

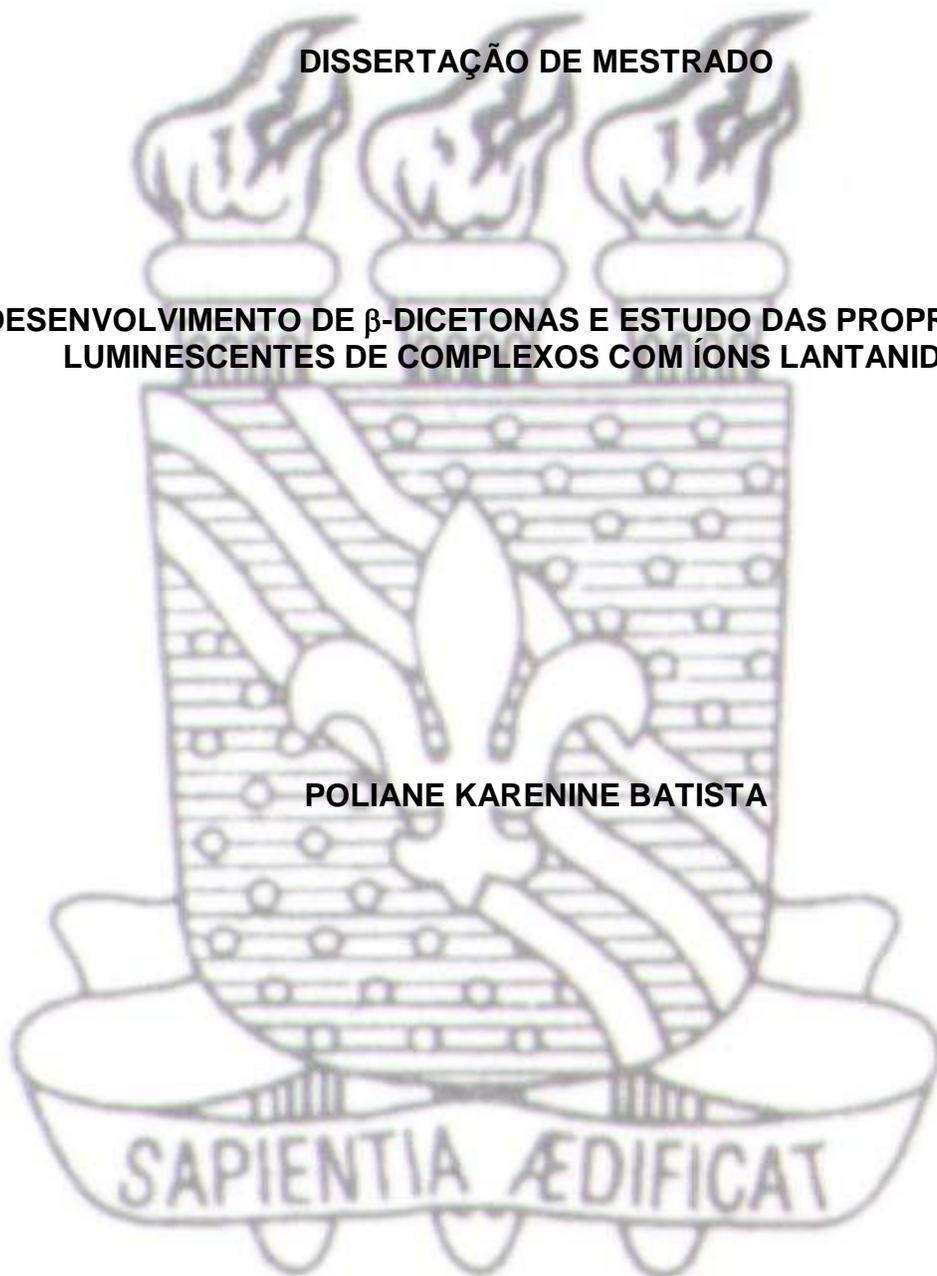


**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DE β -DICETONAS E ESTUDO DAS PROPRIEDADES
LUMINESCENTES DE COMPLEXOS COM ÍONS LANTANÍDEOS**

POLIANE KARENINE BATISTA



*João Pessoa – PB
Dezembro/2011*



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DE β -DICETONAS E ESTUDO DAS PROPRIEDADES
LUMINESCENTES DE COMPLEXOS COM ÍONS LANTANÍDEOS

Poliane Karenine Batista*

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química Orgânica.

Orientadora: Juliana Alves Vale
2º orientador: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

*Bolsista (Capes)

João Pessoa – PB
Dezembro/2011

*B333d Batista, Poliane Karenine.
Desenvolvimento de β -dicetonas e estudo das
propriedades luminescentes de complexos com íons
lantanídeos / Poliane Karenine Batista.--João Pessoa,
2011.*

116f. : il.

*Orientadores: Juliana Alves Vale, Ercules
Epaminondas de Sousa Teotonio*

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

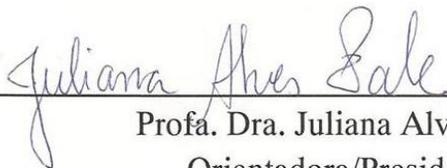
*1. Química Orgânica. 2. Lantanídeos. 3. β -dicetonas.
4. Complexos de íons lantanídeos.*

UFPB/BC

CDU: 547(043)

Desenvolvimento de β -Dicetonas e Estudo das Propriedades Luminescentes de Complexos com Íons Lantanídeos.

Dissertação de Mestrado de Poliane Karenine Batista aprovada pela banca examinadora em 21 de dezembro de 2011:



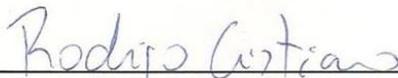
Profª. Dra. Juliana Alves Vale
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
2º. Orientador



Prof. Dr. Severino Alves Júnior
Examinador



Prof. Dr. Rodrigo Cristiano
Examinador

Dedico este trabalho aos meus pais Manuel Arsênio Batista e Josefa Lúcia Miranda Batista e ao meu irmão Tales Arsênio Batista, pelo amor, confiança e apoio nos momentos difíceis. A Luiz Carlos Rodrigues Chaves pelo apoio, compreensão e amor em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me fazer superar as barreiras da vida.

A todos os meus familiares por estarem sempre ao lado.

A professora Dr^a. Juliana Alves Vale pela orientação, pela compreensão que teve diante de minhas limitações e dedicação demonstrada durante a realização desse trabalho.

Ao professor Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio, pela orientação, colaboração, ensinamentos e auxílio na concretização desse trabalho.

A João Batista, Jacqueline, Gilvan e Yen Galdino pelo auxílio e discussões dentro e fora da sala de aula e dos laboratórios.

Aos professores Dr. Mário Vasconcellos e Dr. Wagner Faustino pelas sugestões concedidas.

Aos colegas de curso e de laboratório: Clarissa, Cláudio Jr., Danilo Alves, Danillo Araújo, Dariston, Edite Larissa, Evandro, Egberto, Fabio, Francisco Seixas, Franklin, Gabriella, Geórgia Batista, Gleidistony de Almeida, Isabelle Peixoto, Israel, Iran, Juliana Figueroa, Juliana Soares, Haryane, Hundemberg, Jonas, Líbia, Lucas Abreu, Márcia, Maria Cláudia, Michelle Menezes, Mirella, Rafaella Camilla, Saloana, Sarah, Saulo, Suervy, Victor Hugo, pelos momentos compartilhados e pelas conversas que me ajudaram na concretização desse trabalho.

À Universidade Federal da Paraíba, ao PPGQ (Programa de Pós-Graduação em Química) e seu corpo docente pela oportunidade de realização desse trabalho.

A Secretaria de Pós-Graduação do Departamento de Química da UFPB pela paciência e disponibilidade no atendimento.

A Capes, pela concessão da bolsa de estudo.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para que o presente trabalho se tornasse realidade.

*“Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor,
mas lutamos para que o melhor fosse feito.
Não somos o que deveríamos ser,
não somos o que iremos ser,
mas graças à Deus,
não somos o que éramos”.*
(Martin Luther King)

RESUMO

Os complexos de íons lantanídeos vêm sendo intensivamente aplicados em diversas áreas do conhecimento. A maioria dessas aplicações depende das propriedades catalíticas e espectroscópicas dos íons lantanídeos trivalentes. Neste contexto, o presente trabalho envolve a síntese de duas classes de ligantes bifuncionalizados com bases nitrogenadas e β -dicetonas (classes A e B), visando futuras aplicações como catalisadores para reações orgânicas e/ou sensores químicos. Da classe A, compostos mistos de β -dicetonas e ligantes bidentados nitrogenados, como 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina foram projetados, entretanto não obteve-se sucesso na última etapa da síntese. Três ligantes mistos de β -dicetonas e piridina, 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (**12**) (classe A), 1,3-metil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (**16**) e 1,3-difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (**17**) (classe B), foram obtidos com rendimentos moderados. Todos os intermediários de síntese e ligantes sintetizados foram caracterizados por espectrometria de massa, RMN de ^1H e ^{13}C .

Os complexos tris- β -dicetonatos de Eu^{3+} e Gd^{3+} foram sintetizados com o ligante **12**. A capacidade do ligante **12** em doar energia para os íons lantanídeos foi avaliada através dos espectros de luminescência do complexo com íon Gd^{3+} , onde observou-se que o ligante **12** atua como uma “antena” muito eficiente, sensibilizando a luminescência do centro metálico. A partir do complexo do ligante **12** com Eu^{3+} as propriedades espectroscópicas do complexo formado foram investigadas com base nos dados obtidos a partir dos espectros de emissão, excitação e curvas de decaimento de luminescência. A partir dos espectros de emissão foi possível obter uma série de parâmetros espectroscópicos para o complexo do íon Eu^{3+} , onde percebeu-se a ausência das bandas referentes à fluorescência e/ou fosforescência do ligante, sugerindo que os processos de transferência de energia do ligante para os níveis excitados do centro metálico são muito eficientes.

Palavras chaves: Lantanídeos, β -dicetonas, e Complexos de íons lantanídeos

ABSTRACT

The lanthanide complexes have been extensively applied in several fields of knowledge. Most of these applications depend on the catalytic and spectroscopic properties of trivalent lanthanide ions. In this context, this work involves the synthesis of two classes of two-functionalized ligands between bases of nitrogen and β -diketones (classes A and B) order at future applications as catalysts for organic reactions and / or chemical sensors. The Class A, β -diketone linked to bidentate nitrogen ligands such as 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline were designed for this work, however no success was obtained in the last step of the synthesis. Three mixed β -diketones and pyridine ligands: 1,3-phenyl-(4-pyridyl)-propane-1,3 dione (**12**) (Class A), 1,3-methyl-2-(4-pyridyl)-propane-1,3-dione (**16**) and 1,3-diphenyl-2-(4-pyridyl)-propane-1,3-dione (**17**) (class B) were obtained with moderate yields. All synthesized intermediates and synthesized ligands were characterized by mass spectrometry, ^1H and ^{13}C NMR.

The complex tris- β -diketonates of Eu^{3+} and Gd^{3+} were synthesized with the ligand **12**. The ability of the ligand to donate energy to the lanthanide ions was evaluated by the luminescence spectra of the complex between **12** and Gd^{3+} ion, where it was observed that the ligand acts as "antenna" very efficient, sensitizing the luminescence of the metal center. From the complex of ligand **12** with the spectroscopic properties of Eu^{3+} complex formed were investigated based on data obtained from emission, excitation spectras and decay curves luminescence. From the emission spectra was possible to obtain a series of spectroscopic parameters for the complex of the Eu^{3+} ion where it was noticed the absence of the bands related to the fluorescence and / or phosphorescence of the ligand, suggesting that the processes of energy transfer from ligand to the excited levels of the metal center are very efficient.

Keywords: Lanthanides, β -diketones and lanthanides Complexes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Jablonski para o sistema de níveis de energia sendo S_0 estado singlete fundamental, S_1 e S_2 estados singletos excitados, T_1 estado tripleto.	6
Figura 2 - “Efeito antena” em complexos lantanídeos exibindo luminescência. Figura exemplificando um processo de absorção (A), transferência de energia (TE) e emissão de luminescência (E) que ocorre após a excitação de um complexo de europio.	8
Figura 3 - Tautomerismo ceto-enólico apresentado para as β -dicetonas.	9
Figura 4 - Estruturas de β -dicetonas com substituintes alifáticos.	13
Figura 5 - Estruturas de β -dicetonas com substituintes aromáticos e heterocíclicos.	14
Figura 6 - Exemplos de complexos β -dicetonatos de lantanídeos: (a) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (b) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BZA})_2]$, (c) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PZA})]$, (d) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DMAC})_2]$	15
Figura 7 - Catalisador multifuncional com a função de um ácido de Lewis e uma base de Brønsted: AL, ácido de Lewis; B, base de Brønsted; E, eletrófilo; Nu-H, nucleófilo. .	16
Figura 8 - Reação catalisada por complexo heterobimetálico.	17
Figura 9 - Complexos de lantanídeos utilizados como sondas luminescentes.	17
Figura 10 - Representação geral dos ligantes bifuncionalizados.	21
Figura 11 – Representação de complexo heterobimetálico do íon lantanídeo e metal de transição.	25
Figura 12 – Estrutura do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila (2)	27
Figura 13 – Estrutura do Ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico (7).....	31
Figura 14 – Estrutura da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (12) na forma enólica..	33
Figura 15 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona.....	34
Figura 16 - Estruturas do sal hidrocloreto (13) e do sal de sódio (14) da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona	35
Figura 17 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) da 1-(4-Piridil)-propano-2-ona.....	37
Figura 18 - Cromatograma apresentando o produto 3-(4-Piridil)-2,4-pentadiona(16)....	38
Figura 19 – Cromatograma apresentando mistura da 3-(4-Piridil)-2,4-pentadiona (16) e da 1-(4-Piridil)-propano-2-ona (17).....	38
Figura 20 – Estrutura da 1-fenil-2-(4-piridil)-etanona.....	39

Figura 21 - Espectro de absorção na região do infravermelho do [Eu(Py-dk-Ph) ₃ (H ₂ O)]	41
Figura 22 - Espectro de absorção na região do infravermelho do [Gd(Py-dk-Ph) ₃ (H ₂ O)]	41
Figura 23 - Espectro de absorção na região do infravermelho do 1-fenil-3-(4-piridil)- propano-1,3-diona (12).....	42
Figura 24 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-visível do ligante Py-dk- Ph (12) em solução etanólica (10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹), no intervalo de 190 a 500 nm	43
Figura 25 - Espectros de absorção na região do UV-visível dos complexos hidratados do ligante 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona (Py-dk-Ph) (12) contendo os íons Eu ³⁺ (20) e Gd ³⁺ (21) em solução etanólica (10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹), no intervalo de 190 a 500 nm.	44
Figura 26 - Espectro de emissão do ligante (12), no intervalo de 420 a 680nm, registrado a 298 K, no estado sólido.	45
Figura 27 - Espectro de excitação do ligante (12), no intervalo de 270 a 480 nm, registrado a 298 K, no estado sólido.	46
Figura 28 - (a) Diagrama de energia qualitativo do ligante 1-fenil-3-(4-piridil)-propano- 1,3-diona (Py-dk-Ph) (12) neutro. (b) Diagrama de energia qualitativo do ligante 1-fenil- 3-(4-piridil)-propano-1,3-diona (Py-dk-Ph) (12) na forma do sal hidrocloreto (14).....	47
Figura 29 – Diferença dos níveis de energia dos ligantes orgânicos e do íon Gd ³⁺ . CI: conversão interna e TE: Transferência de energia.....	48
Figura 30 - Espectro de excitação do complexo [Gd(Py-dk-Ph) ₃ (H ₂ O)] (21), no intervalo de 280 a 530 nm, registrado a 77 K, no estado sólido.	49
Figura 31 - Espectro de emissão do complexo [Gd(Py-dk-Ph) ₃ (H ₂ O)] (21), no intervalo de 400 a 720 nm, registrado a 77 K, no estado sólido.	50
Figura 32 - Espectro de excitação do complexo [Eu(Py-dk-Ph) ₃ (H ₂ O)] (20), no intervalo de 270 a 590 nm, registrado a 298 K, no estado sólido.	51
Figura 33 - Espectro de excitação do complexo [Eu(Py-dk-Ph) ₃ (H ₂ O)] (20), no intervalo de 270 a 590 nm, registrado a 77 K, no estado sólido.	52
Figura 34 - Espectro de emissão do complexo [Eu(Py-dk-Ph) ₃ (H ₂ O)] (20), no intervalo de 420 a 750 nm, registrado a 77 K, no estado sólido.	53

Figura 35 - Curva de decaimento de luminescência dos níveis emissores para o complexo [Eu(Py-dk-Ph) ₃ (H ₂ O)] (20), registrado a 298 K, no estado sólido.....	55
Figura 36 – Estrutura do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila	64
Figura 37 – Estrutura da 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina	65
Figura 38 – Estrutura da 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina.....	65
Figura 39 – Estrutura do Ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico	66
Figura 40 – Estrutura do 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxilato de dietila	66
Figura 41 – Estrutura da Isonicotinato de metila	67
Figura 42 – Estrutura da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (Py-dk-Ph) (12)	68
Figura 43 – Estrutura da 3-(4-piridil)-pentano-2,4-diona (16)	69
Figura 44 – Estrutura da 1,3-difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona.....	70

LISTA DE ESPECTROS

Espectro 1 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila (2).....	74
Espectro 2 - Expansão do espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila (2) na região de 7.8 ppm a 9.0 ppm	75
Espectro 3 - Expansão do espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila (2) na região de 1.3 ppm a 4.6 ppm	76
Espectro 4 - Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 50 MHz) do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila (2).....	77
Espectro 5 - Espectro de massa do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila (2)	78
Espectro 6 - Espectro de massa do 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (5)	78
Espectro 7 - Espectro de massa do 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina (6).....	78
Espectro 8 - Espectro de RMN ^1H (DMSO, 400 MHz) do ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico (7)	79
Espectro 9 - Expansão do espectro de RMN ^1H (DMSO, 400 MHz) do ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico (7) na região de 8.0 ppm a 9.0 ppm	80
Espectro 10 - Espectro de RMN ^{13}C (DMSO, 100 MHz) do ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico (7)	81
Espectro 11 - Espectro de massa 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxilato de dietila (8).....	82
Espectro 12 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxilato de dietila (8).....	82
Espectro 13 - Expansão do espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz)do 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxilato de dietila (8) na região de 1.2 ppm a 8.8 ppm	83
Espectro 14 - Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz)do 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxilato de dietila (8).....	84
Espectro 15 - Espectro de massa do Isonicotinato de metila (11)	85
Espectro 16 - Espectro de massa da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (12).....	85
Espectro 17 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (12)	86

Espectro 18 - Expansão do espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (12) na região de 6.6 a 9.2 ppm.....	87
Espectro 19 - Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 50 MHz) da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (Py-dk-Ph) (12)	88
Espectro 20 - Espectro de RMN ^1H (MeOD, 200 MHz) do sólido obtido da fase aquosa (13) da reação de obtenção da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (Py-dk-Ph) (12) após adição de NaHCO_3	89
Espectro 21 -Expansão do espectro de RMN ^1H (MeOD, 200 MHz) do sólido obtido da fase aquosa (13) da reação de obtenção da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (Py-dk-Ph) (12) após adição de NaHCO_3 na região de 7.4 a 9.2 ppm.....	90
Espectro 22 - Espectro de massa da 3-(4-piridil)-pentano-2,4-diona (16).....	91
Espectro 23 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) da 1-(4-Piridil)-propano-2-ona (17).....	91
Espectro 24 - Expansão do espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) 1-(4-Piridil)-propano-2-ona (17) na região de 6.9 a 8.7 ppm.....	92
Espectro 25 - Expansão do espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) 1-(4-Piridil)-propano-2-ona (17) na região de 2.8 a 3.9 ppm.....	93
Espectro 26 - Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz) da 1-(4-Piridil)-propano-2-ona (17).....	94
Espectro 27 – Espectro de massa da 1-(4-Piridil)-propano-2-ona (17)	95
Espectro 28 - Espectro de massa da 1,3-Difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (18) ...	95
Espectro 29 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) da 1,3-Difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (18).....	96
Espectro 30 - Expansão do espectro RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) da 1,3-Difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (18) na região de 7.8 a 8.9 ppm	97
Espectro 31 - Expansão do espectro RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) da 1,3-Difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (18) na região de 6.9 a 7.9 ppm	98
Espectro 32 - Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) da 1,3-Difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (18).....	99
Espectro 33 - Expansão do espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) da 1,3-Difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (18) na região de 122 e 135 ppm	100

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

δC	Deslocamento químico dos picos nos espectros de RMN ^{13}C
δH	Deslocamento químico dos picos nos espectros de RMN 1H
H	Eficiência quântica de emissão
Ω_2, Ω_4	Parâmetros de intensidade da transição
A_{nrad}	Taxa de decaimento não-radiativa
A_{rad}	Taxa de decaimento radiativa
A_{total}	Taxa de decaimento total
AcOEt	Acetato de etila
Bipy	2,2'-bipiridina
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
$CDCl_3$	Clorofórmio deuterado
DMSO- d_6	Dimetil sulfóxido deuterado
GC	<i>Gas Chromatograph</i> (Cromatógrafo Gasoso)
GCMS	<i>Gas Chromatograph Mass Spectrometer</i> (Espectrômetro de Massas acoplado ao Cromatógrafo Gasoso)
MeOD	Metanol deuterado
OLEDs	Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (<i>Organic Light-Emitting Devices</i>)
Phen	1,10-fenantrolina
R_{02}	Parâmetro relacionado ao grau de mistura dos estados 7F_0 e 7F_2
RMN 1H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN ^{13}C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
TR	Terras Raras

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	2
1.1	Lantanídeos	2
1.2	Ligantes Orgânicos e efeito antena nos complexos de íons lantanídeos	5
1.3	β -Dicetonas	9
1.4	Complexos de Íons Lantanídeos com ligantes β -dicetonas	12
2	OBJETIVOS	19
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
3.1	Planejamento estrutural	21
3.2	Síntese dos ligantes	25
3.2.1	Síntese dos ligantes da classe A	25
3.2.1.1	Síntese da 3,3'-[4,4'-(2,2'-bipiridil)]bis(1-fenilpropan-1,3-diona) (3)	26
3.2.1.2	Síntese da 3,3'-[2,9-(1,10-fenantrolil)]bis(1-fenilpropano-1,3-diona) (9)	29
3.2.1.3	Síntese da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona (Py-dk-Ph) (12)	32
3.2.2	Síntese dos ligantes da classe B	35
3.2.2.1	Síntese da 3-(4-Piridil)-2,4-pentadiona (16)	36
3.2.2.2	Síntese da 1,3-difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (18)	39
3.3	Complexos e espectroscopia eletrônica	40
3.3.1	Síntese dos complexos	40
3.3.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	40
3.3.3	Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	42
3.3.4	Espectros de absorção	43
3.3.5	Espectros de luminescência	45
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	58
4.1	Conclusões	58
4.2	Perspectivas	59
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	61
5.1	Procedimentos gerais	61
5.1.1	Reagentes utilizados	63
5.2	Metodologias: Sínteses Orgânicas	64

5.2.1 Síntese do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila	64
5.2.2 Síntese da 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina	65
5.2.3 Síntese do 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina	65
5.2.4 Síntese do Ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico.....	66
5.2.5 Síntese do 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxilato de dietila	66
5.2.6 Síntese do Isonicotinato de metila	67
5.2.7 Síntese da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (Py-dK-Ph) (12).....	68
5.2.8 Síntese da 3-(4-piridil)-pentano-2,4-diona	69
5.2.9 Síntese da 1,3-Difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (18).....	70
5.3 Metodologias: Sínteses dos complexos.....	71
5.3.1 Síntese dos cloretos de íons lantanídeos	71
5.3.2 Síntese dos complexos tris- β -dicetonatos	71
5.3.2.1 Síntese do complexo de Eu^{3+} (20) com o ligante 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (Py-dk-Ph) (12).....	71
5.3.2.2 Síntese do complexo de Gd^{3+} (21) com o ligante 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (Py-dk-Ph) (12).....	72
APÊNDICES	74

Capítulo 1: Introdução

1 INTRODUÇÃO

1.1 Lantanídeos

Os elementos lantanídeos compreendem os elementos do Ce ao Lu. A classe de elementos conhecidos como terras raras (TR) são os elementos compreendidos do lantânio (La, Z = 57) ao lutécio (Lu, Z = 71), entre os quais se incluem o ítrio (Y, Z = 39) e o escândio (Sc, Z = 21),¹ em virtude de suas propriedades químicas. O termo *terras raras* advém dos primeiros compostos encontrados com esses elementos e *raras* faz referência a sua pouca abundância. Atualmente sabe-se que essa denominação “terras raras” é inadequada ao nos referenciarmos a esses elementos visto que esses elementos não são raros e existem em relativa abundância. Por exemplo, os elementos túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm) que são as *terras raras* (TR) menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm)².

Em virtude de suas propriedades espectroscópicas e magnéticas, esses elementos possuem variadas aplicações dentre elas: lasers, sensores luminescentes, catalisadores de reações orgânicas³, telas luminescentes, sondas para análises biológicas, lasers em fibras ópticas, amplificadores⁴, marcadores em imunologia (fluoroimunoensaios), agentes de contraste (ressonância magnética nuclear)⁵, materiais luminescentes, cintiladores⁶, e também em Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)⁷.

¹ CONNELLY, N.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A. *Nomenclature of Inorganic Chemistry*. Cambridge: IUPAC, 2005, 366 p.

² ISOLANI, P.C.; MARTINS, T.S. Terras Raras: Aplicações industriais e Biológicas. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

³ COTTON, S. *Lanthanide and actinide chemistry*. West Sussex, England: John Wiley and Sons, 2006, 263 p.

⁴ PUCHE, R. S.; CARO, P. *Rare Earths - Cursos de Verano de El Escorial*. Madrid: Editorial Complutense, S.A, 1998, 337 p.

⁵ ALEXANDER, V. Design and Synthesis of Macrocyclic Ligands and Their Complexes of Lanthanides and Actinides. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 273–342, 1995.

⁶ SOUKKA, T.; HÄRMÄ, H. Lanthanide Nanoparticles as Photoluminescent Reporters. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Turku, Finland: Springer, 2011.

⁷ BIAN, Z. Q.; HUANG, C. H. Progress in Electroluminescence Based on Lanthanide Complexes. In: Yersin, H. *Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials*. Germany: Wiley-VCH, 2008.

Os OLEDs são dispositivos resultantes da eletroluminescência de materiais orgânicos, sendo conhecidos desde os anos 60⁸. Um dos primeiros compostos a ser estudado para a fabricação de OLEDs foi o antraceno⁹. Apesar das pesquisas iniciais datarem dos anos 60, apenas nas décadas de 80 e 90 é que seus estudos foram intensificados¹⁰. Atualmente vem recebendo destaque com a proposta para a utilização em monitores com telas planas, em substituição às telas de liquid crystal displays (LCDs)¹¹.

Determinados íons lantanídeos apresentam a propriedade de luminescência. O íon Eu^{3+} apresenta emissão intensa na região do vermelho, o íon Tb^{3+} na região do verde. Suas configurações eletrônicas conferem propriedades químicas e físicas semelhantes, como o estado de oxidação trivalente (+3), termodinamicamente mais estável, sendo característico da grande maioria dos lantanídeos e mais importantes para o estudo da química dos terras raras (TR). Este estado de oxidação (+3) não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções².

Nos íons lantanídeos é verificada a contração lantanídica, propriedade caracterizada pela diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico¹². As propriedades dos átomos/íons de lantanídeos são diretamente ligadas aos seus raios atômicos/iônicos, devido aos processos de atração e/ou repulsão das nuvens eletrônicas com seus respectivos núcleos. Dentre essas propriedades, podemos citar a basicidade (medida da facilidade com que espécies perdem elétrons) que diminui na série dos lantanídeos, tendo em vista que a atração entre nuvem eletrônica e núcleo atômico aumentam com o crescimento do número atômico¹³.

⁸ HUNG, L. S.; CHEN, C. H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Materials Science and Engineering*, v. 39, p. 143–222, 2002.

⁹ (a) POPE, M.; KALLMANN, H. P.; MAGNANTE, P. Electroluminescence in Organic Crystals. *Journal of Chemical Physics*, v. 38, p. 2042-2043, 1963. (b) HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. G. Recombination radiation in anthracene crystals. *Physical Review Letters*, v. 14, p. 229-231, 1965.

¹⁰ KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials. *Chemical Reviews*, v. 102, p. 2357, 2002.

¹¹ ARVAPALLY, R. *Sensitization of lanthanide and organic-based phosphorescence*. 2010. 213f. Dissertation Prepared for the Degree of Doctor Of Philosophy. University of North Texas. 2010.

¹² SASTRI, V.; BUNZLI, J.-C.; RAO, V.; RAYUDU, V.; PERUMAREDDI, J. *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes*. Amsterdam: North-Holland: Elsevier, 2003.

¹³ CARRIJO, R.M.C.; ROMERO, J.R. Oxidações catalíticas e eletrocatalíticas de substratos orgânicos. O cério como oxidante. *Química Nova*, v. 23, n. 3, p. 331-337, 2000.

Deste modo, o lantânio é o mais básico da série e apresenta o maior raio iônico, já o lutécio apresenta menor basicidade e, portanto, possui o menor raio iônico. Essa diferença de basicidade ao longo da série influencia a hidrólise dos íons, a solubilidade dos sais e a formação de espécies complexas. A contração lantanídica deriva-se da blindagem imperfeita que um elétron 4f exerce sobre outro elétron 4f, resultando em um aumento da carga nuclear efetiva ao longo do período¹⁴.

Nos compostos com íons lantanídeos trivalentes, os elétrons do orbital 4f, localizados na parte interna do átomo, são blindados do ambiente químico pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p. Por ocorrer um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes, as interações desses íons com átomos vizinhos são predominantemente iônicas¹⁵.

Os íons lantanídeos trivalentes, segundo a teoria de Pearson são classificados como ácidos duros em virtude de sua baixa polarizabilidade¹⁶ e se coordenam a bases duras que contenham oxigênio e/ou nitrogênio como átomos ligantes, tendo como ordem de coordenação, $F > O > N > S$. Apontando, por conseguinte forte tendência a coordenar-se com a água, carboxilatos, dicetonatos, sulfóxidos, aminas aromáticas bidentadas e seus derivados N-óxido¹⁷.

Com relação ao arranjo espacial, os íons trivalentes são bastante diferentes dos outros íons metálicos trivalentes de mesmo estado de oxidação. Como possuem elevados raios iônicos, exibem, por conseguinte elevado número de coordenação podendo variar de seis até doze, tanto no estado sólido quanto em solução, possuindo como números de coordenação mais comum o oito e o nove².

Todos os íons Ln^{3+} são paramagnéticos exceto os íons Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} , que são diamagnéticos. A propriedade de luminescência dos compostos com esses íons se

¹⁴ TEIXEIRA, L. S. *Estudo das propriedades ópticas dos complexos európio tetraciclina e suas aplicações na detecção de lipoproteínas*. 2010. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo (USP), São Paulo (SP). 2010.

¹⁵ SANTOS, P. T. A. *Novos Materiais Híbridos a Base de ZnAl_2O_4 Dopados com Európio*. 2011. 109f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande (PB). 2011.

¹⁶ PEARSON, G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, p. 3533-3539, 1963.

¹⁷ BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; MENEZES, J. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 303, p. 336–339, 2000.

deve as transições f-f. Como os elétrons 4f são internos, os efeitos do campo dos ligantes são muito fracos. Logo, as propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico e as transições ópticas são geralmente muito finas, as quais são proibidas pela regra de Laporte¹⁸. As transições ópticas 4f - 5d são possíveis e originam bandas mais intensas e mais largas. A luminescência do Eu^{2+} ($4f^7$) e Ce^{3+} ($4f^1$) são exemplos deste tipo de transição¹⁹.

1.2 Ligantes Orgânicos e efeito antena nos complexos de íons lantanídeos

Os íons lantanídeos não têm absortividades molares altas, por isso a luminescência por excitação direta do íon lantanídeo é pouco eficiente. Utiliza-se geralmente um ligante (que possui banda de absorção intraligante intensa e larga)²⁰ que absorve luz e transfere energia para o íon lantanídeo que, por sua vez, emite sua luminescência.

O fenômeno de absorção/emissão de energia (luminescência) pode ser visualizado no diagrama de Jablonski (Figura 1), no qual o estado fundamental S_0 de um composto orgânico é excitado para os estados S_n ou T_n (onde $n = 1, 2$), podendo encontrar diversas formas de dissipação da energia absorvida: (a) decaimento radiativo direto do estado S_n para o estado S_0 (fluorescência); (b) conversão intersistema do estado S_n para um estado T_n , seguido de decaimento radiativo para o estado fundamental (fosforescência); e (c) decaimentos não radiativos dos estados excitados para o estado fundamental da molécula²¹.

¹⁸ MONTEIRO, J. H. S. K. *Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetona tta e o fosfinóxido quelante dppmo*. 2010. 81f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara (SP). 2010.

¹⁹ CONDE, L. M. S. C. *Polímeros naturais para aplicações Biomédicas*. 2011. 79f. Dissertação (Mestrado em Química Medicinal) – Escola de Ciências, Universidade do Minho, Portugal. 2011.

²⁰ (a) KUMAR, K.; TWEEDLE, M.F.; Macrocyclic polyaminocarboxylate complexes of lanthanides as magnetic resonance imaging contrast agents. *Pure and Applied Chemistry*, v. 65, n. 3, p. 515-520, 1993. (b) SÁ, G.F. de; MALTA, O.L.; DONEGA, C.D.; SIMAS, A. M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A; SILVA, E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, p. 165, 2000.

²¹ LAKOWICKZ, J. R. *Principles of Fluorescence spectroscopy. Volume 1, Third Edition*. New York: Springer, 2006.

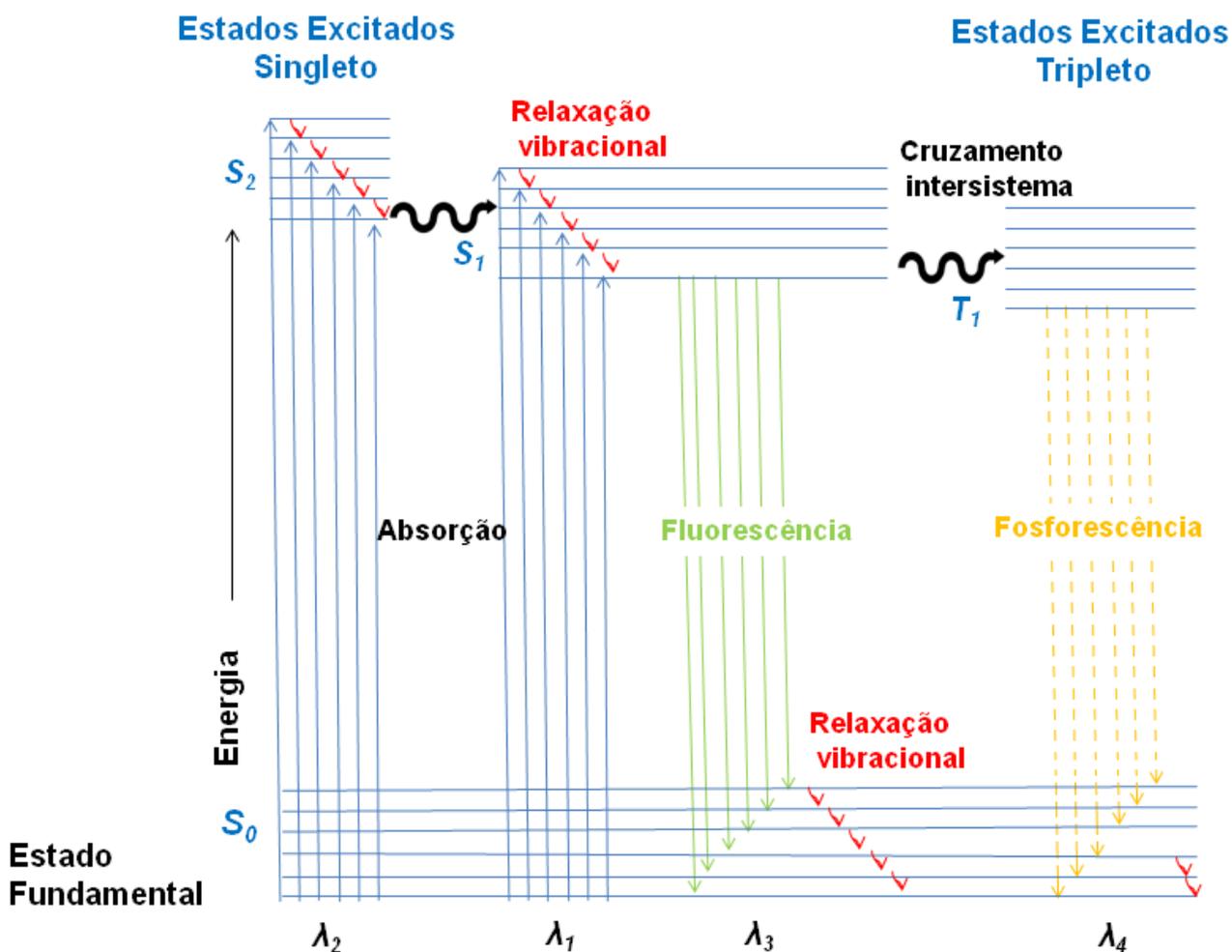


Figura 1 - Diagrama de Jablonski para o sistema de níveis de energia sendo S_0 estado singlete fundamental, S_1 e S_2 estados singletos excitados, T_1 estado tripleto.

Quando o estado excitado de uma molécula orgânica encontra-se suficientemente próximo de um estado excitado emissor de um lantanídeo, ocorre a transferência de energia ligante-metal. A eficiência da transferência depende da natureza do ligante coordenado ao centro metálico, tendo os ligantes orgânicos se mostrado eficazes nesse processo como sensibilizadores de luminescência.

Ao interagirem com a radiação eletromagnética, os íons Ln^{3+} são excitados eletronicamente. Essa excitação pode ocorrer via bandas de transferência de carga (TCML ou TCLM) ou bandas $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$, que apresentarão decaimentos não radiativos, ou via bandas intraconfiguracionais, diretamente pelos níveis $4f$, ou ainda

através de transferência de energia por um ligante orgânico (efeito antena), geralmente oriunda de um estado excitado tripleto do ligante orgânico²².

