



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**COMPLEXOS DE OURO(III) COM LIGANTES DO TIPO SALEN:  
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES TÉRMICAS E  
FOTOFÍSICAS**

LEONARDO RIBEIRO TREIN

Florianópolis

2025

Leonardo Ribeiro Trein

**COMPLEXOS DE OURO(III) COM LIGANTES DO TIPO SALEN:  
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES TÉRMICAS E  
FOTOFÍSICAS**

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Química do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduard Westphal.

Coorientador: MSc. André Ferrarini.

Florianópolis

2025

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.  
Dados inseridos pelo próprio autor.

Trein, Leonardo Ribeiro

Complexos de ouro(III) com ligantes do tipo salen:  
síntese, caracterização e propriedades térmicas e fotofísicas  
/ Leonardo Ribeiro Trein ; orientador, Eduard Westphal,  
coorientador, André Ferrarini, 2025.

66 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências  
Físicas e Matemáticas, Graduação em Química - Bacharelado,  
Florianópolis, 2025.

Inclui referências.

1. Química - Bacharelado. 2. Cristais líquidos. 3. Ouro.  
4. Luminescência. I. Westphal, Eduard. II. Ferrarini,  
André. III. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Graduação em Química - Bacharelado. IV. Título.

Leonardo Ribeiro Trein

**Complexos de ouro(III) com ligantes do tipo salen: síntese, caracterização e propriedades térmicas e fotofísicas.**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharel em Química e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Química.

Florianópolis, 11 de Julho de 2025.

---

Coordenação do Curso

**Banca examinadora**

---

Prof. Dr. Eduard Westphal

Orientador

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosely Aparecida Peralta

Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Bruno Silveira de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
2.1 Cristais Líquidos .....	16
2.1.1 Metalomesógenos .....	18
2.1.2 Aplicações atuais e futuras .....	19
2.3 Compostos luminescentes .....	22
2.2 Compostos de coordenação de configuração eletrônica $nd^8$ .....	23
2.2.1 Espectroscopia de complexos de ouro (III) .....	25
2.3.2 Avanços recentes no estudo de complexos luminescentes de ouro(III) .....	26
4. OBJETIVOS .....	30
3.1 Objetivo geral .....	30
3.2 Objetivos específicos .....	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 Reagentes e solventes.....	31
4.2 Síntese dos precursores .....	31
4.2.1 Síntese 4-dodeciloxisalicilaldeído .....	31
4.3 Síntese dos ligantes .....	32
4.3.1 Síntese do ligante salen.....	32
4.3.2 Síntese do ligante salophen.....	33
4.4 Síntese dos complexos de ouro(III).....	34
4.4.1 $[Au(salen)]AuCl_4$ .....	34
4.3.2 $[Au(salophen)]AuCl_4$ .....	35
4.4.3 $[Au(salen)]PF_6$ .....	35
4.5 Análises constitucionais .....	36
4.5.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN $^1H$ ) .....	36

4.5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	36
4.5.3 Espectroscopia de espalhamento Raman .....	36
4.5.4 Análise elementar .....	37
4.6 Análises fotofísicas .....	37
4.6.1 Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Visível.....	37
4.6.2 Espectroscopia de emissão UV-Vis no estado estacionário .....	37
4.7 Análises térmicas e mesomórficas.....	37
4.8 Segurança no laboratório e tratamento de resíduos .....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1 Sínteses e caracterizações .....	39
5.1.1 Síntese do aldeído precursor .....	39
5.1.2 Ligante salen .....	40
5.1.3 Ligante salophen.....	42
5.1.4 Complexo [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> .....	43
5.1.5 Complexo [Au(salophen)]AuCl <sub>4</sub> .....	49
5.1.6 Complexo [Au(salen)]PF <sub>6</sub> .....	51
5.2 Ensaio fotofísicos .....	52
5.2.1 Ligante salen .....	52
5.2.2 Complexo [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> .....	54
5.2.3 Complexo [Au(salen)]PF <sub>6</sub> .....	57
5.3 Propriedades térmicas e mesomórficas .....	58
5.3.1 Ligante salen .....	58
5.3.2 Complexos [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> e [Au(salen)]PF <sub>6</sub> .....	60
7. REFERÊNCIAS.....	62

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ligantes e complexos propostos a serem sintetizados neste trabalho. ....	15
Figura 2 – Exemplos de um mesógeno discótico <sup>3</sup> (esquerda) e um calamítico <sup>4</sup> (direita). Os sólidos azuis representam a forma aproximada em três dimensões da molécula. ....	17
Figura 3 – Esquema de quatro fases líquido-cristalinas. (a) Nemática; (b) Esmética A; (c) Esmética C; (d) Colunar hexagonal <sup>5</sup> . ....	17
Figura 4 – Representação da estrutura dos primeiros compostos metalomesogênicos descritos na literatura. ....	18
Figura 5 – Relógio de pulso Seiko Quartz 06LC (1973), o primeiro relógio de pulso com display de cristal líquido.....	20
Figura 6 – (a) Representação do design das múltiplas camadas constituintes do OLED, sendo CIE a camada injetora de elétrons, CIB a camada injetora de buracos, CTE a camada transportadora de elétrons, CTB a camada transportadora de buracos e CE a camada emissiva; (b) representação do processo de eletroluminescência da camada emissiva, sendo a carga negativa o elétron, a carga positiva o buraco e $h\nu$ o fóton. ....	21
Figura 7 - Representação de uma camada emissiva desalinhada, em que a radiação é gerada de forma isotrópica, e uma camada emissiva alinhada, em que a radiação é gerada de forma orientada. ....	21
Figura 8 - Diagrama de Jablonski demonstrando as transições eletrônicas entre os estados fundamental, singleto ( $S_n$ ) e tripleto ( $T_n$ ), bem como modos vibracionais ( $\nu$ ) associados a cada nível energético. Adaptado de Wardle (2009). <sup>11</sup> ....	22
Figura 9 – Desdobramento do campo cristalino para os orbitais-d de campo plano-quadrático ( $D_{4h}$ , esquerda) e tetraédrico ( $T_d$ , direita), com a energia expressa em $Dq$ . Os oito elétrons de um íon $nd^8$ estão distribuídos considerando um complexo de baixo spin (hipotético para $T_d$ ). ....	24
Figura 10 - Mecanismo de desativação vibracional de fosforescência por influência de estados dd de baixa energia. ....	26
Figura 11 - Complexos altamente emissivos baseados em ouro(III) <sup>18-20</sup> . ....	27

Figura 12 - Complexo altamente emissivo e mesogênico de ouro(III) (esquerda) e textura da mesofase colunar hexagonal observada por microscopia óptica de luz polarizada (direita) <sup>21</sup> .....	28
Figura 13 – Exemplos de complexos tetradentados luminescentes de ouro(III) já descritos na literatura <sup>22,23</sup> .....	28
Figura 14 - Reação de síntese do 4-dodeciloxisalicilaldeído.....	31
Figura 15 – Reação de síntese do ligante salen .....	32
Figura 16 – Reação de síntese do ligante salophen. ....	33
Figura 17 – Reação de síntese do complexo [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> .....	34
Figura 18 – Reação de síntese do complexo [Au(salophen)]AuCl <sub>4</sub> .....	35
Figura 19 – Reação de síntese do complexo [Au(salen)]PF <sub>6</sub> .....	35
Figura 20 – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do 4-dodeciloxisalicilaldeído (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). .....	39
Figura 21 – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do ligante salen (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	40
Figura 22 – Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante salen. ....	41
Figura 23 – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do ligante salophen (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	42
Figura 24 – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do complexo [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). .....	43
Figura 25 – Sobreposição dos espectros de RMN <sup>1</sup> H do ligante salen e do complexo [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	44
Figura 26 – Espectro vibracional na região infravermelho do complexo [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> .....	45
Figura 27 – Região de 100 – 500 cm <sup>-1</sup> do espectro de espalhamento Raman do complexo [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> .....	49
Figura 28 – Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do resíduo obtido na síntese do complexo [Au(salophen)]AuCl <sub>4</sub> , .....	50
Figura 29 – Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do complexo [Au(salen)]PF <sub>6</sub> .....	51
Figura 30 – Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [Au(salen)]PF <sub>6</sub> .....	52
Figura 31 – Espectro de absorção molecular na região do UV-Visível do ligante salen em diclorometano a 5 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> . ....	53
Figura 32 - Espectro de emissão do ligante salen (λ <sub>exc</sub> = 400 nm) em diclorometano a 1 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	53

Figura 33 – Espectros de absorção molecular na região do UV-Visível do complexo [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> em diclorometano. ....	54
Figura 34 - Sobreposição dos espectros de absorção do ligante salen e do complexo [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> em diclorometano à concentração de 5 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> . ....	55
Figura 35 – Espectros de absorção molecular na região do UV-Visível normalizados do complexo [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> em diferentes solventes. A seta indica a direção de deslocamento solvatocrômico com o aumento da polaridade. ....	55
Figura 36 - Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 365$ nm) do complexo [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> em diclorometano a 5 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> . ....	56
Figura 38 - Espectros de absorção na região do UV-Visível para o complexo [Au(salen)]PF <sub>6</sub> . ....	57
Figura 39 – Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 365$ nm) do complexo [Au(salen)]PF <sub>6</sub> em diclorometano a 5 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> . ....	58
Figura 40 - Textura da mesofase nemática do ligante salen observada no microscópio óptico de luz polarizada. ....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação dos deslocamentos químicos entre o ligante salen e o complexo [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> .....	44
Tabela 2 – Atribuição tentativa e comparação entre as energias de vibração de bandas do ligante salen e o complexo [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> .....	45
Tabela 3 – Comparação entre a porcentagem de CHN calculada para o complexo [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> (considerando o contraíon cloreto) e o encontrado experimentalmente.....	46
Tabela 4 - Comparação entre a porcentagem de CHN calculada para o complexo [Au(salen)]AuCl <sub>4</sub> (considerando o contraíon tetracloroaurato) e o encontrado experimentalmente.....	47
Tabela 5 - Tabela de caracteres do grupo de ponto D <sub>4h</sub> . ....	48

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos os professores que, desde o ensino básico, me ensinaram tudo o que sei hoje. A educação transformadora que recebi de todos me fez uma pessoa melhor. Agradeço à professora Juliana, que me acolheu em seu laboratório desde o início da minha graduação. Agradeço ao professor Eduard por ter aceitado ser meu orientador neste trabalho e ter me permitido conhecer pessoas incríveis no GPM3: André, Monike, Wilson, Érica, Sabrina, Manu, Antônio e Júlia, muito obrigado pelo companheirismo e amizade no dia-a-dia. Espero que ainda passemos muito tempo juntos fazendo tréguas das coisas mais aleatórias possíveis e achando conexões entre filmes que nunca assistimos. Ao André, especialmente, sou grato por todo o aprendizado que me passou em pouco tempo. Sei que fui seu primeiro orientado de TCC e espero que os próximos que virão tenham a mesma experiência incrível de ser seu aprendiz.

Agradeço aos meus amigos, aos que moram longe e aos que moram perto, aos que tenho contato próximo e aos que o contato se perdeu ao longo da jornada da vida. Se cheguei aonde estou hoje, é pelo apoio e irmandade de todos aqueles que me tem, ou já tiveram, com carinho.

Agradeço a todos os meus amiguinhos de quatro patas, que dão um sentido especial para a vida de qualquer um, estejam eles aqui ou em qualquer outro lugar. Max, Kira, Fred, Jade, Frida, Kate e meu filho Galileu, obrigado.

Agradeço ao meu pai e irmã pelo apoio durante minha vida. E a minha mãe, a pessoa mais incrível que já conheci, que me ensinou o significado de amor incondicional e nunca me abandonou. Faltam palavras para te descrever e o sentimento que sinto por você.

Por fim, agradeço a mim mesmo, por ter seguido o sonho maluco da ciência e ter vindo, de mala, cuia e o amor daqueles que torcem por mim, a uma cidade que só existia nos meus mapas. A coragem de enfrentar novos desafios é a sua maior qualidade e não há arrependimento possível que justifique uma vida com medo de arriscar.

“A primeira razão da servidão voluntária é o costume –  
como os mais bravos *courtaus*, que no início mordem o freio e depois descuram;  
e onde outrora escoiceavam contra a sela, agora se ostentam nos arreios e  
soberbos pavoneiam-se sob a barda.”

— Étienne de La Boétie, 1576.

## RESUMO

Os diodos orgânicos emissores de luz (OLED) são amplamente disponíveis no nosso cotidiano. Embora esses dispositivos tenham evoluído abruptamente nos últimos anos, ainda enfrentam problemas de eficiência, principalmente pelo aprisionamento da luz em sua estrutura. Uma estratégia para contornar esse problema consiste no alinhamento do material emissor, favorecendo a emissão de luz em uma direção preferencial. Nesse contexto, os cristais líquidos emergem como candidatos ideais devido à sua capacidade de auto-organização. Além disso, quando esses materiais incorporam moléculas luminescentes – como complexos metálicos –, podem exibir fosforescência, decorrente do forte acoplamento spin-órbita característico desses sistemas. Assim, nesse trabalho foi planejada a síntese de dois ligantes derivados do salen (*N,N*-bis(salicilideno)etilenodiamina) e seus complexos catiônicos de ouro(III), cuja arquitetura molecular favorece a formação de mesofases líquido cristalinas. Destes, um dos complexos foi sintetizado com dois contraíons diferentes ( $\text{AuCl}_4^-$  e  $\text{PF}_6^-$ ), enquanto o outro não pôde ser sintetizado com sucesso. Todos os compostos foram caracterizados por técnicas como Análise Elementar e espectroscopias de Ressonância Magnética Nuclear, no Infravermelho e Raman. Os ensaios fotofísicos identificaram que um dos ligantes é emissivo e os complexos também o são, porém análises futuras são necessárias para a elucidação dessa propriedade. Por análise de microscopia óptica com luz polarizada, foi revelada a existência de uma fase líquido-cristalina em um dos ligantes. Por ser uma pesquisa exploratória, este trabalho forneceu resultados interessantes, mas novos experimentos deverão ser realizados para melhor entendimento.

**Palavras-chave:** Cristal líquido, Salen, Ouro, Síntese Inorgânica, Luminescência.

## 1. INTRODUÇÃO

Os cristais líquidos são considerados um quarto estado da matéria, intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, unindo propriedades de ambos, como a auto-organização e anisometria do sólido, com a fluidez do líquido. Suas estruturas moleculares influenciam fortemente as propriedades, alterando a forma de organização e resultando em diferentes aplicações para o material. Além disso, eles possuem a capacidade de responder a estímulos externos, como variação de temperatura, pressão e campo elétrico, o que leva a alterações de propriedades.

Com quase 140 anos de história, a pesquisa científica em cristais líquidos moldou a forma como a sociedade se relaciona com a tecnologia, principalmente pelo advento de telas e dispositivos eletrônicos que são usados por quase todas as pessoas, todos os dias. Como será abordado com mais profundidade na seção de revisão bibliográfica, cristais líquidos colunares são ótimos materiais para a aplicação em diodos orgânicos emissores de luz (OLED), sendo que os baseados em metais de transição são fortes candidatos a emissores fosforescentes.

Seguindo a tendência de nosso grupo de pesquisa de sintetizar novos cristais líquidos emissivos, visando a aplicação nestes dispositivos, este trabalho consiste na continuação de uma linha de pesquisa baseada em complexos de platina(II), que apresentaram propriedades luminescentes promissoras.

Desta forma, este projeto de forte caráter exploratório, é o primeiro do grupo com a proposta de sintetizar complexos de ouro(III) (Figura 1). O trabalho consiste na descrição da metodologia sintética, caracterização constitucional por variados métodos espectroscópicos, além da avaliação de propriedades fotofísicas, térmicas e mesomórficas, realizando a comparação entre compostos catiônicos de contraíons distintos.

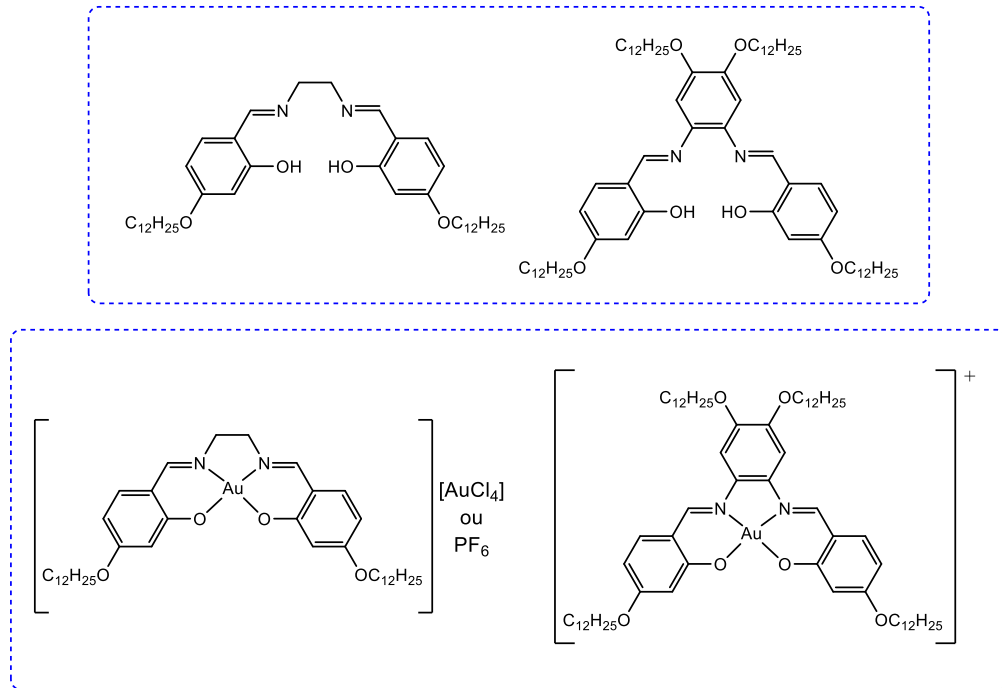


Figura 1 - Ligantes e complexos propostos a serem sintetizados neste trabalho.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Cristais líquidos

Desde os primórdios da ciência, a matéria foi compreendida através de três estados fundamentais. O estado sólido caracteriza-se por sua forma constante e periódica, com átomos ou moléculas dispostos em arranjos geométricos rígidos em toda a sua extensão. No estado líquido, as partículas mantêm proximidade, porém sem um arranjo espacial definido, o que permite esse estado da matéria a adaptar-se em diferentes formas. Por fim, o estado gasoso apresenta completa desordem molecular, sem constância de forma ou volume. Esta classificação tripartida, embora apresentada como única possível para a matéria, mostrou-se incompleta frente a descobertas ao longo da história da ciência.

A exemplo disso, pode-se citar os estudos do botânico austríaco Friedrich Reinitzer, em 1888, quando realizava experimentos com o benzoato de colesterila extraídos de cenouras. Ele observou que ao aquecer esta substância, tinha-se um comportamento singular: entre o estado sólido cristalino e o líquido isotrópico, era observado uma fase intermediária turva, fluída e iridescente, que posteriormente foi chamada de fase líquido-cristalina ou mesofase<sup>1</sup>. As moléculas que apresentam este estado da matéria intermediário são chamadas mesógenos, ou cristais líquidos, termo derivado de “cristais fluentes”, cunhado por Otto Lehmann, um cientista alemão que confirmou a observação de Reinitzer e às reproduziu para um vasto número de substâncias<sup>2</sup>.

