

(---): não atribuído.

FONTE: GONÇALVES, 2017.

Para a lausona (Figura 25), a banda I possui um valor de absorptividade molar de $\epsilon = 16.357 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ e a banda II tem o valor de $\epsilon = 2.850 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ sendo que os valores dessa medida de grandeza estão próximos com os relatados na literatura ($\epsilon = 15.900$ à $16.300 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ / $\epsilon = 2.800$ à $3.020 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) (MORTON & EARLAM, 1941; SINGH, et al., 1968; PORTUGAL, et al., 1997). A banda III presente no espectro do ligante ($\lambda = 450 \text{ nm}$) é considerada muito fraca, e não segue a Lei de Lambert-Beer, pois o máximo de variação na absorbância com a concentração ocorre com a radiação azul e a variação da absorbância com a radiação laranja é desprezível (MORTON & EARLAM, 1941; SINGH, et al., 1968; THOMSON, 1971; PORTUGAL, et al., 1997; SKOOG, et al., 2006).

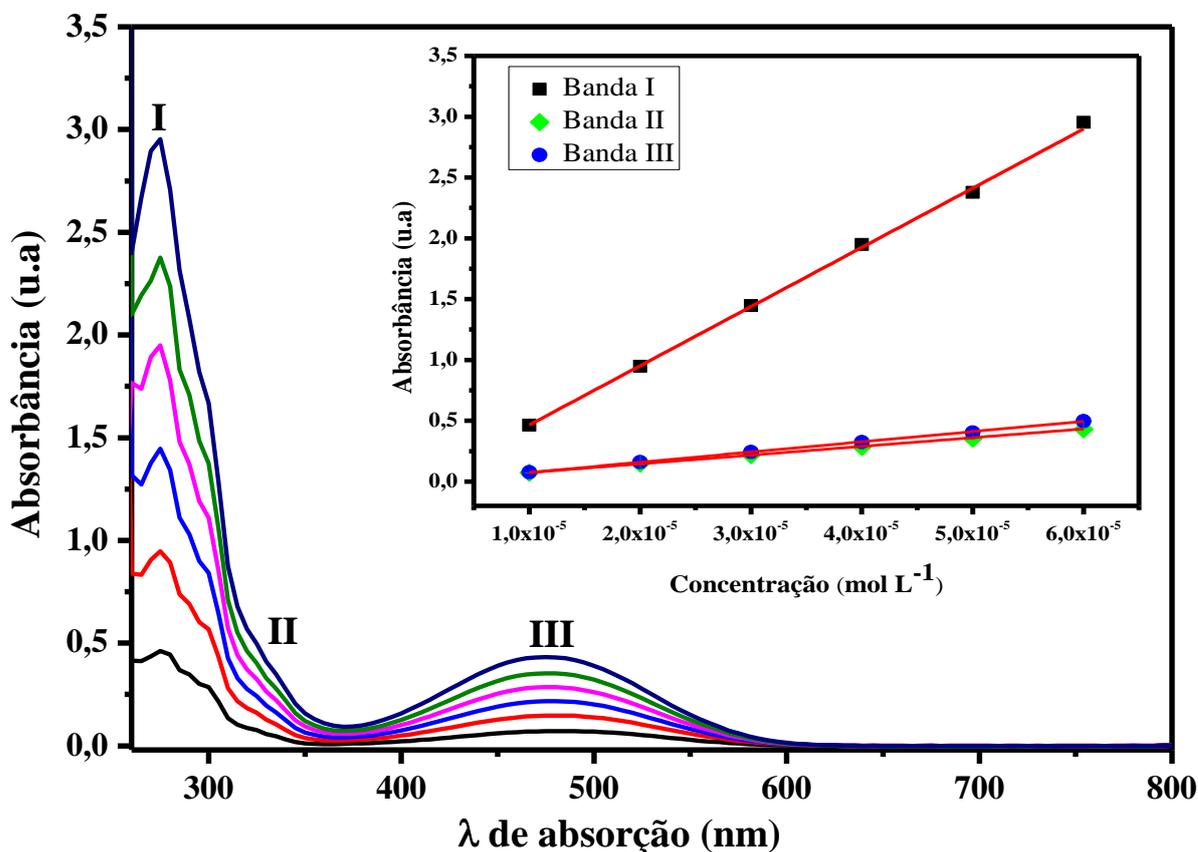
Figura 25. Espectro eletrônico do ligante em DMSO em concentrações seriadas de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0x10⁻⁵ mol L⁻¹. Inserção: gráfico de concentração *versus* absorvância mostrando a regressão linear (R²: 0,9998 e Desvio Padrão: ± 0,03 (Banda I); R²: 0,9985 e Desvio Padrão: ± 0,01 (Banda II)); Equação da reta: $y = a + b * x$



FONTE: GONÇALVES, 2017.

A distinção nos valores de absorvidades molares (ϵ) são oriundas do processo de coordenação: a banda I e II presente no espectro do complexo (Figura 26) exibem valores superiores de absorvidade molar (efeito hiperacrômico) $\epsilon = 47.881$ e $8.022 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Nota-se que a banda III em 480 nm, apresentou absorvidade molar de $\epsilon = 7.201 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, sendo um valor característico de transferência de carga ligante-metal (TCLM) (SKOOG, et al., 2006), incidindo em um importante indicativo da ocorrência da coordenação, confirmando o já observado no espectro eletrônico comparativo ligante/complexo (Item 5.6.1; Figura 21).

Figura 26. Espectro eletrônico do complexo em DMSO em concentrações seriadas de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0x10⁻⁵ mol L⁻¹. Inserção: gráfico de concentração *versus* absorvância mostrando a regressão linear (R²: 0,9991 e Desvio Padrão: ± 0,02 (Banda I); R²: 0,9998 e Desvio Padrão: ± 0,001 (Banda II); R²: 0,9997 e Desvio Padrão: ± 0,002 (Banda III)); Equação da reta: $y = a + b * x$.



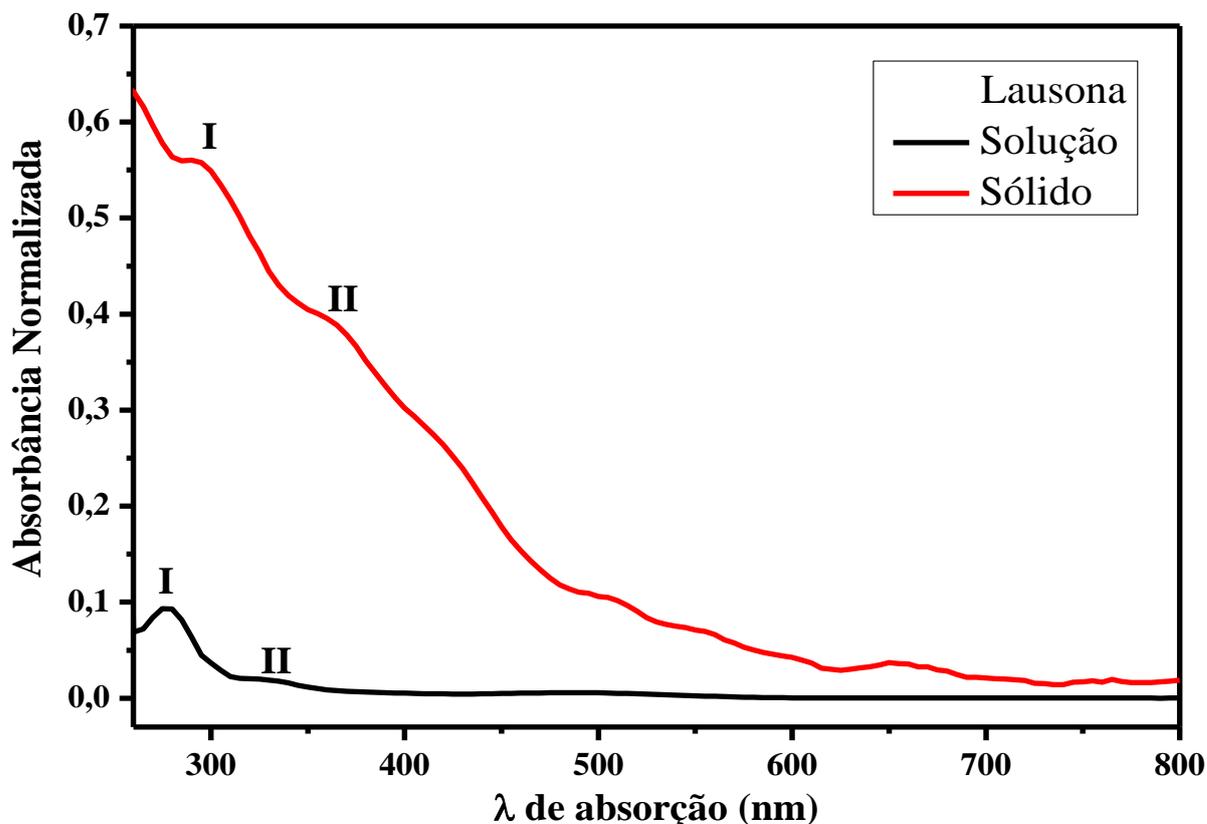
FONTE: GONÇALVES, 2017.

5.6.2. Espectroscopia no UV-Vis no Estado Sólido

A fim de verificar o efeito do solvente sobre as análises de absorção no UV-Vis, realizaram-se também as medidas no estado sólido, sendo estes resultados confrontados com os resultados do estudo em solução.

Para a lausona pode-se observar que houve distinção nos perfis das bandas de absorção, sendo que a banda atribuída aos anéis aromáticos (transições intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$) em 275 nm (banda I) e a banda atribuída as carbonilas do anel quinonoídico (transições intraligantes $n \rightarrow \pi^*$), em 330 nm (banda II), foram deslocadas para maiores comprimentos de ondas no estado sólido (298 e 365 nm, respectivamente) denominado efeito batocrômico. Os espectros comparativos normalizados do ligante são mostrados na Figura 27.

Figura 27. Espectro de absorção no UV-Vis em solução e no estado sólido para a lausona.

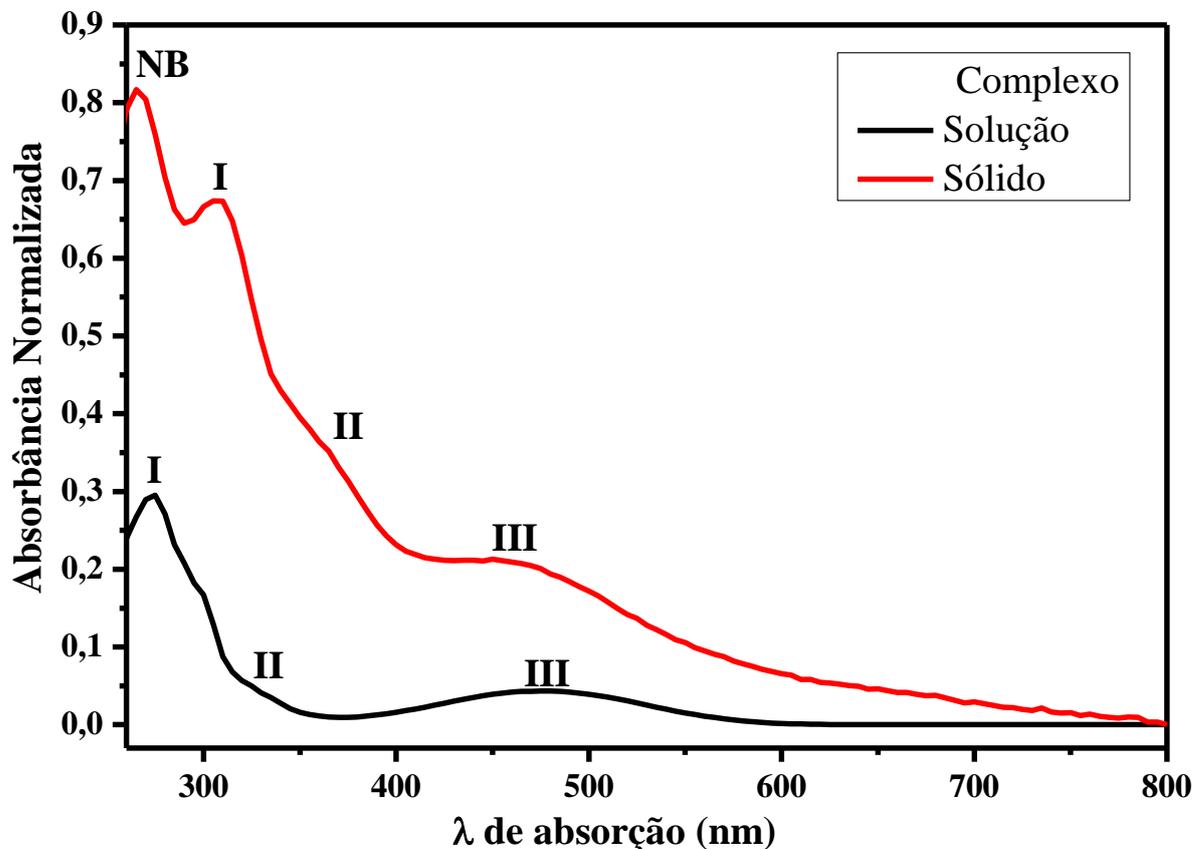


FONTE: GONÇALVES, 2017.