Os estados de transferência de carga ligante-metal podem atuar como eficientes canais supressores da fotoluminescência, permitindo a dissipação da energia absorvida pelo íon lantanídeo por um caminho não radiativo. Isso ocorre, geralmente, em complexos de lantanídeos que contenham ligantes com baixas energias de ionização²³.

Dentre os íons Ln^{3+} , o íon Eu^{3+} apresenta maior afinidade eletrônica devido a sua configuração $4f^6$. Conseqüentemente, este íon apresenta os estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT) de mais baixa energia. Esses estados encontram-se, em diversos casos, na região espectral do UV-visível (190-750 nm)²³.

Os íons lantanídeos formam complexos, de alto caráter iônico, com alguns ligantes orgânicos. Exibem um espectro de emissão com linhas estreitas, quando são excitados na região ultravioleta, via absorção pelo ligante, que correspondem às transições $4f - 4f$ no íon central, resultando em forte luminescência de alguns compostos desses íons com ligantes orgânicos.

Esses complexos são considerados promissores Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL) quando proporcionam elevado rendimento quântico.

O rendimento quântico de emissão (q), dado em porcentagem, é definido como sendo a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos pelo ligante²⁴. O método desenvolvido por Brill e coautores²⁵ para o cálculo do valor do rendimento quântico de emissão de uma dada amostra (q_a) usa o rendimento de um fósforo padrão, cujo valor é previamente determinado pelo método absoluto. O valor do rendimento quântico de emissão de uma amostra (q_a) é pode ser calculado pela equação 1

²² NOVA, S. P. V. *Novos Macrociclos de Lantanídeos: Marcadores Fotônicos Projetados para Aplicações Biotecnológicas*. 2003. 180f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco. Recife (PE). 2003.

²³ FAUSTINO, W. M. Sobre os processos de transferência de energia envolvendo estados de transferência de carga ligante-metal em complexos de íons lantanídeos. 2005. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Pernambuco, Recife (PE). 2005.

²⁴ ALVES JÚNIOR, S.; LIMA, P. P.; MALTA, O. L. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. *Química Nova*, v. 28, p. 805-808, 2005.

²⁵ BRIL, A.; JAGERVEENIS, A. W. D. Quantum Efficiency Standard for Ultraviolet and Visible Excitation. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 123, p. 396, 1976.

$$qa = \left[\left(\frac{1-r_p}{1-r_a} \right) \cdot \left(\frac{\Delta\Phi_a}{\Delta\Phi_p} \right) \right] \cdot q_p \quad (1)$$

onde q_p é o rendimento quântico do fósforo padrão; r_p e r_a são, respectivamente, as quantidades de radiação excitante refletida pelo padrão e pela amostra; $\Delta\Phi_p$ e $\Delta\Phi_a$ são o fluxo de fótons integrado para o padrão e para a amostra, respectivamente. Um dos fósforos padrão mais utilizado é o salicitato de sódio, que apresenta um rendimento quântico de 55%²⁵.

Dar-se o nome de efeito antena (Figura 2) ao processo de conversão de luz que abrange a absorção de radiação ultravioleta através dos ligantes (“antenas”), a transferência de energia do estado excitado do ligante para os níveis 4f do íon metálico e a emissão de radiação no visível, característica do íon metálico²⁴.

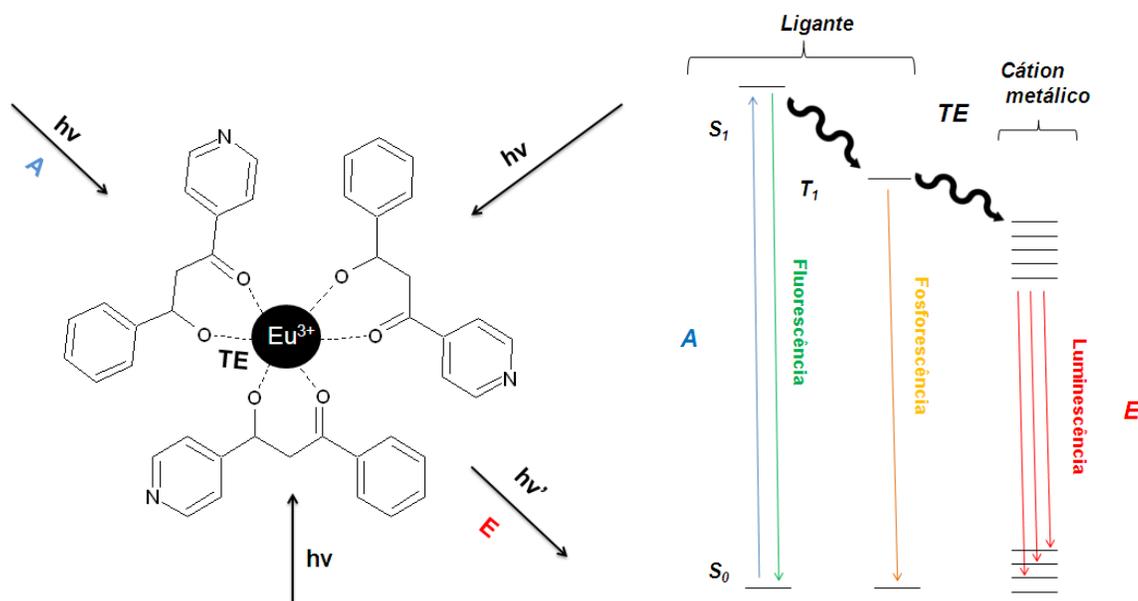


Figura 2 - “Efeito antena” em complexos lantanídeos exibindo luminescência. Figura exemplificando um processo de absorção (A), transferência de energia (TE) e emissão de luminescência (E) que ocorre após a excitação de um complexo de europio²².

Assim, a capacidade limitada dos íons lantanídeos em absorver luz, em virtude da natureza proibida de suas transições f-f, é superada. Os ligantes β-dicetonas destacam-se por formarem complexos com excelente luminescência, na síntese de compostos de coordenação de íons lantanídeos.

Devido a sua enorme facilidade de ligar-se a núcleos metálicos, os compostos 1,3-dicarbonílicos tais como β -dicetonas e β -cetoesteres vêm sendo alvo de grande interesse na comunidade científica. Estes compostos atuam como excelentes quelatos para íons metálicos, especialmente os íons lantanídeos trivalentes, onde o grupo 1,3-dicarbonila apresenta um sítio de coordenação eficiente para esses tipos de íons, gerando complexos com importantes propriedades luminescentes²⁶.

1.3 β -Dicetonas

Compostos β -dicetonados, além de excelentes centros coordenantes para íons metálicos, têm sido utilizados como importantes intermediários em síntese orgânica, desde a descoberta de sua síntese pela condensação de Claisen-Schmidt a mais de um século atrás²⁷.

Também nomeadas como 1,3-dicetonas, as β -dicetonas são moléculas que apresentam duas carbonilas separadas por um grupo metileno substituído ou não. Nas β -dicetonas mais simples, que contém o grupo metileno ($pK_a = 8,9$), a estrutura da molécula dificilmente apresenta-se na forma cetônica e tem predominantemente a forma enólica do equilíbrio ceto-enólico (Figura 3).

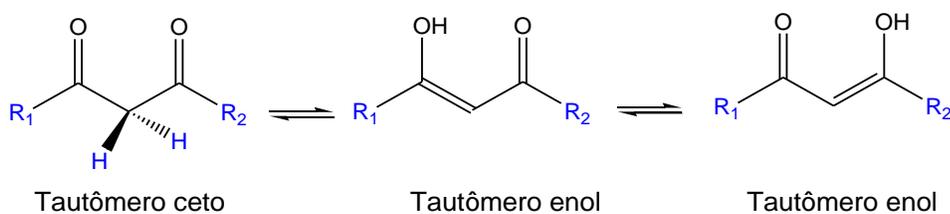


Figura 3 - Tautomerismo ceto-enólico apresentado para as β -dicetonas.

Por exemplo no caso na 2,4-pentadiona (R_1 e $R_2 = CH_3$) o percentual do tautômeros enol é de 76%, cerca de 3 vezes maior que o tautômero ceto. Esse

²⁶ BINNEMANS, K.. Rare-Earth Beta-Diketonates. In: GSCHNEIDNER, K. A.; BÜNZLI, J. C.; PECHARSKY, V. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland, Amsterdam: Elsevier, 2005. vol. 35, p. 107-272.

²⁷ a) CLAISEN, L.; LOWMAN, O. Notiz über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketone. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, v. 20, p. 651-654, 1887. (b) CLAISEN, L. Beiträge zur Kenntniss der 1,3 - Diketone und verwandter Verbindungen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, v. 291, p. 25-137, 1896. (c) YOSHIDA, M.; FUJIKAWA, K.; SATO, S.; HARA, S. α -Fluorination of β -dicarbonyl compounds using *p*-iodotoluene difluoride under neutral conditions. *Arkivoc*, v. 2003, part. vi, p. 36-42, 2003.

fenômeno ocorre em função da ressonância orbitalar entre as carbonilas e o carbono sp^3 contendo átomos de hidrogênio. A tautomeria é consequência da transferência de um próton do carbono alfa (C_{sp^3}), por meio da clivagem e formação das ligações $\pi_{C=O}$ e $\pi_{C=C}$, respectivamente. Para que esse processo ocorra, é necessário uma conformação molecular adequada, em que o plano de simetria contendo a carbonila esteja ortogonalmente orientado em relação a ligação σ_{C-H} permitindo assim, a deslocalização do par de elétrons da ligação σ_{C-H} para o orbital $\pi^*_{C=O}$.²⁸

A acetilacetona (Hacac) é a β -dicetona que possui a estrutura mais simples e de menor massa molecular. Na qual os substituintes (R_1 e R_2) são hidrogênios e os substituintes (R_3 e R_4) são grupos metila. As demais β -dicetonas são derivadas da acetilacetona (Hacac) pela substituição desses grupos.

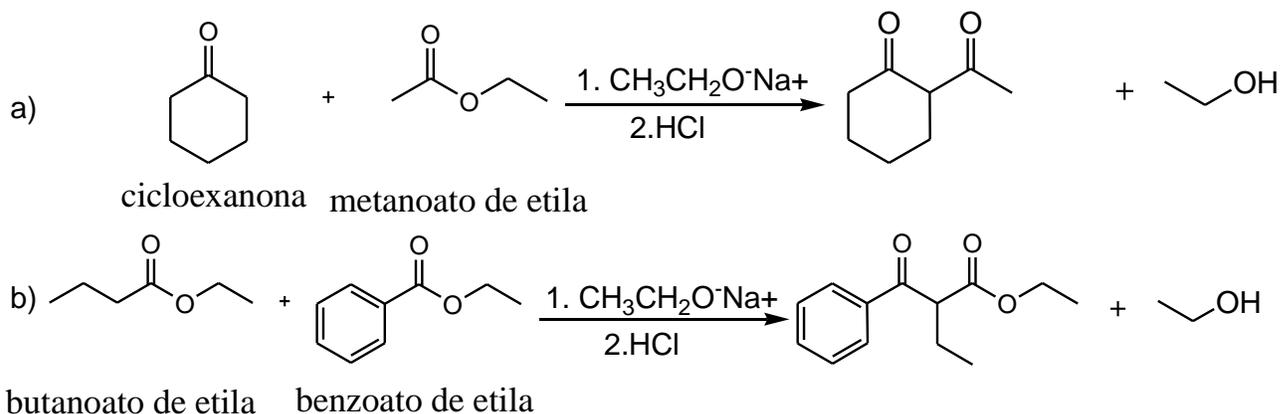
Diversos métodos são descritos na literatura para obtenção de β -dicetonas e β -cetoésteres, os principais são:

(i) acilação de cetonas ou ésteres através da utilização de haletos de acila ou ésteres²⁹. Neste tipo de reação, os hidrogênios- α de uma cetona são mais ácidos do que os de um éster. Nesta metodologia, a reação é mais eficiente quando a cetona e a base são adicionadas lentamente ao éster. Um exemplo desse tipo de reação é a obtenção está ilustrada no Esquema 1.³⁰

²⁸ COSTA, P.; PILLI, R.; PINHEIRO, S.; VASCONCELLOS, M. *Substâncias carboniladas e derivados*. Porto Alegre (RS): Bookman, 2003, 412 p.

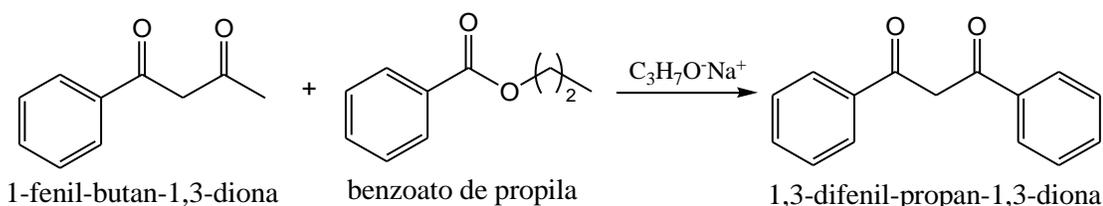
²⁹ (a) LINN, B. O.; HAUSER, C. R. Synthesis of Certain β -Diketones from Acid Chlorides and Ketones by Sodium Amide. Mono versus Diacylation of Sodio Ketones with Acid Chlorides. *Journal of American Chemical Society*, v. 78, p. 6066-6070, 1956. (b) CASEY, M.; DONNELLY, J. A.; RYAN, J. C.; USHIODA, S. Synthesis of bicyclic lactams using novel Schmidt reactions. *Arkivoc* 2003, part *vii*, 310-327, 2003.

³⁰ BRUICE, P. *Organic Chemistry*. Pearsons Prentice Hall. 2004.



Esquema 1 – (a) Condensação entre a cicloexanona e o metanoato de etila. (b) Condensação entre o butanoato de etila e o benzoato de etila³⁰.

(ii) acilação de acetilcetona ou acetoacetato de etila e seus derivados através da reação com haletos de acila ou ésteres seguida da clivagem do grupo carbonila promovido pelo ataque de bases. (Esquema 2)³¹



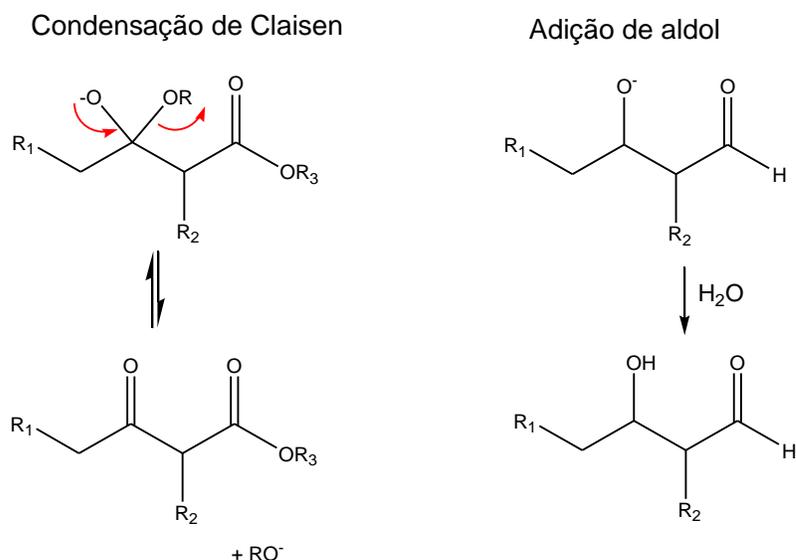
Esquema 2 - Condensação entre a 1-fenil-butan-1,3-diona e o benzoato de propila³¹.

Nos dois métodos mostrados, para se obter bons rendimentos, um reagente deve atuar preferencialmente como o eletrófilo e outro como o nucleófilo. Combinações que funcionam melhor quando o éster escolhido não tenha a possibilidade de formar um enolato, mas que seja reativo como um eletrófilo. Ésteres de ácidos aromáticos, ácido fórmico e ácido oxálico são alguns exemplos³². Ambas as reações apresentadas são classificadas como condensação de Claisen-Schmidt, que difere da clássica reação de adição de aldol, apenas pela formação da ligação π em decorrência da eliminação

³¹ (a) BEREND, L.; HEYMANN, F. Ueber m-Dinitroacetophenon und seine Derivate. *Journal für Praktische Chemie*, v. 65, n. 1, p. 290-294, 1902. (b) DUFF, J. C. *p*-Toluoylacetic acid, *o*-nitro-*p*-toluoylacetic acid, and 6 : 6'-dimethylindigotin. *Journal of Chemical Society, Transactions*, v. 105, p. 2182-2186, 1914.

³² CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. *Advanced Organic Chemistry Part B: Reactions and Synthesis*. 50^a ed. University of Virginia Charlottesville, Virginia: Springer Science+Business Media, LLC. 2007, 1321 p.

do grupo abandonador do intermediário quando os dois compostos carbonílicos sofrem condensação. (Esquema 3)



Esquema 3 - Comparação entre a reação de condensação de Claisen-Schmidt e a Adição de aldol.

1.4 Complexos de Íons Lantanídeos com ligantes β -dicetonas

Os compostos de íons lantanídeos com ligantes β -dicetonas, em sua maior parte, são formados por moléculas simples mononucleares contendo três íons dicetonatos e ligantes neutros, que protegem a esfera de coordenação do íon lantanídeo de moléculas supressoras de luminescência³³.

São utilizados basicamente ligantes neutros contendo átomos de nitrogênio e oxigênio como doadores de carga. Podemos mencionar os ligantes heteroaromáticos N-coordenantes 2,2'-bipiridina (bipy), 1,10-fenantrolina (phen) e seus derivados substituídos, os ligantes fosfinóxidos e amidas³⁴.

Exemplos de β -dicetonas comuns em complexos de íons lantanídeos são: benzoilacetona (Hbzac) benzoiltrifluoroacetona (Hbtfac) dibenzoilmetano (Hdbm), hexafluoroacetilacetona (Hhfac), tenoiltrifluoroacetona (Htta) 2,2,6,6-tetrametil-3,5-

³³ SILVA JÚNIOR, F. A. *Sínteses e propriedades fotoluminescentes e complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos*. 2011. 140 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa (PB). 2011.

³⁴ TEOTONIO, E. E. S. *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas*. 2004. 268 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química (IQ), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo (SP). 2004.

heptadiona (Hthd) e 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octadiona²⁶. Uma visão geral das β -dicetonas que são freqüentemente empregadas para a formação de complexos com íons terras raras (TR) está mostrada nas Figuras 4 e 5.

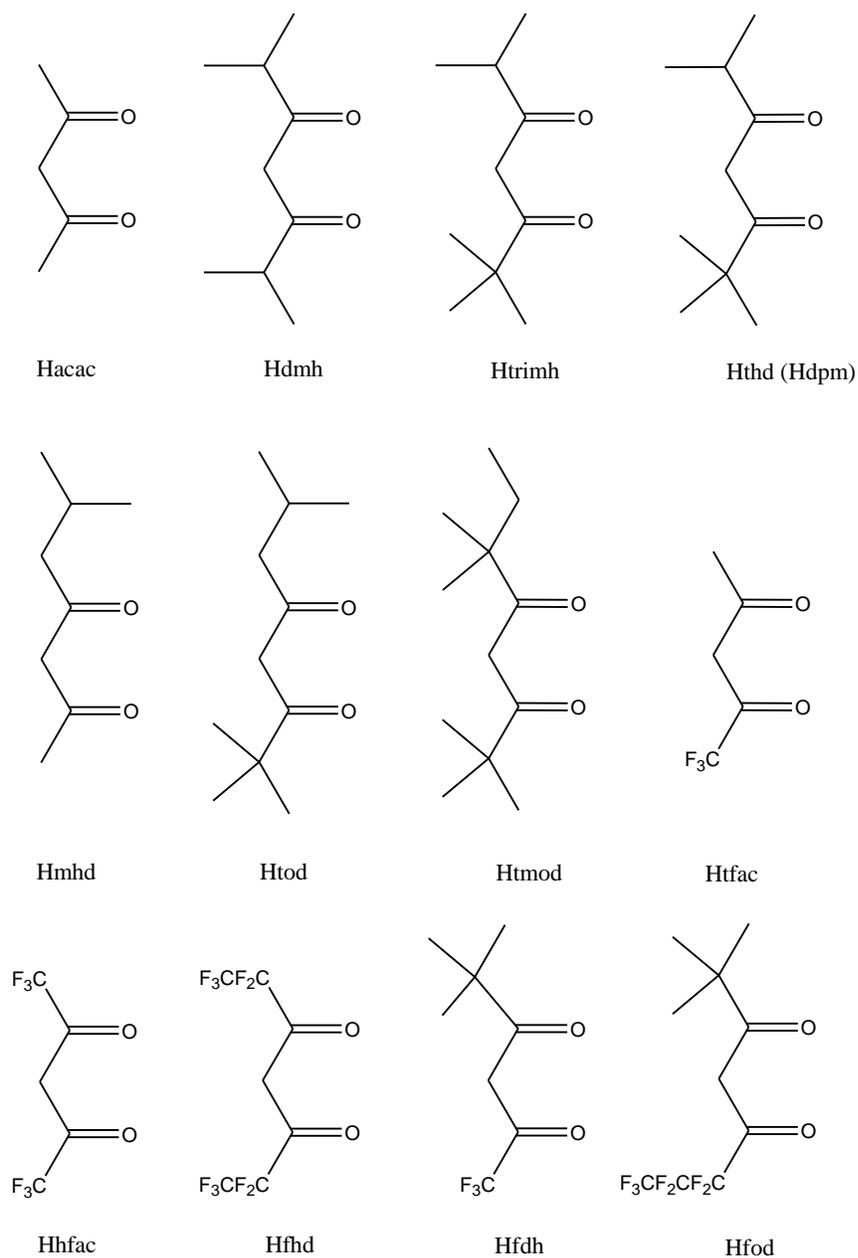


Figura 4 - Estruturas de β -dicetonas com substituintes alifáticos²⁶.

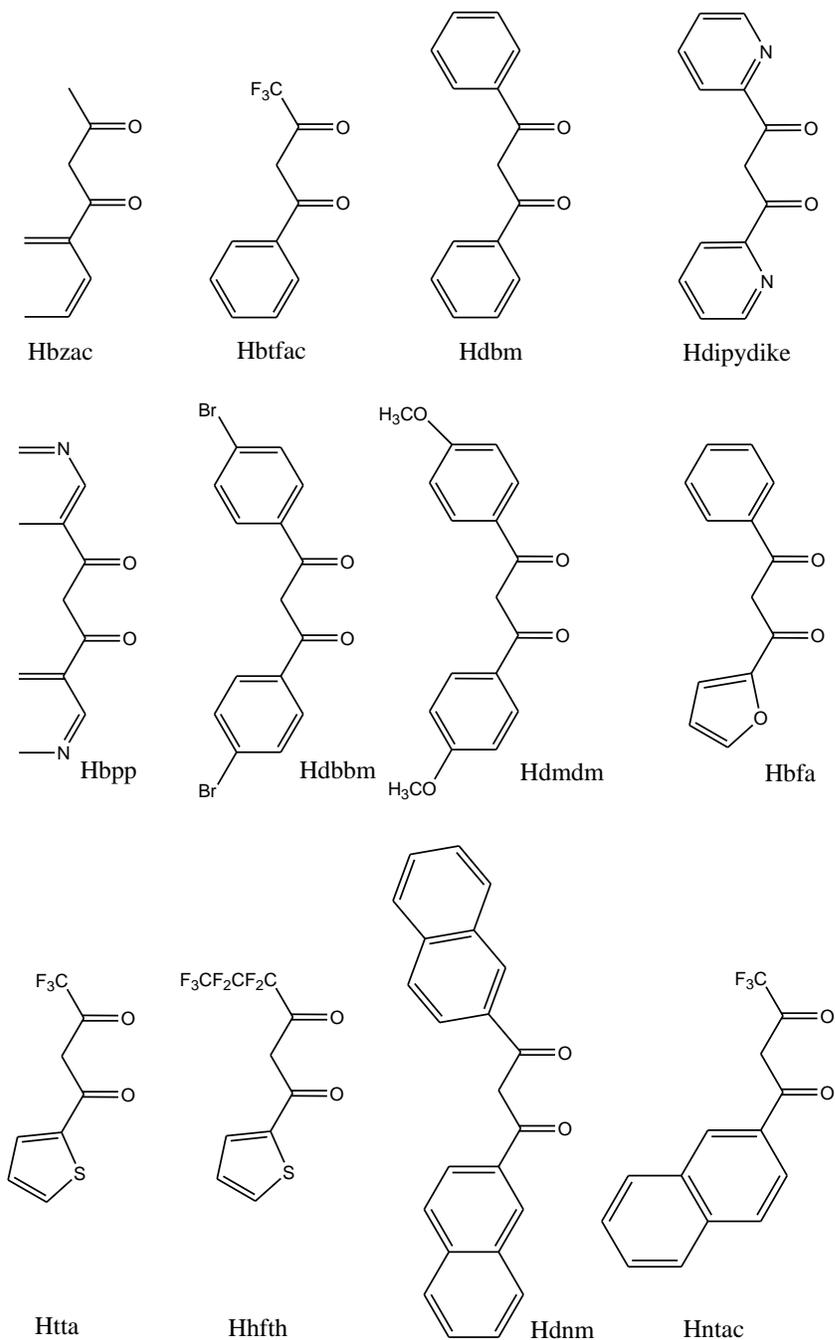


Figura 5 - Estruturas de β -dicetonas com substituintes aromáticos e heterocíclicos²⁶.

Usualmente os complexos β -dicetonatos são obtidos nas formas de tris-complexos, mas podemos obter complexos tetrakis-derivados, através da adição de um quarto ligante β -dicetonato na esfera de coordenação, de fórmula $M[Ln(\beta\text{-dicetonatos})_4]$,

o M é na maioria das vezes Li^+ , Na^+ , K^+ ou um cátion orgânico. Já os complexos bis β -dicetonatos de lantanídeos têm sido pouco estudados³⁵.

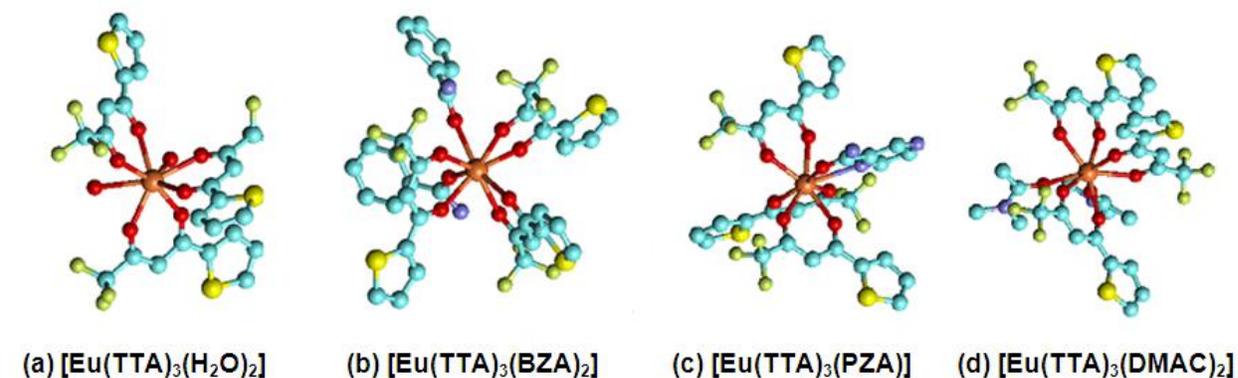


Figura 6 – Exemplos de complexos β -dicetonatos de lantanídeos: (a) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (b) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{BZA})_2]$, (c) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PZA})]$, (d) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DMAC})_2]$ ³⁴.

As propriedades espectroscópicas desses complexos são bem semelhantes, especialmente em relação às energias dos estados tripletos dos ligantes coordenados. A vantagem desses ligantes consiste não apenas na alta estabilidade termodinâmica, mas também por serem bons sensibilizadores de luminescência através dos processos de transferência de energia intramolecular³³.

A determinação da energia do estado tripleto dos ligantes β -dicetonatos e os fatores que a influencia, tem sido foco de muitas pesquisas sobre os efeitos dos grupos substituintes no processo de transferência de energia Ligante-metal nos complexos de íons lantanídeos, devido à importância deste estado nesses processo³³.

1.5 Aplicações de complexos heterobimetálicos de lantanídeos

No desenvolvimento de novos catalisadores para reações orgânicas têm-se buscado a versatilidade nos catalisadores multifuncionais. Estes catalisadores consistem na combinação de mais de um grupo funcional dentro de uma única

³⁵ TEOTONIO, E. E. S.; FETT, G. M.; BRITO, H. F.; FAUSTINO, W. M.; SÁ, G. F. de; FELINTO, M. C. F. C.; SANTOS, R. H. A. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide (III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. *Journal of Luminescence*, v. 128, p. 190-198, 2008.

molécula, Shibasaki e colaboradores tem aplicado esse conceito na síntese de complexos de lantanídeos. Esses catalisadores exibem tanto acidez Lewis e basicidade de Brønsted³⁶ (Figura 7).

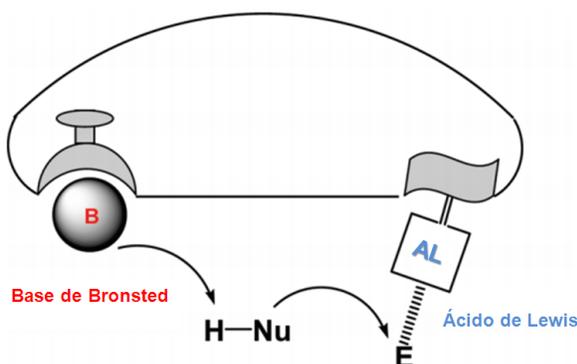


Figura 7 - Catalisador multifuncional com a função de um ácido de Lewis e uma base de Brønsted: AL, ácido de Lewis; B, base de Brønsted; E, eletrófilo; Nu-H, nucleófilo³⁶.

Complexos heterobimetálicos de lantanídeos e metais alcalinos são de grande interesse, pois através dos dois diferentes metais podem-se ter complexos mais versáteis do que os seus análogos monometálicos apenas com os íons lantanídeos. Como exemplo podem-se citar os complexos binaftóxidos de lantanídeos e metais alcalinos que tem sido utilizados como catalisadores assimétricos em sínteses orgânicas³⁷.

Esses complexos organometálicos têm se mostrado catalisadores mais eficientes do que seus complexos de lantanídeos sem metais alcalinos. Na figura 8 é mostrado um catalisador que contém um átomo central de lantanídeo, que funciona como ácido de Lewis, e uma porção composta por binaftóxido de lítio, que atua como base de Brønsted, permitindo a obtenção de adutos aldólicos em bons rendimentos e com níveis de seletividade variando de altos a moderados³⁸.

³⁶ WEI, Y.; SHI, M. Multifunctional Chiral Phosphine Organocatalysts in Catalytic Asymmetric Morita-Baylis-Hillman and Related Reactions. *Accounts of chemical research*, v. 43, p. 1005-1018, 2010.

³⁷ QIAN, C., ZHANG, X., ZHANG, Y., SHEN, Q. Heterobimetallic complexes of lanthanide and lithium metals with dianionic guanidinate ligands: Syntheses, structures and catalytic activity for amidation of aldehydes with amines. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 695, p. 747-752, 2010.

³⁸ CORRÊA JUNIOR, I. R. ; PILLI, R. A. Reações aldólicas assimétricas catalíticas. *Química Nova*, v. 26, p.531-541, 2003.

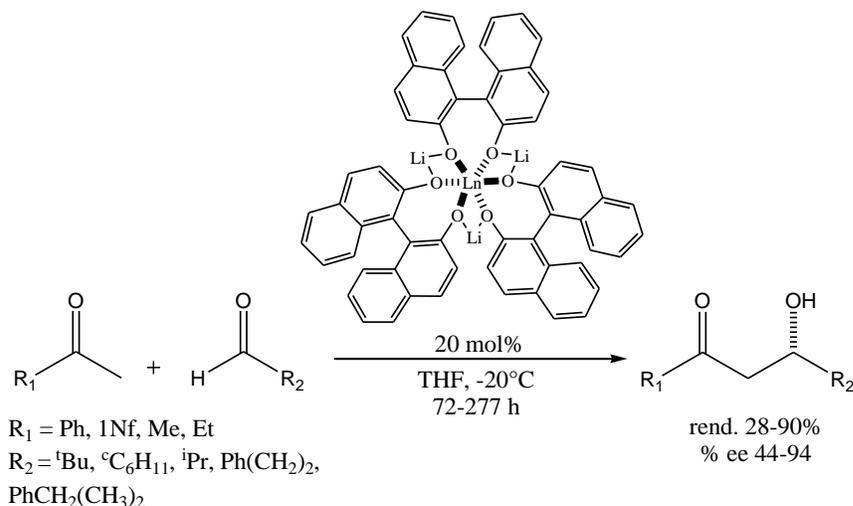


Figura 8 - Reação catalisada por complexo heterobimetalico³⁸.

Os complexos de lantanídeos geralmente possuem intensa luminescência e são utilizados para a fabricação de sondas fluorescentes e dispositivos eletroluminescentes³⁹. Dependendo do íon metálico, a complexação do metal pode gerar uma resposta ou supressão fluorescentes. Complexos de európio β-dicetonatos contendo piridina podem atuar como sondas luminescentes para a detecção de alguns íons metálicos, pois os sítios das ligações de nitrogênio se mostram uma boa escolha para o reconhecimento de partes moles (íons de metais pesados)⁴⁰. Exemplos de complexos com essas propriedades encontram-se na Figura 9.

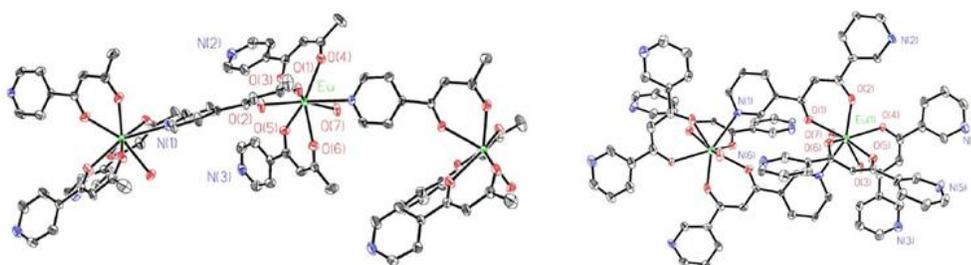


Figura 9 - Complexos de lantanídeos utilizados como sondas luminescentes⁴⁰.

³⁹ (a) BÜNZLI, J.-C.G.; PIGUET, C. Lanthanide-Containing Molecular and Supramolecular Polymetallic Functional Assemblies. *Chemical Reviews*, v. 102, p. 1897-1928, 2002. (b) PETOUD, S.; COHEN, S.M.; BÜNZLI, J.-C.G.; RAYMOND, K.N. Stable Lanthanide Luminescence Agents Highly Emissive in Aqueous Solution: Multidentate 2-Hydroxyisophthalamide Complexes of Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} . *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, p. 13324-13325, 2003.

⁴⁰ LIU, F.; ZHOU, Y. Polymeric $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (HL=1-(pyridin-4-yl)butane-1,3-dione and Dimeric $[\text{Eu}_2(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})^2]$ (HL=1,3-di(pyridin-3-yl)propane-1,3-dione) as selective and sensitive chemosensors for Hg(II) ion. *Inorganic Chemistry Communications*, 2010, 13, 1410-1413.

Capítulo 2:

Objetivos

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é sintetizar ligantes β -dicetonas e heteroaromáticos N-coordenantes que possibilitem a síntese de complexos heterobimetálicos (íons lantanídeos e metais de transição). Para a efetivação do respectivo objetivo, têm-se as seguintes estratégias de ação:

- Sintetizar via condensação de Claisen-Schmidt uma série de β -Dicetonas derivadas de compostos heteroaromáticos, como a 1,10-fenantrolina (phen), 2,2'-bipiridina (bipy) e piridina (py) (classe dos ligantes A).
- Sintetizar ligantes β -dicetonas piridinícos que contenham o carbono α -substituído (classe dos ligantes B), utilizando-se os procedimentos de Nozawa;
- Caracterizar os ligantes obtidos através das seguintes técnicas: espectrometria de massas, RMN de ^1H e ^{13}C .
- Sintetizar complexos tris- β -dicetonatos de Eu(III) e Gd(III).
- Investigar as propriedades fotoluminescentes dos compostos sintetizados com base nos dados obtidos a partir dos espectros de emissão, excitação e curvas de decaimento de luminescência.

Capítulo 3: Resultados e discussões

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Planejamento estrutural

O presente trabalho envolve a síntese de duas classes de ligantes bifuncionalizados com bases nitrogenadas e β -dicetonas (Figura 10) visando à aplicação dos mesmos na síntese de complexos heterobimetálicos que possam atuar como novos catalisadores e/ou sensores.