O segredo por trás deste comportamento peculiar reside na anisometria molecular: uma diferença marcante nas dimensões das moléculas constituintes. Diferentemente das moléculas esféricas ou quase-esféricas que compõem a maioria dos líquidos convencionais, os cristais líquidos derivam de estruturas com geometrias pronunciadamente anisométricas (Figura 2), como as moléculas em forma de disco (discóticas), onde o tamanho da molécula é muito maior em dois de seus eixos, ou em forma de bastão (calamíticas), onde um dos eixos é muito maior que os outros dois.

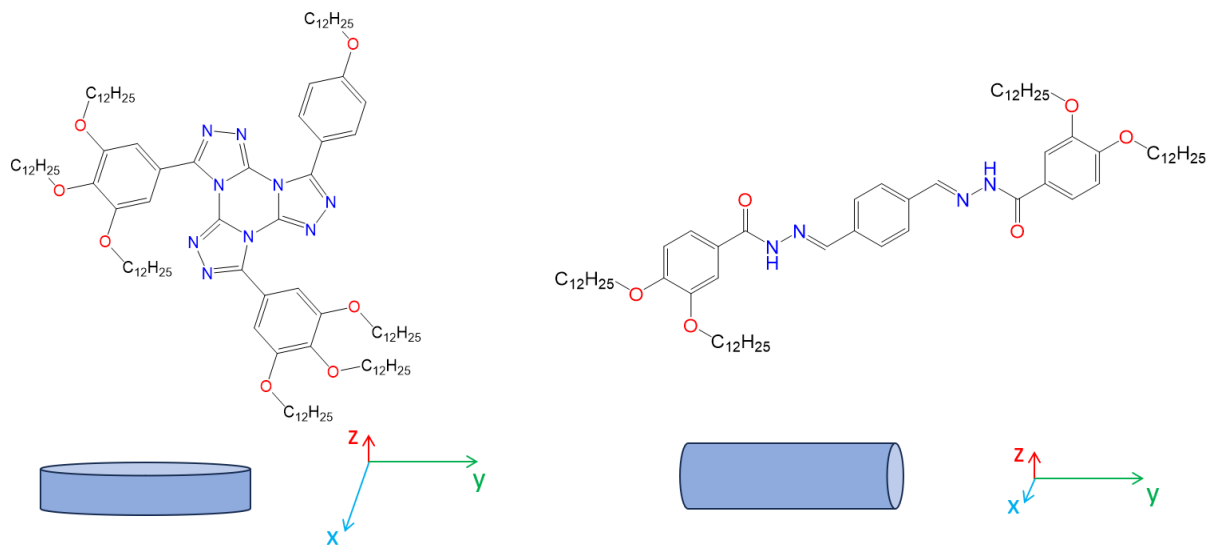


Figura 2 – Exemplos de um mesógeno discótico<sup>3</sup> (esquerda) e um calamítico<sup>4</sup> (direita). Os sólidos azuis representam a forma aproximada em três dimensões da molécula.

Esta anisometria permite o surgimento de fases líquido-cristalinas distintas, onde as moléculas mantêm certa ordem orientacional e/ou posicional, mesmo em estado fluido. As principais fases (Figura 3) são:

1. **Fase nemática:** moléculas alinhadas preferencialmente ao longo de um eixo diretor ( $n$ ), mas sem ordem posicional de longo alcance, sendo esse o tipo de fase líquido-cristalina a mais simples de todas;
2. **Fases esmélicas:** organização em camadas bem definidas (arranjo posicional), podendo apresentar variações no arranjo orientacional, comumente encontrada para cristais líquidos calamíticos;
3. **Fase colunar:** as moléculas apresentam um arranjo posicional em pilhas, formando colunas que podem se orientar em diferentes formas, sendo esse tipo de fase líquido-cristalina comum a cristais líquidos discóticos.

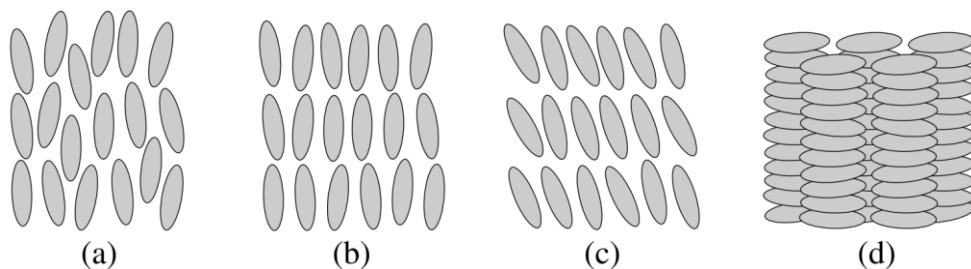


Figura 3 – Esquema de quatro fases líquido-cristalinas. (a) Nemática; (b) Esmética A; (c) Esmética C; (d) Colunar hexagonal<sup>5</sup>.

A descoberta e compreensão destes estados intermediários não apenas expandiu nosso entendimento fundamental dos estados da matéria, mas também estabeleceu as bases para o desenvolvimento de tecnologias revolucionárias. Desde displays de cristal líquido até materiais com propriedades ópticas ajustáveis. Os cristais líquidos estão entre uma das principais classes de materiais dentre os denominados materiais moles (ou, do inglês, *soft materials*), demonstrando que a fronteira entre os estados sólido e líquido é muito mais rica e complexa do que se imaginava.

### 2.1.1 Metalomesógenos

Alguns dos primeiros registros de compostos metalomesogênicos remontam aos estudos de sabões derivados de sais de ácidos graxos com metais alcalinos e alcalinos terrosos, conduzidos por Heintz em 1855 e Vorländer em 1910. Um marco significativo ocorreu em 1923<sup>6</sup>, quando Vorländer descreveu a primeira mesofase esméctica em um composto diarilmercurial (Figura 3), representando um dos primeiros exemplos de compostos líquido-cristalinos derivados de íons metálicos do bloco d.

O estudo sistemático dos metalomesógenos ganhou impulso apenas na década de 1970, com a caracterização detalhada de compostos como um derivado organometálico de ferroceno sintetizado por Malthête e Billard<sup>7</sup> em 1976 e um complexo de níquel(II) com ligante ditioleno (Figura 4) preparado por Giroud e Müller-Westerhoff<sup>8</sup> em 1977.

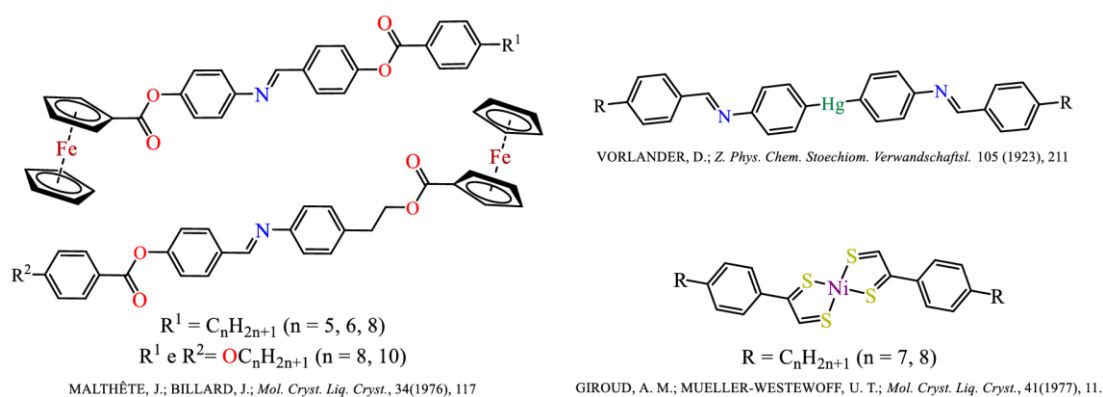


Figura 4 – Representação da estrutura dos primeiros compostos metalomesogênicos descritos na literatura.

Estes trabalhos inauguraram um período de intenso desenvolvimento nesta área, que só veio a ser consolidada como campo de pesquisa independente na década de 1990<sup>6</sup>.

A singularidade dos metalomesógenos reside na combinação sinérgica entre propriedades intrínsecas dos íons metálicos como coloração, atividade redox, luminescência e magnetismo com as características dos materiais líquido-cristalinos. Todavia, o principal desafio no desenvolvimento destes materiais consiste no design molecular adequado, que deve garantir a anisometria molecular necessária e permitir as interações intermoleculares essenciais para a formação de mesofases<sup>6</sup>.

### **2.1.2 Aplicações atuais e futuras**

Inicialmente, a pesquisa em cristais líquidos tinha caráter essencialmente de base: cientistas sintetizavam e estudavam mesógenos a fim de entender melhor os fenômenos físicos e químicos que os cercam. Quase cinquenta anos após a sua descoberta, a primeira patente de um produto baseado em um cristal líquido foi deferida à Marconi Wireless Telegraph Company<sup>9</sup>: trata-se de um dispositivo que funciona como válvula de luz, onde a luz passa por um polarizador e por um cristal líquido nemático, que é alinhado de acordo com o campo elétrico que atua sobre ele. Desta forma, o dispositivo pode “ligar ou desligar” a emissão apenas mudando o alinhamento do composto, que quando estiver paralelo ao polarizador, não deixará a luz passar.

Foram nos anos 1970, porém, que as inovações nessa área de pesquisa mudaram a sociedade profundamente, o que se deve ao desenvolvimento das telas de cristal líquido (LCD, do inglês *Liquid Crystal Display*). Em pouco tempo produtos como calculadora portátil e relógio digital de pulso (Figura 5) tornaram-se o padrão e a tecnologia LCD é amplamente utilizada nestes dispositivos até hoje.



Figura 5 – Relógio de pulso Seiko Quartz 06LC (1973), o primeiro relógio de pulso com display de cristal líquido.

Atualmente, uma aplicação potencial dos cristais líquidos é em diodos orgânicos emissores de luz (OLED, da sigla em inglês *Organic Light Emitting Diode*). Os OLED são, inicialmente, constituídos de quatro camadas principais: o substrato, que pode ser feito vidro ou plástico (sendo que o último possibilita o desenvolvimento de telas flexíveis e dobráveis), seguido do ânodo, de uma camada emissiva, que contém a substância orgânica capaz de emitir luz, e o cátodo que completa o circuito. Dessa forma, os buracos gerados no cátodo se combinam com os elétrons gerados no ânodo para a emissão de um fóton pela camada emissiva. Atualmente, são utilizadas mais camadas para aumentar a eficiência de circulação de cargas: duas camadas de injeção, sendo uma de elétrons (CIE) e outra de buracos (CIB), que facilitam a geração das cargas, e duas camadas de transporte de cargas, uma para os elétrons (CTE) e outra para os buracos (CTB) (Figura 6).

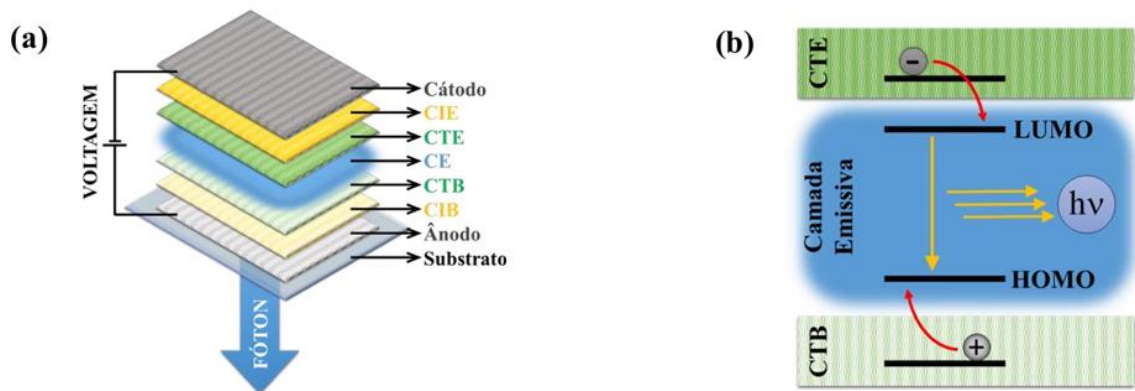


Figura 6 – (a) Representação do design das múltiplas camadas constituintes do OLED, sendo CIE a camada injetora de elétrons, CIB a camada injetora de buracos, CTE a camada transportadora de elétrons, CTB a camada transportadora de buracos e CE a camada emissiva; (b) representação do processo de eletroluminescência da camada emissiva, sendo a carga negativa o elétron, a carga positiva o buraco e  $h\nu$  o fóton.

Um dos desafios atuais das telas OLED é a baixa eficiência quântica externa, ou seja, a proporção de fótons que efetivamente saem do dispositivo em relação ao número de elétrons injetados. Um dos principais fatores que limitam essa eficiência é a emissão de luz em todas as direções pela camada emissiva, fazendo com que parte da radiação fique presa no interior do dispositivo.

Uma solução promissora para esse problema é a utilização de materiais auto-organizáveis na camada emissiva, como os cristais líquidos. Esses materiais podem ser alinhados de modo a orientar a emissão luminosa em uma direção preferencial, aumentando assim a eficiência óptica. Nesse contexto, os cristais líquidos colunares destacam-se como candidatos ideais, pois o seu vetor de momento de dipolo está restrito ao plano molecular, fazendo com que a emissão de fótons ocorra na direção perpendicular à molécula (Figura 7).

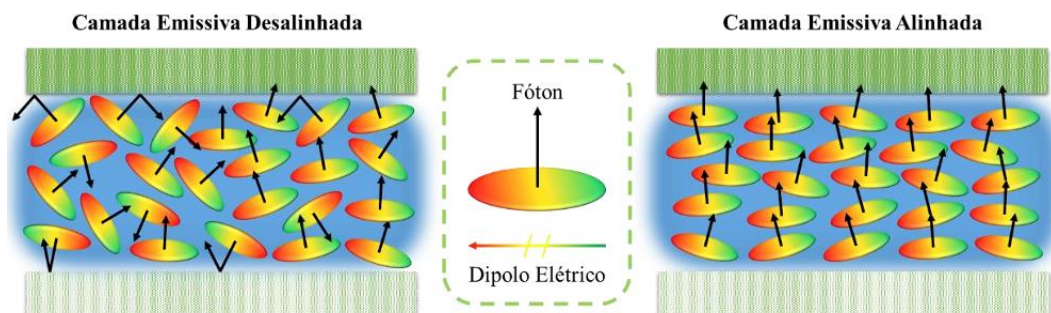


Figura 7 - Representação de uma camada emissiva desalinhada, em que a radiação é gerada de forma isotrópica, e uma camada emissiva alinhada, em que a radiação é gerada de forma orientada.

Dessa forma, os cristais líquidos emergem como uma classe de materiais altamente promissora para o desenvolvimento de dispositivos OLED mais eficientes, representando um avanço significativo na tecnologia de displays e iluminação do futuro.

### 2.3 Compostos luminescentes

A luminescência é definida pela IUPAC como a emissão espontânea de radiação de uma espécie excitada vibracional ou eletronicamente, que não está em equilíbrio térmico com o ambiente<sup>10</sup>. Este fenômeno, porém, pode ocorrer de diversas formas a nível molecular e é classificado em duas categorias de acordo com o mecanismo e tempo de emissão: fluorescência e fosforescência. A forma usual de representar estas transições é por meio de um diagrama de Jablonski, exemplificado na Figura 8, onde os níveis energéticos são arranjados verticalmente e agrupados horizontalmente por multiplicidade de spin.

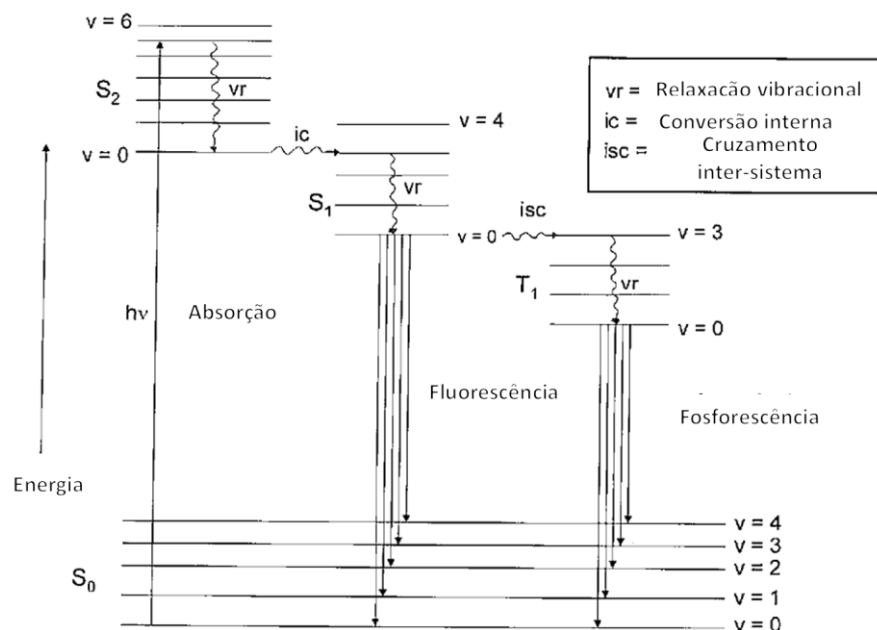


Figura 8 - Diagrama de Jablonski demonstrando as transições eletrônicas entre os estados fundamental, singleto ( $S_n$ ) e tripleto ( $T_n$ ), bem como modos vibracionais ( $v$ ) associados a cada nível energético. Adaptado de Wardle (2009).<sup>11</sup>

Na fluorescência, um elétron da molécula no estado fundamental ( $S_0$ ) é excitado a um nível energético maior ( $S_x$ ) e, ao retornar ao estado fundamental, emite um fóton. Há ainda a possibilidade de um processo competitivo ao decaimento

radiativo, chamado conversão interna, onde ocorre a transição de um estado singlete de alta energia, para um nível vibracional isoenergético de um singlete de energia menor. Como neste mecanismo todas as transições eletrônicas envolvidas ocorrem sem mudança de spin, ou seja, são permitidas, o tempo de vida da emissão é bastante curto, na ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  segundos<sup>11</sup>.

Por outro lado, a fosforescência envolve a transição do estado excitado singlete para um nível vibracional isoenergético de um estado tripleto, em um processo conhecido como cruzamento inter-sistema, onde há a inversão do spin do elétron. Por ser uma transição proibida por spin, o cruzamento inter-sistema só ocorre de forma significativa quando há mecanismos que relaxam essa proibição. Um dos principais fatores é o acoplamento spin-órbita pronunciado, que promove a mistura entre estados de diferentes multiplicidades (singlete e tripleto), permitindo a conversão. Por este motivo, a emissão é bem mais lenta, da ordem de milissegundos até segundos<sup>11</sup>.

O decaimento radiativo não é, porém, a única forma de desativar o estado excitado. Colisões entre moléculas e vibrações dentro de uma mesma molécula – como em estados excitados que a deformem significativamente – dissipam energia como calor e promovem a extinção da luminescência, por vezes tornando o composto não-emissivo. Na fosforescência, por causa do alto tempo de vida do estado excitado, há ainda a possibilidade de desativação em solução a partir de colisão com uma molécula de oxigênio dissolvido<sup>11</sup>.