Os espectros eletrônicos normalizados do complexo (Figura 28) apresentam modificações, como: o surgimento de uma banda em 265 nm, que só pode ser observada no estado sólido; o deslocamento batocrômico da banda I em 275 nm para 305 nm (transições intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos); para a banda II ocorre o mesmo deslocamento que a anterior: de 325 nm para 368 nm (transições intraligantes $n \rightarrow \pi^*$ das carbonilas); e para a banda III atribuída à transferência de carga ligante metal, constata-se o efeito hipsocrômico (menor comprimento de onda), estando em 460 nm no estado sólido (solução: 480 nm).

Portanto, confrontando-se os dados obtidos nos espectros de absorção solução/sólido para o ligante e o complexo, verificam-se variações nos comprimentos de onda, uma vez que as leituras realizadas em solução apresentam um λ (nm) em maior energia, evidenciando o efeito do solvente na proximidade da partícula (mais disperso), como nas intensidades de absorção, sendo as leituras realizadas no estado sólido superior as em solução, demonstrando a influência do solvente nas análises. A Tabela 8 apresenta uma sumarização dos resultados comparativos ($\Delta\lambda$ máximo) adquiridos por meio da espectroscopia de absorção no UV-Vis em solução e no estado sólido.

Figura 28. Espectro de absorção no UV-Vis em solução e no estado sólido para o complexo.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

Tabela 8. Bandas de absorção no UV-Vis em DMSO e no estado sólido para a lausona e o para o complexo (Unidades em nm).

Lausona			Complexo		
Banda I (DMSO)	Banda I (Sólido)	$\Delta\lambda$ máx. Banda I	Banda I (DMSO)	Banda I (Sólido)	$\Delta\lambda$ máx. Banda I
275 nm	298 nm	23 nm	275 nm	305 nm	30 nm
Banda II (DMSO)	Banda II (Sólido)	$\Delta\lambda$ máx. Banda II	Banda II (DMSO)	Banda II (Sólido)	$\Delta\lambda$ máx. Banda II
330 nm	365 nm	35 nm	325 nm	368 nm	43 nm
(---)	(---)	(---)	Banda III (DMSO)	Banda III (Sólido)	$\Delta\lambda$ máx. Banda III
			480 nm	460 nm	20 nm

(---): não atribuído.

FONTE: GONÇALVES, 2017.

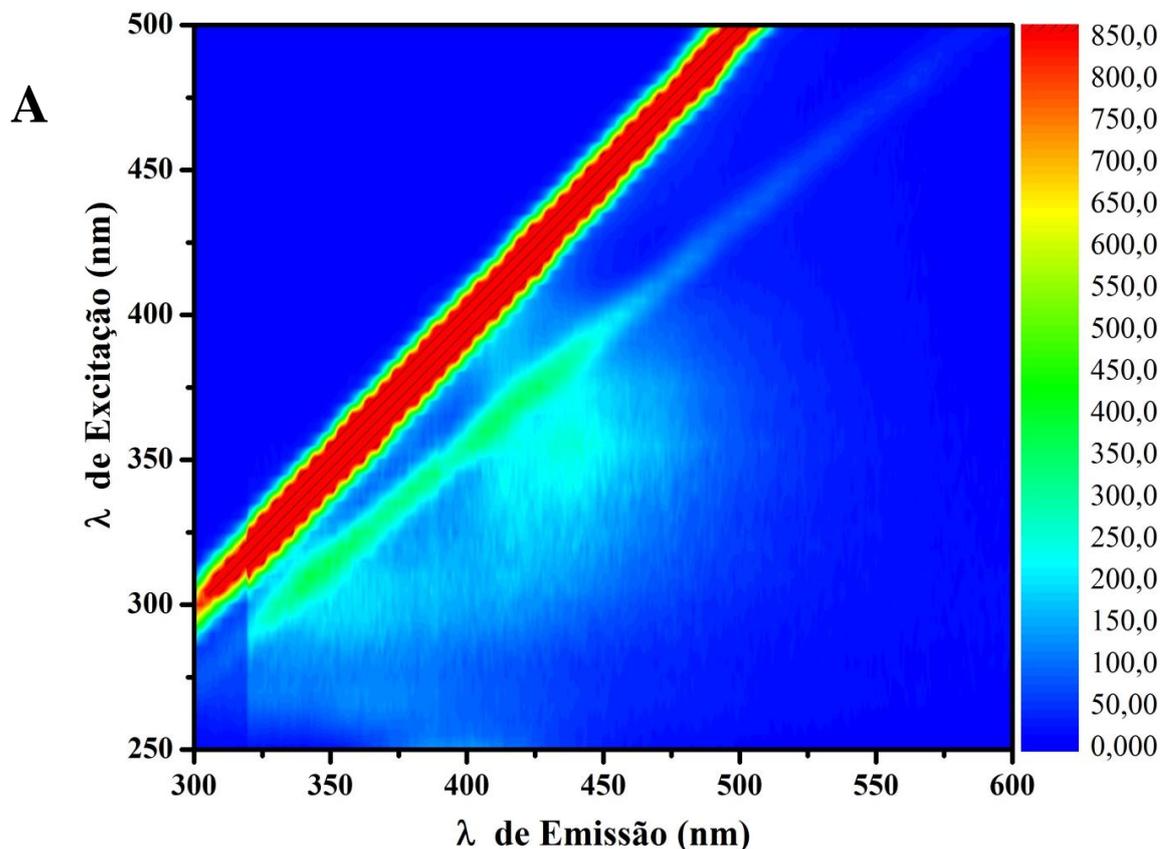
5.7. Espectroscopia de Fotoluminescência

5.7.1. Espectroscopia de Fluorescência em Solução

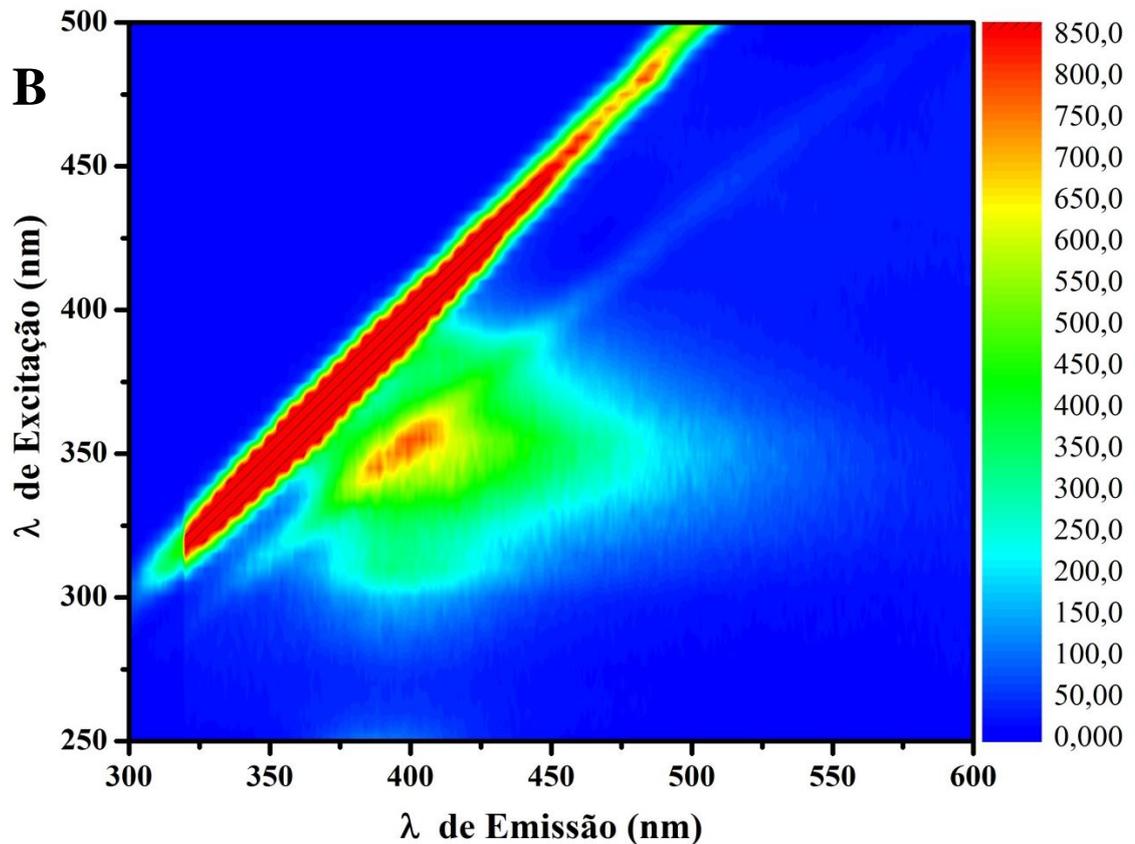
Para a caracterização dos compostos através da espectroscopia de luminescência, inicialmente realizou-se um mapa de contorno 3D do ligante natural e do complexo metálico (Figura 29) com o intuito de observar a região de maior intensidade de luminescência. As análises foram realizadas no solvente DMSO (HPLC), em concentração de $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com base na concentração ótima utilizada nos espectros de absorção.

Investigou-se também as possíveis propriedades luminescentes do solvente DMSO e o sal usado para a síntese do complexo (EuCl_3) em concentração de $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 29), com o intuito de se observar se os mesmos apresentam perfis de emissão que possam interferir nas análises realizadas.

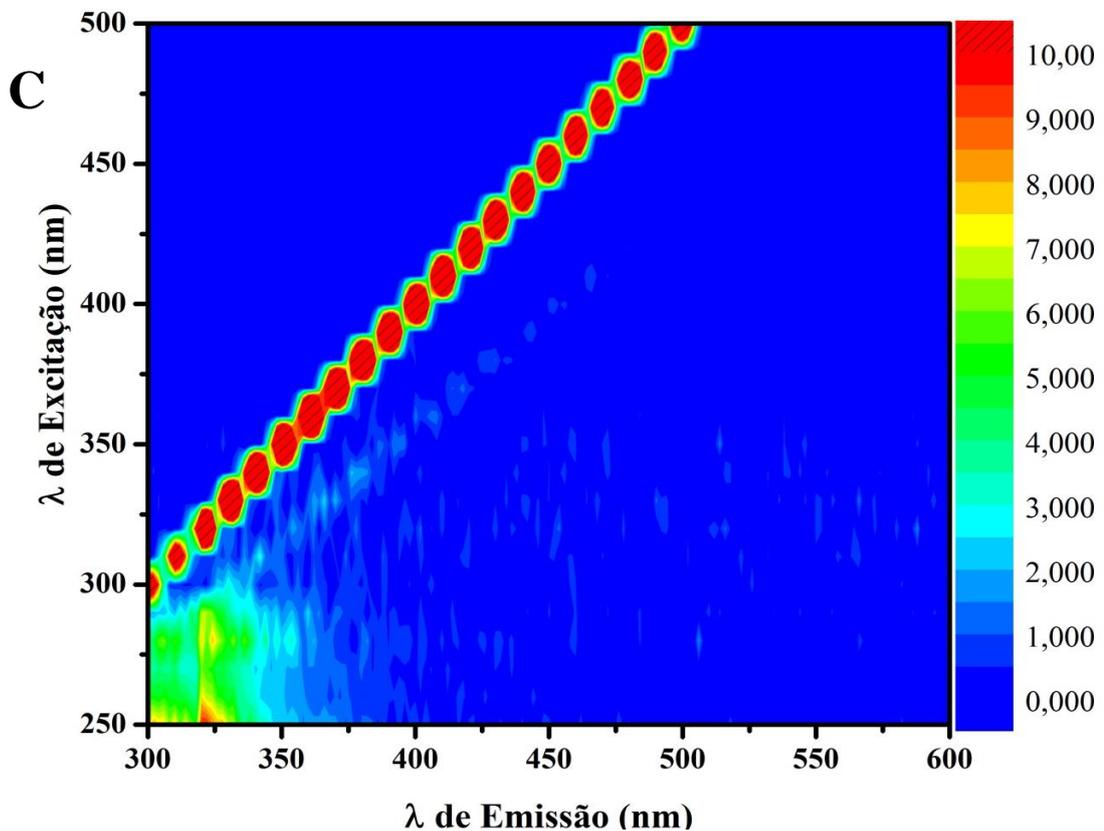
Figura 29. Mapa de contorno 3D: (A) lausona, (B) complexo, (C) solvente DMSO e (D) cloreto de európio(III).



