



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE COMPLEXOS TRIS-
-DICETONATOS DO ÍON EURÓPIO COM LIGANTES 2-(N-ACIL)-PIRIDINA**

JACQUELINE CRISTINA BUENO JANICE DE JESUS

João Pessoa – PB – Brasil

Junho/2013



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE COMPLEXOS TRIS-
-DICETONATOS DO ÍON EURÓPIO COM LIGANTES 2-(N-ACIL)-PIRIDINA**

Jacqueline Cristina Bueno Janice de Jesus*

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

1º Orientador: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

2º Orientador: Wagner de Mendonça Faustino

***Bolsista CAPES**

João Pessoa – PB – Brasil

Junho/2013

J58s *Jesus, Jacqueline Cristina Bueno Janice de.*

Síntese e caracterização espectroscópica de complexos tris-dicetonatos do íon európio com ligantes 2-(N-acil)-piridina / Jacqueline Cristina Bueno Janice de Jesus.- João Pessoa, 2013.

73f. : il.

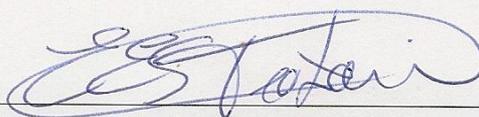
Orientadores: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio, Wagner de Mendonça Faustino

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

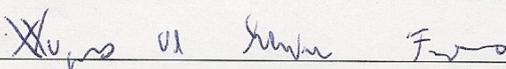
1. Química. 2. 2-(N-acil)-piridina. 3. B-dicetonatos. 4. Európio. 5. Luminescência.

Síntese e caracterização espectroscópica de complexos tris-dicetonatos do íon európio com ligantes 2-(N-Acil)-piridina.

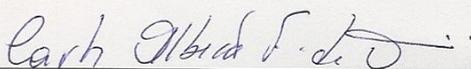
Dissertação de Mestrado de Jacqueline Cristina Bueno Janice de Jesus aprovada pela banca examinadora em 20 de junho de 2013:



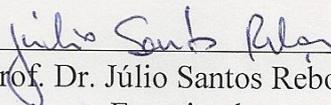
Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Souza Teotônio
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Wagner Mendonça Faustino
2º. Orientador



Prof. Dr. Carlos Alberto Fernandes de Oliveira
Examinador



Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças
Examinador

AGRADECIMENTOS

Aos professores Ercules Teotonio e Wagner Faustino pela paciência, dedicação, competência, por estarem sempre a disposição para ajudar, pelas críticas construtivas e pelo exemplo de dedicação à Ciência.

Aos professores da pós-graduação por possibilitarem tantos momentos de aprendizado e contribuições acadêmicas, em especial a professora Juliana Vale pelas contribuições ao longo desses dois anos, seja elucidando dúvidas ou com as análises de espectrometria de massas. Obrigada pelo apoio.

Ao professor Hermi Brito do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ- USP), pela aquisição dos dados de análises elementar.

Ao professor Mário Vasconcellos (DQ-UFPB) por mostrar em suas aulas o fascinante mundo da Orgânica, além de possibilitar as análises de massa e IV no LASOM.

A João Batista, amigo sempre presente, contribuindo com as discussões, ajudando com as disciplinas, com a elucidação de dúvidas ou simplesmente com o apoio incondicional. Obrigada pela sincera amizade.

À Geórgia Lima e Elaine Vasconcelos por compartilharem todos os momentos, de muitos risos ou de muitas lágrimas. Por me auxiliarem quando preciso e por me ensinarem tantas coisas. Grata por tudo!

Aos amigos Dariston, Victor Hugo, Israel, Iran, Bruna, Handerson, Gilvan, Poliane e Hundemberg pela grande contribuição acadêmica e por todo apoio.

À Isabelle, Clarissa e Gabriela por compartilharem das minhas alegrias e tristezas, pela disposição em ajudar e pela amizade.

A Gastón e Marcelo Batista, por em tão pouco tempo de amizade, se disporem a ajudar e contribuírem, cada qual a seu modo, para minha formação acadêmica.

À Haryane pela contribuição nas discussões e pela preocupação.

Aos LCCQanos: Yolanda, Katharinne, Paulo, Ferreira, Jannine, André, Evandro, Jandeílson, Hellockston, Amanda, Jéssica, Flávia, Nathália, Marcos, Angeolino, Ingrid, Thiago, Franklin, Randerson e Beatriz. Pelas conversas, discussões e momentos de distração.

Aos amigos do Claudionor, Lucas Abreu, Francisco Xavier, Graycy, Francisco Rodrigues, Rafael Farias, Pedro, Rebeca, Mariana, Maurício, Renan, Cleilson, Daniele, Ivson, Dayvison, Yasmine, Raquel, pelo apoio, pelas conversas nos corredores e todas as contribuições ao longo desses anos.

Aos amigos Thamires, Tatiane, Inakã, Ernani, Monaliza, Tainá e João Jarllys, pelas broncas cabíveis, por ouvirem minhas angústias, por compartilharem das minhas alegrias e por torcerem pelo meu sucesso.

À minha família por todo apoio, compreensão, dedicação e amor. Por dividirem os momentos tristes e alegres ao longo dessa jornada e por me incentivarem na qualificação acadêmica.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Sou grata a todos que contribuíram de algum modo para a realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho, foi proposta uma nova classe de complexos de íon európio trivalente derivados dos tetrakis-dicetonatos, por substituição do grupo ceto de um dos ligantes pelo grupo 2-aminopiridil. Para síntese desses complexos foram preparadas as amidas N-acetil-2-aminopiridina e N-trifluoroacetil-2-aminopiridina via acilação da 2-aminopiridina com seus respectivos anidridos. A N-benzoil-2-aminopiridina foi sintetizada através da hidrólise básica da N,N-dibenzoil-2-aminopiridina. Os ligantes sintetizados foram caracterizados por espectrometria de massas, determinação de ponto de fusão e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Foram obtidos complexos inéditos, cujas fórmulas são $[\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$, caracterizados por titulação complexométrica, análises elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, além de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Por meio dos resultados obtidos por espectroscopia de fotoluminescência, analisando os desdobramentos das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, nos espectros de emissão, pode-se inferir que o íon Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ encontra-se em um ambiente químico de maior simetria se comparado ao seu aqua-complexo precursor. Ambos os complexos $[\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ apresentaram eficiências quânticas superiores aos correspondentes tris-dicetonatos aquosos e tetrakis-dicetonatos. Este resultado indica que a substituição do fragmento $\text{R}(\text{CO})\text{CH}^-$ pelo grupo 2-aminopiridil de um dos ligantes dos complexos tetrakis-dicetonatos de Eu^{3+} seja uma boa estratégia para gerar complexos altamente luminescentes. Tal estratégia poderá ser utilizada no desenvolvimento de Dispositivos Moleculares Conversores de Luz eficientes, tais como os desejáveis para biomarcadores.

Palavras chave: 2-(N-acil)-piridina. β -dicetonatos. Európio. Luminescência.