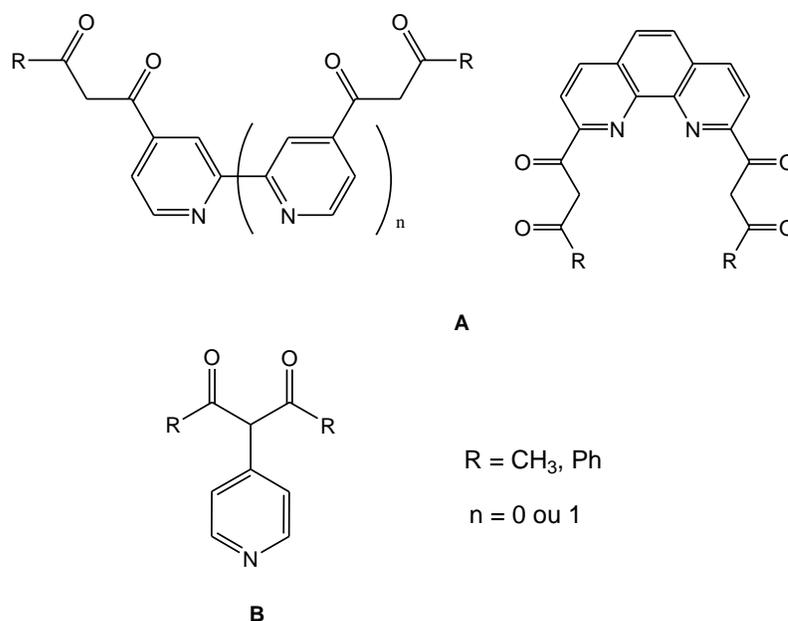
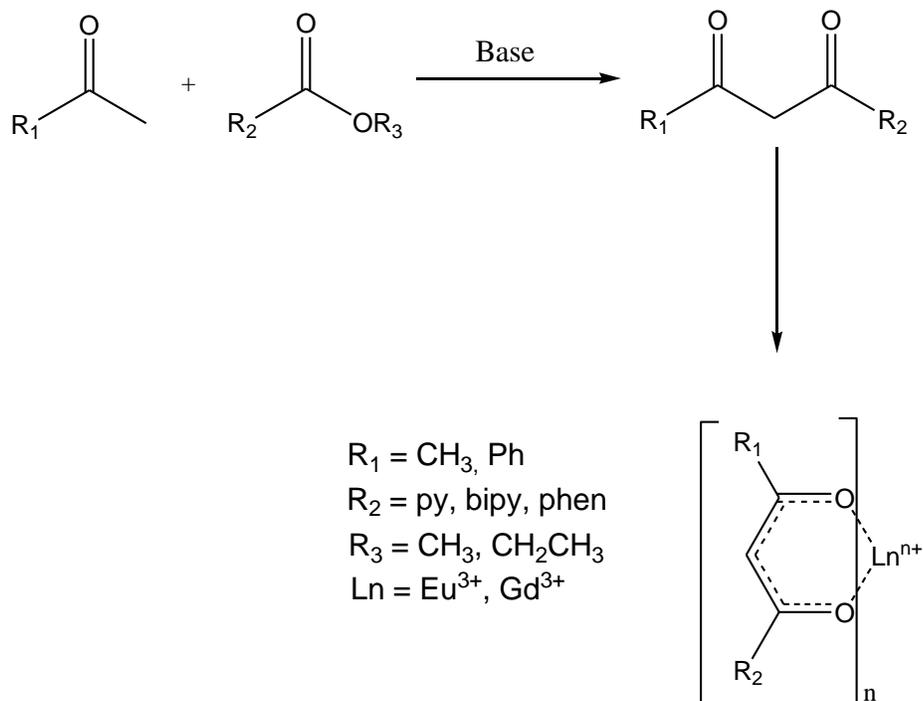


Figura 10 - Representação geral dos ligantes bifuncionalizados.

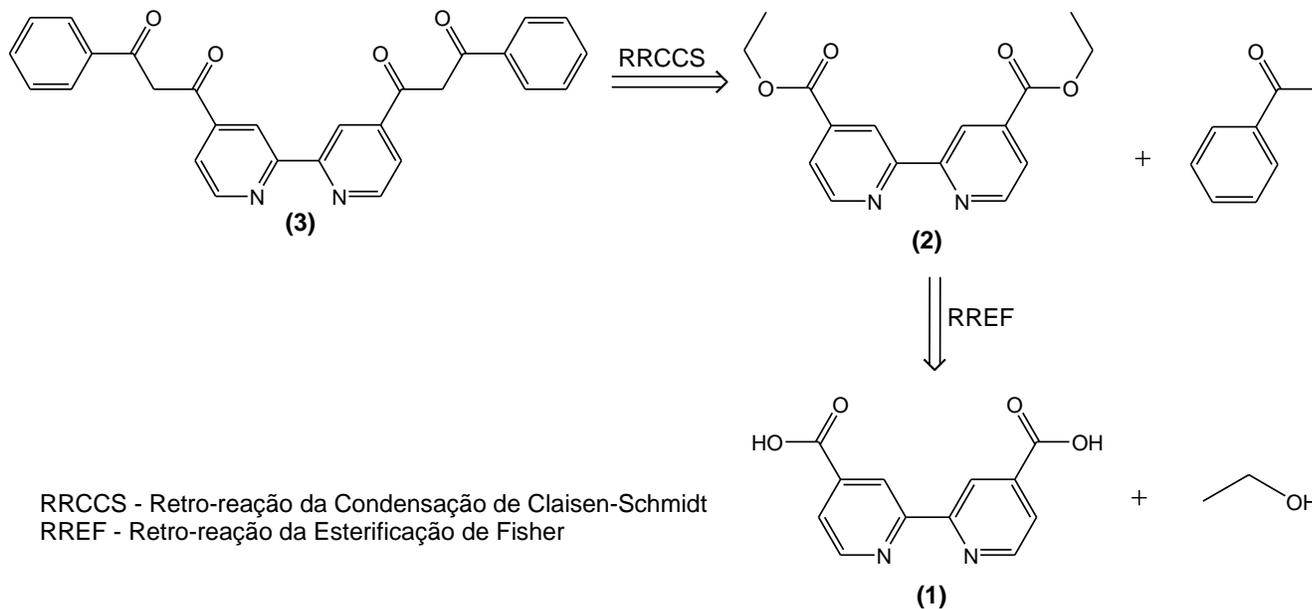
A estratégia consiste em inicialmente sintetizar ligantes β -Dicetonas derivadas de compostos heteroaromáticos, como a 1,10-fenantrolina (phen), 2,2'-bipiridina (bipy) e piridina (py) (classe dos ligantes A) e posteriormente em sintetizar complexos tris- β -dicetonatos de Eu(III) e Gd(III), representados no Esquema 4.



Esquema 4 - Representação geral da síntese dos ligantes da classe A e correspondentes complexos.

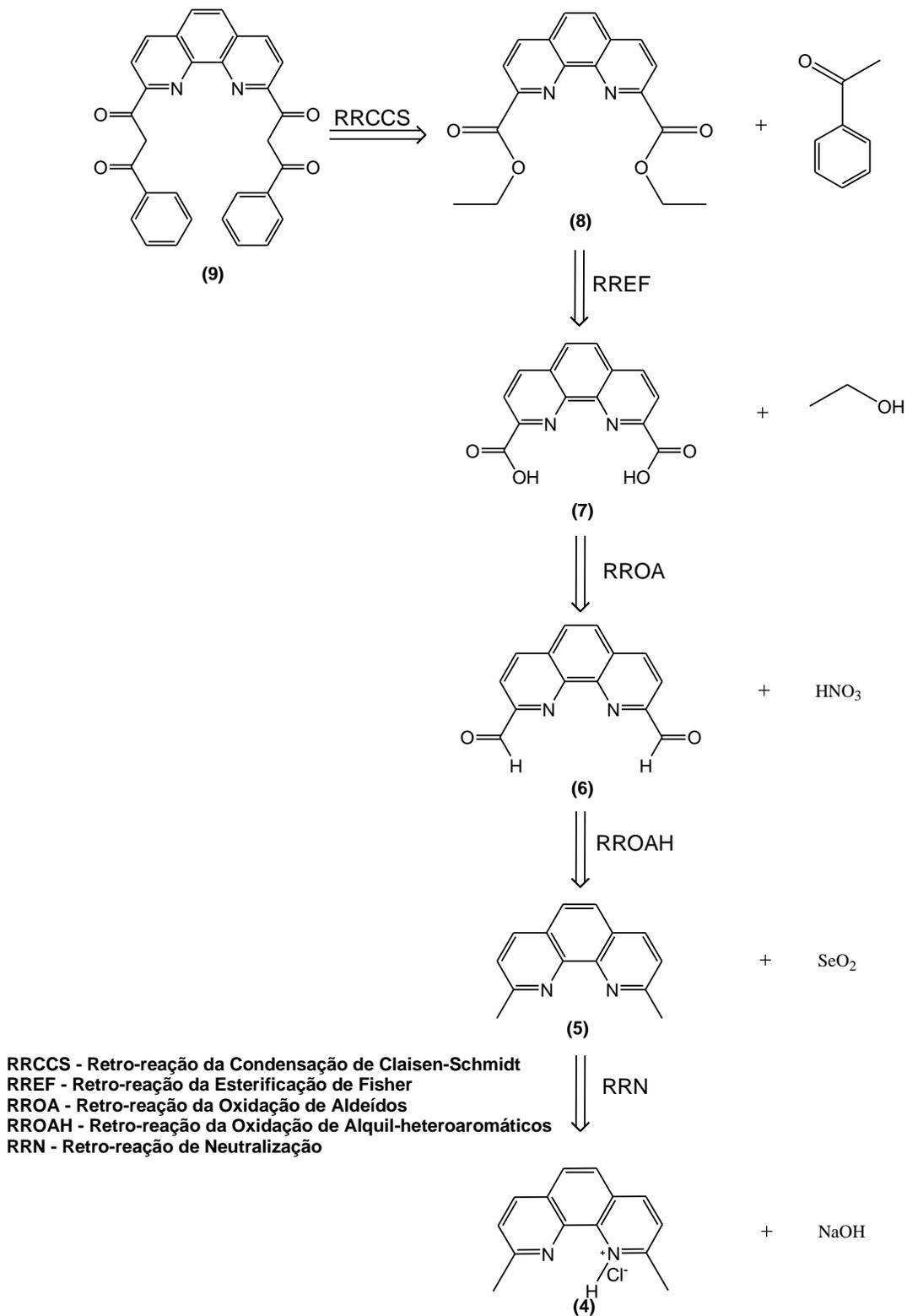
Os esquemas a seguir referem-se às análises retro-sintéticas dos ligantes a serem obtidos da classe A.

O esquema 5 mostra a análise retro-sintética para o composto 3.



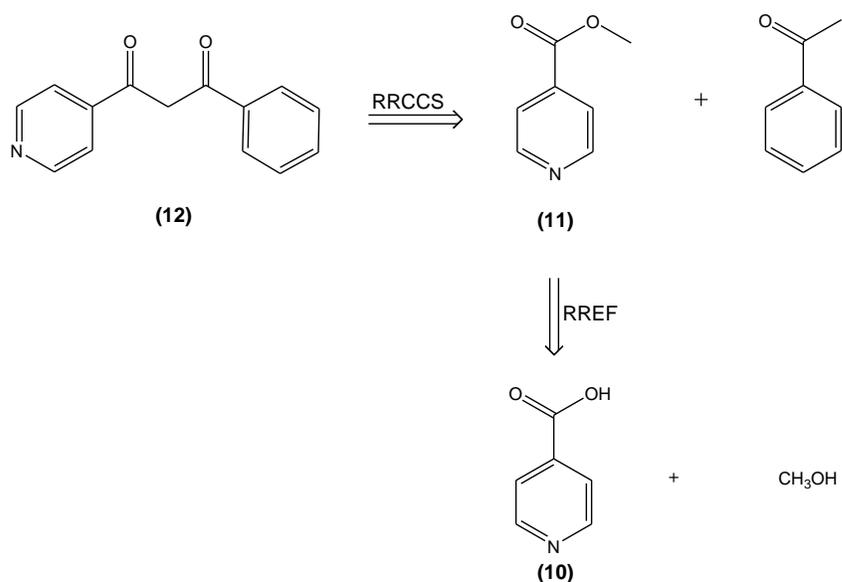
Esquema 5 - Retro-análise da reação de obtenção da 3,3'-[4,4'-(2,2'-bipiridil)]bis(1-fenilpropan-1,3-diona) (3)

O esquema 6 mostra a análise retro-sintética para o composto 9.



Esquema 6 - Retro-análise da reação de obtenção da 3,3'-[2,9-(1,10-fenantrolil)]bis(1-fenilpropano-1,3-diona)

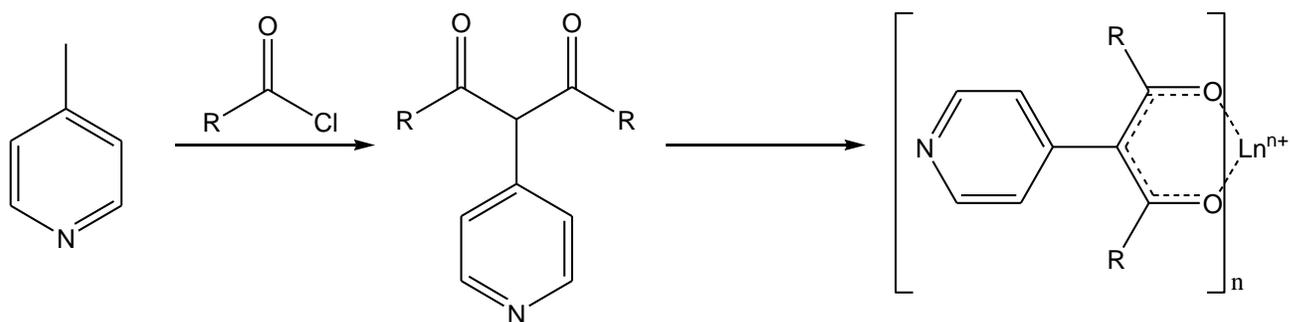
O Esquema 7 mostra a análise retro-sintética para o composto 12.



RRCCS - Retro reação da Condensação de Claisen-Schmidt
RREF - Retro reação da Esterificação de Fisher

Esquema 7 - Retro-análise da reação de obtenção da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona.

Também serão sintetizados ligantes β -dicetonas que contenham o carbono α -substituído (classe dos ligantes B) com grupo piridinico e posteriormente serão sintetizados complexos tris- β -dicetonatos de Eu(III) e Gd(III), representados no Esquema 8.



R = CH₃, Ph

Ln = Eu³⁺, Gd³⁺

Esquema 8 - Representação da síntese dos ligantes da classe B e correspondentes complexos.

3.2 Síntese dos ligantes

3.2.1 Síntese dos ligantes da classe A

Os primeiros compostos almeçados foram os derivados bidentados a base de 2,2'-bipiridina (bipy) ou 1,10-fenantrolina (phen) que compreendem a classe dos ligantes A, apresentando o grupo carbonílico diretamente ligado ao grupo piridil (posição 4, para a bipy; posição 2, para a phen). Essas moléculas possuem ligantes bidentados que, conseqüentemente, apresentam o efeito quelante, contribuindo dessa forma para uma maior estabilidade aos complexos formados com íons lantanídeos e outros centros metálicos.

A síntese desses ligantes tem por objetivo a possibilidade de complexação com íons lantanídeos nos grupos β -carbonilados (interações ácido-base duros de Pearson) e com metais de transição nos grupos N-coordenantes (interações ácido-base “moles” de Pearson⁴¹), permitindo a síntese de uma nova classe de complexos. (Figura 11)

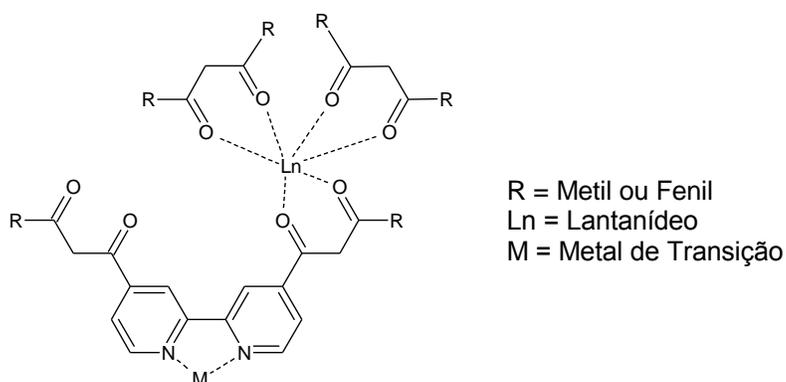


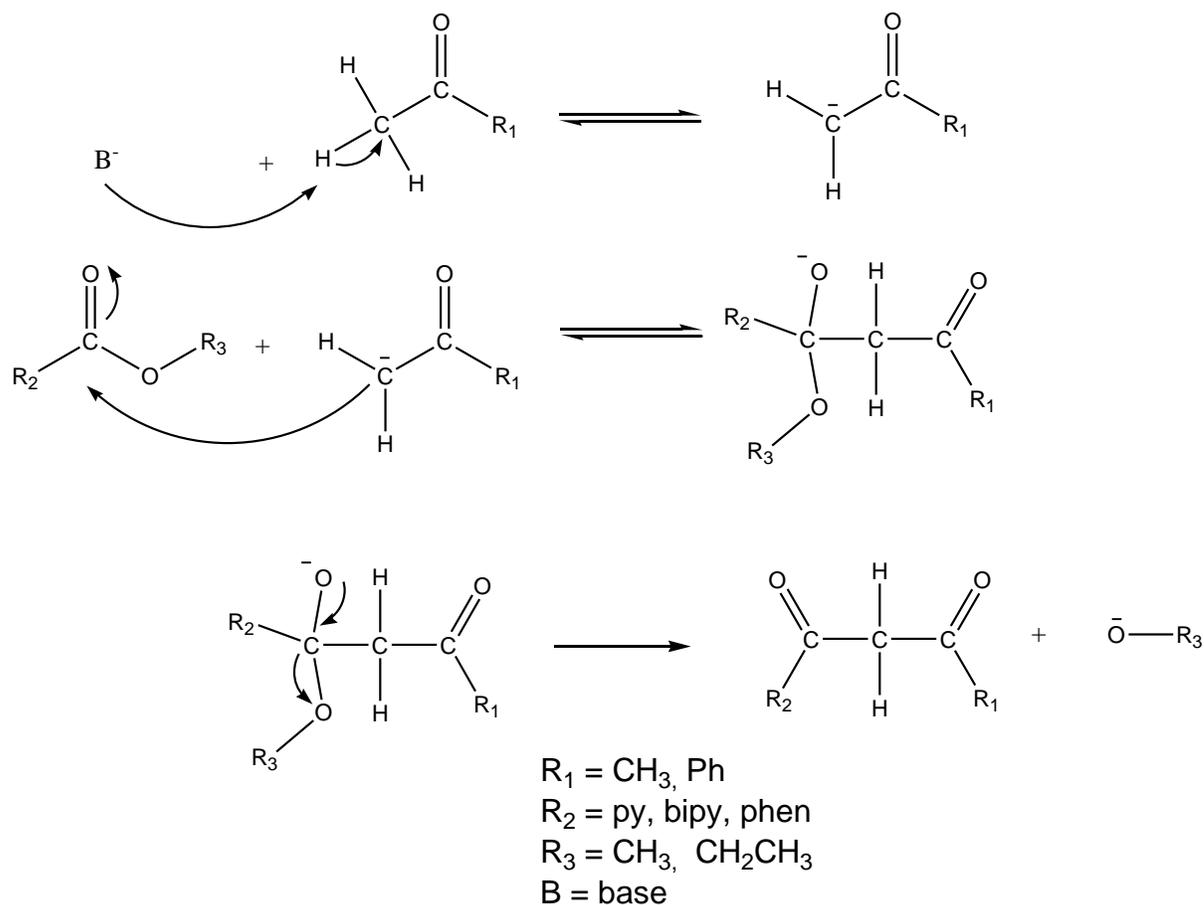
Figura 11 – Representação de complexo heterobimetálico do íon lantanídeo e metal de transição.

Os compostos de coordenação com esses ligantes podem apresentar três esferas de coordenação, uma contendo os átomos de N, e outras duas contendo os grupos 1,3-dicarbonila. A porção contendo o grupo 2,2'-bipiridina (que é uma base mais mole em relação ao oxigênio do grupo 1,3-dicarbonila), tende a se coordenar a um ácido menos duro (metal de transição), por outro lado, as regiões contendo os grupos

⁴¹ PEARSON, G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, 3533-3539, 1963.

1,3-dicarbonila tende a coordenar com um ácido duro (por exemplo, íons lantanídeos trivalentes).

O mecanismo geral da síntese dos compostos da classe A está mostrado no esquema 9.

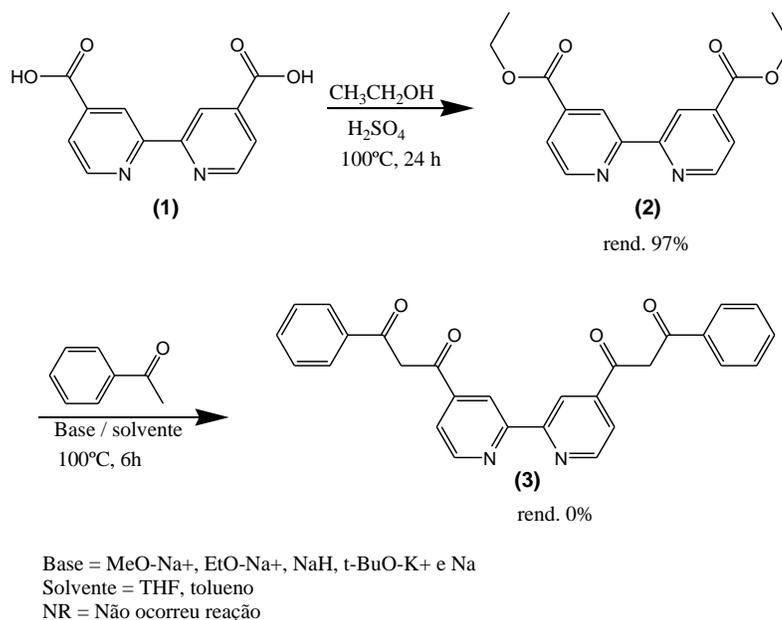


Esquema 9 - Mecanismo geral da síntese dos compostos da classe A.

A discussão da síntese desses compostos está mostrada abaixo:

3.2.1.1 Síntese da 3,3'-[4,4'-(2,2'-bipiridil)]bis(1-fenilpropan-1,3-diona) (3)

A reação de obtenção do composto 3,3'-[4,4'-(2,2'-bipiridil)]bis(1-fenilpropan-1,3-diona) (**3**) foi realizada em duas etapas. A primeira consiste na esterificação de Fisher e a segunda na condensação de Claisen-Schimidt. O esquema 10 mostra um esquema geral para reação de obtenção do composto 3.



Esquema 10 – Esquema geral para reação de obtenção do composto 3,3'-[4,4'-(2,2'-bipiridil)]bis(1-fenilpropan-1,3-diona) (3)

Na primeira etapa, o composto 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila (2) (Figura 12) foi preparado, seguindo a metodologia descrita na literatura para esterificação de compostos orgânicos (Esterificação de Fisher) em meio ácido (H_2SO_4)⁴².

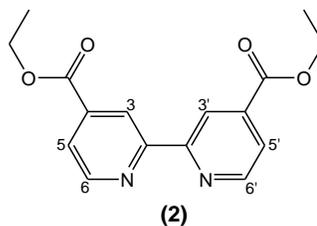


Figura 12 – Estrutura do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila (2)

A reação foi realizada em refluxo por 24 horas utilizando ácido sulfúrico e etanol e foi obtido rendimento de 97%. O éster sintetizado (2) teve sua estrutura confirmada por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e Carbono 13 (RMN ^{13}C) e espectrometria de massas. Foram observados no espectro de RMN ^1H um tripleto

⁴² BELLUSCI, A.; BARBERIO, G.; CRISPINI, A.; GHEDINI, M.; LA DEDA, M., PUCCI, D. Synthesis and Luminescent Properties of Novel Lanthanide(III) β -Diketone Complexes with Nitrogen p,p'-Disubstituted Aromatic Ligands. *Inorganic Chemistry*, 44,1818-1825, 2005.

localizado em δ 1,40 ppm com área de integração referente a seis hidrogênios (t, 6H), um quarteto em δ 4,42 ppm (q, 4H) característico do grupo etila, um duplo-duplete em δ 7,87 ppm (dd, 2H) atribuído aos hidrogênios 5,5', um duplete em δ 8,83 ppm (d, 2H) atribuído aos hidrogênios 6,6' e um duplo-duplete em δ 8,91 ppm (s, 2H) atribuído aos hidrogênios 3,3'. (Espectros de 1-3)

No espectro de RMN ^{13}C , foram observados os valores dos deslocamentos químicos referente aos carbonos CH_3 , em torno de δ 14,23 ppm e CH_2 em torno de δ 61,87 ppm e os aromáticos na faixa de 120,55 - 165,09 ppm. (Espectro 4)

Na análise por espectrometria de massas, identificou-se o pico do íon molecular (M^+) com $m/z = 300$, que corresponde a massa molecular para o composto. Também foi possível a caracterização do pico com $m/z = 255$ resultante da perda da molécula neutra de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, e a perda de CO gerando o pico 228, característica de fragmentação assimétrica de éster⁴³.(Espectro 5)

Na segunda etapa da síntese foi realizada a reação de condensação de Claisen-Schmidt entre o éster (**2**) e a acetofenona. Não existem dados na literatura sobre a obtenção da 3,3'-[4,4'-(2,2'-bipiridil)]bis(1-fenilpropan-1,3-diona (**3**), a sua síntese foi baseada no procedimento relatado por Sarges⁴⁴.

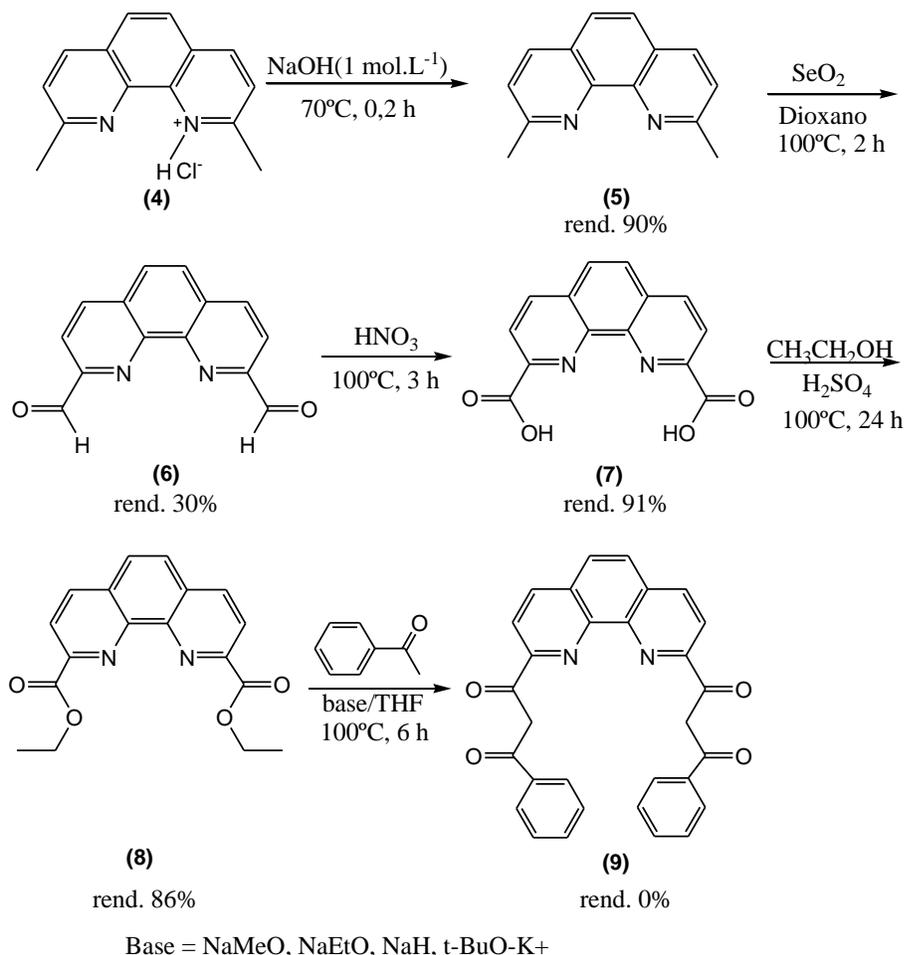
As reações foram realizadas em refluxo (100°C), foram utilizados como solventes o THF e o tolueno e várias bases, tais como, MeO^-Na^+ , EtO^-Na^+ , NaH, $\text{t-BuO}^-\text{K}^+$ e Na metálico, entretanto nenhuma dessas tentativas viabilizou a obtenção do produto e apenas os materiais de partidas eram recuperados.

⁴³ PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIS, G. S. *Introduction to spectroscopy Third Edition*. Tomson Learning. 2001, 680.

⁴⁴SARGES, R.; GOLDSTEIN, S. W.; WELCH, W. M.; SWINDEL, A. C.; SIEGEL, T. W.; BEYER, T. A. Spiro Hydantoin Reductase Inhibitors Derived from 8-Aza-4chromanones. *Journal of Medicinal Chemistry*, 33,1859-1865, 1990.

3.2.1.2 Síntese da 3,3'-[2,9-(1,10-fenantroliil)]bis(1-fenilpropano-1,3-diona) (9)

A reação de obtenção do composto (9) foi realizada em cinco etapas. O esquema 11 mostra o esquema geral para reação de obtenção do composto 9.

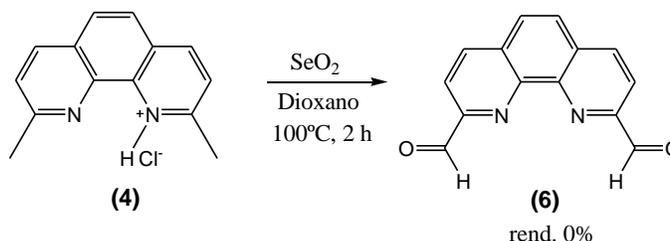


Esquema 11 - Esquema geral para reação de obtenção do composto 3,3'-[2,9-(1,10-fenantroliil)]bis(1-fenilpropano-1,3-diona) (9)

Primeiramente realizou-se a reação de obtenção da 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina (6), utilizando a neocuproína (2,9-dimetil-1,10-fenantrolina hidrocloreada) (4), seguindo a metodologia descrita na literatura⁴⁵ para oxidação de alquil-aromáticos utilizando óxido de selênio como agente oxidante (Esquema 12), entretanto, nestas

⁴⁵YANAGIDA, M.; SINGH, L. P.; SAYAMA, K.; HARA, K.; KATOH, R.; ISLAM, A.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. A new efficient photosensitizer for nanocrystalline solar cells: synthesis and characterization of cis-bis (4,7-dicarboxy-1,10-phenanthroline)dithiocyanato ruthenium(II). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, v. 2000, p. 2817- 2822, 2000.

condições, a reação não teve êxito, associou-se a não reatividade do material de partida a sua composição na forma hidrocloreada.



Esquema 12 - Síntese da 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina

Então, para a reação de obtenção da 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina tratou-se inicialmente a neocuproína (2,9-dimetil-1,10-fenantrolina hidrocloreada) (4) com uma solução de NaOH (1 mol.L⁻¹). Dessa forma a estrutura ficou livre do HCl, obtendo-se o composto (5). O produto foi caracterizado por espectrometria de massas, onde se verificou o pico do íon molecular (M⁺) com m/z= 208. (Espectro 6)

Na segunda etapa, o composto (6) foi preparado, seguindo a metodologia descrita na literatura para oxidação de alquil-aromáticos⁴⁵ utilizando óxido de selênio como agente oxidante e dioxano como solvente. O rendimento dessa reação foi de 30%. O composto foi caracterizado por espectrometria de massas, observando-se o pico do íon molecular (M⁺) com m/z = 236. (Espectro 7)

Na terceira etapa, o composto 7 (Figura 13) foi preparado, seguindo a metodologia descrita na literatura⁴⁵ para simples oxidação de aldeído à ácido utilizando ácido nítrico como agente oxidante. Utilizando este procedimento, obteve-se rendimento de 91%. No espectro de RMN ¹H, foram observados apenas os picos relativos a estrutura da fenantrolina: um singlete localizado em δ 8,17 ppm (s, 2H) atribuído aos hidrogênios (5,6), um duplete em δ 8,39 ppm (d, 2H) atribuído aos hidrogênios (3,8), um duplete em δ 8,7 ppm (d, 2H) atribuído aos hidrogênios(4,7). Não foi observado o pico referente ao hidrogênio da hidroxila. (Espectros 8-9)

No espectro de RMN ¹³C notou-se a presença do grupo carboxila em δ 166,19 ppm. (Espectro 10)

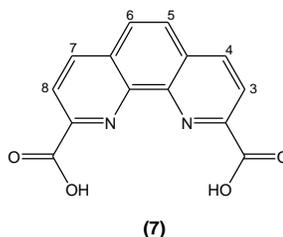


Figura 13 – Estrutura do Ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico (7)

Na quarta etapa, o composto **(8)** foi preparado, seguindo a metodologia de esterificação de Fisher, já descrita anteriormente. O produto almejado foi obtido com 86,45% de rendimento e sua estrutura foi caracterizada por espectrometria de massas, onde apesar de não ter sido detectado o íon molecular com relação $m/z = 324$ referente a massa molecular do composto, conseguiu-se detectar o fragmento de $m/z = 252$ que é formado pela perda do grupo éster (COOEt). (Espectro 11)

No espectro de RMN ^1H , além dos picos referentes a porção aromática, foram observados um tripleto localizado em δ 1,53 ppm (t, 6H) e um quarteto (q, 4H) localizado em δ 4,57 ppm atribuídos ao grupo etila. (Espectros 12-13)

No espectro de RMN ^{13}C pode-se notar o aparecimento dos picos referentes ao deslocamento químico dos carbonos (CH_3) e (CH_2) em 14,17ppm e 62,43 ppm, respectivamente . (Espectro 14)

Na quinta e última etapa foi realizada a reação de condensação de Claisen-Schmidt entre o éster **(8)** e a acetofenona. Não existe dados na literatura sobre o composto **(9)**, a sua síntese foi baseada no procedimento relatado por Sarges⁴⁴.

Nas reações para obtenção da 3,3'-[2,9-(1,10-fenantrolil)]bis(1-fenilpropano-1,3-diona), novamente foram utilizadas várias bases, tais como, MeO^-Na^+ , EtO^-Na^+ , NaH e $\text{t-BuO}^-\text{K}^+$, entretanto nenhuma dessas tentativas viabilizou a obtenção do produto.

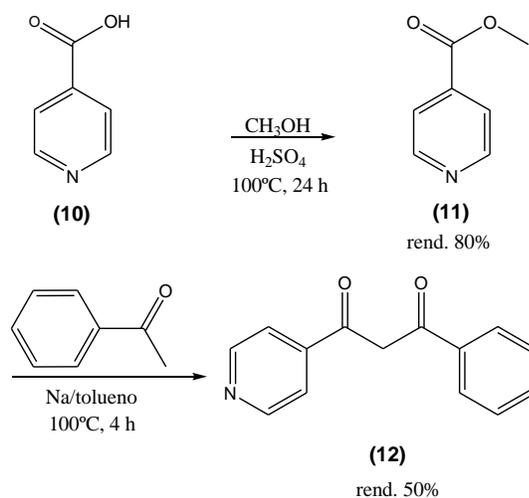
Outras metodologias para a síntese dos compostos 3,3'-[4,4'-(2,2'-bipiridil)]bis(1-fenilpropan-1,3-diona) **(3)** e 3,3'-[2,9-(1,10-fenantrolil)]bis(1-fenilpropano-1,3-diona) **(9)** futuramente podem ser investigadas, através das seguintes alterações: (a) mudando-se o solvente da reação (benzeno, xileno, entre outros), uma vez que a rota sintética utilizada empregou apenas tolueno ou THF como solvente; (b) utilizando bases mais fortes como a LDA; (c) sintetizando o cloreto de acila correspondente a partir dos ácidos

(1) e (7) para, posteriormente, utilizá-lo, como eletrófilo na reação de condensação para a obtenção da β -dicetona.

Considerando o impedimento estérico de tais moléculas, pode-se ainda obter β -dicetonas análogas com o grupo metil ao invés do grupo fenil, utilizando a acetona em substituição a acetofenona. Desta forma, temos estruturas menores, que podem facilitar a reação.

3.2.1.3 Síntese da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona (Py-dk-Ph) (12)

Devido a não obtenção das β -dicetonas derivadas de aminas bidentadas, como a 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina, partiu-se para a síntese de compostos com sistemas mais simples, utilizando a apenas a piridina como uma segunda fonte de coordenação. Realizou-se a síntese da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (Py-dk-Ph) (12). A obtenção desse composto foi realizada em duas etapas. O Esquema 13 mostra o esquema geral para reação de obtenção do composto 12.



Esquema 13 - Esquema geral para reação de obtenção do composto 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona (Py-dk-Ph) (12).

Na primeira etapa, o isonicotinato de metila (11) foi preparado, seguindo a mesma metodologia de esterificação de Fisher.

A caracterização do composto (11) foi baseada apenas em dados da espectrometria de massas do GC-MS, observou-se o pico do íon molecular (M^+) com

$m/z = 137$ e foi possível caracterizar o composto **11**, por fragmentações esperadas, tais como a perda do grupo OCH_3 , gerando o pico com $m/z = 106$ e a perda de CO , gerando o pico 78. (Espectro15)

Na segunda etapa, o composto (**12**) (Figura 14) foi preparado, utilizando o sódio metálico como base, seguindo a metodologia descrita na literatura para condensação de Claisen-Schmidt,⁴⁶ obtendo-se um rendimento de 50%. A síntese foi realizada em tolueno e utilizou-se o sódio, nestas condições o sal de sódio é obtido ao final da reação e após extração da fase orgânica com HCl diluído seguida de purificação em coluna cromatográfica, obteve-se um sólido marrom (**12**) que foi caracterizado por espectrometria de massas. Observou-se o pico do íon molecular (M^+) com $m/z = 225$, o pico com $m/z = 147$, referente à perda do grupo piridil ($m/z = 78$), o pico $m/z = 105$ referente ao íon (PhCO^+) e um íon com $m/z = 77$ (Ph^+) (Espectro 16)

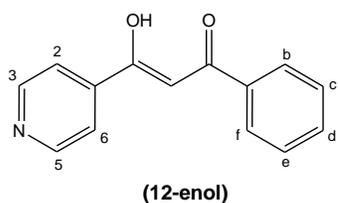


Figura 14 – Estrutura da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (12**) na forma enólica.**

No espectro de RMN ^1H (Figura 15) foram observados um singleto localizado com deslocamento 6,85 ppm (s, 1H) referente ao hidrogênio α -carbonílico da forma enólica (**12b**), um multiplete localizado em δ 7,50 ppm (m, 3H) atribuído aos hidrogênios aromáticos (H^c , H^d , H^e), um duplete localizado em δ 7,77 ppm (d, 2H) atribuído ao aos hidrogênios aromáticos (H^b , H^f), um duplete localizado em δ 7,96 ppm (d, 2H) atribuído ao aos hidrogênios aromáticos (H^2 , H^6) e um duplete localizado em δ 8,74 ppm (d, 2H) atribuído aos hidrogênios aromáticos (H^3 , H^5). (Espectros 17-18)

⁴⁶ LUO, Y.M.; LI, J.; XIAO, L.X.; TANG, R.R.; TANG, X.C. Synthesis, characterization and fluorescence properties of Eu(III) and Tb(III) complexes with novel mono-substituted β -diketone ligands and 1,10-phenanthroline. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 72, p. 703–708, 2009.