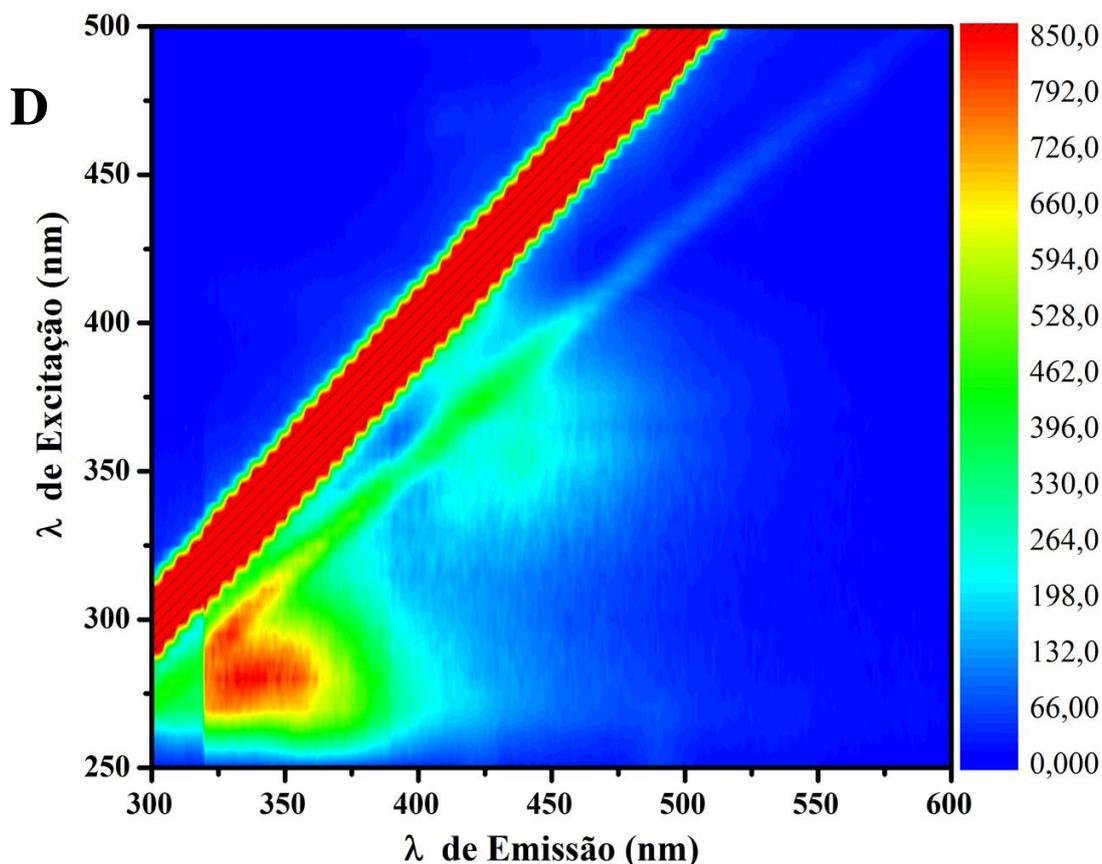
FONTE: GONÇALVES, 2017.



FONTE: GONÇALVES, 2017.



FONTE: GONÇALVES, 2017.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

A escolha do comprimento de excitação para todos os compostos analisados ($\lambda = 350$ nm) foi baseada no perfil do mapa de contorno 3D obtido para o complexo metálico, sendo que nesse λ obteve-se uma maior emissão de luminescência para o mesmo. Desta forma se permite um melhor comparativo dos resultados alcançados entre os compostos.

A Figura 30 mostra os espectros comparativos de emissão para o complexo, lausona e cloreto de európio(III), os quais apresentam perfis diferenciados, com o complexo exibindo um efeito luminescente mais acentuado. O espectro de emissão do solvente DMSO não apresentou luminescência no comprimento de onda empregado (Vide Figura 29, mapa de contorno C).

Verifica-se que o ligante “livre” apresentou pouca emissão no $\lambda_{\text{excitação}} = 350$ nm, como observado na Figura 29 (mapa de contorno A). Esse pouco efeito luminescente pode estar relacionado tanto às transições intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos quanto das transições intraligantes $n \rightarrow \pi^*$ das carbonilas do anel quinonoídico, baseando-se na absorção da naftoquinona. As propriedades físico-químicas de compostos utilizados como corantes possuem perfis de emissão com bandas largas e pequeno deslocamento de Stokes. Pelo fato

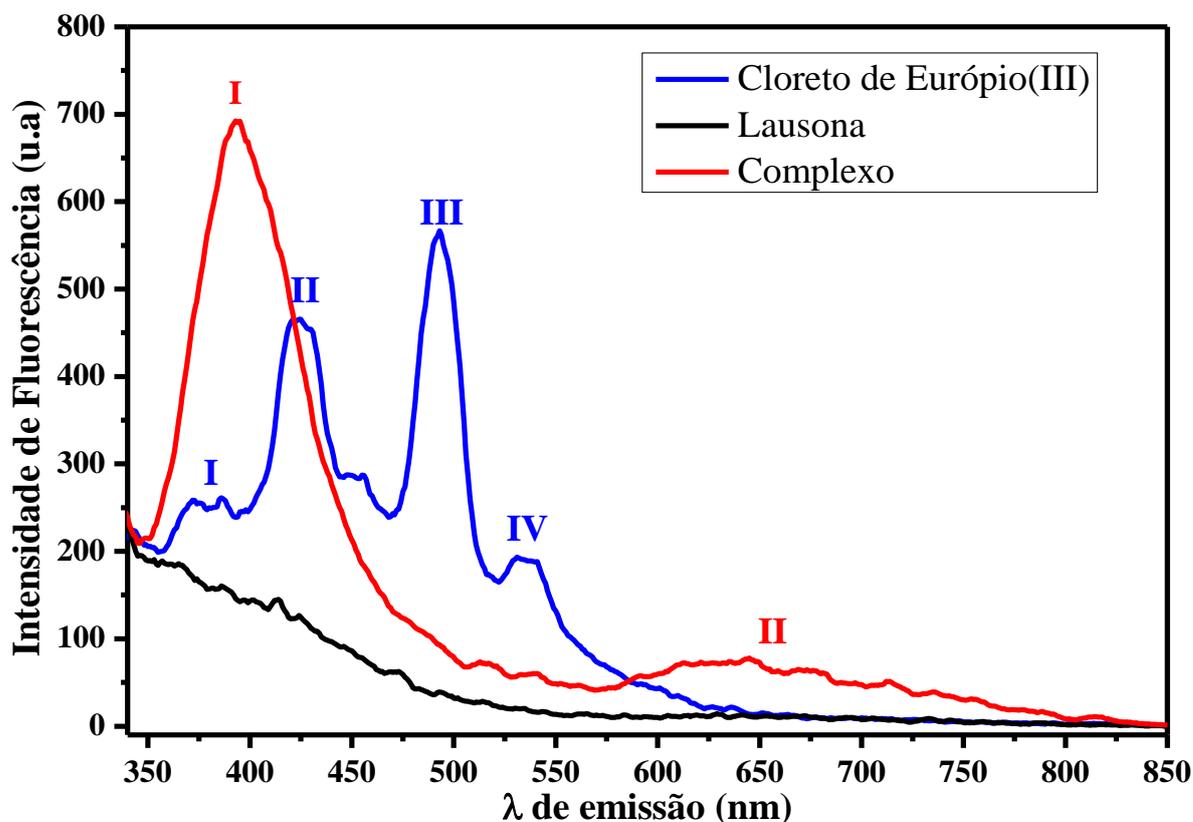
dos espectros de emissão dos corantes apresentarem uma banda larga, ocorre a sobreposição de espectros, limitando a utilização de vários corantes para biomarcadores (JAISWAL & SIMON, 2004; SAPSFORD, et al., 2006; WANG, et al., 2006). A fotoestabilidade destes materiais luminescentes, conhecidos como fósforos, não prevê a monitorização de imagem em longo prazo, fotoluminescência com vida curta, fotodegradação, autofluorescência e fototoxicidade (XIONG, et al., 2009; WOLSKA, et al., 2014; KARAKOTI, et al., 2014). A sensibilidade da detecção de fluorescência é frequentemente limitada pela autofluorescência de amostras biológicas. À medida que o comprimento de onda de excitação se torna mais longo, a autofluorescência diminui, e assim a detectabilidade em relação ao fundo aumenta (LAKOWICK, 2010).

Para o íon európio as transições possíveis são correspondentes às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), sendo que as transições para 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 e 7F_4 são as mais estudadas (ARNAULD & GEORGE, 2003; BÜNZLI & FIGUET, 2005). O espectro de emissão do cloreto de európio(III) apresenta quatro bandas características: $\lambda_{\text{emissão}} = 380, 425, 492$ e 535 nm, sendo estas sob excitação na região espectral de $\lambda = 350$ nm. A banda I é atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, possui baixa intensidade e é influenciada pelo ligante; a banda II é relacionada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, possui intensidade média e não é influenciada pelo ambiente químico; a banda III é denominada hiper sensível ao ambiente químico que envolve o íon TR^{III} , atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; e por fim a banda IV relacionada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, com baixa intensidade e pouco frequente (COTTON, 2006; KITAI, 2008).

Para o complexo, o espectro de emissão apresenta duas bandas com máximos de $\lambda = 394$ e 648 nm, sendo que a banda I pode estar relacionada com as transições TCLM, em específico fenolato $\rightarrow \text{Eu}^{\text{III}}$, sendo que este processo pode estar associado com a banda de absorção ($\lambda = 480$ nm) (HUANG & ZHANG, 2014). Nesta transição de TCLM sugere-se uma associação envolvendo uma transferência de energia intramolecular dos grupos doadores do ligante para o íon Eu^{III} , servindo como “antena”, e sendo responsável pelo aumento da intensidade de luminescência (ROY, et al., 1997; CECCHINI, et al., 2003; KAMIMURA, et al., 2005; ILOS, et al., 2005; LICHFIELD, et al., 2008; WU, et al., 2009; JALI & BARUAH, 2013; JALI, et al., 2013). Esse aumento na intensidade de fluorescência do complexo quando comparado ao ligante “livre” pode ser qualificado como CHEF (Chelation Enhanced Fluorescence) (FORMICA, et al., 2012). A banda II é atribuída as transições

intraconfiguracionais do íon európio(III), relacionada a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, fortemente influenciada pela simetria das moléculas do ligante, quanto mais simétrico for o sítio de coordenação do íon európio(III), mais intensa será a transição. Em relação às demais transições apresentadas pelo sal do metal, possivelmente houve um rearranjo orbitalar após a coordenação, modificando o perfil de emissão.

Figura 30. Espectros de emissão comparativos dos compostos no solvente DMSO (HPLC) em concentração $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

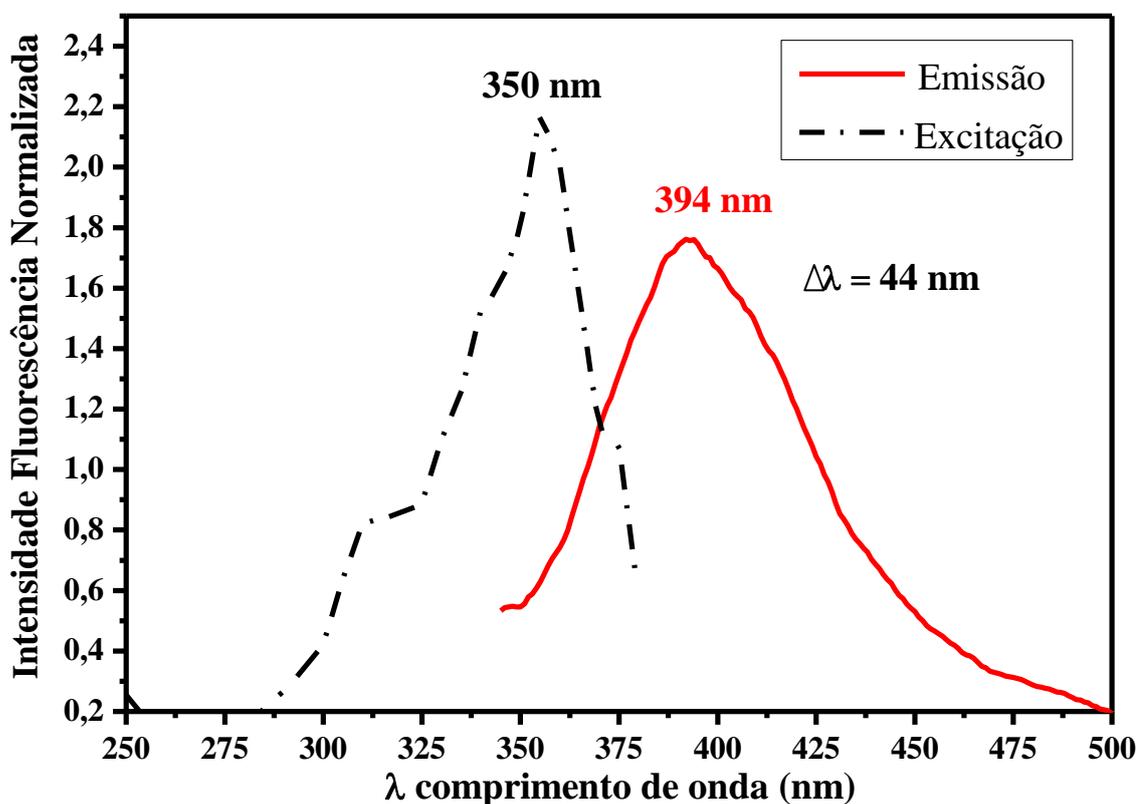
Ainda há na literatura uma carência de publicações descrevendo a investigação luminescente de complexos metálicos de quinonas. Ressalta-se a importância dos resultados alcançados neste trabalho. Alguns poucos trabalhos na literatura descrevem processos luminescentes em compostos de coordenação contendo naftoquinonas. OLIVEIRA (2015) sintetizou um complexo de lapachol- Fe^{II} no qual ocorreu a redução da intensidade de luminescência frente ao ligante livre. Já os complexos de lapachol- Ag^{I} de CABEZA (2015) e lausona- Ga^{III} de BROTTTO (2016) os dados foram distintos, pois nestes casos ocorreram aumento das intensidades de luminescência. Similares quando ao efeito fluorescente do

complexo em estudo, embora ressalta-se que os mecanismos sejam distintos, uma vez que são diferentes os íons metálicos envolvidos (que podem apresentar especificidades que alteram o perfil de emissão), solventes, as geometrias dos complexos em questão, e também como a química de coordenação atua em cada caso.