## 2.2 Compostos de coordenação de configuração eletrônica $nd^8$

Entre os complexos metálicos, aqueles com 8 elétrons no subnível d (configuração  $d^8$ ) ocupam um lugar de destaque devido às suas propriedades químicas únicas e características espectroscópicas marcantes. Esses compostos, frequentemente associados a metais como Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Au(III), exibem geometrias de coordenação distintas (principalmente quadrado-planar) e diversas aplicações em áreas como catálise, medicina e ciência dos materiais.

No arranjo quadrático plano ( $D_{4h}$ ) os orbitais-d separam-se em quatro representações irredutíveis:  $a_{1g}$  ( $d_{z^2}$ ),  $b_{1g}$  ( $d_{x^2-y^2}$ ),  $b_{2g}$  ( $d_{xy}$ ) e  $e_g$  ( $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ). Tomando como eixo z o eixo de rotação  $C_4$ , temos que os ligantes – interpretados como cargas

pontuais negativas pela Teoria do Campo Cristalino – se aproximam do centro metálico nas posições sobre o plano  $xy$ , portanto, apontando para o orbital  $d_{x^2-y^2}$ , que tem sua energia bastante aumentada. O segundo orbital de maior energia é o  $d_{xy}$ , que também está no plano  $xy$ , mas entre os eixos. Em terceiro, o orbital  $d_{z^2}$ , que por mais que esteja localizado sobre o eixo principal  $z$ , possui um “anel” no plano  $xy$ . Finalmente, os orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{yz}$  fazem parte da mesma representação irredutível de menor energia e, portanto, são orbitais degenerados, são os orbitais mais estáveis para acomodar os elétrons da camada de valência do metal, como exemplificado na Figura 9<sup>12</sup>.

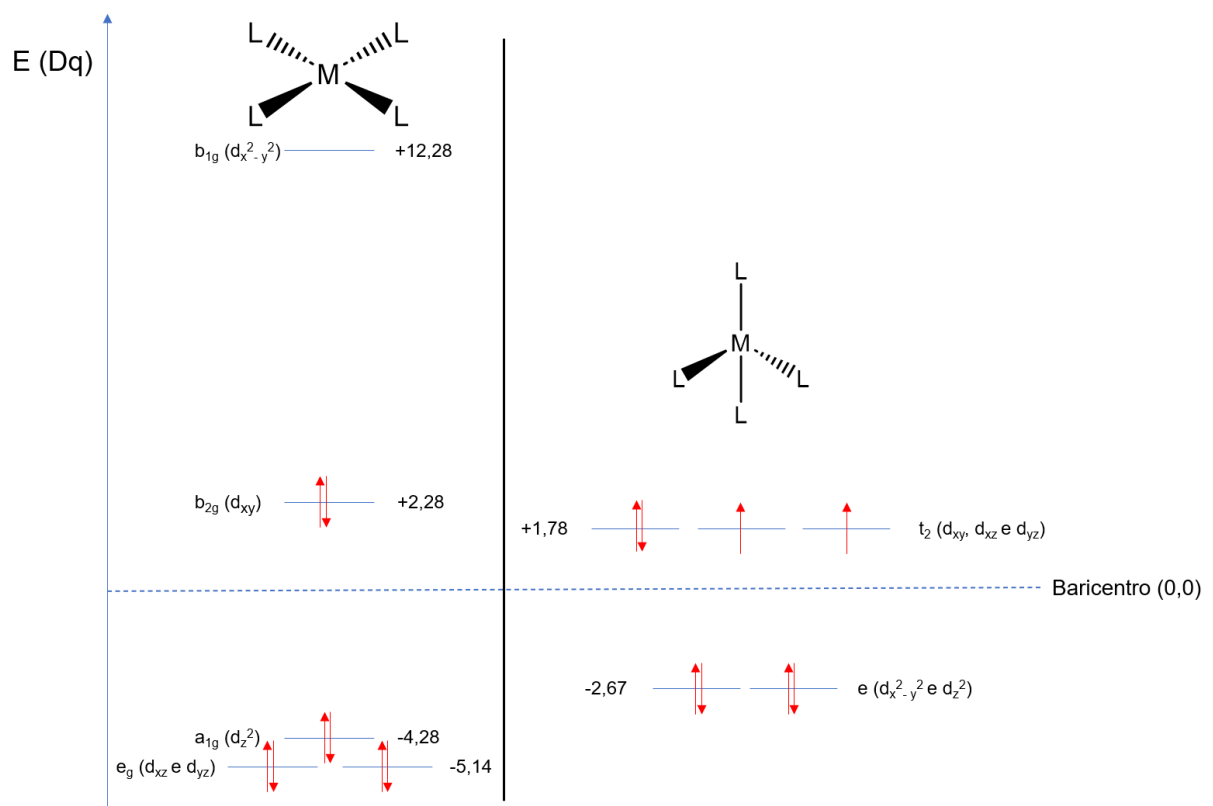


Figura 9 – Desdobramento do campo cristalino para os orbitais- $d$  de campo plano-quadrático ( $D_{4h}$ , esquerda) e tetraédrico ( $T_d$ , direita), com a energia expressa em  $Dq$ . Os oito elétrons de um íon  $nd^8$  estão distribuídos considerando um complexo de baixo spin (hipotético para  $T_d$ ).

Desta forma, em complexos  $d^8$  de baixo spin, os elétrons são significativamente mais estabilizados ao evitarem ocupar o orbital sobre os eixos  $x$  e  $y$ , tornando todos esses complexos quadrado-planares. A energia de estabilização do campo cristalino neste arranjo ( $D_{4h}$ ) é de  **$-24,56 Dq$** , valor consideravelmente menor (mais estável) que os  **$-3,56 Dq$**  de um hipotético complexo tetraédrico de baixo spin.

### 2.2.1 Espectroscopia de complexos de ouro (III)

Mesmo sendo isoeletrônico à platina (II), que possui vasta pesquisa sobre suas propriedades espectroscópicas e fotofísicas, com aplicações na fabricação de OLEDs, complexos de ouro (III) luminescentes são menos frequentes na literatura científica. Assim como qualquer composto com a camada d semipreenchida, há a possibilidade de transições eletrônicas entre orbitais d, ou seja, centrados no metal. Estas bandas de transição costumam ter baixa intensidade, já que envolvem orbitais de mesma paridade ( $g \rightarrow g$ ), o que torna essas transições proibidas pela regra de seleção de Laporte. No entanto, vibrações antissimétricas da molécula ou hibridização de orbitais podem quebrar a simetria, fazendo com que as bandas sejam observadas. Além disso, a baixa energia destas bandas (com  $\lambda_{\max}$  normalmente dentro do espectro visível) se deve à pequena diferença energética entre os orbitais d não degenerados<sup>13</sup>.

Se a energia de excitação for maior, é possível que o elétron excitado não seja de um orbital d ocupado, mas sim de um orbital  $\sigma$  originado pela coordenação dos ligantes ao centro metálico. Estas transições são conhecidas como transferência de carga ligante-metal, TCLM, (ou LMCT, do inglês, *ligand to metal charge transfer*) e são permitidas por simetria e spin, possuindo valores de absorção molar muito maiores. Analogamente, o inverso também pode acontecer em complexos com ligantes  $\pi$ -receptores, recebendo o nome de transferência de carga metal-ligante, TCML (ou MLCT, do inglês, *metal to ligand charge transfer*). Em ambos os casos, ocorre a mudança da carga formal do centro metálico no estado excitado (oxidação ou redução, dependendo do sentido da transferência de carga), de forma que certas reações podem ser favorecidas pela irradiação de luz no comprimento de onda de absorção<sup>13</sup>.

Um dos principais obstáculos no desenvolvimento de materiais luminescentes baseados em ouro(III) é a supressão da fosforescência em temperatura ambiente, um fenômeno que frequentemente limita a emissão eficiente a condições criogênicas (77 K). Essa limitação está intrinsecamente relacionada à população térmica de estados excitados não-emissivos centrados no metal (Figura 10), conhecidos como estados de campo ligante (LF)<sup>14</sup>. Esses estados populam orbitais que desestabilizam as ligações entre o metal e os ligantes, como o  $d_{x^2-y^2}$  em complexos quadrático-planos, e

por isso exibem geometrias significativamente distorcidas em comparação com o estado fundamental, criando um caminho preferencial para o decaimento não-radiativo da energia excitada por meio de vibrações moleculares, o que resulta na perda da eficiência de emissão<sup>15</sup>.

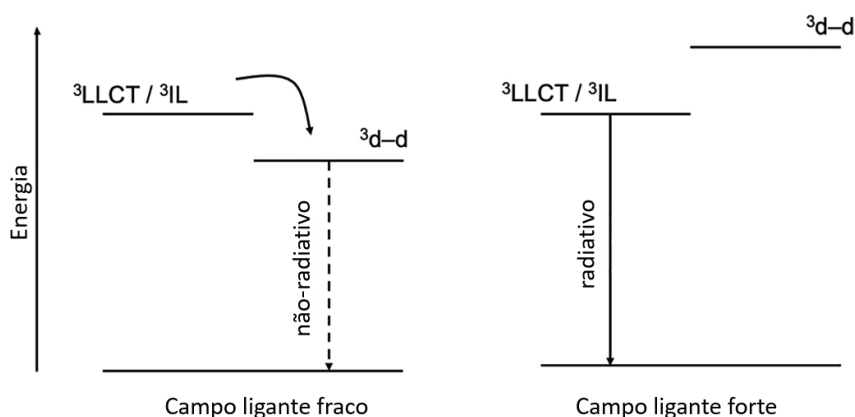


Figura 10 - Mecanismo de desativação vibracional de fosforescência por influência de estados dd de baixa energia.

A situação é particularmente crítica no ouro(III) devido aos pronunciados efeitos relativísticos que caracterizam este elemento. Esses efeitos causam uma expansão dos orbitais 5d e, conseqüentemente, uma redução em sua energia<sup>16</sup>. Como resultado, os estados LF no Au(III) são energeticamente mais acessíveis do que em metais como Ir(III) e Pt(II), mesmo em temperatura ambiente, o que aumenta drasticamente a eficiência da supressão de fosforescência<sup>15</sup>. Por outro lado, esses efeitos garantem um excepcional acoplamento spin-órbita e favorecem o cruzamento inter-sistema<sup>16,17</sup>, o que permite alta eficiência de emissão de tripleto – com um potencial para 100% de rendimento quântico<sup>15</sup>.

### 2.3.2 Avanços recentes no estudo de complexos luminescentes de ouro(III)

Embora pouco explorada, alguns resultados bastante promissores para complexos luminescentes de ouro(III) já foram relatados na literatura. Neste tema, uma das primeiras publicações que chamou a atenção da comunidade científica foi a de Yam *et al.*<sup>18</sup>, onde foi descrita a síntese de um complexo com ligantes derivados da piridina e do fenilacetileno, apresentando fosforescência a temperatura ambiente

(Figura 11). A partir disso, diversos grupos de pesquisa trabalharam com modificações deste complexo (Figura 11), como no trabalho desenvolvido por Cheng *et al.*<sup>19</sup> com rendimento quântico de 61%, sendo também utilizado para a fabricação de dispositivos extremamente eficientes<sup>19</sup> (rendimento quântico externo de 22%), e outro por Lee *et al.*<sup>20</sup> com um substituinte óxido de fosfina, com rendimento quântico de 70%.

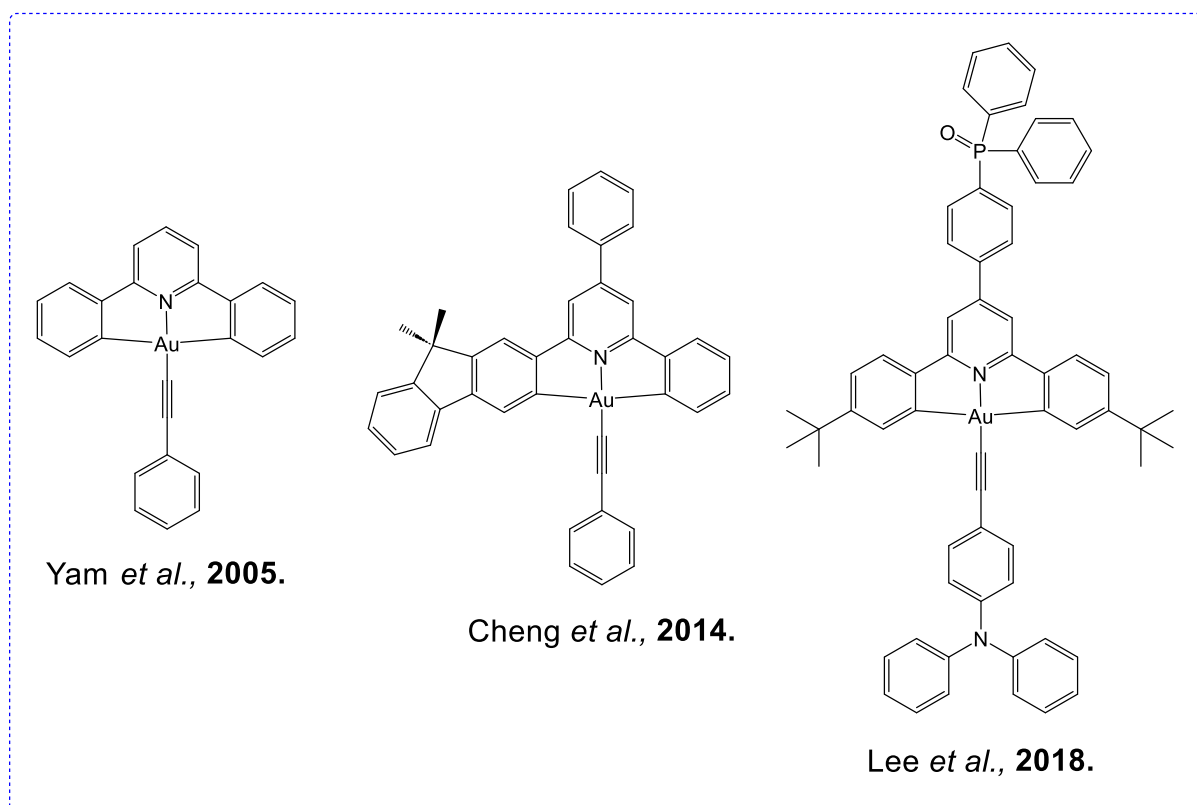


Figura 11 - Complexos altamente emissivos baseados em ouro(III)<sup>18-20</sup>.

Outro avanço relevante foi publicado por Parker *et al.*<sup>21</sup>, onde foi realizada a inserção de cadeias alquílicas nos ligantes, dando origem a mesofases (Figura 12), principalmente a colunar hexagonal. Este foi o primeiro relato de um complexo de ouro(III) fosforescente a temperatura ambiente que apresentou mesomorfismo. Isto abriu caminho para o desenvolvimento de complexos contendo outros ligantes, visando a aplicação em OLEDs com emissão anisotrópica.

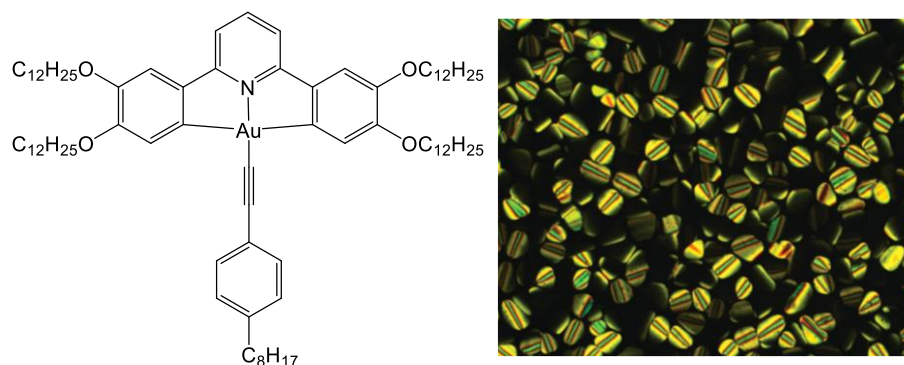


Figura 12 - Complexo altamente emissivo e mesogênico de ouro(III) (esquerda) e textura da mesofase colunar hexagonal observada por microscopia óptica de luz polarizada (direita)<sup>21</sup>.

A química de coordenação de Au(III) com ligantes tetradentados também pode ser bastante interessante, já que estes podem estabilizar o estado excitado a partir de sua maior rigidez. Neste sentido, Zhou *et al.*<sup>22</sup> alcançaram uma eficiência de 92% na emissão de singletos, a partir da fluorescência atrasada. Outra classe de ligantes que chama a atenção é a do já bastante conhecido ligante salen (N,N'-disalicilideno-etilenodiamina), cujo complexo com ouro(III) foi publicado por Kunkely e Vogler<sup>23</sup> e apresentou emissão a temperatura ambiente. Isso se deve ao alto desdobramento do campo ligante que o salen fornece, devido à forte doação  $\sigma$  dos fenolatos e retroligação  $\pi$  das iminas, o que pode diminuir a desativação vibracional por estados dd.

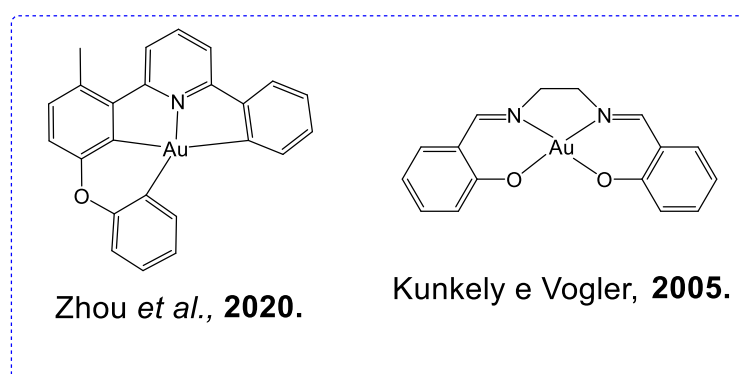


Figura 13 – Exemplos de complexos tetradentados luminescentes de ouro(III) já descritos na literatura<sup>22,23</sup>.

Assim, com base em dados disponíveis na literatura para complexos de ouro(III) luminescentes e/ou com propriedades líquido-cristalinas, e com a ideia de

emissão anisotrópica para uso em OLEDs mais eficientes, esse trabalho visou o desenvolvimento de novos complexos de ouro(III) baseados em ligantes tetradentados.

## 4. OBJETIVOS

### 3.1 Objetivo geral

Realizar as sínteses e caracterizações estruturais, fotofísicas e térmicas de complexos catiônicos de ouro(III) derivados do ligante salen (*N,N'*-bis(salicilideno)etilenodiamina).

### 3.2 Objetivos específicos

a) Planejar estruturas anisométricas de novos compostos de coordenação de ouro(III) derivados do ligante salen (*N,N'*-bis(salicilideno)etilenodiamina), compatíveis com moléculas mesogênicas;

b) Desenvolver rotas sintéticas eficientes para o preparo dos compostos almejados;

c) Caracterizar os complexos e ligantes através de técnicas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e infravermelho (FT-IR);

d) Avaliar se as estruturas propostas para os complexos de ouro(III) são adequadas para apresentarem estabilidade térmica e mesomorfismo;

e) Avaliar o perfil de espectroscopia eletrônica dos ligantes e complexos de ouro(III) através de técnicas de absorção e emissão no UV-Vis.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes e solventes

Para a realização deste estudo, foram empregados reagentes e solventes provenientes de fornecedores comerciais (Vetec, Sigma-Aldrich, Quimidrol e Synth), todos com elevado grau de pureza e empregados sem necessidade de purificação prévia. A técnica de cromatografia em camada delgada (CCD) foi executada em placas de alumínio revestidas com sílica gel (Merck, Si 60-F254).