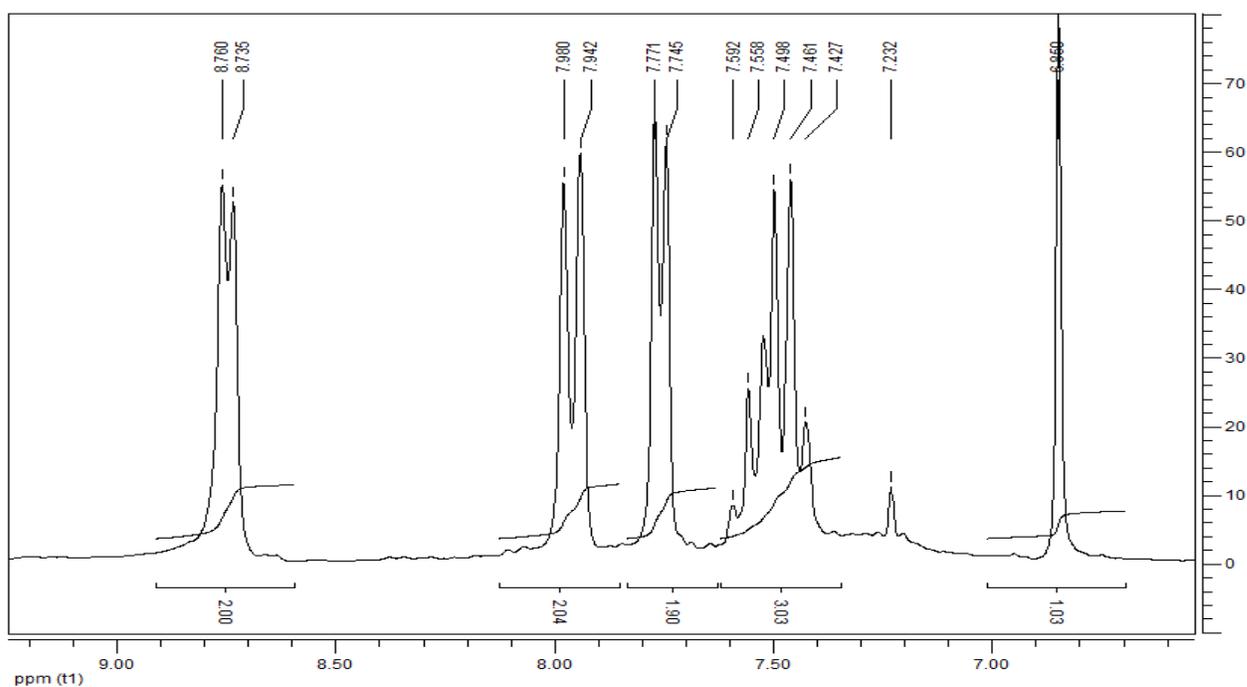


Figura 15 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona.

No espectro de RMN ^{13}C pode-se notar a ausência de picos de referentes ao deslocamento químico de CH_3 e CH_2 , que constituiriam o isonicotinato de metila, a presença de um pico em δ 94,08 ppm atribuída ao carbono α -carbonílico e a presença dos picos. δ 180,98 ppm e δ 188,42 ppm, referente aos carbono enólico ($=\text{C}-\text{OH}$) e carbonílico ($\text{C}=\text{O}$). (Espectro 19)

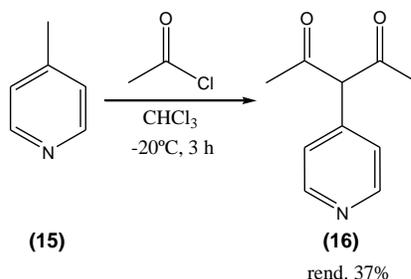
Repetiu-se a reação em maior escala, obtendo-se um rendimento de apenas 17%. O baixo rendimento do produto obtido pela extração da fração orgânica a partir de uma solução ácida está provavelmente associado à formação do sal hidrocloreto (**13**), que permaneceu na fração aquosa por ser mais solúvel em água do que em acetato de etila. A obtenção desse sal ocorre no processo de neutralização do ligante obtido do meio reacional como um sal de sódio (**14**), através da adição de HCl. Neste caso, ocorre a protonação tanto do carbono- α como do átomo de N do anel piridínico.

de uma patente Japonesa⁴⁸. A obtenção do ligante 3-(4-piridil)2,4-pentadiona consiste no “acoplamento” da 4-metilpiridina com cloreto de acetila a baixa temperatura⁴⁷.

Esses ligantes apresentam o carbono α -carbonílico ligado ao grupo piridil na posição 4. Essa proposta é bastante interessante, pois existem poucos complexos com β -dicetonatos com um dos carbonos- α substituído⁴⁹. A seguir encontram-se as discussões dos processos sintéticos desses compostos:

3.2.2.1 Síntese da 3-(4-Piridil)-2,4-pentadiona (16)

O composto (16) foi preparado, com algumas alterações do procedimento descrito por Sanders⁴⁷. (Esquema 15) A reação foi realizada a -20°C utilizando um freezer comercial entre a 4-picolina e cloreto de acetila em clorofórmio. Após as etapas de extração e purificação, foi obtido um óleo amarelo com rendimento de 37%. Embora o rendimento seja considerado baixo, esse procedimento ainda mostrou-se mais eficiente que o descrito na literatura (26%)⁴⁷.



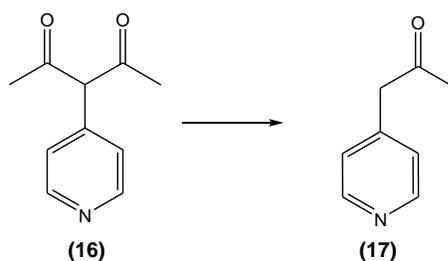
Esquema 15 - Síntese da 3-(4-Piridil)-2,4-pentadiona.

Acompanhando a reação, por espectrometria de massas. Verificou-se a presença do íon molecular (M^+) com $m/z = 177$, um pico $m/z = 135$, que corresponde à perda do grupo acetil neutro $\text{H}_2\text{C-CO}'$ seguido por outras fragmentações típicas dessa classe de compostos. (Espectro 22)

Entretanto verificou-se que o composto obtido no processo reacional sofreu decomposição para a cetona 1-(4-piridil)-propano-2-ona (17). (Esquema 16)

⁴⁸ NOZAWA, M. (4-Pyridyl) alkanediones. Jpn. Kokai Tokkyo Koho *Patente JP 61069760*, 10 abr. 1986.

⁴⁹BRITO, H., MALTA, O. L., FELINTO, M. F., TEOTONIO, E. S. Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates. In: ZABICKY, J. *The Chemistry of Metal Enolates*. Patai's Chemistry of Functional Groups. John Wiley & Sons Ltd, 2009. Cap. 3, 131-184.



Esquema 16 - Síntese da 1-(4-Piridil)-propano-2-ona (17)

Essa decomposição foi confirmada quando o produto foi analisado por RMN ^1H e RMN ^{13}C . No espectro de RMN ^1H (Figura 17) foi possível perceber um singlete em δ 3,61 ppm associado à presença de átomos de hidrogênio do grupo CH_2 . Observaram-se também os seguintes valores das integrais: 3 em torno de 2,07 ppm (s, 3H), 2 em torno de 7,02 ppm (d, 2H) e 2 em torno de 8,41 ppm (d, 2H) caracterizando a cetona 1-(4-piridil)-propano-2-ona (17). (Espectros 23-25)

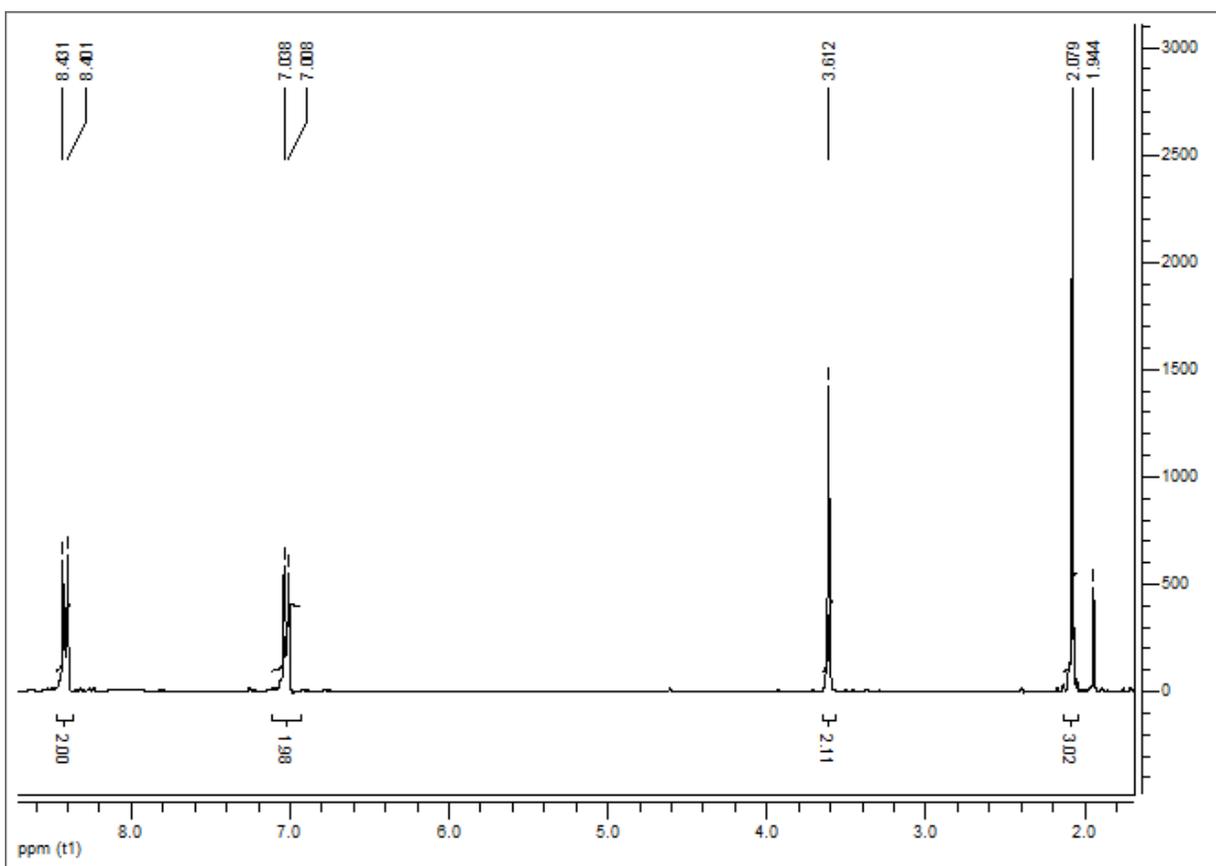


Figura 17 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) da 1-(4-Piridil)-propano-2-ona

No espectro de RMN ^{13}C pode-se notar a presença de um pico em δ 49,49 ppm, referente ao carbono do grupo (CH_2). (Espectro 26)

O produto de decomposição foi também confirmado por espectrometria de massas com o aparecimento do íon molecular (M^+) com $m/z = 135$. (Espectro 27)

No intuito de entender o que estava acontecendo durante a obtenção desse composto, a reação foi repetida e monitorada por espectrometria de massas. (Figura 18).

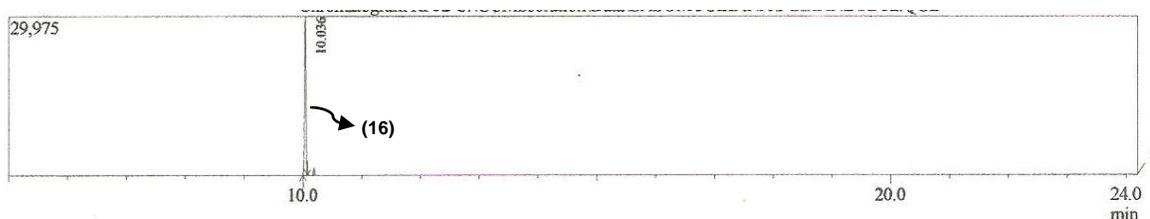


Figura 18 - Cromatograma apresentando o produto 3-(4-Piridil)-2,4-pentadiona(16)

Percebeu-se novamente que ocorria uma rápida decomposição do produto almejado para a 1-(4-Piridil)-propano-2-ona, conforme pode ser observado nos espectros de RMN ^1H , RMN ^{13}C e análises realizadas por cromatografia e espectrometria de massas do produto após um período de 24 horas da realização da síntese (Figura 19).

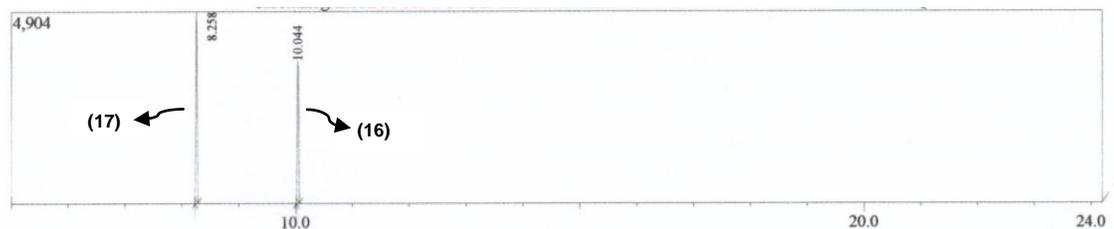
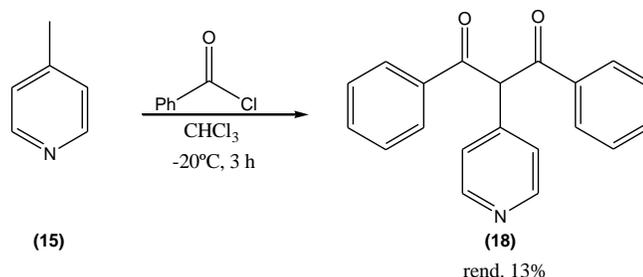


Figura 19 – Cromatograma apresentando mistura da 3-(4-Piridil)-2,4-pentadiona (16) e da 1-(4-Piridil)-propano-2-ona (17).

3.2.2.2 Síntese da 1,3-difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (18)

Para obtenção do composto **18**, de maneira análoga, seguiu-se o mesmo procedimento⁴⁷ utilizado na síntese do composto **16**, desta vez, substituindo o cloreto de acetila por cloreto de benzóila. (Esquema 17)



Esquema 17 - Síntese da 1,3-Difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona.

Desta forma, obteve-se a composto 1,3-difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (**18**) com rendimento de 13,52%, após purificação em coluna cromatográfica. O composto (**18**) foi caracterizado por espectrometria de massas e RMN ¹H e ¹³C. O espectro de massas apresentou o pico do íon molecular com m/z = 301 (Espectro 28). No espectro de RMN ¹H pode-se perceber a ausência de picos referente a carbonos do grupo CH₂, que apareceram na síntese do composto (**16**), logo não se trata do composto 1-fenil-2-(4-piridil)-etanona (**19**). (Figura 20) Esse resultado demonstra que esse ligante livre é mais estável que seu análogo acetil. Os picos existentes são todos da região dos aromáticos. (Espectros 29-31) No espectro de RMN ¹³C, observa-se os picos para os carbonos dos grupos carbonila (C=O) e enol (=C-OH) em torno de 170,36 e 163,74 ppm. (Espectro 32-33).

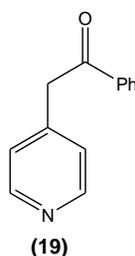
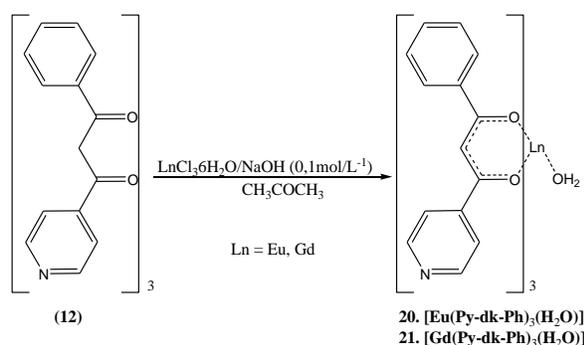


Figura 20 – Estrutura da 1-fenil-2-(4-piridil)-etanona.

3.3 Complexos e espectroscopia eletrônica

3.3.1 Síntese dos complexos

Foram sintetizados complexos hidratados de Eu^{3+} e Gd^{3+} com o ligante (**12**) a partir de seus sais $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ e Gd). Realizou-se a reação na proporção ligante-metal de 3:1. Os complexos foram obtidos na forma de cristais. No esquema 18 está representado um esquema geral para a síntese desses complexos.



Esquema 18 – Esquema geral para a síntese dos complexos hidratados de Eu^{3+} (**20**) e Gd^{3+} (**21**) do ligante **12**.

3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de Infravermelho dos complexos de európio (**20**) e gadolínio (**21**) (Figuras 21 e 22), quando comparados com aqueles do ligante 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona (**12**) (Figura 23), não apresentam diferenças significativas no valor do deslocamento para a banda de estiramento $\nu_s(\text{C}=\text{O})$, estando na faixa de 1600 cm^{-1} . Esse comportamento pode ser devido à cristalização do ligante com moléculas de água, as quais formam ligações de hidrogênio com os grupos carbonila.

Tanto o ligante como os complexos apresentam bandas na faixa de 3000 cm^{-1} , referente aos estiramentos $\nu(\text{O}-\text{H})$, indicando a presença de hidroxila, oriundas de moléculas de água presente no sistema. As bandas de baixa intensidade localizadas em torno de 3000 cm^{-1} referem-se aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H de grupos CH.

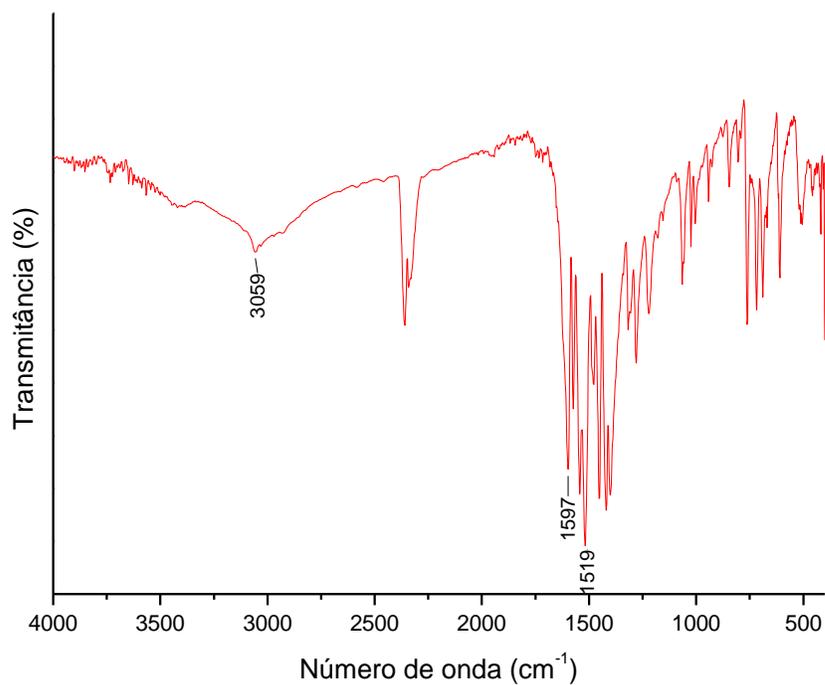


Figura 21- Espectro de absorção na região do infravermelho do [Eu(Py-dk-Ph)₃(H₂O)]

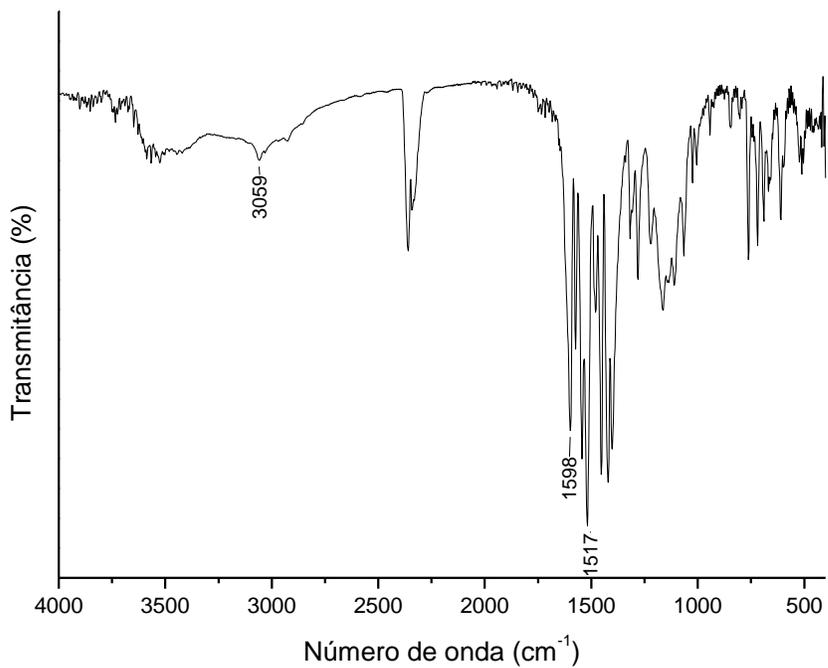


Figura 22 - Espectro de absorção na região do infravermelho do [Gd(Py-dk-Ph)₃(H₂O)]

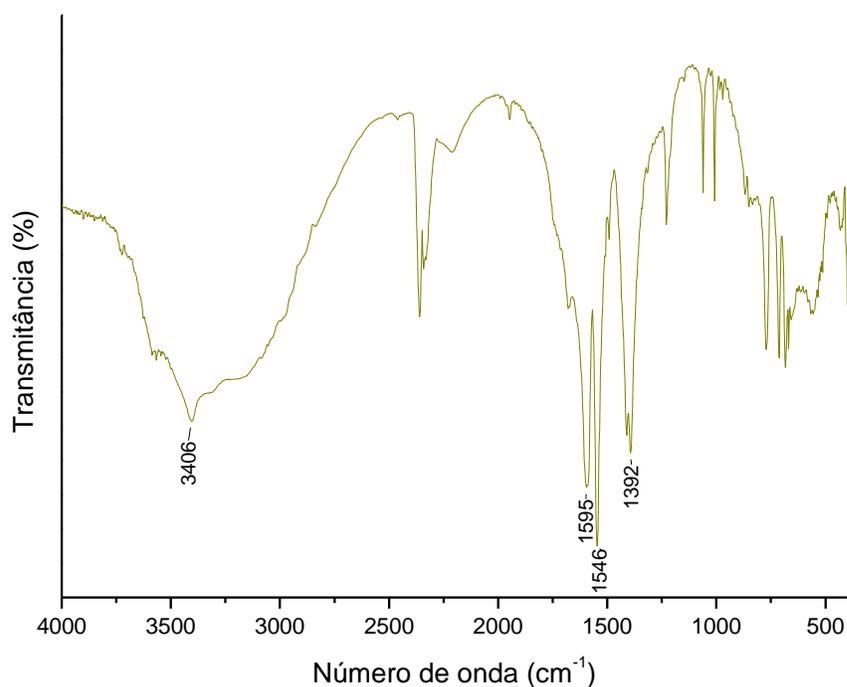


Figura 23 - Espectro de absorção na região do infravermelho do 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona (**12**)

3.3.3 Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

Os resultados da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio do complexo de európio (**20**) com o ligante **12** estão dispostos na Tabela 1, estando em concordância com os valores teóricos para a fórmula geral mono-hidratada, $[\text{Eu}(\text{Py-dk-Ph})_3(\text{H}_2\text{O})]$.

Tabela 1 - Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio do complexo de Eu(III) com o ligante **12**

Complexo	%C		%H		%N	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
$[\text{Eu}(\text{Py-dk-Ph})_3(\text{H}_2\text{O})]$	59,78	59,92	3,79	3,93	4,98	4,88

3.3.4 Espectros de absorção

Os estudos espectroscópicos dos compostos sintetizados foram realizados através das análises de absorção na região UV-VIS (solução 10^{-4} mol.L $^{-1}$) e luminescência (sólido).

O espectro de absorção da β -dicetona 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona (Py-dk-Ph) (**12**) registrado em solução etanólica (10^{-4} mol.L $^{-1}$) é caracterizado pela presença de bandas intensas na região de 250 a 500 nm (Figura 24). Estas transições podem ser atribuídas às transições $S_0 \rightarrow S_n$ (onde $n = 1$ e 2) de forte caráter $\pi \rightarrow \pi^*$.⁵⁰ Uma banda de menor intensidade associada à transição intraligante do tipo $n \rightarrow \pi^*$ encontra-se sobreposta à essas bandas.

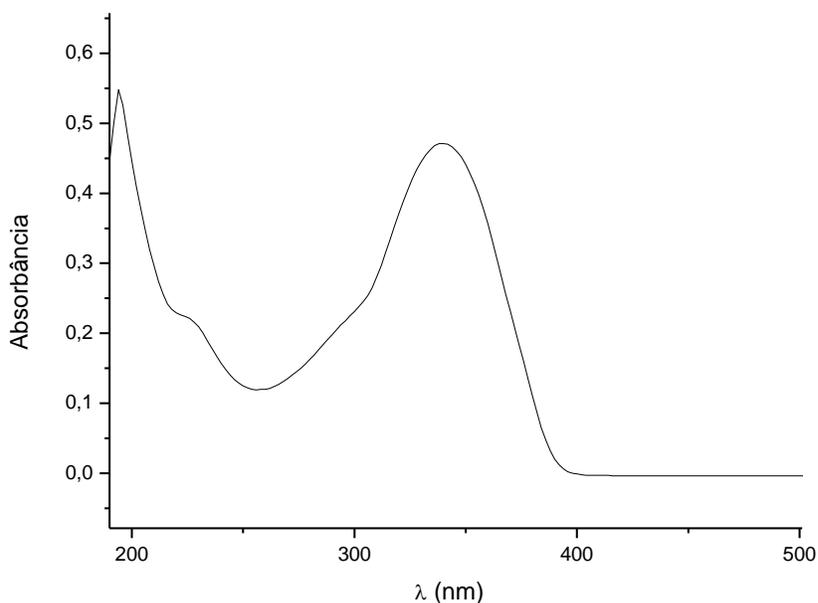


Figura 24 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-visível do ligante Py-dk-Ph (12**) em solução etanólica (10^{-4} mol.L $^{-1}$), no intervalo de 190 a 500 nm.**

Os espectros de absorção dos complexos hidratados contendo os íons Eu^{3+} (**20**) e Gd^{3+} (**21**) registrados em soluções etanólicas, estão apresentados na Figura 25. De

⁵⁰ BÜNZL, J.C.G.; MORET, E.; FOIRET, V.; SCHENK, K. J.; MINGZHAO, W. LINPEI, J. Structural and photophysical properties of europium(III) mixed complexes with β -diketonates and o-phenanthroline. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 207-208, p. 107-111, 1994.

um modo geral, esses espectros exibem as mesmas bandas devido às transições $S_0 \rightarrow S_n$ (onde $n = 1$ e 2) características do ligante β -dicetona. No entanto, o espectro do complexo contendo o íon Eu^{3+} (**20**) exibe uma banda larga adicional com máximo em torno de 274 nm atribuída à transição envolvendo um estado de Transferência de Carga do Ligante para o Metal (TCLM), $S_0 \rightarrow \text{ETC}$.

É importante ressaltar que os estados de TCLM são comumente observados nos espectros de absorção de compostos de coordenação de íons lantanídeos onde os centros metálicos apresentam potenciais de redução pequenos, tais como, os íons Eu^{3+} e Sm^{3+} , e os ligantes são mais facilmente oxidados. Por outro lado, os estados de Transferência de Carga do Metal para o Ligante (TCML) são raros em compostos de coordenação e ocorrem geralmente em energias maiores. Apesar do estado de TC atuarem usualmente como supressores de luminescência de íons lantanídeos, deve-se esperar que a alta energia ($\sim 36496 \text{ cm}^{-1}$) desse estado no complexo de Eu^{3+} deve minimizar esse efeito supressor.

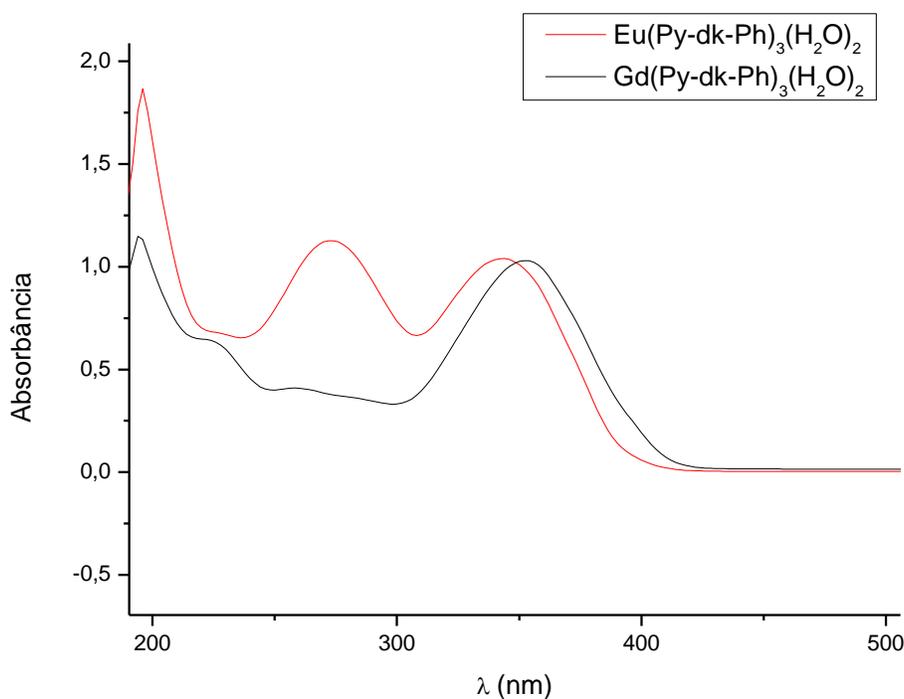


Figura 25 - Espectros de absorção na região do UV-visível dos complexos hidratados do ligante 1-fenil-3-(4-piridil)propano-1,3-diona (Py-dk-Ph) (**12**) contendo os íons Eu^{3+} (**20**) e Gd^{3+} (**21**) em solução etanólica ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), no intervalo de 190 a 500 nm.

3.3.5 Espectros de luminescência

Um comportamento interessante observado para o ligante 1-fenil-3-(4-piridil)propano-1,3-diona (Py-dk-Ph) (**12**) no estado sólido estudado neste trabalho é a presença de luminescência quando uma amostra deste ligante é excitado com radiação na região de comprimento de onda em aproximadamente 400 nm. No entanto, este fenômeno é observado somente quando a amostra encontra-se na forma do sal hidroclorado (**13**). Os espectros de excitação e emissão desse ligante no estado sólido, registrado à temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm, encontra-se apresentado nas Figuras 26 e 27.

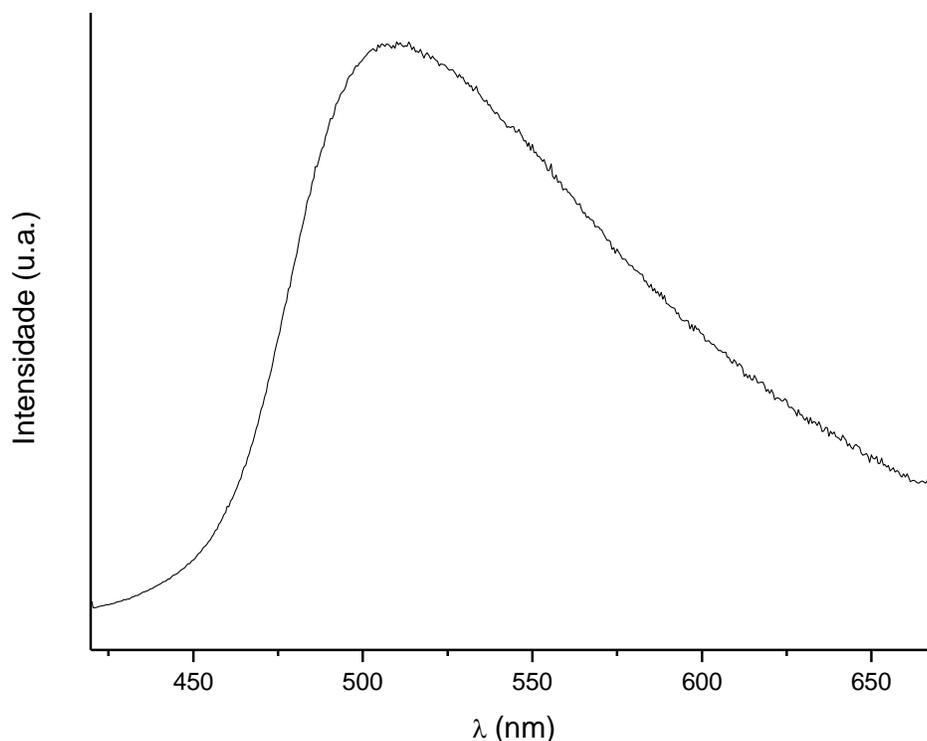


Figura 26 - Espectro de emissão do ligante (**12**), no intervalo de 420 a 680nm, registrado a 298 K, no estado sólido.

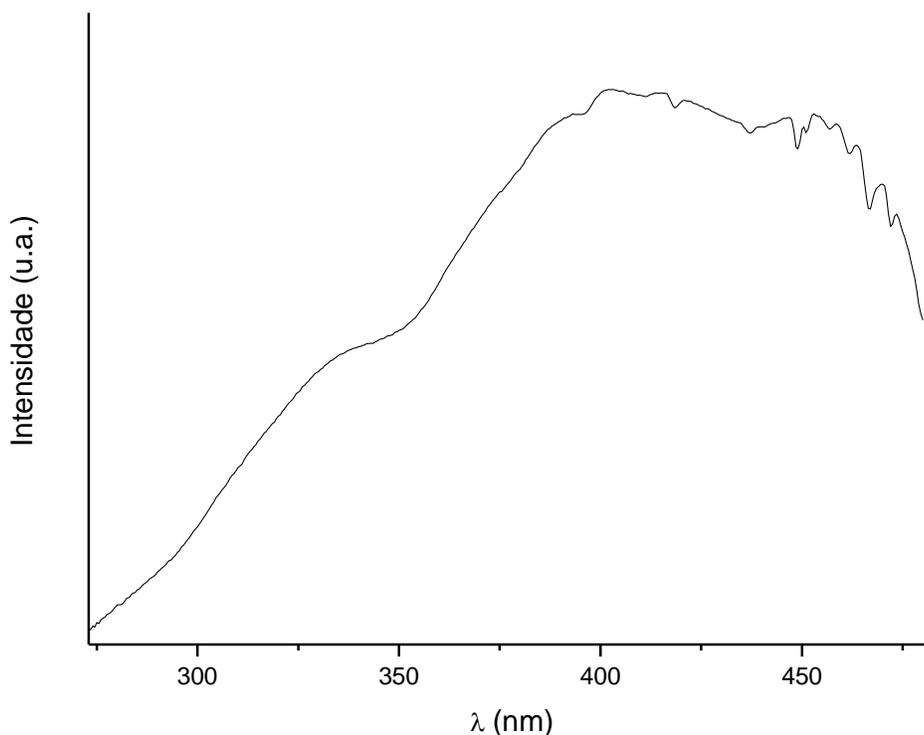


Figura 27 - Espectro de excitação do ligante (12), no intervalo de 270 a 480 nm, registrado a 298 K, no estado sólido.

O espectro de excitação é caracterizado por bandas largas e intensas no intervalo espectral de 300 a 470 nm. Essas bandas são atribuídas às absorções dos ligantes através das transições eletrônicas $S_0 \rightarrow S_n$ ($n=1$ e 2) que resultam no processo de luminescência. O espectro de emissão do ligante registrado no intervalo espectral exibe uma banda larga no intervalo compreendido entre 450 e 600 nm. Essa banda é atribuída ao processo de fluorescência do ligante via transição $S_1 \rightarrow S_0$.

A ausência de luminescência do ligante na forma neutra deve-se provavelmente ao fato desse ligante possuir estado tripleto de caráter $n \rightarrow \pi^*$ de energia muito baixa. Neste caso, esse estado, que é povoado por processos de cruzamento intersistema após a absorção de fótons, perde energia por desativação não-radiativa de forma muito eficiente. Portanto, esses processos não-radiativos contribuem para um baixo valor de

rendimento de fluorescência. Esse comportamento é característico de compostos heterocíclicos azarenos (piridina, quinolina, acridina, etc) e seus derivados.

Entretanto, quando os átomos de nitrogênio desses ligantes (ou substituintes) são protonados ou formam ligações de hidrogênio, as transições de caráter $n \rightarrow \pi^*$ aumentam significativamente suas energias, promovendo uma inversão nas energias dos estados. $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Assim, os estados excitados de menores energias nas espécies protonadas são aqueles de caráter $\pi \rightarrow \pi^*$, os quais encontram-se em energias maiores que os estados $n \rightarrow \pi^*$ no ligante na forma neutra. Conseqüentemente, os processos não-radiativos são minimizados e o ligante torna-se luminescente.

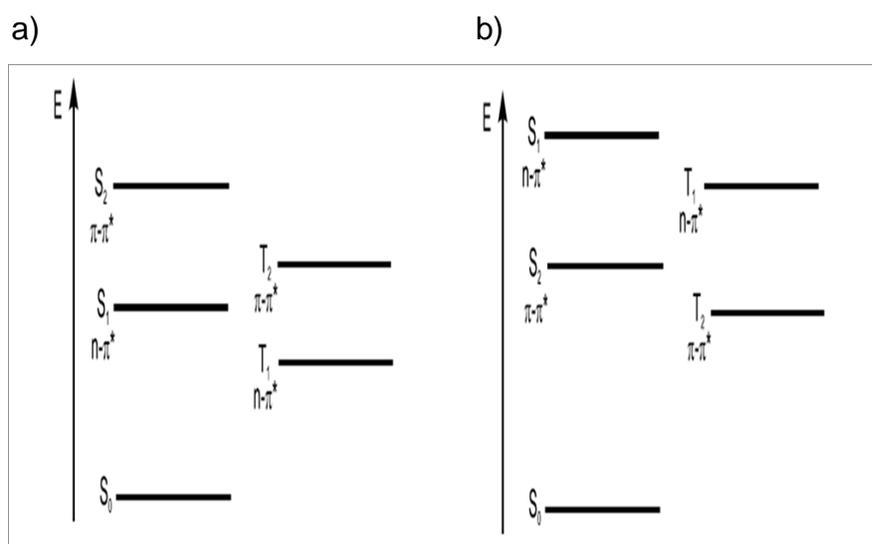


Figura 28 - (a) Diagrama de energia qualitativo do ligante 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona (Py-dk-Ph) (12) neutro. (b) Diagrama de energia qualitativo do ligante 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona (Py-dk-Ph) (12) na forma do sal hidrocloreto (14)⁵¹.