A diferença de energia entre os máximos da banda de emissão e da banda de excitação denomina-se deslocamento de Stokes, os quais são expressos em nanômetros (SKOOG, et al., 2006). Esse parâmetro é importante do ponto de vista prático, pois pode ser um indício se um composto é naturalmente uma espécie fluorescente. Para isso basta identificar o valor de seu deslocamento Stokes, uma vez que, em muitos casos, esse efeito será favorecido com o aumento do deslocamento (VALEUR, 2001).

A Figura 31 mostra o espectro de excitação/emissão do complexo, sendo que se pode verificar um $\Delta\lambda = 44$ nm, cujo valor indica que o complexo é naturalmente luminescente. Observa-se que o espectro de emissão do complexo é imagem-espelho ao seu espectro de excitação, o que sugere que o mesmo orbital esteja envolvido em ambos os processos (excitação e emissão) (SKOOG, et. al., 2006; FAVARIN, 2014).

Figura 31. Espectro de excitação e emissão normalizado para o complexo.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

Uma vez que o composto de coordenação apresentou uma potencialização da fluorescência quando comparada a quinona natural, sugere-se que o mesmo possa ter aplicações em química, biofísica, química clínica e em diagnósticos, como por exemplo, sendo empregado como uma sonda luminescente servindo como um biomarcador eficiente.

5.7.2. Espectroscopia de Fluorescência no Estado Sólido

Assim como na absorção do UV-Vis, os estudos de luminescência também foram realizados no estado sólido, para verificar a influência do solvente nos resultados. A Figura 32 traz o espectro de emissão comparativo no estado sólido do complexo, ligante e o cloreto de európio(III), sendo empregado um $\lambda_{\text{excitação}} = 350$ nm, para fins de comparação com o espectro de emissão em solução.

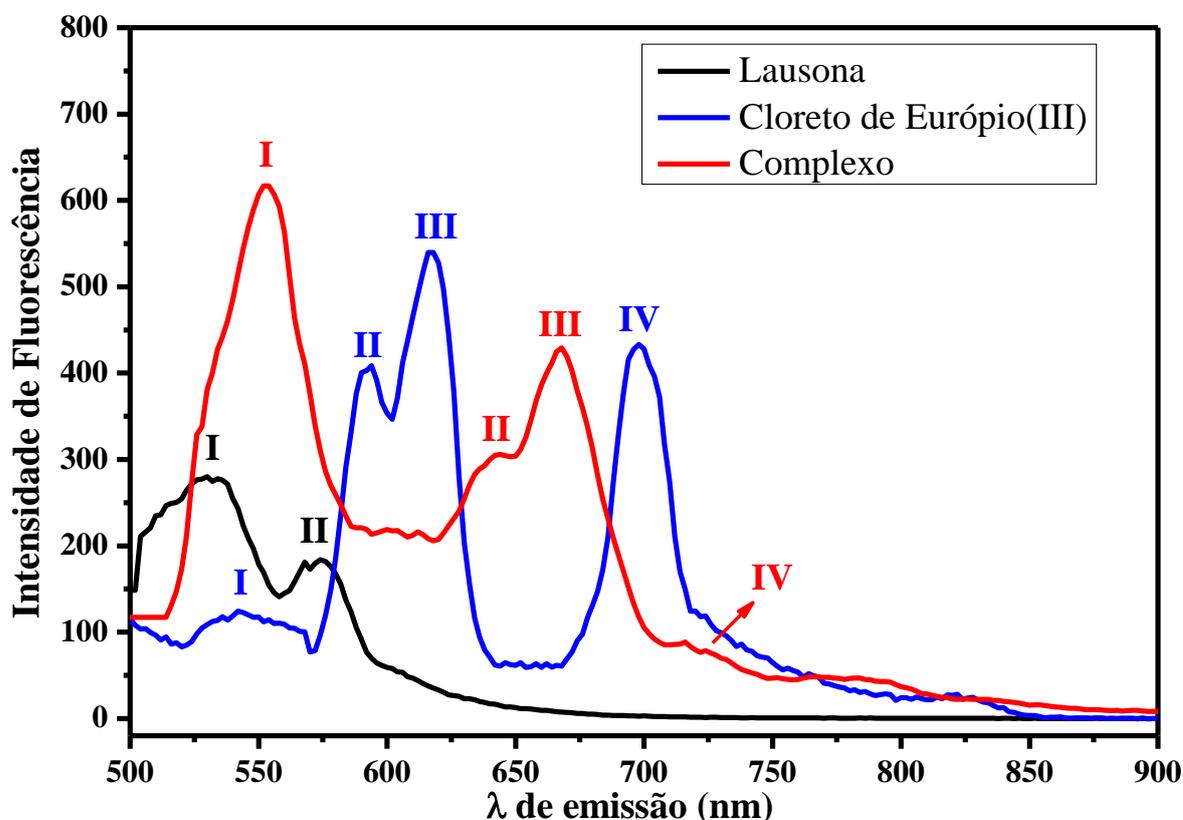
No espectro da lausona, verifica-se uma melhora acentuada na resolução espectral, permitindo distinguir as duas bandas referentes às transições intraligantes: $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos ($\lambda_{\text{emissão}} = 532$ nm) e $n \rightarrow \pi^*$ das carbonilas do anel quinonoídico ($\lambda_{\text{emissão}} = 574$ nm), com base no espectro de absorção do ligante.

O espectro de emissão no estado sólido para o cloreto de európio(III) apresenta quatro bandas como as encontradas no espectro em solução, sendo estas correspondente às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6) e, como já salientado, as transições para $^7F_0, ^7F_1, ^7F_2, ^7F_3$ e 7F_4 são as mais estudadas: a banda I ($\lambda_{\text{emissão}} = 542$ nm) é atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$; a banda II com $\lambda_{\text{emissão}} = 592$ nm, é relacionada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$; a banda III é atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda_{\text{emissão}} = 618$ nm) e a banda IV com $\lambda_{\text{emissão}} = 698$ nm é relacionada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, com intensidade média, confirmando a presença do íon európio(III), a banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ por possuir baixa intensidade, não se apresenta no espectro de emissão no estado sólido (COTTON, 2006; KITAI, 2008).

O complexo também apresenta um aumento na intensidade de luminescência, apresentando quatro bandas com máximos de emissão $\lambda = 553, 643, 667$ e 721 nm. A banda I é relacionada às transições TCLM, a banda II é relacionada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, a banda III é atribuída $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, e a última banda é relacionada com a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (COTTON, 2006; KITAI, 2008).

Nota-se que em todos os compostos houve deslocamentos das bandas para maior comprimento de onda (efeito batocrômico) sumarizados os dados comparativos na Tabela 9.

Figura 32. Espectros de emissão comparativos dos compostos no estado sólido.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

Tabela 9. Bandas de emissão de fluorescência em DMSO e no estado sólido para a lausona, cloreto de európio(III) e para o complexo (Unidades em nm).

Composto	Bandas (nm)	I	II	III	IV
Lausona	DMSO	(---)	(---)		
	Sólido	532	574		
	Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$		
	$\Delta\lambda$ máx. (nm)	(---)	(---)		
Eu ₂ Cl ₃	DMSO	380	425	492	535
	Atribuição	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
	Sólido	542	592	618	698
Atribuição	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	
	$\Delta\lambda$ máx. (nm)	162	167	126	(---)
Complexo	DMSO	394	648	(---)	(---)
	Atribuição	TCLM	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$		
	Sólido	553	643	667	721
Atribuição	TCLM	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	
	$\Delta\lambda$ máx. (nm)	159	(---)	(---)	(---)

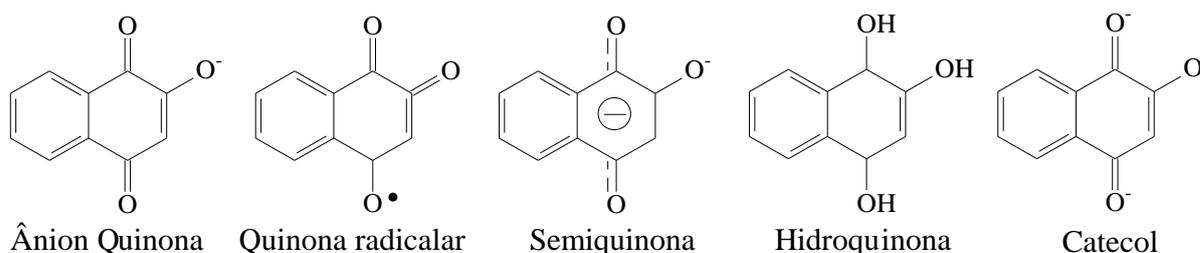
(---): não atribuído.

FONTE: GONÇALVES, 2017.

5.8. Estudos Eletroquímicos (via Voltametria por Diferencial de Pulso e Voltametria por Onda Quadrada)

Estudos envolvendo a transferência de elétrons são úteis à compreensão de vários processos que podem acontecer no meio biológico, o que possibilita o desenvolvimento de pesquisas nas áreas farmacêutica, toxicológica, bioquímica e biomédica (OLIVEIRA, 2014). Antes de iniciarmos a interpretação dos processos eletroquímicos é necessário expor algumas considerações quanto às características eletroquímicas das quinonas, na qual em virtude da infinidade de mecanismos e espécies envolvidas, tais como tautomerização, protonação/desprotonação, formação de ligação de hidrogênio e de espécies radicalares, dificulta uma correta atribuição a todos os processos, paralelamente se considerarmos que as mesmas apresentam diferentes formas redox (Figura 33) (SALUNKE-GAWALI, et al., 2004; SALUNKE-GAWALI, et al., 2012; KATHAWATE, et al., 2013; KATHAWATE, et al., 2014). Para melhor elucidar os processos redox desses compostos seria necessário a utilização de técnicas acopladas, como por exemplo, as espectroeletroquímicas (IV, UV-Vis e luminescência) (OLIVEIRA, 2015; BROTTTO, 2016).

Figura 33. Possíveis espécies formadas a partir dos processos redox da lausona.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

No voltamograma de diferencial de pulso do ligante “livre” (Figura 34), observam-se três processos anódicos (oxidação) e três processos catódicos (redução): o primeiro par quase-reversível com $E_{pc1} = -1,071 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ e $E_{pa1} = -1,082 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$, o qual pode estar associado ao equilíbrio das formas hidroquinonoídicas; O processo com $E_{pa2} = -0,441 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ possivelmente está atrelado a formação da espécie quinona radicalar, formando um par quase-reversível com $E_{pc2} = -0,567 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$; o último par reversível com $E_{pc3} = 0,753 \text{ V}$ e $E_{pa3} = 0,752 \text{ V}$ (referenciados por Fc/Fc^+) possivelmente esta atrelado a formação da espécie

catecol (SELVA, 2010; SALUNKE-GAWALI, et al., 2004; BODINI, et al., 1994; KATHAWATE, et al., 2013).

A Figura 35 mostra o voltamograma via onda quadrada da lausona, onde se observam oito processos, sendo três processos de redução e cinco de oxidação. Os processos com E_{pc1} , E_{pc2} , E_{pa1} e E_{pa2} , podem ser correlacionados as mesmas atribuições da voltametria por diferencial de pulso. O processo com $E_{pc3} = 0,731$ vs. Fc/Fc^+ pode ser relacionado a redução da semiquinona para catecol e/ou possíveis reações de formação de ligações de hidrogênio, tautomerização e dimerização (SELVA, 2010, CABEZA, 2015; OLIVEIRA, 2015; BROTTTO, 2016). O pico anódico em $0,315$ V vs. Fc/Fc^+ (E_{pa3}) refere-se à segunda etapa monoelétrica de oxidação do outro grupo quinônico da 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (BODINI, et al., 1994; BROTTTO, 2016). Para os processos em $0,696$ V vs. Fc/Fc^+ (E_{pa4}) e $0,893$ V vs. Fc/Fc^+ (E_{pa5}) é difícil fazer uma atribuição, sendo necessário o uso de técnicas acopladas à eletroquímica, tais como técnicas espectroscópicas e/ou cromatográficas para seu correto esclarecimento.

A Tabela 10 apresenta os dados dos voltamogramas por diferencial de pulso e por onda quadrada para a lausona.