ABSTRACT

In this work, we propose a new class of complexes of trivalent europium ion derived from tetrakis-diketonates, by replacing the keto group of a ligand by the 2-aminopyridyl. For the synthesis of these complexes, the amides N-acetyl-2-aminopyridine and N-trifluoroacetyl-2-aminopyridine were prepared via acylation of 2-aminopyridine and their respective anhydrides. N-benzoyl-2-aminopyridine was synthesized by basic hydrolysis of N, N-dibenzoyl-2-aminopyridine. The ligands were characterized by mass spectrometry, melting point measurement and absorption spectroscopy in the infrared region. New compounds have been obtained, having the formulas $[\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})]$ and $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$. These complexes were characterized by complexometric titration, CHN elemental analysis and infrared absorption spectroscopy. Through the results obtained by photoluminescence spectroscopy, the analysis of the split of the transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ in emission spectra, leads to the inference that the Eu^{3+} ion in the complex $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ is in a chemical environment of higher symmetry as compared to its precursor complex. Both complexes $[\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})]$ and $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ showed quantum efficiencies higher than the corresponding aqua complex and tetrakis-diketonates. This result indicates that replacing the fragment $\text{R}(\text{CO})\text{CH}-$ of a ligand in the tetrakis-diketonate complex by an 2-aminopyridyl group is a good strategy to generate highly luminescent complexes. This strategy can be used in the development of efficient light conversion molecular devices such as those desirable for biomarkers.

Key words: 2-(N-acyl)-pyridine. β -diketonates. Lanthanides. Luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Compostos de coordenação de íons lantanídeos desenhados para se ligarem seletivamente a biomoléculas ou estruturas de organelas específicas	13
Figura 2	a) Ilustração da detecção de luminescência resolvida no tempo, separando a fluorescência do marcador MTO (baseado em rodamina e que se liga especificamente a mitocôndrias) de um complexo do íon Eu^{3+} (TPA-Eu) que se liga especificamente as proteínas presentes na membrana celular. b) Imagem por contraste de interferência diferencial; c) Imagem para detecção instantânea (MTO); d) atrasada (TPA-Eu) e e) imagens sobrepostas (pseudo-cores: verde para detecção instantânea e vermelho para atrasada).	14
Figura 3	Estrutura geral dos complexos tetrakis- β -dicetonatos e dos novos derivados propostos	15
Figura 4	Distribuição de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd.	16
Figura 5	Representação esquemática de alguns níveis de degenerescência do íon Eu^{3+} em um ambiente de simetria esférica. O ΔE se refere à ordem de grandeza do desdobramento de energia entre os níveis.	18
Figura 6	Representação esquemática dos desdobramentos dos níveis $^{2S+1}L_J$ do íon lantanídeo trivalente, devido à perturbação do campo ligante.	19
Figura 7	Esquema ilustrando os níveis de energia e a origem de luminescência do íon Eu^{3+} , através do efeito “antena”.	20
Figura 8	Esquema dos possíveis processos de supressão de luminescência.	21
Figura 9	Estrutura geral da β -dicetona.	27
Figura 10	Esquema ilustrando a estrutura aproximada dos níveis de alguns íons lantanídeos trivalentes, bem como a posição dos estados tripletos de algumas β -dicetonas, sendo estas determinadas a partir de complexos tris-dicetonatos do íon Gd^{3+}	27

Figura 11	Estruturas de ressonância da 2-(N-acil)-piridina.	28
Figura 12	Esquema de reação para síntese da NAC2AP.	43
Figura 13	Esquema de reação para obtenção do ligante NTF2AP.	43
Figura 14	Esquema de reação para síntese do ligante NBZ2AP.	44
Figura 15	Espectro de massas do ligante N-(acetil)-2-aminopiridina	45
Figura 16	Espectro de massas do ligante N-(trifluoroacetil)-2-aminopiridina.	45
Figura 17	Espectro de massas do ligante N-(benzoil)-2-aminopiridina	45
Figura 18	Proposta de fragmentações da NAC2AP.	46
Figura 19	Proposta de fragmentações da NTF2AP.	46
Figura 20	Proposta de fragmentações da NBZ2AP.	47
Figura 21	Esquemas de sínteses dos aqua-complexos precursores	48
Figura 22	Esquemas de síntese complexo contendo o ligante N-(benzoil)-2-aminopiridina.	48
Figura 23	Esquemas de síntese complexo contendo o ligante N-(acetil)-2-aminopiridina.....	49
Figura 24	Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) NAC2AP (b) $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e (c) $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})$	51
Figura 25	Esquemas de síntese complexo contendo o ligante N-(trifluoroacetil)-2-aminopiridina.....	51
Figura 26	Esquemas de síntese complexo contendo o ligante N-(trifluoroacetil)-2-aminopiridina.....	52
Figura 27	Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) NTF2AP, (b) $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e (c) $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2$	53
Figura 28	Espectros de excitação do $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, monitorada em 612 nm.	55
Figura 29	Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ a temperatura de nitrogênio líquido, monitorada em 612 nm	55
Figura 30	Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, monitorada em 612 nm	56
Figura 31	Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2$ a temperatura de nitrogênio líquido, monitorada em 612 nm	56
Figura 32	Espectro de excitação do $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{BZAC})_4]$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, monitorada em 612 nm	57

Figura 33	Espectro de excitação do $(Et_3NH)[Eu(TTA)_4]$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, monitorada em 612 nm	57
Figura 34	Espectro de emissão do $Eu(BZAC)_3(H_2O)_2$ a temperatura ambiente, com excitação em 370 nm	59
Figura 35	Espectro de emissão do $Eu(BZAC)_3(NAC2AP)$ a temperatura ambiente, com excitação em 370 nm	59
Figura 36	Espectro de emissão do $(Et_3NH)[Eu(BZAC)_4]$ a temperatura ambiente, com excitação em 370 nm	60
Figura 37	Espectro de emissão do $Eu(TTA)_3(H_2O)_2$ a temperatura ambiente, com excitação em 370 nm	60
Figura 38	Espectro de emissão do $Eu(TTA)_3(NTF2AP)_2$ a temperatura ambiente, com excitação em 370 nm.	61
Figura 39	Espectro de emissão do $(Et_3NH)[Eu(TTA)_4]$ a temperatura ambiente, com excitação em 370 nm.	61
Figura 40	a) Espectro de emissão do $Eu(BZAC)_3(H_2O)_2$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm. b) Esquema ilustrativo do diagrama de níveis do Eu^{3+}	62
Figura 41	Espectro de emissão do $Eu(BZAC)_3(NAC2AP)$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm	62
Figura 42	Espectro de emissão do $Eu(TTA)_3(H_2O)_2$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm	63
Figura 43	Espectro de emissão do $Eu(TTA)_3(NTF2AP)_2$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm	63
Figura 44	Espectro de emissão do $(Et_3NH)[Eu(BZAC)_4]$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm	64
Figura 45	Espectro de emissão do $(Et_3NH)[Eu(TTA)_4]$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm	64
Figura 46	Curvas de decaimento de luminescência do $Eu(BZAC)_3(H_2O)_2$, registradas a temperatura ambiente	66
Figura 47	Curvas de decaimento de luminescência do $Eu(BZAC)_3(NAC2AP)$, registradas a temperatura ambiente	66
Figura 48	Curvas de decaimento de luminescência do $(Et_3NH)[Eu(BZAC)_4]$, registradas a temperatura ambiente	67