### 4.2 Síntese dos precursores

Para a síntese dos ligantes, fez-se necessário a preparação de um aldeído, para posterior reação com a diamina correspondente.

#### 4.2.1 Síntese 4-dodeciloxisalicilaldeído

A reação química para a obtenção do aldeído precursor 4-dodeciloxisalicilaldeído (**2**) está apresentada na Figura 14.

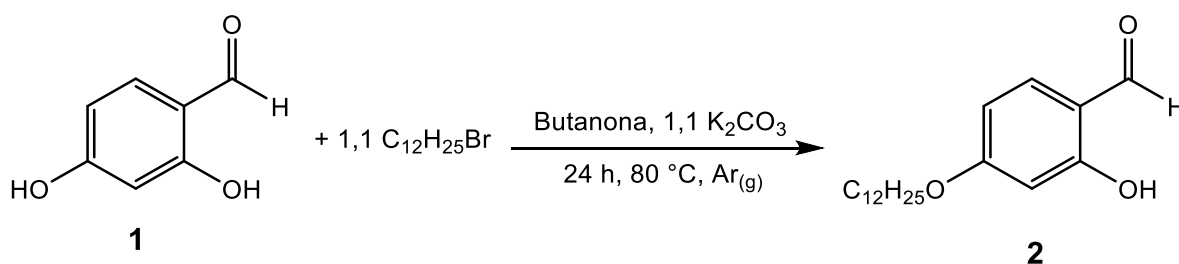


Figura 14 - Reação de síntese do 4-dodeciloxisalicilaldeído.

Em um balão de Schlenk de 250 mL, foram adicionados 1,00 g (7,24 mmol) de 2,4-dihidroxibenzaldeído (**1**), 1,10 g de carbonato de potássio (7,96 mmol) e 1,98 g de brometo de n-dodecila (7,96 mmol). Os reagentes foram dissolvidos em 100 mL de butanona e deixados sob agitação e refluxo (80 °C) em atmosfera de argônio durante 24 h. Após, o sólido insolúvel foi filtrado em funil de Büchner, o solvente evaporado sob vácuo e o produto (**2**) recristalizado em etanol, resultando em 0,984 g do produto puro, que representa um rendimento de 44%. **RMN de <sup>1</sup>H** (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 11,48 (s, 1H), 9,70 (s, 1H), 7,43 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 6,50 (dd, *J*<sub>1</sub> = 1,7 Hz, *J*<sub>2</sub> = 8,6 Hz,

1H), 6,41 (d,  $J = 2,2$  Hz, 1H), 4,00 (t,  $J = 7,0$  Hz, 2H), 1,79 (m, 2H), 1,34 – 1,22 (m, 18H), 0,92 – 0,83 (t,  $J = 6,4$ , 3H).

### 4.3 Síntese dos ligantes

#### 4.3.1 Síntese do ligante salen

A reação química de síntese do ligante salen está apresentada na Figura 15 e consiste na formação de uma diimina a partir da etilenodiamina e dois equivalentes do aldeído precursor.

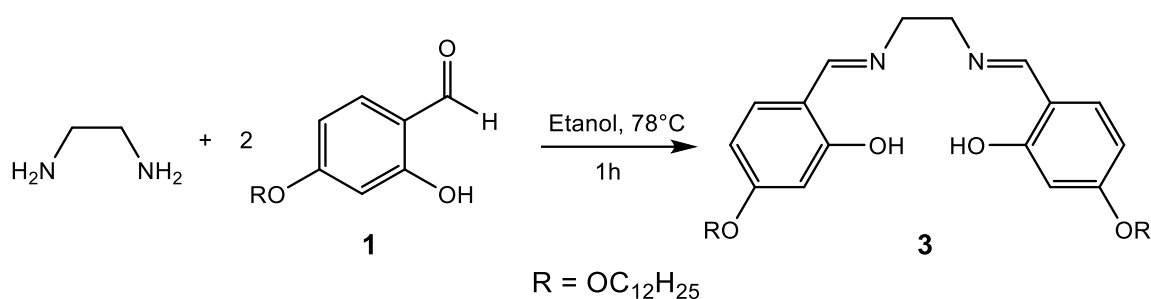


Figura 15 – Reação de síntese do ligante salen

Em um balão de duas bocas de 50 mL, foram adicionados 1,19 g (3,9 mmol) do aldeído precursor (**1**) e 10 mL de etanol. Após a dissolução do aldeído sob aquecimento e agitação, foi adicionado 0,15 mL (0,135 g; 2,2 mmol) de etilenodiamina, ocorrendo a formação de um precipitado amarelo. A mistura foi deixada sob agitação e refluxo durante uma hora. O sólido amarelo (**3**) foi filtrado e lavado com hexano, sendo obtida uma massa final de 0,972 g, com rendimento de 78%. **IV** (pastilha de KBR)  $\nu \text{ cm}^{-1}$ : 3439 (O-H), 2916 (C-H), 2849 (C-H), 1627 (C=N), 1572 (C=C), 1472 ( $\text{CH}_3$ ), 1409 (C-N), 1374 ( $\text{CH}_3$ ), 1285 (C-O), 1144 (C-O-H). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 13,69 (s, 2H), 8,19 (s, 2H) 7,06 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H), 6,40 (d,  $J = 2,3$  Hz, 2H), 6,38 – 6,34 (dd,  $J_1 = 2,4$  Hz,  $J_2 = 8,5$  Hz 2H), 3,94 (t,  $J = 6,5$  Hz, 4H), 3,84 (s, 4H), 1,80 – 1,70 (m, 4H), 1,59 (s, 4H), 1,48 – 1,37 (m, 4H), 1,36 – 1,20 (m, 28H), 0,88 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H).

### 4.3.2 Síntese do ligante salophen

A reação química de síntese do ligante salophen está representada na Figura 16 e consiste na formação de uma diamina pela redução por hidrogenação catalítica de um composto dinitro (o qual foi sintetizado previamente pelo grupo de pesquisa), que é imediatamente reagida com dois equivalentes do aldeído precursor para a formação de uma diimina.

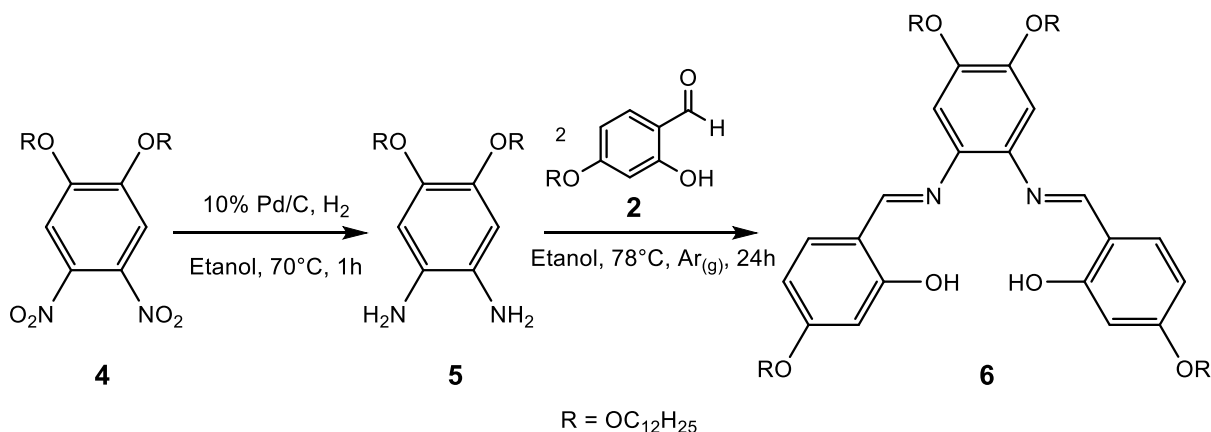


Figura 16 – Reação de síntese do ligante salophen.

Em um frasco específico para hidrogenação catalítica, foram colocados 0,509 g (0,948 mmol) de 3,4-bis(dodéciloxi)-1,2-dinitrobenzeno (**4**), 50 mg do catalisador de paládio em carbono (10%) e 60 mL de metanol. Foi feita a troca da atmosfera do frasco por hidrogênio molecular, que foi selado e levado a agitação mecânica e aquecimento a 65 °C por 1 hora. Após concluída essa etapa, a mistura reacional foi imediatamente filtrada em celite, para a remoção do catalisador, diretamente em um balão de Schlenk contendo 0,587 mg (1,92 mmol) do aldeído precursor (**2**) em 10 mL de etanol. Foi realizada a troca gasosa por argônio e a reação seguiu em refluxo e agitação magnética durante 24 h. Após o resfriamento, o produto (**6**) foi filtrado em funil de Büchner e recristalizado em metanol, sendo obtida uma massa final de 334 mg, que representa um rendimento de 33%. **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 13,69 (s, 2H), 8,50 (s, 2H), 7,23 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 6,79 (s, 2H), 6,53 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H), 6,45 (dd, *J* = 2,3 Hz e 8,6 Hz, 2H), 4,07 (t, *J* = 6,7 Hz, 4H), 3,98 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H), 1,83 (m, 12H), 1,28 (m, 72H), 0,89 (t, *J* = 7,0 Hz, 12H).

## 4.4 Síntese dos complexos de ouro(III)

### 4.4.1 [Au(salen)]AuCl<sub>4</sub>

Os complexos de ouro foram sintetizados a partir da reação dos ligantes correspondente com o ácido cloroáurico (HAuCl<sub>4</sub>) na presença de acetato de potássio em metanol, como representado na Figura 17.

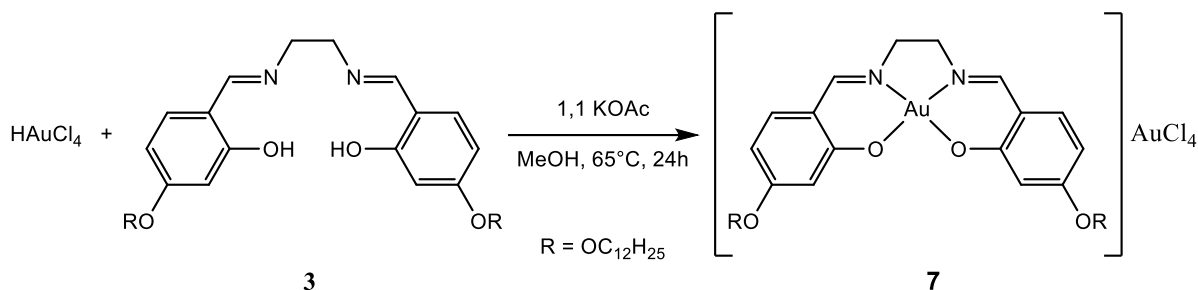


Figura 17 – Reação de síntese do complexo [Au(salen)]AuCl<sub>4</sub>.

Em um balão de duas bocas de 25 mL, foram adicionados 70 mg (0,11 mmol) do ligante salen (**2**) e 12 mg (0,12 mmol) de acetato de potássio em 10 mL de metanol. A mistura foi aquecida a 65°C sob agitação magnética até completa solubilização do ligante. A esta foi gotejada uma solução de 37 mg (0,11 mmol) de ácido cloroáurico em 5 mL de metanol, ocorrendo a precipitação de um produto alaranjado. Após 24 h, o produto (**7**) foi filtrado e lavado com metanol gelado, sendo obtida uma massa final de 42 mg, que representa um rendimento de 33% em relação a quantidade de HAuCl<sub>4</sub> utilizada. **RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 8,31 (s, 2H), 7,52 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H), 6,78 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H), 6,60 (dd, *J* = 2,3 Hz e 9,0 Hz, 2H), 4,40 (s, 4H), 4,03 (t, *J* = 6,3 Hz, 4H), 1,85 – 1,76 (m, 4H), 1,38 – 1,19 (m, 36H), 0,90 (t, *J* = 7,2 Hz, 6H). **IV** (pastilha de KBR)  $\tilde{\nu}$  cm<sup>-1</sup>: 2920 (C-H), 2851 (C-H), 1589 (C=N), 1519 (C=C), 1374 (C-N), 1264 (C-O).

### 4.3.2 [Au(salophen)]AuCl<sub>4</sub>

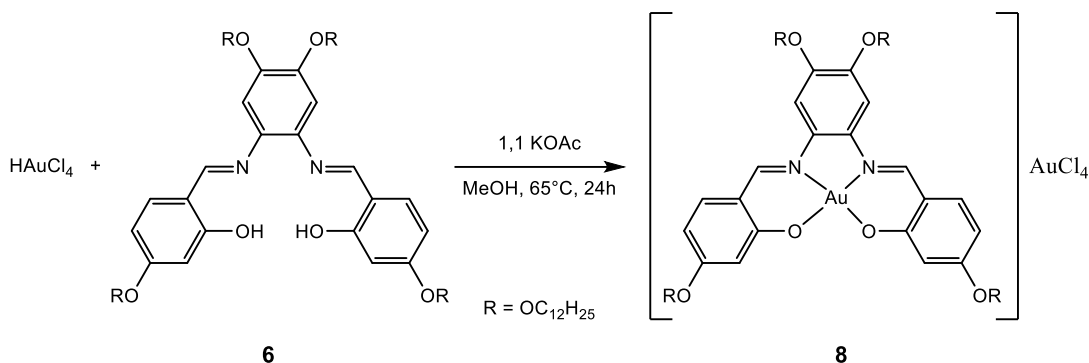


Figura 18 – Reação de síntese do complexo [Au(salophen)]AuCl<sub>4</sub>.

Em um balão de duas bocas de 25 mL, foram adicionados 115 mg (0,11 mmol) do ligante salophen (**6**) e 12 mg (0,12 mmol) de acetato de potássio em 10 mL de metanol. A mistura foi levada ao aquecimento e agitação magnética até completa solubilização do ligante, quando foi gotejada uma solução de 37 mg (0,11 mmol) de ácido cloroáurico em 5 mL de metanol. Após 24 h, o solvente foi removido sob vácuo, dissolvido em acetonitrila e filtrado para a remoção de impurezas. A caracterização do produto desta reação será apresentada e discutida mais a frente.

### 4.4.3 [Au(salen)]PF<sub>6</sub>

Esta síntese seguiu um procedimento adaptado de Lo et al.<sup>24</sup>

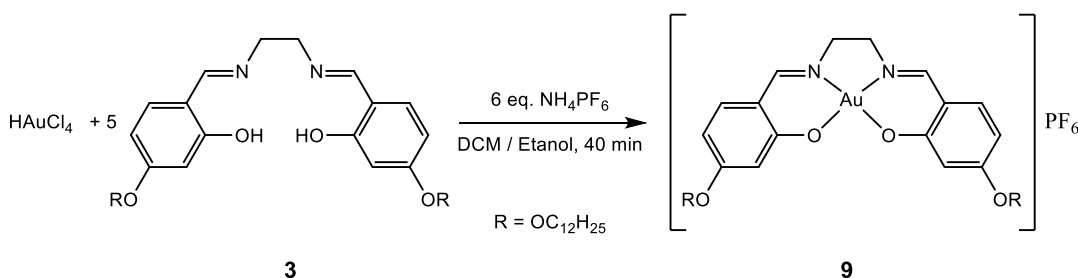


Figura 19 – Reação de síntese do complexo [Au(salen)]PF<sub>6</sub>

Em um balão de duas bocas de 50 mL contendo uma suspensão de 52 mg (0,15 mmol) de H[AuCl<sub>4</sub>] em 10 mL de diclorometano, foi adicionada uma solução de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (150 mg, 0,92 mmol) em 10 mL de etanol. Após isso, foi gotejada uma solução do ligante salen (**3**) (480 mg, 0,75 mmol) em diclorometano e a mistura reacional

mantida sob refluxo e agitação durante 40 minutos. Após resfriar, o solvente foi removido em rotaevaporador e o produto (**9**) filtrado e lavado com água, sendo obtida uma massa final de 120 mg, que representa um rendimento de 81%. **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 8,23 (s, 2H), 7,47 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H), 6,73 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H), 6,56 (dd, *J* = 2,2 Hz e 9,0 Hz, 2H), 4,20 (s, 2H), 3,98 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H), 1,78 (m, 4H), 1,28 (m, 36H), 0,89 (t, *J* = 7,2, 6H). **IV** (pastilha de KBr)  $\tilde{\nu}$  cm<sup>-1</sup>: 2920 (C-H), 2851 (C-H), 1589 (C=N), 1519 (C=C), 1374 (C-N), 1264 (C-O), 832 (P-F), 556 (F-P-F).

## **4.5 Análises constitucionais**

### **4.5.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H)**

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H foram obtidos em um equipamento Avance DRX 400 MHz, da marca Bruker, localizado na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Todas as análises foram feitas a temperatura ambiente, utilizando clorofórmio como solvente deuterado (CDCl<sub>3</sub>) e os deslocamentos químicos foram apresentados em parte por milhão (ppm) em relação ao padrão interno tetrametilsilano (TMS).

### **4.5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)**

Os espectros de FT-IR foram obtidos em pastilhas de KBr, utilizando um espectrofotômetro modelo Alpha, da marca Bruker, na janela espectral de 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>, localizado na Central de Análises do Departamento de Química. A atribuição tentativa das bandas foi feita com base na literatura<sup>25</sup>, exceto quando especificada uma referência.

### **4.5.3 Espectroscopia de espalhamento Raman**

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos em um microscópio Raman inVia da Renishaw (Hoffman Estates, IL), localizado no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA), vinculado ao

Departamento de Física da UFSC. As análises foram realizadas com tempo de aquisição de 10 segundos, utilizando uma linha de laser de 785 nm, atenuado a 10% da potência máxima, uma grade de difração de 1800 linhas por milímetro e uma lente objetiva seca com aumento óptico de 50 vezes e abertura numérica de 0,75.

#### **4.5.4 Análise elementar**

Foi utilizado um analisador elementar CHNS/O modelo 2400 Série II da marca Perkin-Elmer, localizado na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

#### **4.6 Análises fotofísicas**

##### **4.6.1 Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Visível**

Foi utilizado um espectrofotômetro modelo 2600i da marca Shimadzu, localizado no laboratório do Grupo de Pesquisa em Materiais Moleculares e Mesomórficos (GPM<sub>3</sub>), vinculado ao Departamento de Química da UFSC. Os ensaios de variação da concentração foram realizados em diclorometano e os de variação do solvente, a partir da adição de 10 µL de uma solução a 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em diclorometano (grau HPLC), à 2 mL do solvente correspondente.

##### **4.6.2 Espectroscopia de emissão UV-Vis no estado estacionário**

Foi utilizado um espectrofluorímetro F7000 da marca Hitachi, disponível no laboratório do Grupo de Pesquisa em Materiais Moleculares e Mesomórficos (GPM<sub>3</sub>), vinculado ao Departamento de Química da UFSC. Todas as medidas foram realizadas utilizando como solvente o diclorometano (grau HPLC).