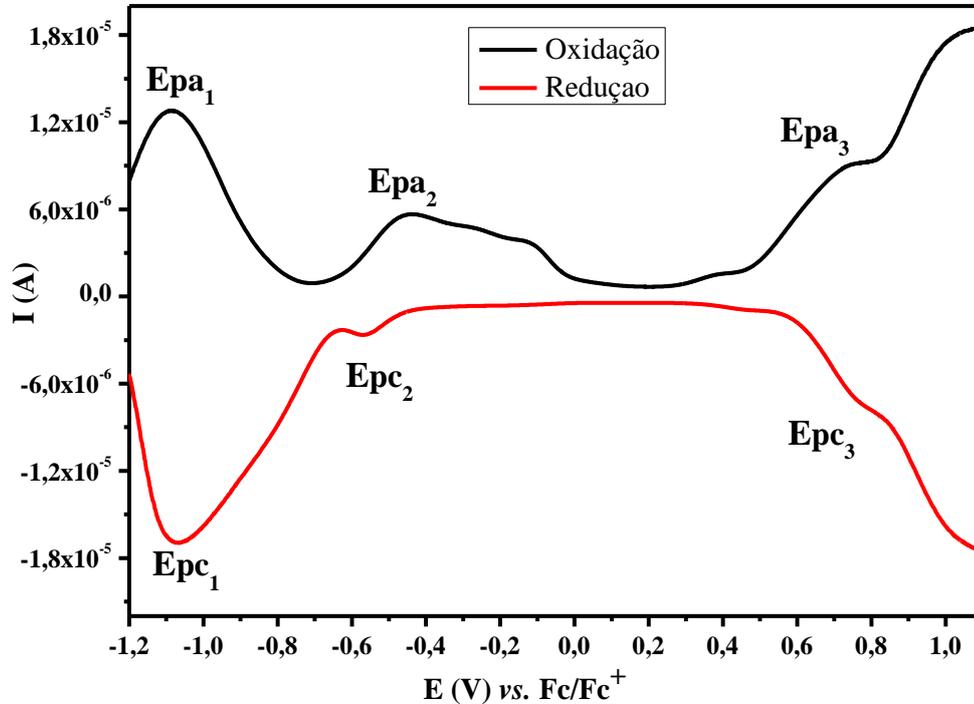
Tabela 10. Resultados dos potenciais redox vs Fc/Fc^+ (V) via voltametria por diferencial de pulso e voltametria por onda quadrada para a lausona.

LAUSONA	TÉCNICA	
	Diferencial de Pulso	Onda Quadrada
E_{pc1}	-1,071	-1,043
E_{pc2}	-0,567	-0,646
E_{pc3}	0,753	0,731
E_{pa1}	-1,082	-1,039
E_{pa2}	-0,441	-0,493
E_{pa3}	0,752	0,315
E_{pa4}	(---)	0,696
E_{pa5}	(---)	0,893

(---): não atribuído.

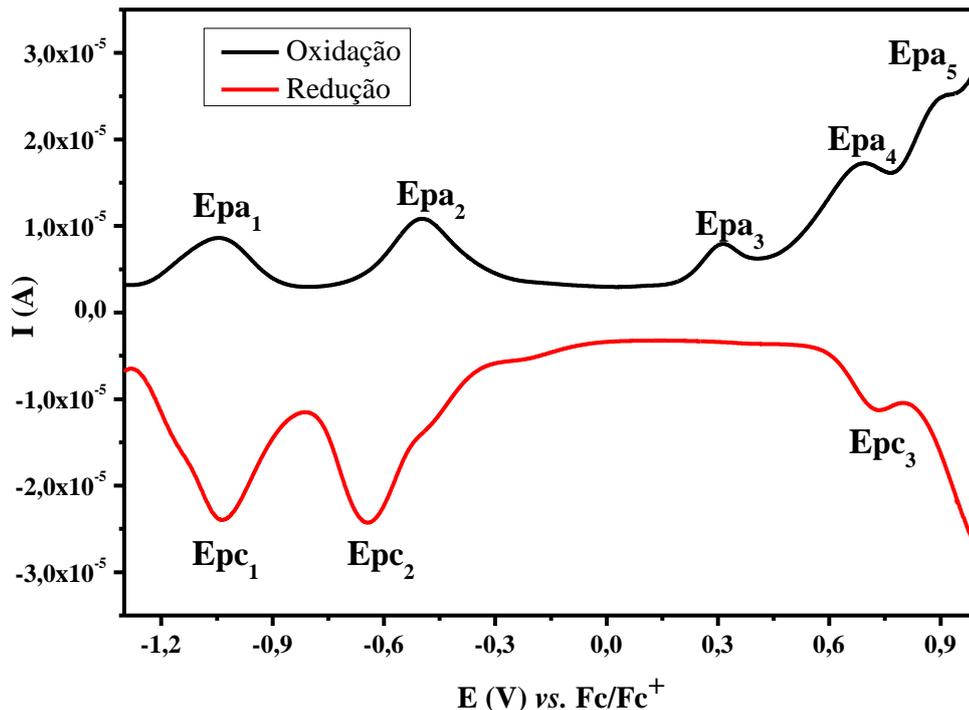
FONTE: GONÇALVES, 2017.

Figura 34. Voltamograma via diferencial de pulso da lausona. Condições experimentais: solvente DMSO; eletrodo de trabalho: C_{vítreo}; eletrodo de referência: Ag/Ag⁺; eletrodo auxiliar: fio de platina; eletrolito de suporte: TBAPF₆.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

Figura 35. Voltamograma via onda quadrada da lausona. Condições experimentais: solvente DMSO; eletrodo de trabalho: C_{vítreo}; eletrodo de referência: Ag/Ag⁺; eletrodo auxiliar: fio de platina; eletrolito de suporte: TBAPF₆.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

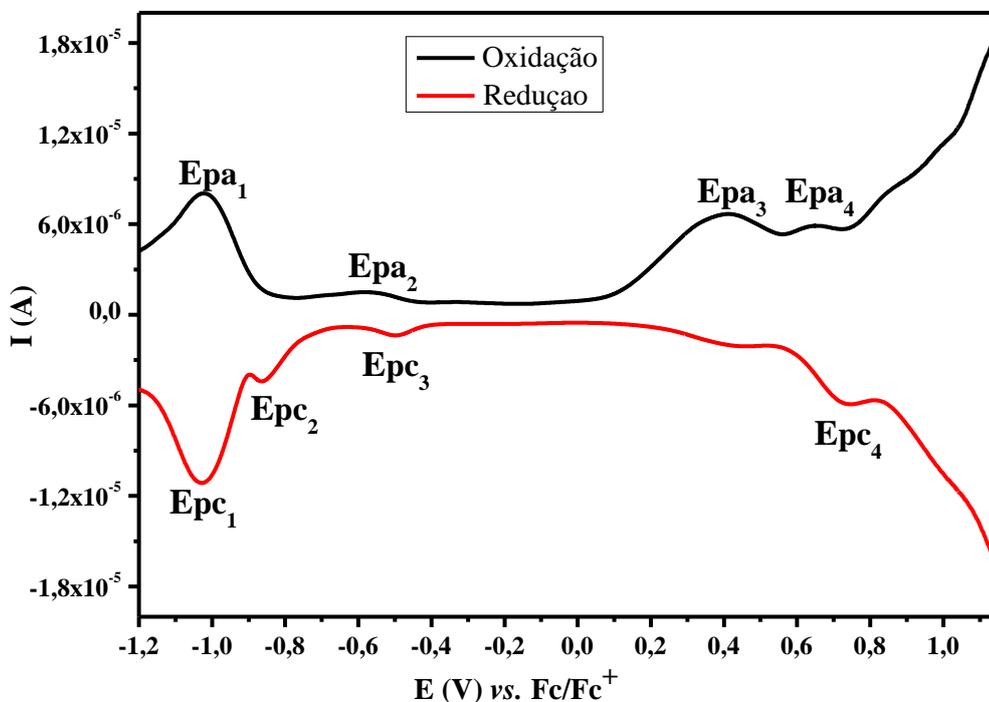
No complexo, constata-se ligeiros deslocamentos nos valores de potenciais quando comparado com aqueles obtidos para a lausona, e conseqüentemente no perfil do voltamograma (Figuras 36 e 37), os quais são oriundas da influência do centro metálico coordenado à lausona, decorrente do processo de coordenação, ocasionando uma distribuição eletrônica. Entretanto, cabe ressaltar que todos os processos são relacionados ao ligante.

Analisando o voltamograma de diferencial de pulso (Figura 36), o primeiro par redox reversível em $E_{pc1} = -1,026 \text{ V}$ e $E_{pa1} = -1,025 \text{ V}$ (referenciados por Fc/Fc^+) podem ser oriundos da formação de espécies hidroquinonoídicas. Os processos irreversíveis com $E_{pc2} = -0,859 \text{ V vs Fc}/\text{Fc}^+$ e $E_{pc3} = -0,497 \text{ V vs Fc}/\text{Fc}^+$, são relacionados a formação de catecolatos, embora não se observe a reversibilidade como na lausona. Nota-se um processo com $E_{pc4} = 0,650 \text{ V vs Fc}/\text{Fc}^+$, o qual é associado a redução da quinona radicalar para semiquinona, sendo quase reversível com $E_{pa4} = 0,728 \text{ V vs Fc}/\text{Fc}^+$. Os processos irreversíveis em $E_{pa2} = 0,565 \text{ V vs Fc}/\text{Fc}^+$ e $E_{pa3} = 0,408 \text{ V vs Fc}/\text{Fc}^+$ não podem ser corretamente atribuídos, devido aos vários equilíbrios eletroquímicos presentes.

No voltamograma via onda quadrada do complexo (Figura 37) verificam-se os seguintes diferenciais: o processo com $E_{pa2} = 0,458 \text{ V vs. Fc}/\text{Fc}^+$ é referente a segunda etapa de oxidação do outro grupo quinônico da lausona; o pico de redução (E_{pc4} : $0,740 \text{ V vs. Fc}/\text{Fc}^+$) pode ser correlacionado a redução da semiquinona para catecol e/ou possíveis reações de formação de ligações de hidrogênio, tautomerização e dimerização (SELVA, 2010). Quanto aos demais picos anódicos e catódicos, são atribuídos aos mesmos mecanismos eletroquímicos da voltametria por diferencial de pulso. A Tabela 11 apresenta os dados dos voltamogramas por diferencial de pulso e por onda quadrada para o complexo.

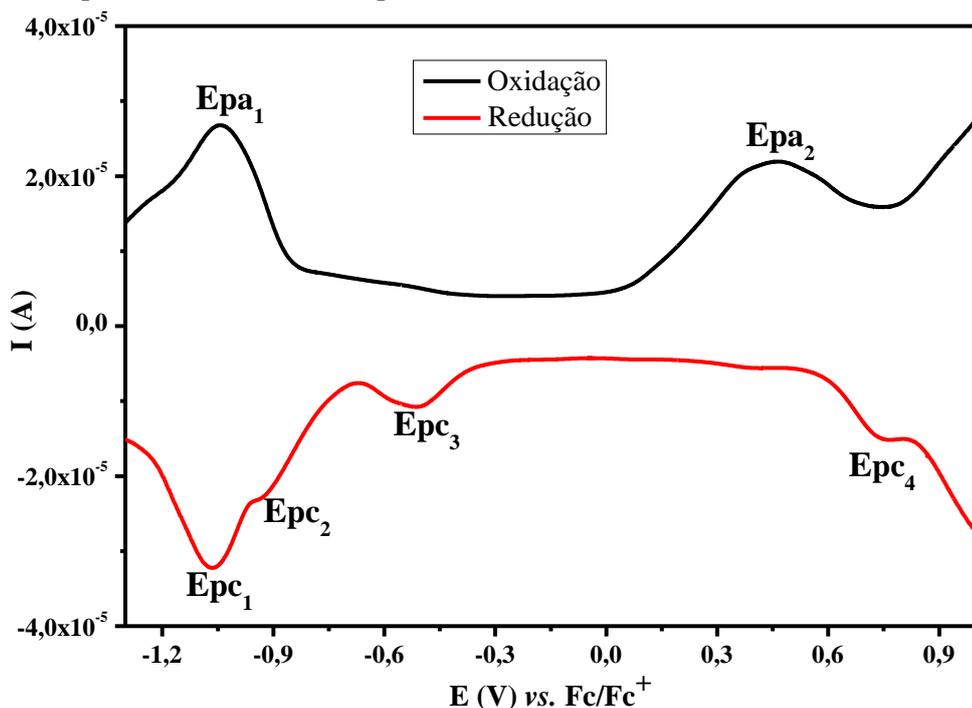
Os ligeiros deslocamentos dos potenciais redox do complexo quando comparado a lausona, mostra as alterações no comportamento eletroquímico da naftoquinona natural, evidenciando a influência do centro metálico nos processos redox e confirmando a formação de um novo composto de coordenação lausonato-Eu^{III}.

Figura 36. Voltamograma via diferencial de pulso do complexo. Condições experimentais: solvente DMSO; eletrodo de trabalho: $C_{\text{v\u00edtreo}}$; eletrodo de refer\u00eancia: Ag/Ag^+ ; eletrodo auxiliar: fio de platina; eletrolito de suporte: $TBAPF_6$.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

Figura 37. Voltamograma via onda quadrada do complexo. Condições experimentais: solvente DMSO; eletrodo de trabalho: $C_{\text{v\u00edtreo}}$; eletrodo de refer\u00eancia: Ag/Ag^+ ; eletrodo auxiliar: fio de platina; eletrolito de suporte: $TBAPF_6$.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

Tabela 11. Resultados dos potenciais redox vs Fc/Fc^+ (V) via voltametria por diferencial de pulso e voltametria por onda quadrada para o complexo.