Figura 49	Curvas de decaimento de luminescência do $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, registradas a temperatura ambiente	67
Figura 50	Curvas de decaimento de luminescência do $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$, registradas a temperatura ambiente	68
Figura 51	Curvas de decaimento de luminescência do $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$, registradas a temperatura ambiente	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Regras de Seleção para as Transições de Dipolo Magnético (DM) e de Dipolo Elétrico Forçado (DEF)	22
Tabela 2	Número e degenerescência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu^{3+} em algumas simetrias	24
Tabela 3	Solventes e reagentes utilizados na síntese dos compostos.....	34
Tabela 4	Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e európio nos complexos sintetizados.....	49
Tabela 5	Tempos de vida de complexos de íon lantanídeo tris-dicetonatos.	69
Tabela 6	Parâmetros de intensidade dos complexos $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})$, $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{BZAC})_4]$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})$ e $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	PROPRIEDADES GERAIS DOS ÍONS LANTANÍDEOS	16
1.2	ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS ÍONS LANTANÍDEOS	17
1.3	EFEITO ANTENA	19
1.4	ESPECTROSCOPIA DOS ÍONS LANTANÍDEOS	22
1.5	COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS	26
1.5.1	COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS COM β -DICETONATOS	26
1.5.2	COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS COM 2-(N-ACIL)-PIRIDINA	28
2	OBJETIVOS	30
2.1	OBJETIVO GERAL	30
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	34
3.1	SOLVENTES E REAGENTES	35
3.2	SÍNTESE DOS COMPOSTOS	35
3.2.1	Sínteses dos compostos orgânicos	35
3.2.1.1	Síntese da N-acetil-2-aminopiridina (NAC2AP)	35
3.2.1.2	Síntese da N,N-dibenzoil-2-aminopiridina	35
3.2.1.3	Síntese da N-benzoil-2-aminopiridina (NBZ2AP)	36
3.2.1.4	Síntese da N-(trifluoroacetil)-2-aminopiridina (NTF2AP)	36
3.2.2	Síntese do perclorato de európio	37
3.2.3	Síntese dos complexos	37
3.2.3.1	Sínteses dos aqua-complexos contendo β -dicetonatos	37
3.2.3.2	Síntese dos complexos contendo amidas como ligantes	38
3.3	MEDIDAS INSTRUMENTAIS	40
3.3.1	Espectrometria de massas (GC-MS)	40
3.3.2	Análises Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	40
3.3.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	40
3.3.4	Determinação do ponto de fusão	40
3.3.5	Titulação complexométrica dos íons lantanídeos trivalentes	41
3.3.6	Espectroscopia de Luminescência	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43

4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES 2-(N-ACIL)- PIRIDINAS	43
4.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS	47
4.3	ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA	54
4.3.1	Espectros de Excitação	54
4.3.2	Espectros de Emissão	58
4.3.3	Curvas de decaimento de luminescência e parâmetros de intensidade.	65
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	72
5.1	CONCLUSÕES.....	72
5.2	PERSPECTIVAS	73

1 INTRODUÇÃO

Compostos de coordenação dos íons lantanídeos trivalentes, Ln^{3+} , têm aplicação ampla em dispositivos luminescentes, tais como camadas emissoras em OLEDs, marcadores luminescentes em imunoenaios e imagens biomédicas, dentre outras.^[1-4] Alguns deles têm sido desenhados para se ligarem especificamente a compostos de interesse, por exemplo, biomoléculas presentes em células, como mostrado na Figura 1.

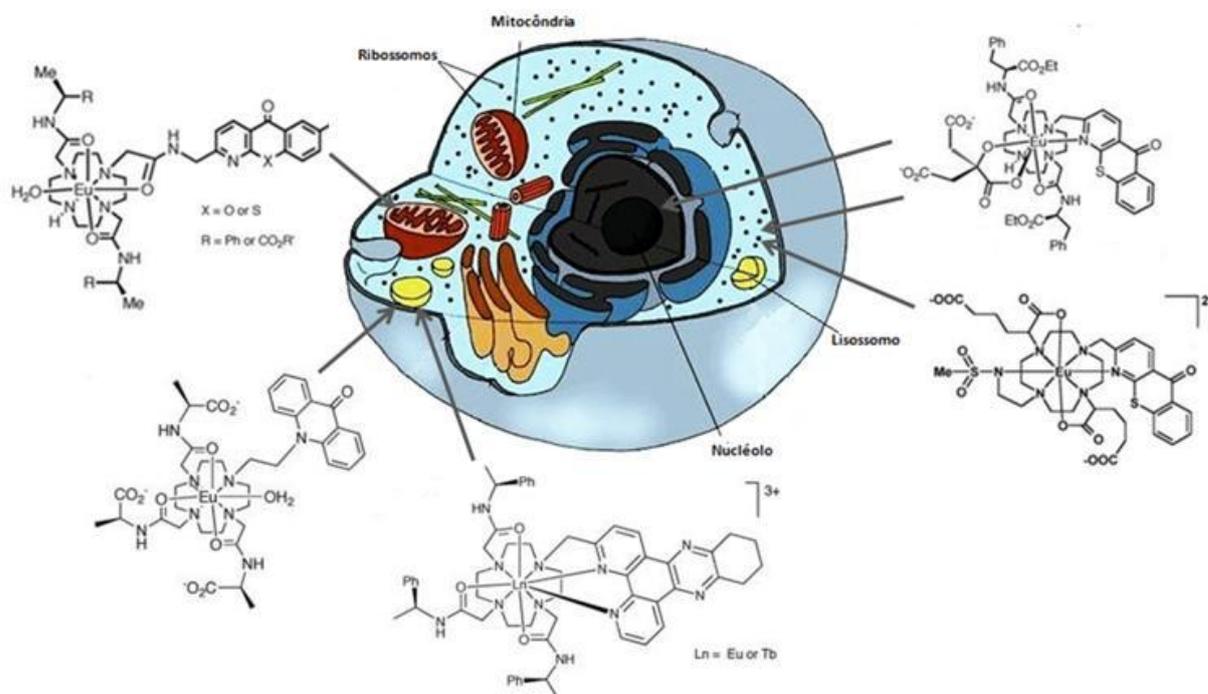


Figura 1. Compostos de coordenação de íons lantanídeos desenhados para se ligarem seletivamente a biomoléculas ou estruturas de organelas específicas.^[5]

Um aspecto importante dos íons lantanídeos presentes nesses compostos de coordenação é que os mesmos apresentam tempos de vida dos estados emissores muito maiores que os da maioria das biomoléculas ou de marcadores fluorescentes convencionais. Portanto, a luminescência oriunda dos primeiros pode ser facilmente separada da dos últimos, mediante detecção resolvida no tempo, como exemplificado na Figura 2 para um complexo que se liga especificamente a proteínas de membrana.