#### **4.7 Análises térmicas e mesomórficas**

##### **4.7.1 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)**

Para a determinação de temperaturas de transição de fase e natureza das possíveis fases líquido-cristalinas, foi utilizado um microscópio modelo BX53, da marca Olympus, equipado com lentes de aumento de 4, 10, 20 e 50 vezes e acoplado a um termostato modelo FP-82 Hot Stage, da marca Mettler Toledo, localizado no laboratório do Grupo de Pesquisa em Materiais Moleculares e Mesomórficos (GPM<sub>3</sub>), vinculado ao Departamento de Química da UFSC.

#### **4.8 Segurança no laboratório e tratamento de resíduos**

Todas as atividades realizadas a fim de concluir esse projeto seguiram as normas pré-estabelecidas pelo manual de segurança da UFSC<sup>26</sup>. Na etapa de síntese dos compostos foram utilizados, conforme a necessidade, equipamentos de proteção individual (EPI) adequados: óculos de segurança, máscara contra gases, jaleco e luvas nitrílicas. A todo momento estiveram dispostos, também, equipamentos de proteção coletiva (EPC) como chuveiro com lava-olhos, capelas com exaustão eficiente, extintores de incêndio e caixa de primeiros socorros.

Os resíduos líquidos gerados foram segregados em halogenados, não halogenados e aquosos, com separação daqueles que continham metais pesados, e foram destinados à empresa responsável pela destinação final, sem necessidade de tratamento prévio. Os resíduos sólidos foram separados conforme a sua composição.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Sínteses e caracterizações

#### 5.1.1 Síntese do aldeído precursor

Como representado na Figura 14 a reação de síntese do aldeído precursor consiste na formação de um éter a partir de um composto fenólico e um haleto de alquila, em uma reação conhecida como síntese de Williamson. Nesta reação, foram utilizados o brometo de n-dodecila e o 4-hidroxisalicilaldeído, ocorrendo a alquilação seletiva da posição 4. O espectro de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  confirmou a estrutura do produto e está mostrado na Figura 20.

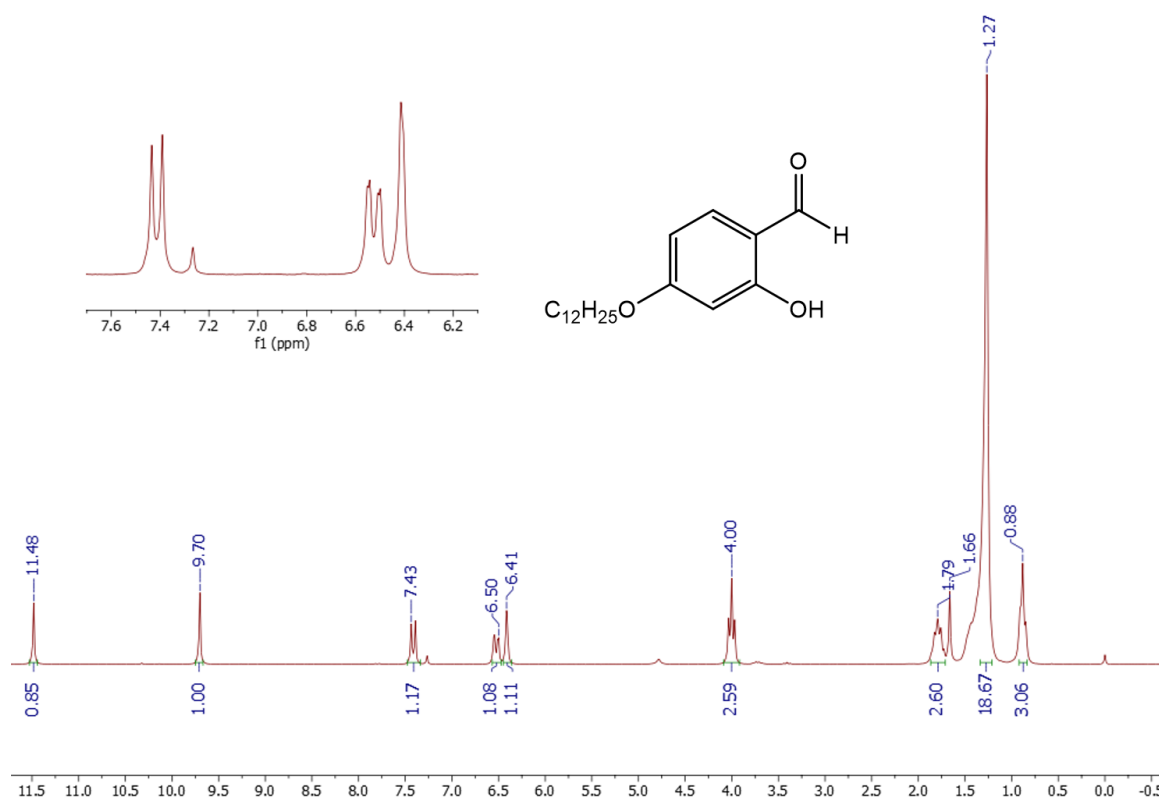


Figura 20 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 4-dodeciloxisalicilaldeído (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Neste espectro observa-se o hidrogênio fenólico em 11,48 ppm e o do aldeído em 9,7 ppm. Este alto deslocamento químico pode ser explicado – além de estarem ligados grupos fortemente eletroretiradores, como uma carbonila e diretamente a um átomo de oxigênio – pela capacidade de ligação de hidrogênio intramolecular entre o grupo aldeído e fenol, que diminui a densidade eletrônica dos átomos de hidrogênio, deslocando o sinal para regiões de mais alto campo. Os hidrogênios aromáticos estão

em ambientes químicos diferentes, portanto se apresentam como três grupos de sinais: dois dupletos e um duplo duplete entre 7,43 e 6,41 ppm, sendo que o duplo duplete é atribuído ao hidrogênio em posição *para* ao grupo hidroxila, que pode acoplar com o hidrogênio vicinal ( $J = 8,4$  Hz) e a longa distância ( $J = 1,7$  Hz).

É possível observar, também, o padrão no RMN para as cadeias dodeciloxi: um tripleto por volta de 4 ppm, atribuído aos hidrogênios do grupo O-CH<sub>2</sub> e um quinteto mais blindado (1,79 ppm) atribuído ao próximo CH<sub>2</sub> da cadeia. Os demais hidrogênios da cadeia são observados como um único multipletto de integração 18H (1,27 ppm), com exceção da metila terminal, que apresenta um tripleto em 0,88 ppm.

## 5.1.2 Ligante salen

### 5.1.2.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

O espectro de ressonância magnética de hidrogênio para o ligante salen está exibido na Figura 21.

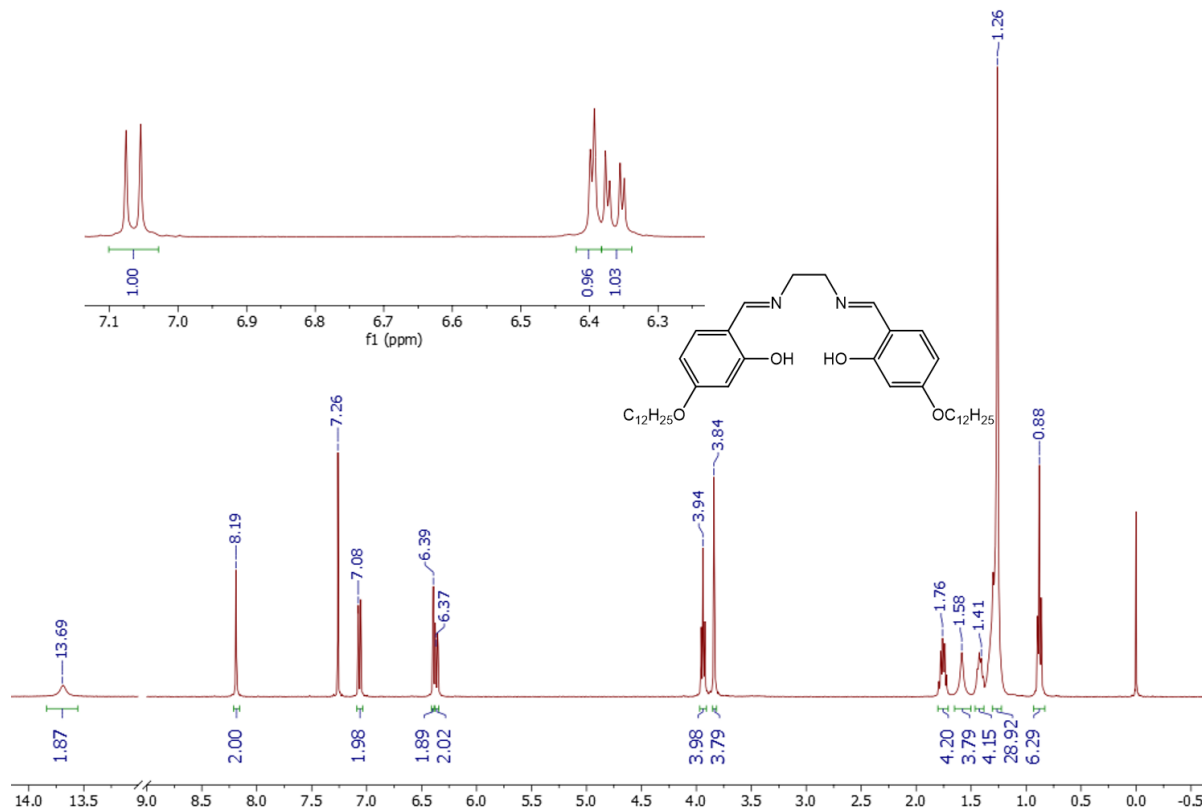


Figura 21 – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do ligante salen (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

No espectro de RMN, observa-se um sinal em 13,69 ppm, referente a hidroxila do grupo fenol. Em 8,19 ppm está o simpleto do hidrogênio da imina e na região de 7,08 – 6,37 ppm os hidrogênios aromáticos, com o padrão de acoplamento esperado. Quanto aos hidrogênios alifáticos, em 3,84 ppm encontram-se os hidrogênios da ponte de etileno e o padrão da cadeia alcóxi, que já foi descrito na caracterização do aldeído.

### 5.1.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante salen está exibido na Figura 22.

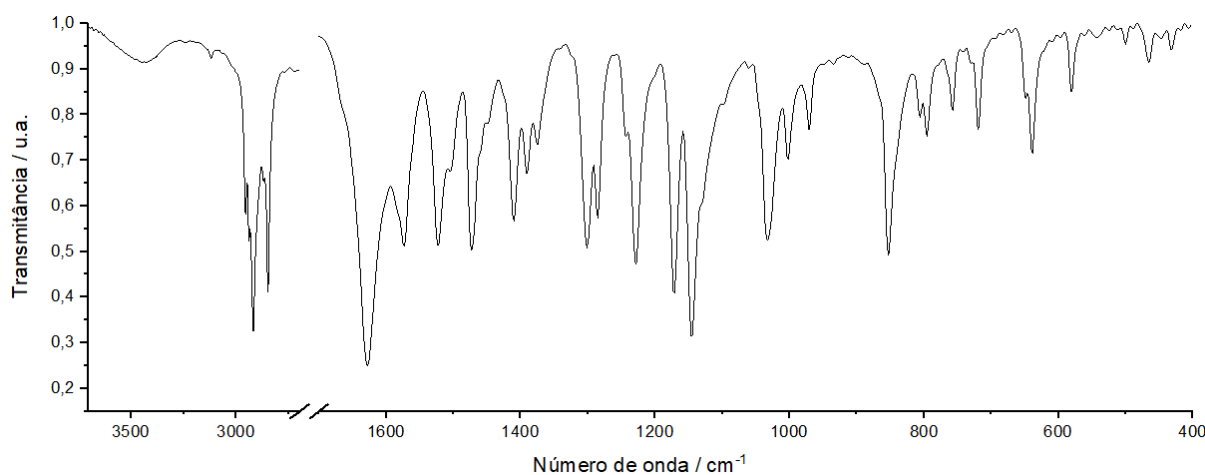


Figura 22 – Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante salen.

A partir deste espectro, foi feita uma atribuição tentativa das principais bandas. Observa-se em  $3500\text{ cm}^{-1}$  a banda alargada característica da função fenol e uma banda fraca em  $3118\text{ cm}^{-1}$ , das ligações C-H em carbonos aromáticos. As bandas em  $2916$  e  $2848\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos das ligações C-H de carbonos alifáticos, tanto das cadeias alcóxi como da ponte de etileno do ligante. As ligações C=N são vistas como uma banda de alta intensidade em  $1627\text{ cm}^{-1}$  e as ligações C=C em  $1572$  e  $1472\text{ cm}^{-1}$ . Há ainda os estiramentos antissimétricos das ligações C-N e C-O, em  $1409$  e  $1285\text{ cm}^{-1}$ , bem como a deformação angular fora do plano das ligações C-O-H do fenol, que apresenta uma banda intensa e característica em  $1144\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.1.3 Ligante salophen

Uma problemática desta síntese foi a alta instabilidade ao ar da diamina com duas cadeias dodeciloxi, o que impossibilitou que esta fosse isolada para a caracterização e pode explicar o menor rendimento, quando comparado ao ligante salen. Desta forma, a preparação deste ligante foi feita de modo a evitar o contato dessa com o ar, com a mistura reacional da hidrogenação sendo imediatamente filtrada – para a remoção do catalisador – diretamente para um balão de Schlenk contendo fluxo de atmosfera inerte (Argônio).

#### 5.1.3.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

O espectro de RMN deste ligante está exibido na Figura 23.

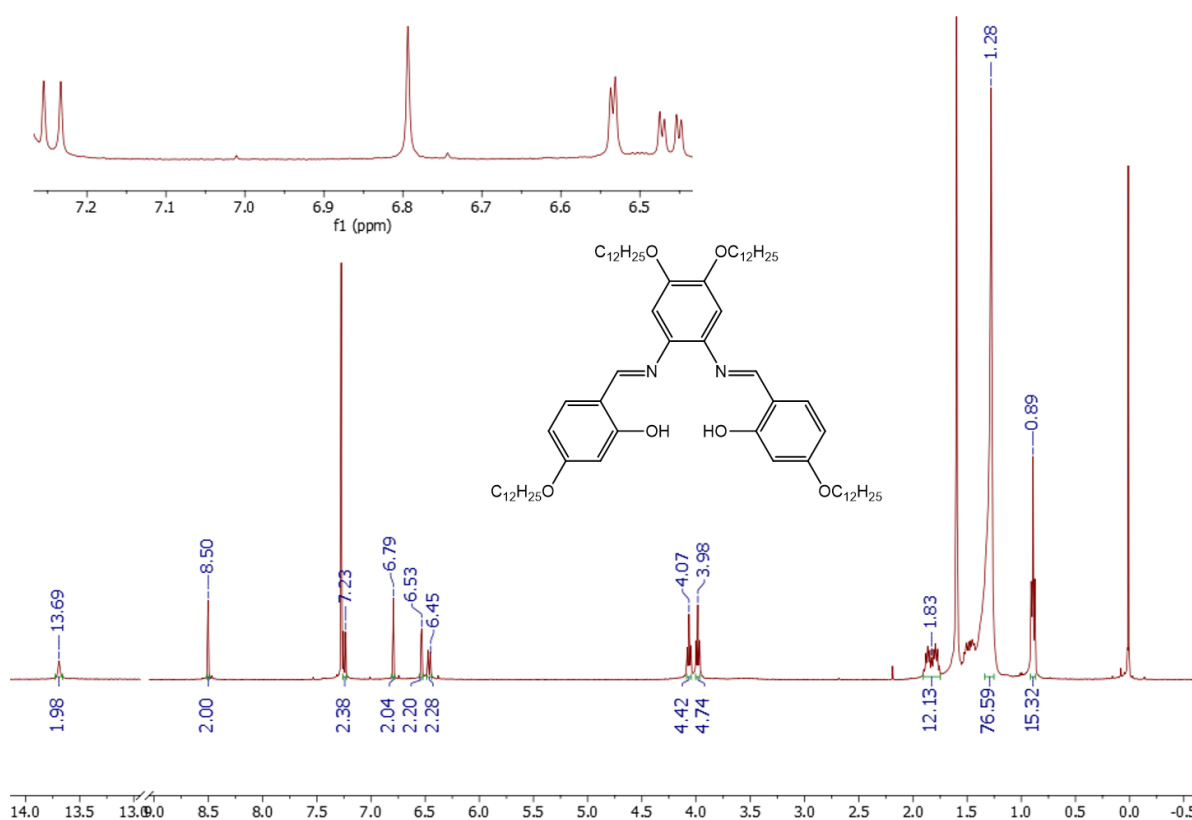


Figura 23 – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do ligante salophen (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Observa-se no espectro os sinais referentes ao hidrogênio do fenol e o hidrogênio alfa-imina, como simpletos em 13,69 e 8,50 ppm, respectivamente. Os sinais aromáticos apresentam o padrão já discutido do aldeído, com a adição de um

simpleto de deslocamento químico 6,79 ppm, atribuído aos hidrogênios do anel aromático central. Como este anel central é simétrico, os dois hidrogênios estão em ambientes químicos equivalentes, portanto, aparecem como apenas um sinal de integração 2H. Quanto as cadeias alcóxi, esta molécula possui dois grupos de cadeias distintos, sendo as dos anéis laterais diferentes das do anel central, logo é esperado que o padrão de sinais esteja duplicado. É possível identificar este padrão pelos dois tripletos em 3,98 e 4,07 ppm, dos grupos O-CH<sub>2</sub>. Os demais sinais alifáticos são multipletos que acabam se sobrepondo, gerando um sinal intenso e alargado.

#### 5.1.4 Complexo [Au(salen)]AuCl<sub>4</sub>

##### 5.1.4.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

O espectro de RMN de hidrogênio do complexo sintetizado está exibido na Figura 24 e, para melhor discussão, este espectro foi sobreposto com o do ligante na Figura 25.