COMPLEXO	TÉCNICA	
	Diferencial de Pulso	Onda Quadrada
E_{pc1}	-1,026	-1,063
E_{pc2}	-0,859	-0,912
E_{pc3}	-0,497	-0,510
E_{pc4}	0,728	0,740
E_{pa1}	-1,025	-1,043
E_{pa2}	-0,565	0,458
E_{pa3}	0,408	(---)
E_{pa4}	0,650	(---)

(---): não atribuído.

FONTE: GONÇALVES, 2017.

6. CONCLUSÃO

Por meio dos resultados apresentados pode-se concluir que a coordenação da naftoquinona natural ao íon metálico Eu^{III} ocorreu de forma satisfatória. As distinções tanto do ponto de fusão quanto de solubilidade, foram indicativos prévios da coordenação, sendo que isto foi reforçado pela interpretação das demais análises realizadas.

A espectroscopia no infravermelho permitiu sugerir, através das diferenças no perfil vibracional, que a coordenação da molécula bioativa ocorreu de maneira bidentada através de oxigênios fenólico e carbonílico, o que é verificado pelo deslocamento de uma das bandas de $\nu(\text{C}=\text{O})$ e o desaparecimento da banda de $\nu(\text{O}-\text{H}_{\text{fenol}})$, sendo que a técnica também indica a presença de moléculas de água de hidratação. Estes dados foram confirmados por meio das técnicas de análise condutimétrica, elemental de CHN e térmicas (TG/DTG e DSC), que mostraram-se concordantes, sugerindo um composto neutro, de estequiometria 3:1 (ligante/metálico) com fórmula molecular $[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_9)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e massa molar $707,43 \text{ g mol}^{-1}$. O complexo foi obtido com elevado grau de pureza e se mostrou mais estável termicamente que a lausona livre não coordenada.

O perfil eletrônico mostra claramente a influência do processo de coordenação, com o aparecimento de uma nova banda com máximo de absorção em 480 nm, a qual pode ser atribuída a transferências de carga do tipo TCLM (fenolato $\rightarrow \text{Eu}^{\text{III}}$), como também pode-se observar o aumento de intensidade (efeito hipercrômico) nos processos atribuídas ao ligante coordenado no que é comprovado pela determinação da absorvidade molar. No estado sólido, o espectro no UV-Vis apresenta claramente a influência do solvente no perfil de absorção.

Os estudos luminescentes apresentam um perfil de emissão bem mais acentuado para o complexo quando comparado com a naftoquinona natural e o sal do metal, ocorrendo um aumento de luminescência (efeito CHEF). No estado sólido, os espectros de emissão mostraram a influência do solvente com o deslocamento nas bandas dos compostos.

O comportamento redox do complexo, por meio das técnicas diferenciais de pulso e de onda quadrada, mostram distinções nos processos, sendo observados descolamentos dos valores de potenciais anódicos e catódicos, embora todos os processos sejam apenas atrelados ao ligante.

Os resultados alcançados através deste trabalho demonstram a relevância da pesquisa na área de síntese de complexos metálicos com naftoquinonas naturais. Destaca-se que o composto de coordenação apresenta uma potencialização da emissão eletrônica, podendo ser aplicado como um sensor químico fluorescente, o que pode vir a servir como um biomarcador eficiente. Em consonância, há perspectivas para investigação de suas atividades biológicas, bem como a difração de raio-X dos cristais obtidos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, S.; ISAB, A. A.; ALI, S. AL-ARFAJ, A. R. Perspectives in bioinorganic chemistry of some metal based therapeutic agents. **Polyhedron**, v. 25, p. 1633-1645, 2006.
- AHMED, S.; KHAN, A. Y. Mechanistic study of quinone_polyalcohol interaction through cyclic voltammetry. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 49, p 336–343, 2013.
- AMINI, A.; BATES, K.; BENNISTON, A. C.; LAWRIE D. J.; SOUBEYRAND-LENOIR, E. **Towards molecular T-junction relays. Tetrahedron Letters**, v. 44, p. 8245–8247, 2003.
- ANDRÉASSON, J.; PISCHEL, U.; STRAIGHT, S. D.; MOORE, T. A.; MOORE, A. L; GUST, D. All-Photonic Multifunctional Molecular Logic Device. **American Chemical Society**, v. 133, p. 11641-11648, 2011.
- ANTARIS, A. L.; CHEN, H.; CHENG, K.; SUN, Y.; HONG, G.; QU, C.; DIAO, S.; DENG, Z.; HU, X.; ZHANG, B.; ZHANG, X.; YAGHI, O. K.; ALAMPARAMBIL, Z. R.; HONG, X.; CHENG, Z.; DAI, H. A small-molecule dye for NIR-II imaging. **Nature Materials**, 2015.
- ARNAULD, N.; GEORGE, J. Comprehensive study of the luminescent properties and lifetimes of Eu^{3+} and Tb^{3+} chelated with various ligands in aqueous solutions: influence of the synergic agent, the surfactant and the energy level of the ligand triplet. **Spectrochimica Acta. Parte A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 59, p. 1829-1840, 2003.
- BABULA, P.; ADAM, V.; HAVEL, L.; KIZEK, R. Noteworthy secondary metabolites naphthoquinones - their occurrence, pharmacological properties and analysis. **Current Pharmaceutical Analysis**, v. 5, p. 47-68, 2009.
- BABULA, P.; VANCO, J.; KREJCOVA, L.; HYNEK, D.; SOCHOR, J.; ADAM, V.; TRNKOVA, L.; HUBALEK, J.; KIZEK, R. Voltammetric characterization of lawsone-Copper(II) ternary complexes and their interactions with DNA. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 7349-7366, 2012.
- BARREIRO, E. J.; BOLZANI, V. S. Biodiversidade: fonte potencial para a descoberta de fármacos. **Química Nova**, v. 32, p. 679-688, 2009.
- BELLAMY, L. J. **The infrared spectra of complex molecules**. 2^a. Edição. Chapman and Hall Ltd, 1980. 308 p.
- BERGER, S.; SICKER, D. **Classics in spectroscopy – Isolation and structure elucidation of natural products**. Wiley-VCH, 2009. 660 p.
- BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análise calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, v. 25, p. 849-855, 2002.
- BERTINI, I.; GRAY, H. B.; LIPPARD, S. J.; VALENTINE, J. S. **Bioinorganic Chemistry**. Mill Valley, Califórnia: Universty Science Books. 1994.

BETTENCOURT-DIAS, A.; BARBER, P. S.; VISWANATHAN, S. Aromatic N-donor ligands as chelators and sensitizers of Lanthanide Ion emission, **Coordination Chemistry Reviews**, 2014.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, 2015.

BODINI, M. E.; ARANCIBIA, V. Manganese complexes with 2-hydroxy-3(3-methyl-2-butenyl)-1,4-naphthoquinone (Lapachol). Redox chemistry and spectroscopy in dimethylsulphoxide. **Polyhedron**, Chile, v. 8, 11 ed., p. 1407-1412, 1989.

BODINI, M. E.; BRAVO, P. E.; ARANCIBIA, V. M. Voltammetric and spectroscopic study of the ion(II) complexes with the semiquinone of 2-hidroxi-1,4-natoquinone (lawsone) in aprotic medium. **Polyhedron**, Chile, v. 13, 3 ed., p. 497-503, 1994.

BOURROUET, G.V.; SALDÍVAR, V. M. U.; GÓMEZ, M.; FRADE, L. A. O.; GONZÁLEZ, I.; FRONTANA, C. Magnetic interactions as a stabilizing factor of semiquinone species of lawsone by metal complexation. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 9042-9050, 2010.

BOUZIGUES, C.; GACOIN, T.; ALEXANDROU, A. Biological Applications of Rare-Earth Based Nanoparticles. **American Chemical Society**, v. 5, p. 8488-8505, 2011.

BROTTO, D. F. **Avaliação De Um Novo Complexo Heteroléptico Contendo 2-Hidroxi-1,4-Naftoquinona E Íon Gálio(III)**. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Naviraí – MS. 78 p. 2016.

BÜNZLI, J. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293, p. 19-47, 2015.

BÜNZLI, J.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**, v. 34, p. 1048-1077, 2005.

BUSTAMANTE, F. L. S.; SILVA, M. M. P.; ALVES, W. A.; PINHEIRO, C. B.; RESENDE, J. A. L. C.; LANZMASTER, M. Isomerism and nuclearity control in bis(lawsonato)zinc(II) complexes. **Polyhedron**, v. 42, p. 43-49, 2012.

BUSTAMENTE, F. L. S.; METELLO, J. M.; CASTRO, F. A. V.; PINHEIRO, C. B. PEREIRA, M. D.; LANZMASTER, M. Lawsone dimerization in Cobalt(III) complexes toward the design of new prototypes of bioreductives Prodrugs. **Inorganic Chemistry**, v. 52, p. 1167-1169, 2013.

CABEZA, N. A. **Síntese e Caracterização de um Novo Complexo de AgI Contendo Ligante Bioativo Lapachol e Estudo das Suas Propriedades Biológicas**. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Naviraí – MS. 91 p. 2015.

CARUSO, F.; MARTINEZ, M. A.; ROSSI, M.; GOLDBERG, A.; VILLALBA, M. E. C.; AYMONINO, P. J. Crystal and Molecular Structure of Manganese(II) Lapacholate, a Novel Polymeric Species Undergoing Temperature-Reversible Metal to Ligand Electron Transfer. **Inorganic Chemistry**, v. 48, p. 3529-3534, 2009.

CASANOVA, I.; SOUSA-PEDRARES, A.; VIQUEIRA, J.; DURÁN, M. L.; ROMERO, J.; SOUSA, A.; GARCÍA-VÁZQUEZ, J. A. Electrochemical synthesis and structural characterization of homoleptic and heteroleptic cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium compounds with the 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone ligand. **New Journal Chemistry**, v. 37, p. 2303-2316, 2013.

CASTILLO-BLUM, S. E.; BARBA-BEHRENS, N. Coordination Chemistry of some biologically active ligands. **Coordination Chemical Review**, v. 196, p. 3-30, 2000.

CECCHINI, G.; MAKLASHINA, E.; YANKOVSKAYA, V.; IVERSON, T. M. IWATA, S. Variation in proton donor/acceptor pathways in succinate: quinone oxidoreductases. **FEBS Letters**, v. 545, p. 31-38, 2003.

CHEN, M.; YIN, M. Design and development of fluorescent nanostructures for bioimaging. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 365-395, 2014.

CHEN, Z. F. C. Z. F.; TAN, M. X.; LIU, Y. C.; PENG, Y.; WANG, H. H.; LIU, H. G.; LIANG, H. Synthesis, characterization and preliminary cytotoxicity evaluation of five Lanthanide(III)-Plumbagin complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 105, p. 426-434, 2011.

CHIKATE, R. C.; BAJAJ, H. A.; KUMBHAR, A. S.; KOLHE, V. C.; PADHYÉ, S. B. Thermal and spectral properties of lanthanide(III) complexes of 3-amino-2-hydroxy-1,4-naphthoquinone. **Thermochimica Acta**, v. 249, p. 239-248, 1995.

CHIU, M. H.; PRENNER, E. J. Differential scanning calorimetry: An invaluable tool for a detailed thermodynamic characterization of macromolecules and their interactions. **Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences**, v. 3, p. 39-59, 2011.

COSTANTINO, L.; BARLOCCO, D. Privileged Structures as Leads in Medicinal Chemistry. **Current Medicinal Chemistry**, v. 13, p. 65-85, 2006.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. John Wiley & Sons, Ltd, 2006, 280 p.

CRUTCHLEY, R. J. Applications of lanthanide compounds to materials science and biology. **Coordination Chemistry Reviews**, 2014.

DA SILVA, A. R. **Obtenção de Derivados do Lapachol e de Compostos Relacionados**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Ciências Exatas, Rio de Janeiro – RJ. 281 p. 2009.

DA SILVA, F. C.; FERREIRA, S. B.; KAISER, C. R.; PINTO, A. C.; FERREIRA, V. F. Synthesis of β - and β -Lapachone derivatives from hetero diels-alder trapping of alkyl and Aryl o-quinone methides. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 1478-1482, 2009.

DABIRI, M.; TISSEH, Z. N.; BAZGIR, A. Synthesis of fluorescent hydroxyl naphthalene-1,4-dione derivatives by a three-component reaction in water. **Dye and Pigments**, v. 89, p. 63-69, 2011.

DE LUCAS, N. C.; FERREIRA, A. B. B.; NETTO-FERREIRA, J. C. Fotoquímica de naftoquinonas. **Revista Virtual de Química**, v. 7, p. 403-463, 2015.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos. 2012, 48 p.

DING, Y.; BOONE, H. W.; ANDERSON, J. D.; PADIAS, A. B.; HALL Jr, H. K. Poly(arylene amine)s from the Reduction of Aromatic Polyimines. **Macromolecules**, v. 34, p. 5457-5462, 2001.