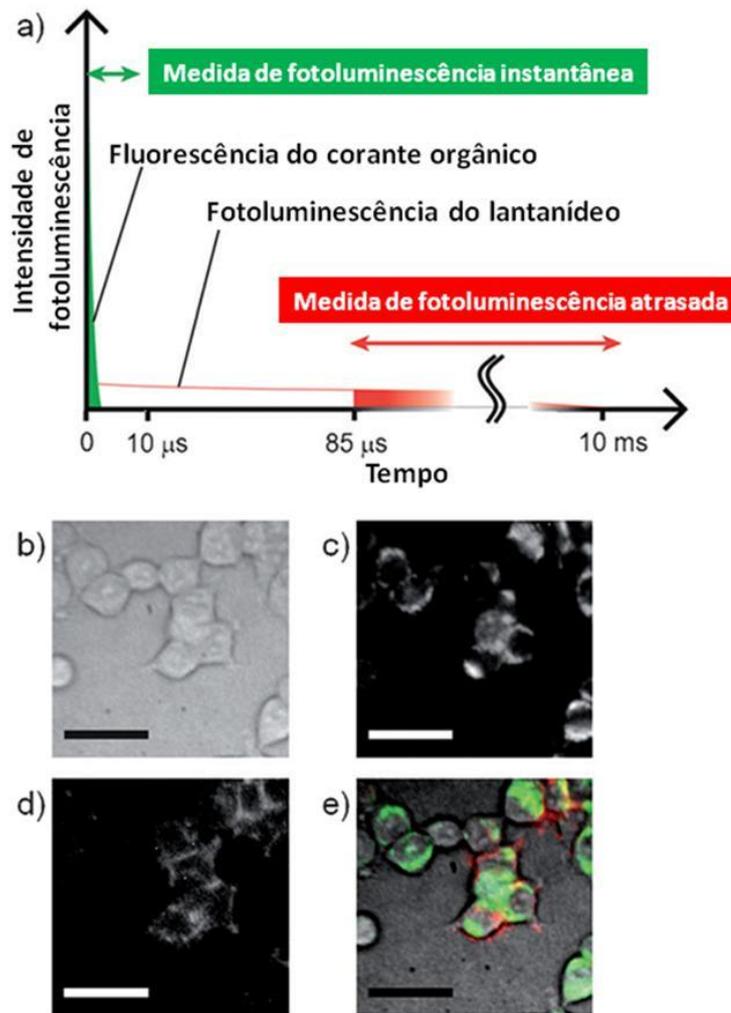


Figura 2. a) Ilustração da detecção de luminescência resolvida no tempo, separando a fluorescência do marcador MTO (baseado em rodamina e que se liga especificamente a mitocôndrias) de um complexo do íon Eu^{3+} (TPA-Eu) que se liga às proteínas presentes na membrana celular. b) Imagem por contraste de interferência diferencial; c) Imagem para detecção instantânea (MTO); d) atrasada (TPA-Eu) e e) imagens sobrepostas (pseudo-cores: verde para detecção instantânea e vermelho para atrasada).^[6]

Para que os complexos de íons lantanídeos possam atuar como dispositivos moleculares conversores de luz, tais como os exemplificados acima, seus ligantes devem possuir uma série de características. Devido às baixas seções de choque de absorção apresentadas pelos íons Ln^{3+} , a fotoluminescência nesses compostos não resultam da excitação direta dos íons metálicos.^[7-9] Geralmente, o processo de fotoluminescência envolve uma série de etapas elementares, sendo as principais: absorção por cromóforos, transferência de energia dos mesmos para o íon lantanídeo e, finalmente, emissão radiativa por este último. Portanto, pelo menos um dos ligantes deve possuir elevado coeficiente de extinção e estrutura de níveis de energia compatíveis com a dos íons lantanídeos, isto é, a energia do estado

triplete excitado do ligante deve ser suficientemente próximo do nível emissor do íon lantanídeo para que ocorra a transferência de energia para o mesmo.^[9] Ligantes com essas características são chamados de “antenas” e esse processo de “efeito antena”. Os ligantes também devem ser escolhidos de forma a minimizarem processos de supressão da fotoluminescência, tais como o decaimento multifônon e a presença de estados de transferência de carga de baixa energia.^[10]

Dentre os ligantes que satisfazem as características acima, os β -dicetonatos estão entre os mais utilizados.^[12-15] No entanto, complexos de íons lantanídeos tris-dicetonatos necessários para garantirem a eletroneutralidade e completar os números de coordenação, geralmente, possuem água de coordenação, que reduzem o tempo de vida dos estados emissores via decaimento multifônon e, conseqüentemente, suprimem a fotoluminescência. Essas moléculas de água podem ser convenientemente substituídas por ligantes neutros, tais como heterobiaris,^[14,15] sulfóxidos,^[11] fosfinóxidos^[11] e amidas,^[11-13] dentre outros, resultando em complexos mistos, ou por ânion β -dicetonato adicional, gerando um tetrakis aniônico.^[16]

No presente trabalho, uma nova classe de complexos derivados dos tetrakis- β -dicetonatos é proposta. A derivação se dá, conceitualmente, a partir da substituição do grupo ceto de um dos ânions β -dicetonatos, pelo grupo 2-aminopiridil, conforme esquematizado na Figura 3.

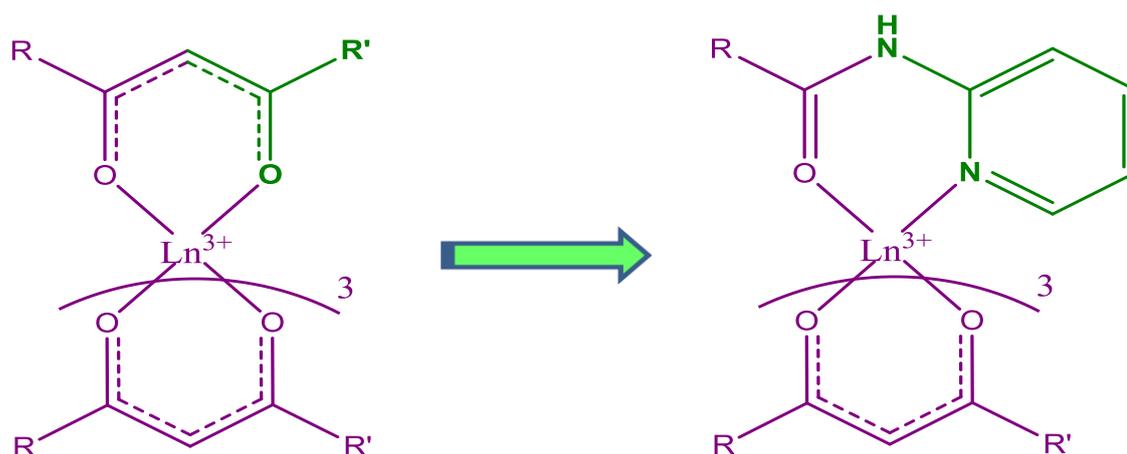


Figura 3. Estrutura geral dos complexos tetrakis- β -dicetonatos e dos novos derivados propostos.

A compreensão das similaridades e diferenças entre as propriedades fotofísicas dos novos complexos e dos tetrakis tradicionais pode contribuir para o desenvolvimento racional de dispositivos moleculares conversores de luz.

1.1 PROPRIEDADES GERAIS DOS ÍONS LANTANÍDEOS

Segundo a IUPAC, os lantanídeos (representados pela sigla Ln) compreendem o conjunto dos elementos do Cério (Ce, Z=58) ao Lutécio (Lu, Z=71), os quais são caracterizados pelo preenchimento sucessivo da subcamada 4f. Portanto, as configurações eletrônicas desses elementos são, de um modo geral, representadas como sendo $[Xe]4f^N6s^2$, em que N representa o número de elétrons da subcamada 4f. No entanto, os elementos Ce, Gd e Lu, apresentam as configurações eletrônicas $[Xe]4f^16s^25d^1$, $[Xe]4f^76s^25d^1$, $[Xe]4f^{14}6s^25d^1$, respectivamente.^[17]

À medida que o número atômico aumenta ao longo do grupo, a blindagem imperfeita entre os elétrons 4f contribui para uma diminuição gradativa nos raios atômicos. Esse fenômeno é denominado de *contração lantanídica*.^[18,19]

Esses elementos são essencialmente encontrados no estado de oxidação +3 e apresentam configuração eletrônica igual a $[Xe]4f^N$, com N variando de 1 a 14. Entretanto, compostos com alguns desses elementos nos estados de oxidação +2 (Nd, Sm, Eu, Tm e Yb) ou +4 (Ce, Pr, Nd, Tb e Pr), podem ser também obtidos.^[20]

Deve-se ressaltar que os orbitais 4f são mais internos que os orbitais 5s e 5p do cerne do Xenônio, como observado na Figura 4.