A capacidade do ligante β -dicetona 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona (Py-dk-Ph) (12) em doar energia para os íons lantanídeos foi avaliada através dos espectros de luminescência do complexo de Gd^{3+} (21). Vale ressaltar que a diferença de energia entre o nível fundamental $^8S_{7/2}$ e o primeiro nível excitado $^6P_{7/2}$ do íon Gd^{3+} é de aproximadamente 32000 cm^{-1} . Considerando que a maioria dos ligantes possui níveis doadores tripleto localizados entre 18000 e 28000 cm^{-1} , o processo de transferência de energia intramolecular ligante- Gd^{3+} é quase inexistente (Figura 29).

⁵¹ VALEUR, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH, 2001, 387.

Conseqüentemente, os espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} permitem uma análise detalhada dos níveis de energia excitados dos ligantes⁵².

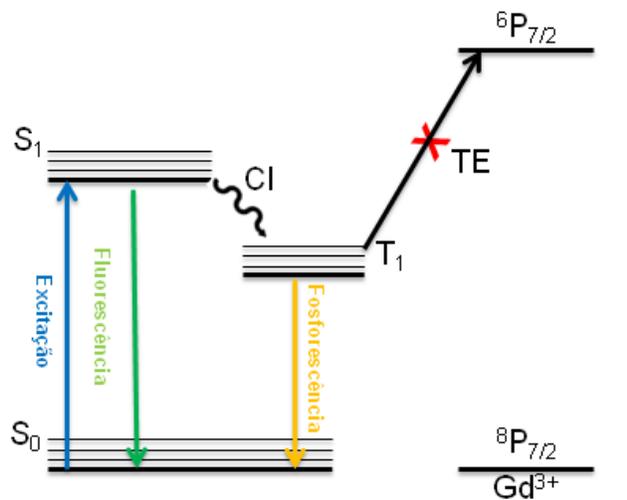


Figura 29 – Diferença dos níveis de energia dos ligantes orgânicos e do íon Gd^{3+} . CI: conversão interna e TE: Transferência de energia.

O espectro de excitação do complexo de gadolínio (**21**) com o ligante Py-dk-Ph (**12**) no estado sólido, registrado no intervalo espectral de 280 a 530 nm, a 77K, encontra-se na Figura 30. Esse espectro exhibe bandas largas com máximos em aproximadamente 320 e 420 nm, que são atribuídas às transições $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$.

A Figura 31 mostra o espectro de emissão do complexo de Gd^{3+} (**21**) no intervalo de 420 a 700 nm, registrados com excitação monitorada na transição $S_0 \rightarrow S_2$ (~ 350 nm). Como pode ser observado, o espectro apresenta dois grupos de bandas largas com o máximo em torno de 440 e 550 nm, as quais estão associadas às fosforescências dos ligantes devido à transição $T \rightarrow S_0$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) e $T \rightarrow S_0$ ($n \rightarrow \pi^*$). Deve-se salientar que as transições de caráter $T \rightarrow S_0$ ($n \rightarrow \pi^*$) podem ser observadas nos complexos de Gd^{3+} (**21**), provavelmente devido a um aumento nas energias desses estados com a coordenação do ligante ao centro metálico.

⁵² SÁ, G. F. de; MALTA, O. L.; DONEGA, C. D.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA -CRUZ, P.A.; SILVA JÚNIOR, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, p. 165-195, 2000.

A partir desses resultados, pode-se sugerir que as energias dos estados Tripletos dos ligantes estudados encontram-se um pouco acima dos principais estados excitados do íon Eu^{3+} , estabelecendo assim uma condição ótima para que ocorra uma transferência de energia intramolecular ligante-metal eficiente.

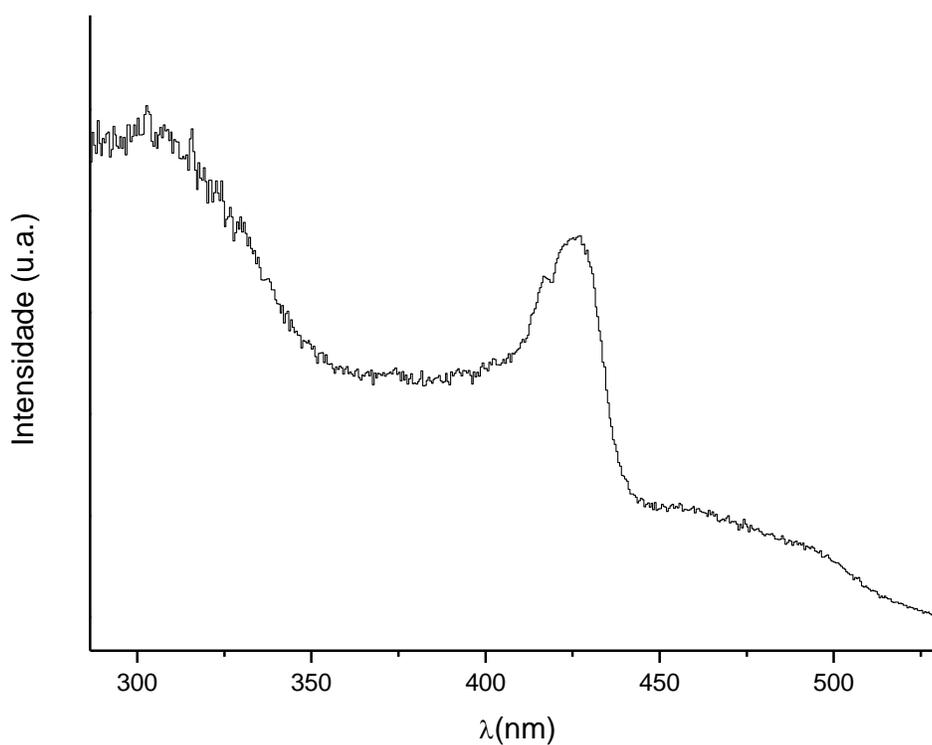


Figura 30 - Espectro de excitação do complexo [Gd(Py-dk-Ph)₃(H₂O)] (21), no intervalo de 280 a 530 nm, registrado a 77 K, no estado sólido.

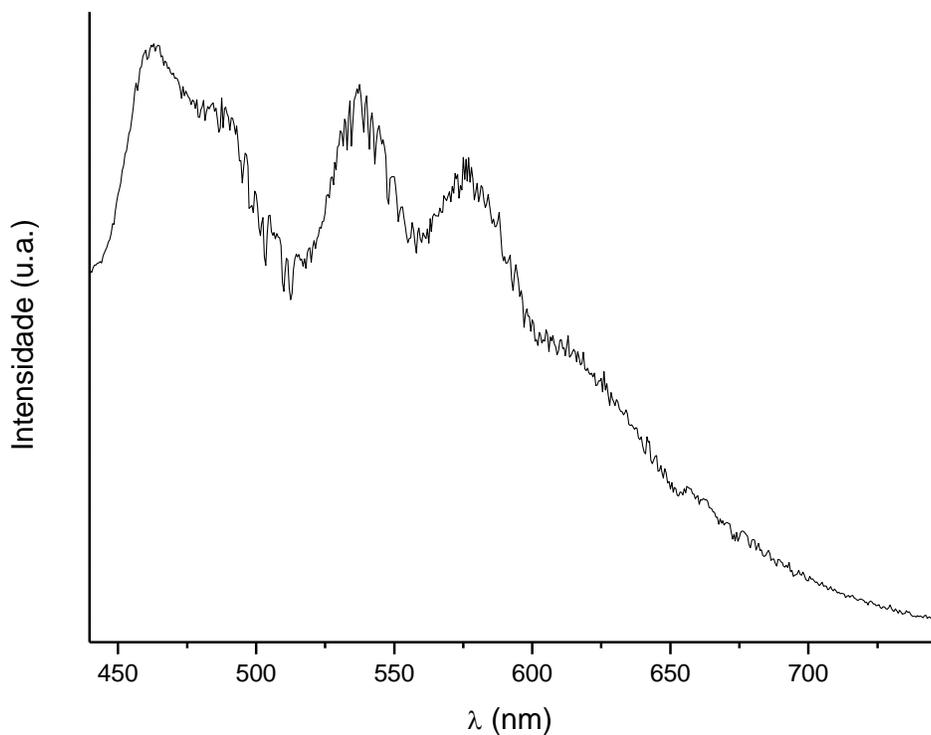


Figura 31 - Espectro de emissão do complexo [Gd(Py-dk-Ph)₃(H₂O)] (21), no intervalo de 400 a 720 nm, registrado a 77 K, no estado sólido.

As propriedades fotoluminescentes do complexo [Eu(Py-dk-Ph)₃(H₂O)] (20) foram investigadas com base nos espectros de excitação e emissão registrados à temperatura ambiente (~298 K) e a 77 K. Nas Figuras 32 e 33 estão apresentados os espectros de excitação do complexo no estado sólido, registrado no intervalo de 250 a 590 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~ 612 nm) do íon Eu³⁺. Como pode ser observado, os espectros registrados à 298 e 77 K exibem perfis muito semelhantes. No entanto, o espectro registrado a temperatura baixa é mais resolvido, devido ao menor acoplamento vibrônico, o que facilita uma melhor interpretação dos dados de luminescência.

De um modo geral, os espectros de excitação apresentam bandas largas atribuídas às transições permitidas $S_0 \rightarrow S_n$ do ligante dicetonato, evidenciando um processo de transferência de energia intramolecular Ligante-Eu³⁺. Ou seja, o ligante

1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona (Py-dk-Ph) (**12**) atua como uma “antena” muito eficiente, sensibilizando a luminescência do centro metálico. Os espectros de excitação exibem ainda bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais $4f^6$ a partir do nível 7F_0 . No entanto, essas bandas finas possuem intensidades menores que aquelas associadas às transições no ligante, reforçando o comportamento sensibilizador do ligante.

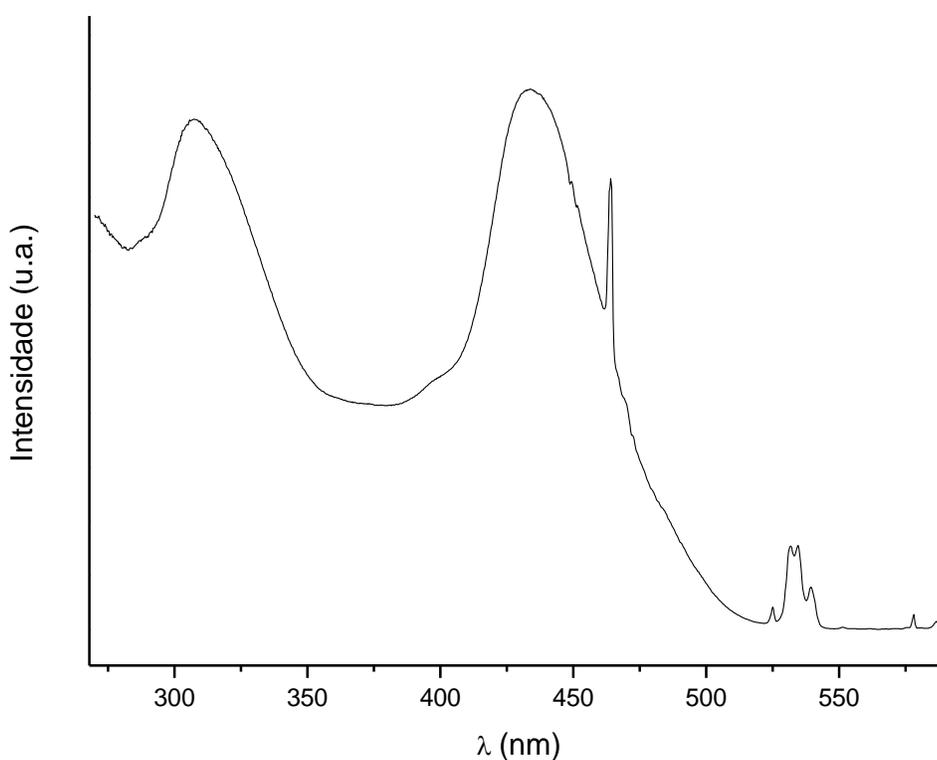


Figura 32 - Espectro de excitação do complexo [Eu(Py-dk-Ph)₃(H₂O)] (**20**), no intervalo de 270 a 590 nm, registrado a 298 K, no estado sólido.

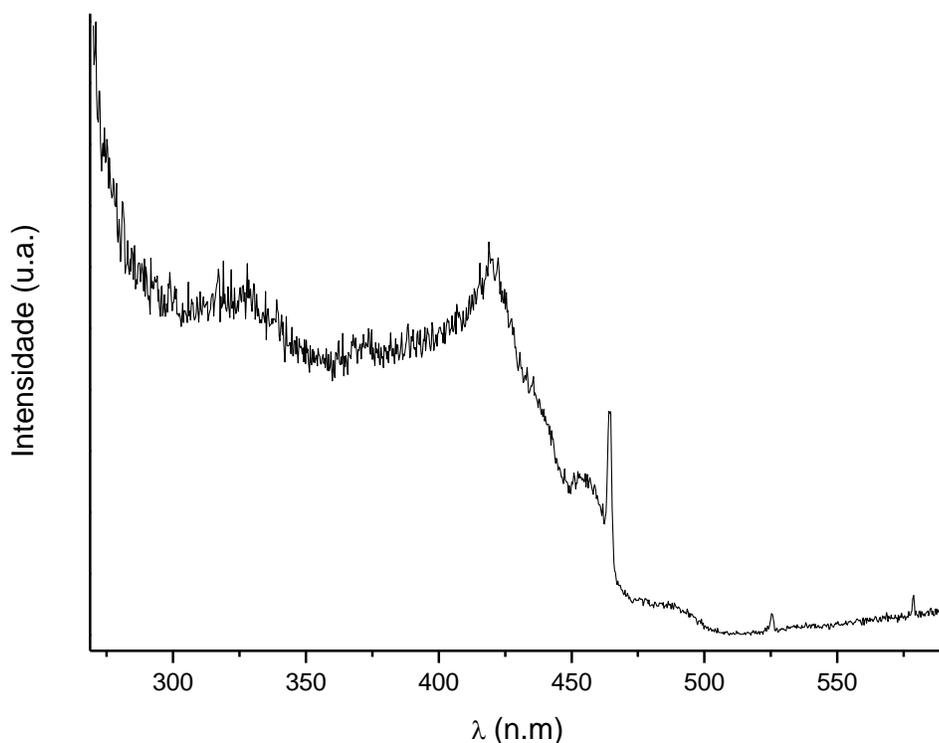


Figura 33 - Espectro de excitação do complexo [Eu(Py-dk-Ph)₃(H₂O)] (20), no intervalo de 270 a 590 nm, registrado a 77 K, no estado sólido.

A Figura 34 apresenta o espectro de emissão do complexo de Eu³⁺ (20) no estado sólido, registrados no intervalo espectral de 420 a 720 nm. Estes espectros são caracterizados por bandas extremamente finas atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$) centradas no íon Eu³⁺, sendo a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a mais proeminente. Outra característica importante apresentada pelos espectros de emissão é a ausência das bandas referentes à fluorescência e/ou fosforescência do ligante, sugerindo que os processos de transferência de energia dos ligantes para os níveis excitados do centro metálico são muito eficientes.

Como pode ser observado, as bandas devido às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$) encontram-se desdobradas no máximo de $2J+1$ componentes, evidenciando a presença do íon Eu³⁺ em um único sítio de simetria. A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$

nos espectros de emissão dos complexos como uma única banda (~ 579 nm), evidencia a existência de somente um único ambiente químico do íon Eu^{3+} com simetria pontual C_{nv} , C_n ou C_s .⁵³

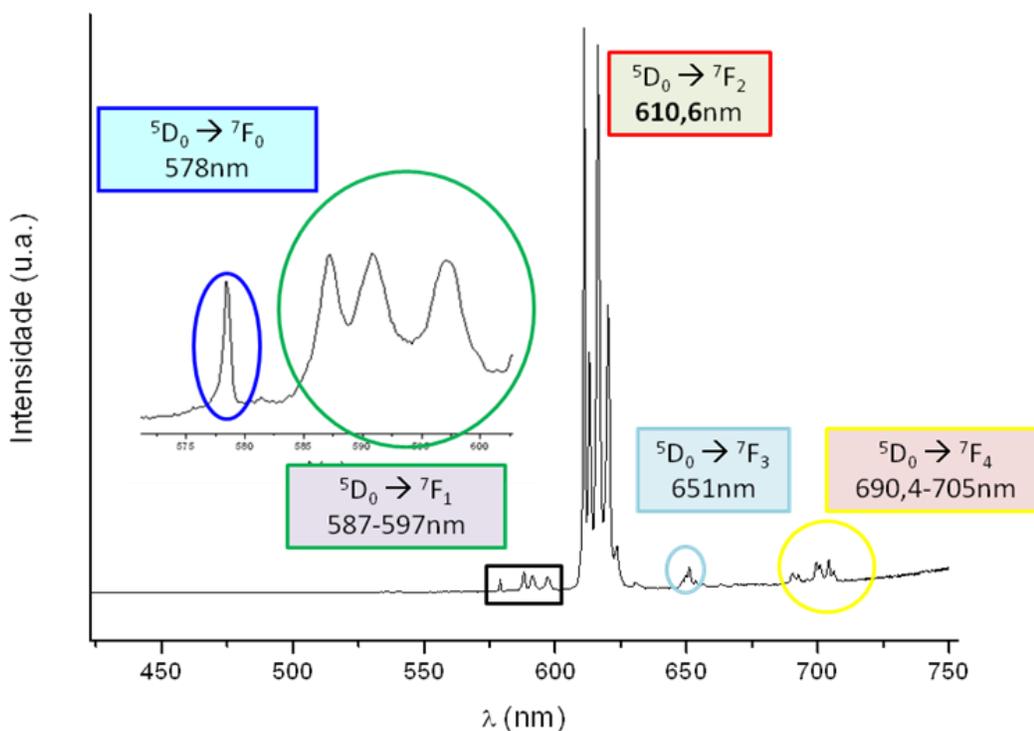


Figura 34 - Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{Py-dk-Ph})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (20), no intervalo de 420 a 750 nm, registrado a 77 K, no estado sólido.

A partir dos espectros de emissão foi possível obter uma série de parâmetros espectroscópicos para o complexo do íon Eu^{3+} , conforme procedimento descrito por Sá e colaboradores⁵². Esses parâmetros são calculados utilizando os dados da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ como referência interna devido ao seu comportamento quase insensível ao ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} . A taxa radiativa para esta transição é calculada como sendo de aproximadamente 50 s^{-1} . Esse valor é tomado como uma referência

⁵³ WIBOURN, G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience, Wiley, New York, 1965, 236 p.

interna para determinar as taxas radiativas para as outras transições, através da seguinte expressão:

$$A_{0J} = \left(\frac{\sigma_{01}}{S_{01}} \right) \left(\frac{S_{0J}}{\sigma_{0J}} \right) \cdot A_{01} \quad (2)$$

Nesta expressão, σ_{01} e σ_{0J} correspondem às energias dos baricentros das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (em cm^{-1}), respectivamente. Enquanto que S_{01} e S_{0J} são as áreas sob as curvas de emissão correspondente às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, respectivamente.

Desde que exista uma relação direta entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (hipersensível ao ambiente químico) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e os elementos de matriz reduzidos $U(2)$ e $U(4)$, os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 podem ser determinados diretamente a partir dos espectrais dessas transições⁵⁴

Outra propriedade muito importante relacionada à luminescência de uma espécie é a eficiência quântica, η . O valor de η foi determinado, de acordo com a relação:⁵⁵

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (3)$$

Na expressão acima A_{rad} é a soma de todas as taxas radiativas A_{0J} determinadas através da Equação 2, e a soma $A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$ é a taxa de decaimento total, que foi determinada através da sua relação entre o tempo de vida do nível emissor

$$A_{\text{tot}} = \frac{1}{\tau} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \quad (4)$$

onde o tempo de vida do estado emissor foi obtido através da medida experimental de decaimento de luminescência. (Figura 35)

⁵⁴ REISFELD, R., JORGENSEN, J. K. Excited state phenomena in vitreous materials. In: GSCHNEIDNER, K. E.; EYRING, L. *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland Physics Publishing: Amsterdam, 1987. vol. 9, p. 1-90.

⁵⁵ RONDA, C. *Luminescence: from theory to applications*. Wiley. 2008, 260 p.

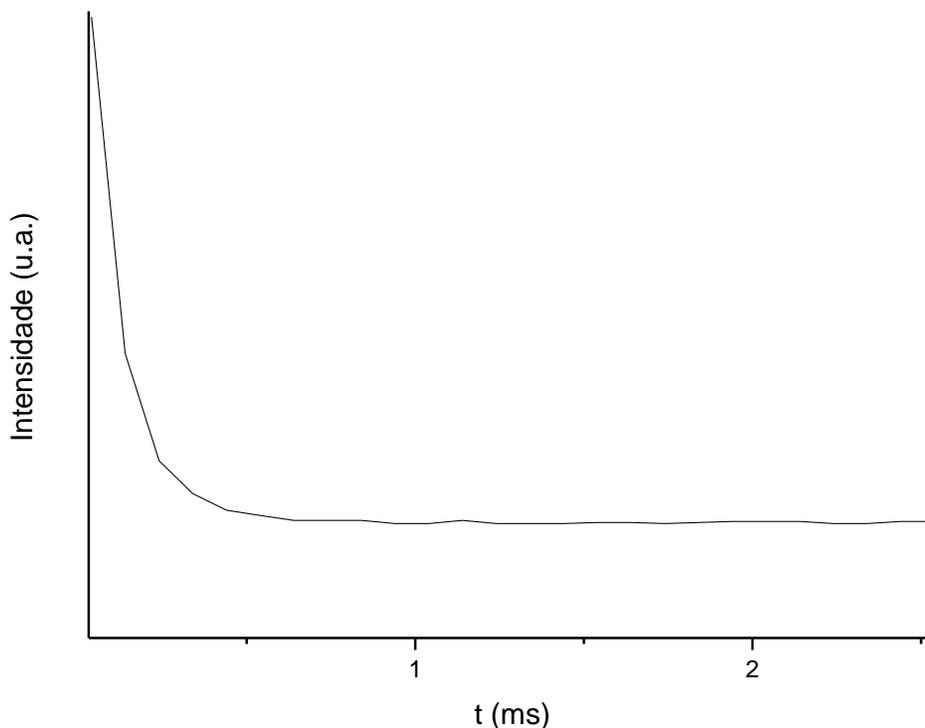


Figura 35 - Curva de decaimento de luminescência dos níveis emissores para o complexo [Eu(Py-dk-Ph)₃(H₂O)] (20), registrado a 298 K, no estado sólido.

É importante observar que a partir dos dados de A_{rad} e A_{total} é possível obter a taxa devido às contribuições não radiativas (A_{nrad}). Na Tabela 2 encontram-se os parâmetros obtidos a partir dos dados de luminescência do complexo [Eu(Py-dk-Ph)₃(H₂O)] (20) e de outros complexos tris- β -dicetonatos de íons lantanídeos encontrados na literatura⁵⁶.

Como pode ser observado o valor de $A_{\text{nrad}} = 8840 \text{ s}^{-1}$, para o complexo é relativamente alto, evidenciando o efeito supressor de luminescência do íon Eu^{3+} pelos osciladores OH das moléculas de água e por outros caminhos de supressão. Por outro lado, a taxa radiativa foi igual a 1867 s^{-1} , sendo consideravelmente maior que a estrutura similar do complexo tris- β -dicetonato de DBM hidratado, [Eu(DBM)₃(H₂O)₂]

⁵⁶ NIYAMA, E.; BRITO, H. F.; CREMONA, M.; TEOTONIO, E. E. S.; REYES, R.; BRITO, G. E. S.; FELINTO, M. C. F. C. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu^{3+} – dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 61, p. 2643–2649, 2005.

($A_{\text{rad}} = 1.200 \text{ s}^{-1}$). O balanço entre a taxa radiativa e não radiativa é refletido no valor de eficiência quântica ($\eta=17\%$). Apesar desse valor ser considerado baixo, a substituição das moléculas de água por outros ligantes neutros pode aumentar significativamente a luminescência do íon Eu^{3+} . Neste caso, o valor de A_{nrad} deve aumentar como uma consequência da remoção do acoplamento entre os estados do íon Eu^{3+} e os osciladores de alta energia. Esse efeito tem sido observado em outros complexos desse centro metálico com outros β -dicetonatos⁵⁴.

O parâmetro Ω_2 pode ser visto como um indicador da hipersensibilização da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e do grau de covalência da ligação ligante-metal. De acordo com os dados da Tabela 2, percebe-se que o valor de Ω_2 obtido para o complexo $[\text{Eu}(\text{Py-dk-Ph})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**20**) é maior que a estrutura similar do complexo tris(β -dicetonato) de DBM hidratado, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**20**) ($\Omega_2 = 37 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$). Este resultado evidencia a alta polarizabilidade do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} . Deve-se observar que a substituição das moléculas de água do complexo por ligantes auxiliares também aumenta a polarizabilidade da vizinhança em torno do íon Eu^{3+} . Conseqüentemente, espera-se que os complexos de fórmula $[\text{Eu}(\text{Py-dk-Ph})_3\text{L}]$ (onde L é um ligante neutro) possam apresentar valores de Ω_2 maiores que aqueles encontrados para vários complexos apresentados na literatura⁵⁶.

Tabela 2 - Parâmetros de intensidade experimentais e tempos do estado emissor ${}^5\text{D}_0$ do complexo sintetizado e análogos.

Complexos	$A_{\text{rad}}(\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}}(\text{s}^{-1})$	$A_{\text{total}}(\text{s}^{-1})$	$\eta(\%)$	$\Omega_2(10^{-20})$ cm^2	$\Omega_4(10^{-20})$ cm^2
$[\text{Eu}(\text{Py-dk-Ph})_3(\text{H}_2\text{O})]$	1867	8840	10710	17	56,4	8,2
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^*$	1200	3093	4293	27	37	1,6
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DPSO})_2]^*$	1508	1754	3262	62	42,9	11,1
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]^*$	1538	1887	3425	60	44,7	9,7
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2]^*$	2098	1763	3861	72	61,9	12,8

*Complexos tris(β -dicetonatos) de íons lantanídeos⁵⁶

Capítulo 4:

Conclusões e

Perspectivas

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4.1 Conclusões

Foram projetados, para este trabalho, ligantes orgânicos visando a síntese de compostos de coordenação heterobimetálicos, contendo íons lantanídeos e metais de transição como centros metálicos. Nesse contexto, são apresentadas as seguintes conclusões:

A síntese dos ligantes 3,3'-[4,4'-(2,2'-bipiridil)]bis(1-fenilpropano-1,3-diona) (**3**) e 3,3'-[2,9-(1,10-fenantrolil)]bis(1-fenilpropano-1,3-diona) (**9**), nas condições as quais foram submetidas, não foi possível obtê-los.

O isolamento do ligante 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3-diona (**12**) demonstrou muitas dificuldades experimentais. Pode-se realizar a otimização dessa reação através de um controle mais rigoroso do pH, durante a etapa de isolamento do composto, para que não haja a formação do seu respectivo sal hidrocloreto. Esse ligante apresentou grande habilidade coordenante para preparação dos complexos hidratados de Eu^{3+} e Gd^{3+} . O ligante transfere, efetivamente, energia para o centro metálico (alta eficiência do efeito antena), funcionando como bom sensibilizador de luminescência para o íon Eu^{3+} . Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 apresentaram valores razoavelmente elevados, sugerindo um ambiente químico consideravelmente polarizável em torno do íon Eu^{3+} . A eficiência quântica apresentou um valor relativamente baixo ($\eta = 17\%$), entretanto a substituição das moléculas de água por ligantes neutros pode aumentar significadamente a luminescência do íon Eu^{3+} .

O ligante 3-(4-piridil)-2,4-pentadiona (**16**) apresentou uma rápida decomposição à temperaturas acima de -20°C . Através do controle da temperatura do sistema durante o isolamento do produto, pode-se obtê-lo em proporção significativamente elevada (indicando considerável grau de pureza), permitindo a imediata reação de complexação com íons lantanídeos, impedindo sua decomposição.

4.2 Perspectivas

Os complexos β -dicetonatos piridínicos apresentam como perspectivas futuras, o estudo como sensores químicos e catalisadores em reações orgânicas.

Os complexos β -dicetonatos com o európio (III) apresentam características adequadas para a construção de materiais heterobimetálicos com diferentes motivos estruturais, dependendo dos ligantes e íons metálicos. Os complexos de európio podem ser sondas luminescentes para a detecção de alguns íons metálicos. Para o reconhecimento seletivo de partes moles (íons de metais pesados), os sítios contendo os átomos de nitrogênio podem ser uma boa escolha. A complexação do metal pode gerar uma resposta ou supressão fluorescentes em seus espectros de fluorescência.

Os complexos de íons lantanídeos têm sido usados como ácidos de Lewis em reações orgânicas. Essa aplicação depende da natureza do ligante orgânico coordenado ao centro metálico. Os complexos β -dicetonatos piridínicos heterobimetálicos podem atuar como novos catalisadores. Uma possibilidade seria na reação de cianossililação de aldeídos, que é sinteticamente viável apenas na presença de ácido de Lewis ou na presença de base de Lewis. O uso destes compostos é feito em quantidade estequiométrica ou catalítica. Esses compostos podem ser aplicados como eficientes ácidos de Lewis na adição de TMS-CN a aldeídos.

Capítulo 5:

Procedimiento

Experimental

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Procedimentos gerais

Os solventes foram purificados de acordo com métodos descritos na literatura.⁵⁷

O tetrahidrofurano (THF) e tolueno comerciais foram refluxados e destilados sob atmosfera de argônio, na presença de sódio metálico usando benzofenona como indicador e utilizados imediatamente após tratamento.

Os alcoóis comerciais metanol e etanol foram refluxados e destilados na presença de fitas de magnésio e iodo recristalizado e utilizados imediatamente após tratamento.

As reações foram monitoradas por cromatografia em camada delgada (CCD) utilizando placas de alumínio (Whatman 250 µm Al-Sil Fluorescence UV₂₅₄). As placas foram colocadas em luz ultravioleta e/ou ácido fosfomolibidênico para revelação. Os compostos sintetizados foram purificados através de cromatografia em coluna com sílica-gel (0.035mm-0.070mm, 60Å) da Acros Organics.

Os espectros de massas e os cromatogramas gasosos foram registrados no espectrômetro GCMS QP2010S da Shimadzu (*Gas Chromatograph Mass Spectrometer*) acoplado ao GC-2010 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Síntese Orgânica e Medicinal (LASOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

O programa utilizado para a análise e o tratamento dos espectros de massa foi o GCMSsolution versão 2.4 (LabSolutions) da Shimadzu, sendo o software GCMS Real Time Analysis usado para ajustar os parâmetros do método de análise e o software GCMS Postrun Analysis utilizado para tratamento dos dados. Para o método utilizado no GCMS, utilizou-se a temperatura de injeção igual a 250 °C, um fluxo na coluna cromatográfica de 0,48 mL/min e a temperatura da interface igual a 330 °C. Por conseguinte, temos a seguinte descrição do método: 100 °C (5 min) – 25 °C/min – 330 °C (2 min).

⁵⁷ PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemical*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996, 529 p.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram registrados no VARIAN Mercury Spectra AC 20 (200 MHz para ^1H e 50 MHz para ^{13}C), pertencente à Central Analítica da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) e no VARIAN Mercury Spectra-400 (400 MHz para ^1H e 100 MHz para ^{13}C), pertencente à Universidade Federal da Pernambuco (UFPE) em solventes deuterados, como CDCl_3 , DMSO e MEOD.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IR) foram registrados em um espectrofotômetro FTIR, Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, modelo IRPRESTIGE-21 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química da UFPB, utilizando-se pastilhas de KBr como suporte para a análise das amostras. Os espectros foram registrados via programa computacional IRSolution, na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

Os espectros de absorção na região do UV-VIS do ligante 12 e dos respectivos complexos de gadolínio e európio em solução etanólica ($10^{-4}\text{ mol.l}^{-1}$), à temperatura ambiente, foram registrados usando-se um espectrofotômetro U3000 UV-3600 Shimadzu pertencente ao Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química da UFPB. O intervalo espectral estudado variou de 190 a 500 nm.

As medidas das percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas utilizando-se um microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer pertencente ao laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da USP-São Paulo.

Os espectros de emissão e excitação dos complexos β -dicetonatos de európio e gadolínio no estado sólido foram registrados às temperaturas ambiente ($\sim 298\text{ K}$) e de nitrogênio líquido (77 K) no intervalo espectral de 250 a 720 nm, utilizando-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3 da Horiba, com monocromadores duplos (FL22) SPEX 1692 e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química da UFPB. Para a realização das análises, as amostras foram colocadas em tubos de quartzo de aproximadamente 2 mm de diâmetro, os quais foram incluídos em um Dewar como suporte. Nos espectros registrados a baixa temperatura, o frasco Dewar foi inicialmente preenchido com nitrogênio líquido. Todos os dados espectrais foram coletados em um

ângulo de 90° (ângulo reto), utilizando as fendas de 1,5 e 0,2 mm para os monocromadores de excitação e emissão, respectivamente. No sentido de obter espectros que refletissem as propriedades espectroscópicas reais da amostra, os espectros foram registrados utilizando-se o modo Sc/Rc, que permite correções causadas por flutuações da fonte de excitação e por diferenças nas respostas relativas às grades de difração, detectores e outros componentes dos monocromadores com o comprimento de onda da radiação. As curvas de decaimento de luminescência foram registradas no intervalo de 0,04 a 5 ms, em temperatura ambiente (~298 K) e de nitrogênio líquido (77 K) no estado sólido. Para tal, usou-se um fosforímetro SPEX 1934D da Horiba acoplado ao espectrofluorímetro FL3-22.

5.1.1 Reagentes utilizados

4-picolina (4-metil-piridina) (Aldrich)

Acetofenona (Riedel-de Haën)

Acetona (Dinâmica / Tedia)

Ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico (Aldrich)

Ácido Isonicotínico (Aldrich)

Benzofenona (MERCK)

Cloreto de acetila (Aldrich)

Cloreto de benzoíla (Aldrich)

Hidróxido de sódio (VETEC)

Iodo (I₂) (Reagen)

Neocuproína (2,9-Dimetil-1,10-fenantrolina hidrocloreto) (Aldrich);

Magnésio (Mg) (MERCK)

Óxido de európio(III) (Eu₂O₃) (Aldrich)

Óxido de gadolínio(III) (Gd₂O₃) (Aldrich)

Óxido de selênio (SeO₂) (Aldrich)

Sódio Metálico (Riedel-de Haën)

5.2 Metodologias: Sínteses Orgânicas

5.2.1 Síntese do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila

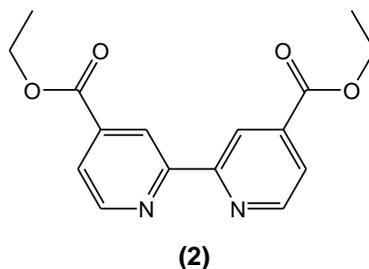


Figura 36 – Estrutura do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila.

Em um balão de reação, colocou-se 0,050 g (0,20 mmol) do ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico, adicionou-se 4 mL (68,6 mmol) de etanol e 4 gotas de ácido sulfúrico. A reação foi acompanhada por CCD, usando como eluente uma mistura de hexano-acetato de etila (5 Hex :1 AcOEt)

A reação ficou em refluxo por 24 horas e posteriormente adicionou-se lentamente uma solução saturada de bicarbonato de sódio para neutralizar o excesso de ácido sulfúrico. Retirou-se o etanol no rotaevaporador e extraiu-se o produto da mistura reacional em um funil de separação com adição de clorofórmio (3x15mL). À fração orgânica adicionou-se sulfato de sódio como agente desidratante e retirou-se o solvente no rotaevaporador. Obteve-se o 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila, 0,06 g (97,68%). Caracterizou-se o produto através das técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C e espectrometria de massas:

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, δ ppm): 1,40, (t, 6H, 7,0 Hz), 4,37-4,47, (q, 4H, 7,2 Hz), 7,87 (dd, 2H, 4,8 /1,2 Hz), 8,83 (d, 2H, 4,9 Hz), 8,91, (s, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, δ ppm): 14,23, 61,87, 120,55, 123,22, 138,957, 150,03, 156,42, 165,09.

GC-MS (m/z,%): 300(10), 255(10), 228(100), 200(30), 172(10), 153(10), 51(10).

5.2.2 Síntese da 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina

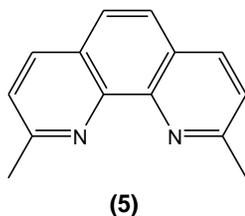


Figura 37 – Estrutura da 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina.

Em um béquer adicionou-se NaOH (1 mol.L⁻¹) gota a gota à uma mistura de 2 g (8,176 mmol) neocuproína hidrocloreada dissolvida em uma mistura H₂O/ acetato de etila sob aquecimento. Extraíu-se o produto da mistura reacional em um funil de separação. Adicionou-se sulfato de sódio (Na₂SO₄) como agente desidratante e retirou-se o solvente no rotaevaporador. Obteve-se 1,545 g (90,79%) da 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina. Caracterizou-se o produto através da técnica espectrometria de massas:

GC-MS (m/z, %): 208(100), 180(10), 139(10), 104(10), 91(10)

5.2.3 Síntese do 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina

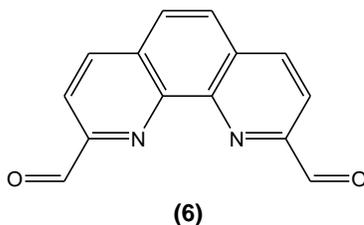
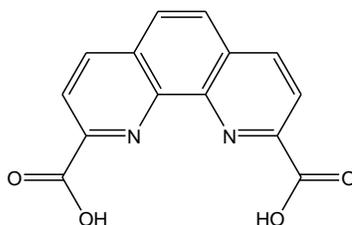


Figura 38 – Estrutura da 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina.