DOCHI, R. S. **Complexos de európio e/ou de zinco com ácido 3-piridinocarboxílico**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São Paulo – SP. 80 p. 2007.

EBELLE, C. T.; NASSI, A.; NJANJA, E.; NGAMINI, E. Characterization of lapachol in artificial organic-film membrane: Application for the Trans-membrane transport of Mg^{2+} . **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 642, p. 61-68. 2010.

ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J. G. Lanthanide Luminescence for Functional Materials and Bio-Sciences. **Chemical Society Reviews**, 2009.

ELVIN-LEWIS. Should we be concerned about herbal remedies. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 75, p. 141-164, 2001.

EMERY, F. S.; SANTOS, G. B.; BIANCHI, R. C. **A Química na Natureza**. Coleção Química no Cotidiano, Brasil, v. 7, 70 p, 2011.

ENGELMANN, K. **Síntese de Nanomarcadores Luminescentes contendo Íons Terras Raras para Aplicação em Teste de Diagnósticos para a Doença de Chagas**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- Autarquia Associada À Universidade de São Paulo, São Paulo – SP. 157 p. 2012.

FARIAS, M. **Estudo da Síntese da 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona e sua Complexação com Metais de Transição**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – MS. 103 p. 1998.

FAUSTINO, W. M.; NUNES, L. A.; TERRA, I. A. A.; FELINTO, M. C. F.C.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L. Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes. **Journal of Luminescence**, v. 137, p. 269-273, 2013.

FAVARIN, L. R. V. **Cristaloquímica de Compostos de Cu^I Baseados em Pirazolinas 1,3,5-Tri-substituídas: Síntese, Caracterização Estrutural e Propriedades Ópticas**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados – MS. 88 p. 2014.

FERREIRA, S. B.; GONZAGA, D. T. G.; SANTOS, W. C.; ARAÚJO, K. G. L.; FERREIRA, V. F. β -Lapachona: Sua Importância em química medicinal e modificações estruturais. **Revista Virtual de Química**, v. 2, p. 140-160. 2010.

FORMICA, M.; FUSI, V.; GIORGI, L.; MICHELONI, M.; New fluorescent chemosensors for metal ions in solution **Coordination Chemistry Reviews**. Vol. 256 p. 170-192, 2012.

FRUZZETTI, F.; BITZER, J. Review of clinical experience with estradiol in combined oral contraceptives. **Contraception**, v. 81, p. 8-15, 2010.

GAGNÉ, R. R.; KOVAL, C. A.; LISENSKY, G. C. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. **Inorganic Chemistry**, v. 19, p. 2854-2855, 1980.

GAUTAM, B. P. S.; SRIVASTAVA, M.; PRASED, R. L.; YADAV, R. A. Synthesis, characterization and quantum chemical investigation of molecular structure and vibrational spectra of 2,5-dichloro-3,6-bis-(methylamino)1,4-benzoquinone. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 129, p. 241-254, 2014.

GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 7, p. 81-122, 1970.

HAN, C.; BALAKUMAR, R.; THIRUMALAI, D.; CHUNG, M. The different electronic natures displayed by the alkylthio groups in simple and higher conjugated aniline systems. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 4, p. 3511-3516, 2006.

HARADA, T. N. **Correlação entre os Ensaio de Citotoxicidade em Artemia Salina Leach e Atividade Antineoplásica sobre Linhagens de Células Tumorais para Algumas Classes de Produtos Naturais**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS. 92 p. 2009.

HEMMILÄ, I. Fluorimetric assays and Immunofluorometric Assays. **Clinical Chemistry**, v. 31, p. 359-370, 1985.

HEMMILÄ, I. Luminescent lanthanide chelates-a way to diagnostic methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 225, p. 480-485, 1995.

HILLARD, E. A.; ABREU, F. C.; FERREIRA, D. C. M.; JAOUEN, G.; GOULART, M. O. F.; AMATORE, C. Electrochemical parameters and techniques in drug development, with an emphasis on quinones and related compounds. **Chemical Communications**, p. 2612-2628, 2008.

HOLLER, J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6^a. Edição. São Paulo: Bookman, 2009. 1056 p.

HUANG, T.H.; ZHANG, M. H. Novel copper(I) complexes with extended $\pi \rightarrow \pi$ interactions: synthesis, structure, characterization and spectroscopic properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 416, p. 28-34, 2014.

ILOS, R. A.; HARLEV, E.; BITTNER, S. A novel all-organic chemical and electrochemical fluorescent switch. **Tetrahedron Letters**, v. 46, p. 8427-8430, 2005.

IONASHIRO, M. **Giollito: Fundamentos de termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004, 82 p.

JAISWAL, J. K.; SIMON, S. M. Potentials and pitfalls of fluorescent quantum dots for biological imaging. **TRENDS in Cell Biology**, v. 14, p. 497-504, 2004.

JALI, B. R.; BARUAH, J. B. Fluorescence properties, aluminium ion selective emission changes and self-assemblies of positional isomers of 4 (hydroxyphenylthio) naphthalene-1,2-diones. **Dyes and Pigments**, 2014.

JALI, B. R.; BARUAH, J. B. Recognition of a bromide ion by the protonated form of 2-(1Himidazol-2-ylthio)-3-methylnaphthalene-1,4-dione. **ChemPlusChem**, v. 78, p. 889-597, 2013.

JALI, B. R.; MASUD, K.; BARUAH, J. B.; Selectivity in changes of fluorescence emission of 1,4-naphthoquinone derivatives by manganese and cadmium ions. **Polyhedron**, v. 51, p. 75-81, 2013.

JÚNIOR, J. T. L. **Síntese de Novos Adutos de Lapachol com Aminas Alifáticas**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife – PE. 65 p. 2009.

KAMIMURA, T.; NISHIUMI, T.; HIGUCHI, M.; YAMAMOTO, K. Fluorescence switching based on the redox reaction of quinones induced by complexation with rare-earth metals. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 2, p. 9-11, 2004.

KARAKOTI, A. S.; SHUKLA, R.; SHANKER, R.; SINGH, S. Surface Functionalization of Quantum Dots for Biological Applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2014.

KATHAWATE, L.; SHINDE, Y.; YADAV, R.; KASABE, U.; NIKALJE, M. SALUNKE-GAWALI, S. Thermal and spectral properties of alkali metal complexes of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 2319-2330, 2014.

KATHAWATE, L.; SHINDE, Y.; YADAV, R.; SALUNKE-GAWALI, S. Thermal, magnetic and spectral properties of metal quinone complexes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, p. 1003-1011, 2013.

KESSEL, S. L.; EMBERSON, R. M.; DEBRUNNER, P. G.; HENDRICKSON, D. N. Iron(III), Manganese(III), and Cobalt(III) Complexes with Single Chelating *o*-Semiquinone Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 19, p. 1170-1178, 1980.

KHANDAGALE, P.; CHIKABE, R.; JOSHI, S. B.; KULKARNI, B. A. Binuclear lanthanide complexes of 2,3-dihydroxy-1,4-naphthoquinone. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 392, p. 112-119, 2005.

KITAI, A. **Luminescent Materials and Applications**. John Wiley & Sons, Ltd, 2008. 286 p.

LAGE, G. A. **Isolamento, Identificação Química e Bioprospecção de Metabólitos Secundários nas folhas de *Annona crassiflora* Mart.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG. 132 p. 2011.

- LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3^a Edição, Springer, 2010. 960 p.
- LIS, S.; ELBANOWSKI, M.; MAKOWSKA, B.; HNATEJKO, Z. Energy transfer in solution of lanthanide complexes. **Journal Photochemistry and Photobiology A**. v. 150, p. 233–247, 2002.
- LITCHFIELD, V. J.; SMITH, R. B.; FRANKLIN, A.; DAVIS, J. Synthesis of acridine-quinone systems – A potential electrochemical fluorescent switch. **Synthetic Communications**, v. 38, p. 3447-3455, 2008.
- LIU, Q.; FENG, W.; LI, F. Water-soluble lanthanide upconversion nanophosphors: Synthesis and bioimaging applications *in vivo*. **Coordination Chemistry Reviews**, 2014.
- LOCATELLI, M.; TAMMARO, F.; MENGHINI, L.; CARLUCCI, G.; EPIFANO, F.; GENOVESE, S. Anthraquinone profile and chemical fingerprint of *Rhamnus saxatilis* L. from Italy. **Phytochemistry Letters**, v. 2, p. 223, 2009.
- LOPES, M. H. B. **Contribuição para o estudo das naftoquinonas**. Tese (Doutor em Química) – Universidade do Porto, Portugal – POR. 193 p. 1972.
- LOURENÇO, A. V. S.; KODAIRA, C. A.; RAMOS-SANCHEZ, E. M.; FELINTO, M. C. F. C.; GOTO, H.; GIDLUND, M.; MALTA, O. L.; BRITO, H. F. Luminescent material based on the [Eu(TTA)₃(H₂O)₂] complex incorporated into modified silica particles for biological applications. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 123, p. 11-17, 2013.
- MACEDO R. O.; NASCIMENTO, T. G. Thermal characterization of lapachol by means of tg and dsc coupled to a photovisual system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, p. 751-756, 2001.
- MACHADO, A. **Síntese, caracterização estrutural e propriedades luminescentes de complexos de lantanídeos (III) com hidrazonas e semicarbazonas derivadas da 2,6-diformilpiridina e com triazenos 1-óxidos**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul – RS. 165 p. 2011.
- MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, p. 889-895, 2003.
- MARQUES, L.F; JÚNIOR, A. A. B. C.; RIBEIRO, S. J. L.; SCALDINI, F. M. MACHADO, F. C. Synthesis, structural characterization and photophysical properties of highly photoluminescent crystals of Eu(III), Tb(III) and Dy(III) with 2,5-thiophenedicarboxylate. **Optical Materials**, v. 35, p. 2357-2365, 2013
- MARTINS T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005.
- MELO, P. S.; BERGAMASCHI, K. B.; TIVERON, A. P.; MASSARIOLI, A. P.; OLDONI, T. L. C.; ZANUS, M. C.; PEREIRA, G. E.; ALENCAR, S. M. Composição fenólica e atividade antioxidante de resíduos agroindustriais. **Ciência Rural**, v. 41, p. 1088-1093, 2011.

- MONTANARI, C. A.; BOLZANI, V. S. Planejamento racional de fármacos baseado em produtos naturais. **Química Nova**, v. 24, p. 105-111, 2001.
- MORTON, R. A.; EARLAM, W. T. Absorption Spectra in Relation to Quinones : 1 : 4-Naphthaquinme, Anthraquinone, aud Their Derivatives. **University of Liverpool**, p. 159-169, 1941.
- NEVES, A. P. **Síntese, Caracterização e Estudo da Atividade Farmacológica de novas 2-Hidroxi-3-alkuilaminonaftoquinonas e seus Complexos Metálicos**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Fluminense, Niterói – RJ. 197 p. 2007.
- NOHYNEK, G. J.; FAUTZ, R.; BENECH-KIEFFER, F.; TOUTAIN, H. Toxicity and human health risk of hair dyes. **Food and Chemical Toxicology**, v. 42, p. 517-543, 2004.
- O'BRIEN, P. J. MOLECULAR MECHANISMS OF QUINONE CYTOTOXICITY, **Chemico-Biological Interactions**, v. 80, p. 1-41, 1991.
- OLIVEIRA, A. S. **Síntese de Derivados da Lausona, Carvacrol, 1-hidroxipirazol e suas Atividades Biológicas**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC. 275 p. 2014.
- OLIVEIRA, T. D. **Ligante Natural Bioativo Utilizado na Síntese de um Novo Complexo Metálico Contendo íon FeII**. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Naviraí – MS. 82 p. 2015.
- ORAMAS-ROYO, S.; TORREJÓN, C.; CUADRADO, I.; HERNÁNDEZ-MOLINA, R.; HORTELANO, S.; ESTÉVEZ-BRAUN, A.; DE LAS HERAS, B. Synthesis and cytotoxic activity of metallic complexes of lawsone. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 21, p. 2471-2477, 2013
- PADHYÉ, S. B.; JOSHI, C. R., KULKARNI, B. A. Studies of some rare earth chelates of naphthoquinone antibacterials. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 39, p. 1289–1290, 1977.
- PATAI, S. **The chemistry of the quinonoid compounds – Part 1**. John Wiley & Sons, 1974. 620 p.
- PINTO, A.C.; SILVA, D.H.S.; BOLZANI, V.S.; LOPES, N.P.; EPIFÂNIO, R.A. Produtos naturais: atualidades, desafios e perspectivas. **Química Nova**, v. 25, (Supl. 1), p. 45-61, 2002.
- PORTUGAL, S. G. M.; HERRERA, J. O. M.; BRINN, I. M. N. Anomalous Eletronic Absorption in Lapacholi-Alcohol Solutions. **The Chemical Society of Japan**, v. 70, p. 2071-2076, 1997.
- PUPO, M, T.; GALLO, M. B C.; VIEIRA, P. C. Biologia química: Uma estratégia moderna para a pesquisa em produtos naturais. **Química Nova**, v. 30, p. 1446-1455, 2007.
- QUEIROZ, A. J. P.; SILVA MORAIS, C, R. S.; LIMA, L. M. R.; BURITI, J. S.; SALES, J. L.; FILHO, F. P. Análise da degradação e do poder calorífico de resíduos sólidos urbanos. **IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, Serra Negra- SP, 2014

RANE, S. Y.; KHAN, E. M.; KHURSHEED, Ah.; SALUNKE-GAWALI, S. Ligand Induced stereoisomers revealed in Copper (II) complex of nitrolawsone oxime: EPR and electronic spectral studies. **Syntheses and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, v. 35, p. 343-353, 2005.