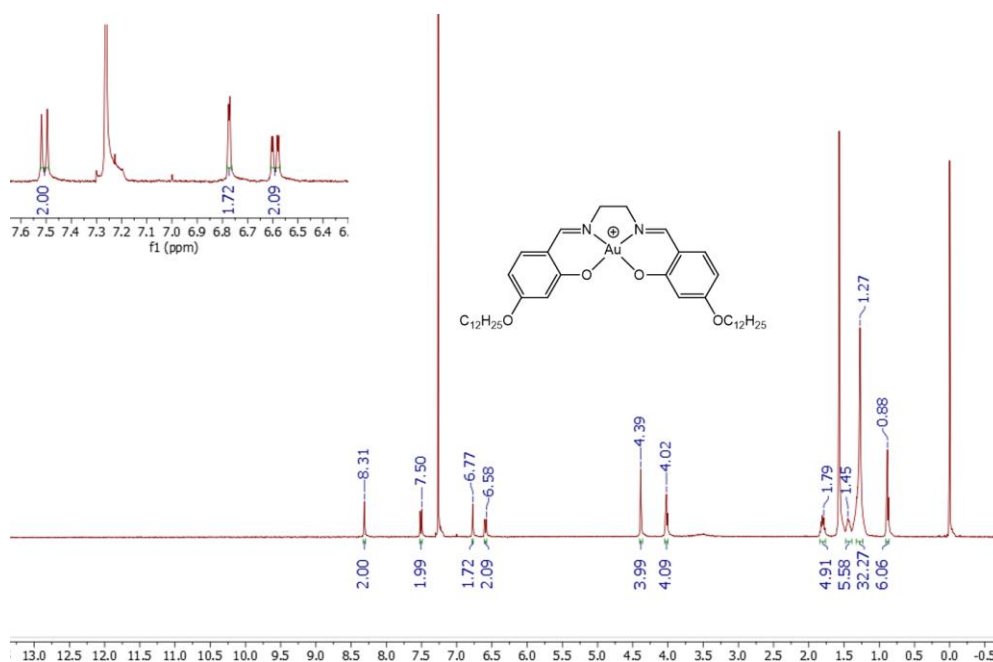


Figura 24 – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do complexo [Au(salen)]AuCl<sub>4</sub> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

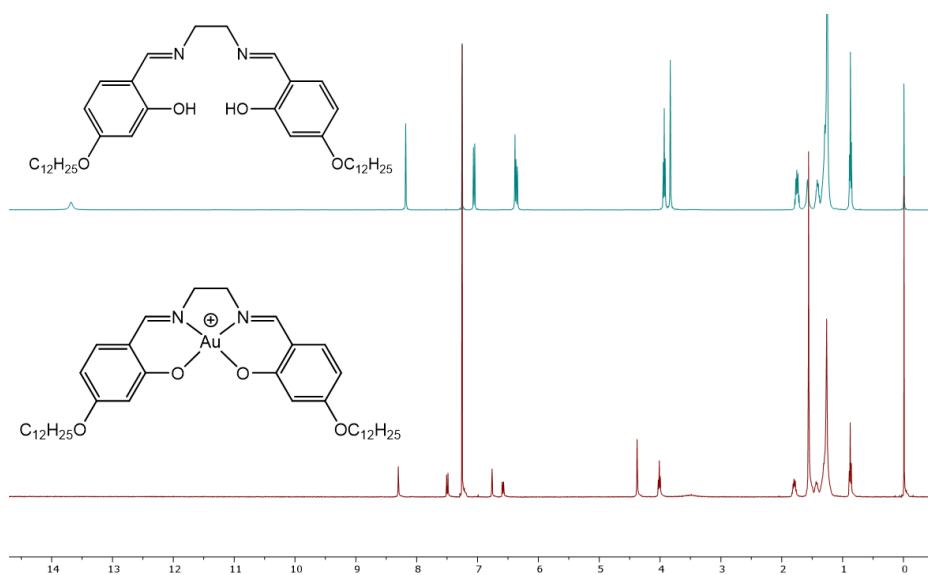


Figura 25 – Sobreposição dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do ligante salen e do complexo  $[\text{Au}(\text{salen})]\text{AuCl}_4$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Primeiramente, é evidente a ausência de um dos picos, presente somente no espectro do ligante com deslocamento químico de 13,69 ppm e é atribuído ao hidrogênio do grupo fenol. Isto indica, portanto, que o ligante se coordenou ao íon de ouro na forma de fenolato. A coordenação também é observada pelo aumento no deslocamento químico de todos os picos do espectro, como exposto na Tabela 1, já que a doação de densidade eletrônica pelo ligante – uma base de Lewis – deixa os hidrogênios menos blindados.

Tabela 1 – Comparação dos deslocamentos químicos entre o ligante salen e o complexo  $[\text{Au}(\text{salen})]\text{AuCl}_4$ .

$\delta$ / ppm			
Sinal	Ligante	Complexo	$\Delta\delta$ / ppm
O-H	13,69	–	–
C-H <sub>imina</sub>	8,19	8,31	0,12
	7,08	7,50	0,42
	6,39	6,77	0,38
C-H <sub>aromático</sub>	6,37	6,58	0,21
	N-CH <sub>2</sub>	3,79	4,39
O-CH <sub>2</sub>	3,98	4,09	0,11

### 5.1.4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro de infravermelho para o complexo com o ligante salen está exibido na Figura 26.

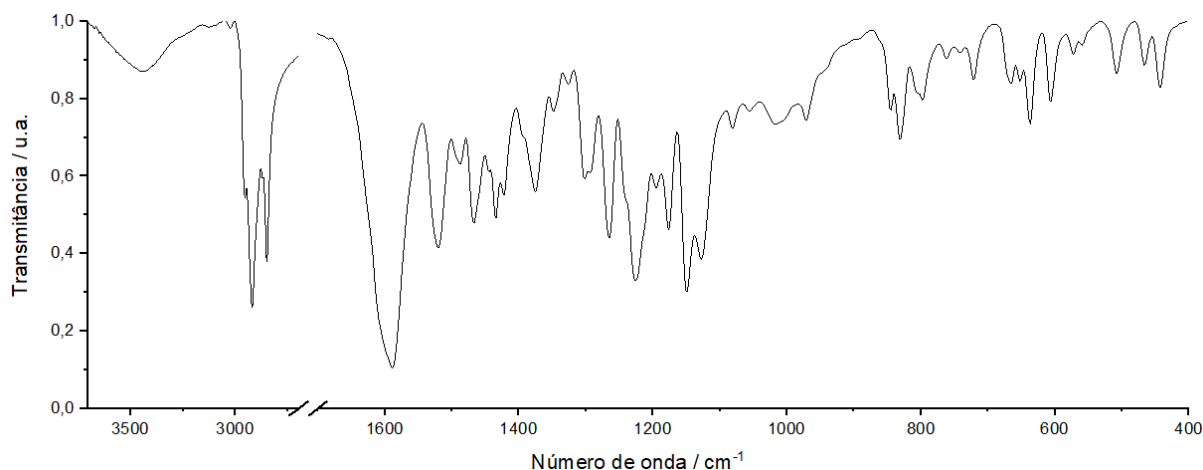


Figura 26 – Espectro vibracional na região infravermelho do complexo  $[\text{Au}(\text{salen})]\text{AuCl}_4$ .

É notável no espectro a ausência de uma banda intensa na região de  $1150\text{ cm}^{-1}$ , que no ligante foi atribuída à ligação O-H, o que indica – e concorda com a análise de ressonância magnética – que o ligante se coordenou ao centro metálico na forma de fenolato, como o esperado. A banda de estiramento da ligação C=N se encontra em  $1591\text{ cm}^{-1}$ , uma redução de  $36\text{ cm}^{-1}$  de energia desta vibração quando comparado ao ligante livre, uma evidência de retroligação, já que a população do orbital antiligante da ligação C=N faz com que esta seja enfraquecida. Esta e demais bandas estão expostas na Tabela 2, bem como as bandas correspondentes no ligante e a diferença de energia entre elas.

Tabela 2 – Atribuição tentativa e comparação entre as energias de vibração de bandas do ligante salen e o complexo  $[\text{Au}(\text{salen})]\text{AuCl}_4$ .

Atribuição	$[\text{Au}(\text{salen})]\text{AuCl}_4 / \text{cm}^{-1}$	Salen / $\text{cm}^{-1}$	Diferença / $\text{cm}^{-1}$
$\nu\text{ C=N}$	1591	1627	-36
$\nu\text{ C=C}$	1521	1572	-51
$\nu\text{ C=N}$	1374	1409	-35
$\nu\text{ C-O}$	1264	1285	-21
$\delta\text{ C-O-H}$	Ausente	1144	–

### 5.1.4.3 Análise elementar

A partir dos dados de ressonância magnética e espectroscopia de RMN e no infravermelho, foi possível confirmar que o complexo sintetizado tem a estrutura esperada e a que a coordenação realmente aconteceu. Desta forma, é necessário a presença de um ânion atuando como contraíon para que o composto atinja a neutralidade. Esperava-se que o contraíon seria o cloreto, já que o  $\text{HAuCl}_4$  utilizado possui quatro átomos de cloro que, ao serem liberados para que haja a coordenação, poderiam estabilizar a carga positiva do composto. A análise elementar, porém, contrariou esta hipótese e os resultados obtidos estão exibidos na Tabela 3.

Tabela 3 – Comparação entre a porcentagem de CHN calculada para o complexo  $[\text{Au}(\text{salen})]\text{AuCl}_4$  (considerando o contraíon cloreto) e o encontrado experimentalmente.

Elemento	Calculado (Cl <sup>-</sup> ) / %	Experimental / %	Diferença / %
Carbono	55,39	37,82	17,57
Hidrogênio	7,21	5,09	2,12
Nitrogênio	3,23	2,32	0,91

A diferença entre os resultados e o esperado para o complexo com contraíon cloreto é bastante evidente, já que os valores encontrados foram muito menores do que os calculados. Isso revela que provavelmente a amostra analisada possui uma massa muito maior de material inorgânico. Uma possível explicação para esta observação é o que foi descrito por Barnhotlz et al.<sup>27</sup> em um artigo onde foi sintetizado um complexo de ouro com ligante o salen, porém sem as cadeias alcóxi dos complexos presentes neste trabalho. Segundo os autores, a síntese de complexos de ouro utilizando como precursor o ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$  – a fonte de íons  $\text{Au(III)}$ ) mais comum e utilizada neste trabalho) pode favorecer a precipitação de produtos com contraíon  $\text{AuCl}_4^-$ , que forma sais pouco solúveis e dificulta a caracterização, além de limitar o rendimento máximo da reação em 50% em relação ao  $\text{HAuCl}_4$ . Esta hipótese é uma explicação plausível para o baixo rendimento das reações de complexação, baixa solubilidade do composto – que é solúvel somente em diclorometano – e a presença de uma grande massa inorgânica na análise elementar, já que o ânion tetracloroaurato possui uma massa molar de  $338,78 \text{ g mol}^{-1}$ .

Com estas informações, podemos verificar novamente os dados obtidos na análise elementar, comparando-os com o esperado para o complexo com contraíon  $\text{AuCl}_4^-$  (Tabela 4).

Tabela 4 - Comparação entre a porcentagem de CHN calculada para o complexo  $[\text{Au}(\text{salen})]\text{AuCl}_4^-$  (considerando o contraíon tetracloroaurato) e o encontrado experimentalmente.

Elemento	Calculado ( $\text{AuCl}_4^-$ ) / %	Experimental / %	Diferença / %
Carbono	41,04	37,82	3,22
Hidrogênio	5,34	5,09	0,25
Nitrogênio	2,39	2,32	0,07

Desta forma, a diferença entre o resultado da análise e o percentual calculado é bem menor, atingindo diferenças pequenas para os átomos de hidrogênio e nitrogênio, mas ainda um valor considerado grande para o carbono, o que indica que para a confirmação desta hipótese é necessário que sejam feitas mais análises do material.

#### 4.1.5.4 Espectroscopia Raman

A fim de confirmar a natureza do contraíon do complexo, este foi submetido a análise por espectroscopia Raman, já que o equipamento é capaz de detectar vibrações moleculares de energias muito baixas (até  $100 \text{ cm}^{-1}$ ), que são esperadas para as ligações Au-Cl. O motivo é que a massa dos átomos é inversamente proporcional ao quadrado do número de onda associado à ligação.<sup>25</sup> Para descobrir o número de modos vibracionais ativos no Raman para o contraíon  $\text{AuCl}_4^-$ , de grupo de ponto  $D_{4h}$ , foi utilizado o método baseado na Teoria de Grupos descrito no livro-texto *Inorganic Chemistry*, de Miessler et al.<sup>13</sup>, onde cada operação de simetria é analisada quanto a mudança dos vetores de posição de um átomo da molécula – x, y e z para cada átomo, quinze no total para os cinco átomos do íon tetracloroaurato – sendo que para uma inversão no sinal do vetor é atribuído o valor -1 e para a permanência da posição, o valor +1. A tabela de caracteres do grupo de ponto  $D_{4h}$  está exibida na Tabela 5.

Tabela 5 - Tabela de caracteres do grupo de ponto D<sub>4h</sub>.

	E	2C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	2C <sub>2</sub> '	2C <sub>2</sub> ''	i	2S <sub>4</sub>	σ <sub>h</sub>	2σ <sub>v</sub>	2σ <sub>d</sub>	
<b>A<sub>1g</sub></b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
<b>A<sub>2g</sub></b>	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub>
<b>B<sub>1g</sub></b>	1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>
<b>B<sub>2g</sub></b>	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	xy
<b>E<sub>g</sub></b>	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> ) (xz, yz)
<b>A<sub>1u</sub></b>	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
<b>A<sub>2u</sub></b>	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
<b>B<sub>1u</sub></b>	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	
<b>B<sub>2u</sub></b>	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	
<b>E<sub>u</sub></b>	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

Desta forma, a representação redutível total (Γ<sub>total</sub>) tem a forma:

	E	2C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	2C <sub>2</sub> '	2C <sub>2</sub> ''	I	2S <sub>4</sub>	σ <sub>h</sub>	2σ <sub>v</sub>	2σ <sub>d</sub>
<b>Γ<sub>total</sub></b>	15	1	-1	-1	-3	-3	-1	5	3	1

Com isso, é possível decompor Γ<sub>total</sub> em suas representações irreduzíveis, com a fórmula:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R)$$

Onde  $a_i$  é o número de vezes que a representação irreduzível aparece na decomposição,  $h$  é a ordem do grupo, ou seja, o número total de operações de simetria (16 para D<sub>4h</sub>),  $\chi(R)$  é o caractere da representação redutível na operação R e  $\chi_i(R)$  é o caractere da representação irreduzível. Utilizando esta fórmula e subtraindo os modos rotacionais (E<sub>g</sub> e A<sub>2g</sub>) e translacionais (E<sub>u</sub> e A<sub>2u</sub>) da molécula, obtemos que os modos vibracionais são compostos por A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub>, B<sub>2u</sub>, A<sub>2u</sub> e 2 E<sub>u</sub>, sendo que destes, apenas A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub> e B<sub>2g</sub> são ativos no Raman. Logo, é esperado que a análise forneça três bandas de baixa energia associadas a estes modos vibracionais.

A Figura 27 mostra a região de 100 – 500 cm<sup>-1</sup> do espectro Raman obtido para o composto.

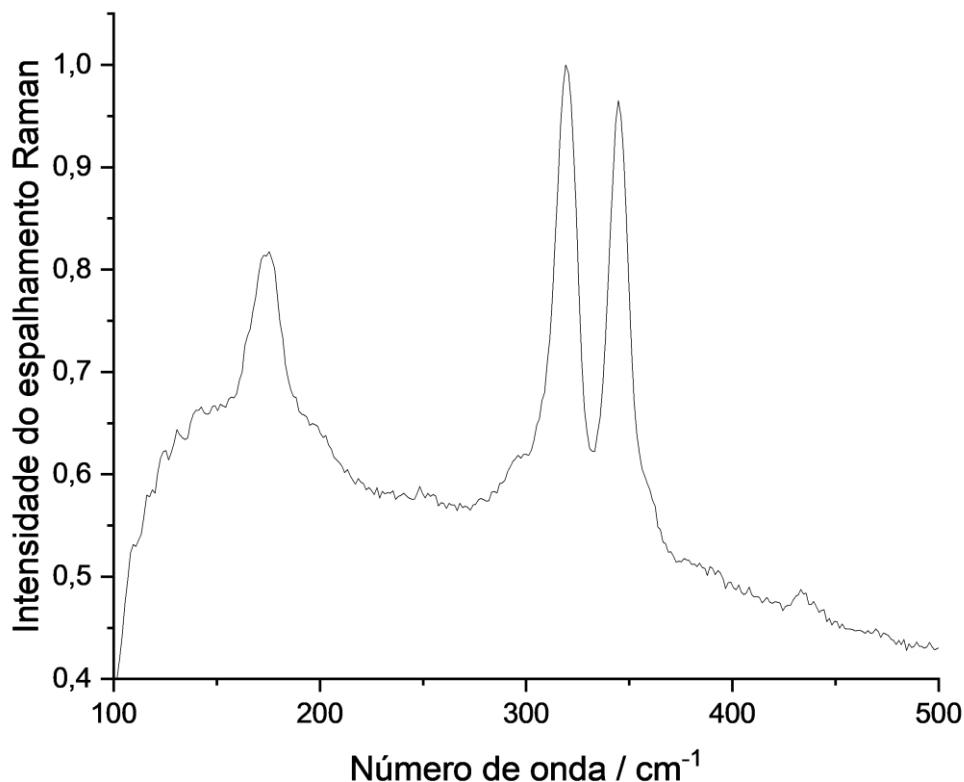


Figura 27 – Região de 100 – 500  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de espalhamento Raman do complexo  $[\text{Au}(\text{salen})]\text{AuCl}_4$ .

É evidente no espectro Raman a presença de três bandas nesta faixa de energia, assim como o calculado a partir da Teoria de Grupos, com números de onda de 344, 319 e 172  $\text{cm}^{-1}$ . De fato, ao comparar a energia destas bandas com valores encontrados na literatura<sup>28</sup> para o íon  $\text{AuCl}_4^-$ , de 347,1 ( $A_{1g}$ ), 323,5 ( $B_{1g}$ ) e 171,5  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_{2g}$ ), fica claro que o contraíon do complexo sintetizado é, realmente, o tetracloroaurato.

### 5.1.5 Complexo $[\text{Au}(\text{salophen})]\text{AuCl}_4$

A síntese deste complexo teve um rendimento bastante baixo de um filme ceroso, que não foi possível realizar a purificação por recristalização ou coluna cromatográfica. Desta forma, o resíduo foi analisado por RMN  $^1\text{H}$ , exibido na Figura 28.