Em um balão de reação, colocou-se 1,545 g (7,220 mmol) do 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, 4,398 g (0,039 mol) de SeO₂ e 50 mL de dioxano e colocou-se o sistema sob refluxo durante 2 horas. Posteriormente filtrou-se a mistura reacional à quente em uma coluna com celite. Retirou-se o dioxano no rotaevaporador e obteve-se um sólido amarelo. Posteriormente, recristalizou-se o produto em THF a quente, obtendo-se 0,538g (30,69%) da 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina. Caracterizou-se o produto através da técnica espectrometria de massas.

GC-MS (m/z): 236 (90), 208 (60), 180 (100), 152(20), 125(15), 99(10), 75(15), 63(10), 51(15).

5.2.4 Síntese do Ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico



(7)

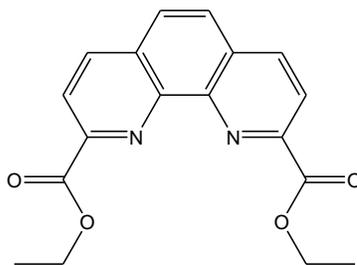
Figura 39 – Estrutura do Ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico.

Em um balão de reação, colocou-se 0,538 g (2,277 mmol) do 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina e 11 mL do ácido nítrico. A reação ficou sob refluxo por 3 horas. Posteriormente, adicionou-se gelo e filtrou-se a solução. Obteve-se o ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico, 0,557 g (91,19%) como um sólido amarelo. Caracterizou-se o produto por RMN de ^1H e ^{13}C .

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, δ ppm): 8,17, (s, 2H), 8,39, (d, 2H, 8 Hz), 8,70, (d, 2H, 8,4 Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, δ ppm): 123,41, 128,36, 130,48, 138,16 144,65 148,24, 166,19.

5.2.5 Síntese do 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxilato de dietila



(8)

Figura 40 – Estrutura do 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxilato de dietila.

Em um balão de reação, colocou-se 0,200 g (0,7456 mmol) do ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico, 15mL de etanol e 0,5 mL do ácido sulfúrico. A reação ficou sob refluxo por 24 horas, monitorada por CCD, usando como eluente uma mistura de hexano-acetato de etila (5 Hex : 1 AcOEt). Posteriormente adicionou-se lentamente uma solução saturada de bicarbonato de sódio para neutralizar o excesso de ácido sulfúrico. Retirou-se o etanol no rotaevaporador e extraiu-se o produto da mistura reacional em um funil de separação com adição de clorofórmio (3x15mL). Adicionou-se sulfato de sódio como agente desidratante à fase orgânica e retirou-se o solvente no rotaevaporador.

Obteve-se 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxilato de dietila 0,209 g que constitui um sólido amarelo (86,45%). Caracterizou-se o produto através das técnicas de espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C e espectrometria de massas:

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, δ ppm): 1,53 (t, 6H, 7,2 Hz), 4,55-4,60, (q, 4H, 6,8 Hz), 7,91(s, 2H), 8,38-8,43 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, δ ppm): 14,17, 62,43 123,74, 128,20, 130,58, 137,45, 145,40, 148,28, 165,360

GC-MS (m/z): 252(100), 180(60), 44(5).

5.2.6 Síntese do Isonicotinato de metila

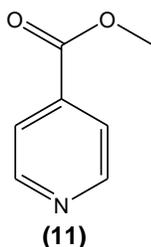


Figura 41 – Estrutura da Isonicotinato de metila.

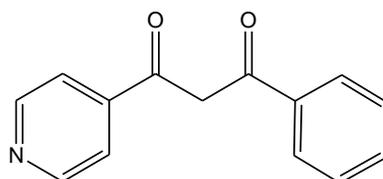
Em um balão de reação, colocou-se 1,49 g do ácido isonicotínico, 115 mL (2,38 mol) de metanol e 6 mL (0,112mol) de ácido sulfúrico. A reação foi acompanhada por CCD, usando como eluente uma mistura de hexano-acetato de etila (5 Hex : 1 AcOEt). A reação ficou em refluxo por 24 horas e posteriormente adicionou-se lentamente uma solução saturada de bicarbonato de sódio para neutralizar o excesso de ácido sulfúrico.

Retirou-se o etanol no rotaevaporador e extraiu-se o produto da mistura reacional em um funil de separação com adição de acetato de etila (3x15mL). Adicionou-se sulfato de sódio à fração orgânica como agente desidratante e retirou-se o solvente no rotaevaporador. Obteve-se o Isonicotinato de metila, 1,4292 g (80,73%) que constitui um líquido transparente viscoso.

Caracterizou-se o produto através da técnica de espectrometria de massas:

GC-MS (m/z): 137(80), 106(100), 78(100), 51(80)

5.2.7 Síntese da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (Py-dK-Ph) (12)



(12)

Figura 42 – Estrutura da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (Py-dk-Ph) (12).

Colocou-se em um balão de reação, 60 mL de tolueno anidro, 0,042 g de sódio (0,042 mol) e 2,20 g de acetofenona (0,018 mol). Deixou-se em refluxo por 1 hora. Adicionou-se 3,0243 g do Isonicotinato de metila (0,022 mol). A reação foi acompanhada por CCD, usando como eluente uma mistura de hexano-acetato de etila (5 Hex : 1 AcOEt). Deixou-se em refluxo por 4 horas e em seguida filtrou-se e lavou-se o sólido obtido com éter de petróleo. Ao sólido obtido adicionou-se água destilada e adicionou-se HCl (10%), até pH aproximadamente zero (20mL). Extraiu-se o produto da mistura reacional em um funil de separação com adição de acetato de etila (3x30mL). Adicionou-se sulfato de sódio como agente desidratante na fração orgânica e retirou-se o solvente no rotaevaporador. Obteve-se a 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona, 2,4775g (50,28%), como um sólido marrom.

Caracterizou-se o produto através das técnicas de espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C e espectrometria de massas:

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, δ ppm): 6,85, (s, 1H), 7,42-7,59, (m, 3H), 7,77, (d, 2H, 5,2 Hz), 7,96, (d, 2H, 7,6 Hz), 8,74, (d, 2H, 5,0 Hz).

RMN¹³C (CDCl₃, 50 MHz, δ ppm): 94,08, 120,53, 127,45, 128,82, 133,19, 135,12, 142,57, 150,26, 180,98, 188,42.

GC-MS (m/z): 225(40), 147(20), 105(50), 77(70), 69(60), 51(100).

5.2.8 Síntese da 3-(4-piridil)-pentano-2,4-diona

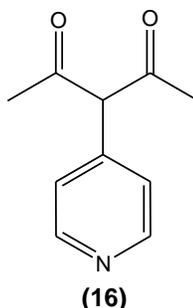


Figura 43 – Estrutura da 3-(4-piridil)-pentano-2,4-diona (16).

Uma mistura de 1 mL de 4-metil-piridina (0,010 mol) e clorofórmio foi resfriado a -20°C em um freezer e uma mistura de 1 mL de cloreto de acetila (0,013 mol) e clorofórmio (-20°C) foi adicionada gota a gota. Uma intensa coloração verde foi observada e a reação continuou por mais 3 horas a -20°C. A reação foi acompanhada por CCD, usando como eluente uma mistura de hexano-acetato de etila (5 Hex : 1 AcOEt). Adicionou-se lentamente uma solução saturada de bicarbonato de sódio para neutralizar o excesso de HCl e extraiu-se o produto da mistura reacional em um funil de separação com adição de clorofórmio (3x15mL). Adicionou-se sulfato de sódio como agente desidratante na fase orgânica. e retirou-se o solvente no rotaevaporador. Obteve-se 690 mg (37,93%) da 3-(4-piridil)-pentano-2,4-diona.

Caracterizou-se o produto através das técnicas de espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C e espectrometria de massas:

GC-MS (m/z): 177(10), 135(85), 120(80), 108(25), 92(10), 77(5), 63(10), 43(100).

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C obtidos não corresponderam a estrutura do produto desejado, daí observamos que estava havendo uma decomposição do produto após a etapa de extração (discussão apresentada no capítulo de Resultados e Discussões).

5.2.9 Síntese da 1,3-Difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (18)

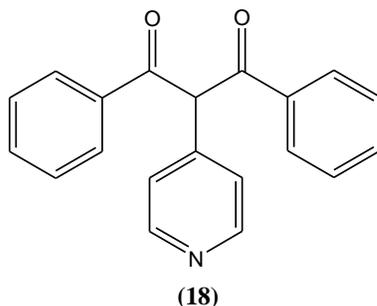


Figura 44 – Estrutura da 1,3-difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona.

Uma mistura de 10 mL de 4-metil-piridina (0,010 mol) e clorofórmio foi resfriado a -20°C em um freezer e uma mistura de 60 mL de cloreto de benzoíla (0,516 mol) e clorofórmio (-20°C) foi adicionado gota a gota. A reação foi acompanhada por CCD, usando como eluente uma mistura de hexano-acetato de etila (5 Hex : 1 AcOEt). Uma intensa coloração verde foi observada e a reação continuou por mais 3 horas a -20°C . Adicionou-se lentamente uma solução saturada de bicarbonato de sódio para neutralizar o excesso do cloreto de benzoíla. Extraiu-se o produto da mistura reacional em um funil de separação com adição de clorofórmio (3x20 mL). Adicionou-se sulfato de sódio como agente desidratante na fase orgânica e retirou-se o solvente no rotaevaporador. O composto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando uma mistura gradiente de eluentes (Hex:EtOAc) obtendo-se 4,1814g (13,52%) da 1,3-difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona como um sólido bege.

Caracterizou-se o produto através das técnicas de espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C e espectrometria de massas:

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, δ PPM: 6,94 (s,1H), 7,40-7,59 (m,8H), 7,65 (d, 2H, 2,6 Hz), 7,734 (t, 1H, 3Hz), 7,97 (d, 2H, 2,6 Hz), 8,04 (d, 1H, 2 Hz), 8,19 (d,2H, 2,8 Hz), 8,68 (d, 2H, 2,6 Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3), 50 MHz, δ ppm): 114,24, 123,35, 125,25, 128,26, 128,48, 128,88, 128,98, 129,82, 129,93, 130,25, 132,92, 134,28, 134,57, 143,35, 148,34, 151,41, 163,74, 170,36.

GC-MS (m/z): 301(10), 105(100), 77(40), 51(10).

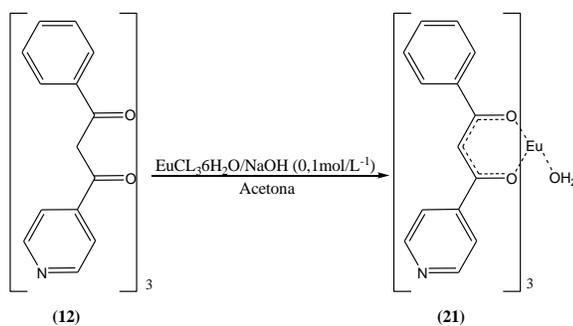
5.3 Metodologias: Sínteses dos complexos

5.3.1 Síntese dos cloretos de íons lantanídeos

Os cloretos de lantanídeos hexahidratados utilizados nas reações de complexação foram sintetizados a partir dos seus óxidos, Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}$ e Gd) com ácido clorídrico concentrado, conforme descrito por Silva Júnior³³. Neste caso, o óxido de lantanídeo foi colocado em água destilada e formou-se uma suspensão, a qual foi aquecida até aproximadamente 80 °C. Em seguida, adicionou-se HCl concentrado gota a gota até quase todo óxido em suspensão ser consumido. O pH da solução encontrava-se em aproximadamente 6. A solução resultante foi filtrada e o pH do filtrado foi diminuído para aproximadamente 4, adicionando uma gota da solução de HCl. Colocou-se a solução em uma cápsula de porcelana e esperou-se evaporar a água em banho-maria. Durante o processo de evaporação, realizou-se sucessivas etapas de adição de água até que a solução alcançasse o valor de pH~5. Após completa evaporação do solvente os cristais do cloreto de íon lantanídeo foram obtidos, coletados e guardados em dessecador.

5.3.2 Síntese dos complexos tris- β -dicetonatos

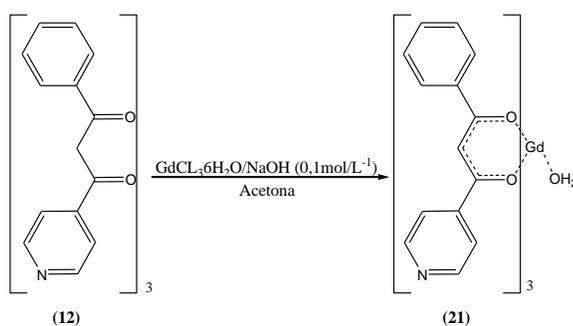
5.3.2.1 Síntese do complexo de Eu^{3+} (20) com o ligante 1-fenil-3-(4-piridil)propano-1,3 diona (Py-dk-Ph) (12)



Esquema 19 - Síntese do complexo $\text{Eu}(\text{Py-dk-Ph})_3(\text{H}_2\text{O})$ (20).

Dissolveu-se 0,200 g da β -dicetona (0,888 mmol) em 10 mL de acetona e 0,111 g do $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,302 mmol) em 10 mL de água. Posteriormente, adicionou-se NaOH ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) sobre a solução da β -dicetona até $\text{pH}=7$. Em seguida, adicionou-se a solução do sal do íon lantanídeo à solução contendo o ligante β -dicetona. A solução resultante apresentou $\text{pH} \sim 5$. Com o intuito de promover a o deslocamento do equilíbrio para a formação do complexo, adicionou-se NaOH ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) até a solução atingir pH em torno de 7. A solução foi filtrada e deixada em repouso até evaporação do solvente. Finalmente, os cristais obtidos do complexo foram coletados e lavados com acetona. O rendimento da reação foi de aproximadamente 11,63 % (0,0296 g).

5.3.2.2 Síntese do complexo de Gd^{3+} (21) com o ligante 1-fenil-3-(4-piridil)propano-1,3 diona (Py-dk-Ph) (12)

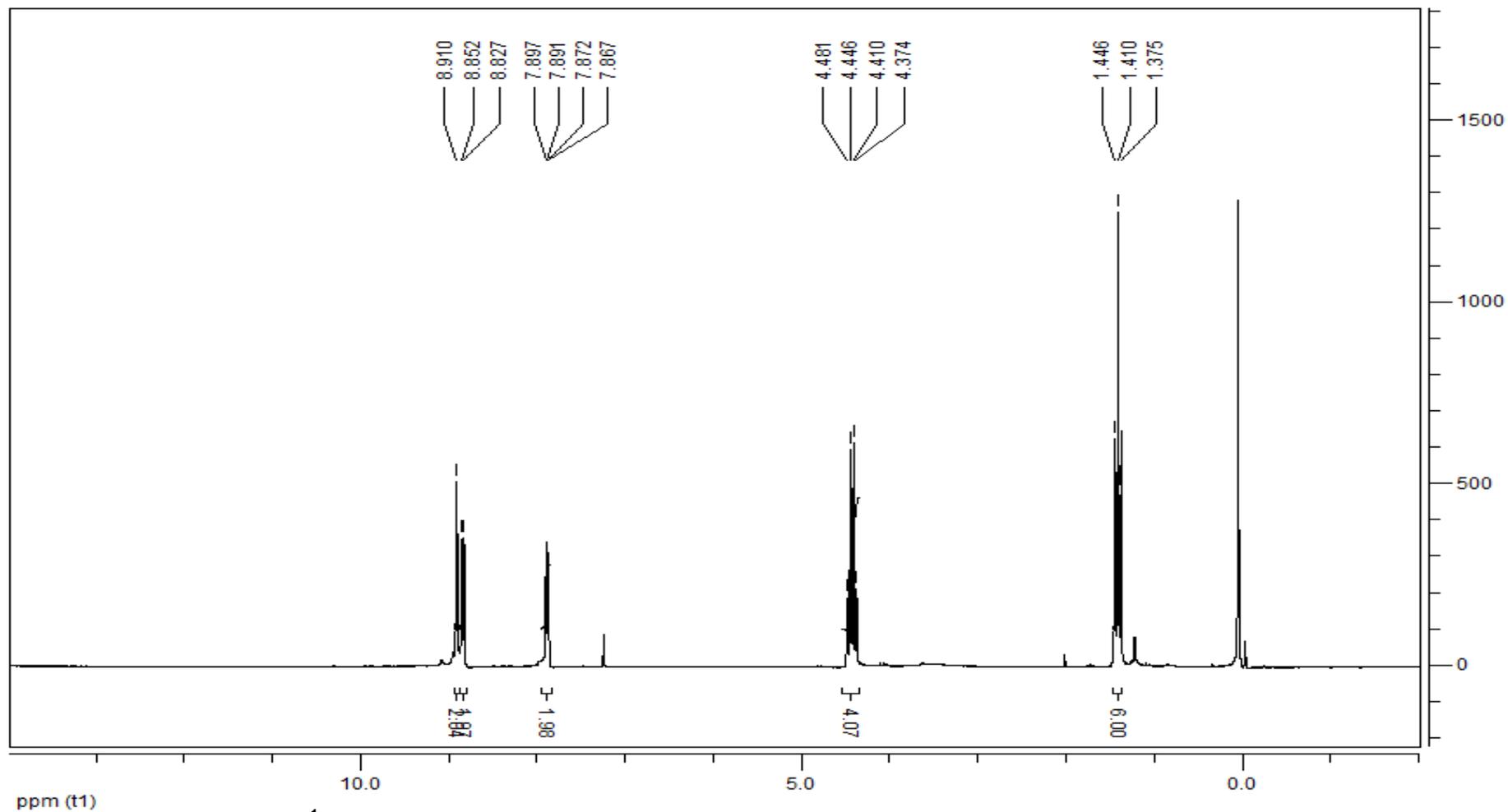


Esquema 20- Síntese do complexo de $[\text{Gd}(\text{Py-dk-Ph})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (21).

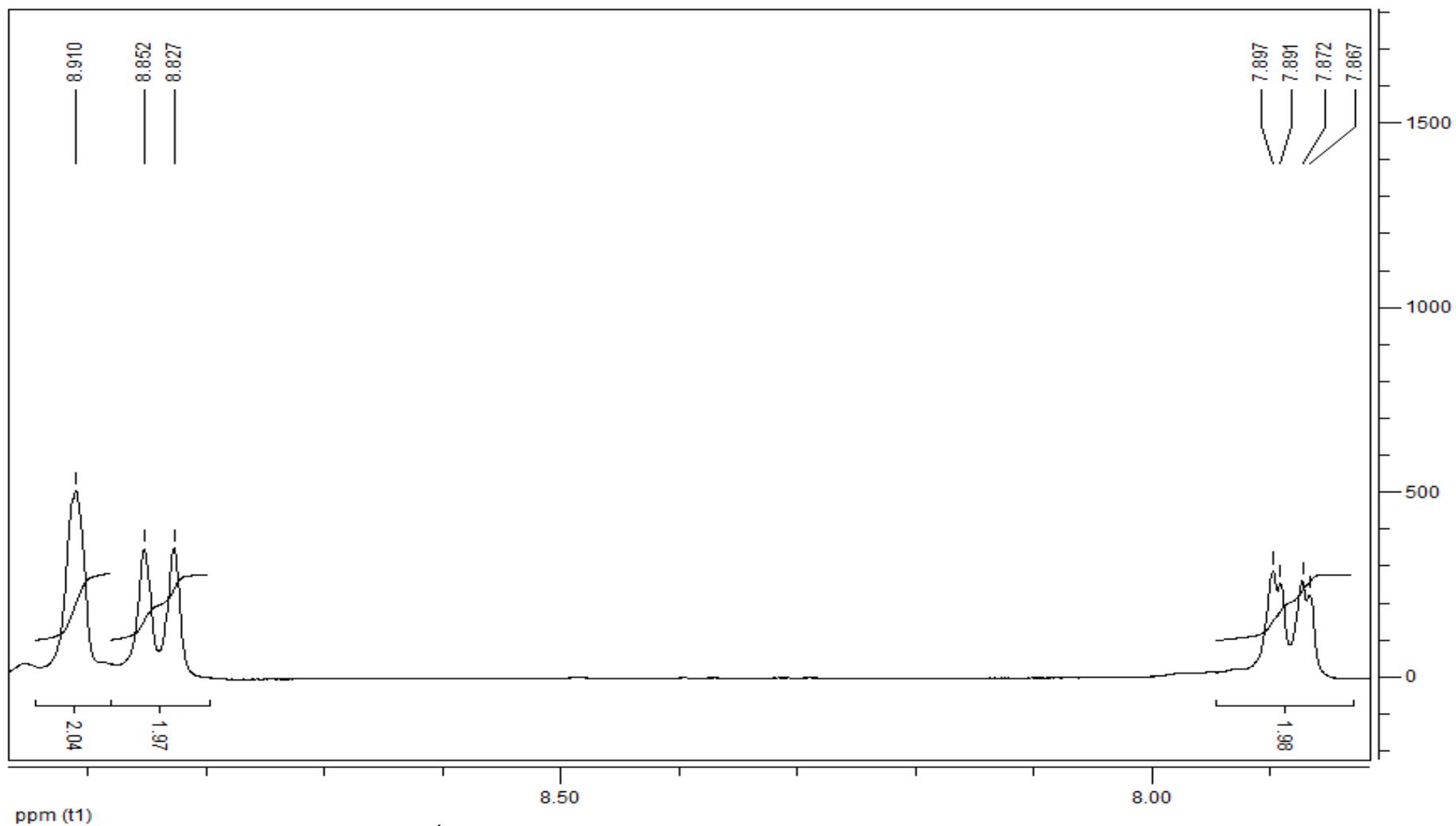
O procedimento de síntese do complexo de gadolínio foi semelhante àquele utilizado na obtenção do complexo de európio. Porém, utilizou-se 0,110 g do $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,296 mmol). Outro aspecto que diferiu entre os dois procedimentos foi que o complexo de gadolínio precipitou imediatamente após a adição da solução do sal do íon lantanídeo. O precipitado obtido foi filtrado e lavado com acetona. O rendimento da reação foi de aproximadamente 66,28% (0,1697 g).

Apêndices

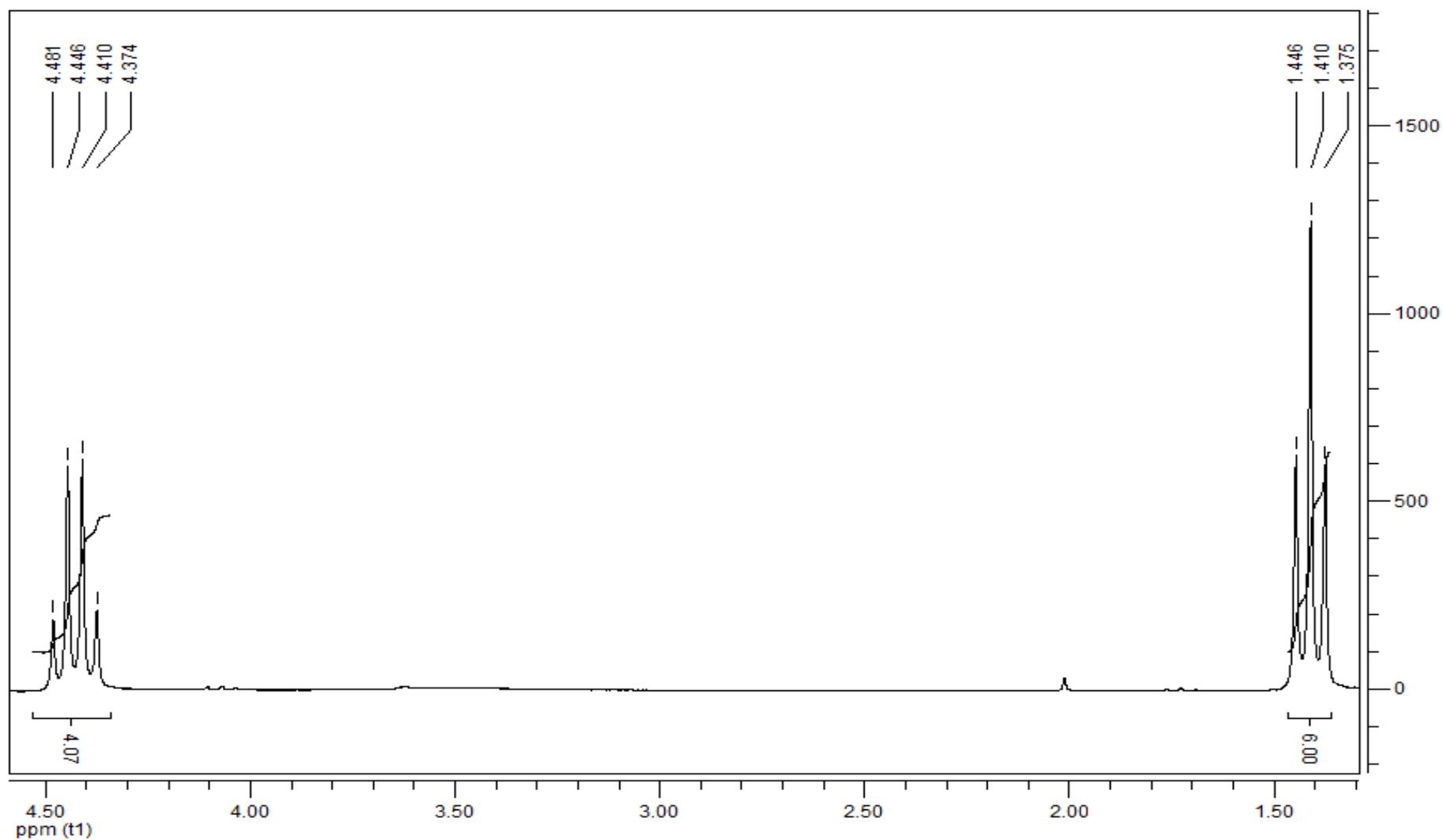
APÊNDICES



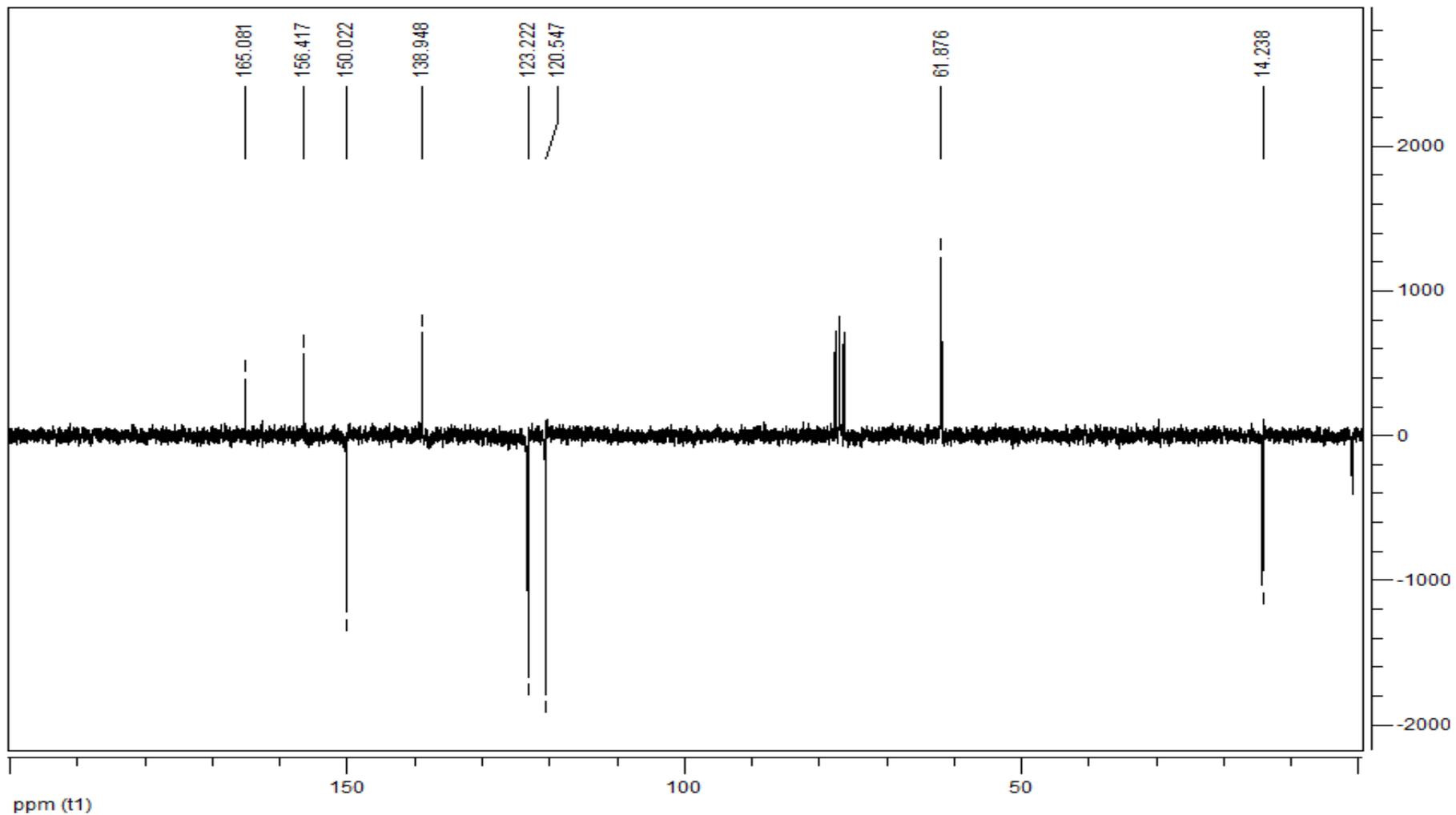
Espectro 1 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila (2).



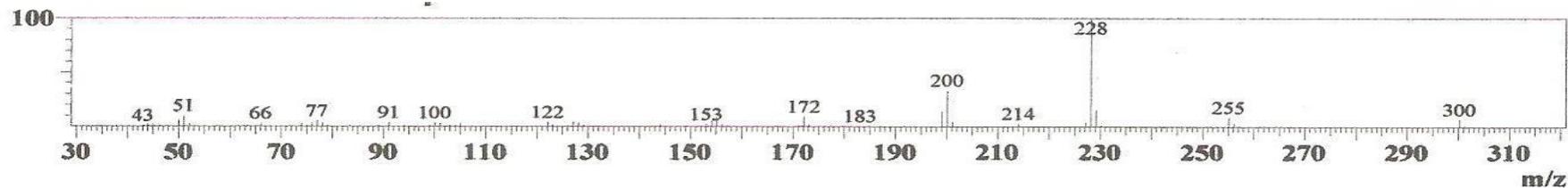
Espectro 2 - Expansão do espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila (2) na região de 7.8 ppm a 9.0 ppm.



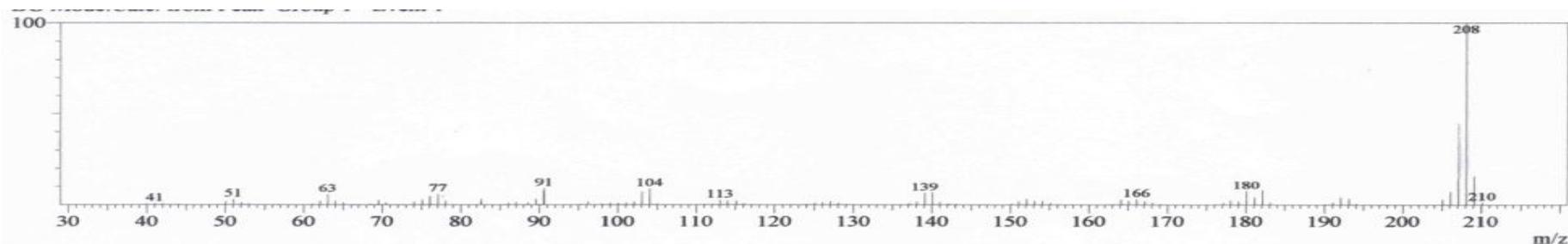
Espectro 3 - Expansão do espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila (2) na região de 1.3 ppm a 4.6 ppm.



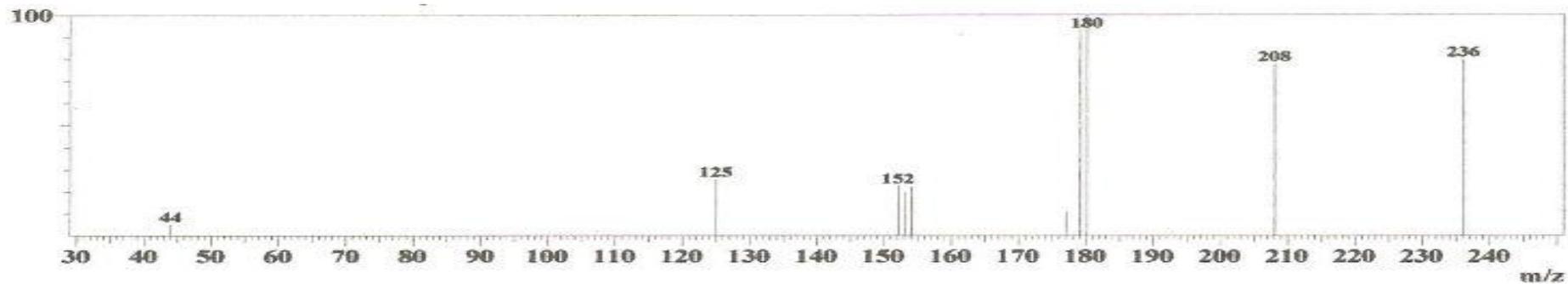
Espectro 4 - Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 50 MHz) do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila (2).



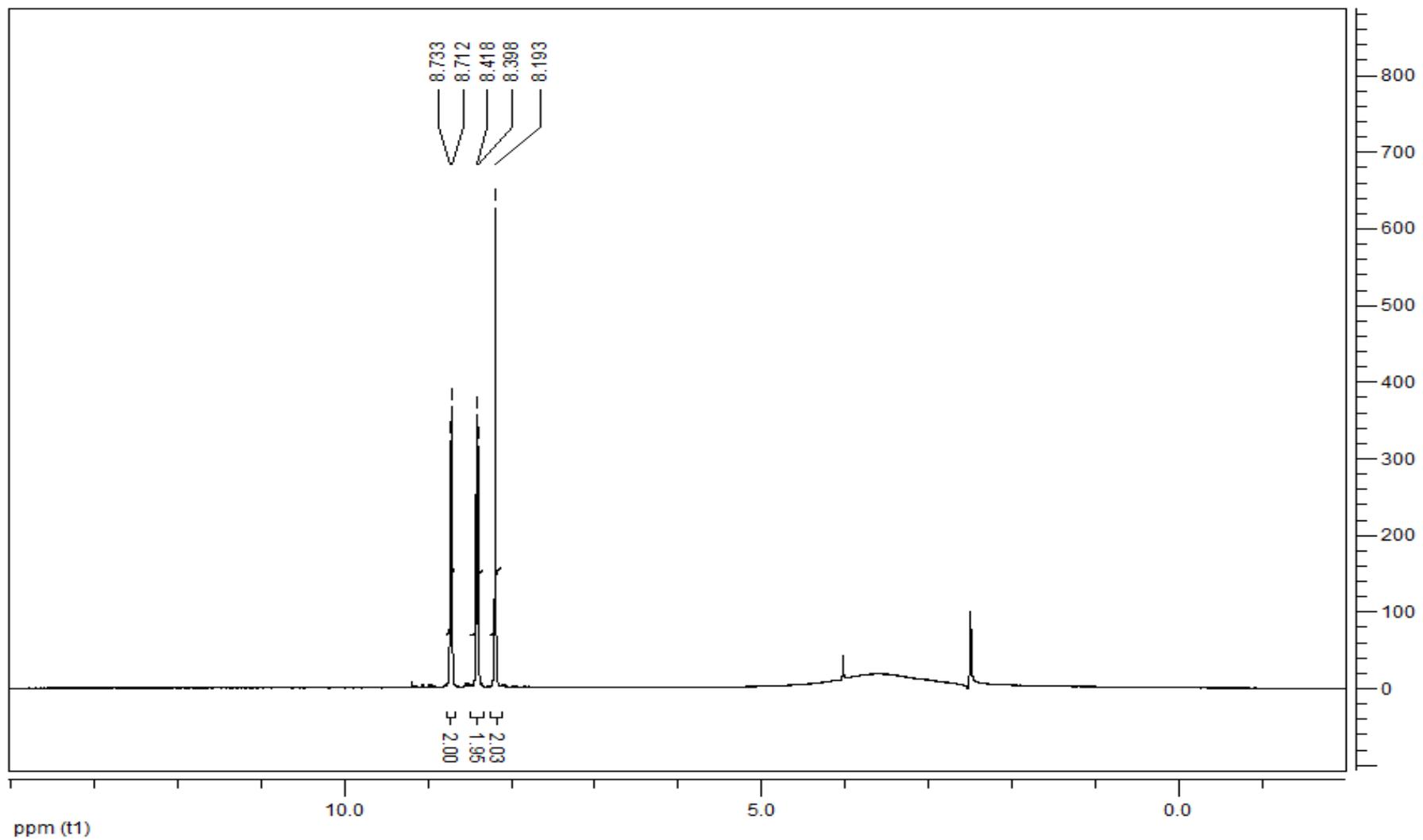
Espectro 5 - Espectro de massa do 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de dietila (2)



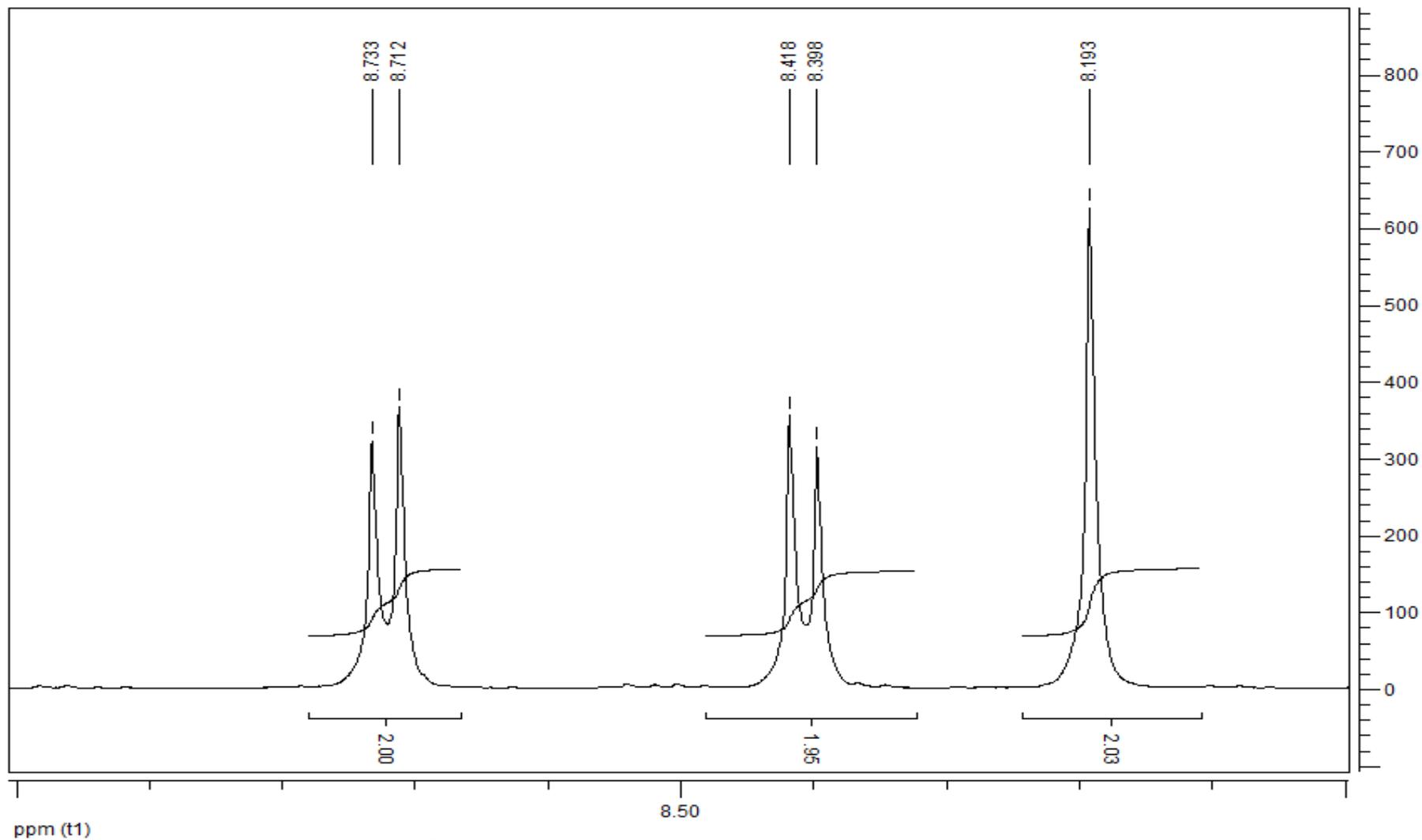
Espectro 6 - Espectro de massa do 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (5).