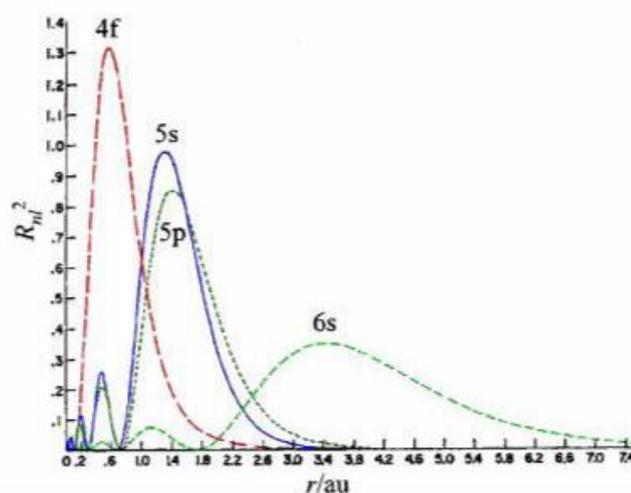


Figura 4. Distribuição de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd.^[7]

Conseqüentemente, as ligações em seus compostos apresentam caráter predominantemente eletrostático, uma vez que não ocorre superposição efetiva entre os orbitais 4f do centro metálico e os orbitais dos ligantes. Por conseqüência, o que define os números de coordenação, bem como a geometria de tais compostos,

são os efeitos estéreos dos ligantes ao redor do íon. Assim, devido às características não direcionadas das ligações ligante-metal e ao grande volume dos íons lantanídeos, os compostos desses elementos apresentam números de coordenação (NC) elevados, geralmente entre 7 e 12,^[18] sendo os NC 8 e 9 os mais comuns. Números de coordenação inferiores a 7 são também encontrados, porém são raros.

Os íons Ln^{3+} apresentam elevadas relações carga/raio, sendo classificados como ácidos duros de Pearson, deste modo, os íons lantanídeos trivalentes são coordenados preferencialmente por ligantes que apresentam grupos doadores considerados como bases duras de Pearson, tais como os ligantes O e N doadores.^[7,19]

Além das propriedades químicas, o caráter interno dos elétrons 4f e sua fraca interação com o campo ligante, contribuem para que os íons Ln^{3+} apresentem propriedades espectroscópicas e magnéticas singulares, se comparada a outros cátions trivalentes. Conseqüentemente, os compostos desses íons são largamente aplicados no desenvolvimento de dispositivos eletroluminescentes, marcadores óticos, sondas luminescentes, agentes de contraste, entre outros.^[1-6]

1.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS ÍONS LANTANÍDEOS

O Hamiltoniano (H_{IL}) que descreve a estrutura eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes livres (Eq. 1) é composto pela soma dos seguintes termos:

- Termo que representa a influência do campo central no movimento eletrônico, gerado pela atração pelo núcleo e a repulsão média pelos outros elétrons, H_{CC} . A aplicação deste termo resulta na energia média da configuração;
- Termo de repulsão intereletrônica, H_{ee} , o qual produz o desdobramento da configuração em termos espectroscópicos, ^{2s+1}L ;
- Termo que considera a interação entre os momentos de spin e orbital totais (acoplamento spin-órbita – H_{so}).

$$H_{IL} = H_{CC} + H_{ee} + H_{SO} \quad \text{Eq. 1}$$

A representação dos níveis de energia desses íons é dada por $^{2s+1}L_J$, cuja degenerescência é definida por $2J+1$, no qual L é o momento angular orbital total, S

o momento angular de spin total e J é o momento angular total. Os desdobramentos e a ordem de grandeza relativa entre os níveis do Eu^{3+} estão ilustrados na Figura 5.

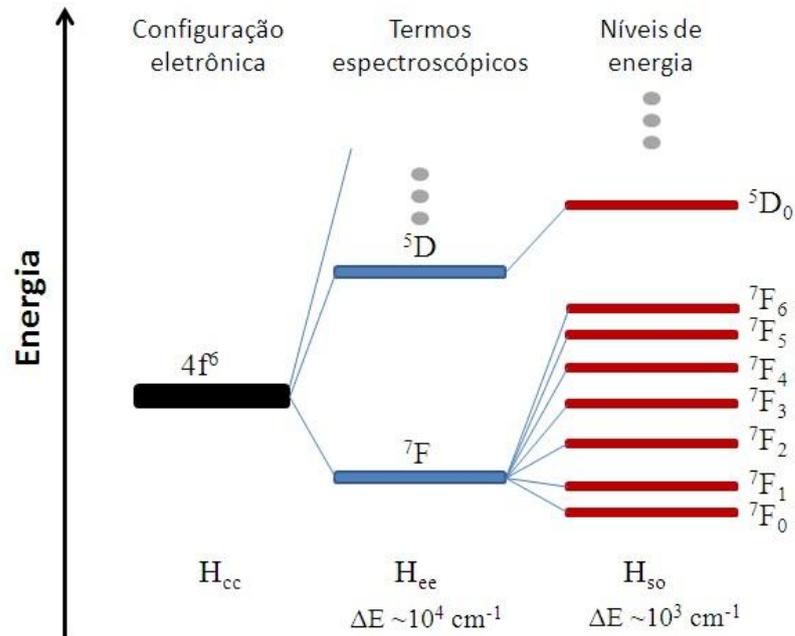


Figura 5. Representação esquemática de alguns níveis de degenerescência do íon Eu^{3+} em um ambiente de simetria esférica. O ΔE se refere à ordem de grandeza do desdobramento de energia entre os níveis.

Além dessas interações intrínsecas ao íon livre, os elétrons 4f podem sofrer interações de menores magnitudes associadas às perturbações com o campo ligante, removendo parcial ou totalmente a degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$

Com a presença da perturbação do campo ligante, o operador Hamiltoniano total (H_T) passa a ser definido pela soma do Hamiltoniano do íon livre (H_{IL}) e do Hamiltoniano do campo ligante (H_{CL}), sendo expresso na Eq. 2,:

$$H_T = H_{IL} + H_{CL} \quad \text{Eq. 2}$$

Deve-se ressaltar que a estrutura de níveis de energia do íon lantanídeo em um composto é largamente dependente da simetria pontual e, conseqüentemente, os estados de energia gerados são melhores representados pelas representações irredutíveis associadas à simetria a qual o íon está inserido (Figura 6).^[21]

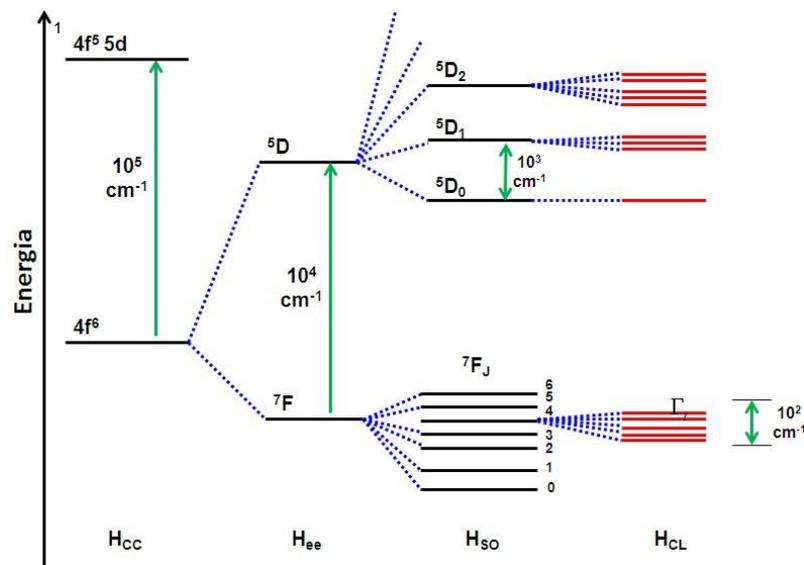


Figura 6. Representação esquemática dos desdobramentos dos níveis $^{2S+1}L_J$ do íon lantanídeo trivalente, devido à perturbação do campo ligante.