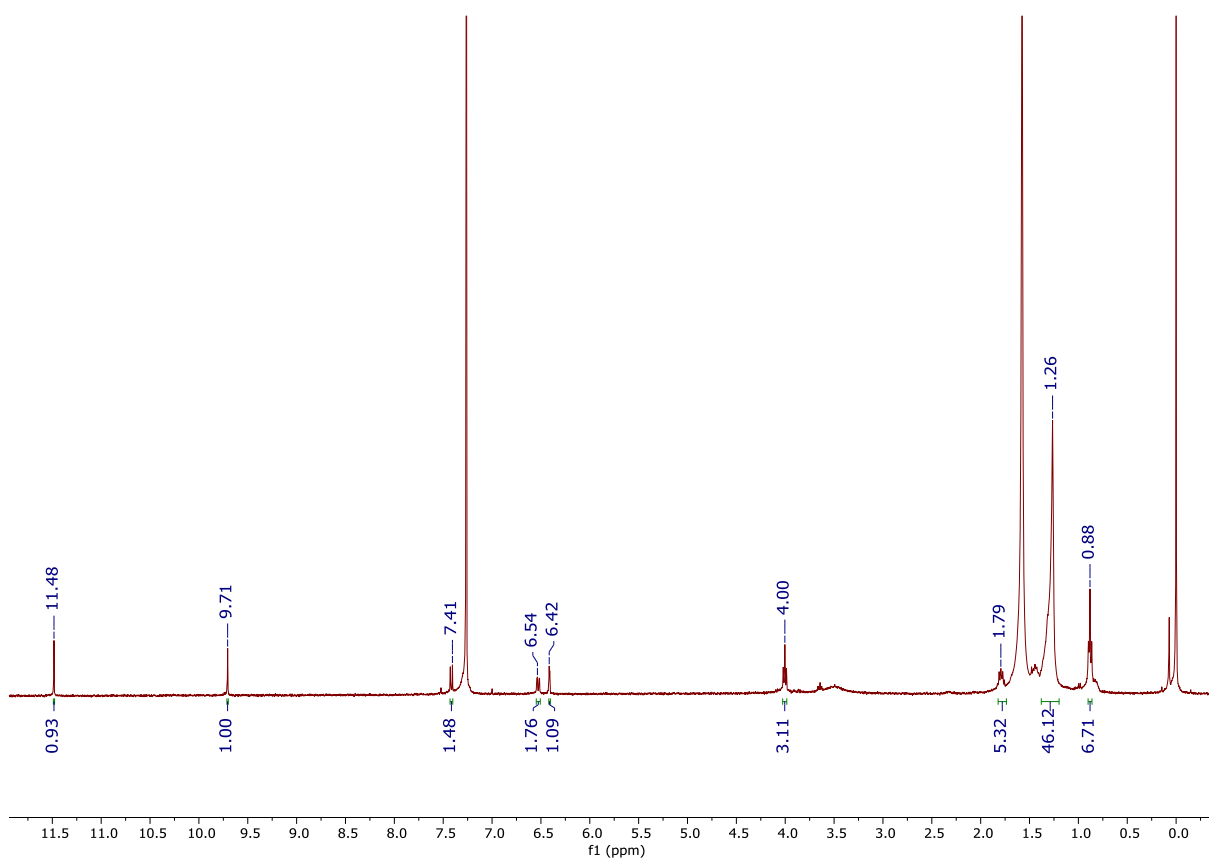


Figura 28 – Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do resíduo obtido na síntese do complexo  $[\text{Au}(\text{salophen})]\text{AuCl}_4$ ,

O espectro obtido para o produto da reação não é o esperado para o composto, pois apresenta dois simpletos em regiões muito desblindadas (11,48 e 9,71 ppm), um deslocamento químico muito alto para que estes sinais sejam atribuídos a, por exemplo, o hidrogênio da imina. Além disso, inexistente um simpleto na região aromática esperado para os dois hidrogênios equivalentes do benzeno central do ligante. Este espectro é, na realidade, idêntico ao já discutido para o 4-dodeciloxisalicilaldeído e pode-se inferir, portanto, que ao invés de acontecer a formação do complexo, ocorreu a hidrólise do ligante salophen. Isto pode ser atribuído à utilização de um ácido de ouro(III), que catalisa a reação de hidrólise da imina. Esse efeito é muito mais potencializado, em comparação com o ligante salen, pela instabilidade já comentada da diamina utilizada na síntese do ligante salophen, que é degradada rapidamente e desloca o equilíbrio da reação no sentido da hidrólise.

### 5.1.6 Complexo [Au(salen)]PF<sub>6</sub>

A fim de realizar a troca de contração do complexo, foi seguido um procedimento adaptado de Lo et al.<sup>24</sup>, onde o ácido cloroáurico foi reagido com cinco equivalentes do ligante salen e seis equivalentes do sal NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> em diclorometano. Desta forma, o grande excesso de ligante é capaz de reagir com todos os ânions tetracloroaurato, enquanto a solubilidade dos produtos no solvente da reação evita a precipitação antes da troca de contração por PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. O espectro de ressonância magnética de hidrogênio está exibido na Figura 29.

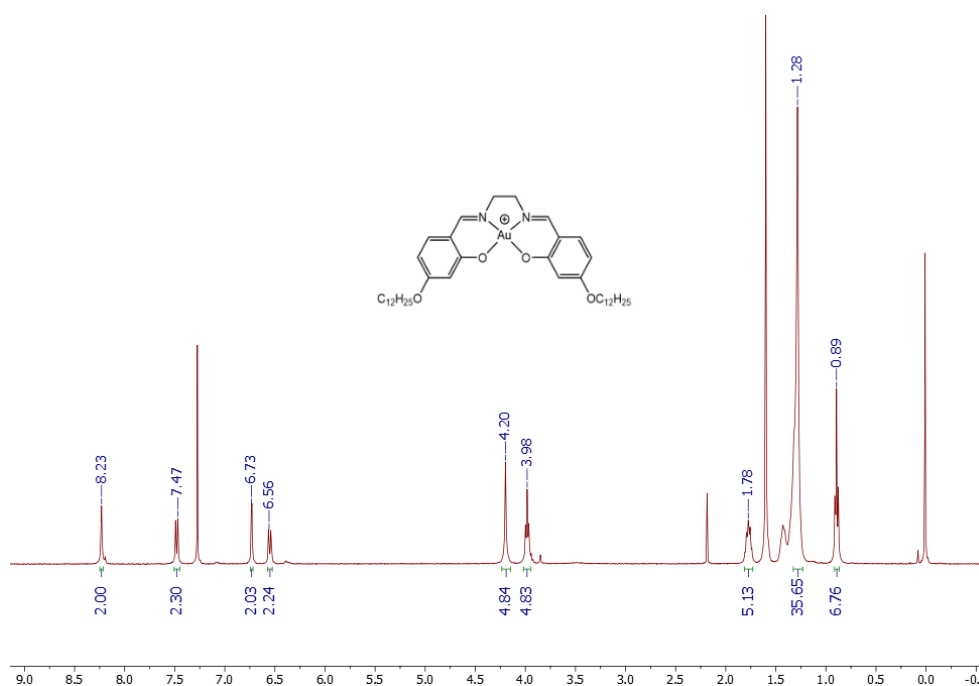


Figura 29 – Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do complexo [Au(salen)]PF<sub>6</sub>.

O espectro de RMN deste complexo é igual ao sintetizado com íon AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, porém há um pequeno deslocamento dos sinais para região de menor campo. O hidrogênio da imina, por exemplo, tem δ = 8,23 ppm, em comparação com 8,31 ppm do complexo com tetracloroaurato. Isso pode ser atribuído à maior capacidade coordenante do AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> em comparação com o PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, que pode formar pontes de cloreto entre moléculas de complexo, diminuindo a densidade eletrônica e desblindando os hidrogênios.

### 5.1.6.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro no infravermelho do composto confirmou a estrutura do complexo e natureza do contraíon e está exibido na Figura 30.

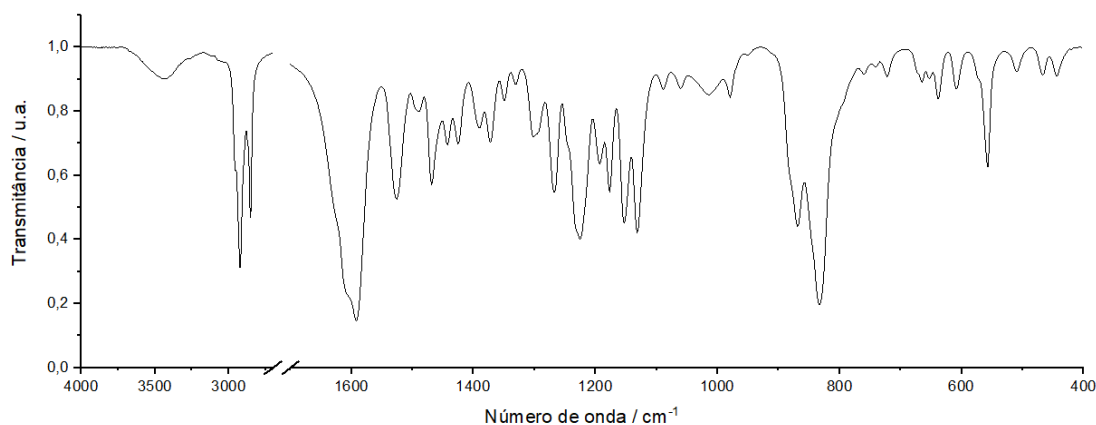


Figura 30 – Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo  $[\text{Au}(\text{salen})]\text{PF}_6$ .

Observa-se que o espectro no infravermelho é igual ao do já discutido complexo com tetracloroaurato, com a adição de duas novas bandas: uma bastante intensa em  $832\text{ cm}^{-1}$  e outra de intensidade média em  $556\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento antissimétrico da ligação P-F e à deformação angular fora do plano das ligações F-P-F, respectivamente. A partir deste espectro, e também do RMN de hidrogênio, é possível afirmar que o complexo sintetizado possui, realmente, o contraíon  $\text{PF}_6^-$ .

## 5.2 Ensaio fotofísicos

### 5.2.1 Ligante salen

O espectro de absorção na região do UV-Visível para este ligante foi obtido em diclorometano (Figura 31) e apresenta três bandas de absorção: em 279, 311 e 400 nm. Para ligantes análogos na literatura<sup>29,30</sup>, a banda em 311 nm é atribuída a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , enquanto o ombro em 400 nm, às transições entre os orbitais moleculares da imina e do anel aromático.

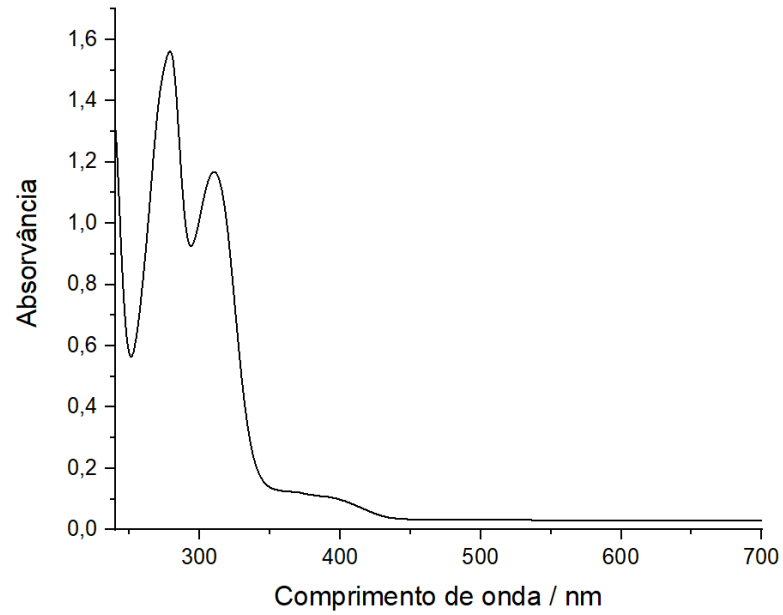


Figura 31 – Espectro de absorção molecular na região do UV-Visível do ligante salen em diclorometano a  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

Como visto a seguir na Figura 32, o ligante apresentou emissão em diclorometano no comprimento de onda de 457 nm ( $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$ ).

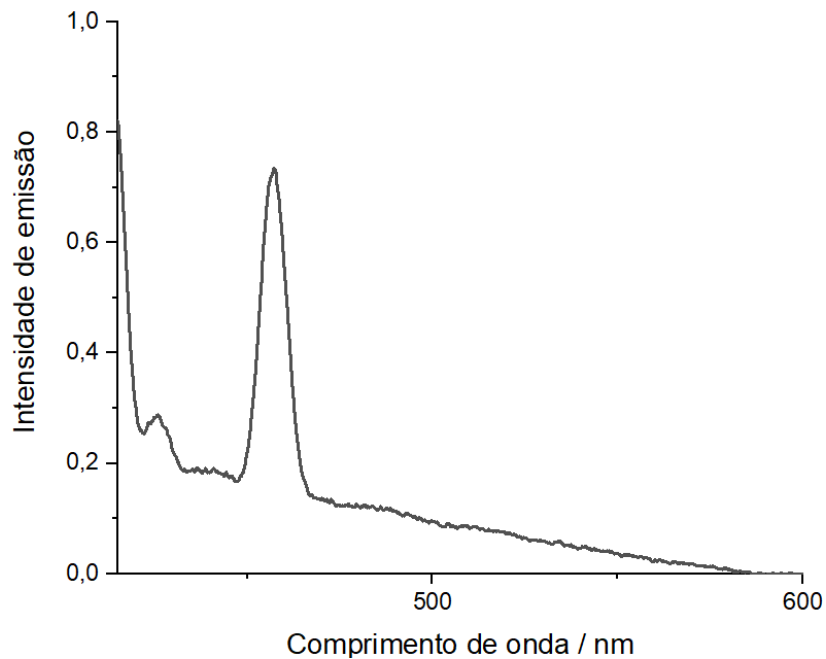


Figura 32 - Espectro de emissão do ligante salen ( $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$ ) em diclorometano a  $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

## 5.2.2 Complexo [Au(salen)]AuCl<sub>4</sub>

### 5.2.2.1 Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Visível

O espectro de absorção do complexo foi obtido em diclorometano a concentrações entre  $5 \times 10^{-6}$  e  $5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e está exibido na Figura 33.

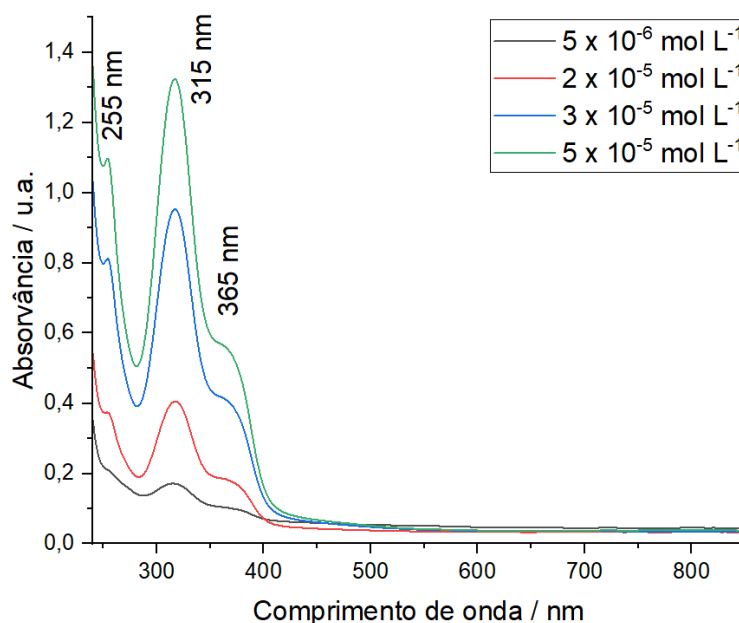


Figura 33 – Espectros de absorção molecular na região do UV-Visível do complexo [Au(salen)]AuCl<sub>4</sub> em diclorometano.

É possível observar três bandas de absorção na região do ultravioleta: em 255, 315 ( $\epsilon = 28.000$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) e 365 nm. A partir da sobreposição dos espectros do ligante com o do complexo (Figura 34), é notável o aumento da intensidade da banda com máximo em 365 nm, que em um estudo teórico de um complexo análogo<sup>31</sup>, é atribuída a uma transferência de carga metal-ligante.

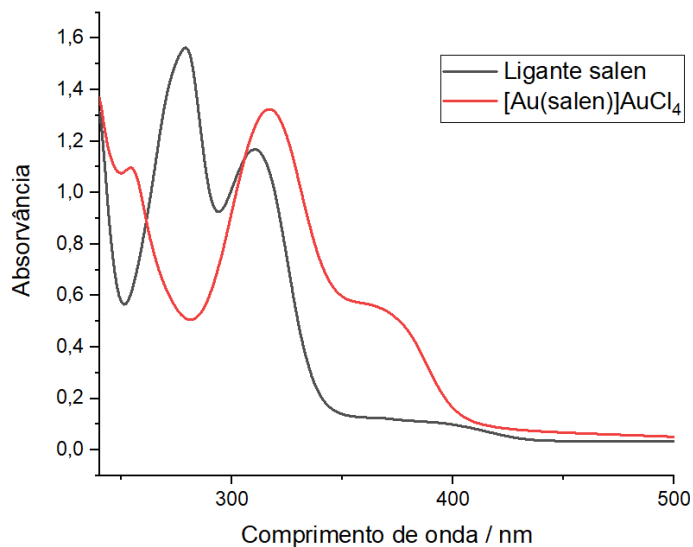


Figura 34 - Sobreposição dos espectros de absorção do ligante salen e do complexo  $[\text{Au}(\text{salen})]\text{AuCl}_4$  em diclorometano à concentração de  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

Essa atribuição foi confirmada experimentalmente pela medição do espectro em solventes de polaridades distintas (ciclohexano, acetato de etila e acetonitrila, em ordem crescente de polaridade), exibido na Figura 35, onde se observou o deslocamento desta banda.

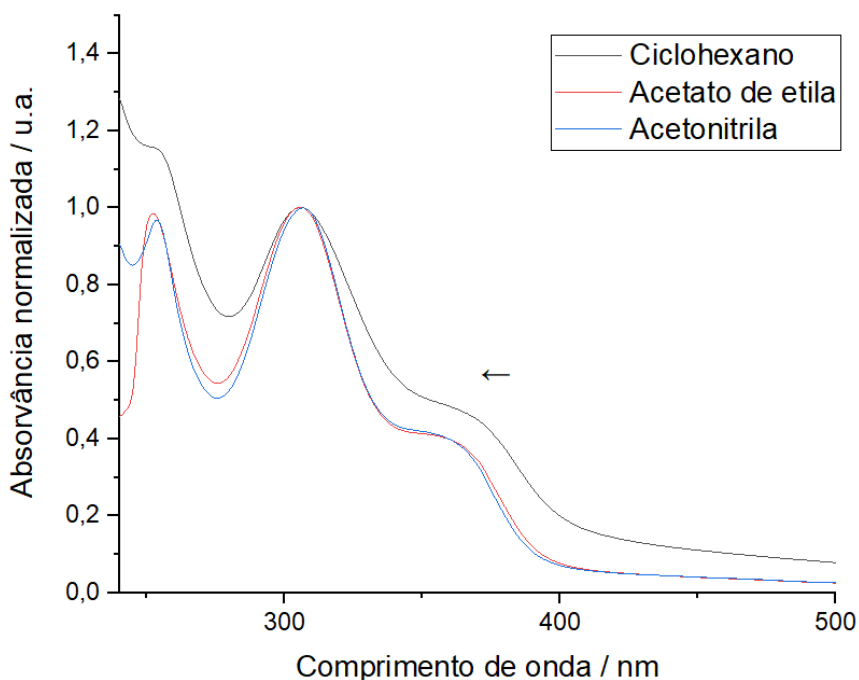


Figura 35 – Espectros de absorção molecular na região do UV-Visível normalizados do complexo  $[\text{Au}(\text{salen})]\text{AuCl}_4$  em diferentes solventes. A seta indica a direção de deslocamento solvatocrômico com o aumento da polaridade.

Este efeito, chamado solvatocromismo, é característico de bandas de transição de carga, e o aumento da energia de absorção com a polaridade caracteriza esta como acontecendo no sentido metal  $\rightarrow$  ligante<sup>32</sup>, que é possível pela natureza  $\pi$ -receptora da imina. Como as outras bandas não apresentaram deslocamento e são compatíveis com o perfil de absorção do ligante, podem ser atribuídas a transições intraligante.

### 5.2.2.2 Espectroscopia de fluorescência

O espectro de emissão do complexo  $[\text{Au}(\text{salen})]\text{AuCl}_4$ , com comprimento de onda de excitação de 365 nm, foi obtido em diclorometano na concentração de  $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e está exibido na Figura 36.