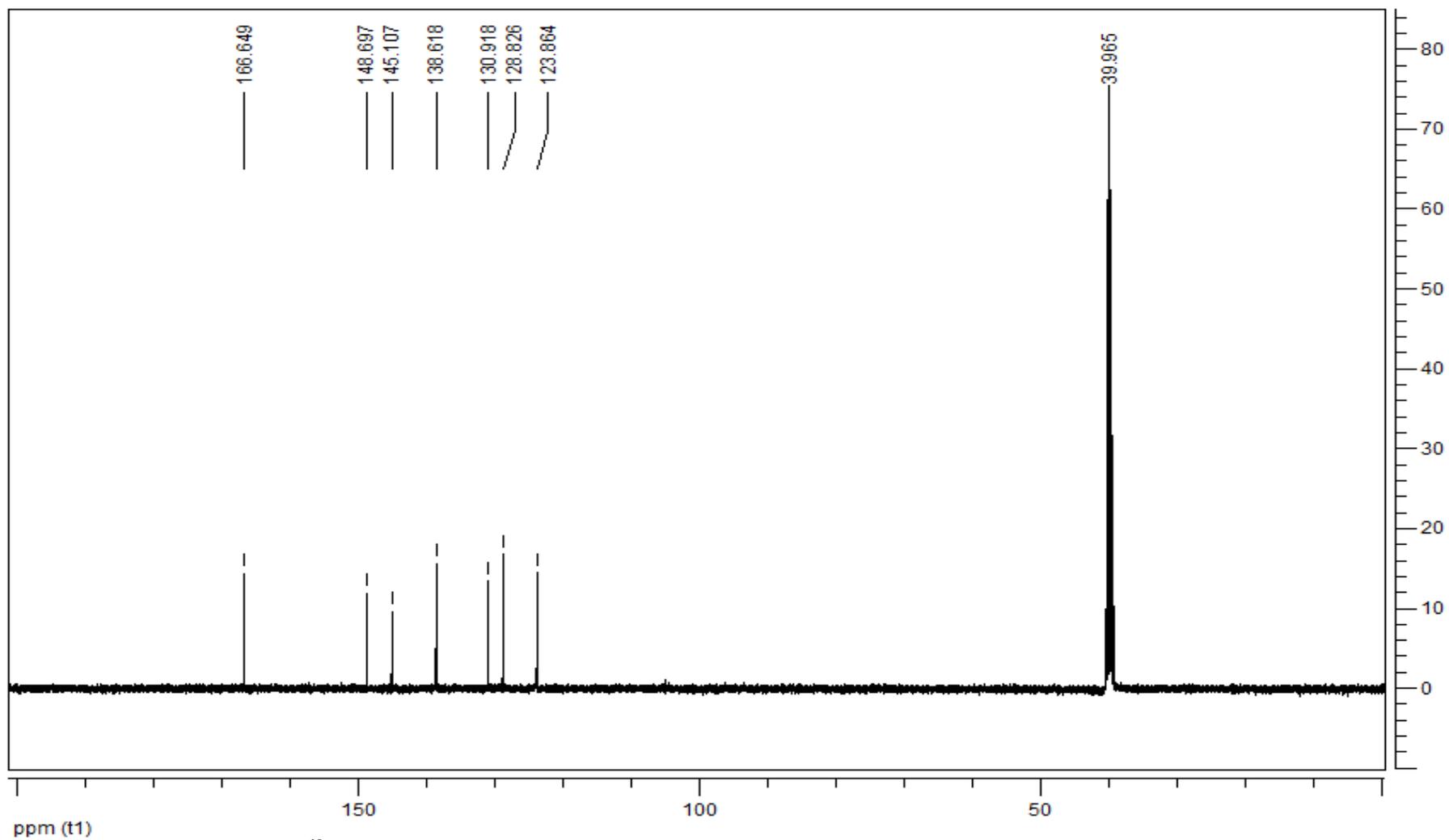
Espectro 7 - Espectro de massa do 2,9-dicarbonil-1,10-fenantrolina (6).



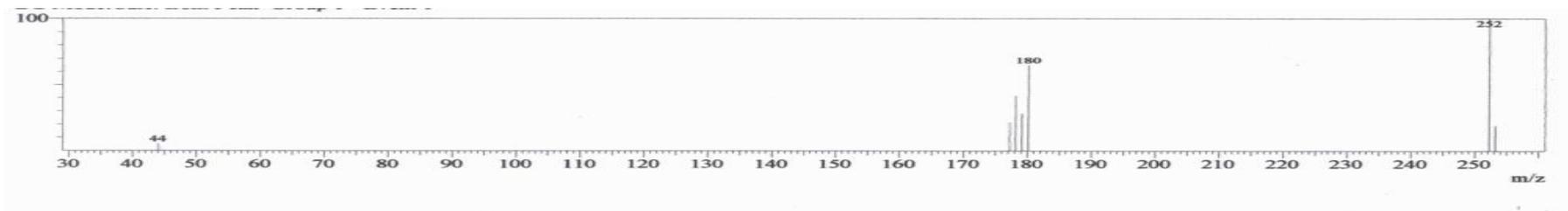
Espectro 8 - Espectro de RMN ^1H (DMSO, 400 MHz) do ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico (7).



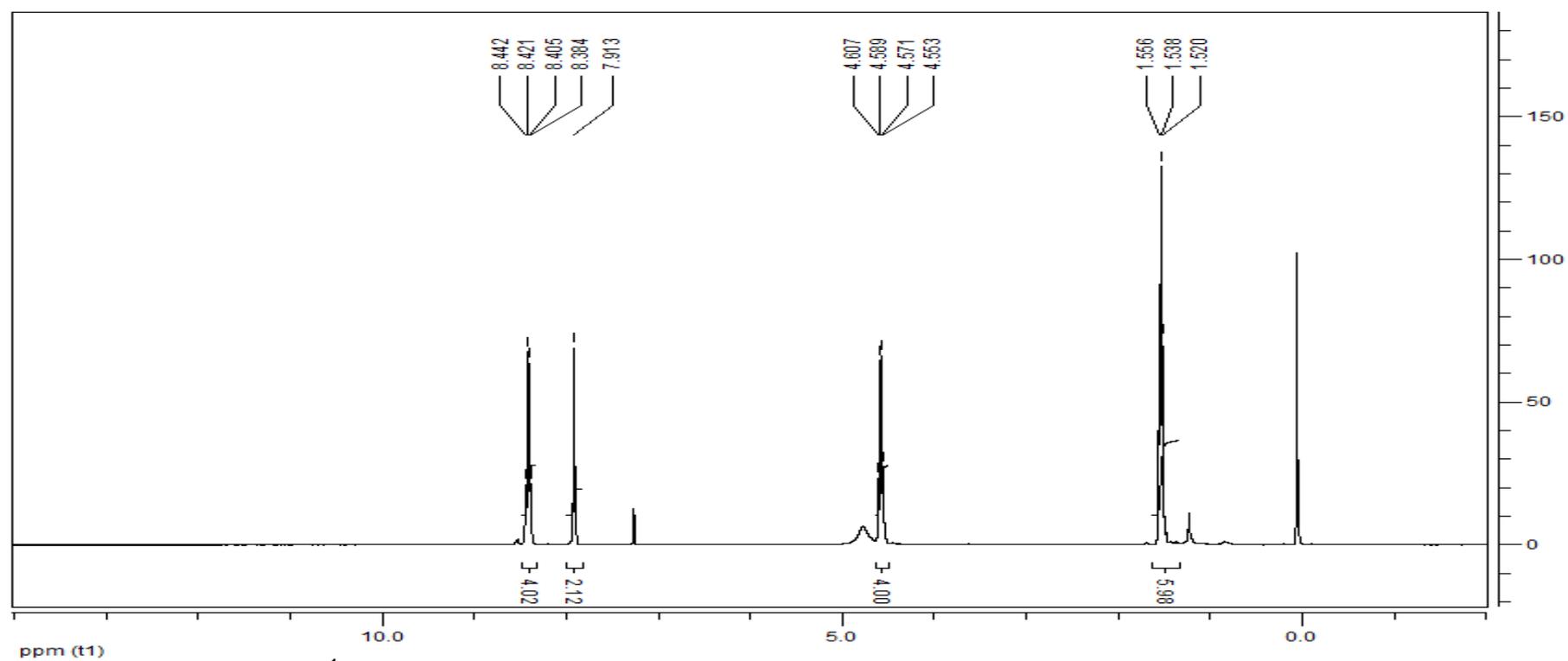
Espectro 9 - Expansão do espectro de RMN ¹H (DMSO, 400 MHz) do ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico (7) na região de 8.0 ppm a 9.0 ppm.



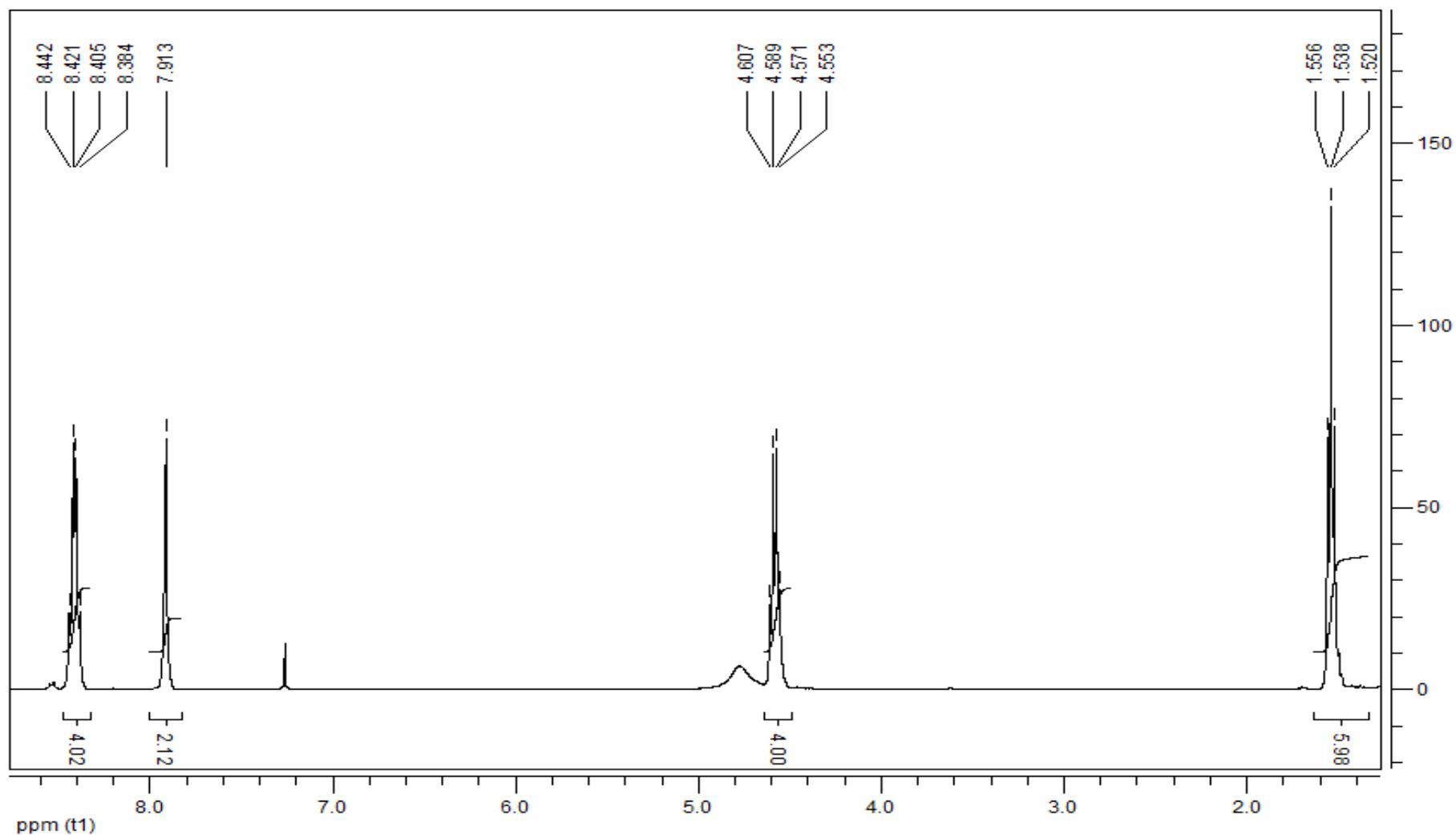
Espectro 10 - Espectro de RMN ^{13}C (DMSO, 100 MHz) do ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico (7).



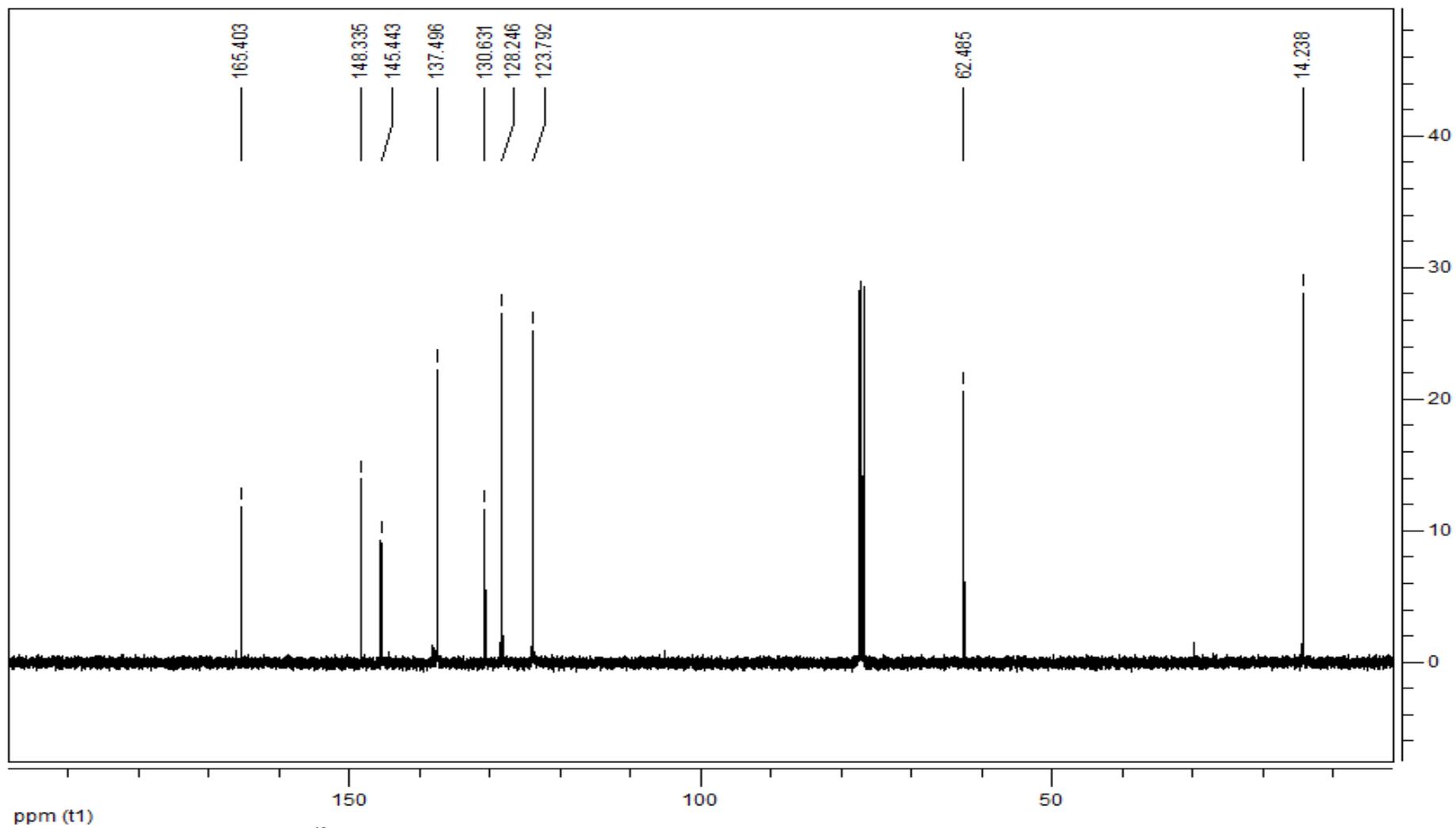
Espectro 11 – Espectro de massa 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxilato de dietila (8)



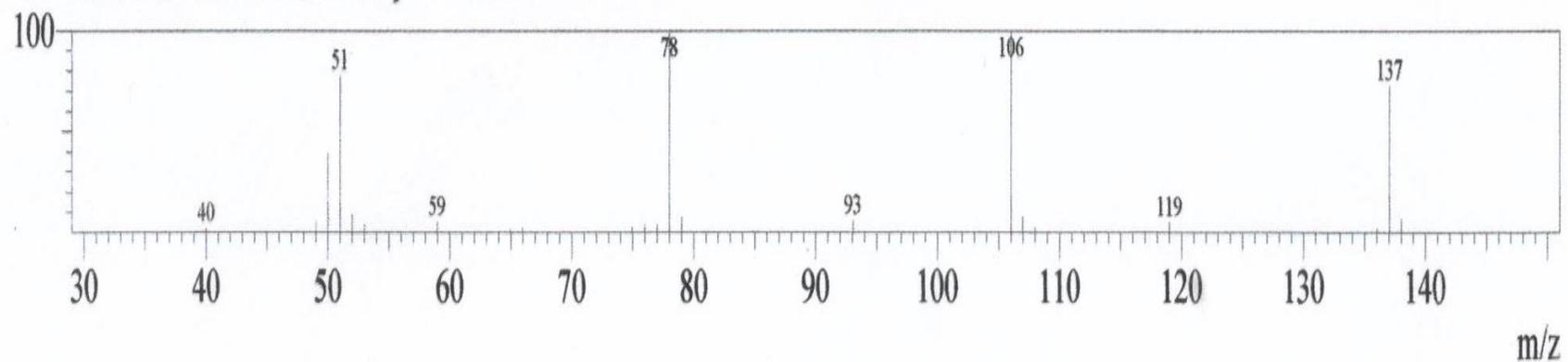
Espectro 12 - Espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxilato de dietila (8).



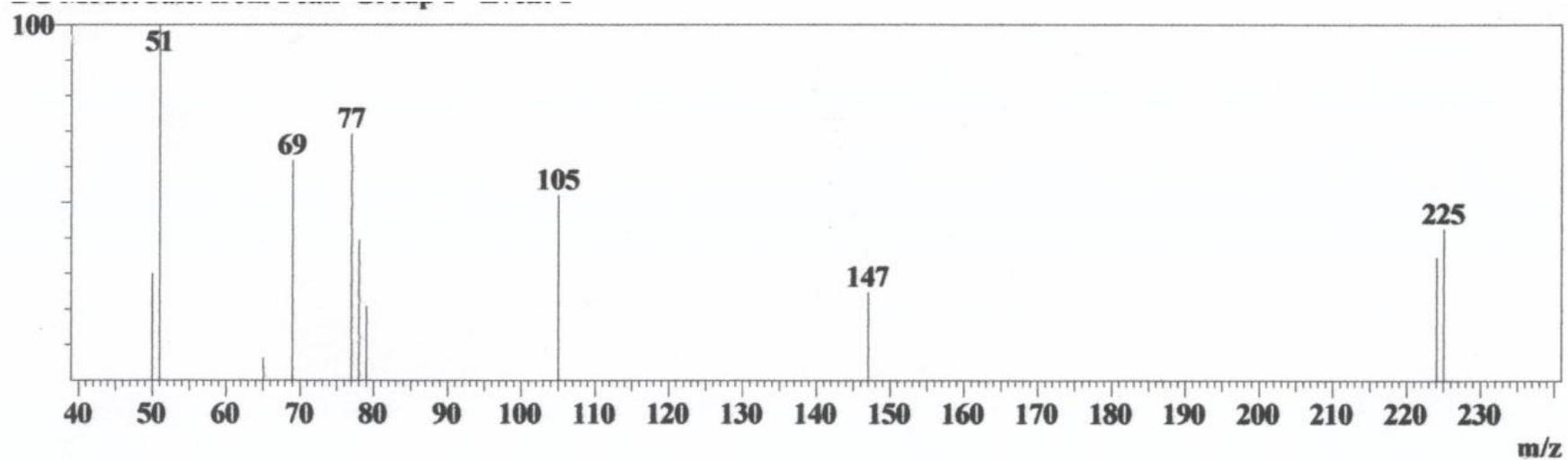
Espectro 13 - Expansão do espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxilato de dietila (8) na região de 1.2 ppm a 8.8 ppm



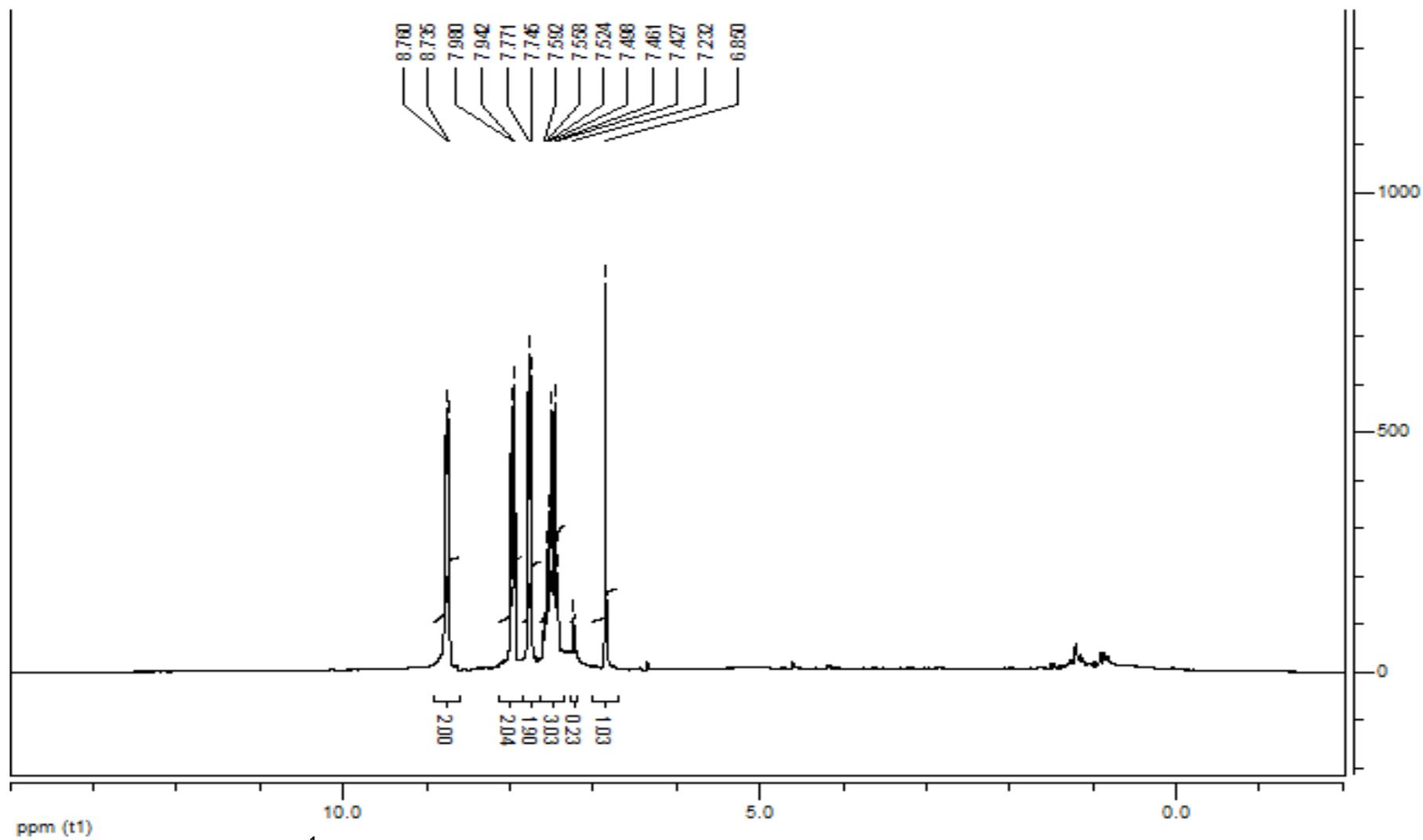
Espectro 14 - Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxilato de dietila (8).



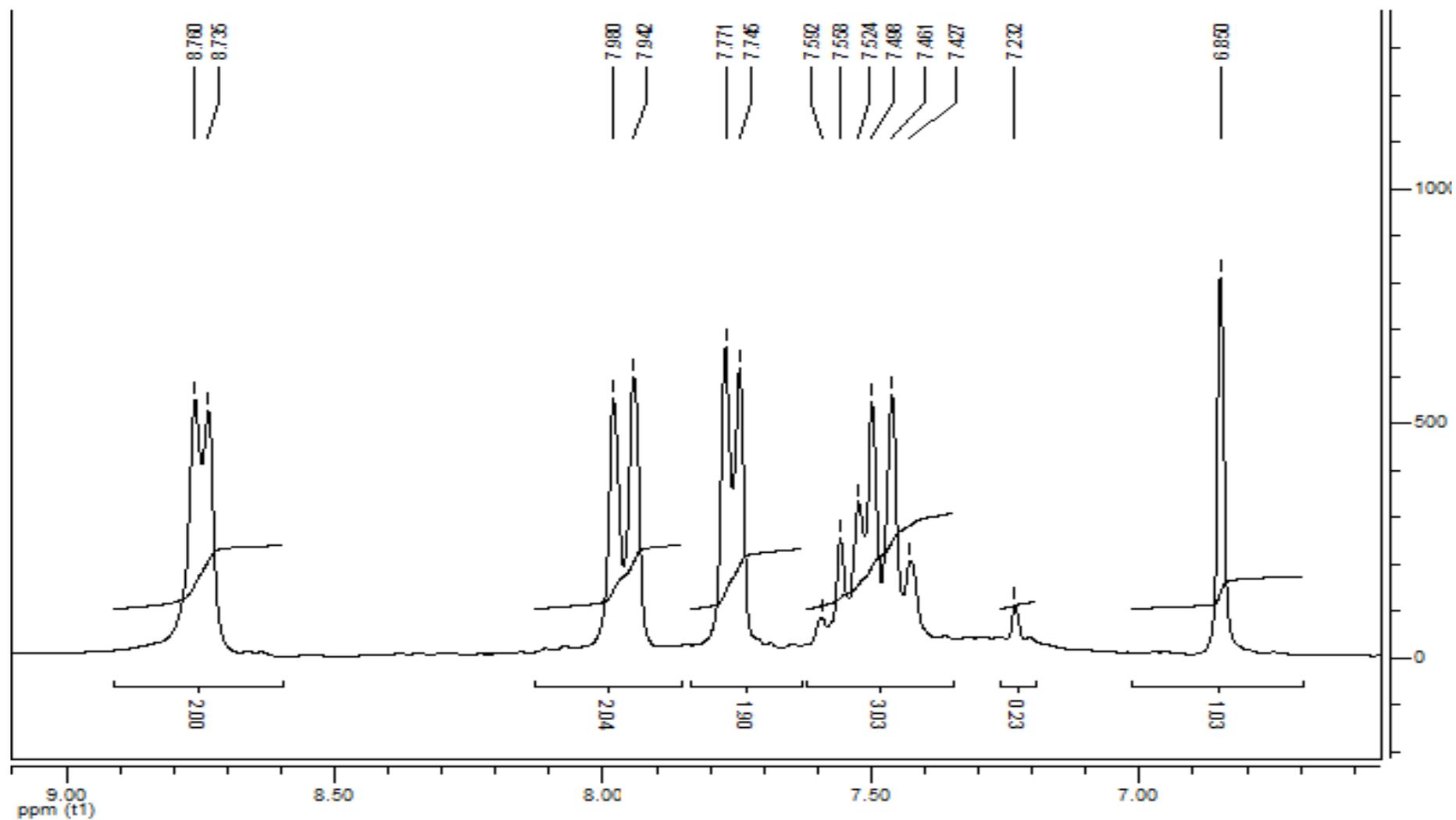
Espectro 15 - Espectro de massa do Isonicotinato de metila (11).



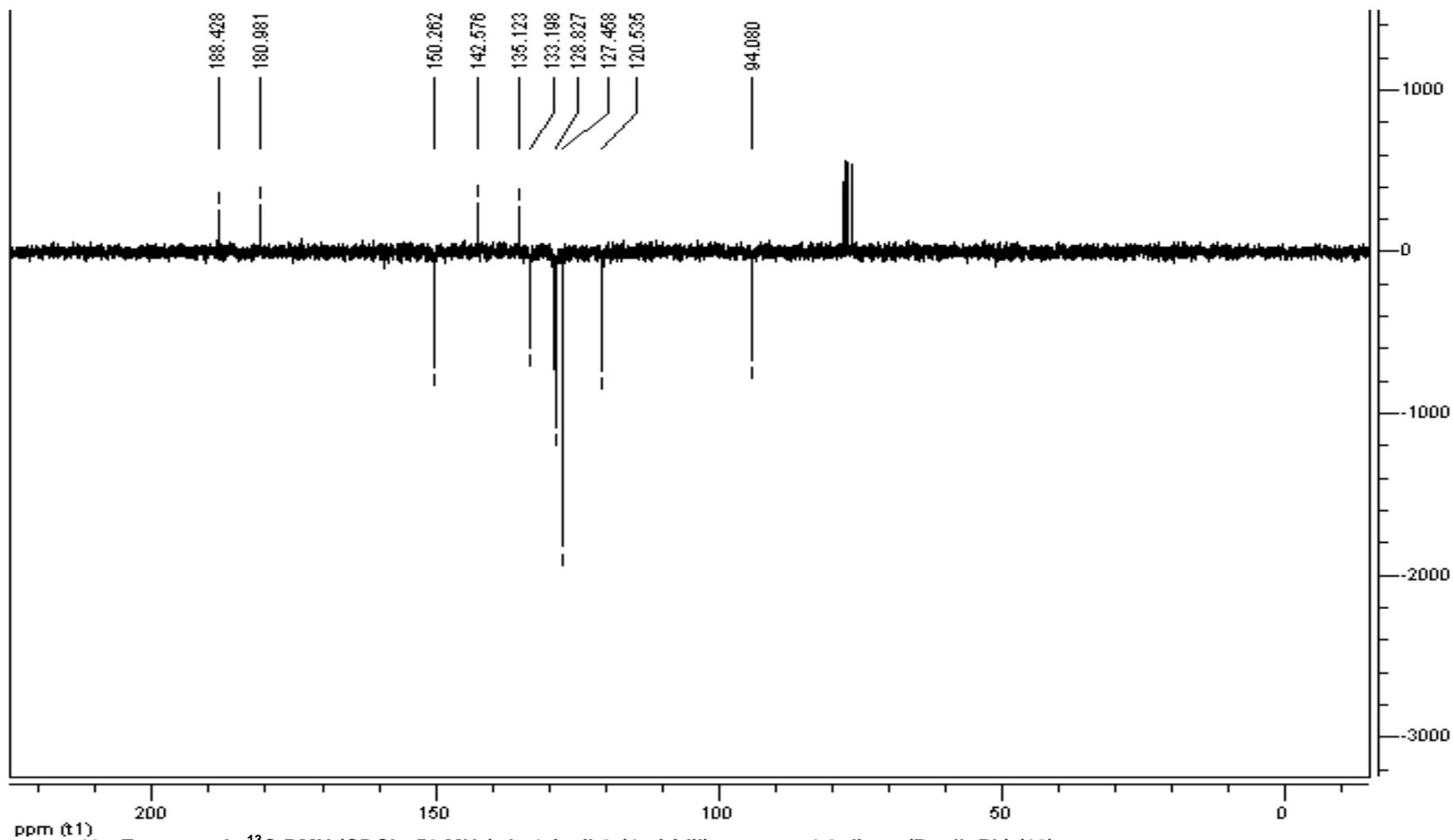
Espectro 16 - Espectro de massa da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (12).

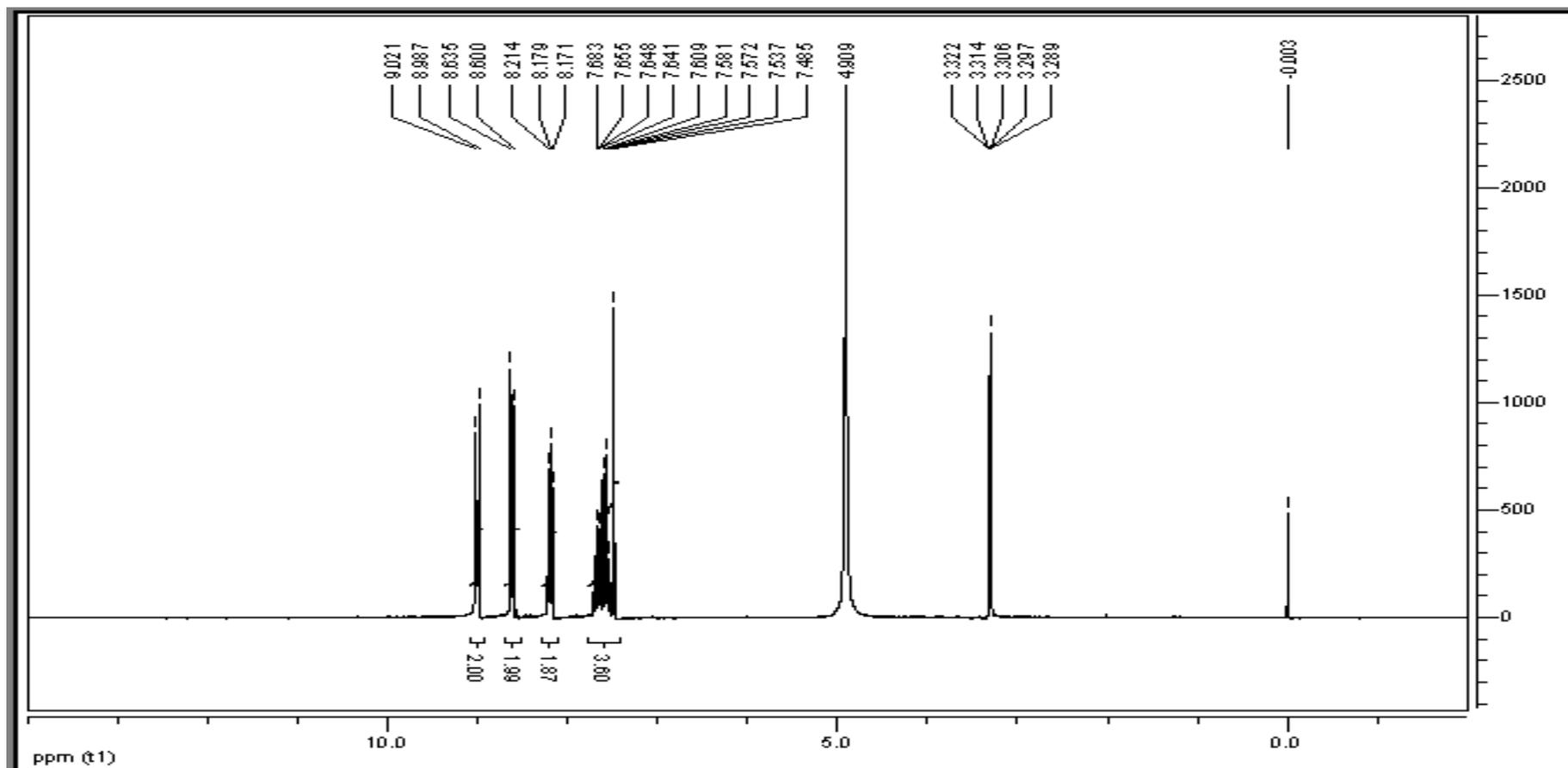


Espectro 17 - Espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (12).