A fraca magnitude das perturbações do campo ligante ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$) nos compostos de íons lantanídeos, deve-se ao fato de os elétrons 4f estarem blindados do campo ligante pelos elétrons das subcamadas mais externas $5s^2$ e $5p^6$. Neste caso, as bandas nos espectros de absorção e emissão, associadas às transições intraconfiguracionais 4f-4f são extremamente finas, quando comparadas com ligantes orgânicos e metais de transição, tanto em solução como no estado sólido.

Além disso, a fraca interação do campo ligante nos compostos dos íons lantanídeos produz somente pequenas misturas entre os orbitais de paridades opostas. Neste caso, as transições intraconfiguracionais de dipolo-elétrico (DE), as quais são proibidas pela *Regra de Laporte* ($\Delta l = \pm 1$), são fracamente relaxadas, apresentando valores baixos de absorvidades molares ($\epsilon < 1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

1.3 EFEITO ANTENA

Devido à baixa absorvidade do íon lantanídeo trivalente ($\epsilon < 1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), sua excitação direta é ineficiente. Assim, uma alta população de íons excitados é conseguida somente com o uso de uma fonte de radiação intensa. Entretanto, esse problema pode ser contornado através de um processo de excitação indireta, usando sensibilizadores de luminescência. Nos compostos de coordenação de íons Ln^{3+} , estes sensibilizadores são ligantes que apresentam alto coeficiente de absorvidade molar e estados tripleto (T) com energia apropriada

para uma transferência intramolecular de energia eficiente do ligante para o centro metálico. Esse efeito de excitação indireta é denominado “efeito antena” e há diversas classes de moléculas cromóforas estudadas como “antenas” (β -dicetonatos, carboxilatos, iminas, amidas, entre outros) na Química de Coordenação dos íons lantanídeos.

Dentre os mecanismos propostos para explicar o *efeito antena* nos compostos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , o mais aceito é aquele que apresenta as seguintes etapas: **1)** absorção de energia promovendo a excitação do ligante orgânico, $S_0 \rightarrow S_1$; **2)** decaimento não-radiativo via conversão intersistemas para o estado tripleto excitado de menor energia do ligante ($S_1 \rightarrow T_1$); **3)** transferência de energia para o nível emissor do íon lantanídeo, ocorrendo a luminescência característica do centro metálico (Figura 7).^[22]

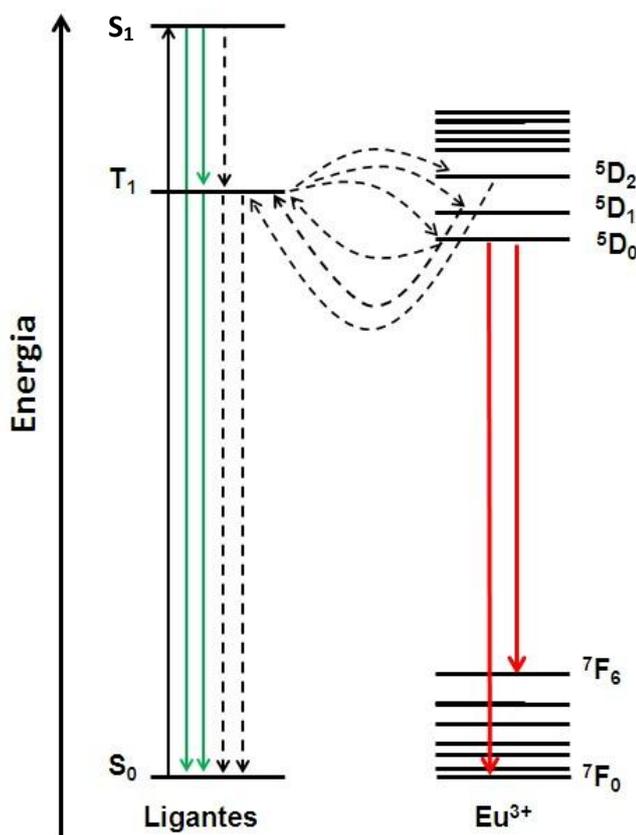


Figura 7. Esquema ilustrando os níveis de energia e a origem de luminescência do íon Eu^{3+} através do efeito “antena”.

O estado tripleto do ligante encontra-se em uma posição favorável quando está entre 1000 e 2000 cm^{-1} acima do nível emissor do íon lantanídeo, de modo a possibilitar uma eficiente transferência de energia e minimizar a

retrotransferência do estado emissor do íon metálico para estados excitados do cromóforo.^[21-23]

O rendimento quântico (Q) da luminescência destes compostos, o qual é definido como o número de fótons emitidos pelo íon lantanídeo sobre número de fótons absorvido pelos ligantes, se dá pelo balanço entre as transições radiativas e não radiativas, bem como pelas taxas de transferência de energia no sistema.

Dentre os processos de desativação não-radiativa, que podem acontecer nestes sistemas, estão os decaimentos envolvendo os estados excitados singleto (S_1) ou tripleto (T_1) para o estado fundamental (S_0) do ligante orgânico.

Além de apresentarem altos valores de absorvidades molares e posições apropriadas para uma transferência de energia ligante-metal eficiente, os ligantes não devem conter modos vibracionais de alta frequência, nem promover a formação de estados de transferência de carga de energias baixas, os quais contribuem para processos de supressão de luminescência (Figura 8).^[7, 22, 25]

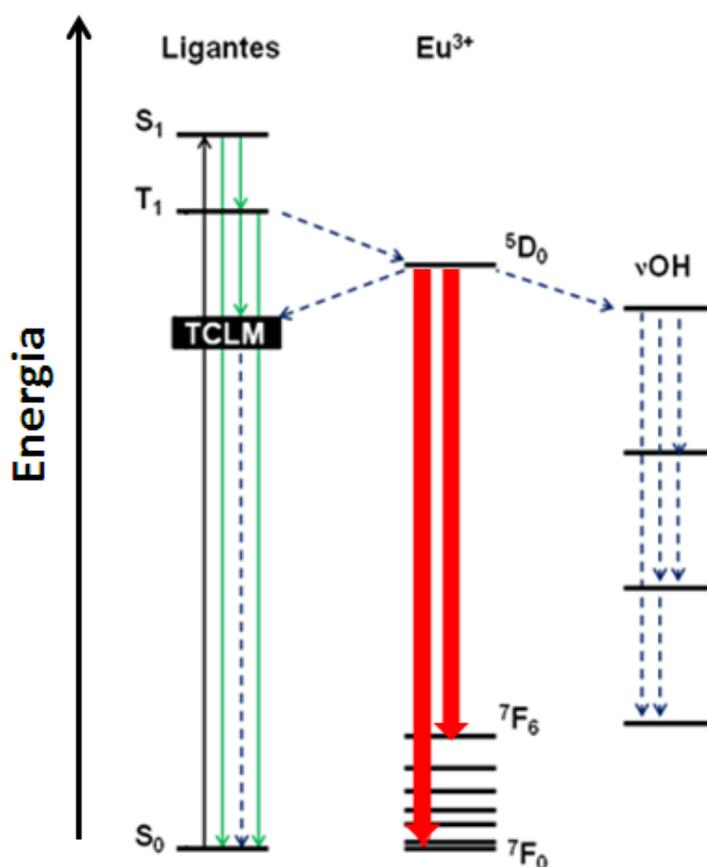


Figura 8. Esquema dos possíveis processos de supressão de luminescência.