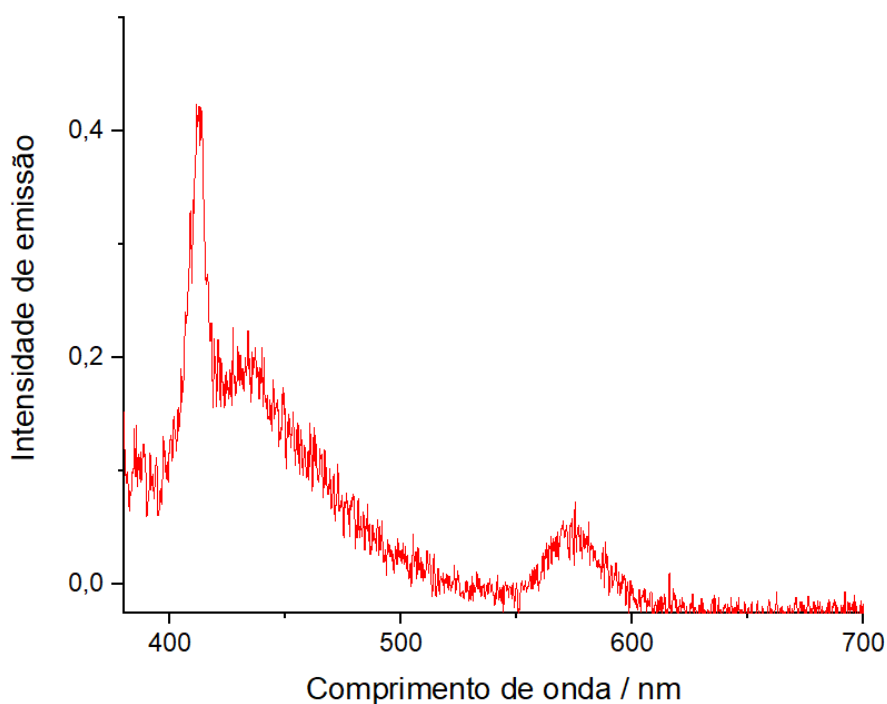


Figura 36 - Espectro de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ ) do complexo  $[\text{Au}(\text{salen})]\text{AuCl}_4$  em diclorometano a  $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

São observadas bandas de emissão nos comprimentos de onda de 412, 434 e 575 nm. Estudos mais aprofundados quanto a natureza emissiva deste composto serão realizados futuramente.

### 5.2.3 Complexo [Au(salen)]PF<sub>6</sub>

A fim de avaliar a influência do contraíon nas propriedades fotofísicas, o complexo com PF<sub>6</sub> também foi avaliado por espectroscopia UV-Vis e de fluorescência.

#### 5.2.3.1 Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Visível

Os espectros foram medidos em diclorometano e em concentrações entre  $5 \times 10^{-6}$  e  $5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e estão exibidos na Figura 38.

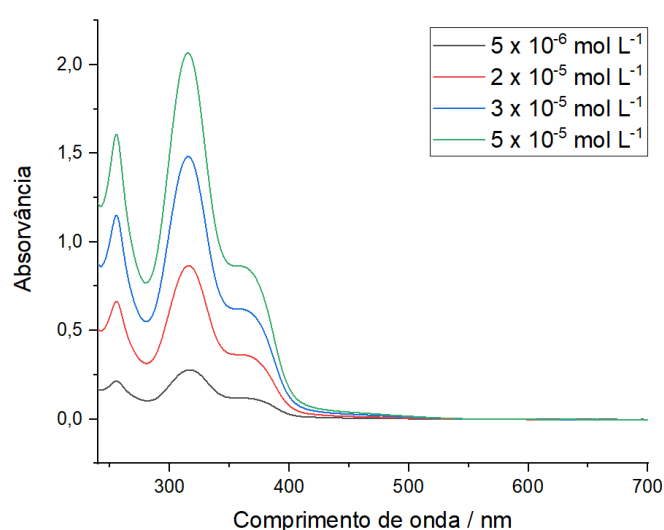


Figura 37 - Espectros de absorção na região do UV-Visível para o complexo [Au(salen)]PF<sub>6</sub>.

Os espectros apresentam três bandas de absorção nos mesmos comprimentos de onda para o complexo com ânion tetracloroaurato: 255, 315 e 365 nm, o que indica que o contraíon tem pouco ou nenhum efeito sobre a diferença de energia entre os estados eletrônicos do complexo.

#### 5.2.3.2 Espectroscopia de fluorescência

O espectro de emissão do complexo [Au(salen)]PF<sub>6</sub>, com comprimento de onda de excitação de 365 nm, foi obtido em diclorometano na concentração de  $5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e está exibido na Figura 39.

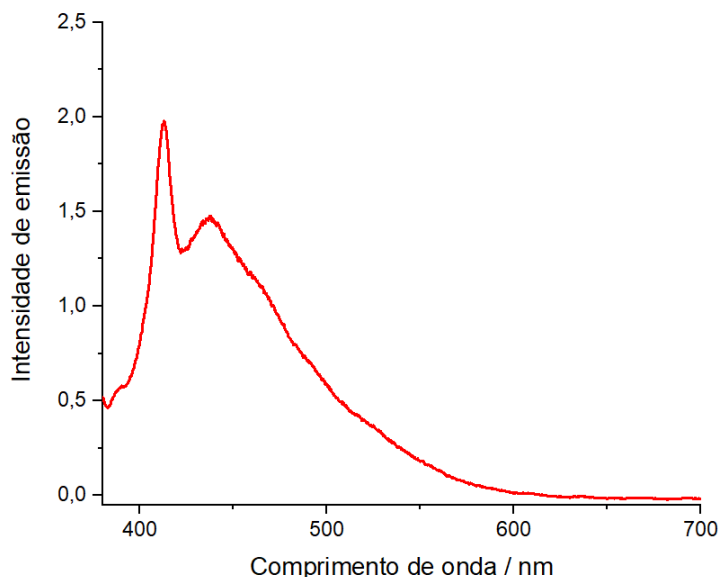


Figura 38 – Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 365$  nm) do complexo  $[Au(salen)]PF_6$  em diclorometano a  $5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

Observa-se, tal como para o complexo com tetracloroaurato, as bandas de emissão em 412 e 434 nm. Maiores estudos de emissão desses compostos serão realizados futuramente, incluindo a medição de espectros resolvidos no tempo e a fosforescência com variação de temperatura, até 60 K.

### 5.3 Propriedades térmicas e mesomórficas

O ligante e os complexos sintetizados neste trabalho foram analisados por microscopia ótica com luz polarizada (MOLP) para a determinação de suas temperaturas de transições de fase, bem como a natureza de possíveis mesofases formadas.

#### 5.3.1 Ligante salen

O ligante salen apresentou uma transição da fase cristalina para uma mesofase nemática (N), onde as moléculas em formato de bastão estão dispostas de forma que apontam para um mesmo eixo diretor, mas mantêm a fluidez do estado líquido. Embora neste trabalho a molécula do ligante tenha sido representada na conformação em que ocorre a coordenação ao centro metálico (eclipsada, que não lembra um formato alongado), é importante ressaltar que a ponte CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> possui livre rotação e

a conformação mais estável deve ser aquela que mantém os grupos mais volumosos o mais longe possível um do outro, por isso justifica-se o formato calamítico da unidade mesogênica.

A atribuição da natureza da mesofase foi feita baseada na textura (Figura 40) apresentada no MOLP com os polarizadores cruzados, onde foi observado o efeito de “*schlieren*” (do alemão, onda), característico de mesofases nemáticas. No entanto, mesofases esmétricas também podem apresentar o mesmo efeito, logo, é necessário o uso de outras técnicas para a confirmação, especialmente a difração de raios X.



Figura 39 - Textura da mesofase nemática do ligante salen observada no microscópio óptico de luz polarizada.

No aquecimento, as temperaturas de transição foram de 85 °C (Cristal → Mesofase) e 106 °C (Mesofase → Líquido isotrópico), enquanto no resfriamento, de 102 °C (Líquido isotrópico → Mesofase) e 75 °C (Mesofase → Cristal). Embora vários complexos metálicos com esse ligante já tenham sido reportados na literatura<sup>33</sup>, não há relato da existência dessa fase líquido-cristalina, provavelmente porque a maior parte dos complexos foram sintetizados em uma reação one-pot da etilenodiamina, aldeído e sal do metal correspondente, sem isolar o ligante.

### 5.3.2 Complexos [Au(salen)]AuCl<sub>4</sub> e [Au(salen)]PF<sub>6</sub>

Em contraste com vários complexos reportados com este ligante que apresentam mesofases colunares, principalmente o de platina(II)<sup>34</sup>, outro íon de configuração d<sup>8</sup> da terceira série de transição, não foi observada nenhuma mesofase para os complexos, que apresentaram uma transição da fase cristalina para o líquido isotrópico, com imediata decomposição na temperatura de 192°C. Isso deve ser atribuído à natureza iônica do complexo, que modifica a sua forma de empacotamento.

Como já é esperado para compostos iônicos<sup>35</sup>, a temperatura de decomposição também foi menor do que o reportado para o complexo de platina, que tem uma transição da mesofase colunar hexagonal ao líquido isotrópico, sem se decompor, em 205°C.

## 6. CONCLUSÃO

Neste estudo, os objetivos de planejar as estruturas e desenvolver as rotas sintéticas eficientes para a preparação dos compostos almeçados foram alcançados para ambos os ligantes e para o complexo  $[\text{Au}(\text{salen})]\text{AuCl}_4$ . Uma adaptação da rota sintética forneceu, com sucesso, a troca do contraíon do complexo para  $\text{PF}_6^-$ . O composto  $[\text{Au}(\text{salophen})]^+$  não pode ser sintetizado, pois houveram problemas de hidrólise do ligante, que possui precursores bastante instáveis. Todos os compostos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e de análise elementar.

As medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis proporcionaram a atribuição de bandas de transição do ligante e dos complexos, que não dependem da natureza do contraíon. As medidas de espectroscopia de emissão revelaram que os compostos de coordenação sintetizados possuem bandas de emissão na faixa de 410 – 450 nm, sendo necessária a investigação dessa propriedade de forma resolvida no tempo e a temperaturas criogênicas para elucidação da natureza emissiva dos compostos.

Um dos ligante sintetizados neste trabalho apresentou comportamento líquido cristalino entre as temperaturas de 75 e 106°C e a fase foi atribuída como nemática, mas é necessário a realização de mais análises para a confirmação, especialmente a técnica de difração de raios X. Nenhum complexo sintetizado apresentou mesofase, ocorrendo a decomposição térmica imediatamente após a transição ao líquido isotrópico.

## 7. REFERÊNCIAS

1. Sparavigna, A. C. (2019). The Earliest Researches on Liquid Crystals. *HAL*. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3365347>
2. Mitov, M. (2014). Liquid-crystal science from 1888 to 1922: Building a revolution. Em *ChemPhysChem* (Vol. 15, Número 7, p. 1245–1250). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/cphc.201301064>
3. Kutz, M. da S., Suassuna e Bega, L. A., Francener, C., Farias, G., de Campos, F. A., Bock, H., Bechtold, I. H., Molin, F., & Westphal, E. (2025). A non-symmetric room-temperature tristiazolotriazine liquid crystal. *Journal of Molecular Structure*, 1321. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139996>
4. de Oliveira, W. A., Alaasar, M., Cao, Y., & Westphal, E. (2025). 1,4-Bis(Acylhydrazone)-Based Polycatenar Liquid Crystals: Self-Assembly, Molecular Switching, and Gelation Properties. *ACS Omega*. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c00974>
5. Mederos, L., Velasco, E., & Martínez-Ratón, Y. (2014). Hard-body models of bulk liquid crystals. Em *Journal of Physics Condensed Matter* (Vol. 26, Número 46). Institute of Physics Publishing. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/46/463101>
6. Giroud-Godquin, A. -M, & Maitlis, P. M. (1991). Metallomesogens: Metal Complexes in Organized Fluid Phases. Em *Angewandte Chemie International Edition in English* (Vol. 30, Número 4, p. 375–402). <https://doi.org/10.1002/anie.199103751>
7. Malthete, J., & and Billard, J. (1976). Mesomorphic Derivatives Of Ferrocene. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 34(5), 117–121. <https://doi.org/10.1080/15421407608083898>
8. Giroud, A. M., & and Mueller-westewoff, U. T. (1977). Mesomorphic Transition Metal Complexes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 41(1), 11–13. <https://doi.org/10.1080/01406567708071945>
9. Castellano, J. A. (1991). Liquid crystal display applications past, present & future. *Liquid Crystals Today*, 1(1), 4–6. <https://doi.org/10.1080/13583149108628568>

10. International Union of Pure and Applied Chemistry. (2025). "luminescence" in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 5th ed. <https://doi.org/doi:10.1351/goldbook.L03641>
11. Wardle, B. (2009). *Principles and Applications of Photochemistry* (1<sup>o</sup> ed). Wiley.
12. W. Pfennig, B. (2022). *Principles of Inorganic Chemistry* (Wiley, Org.; 2nd ed).
13. Miessler, G. L., Fischer, P. J., & Tarr, D. A. (2014). *Química Inorgânica* (5a edição). Pearson.
14. Sajoto, T., Djurovich, P. I., Tamayo, A. B., Oxgaard, J., Goddard, W. A., & Thompson, M. E. (2009). Temperature dependence of blue phosphorescent cyclometalated Ir(III) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 131(28), 9813–9822. <https://doi.org/10.1021/ja903317w>
15. Yersin, H., Rausch, A. F., Czerwieniec, R., Hofbeck, T., & Fischer, T. (2011). The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs. Em *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 255, Números 21–22, p. 2622–2652). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.01.042>
16. Pyykkö, P. (2004). Theoretical chemistry of gold. Em *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 43, Número 34, p. 4412–4456). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/anie.200300624>
17. Jha, G., & Heine, T. (2022). DFTB Parameters for the Periodic Table: Part III, Spin-Orbit Coupling. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 18(7), 4472–4481. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.2c00376>
18. Wong, K. M. C., Zhu, X., Hung, L. L., Zhu, N., Yam, V. W. W., & Kwok, H. S. (2005). A novel class of phosphorescent gold(III) alkynyl-based organic light-emitting devices with tunable colour. *Chemical Communications*, 23, 2906–2908. <https://doi.org/10.1039/b503315b>
19. Cheng, G., Chan, K. T., To, W. P., & Che, C. M. (2014). Color tunable organic light-emitting devices with external quantum efficiency over 20% based on strongly luminescent gold(III) complexes having long-lived emissive excited states. *Advanced Materials*, 26(16), 2540–2546. <https://doi.org/10.1002/adma.201304263>

20. Lee, C. H., Tang, M. C., Cheung, W. L., Lai, S. L., Chan, M. Y., & Yam, V. W. W. (2018). Highly luminescent phosphine oxide-containing bipolar alkynylgold(III) complexes for solution-processable organic light-emitting devices with small efficiency roll-offs. *Chemical Science*, 9(29), 6228–6232. <https://doi.org/10.1039/c8sc02265h>
21. Parker, R. R., Liu, D., Yu, X., Whitwood, A. C., Zhu, W., Williams, J. A. G., Wang, Y., Lynam, J. M., & Bruce, D. W. (2021). Synthesis, mesomorphism, photophysics and device performance of liquid-crystalline pincer complexes of gold(III). *Journal of Materials Chemistry C*, 9(4), 1287–1302. <https://doi.org/10.1039/d0tc04839a>
22. Zhou, D., To, W., Tong, G. S. M., Cheng, G., Du, L., Phillips, D. L., & Che, C. (2020). Tetradentate Gold(III) Complexes as Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Emitters: Microwave-Assisted Synthesis and High-Performance OLEDs with Long Operational Lifetime. *Angewandte Chemie*, 132(16), 6437–6444. <https://doi.org/10.1002/ange.201914661>
23. Kunkely, H., & Vogler, A. (2001). Optical properties of boron, gallium and gold complexes with salen ligands. Emission from intraligand excited states under ambient conditions. *Inorganica Chimica Acta*, 321(1), 171–174. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00508-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00508-4)
24. Lo, V. K. Y., Liu, Y., Wong, M. K., & Che, C. M. (2006). Gold(III) salen complex-catalyzed synthesis of propargylamines via a three-component coupling reaction. *Organic Letters*, 8(8), 1529–1532. <https://doi.org/10.1021/ol0528641>
25. Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2014). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (7<sup>o</sup> ed). Wiley.
26. A. Debacher, N., Spinelli, A., & da Graça Nascimento, M. (2008). *Manual de regras básicas de segurança para laboratórios de química*. Universidade Federal de Santa Catarina. <https://qmcbasica.paginas.ufsc.br/manual-de-regras-basicas-de-seguranca-para-laboratorios-de-quimica/>
27. Barnholtz, S. L., Lydon, J. D., Huang, G., Venkatesh, M., Barnes, C. L., Ketring, A. R., & Jurisson, S. S. (2001). Syntheses and characterization of gold(III) tetradentate schiff base complexes. X-ray crystal structures of

- [Au(sal2pn)]Cl·2.5H<sub>2</sub>O and [Au(sal2en)]PF<sub>6</sub>. *Inorganic Chemistry*, 40(5), 972–976. <https://doi.org/10.1021/ic001073m>
28. Wood, S. A. (1991). LETTER Gold-chloride complexes in very acidic aqueous solutions and at temperatures 25-300°C: A laser Raman spectroscopic study. *Em Geochrmca d Cosmochimica Acra* (Vol. 55).
29. Hariharan, P. S., & Anthony, S. P. (2015). Substitutional group dependent colori/fluorimetric sensing of Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions by simple Schiff base chemosensor. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136(PC), 1658–1665. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.10.061>
30. Räsänen, M. T., Klinga, M., Leskelä, M., Nieger, M., & Repo, T. (2010). Structural and spectroscopic characterization of Cu(salen) complexes bearing long alkoxy chains. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(24), 4280–4289. <https://doi.org/10.1080/00958972.2010.533762>
31. Tong, G. S. M., Chow, P. K., To, W. P., Kwok, W. M., & Che, C. M. (2014). A theoretical investigation into the luminescent properties of d 8-transition-metal complexes with tetradentate Schiff base ligands. *Chemistry - A European Journal*, 20(21), 6433–6443. <https://doi.org/10.1002/chem.201304375>
32. Gonciarz, A., Żuber, M., & Zwoździak, J. (2018). Spectrochemical Properties and Solvatochromism of Tetradentate Schiff Base Complex with Nickel: Calculations and Experiments. *ChemistryOpen*, 7(9), 677–687. <https://doi.org/10.1002/open.201800100>
33. Hoshino, N. (1998). Liquid crystal properties of metal–salicylaldimine complexes.: Chemical modifications towards lower symmetry1Dedicated to Professor Daryle H. Busch.1. *Coordination Chemistry Reviews*, 174(1), 77–108. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00129-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00129-5)
34. Abe, Y., Takagi, Y., Nakamura, M., Takeuchi, T., Tanase, T., Yokokawa, M., Mukai, H., Megumi, T., Hachisuga, A., & Ohta, K. (2012). Structural, photophysical, and mesomorphic properties of luminescent platinum(II)-salen Schiff base complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 392, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.02.041>
35. Kapernaum, N., Lange, A., Ebert, M., Grunwald, M. A., Haege, C., Marino, S., Zens, A., Taubert, A., Giesselmann, F., & Laschat, S. (2022). Current Topics in

Ionic Liquid Crystals. Em *ChemPlusChem* (Vol. 87, Número 1). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/cplu.202100397>