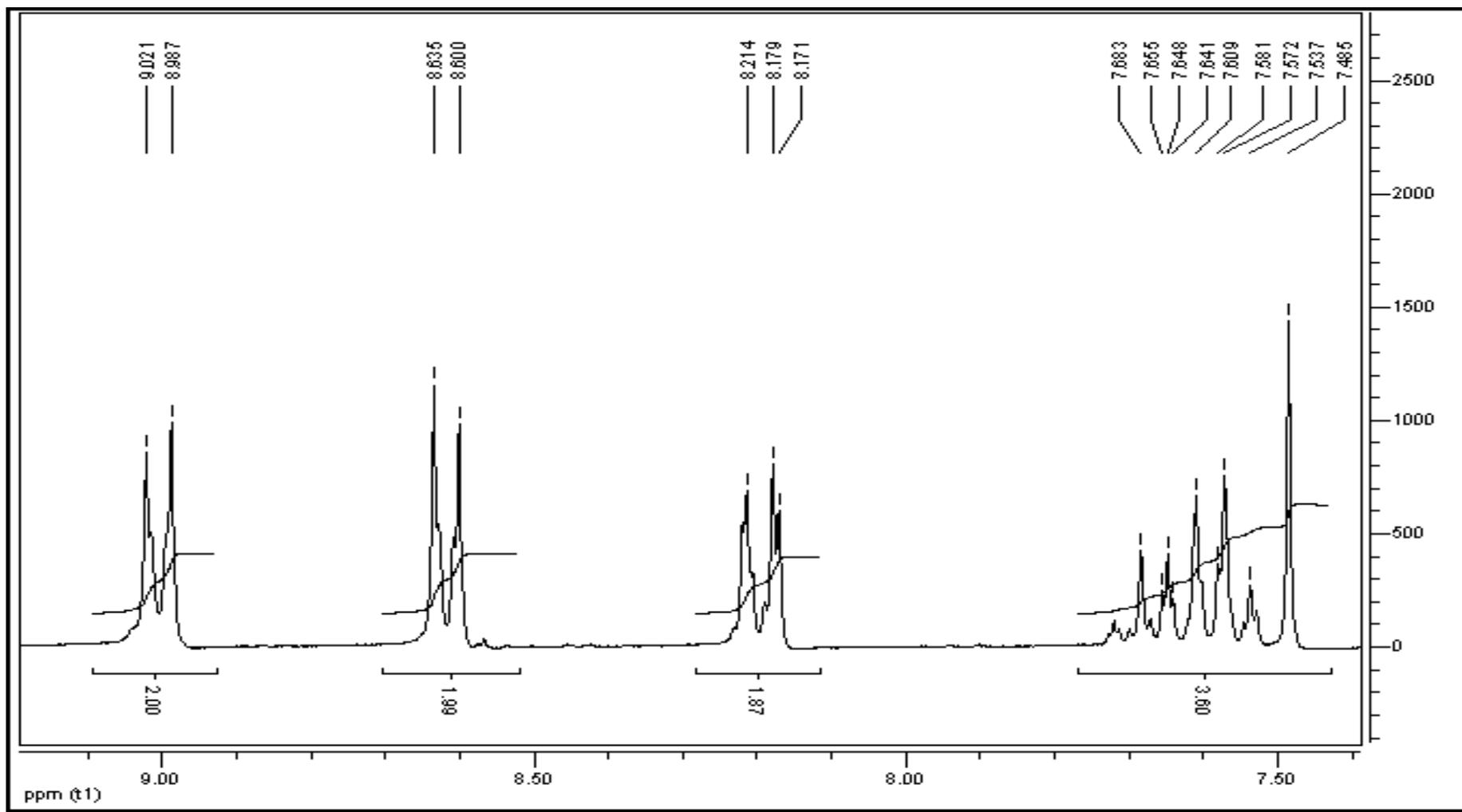


Espectro 18 - Expansão do espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (12) na região de 6.6 a 9.2 ppm.

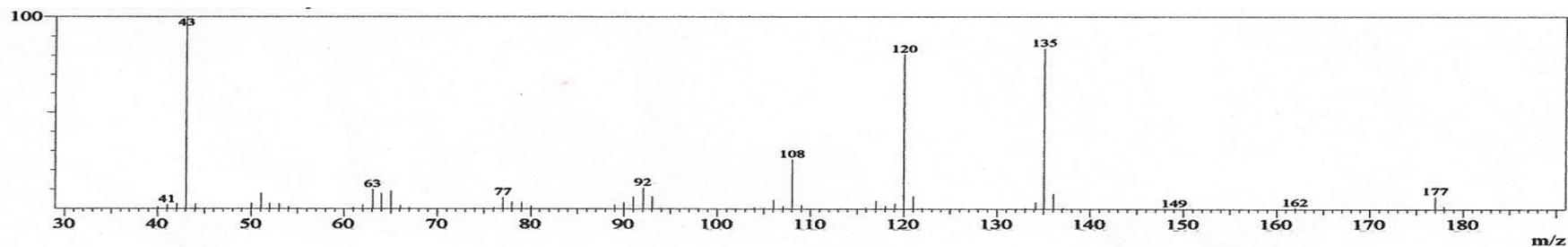




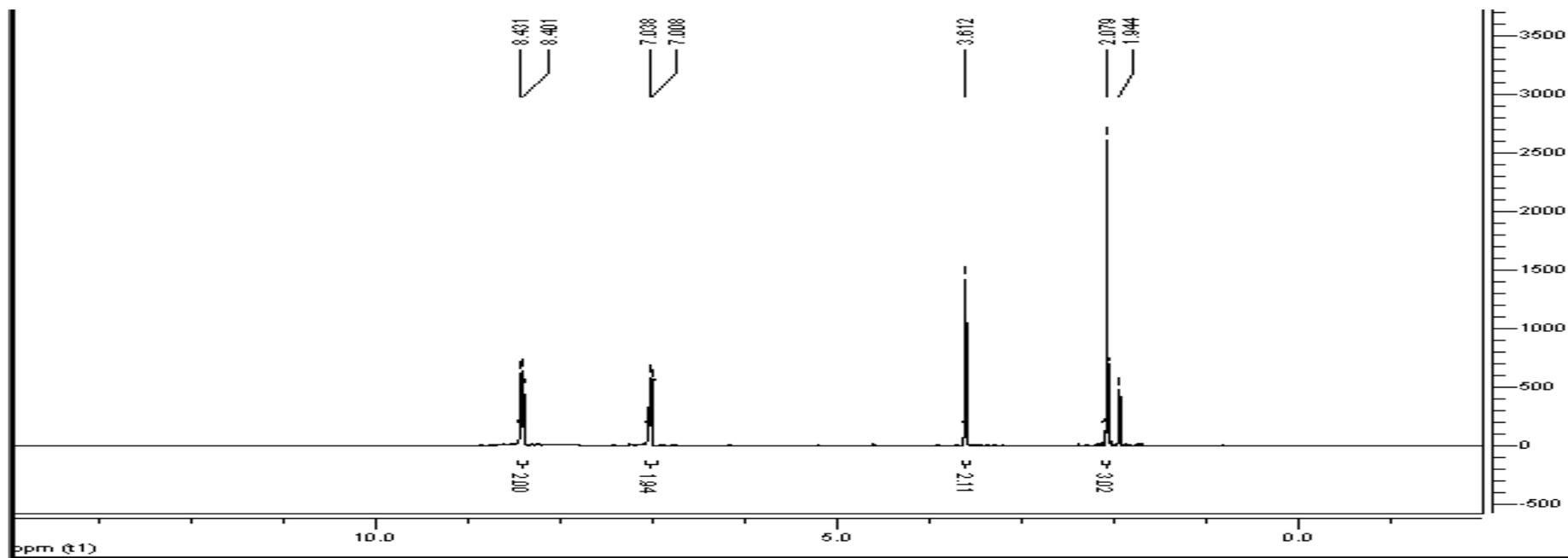
Espectro 20 - Espectro de RMN ^1H (MeOD, 200 MHz) do sólido obtido da fase aquosa (13) da reação de obtenção da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (Py-dk-Ph) (12) após adição de NaHCO_3 .



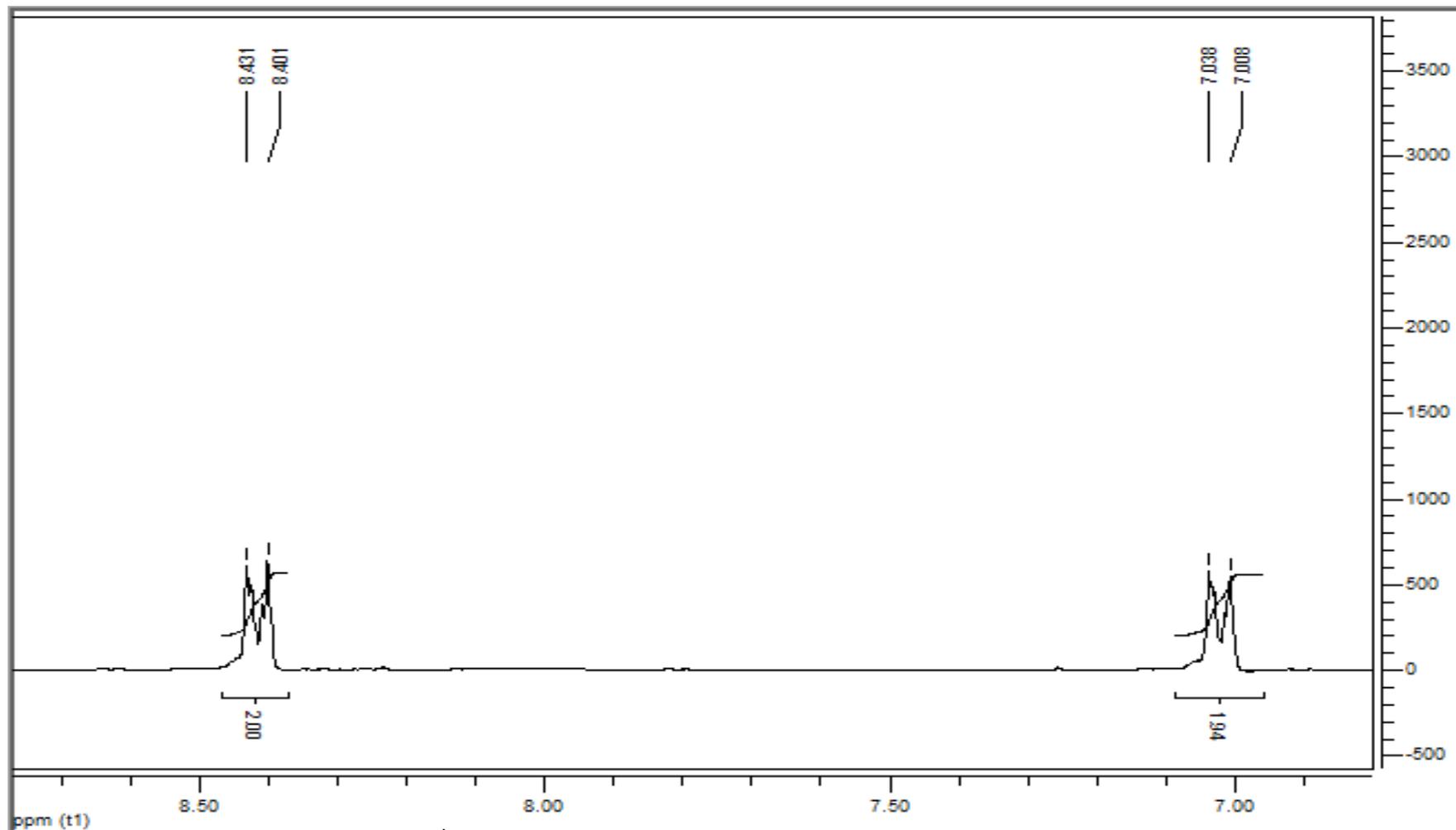
Espectro 21 -Expansão do espectro de RMN 1H (MeOD, 200 MHz) do sólido obtido da fase aquosa (13) da reação de obtenção da 1-fenil-3-(4-piridil)-propano-1,3 diona (Py-dk-Ph) (12) após adição de NaHCO₃ na região de 7.4 a 9.2 ppm.



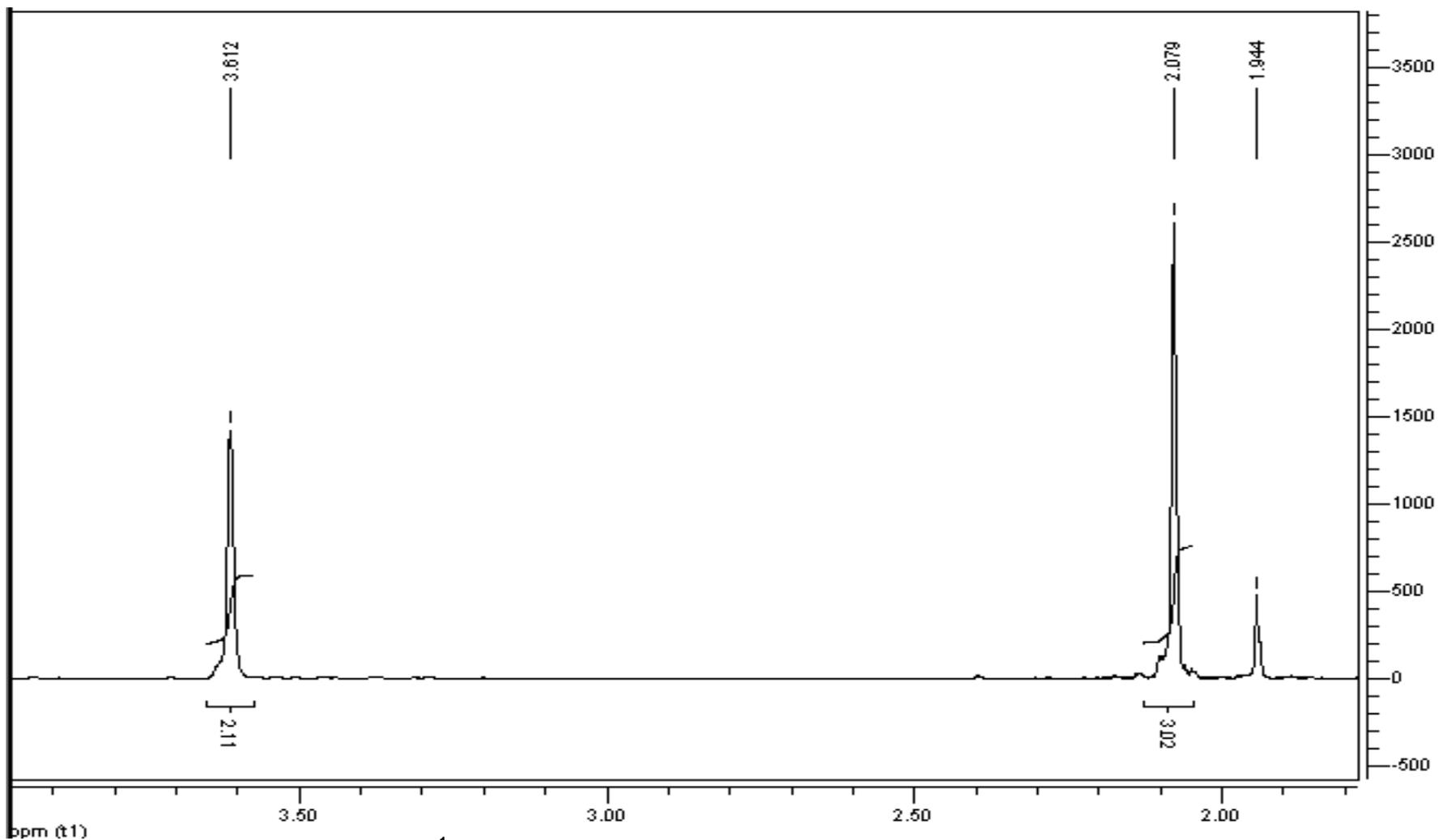
Espectro 22 - Espectro de massa da 3-(4-piridil)-pentano-2,4-diona (16)



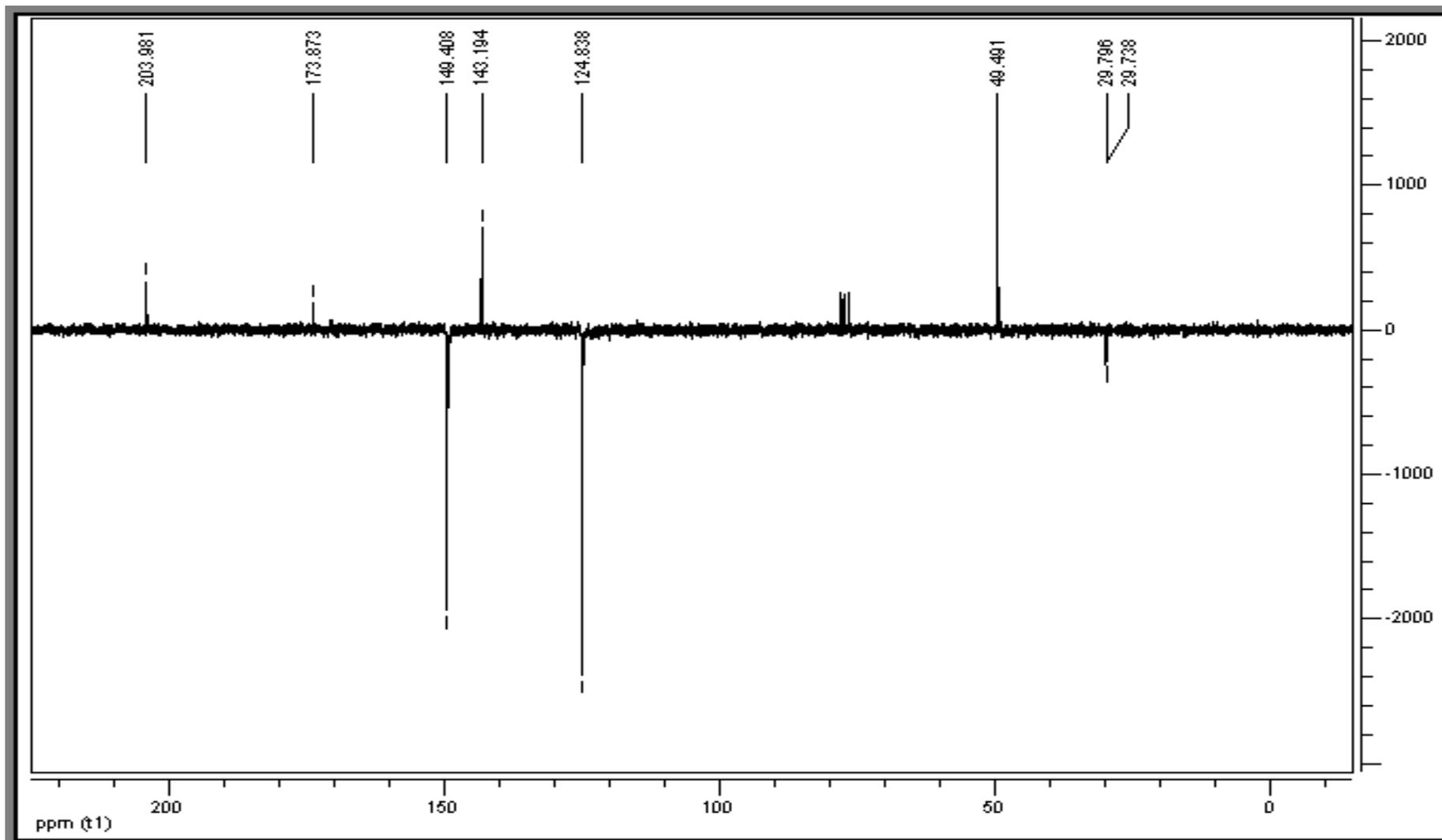
Espectro 23 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) da 1-(4-Piridil)-propano-2-ona (17).



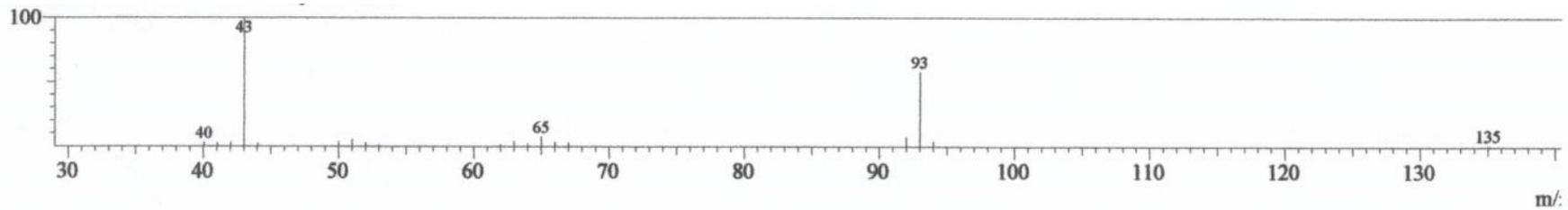
Espectro 24 - Expansão do espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) 1-(4-Piridil)-propano-2-ona (17) na região de 6.9 a 8.7 ppm.



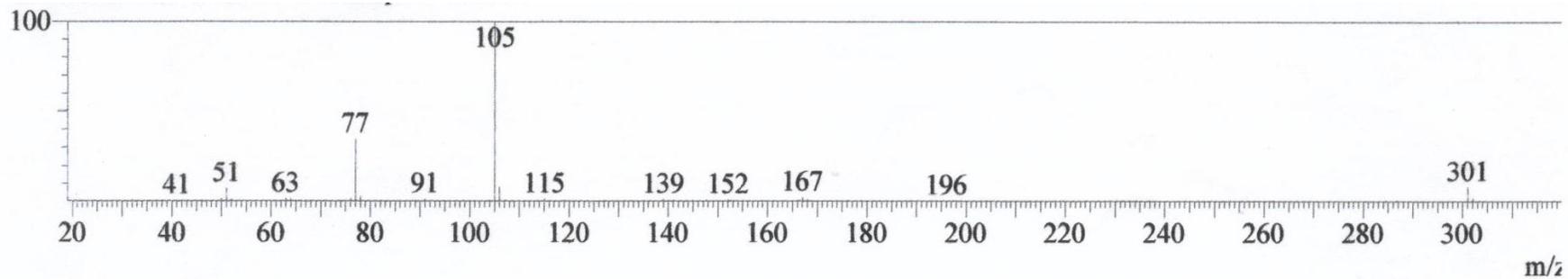
Espectro 25 - Expansão do espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) 1-(4-Piridil)-propano-2-ona (17) na região de 2.8 a 3.9 ppm.



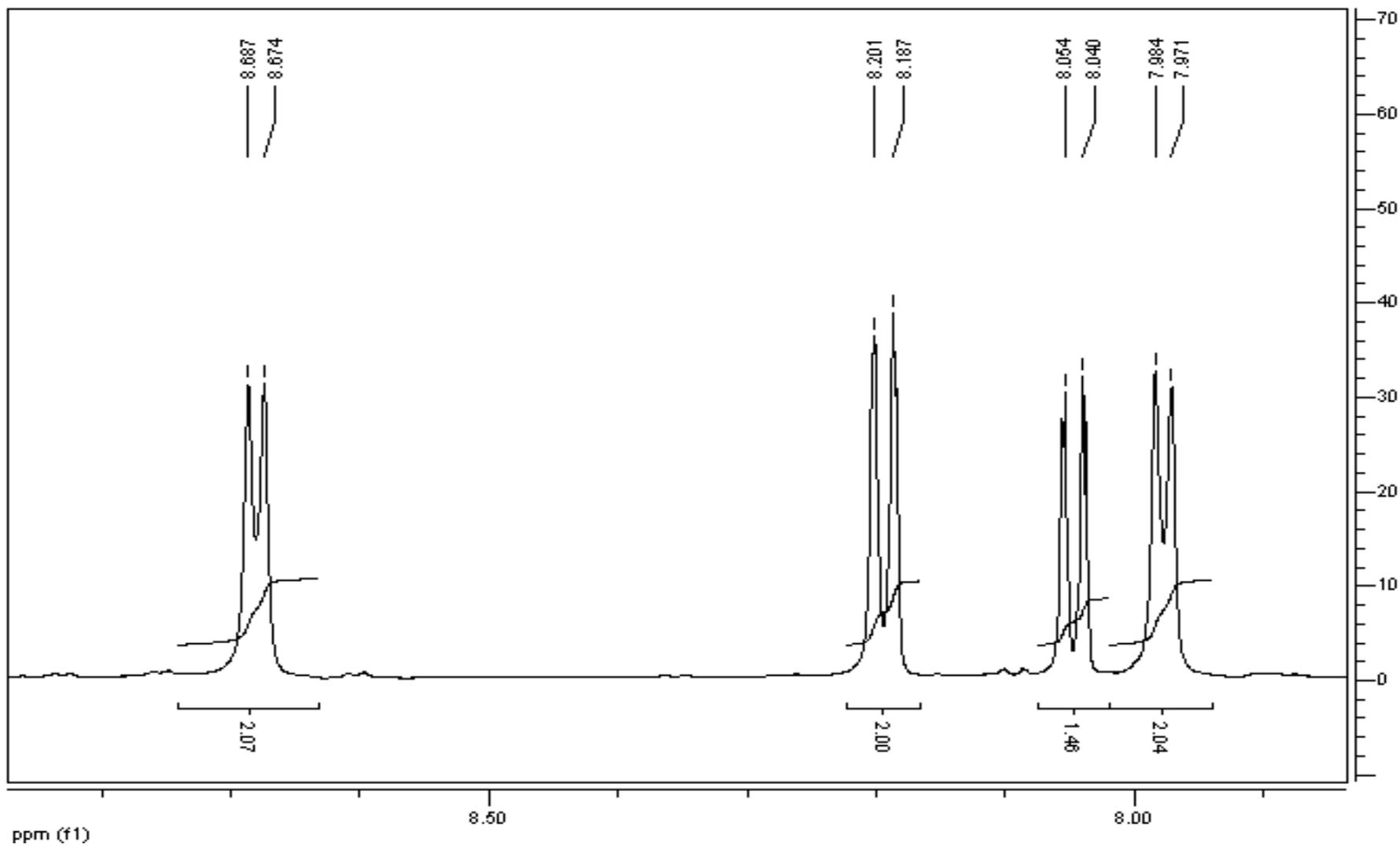
Espectro 26 - Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz) da 1-(4-Piridil)-propano-2-ona (17).



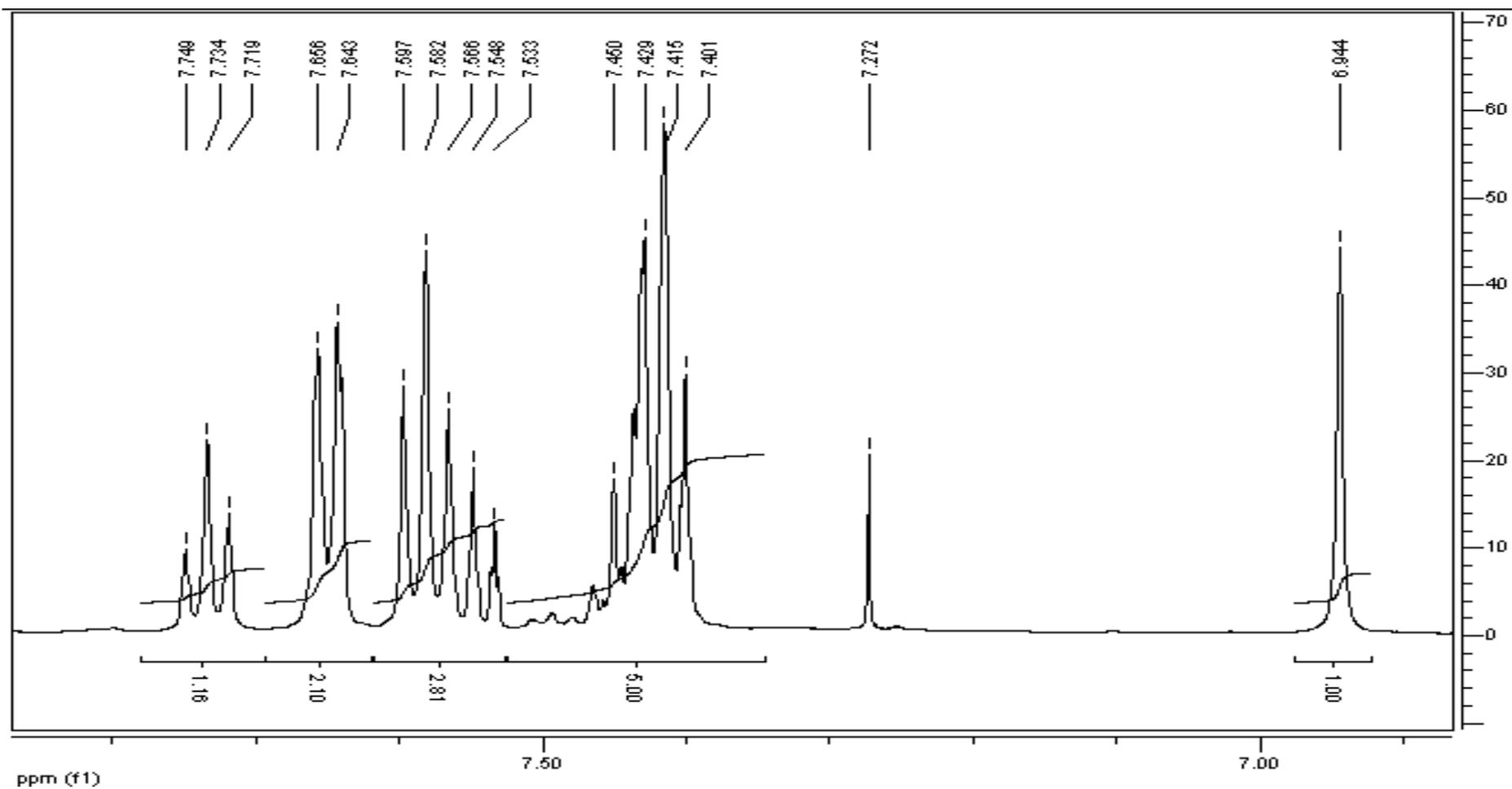
Espectro 27 – Espectro de massa da 1-(4-Piridil)-propano-2-ona (17).



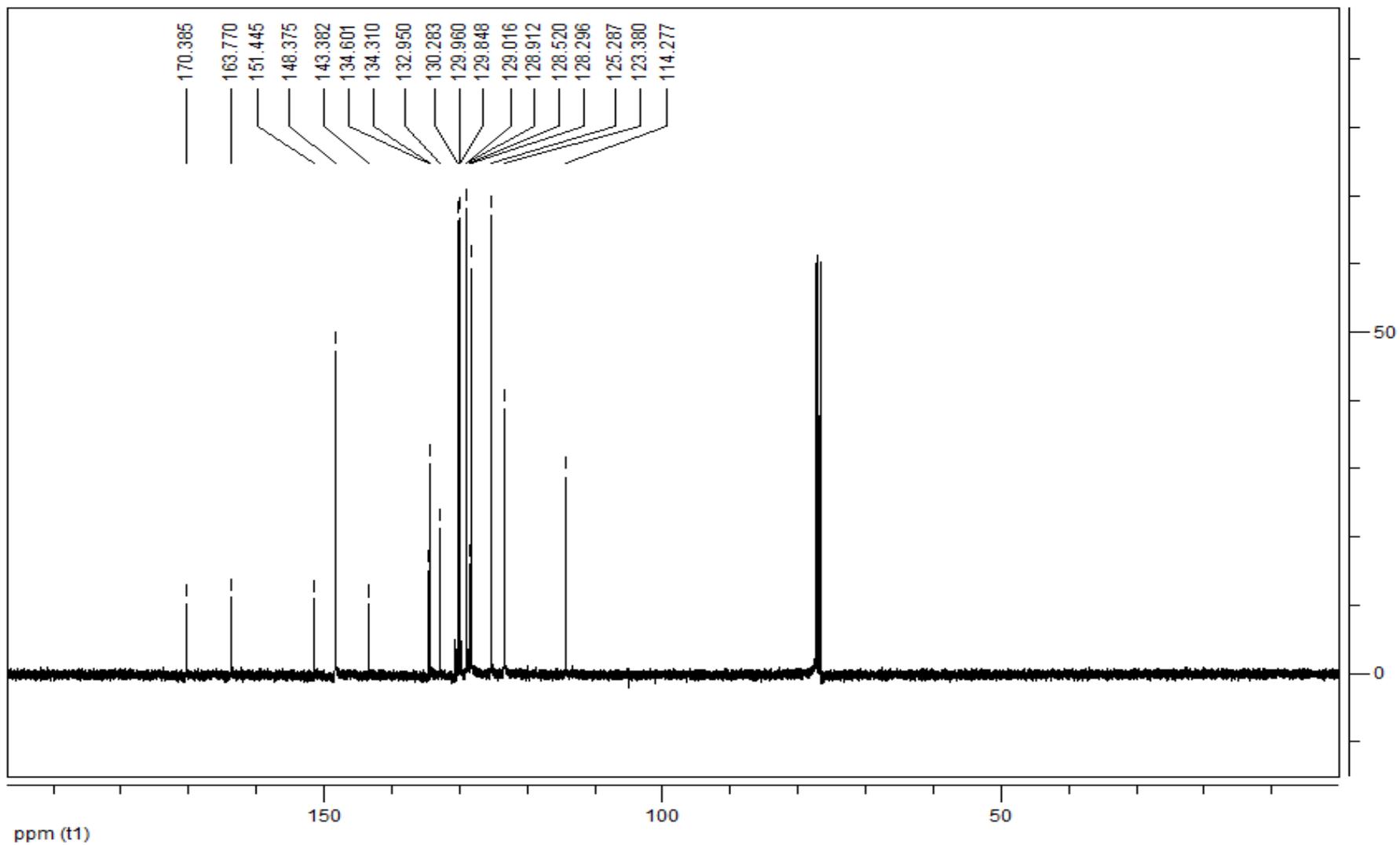
Espectro 28 - Espectro de massa da 1,3-Difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (18).



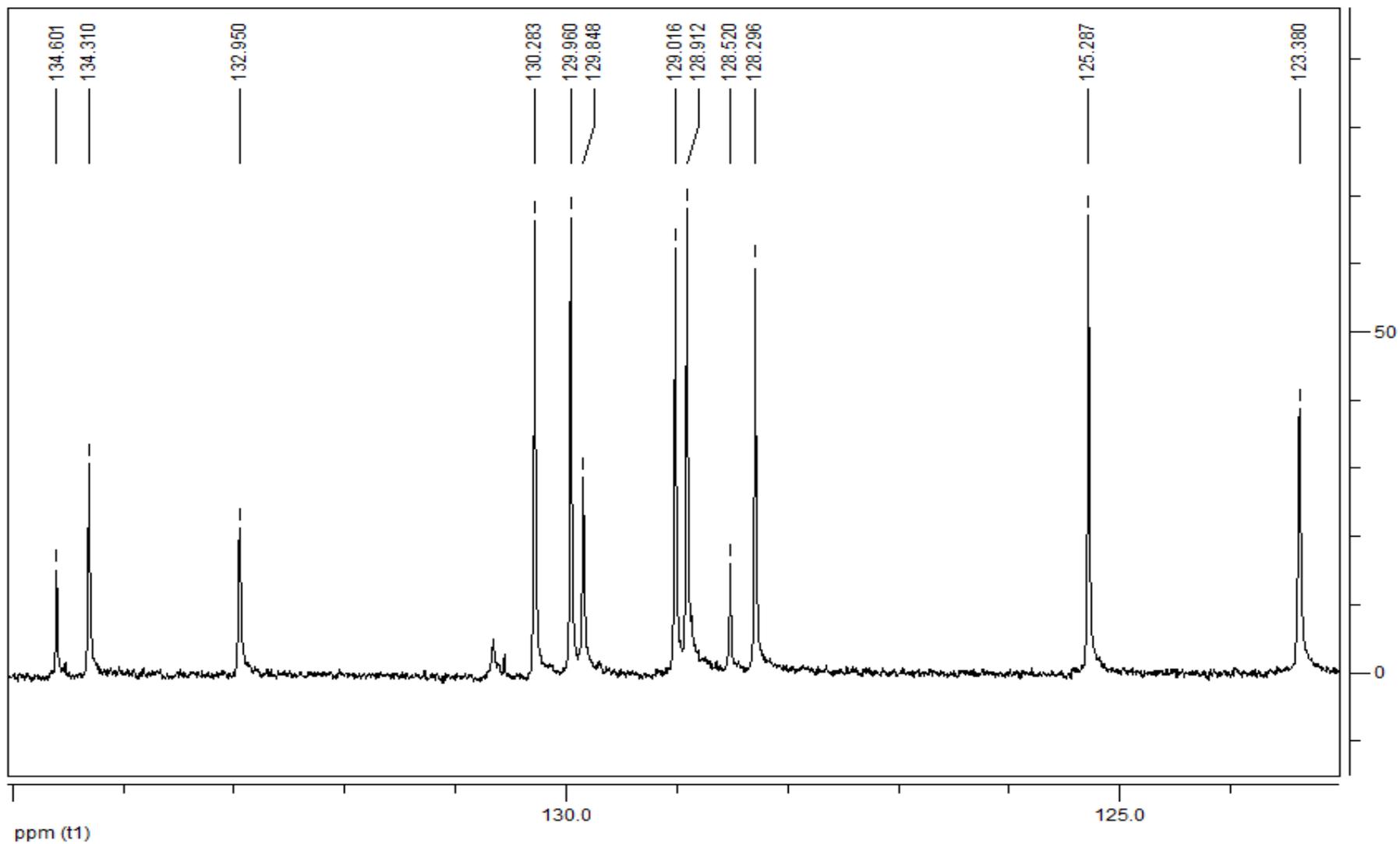
Espectro 30 - Expansão do espectro RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) da 1,3-Difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (18) na região de 7.8 a 8.9 ppm.



Espectro 31 - Expansão do espectro RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) da 1,3-Difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (18) na região de 6.9 a 7.9 ppm.



Espectro 32 - Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) da 1,3-Difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (18).



Espectro 33 - Expansão do espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) da 1,3-Difenil-2-(4-piridil)-propano-1,3-diona (18) na região de 122 e 135 ppm.