1.4 ESPECTROSCOPIA DOS ÍONS LANTANÍDEOS

As propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos são principalmente associadas às transições intraconfiguracionais 4f-4f. Dentre essas, as principais observadas nos espectros dos compostos destes íons são aquelas com forte caráter de transições dipolo elétrico (DE), apesar de serem proibidas pela regra de Laporte, $\Delta l = \pm 1$. Porém, outras transições também podem ser observadas, mesmo que em menor magnitude, como as de dipolo magnético (DM), permitidas pela regra de Laporte, com força do oscilador duas vezes menor que a do dipolo elétrico, e multipolo elétrico (aproximadamente 10^{-11} vezes menor), sendo as duas primeiras as de maior contribuição.^[25, 26]

Como as transições por dipolo elétrico (DE) são estritamente proibidas por paridade, o espectro característico dos Ln^{3+} ocorre, predominantemente, por transições do tipo dipolo elétrico forçado (DEF), que se dá via mistura entre estados de paridades opostas, produzida pelos componentes ímpares de um campo ligante.^[7, 27] As regras de seleção para os mecanismos de dipolo magnético e dipolo elétrico forçado encontram-se na tabela abaixo:

Tabela 1. Regras de Seleção para as Transições de Dipolo Magnético (DM) e de Dipolo Elétrico Forçado (DEF).^[27]

Transição de Dipolo Magnético (DM)	Transição de Dipolo Elétrico Forçado (DEF)
$\Delta t = \Delta S = \Delta L = 0$;	$\Delta l = \pm 1$; $\Delta t = 0$; $\Delta S = 0$; $ \Delta L \leq 6$;
$\Delta J = 0, \pm 1$, mas $0 \leftrightarrow 0$ é proibida;	$ \Delta J \leq 6$, $ \Delta J \leq 2, 4, 6$ se $J = 0$ ou $J' = 0$;
$M' - M = -\rho$, onde $\rho = \pm 1$.	$M' - M = -(q + \rho)$.

Compostos contendo íons Eu^{3+} como centros emissores apresentam luminescência característica na região do visível e podem exibir transições eletrônicas a partir do estado emissor $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ ou 6) cada qual com sua singularidade.^[9, 16, 23, 24, 25]

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (577 – 581 nm): esta transição é caracterizada por um único pico, devido ao caráter não-degenerado dos níveis envolvidos. Apesar de ser proibida por DE e DM, esta surge como resultado da mistura de J's em um ambiente de baixa simetria (C_{nv} , C_n ou C_s).

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (585 – 600 nm): permitida com forte caráter DM, por isso pouco influenciada pelo ambiente químico, sendo utilizada como referência interna em cálculos espectroscópicos.

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (610 – 625 nm): transição mais intensa, responsável pela emissão de cor vermelha. É permitida por DEF, mas proibida por DM. É uma transição extremamente sensível ao ambiente químico, sendo denominada como *hipersensível*, de grande importância na investigação dos dados espectroscópicos.

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (640 – 655 nm): transição proibida por DE e DM, mas surge no espectro devido a misturas de J's.

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (680 – 710 nm): transição proibida por DM, mas permitida por DEF.

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ (740 – 770 nm): transição proibida por DE e DM, sendo raramente observada no espectro.

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ (810 – 840 nm): permitida por DEF, mas de intensidade baixíssima não sendo detectada, normalmente, devido a limitações nos equipamentos na região em que aparecem.

As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0, 1, 2, 4}$, por serem as mais intensas, são utilizadas na investigação do grupo pontual ao qual o íon Eu^{3+} está centrado, por meio da análise nas quebras de degenerescência dos níveis de energia. Na Tabela 2, estão dispostas as simetrias nas quais o centro emissor está centrado e os desdobramentos gerados pelo campo ligante.

As regras de seleção das transições quadrupolo-elétrico são: $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$ e $|\Delta J| \leq 2$. Essas transições são descritas pelo *acoplamento dinâmico*, o qual considera que o vetor elétrico do campo de radiação produz um momento de dipolo no ligante a uma distância r do íon lantanídeo, causando uma polarização nos ligantes os quais interagem com os elétrons 4f, relaxando a transição DE. [9, 27]

As intensidades das transições intraconfiguracionais são determinadas a partir do espectro de emissão e são dadas pela expressão:

$$I_{JJ'} = \hbar\omega A_{JJ'} N \quad \text{Eq. 3}$$

no qual $A_{JJ'}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, N é a população do nível emissor (${}^{2S+1}L_J$) e $\hbar\omega$ é a energia da transição.

Tabela 2. Número e degenerescência da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu^{3+} em algumas simetrias.^[18]

Simetria	7F_0	7F_1	7F_2	7F_3	7F_4
I_h	–	T_{1g}	–	–	–
O_h	–	T_{1g}	–	T_{1g}	–
T_d	–	T_1	T_2	T_1	T_2
D_{4h}	–	$A_{2g} + E_g$	E_g	$A_{2g} + E_g$	–
D_{4d}	–	$A_2 + E_3$	E_1	$A_2 + E_3$	$B_2 + E_1$
D_{2d}	–	$A_2 + E$	$B_2 + E$	$B_2 + 2E$	$B_2 + 2E$
D_{3h}	–	$A_2' + E''$	E'	$A_2' + E''$	$A_2'' + 2E'$
D_{3d}	–	$A_{2g} + E_g$	$A_{1g} + E_g$	–	–
D_3	–	$A_2 + E$	$2E$	$2A_2' + 2E$	$A_2 + 3E$
C_{3v}	A_1	$A_2 + E$	$A_1 + 2E$	$A_1 + 2E$	$2A_1 + 3E$
C_3	A	$A + E$	$A + 2E$	$3A + 2E$	$3A + 3E$
C_{2v}	A_1	$A_2 + B_1 + B_2$	$2A_1 + B_1 + B_2$	$A_1 + 2B_1 + 2B_2$	$3A_1 + 2B_1 + 2B_2$
C_2	A	$A + 2B$	$3A + 2B$	$3A + 4B$	$5A + 4B$
C_i	A	$3A$	$5A$	$7A$	$9A$
C_s	A'	$A' + 2A''$	$3A' + 2A''$	$3A' + 4A''$	$5A' + 4A''$

No caso do íon Eu^{3+} , as propriedades espectroscópicas são facilmente determinadas devido à natureza das suas principais transições. Deve-se considerar que o principal nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} não é degenerado e, portanto, não se desdobra com a perturbação do campo ligante. Assim, os desdobramentos das bandas referentes às transições intraconfiguracionais a partir deste nível emissor devem-se aos desdobramentos dos níveis 7F_J . Considerando que estes desdobramentos refletem a simetria pontual do centro metálico, é possível realizar uma correlação entre propriedades espectroscópicas e estrutura.

Outro fator importante é que a transição de DM ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ tem sua taxa radiativa A_{01} praticamente independente da influência do ambiente químico, não sofrendo grandes variações de um composto para outro, sendo aproximadamente 50 s^{-1} , definida por $A_{01} = 0,31 \cdot 10^{11} n^3 \sigma^3$, onde n é o índice de refração do meio (para amostras sólidas considerado como 1,5) e σ é a energia baricentro. Sendo assim, esta transição pode ser tomada como referência interna para a determinação das

taxas radiativas das outras transições, A_{0J} . Assim, as taxas radiativas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$ podem ser determinados, conforme a equação abaixo (Eq. 4):

$$\mathbf{A}_{0J}(\text{exp}) = \left(\frac{\sigma_{01}}{S_{01}} \right) \left(\frac{S_{0J}}{\sigma_{0J}} \right) \mathbf{A}_{01} \quad \text{Eq. 4}$$

em que S_{0J} e σ_{0J} são, respectivamente, a área e a energia do baricentro da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$.