RANGEL, H. A.; MERÇON, F. Estudo da emissão por fluorescência de ultravioleta na quantificação de um inibidor de corrosão do tipo sal de amônio quaternário em água. **Química Nova**, v. 35, p. 1287-1293, 2012.

RICHARDSON, F. S., Terbium (III) and Europium (III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems, **Chemical Reviews**, v. 82, p. 541-552, 1982.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química Nova**, v. 27, p. 807-812, 2004.

RODRIGUES, P. O.; CARDOSO, T. F. M.; SILVA, M. A. S.; MATOS, J. R. Aplicação de técnicas termoanalíticas na caracterização, determinação da pureza e cinética de degradação da zidovudina (AZT). **Acta Farmacêutica Bonaerense**, v. 24, p. 383-387, 2005.

ROY, C.; LANCASTER, D.; MICHEL, H. The coupling of light-induced electron transfer and proton uptake as derived from crystal structures of reaction centres from *Rhodospseudomonas viridis* modified at the binding site of the secondary quinone, Q_B. **Structure**, v. 5, p. 1339-1359, 1997.

SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGÁ C. M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA Jr, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, 2000.

SALUNKE-GAWALI, S.; KATHAWATE, L.; SHINDE, Y.; PURANIK, V. G.; WEYHERMÜLLER, T. Single Crystal X-Ray Structure of Lawsone Anion: Evidence for Coordination of Alkali Metal Ions and Formation of Naphthosemiquinone Radical in Basic Media. **Journal of Molecular Structure**, v. 1010, p. 38-45, 2012.

SALUNKE-GAWALI, S.; RANE, S.Y.; PURANIK, V.G.; DUHAYON, C. G.; VARRET, F. Three Dimensional Hydrogen-Bonding Network in a Copper Complex of 2-Hydroxy-1,4-Naphthoquinone: Structural, Spectroscopic and Magnetic Properties. **Polyhedron**, v. 23, p. 2541-2547, 2004.

SALUSTIANO, E. J. S.; NETTO, C. D.; FERNANDES, R. F.; DA SILVA, A. J. M.; BACELAR, T. S.; CASTRO, C. P.; BUARQUE, C. D.; MAIA, R. C.; RUMJANEK, V. M.; COSTA, P. R. R. Comparison of the cytotoxic effect of lapachol, α -lapachone and pentacyclic 1,4-naphthoquinones on human leukemic cells. **Investigation of New Drugs**, v. 28, p. 139-144, 2010.

SANTANA, D. P.; FONSECA, S. G. C.; BEDOR, D. C. G.; LEAL, L. B.; SILVA, J. A. Aplicação termoanalítica no desenvolvimento e caracterização de micropartículas de PLGA contendo lapachol. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 29, p. 261-266, 2008.

SAPSFORD, K. E.; PONS, T.; MEDINTZ, I. L.; MATTOUSSI, H. Biosensing with Luminescent Semiconductor Quantum Dots. **Sensors**, v. 6, p. 925-953, 2006.

SELVA, T. M. G. **Estudos Eletroquímicos da Lausona (2-hidroxi-1,4-naftoquinona) e Derivados da 1,4-naftoquinona com Atividade Moluscicida**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife – PE. 67 p. 2010.

SELVIN, P. R. Principles and Biophysical Applications of Lanthanide-Based Probes. **Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure**, v. 31, p. 275-302, 2002.

SILVA, E. O.; CARVALHO, T. C.; PARSHIKOV, I. A.; SANTOS, R. A.; EMERY, F. S.; FURTADO, N. A. J. C. Cytotoxicity of Lapachol Metabolites Produced by Probiotics. **Applied Microbiology**, v. 59, p. 108-114, 2014.

SILVA, M. N.; FERREIRA, V. F.; SOUZA, M. C. B. V. Um Panorama Atual da Química e da Farmacologia de Naftoquinonas, com Ênfase na β -Lapachona e derivados. **Química Nova**, v. 26, p. 407-416, 2003.

SIMÕES, V. N.; FAVARIN, L. R. V.; CABEZA, N. A.; DE-OLIVEIRA, T. D.; FIORUCCI, A. R.; STROPA, S. J.; RODRIGUES, D. C. M.; CAVALHEIRO, A. A.; DOS-ANJOS, A.; Síntese, caracterização e estudo das propriedades de um novo complexo mononuclear contendo quercetina e íon Ga(III). **Química Nova**, v. 36, p. 495-501, 2013.

SINGH, I.; OGATA, R. T.; MOORE, R. E.; CHANG, C. W. J.; SCHEUER, P. J. Electronic spectra of substituted naphthoquinones. **Tetrahedron**, v. 24, p. 6053-6073, 1968.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8^a. Edição. São Paulo: Cengage Learning, 2006. 1026 p.

SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, v. 35, p. 1841-1847, 2012

SPRUIT, C. J. P. Absorption spectra of quinones. **Recueil Review**, v. 68, p. 309-324, 1949.

TABOSA, M. A. M.; MELO, E. K. S.; SEIXAS, K. B.; DANTAS, I. M. F. S.; SANTANA, A. P.; LEAL L. B. Physicochemical characterization of lapachol. **African Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 9, p. 131-138, 2015.

TAN, M.; ZHU, J.; PAN, Y.; CHEN, Z.; LIANG, W.; LIU, H.; WANG, H. Synthesis, Cytotoxic Activity, and DNA Binding Properties of Copper (II) Complexes with Hesperetin, Naringenin, and Apigenin. **Bioinorganic Chemistry Applications**, v. 2009, p. 1-9, 2009.

TEIXEIRA, L. S. **Estudos das Propriedades Ópticas dos Complexos Európio Tetraciclina e suas aplicações na Detecção de Lipoproteínas**. Dissertação – (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- Autarquia Associada À Universidade de São Paulo, São Paulo – SP. 81 p. 2010.

THOMSON, R. H. **Naturally occurring quinones**. 2^a. Edição. Academic Press London and New York, 1971. 738 p.

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: principles and application**. Volume 8. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001, p. 381.

VELHO, R. G. **Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos: um levantamento bibliográfico**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP. 203 p. 2006.

VIEGAS Jr, C, BOLZANI, V. S., BARREIRO, E. J. Os produtos naturais e a química medicinal moderna. **Química Nova**, v. 29, p. 326-337, 2006.

WANG, Q.; KUO, Y.; WANG, Y.; SHIN, G.; RUENGRUGLIKIT, C.; HUANG, Q. Luminescent Properties of Water-Soluble Denatured Bovine Serum Albumin-Coated CdTe Quantum Dots. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 16860-16866, 2006.

WANG, S.; FENG, F.; SONG, S.; ZHANGA, H. Rare Earth Fluorides Upconversion Nanophosphors: From Synthesis to Applications in Bioimaging. **CrystEngComm**, 2013.

WHITE, G. F.; LITVINENKO, K. L.; MEECH, S. R.; ANDREWS, D. L.; THOMSON, A. J. Multiphoton-excited luminescence of a lanthanide ion in a protein complex: Tb³⁺ bound to transferrin. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 3, p. 47-55, 2004.

WOLSKA E.; KASZEWSKI, J.; KIELBIK, P.; GRZYB, J.; GODLEWSKI, M.M.; GODLEWSKI, M. Rare earth activated ZnO nanoparticles as biomarkers. **Optical Materials**, 2014.

WOZNICKA, E.; KOPACZ, M.; UMBREIT, M.; KŁOS, J. New complexes of La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) and Gd(III) ions with morin. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 101, p. 774-782, 2007.

WU. S. P.; HUANG, R. Y.; DU, K. J. Colorimetric sensing of Cu(II) by 2-methyl-3-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]-1,4-naphthoquinone: Cu(II) induced deprotonation of NH responsible for color changes. **Dalton Transactions**, p. 4735-4740, 2009.

XIONG, L.; CHEN, Z.; YU, M.; LI, F.; LIU, C.; HUANG, C. Synthesis, characterization, and *in vivo* targeted imaging of amine-functionalized rare-earth up-converting nanophosphors. **Biomaterials**, v. 30, p. 5592–5600, 2009.

XU, L.; XU, G.; CHEN, Z. Recent advances in lanthanide luminescence with metal-organic chromophores as sensitizers. **Coordination Chemistry Reviews**, 2013.

YANG, X.; RICHARD A.; HUANG, J. S. Luminescent 4f and d-4f Polynuclear Complexes and Coordination Polymers with Flexible Salen-type Ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, 2013.

YATSIMIRSKII, K., DAVIDENKO, K. Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in Solution. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 27, p. 223-73, 1979.

ZHENG, W.; WANG, S. Y. Antioxidant and Phenolic Compounds in Selected Herbs. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 5165-5170, 2001.



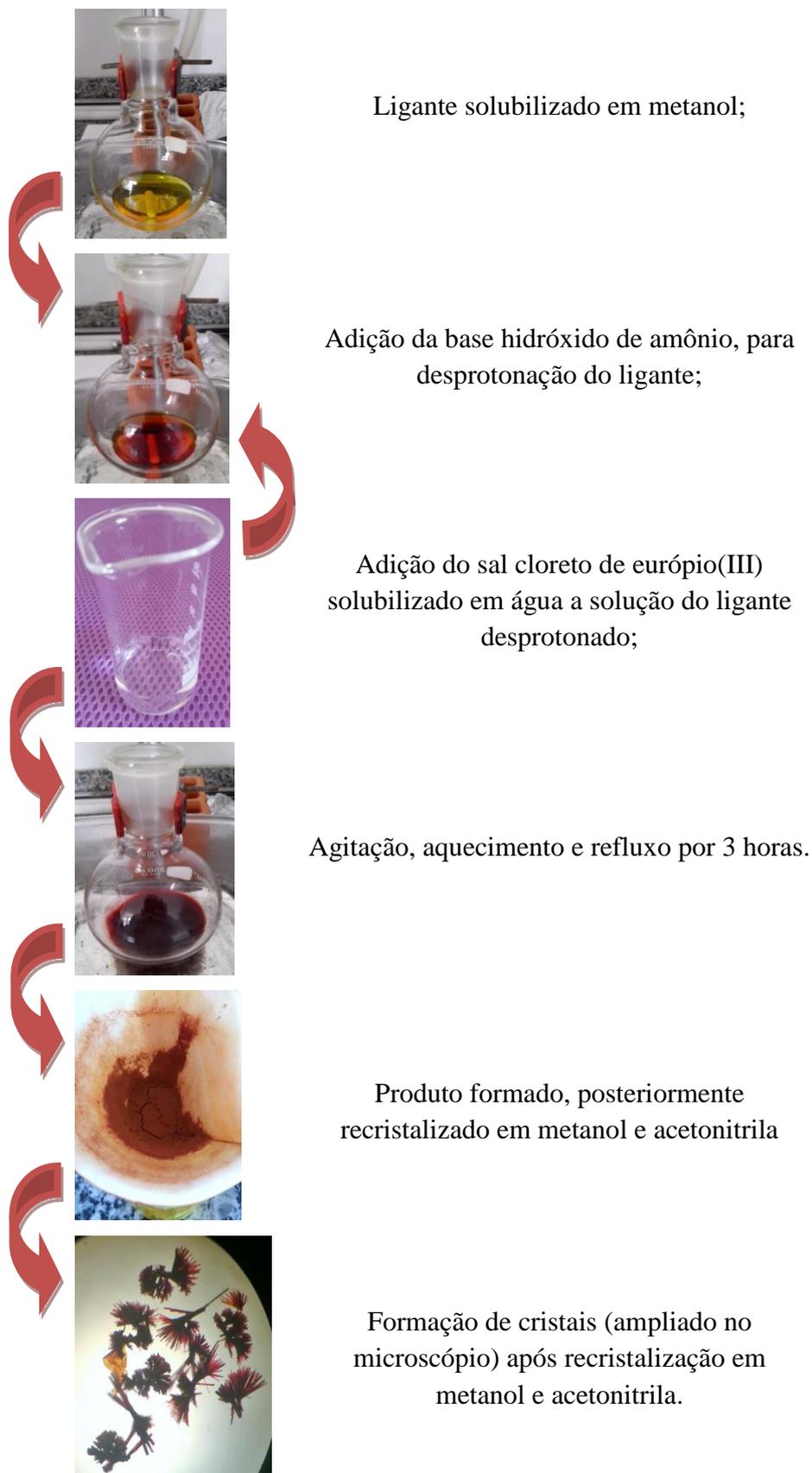
ZOLIN, V. F. Spectroscopy of related series of Eu and Tb carboxylates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 380, p. 101-106, 2004.

8. APÊNDICES

APÊNDICE A

Rota de Síntese do Complexo $[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Figura 38. Fluxograma da rota de síntese do complexo.



FONTE: GONÇALVES, 2017.

GONÇALVES, 2017