Os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda=2, 4$ e 6), determinados através das intensidades das transições (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$), associam as contribuições do mecanismo dipolo-elétrico e do acoplamento dinâmico nas respectivas transições.

Os parâmetros de intensidade, Ω_λ , podem ser determinados pela expressão a seguir (Eq. 5), se suas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=2, 4, 6$) tiverem relação com suas respectivas matrizes $U^{(\lambda)}$:

$$\Omega_\lambda = \frac{4e^3 \omega^3 A_{0\lambda}}{3\hbar c^3 \chi \langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad \text{Eq. 5}$$

onde χ é o fator de correção de Lorentz para o campo local, que está relacionado com o índice de refração, $\chi = n(n^2+2)^2/9$; e o termo $\langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$ são os quadrados dos elementos de matriz duplamente reduzidos, que apresentam valores diferentes para $\lambda = 2, 4$ e 6 (0,0032, 0,0023 e 0,0002, respectivamente).^[16, 24] Deve-se ressaltar que o parâmetro Ω_2 , o qual está diretamente associado à intensidade da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é altamente sensível ao ambiente químico, fornecendo informações sobre polarizabilidade dos ligantes e a natureza da ligação metal-ligante.

Na espectroscopia dos compostos do íon Eu^{3+} outro parâmetro espectroscópico relevante é dado pela razão entre as intensidades integradas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, definido como R_{02} . Este parâmetro fornece informações acerca da mistura dos J's entre os níveis 7F_2 e 7F_0 . Em princípio, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ seria proibida por DEF, mas a mistura dos J's relaxa essa regra de seleção.

Além da análise espectroscópica quantitativa supracitada, podem-se obter informações acerca dos tempos de vida do estado excitado (τ) e, conseqüentemente, as taxas de decaimento A_{total} e A_{nrad} do composto.

Com todos os valores de A_{0J} , podemos calcular o coeficiente de emissão espontânea total do nível emissor 5D_0 , para o caso do íon Eu^{3+} que é dado por:

$$A_{rad} = \sum_{J=1,2,4,6} A_{0J} \quad \text{Eq. 6}$$

Através da análise das curvas de decaimento de luminescência, pode-se determinar o tempo de vida τ do estado emissor 5D_0 . Quando a amostra possui o íon Eu^{3+} em ambientes químicos de mesma simetria o valor de τ pode ser determinado por um ajuste mono-exponencial da curva de decaimento. A partir do valor determinado é possível obter a taxa total de decaimento, de acordo com a Eq. 7.

$$\frac{1}{\tau} = A_{total} = A_{rad} + A_{nrad} \quad \text{Eq. 7}$$

De posse das taxas radiativa e total, pode-se calcular a eficiência quântica (η) do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} , que é definida como a razão entre as contribuições radiativas (A_{rad}) e total (radiativas e não-radiativas), conforme a Eq. 8.

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad \text{Eq. 8}$$

A eficiência quântica representa uma das propriedades mais importantes de materiais luminescentes do íon Eu^{3+} porque seu valor fornece informações sobre a presença de caminhos supressores de luminescência. Além disso, o valor de rendimento quântico para compostos de coordenação de íons lantanídeos é limitado pelo valor de η .

1.5 COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS

1.5.1 Complexos de lantanídeos com β -dicetonatos

As β -dicetonas (Figura 9) são moléculas orgânicas que apresentam duas carbonilas separadas entre si por um carbono (α), ligado a dois grupos, geralmente hidrogênios.^[9, 19, 22] Devido à presença das duas carbonilas, o carbono α é facilmente desprotonado utilizando-se bases fracas, formando assim o íon β -dicetonato.^[19]

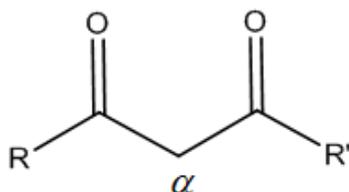


Figura 9. Estrutura geral da β -dicetona.

A escolha dos substituintes R e R' pode afetar as propriedades dos ligantes, tais como a basicidade (presença de grupos retiradores ou doadores de elétrons), a absorvidade molar (grupos aromáticos), a posição dos níveis de energia dos ligantes (estados singletos e tripletos), bem como a eficiência sensibilizadora da luminescência do íon Ln^{3+} (efeito antena). Além dessas propriedades, a escolha dos grupos substituintes é muito importante para definir a ausência de canais supressores de luminescência, tais como, modos vibracionais de alta energia e estados de transferência de carga Ligante-Metal de energia baixa. [19]

A Figura 10 mostra o efeito dos substituintes sobre os níveis tripletos de energia.

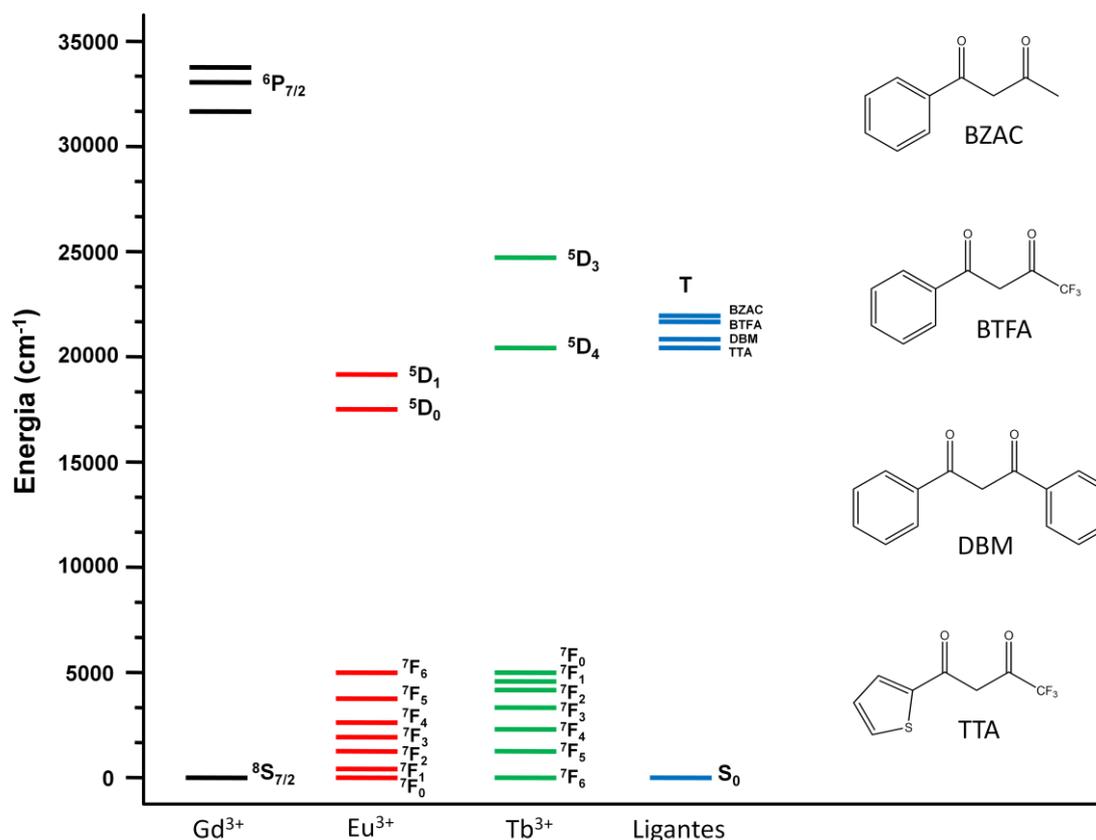


Figura 10. Esquema ilustrando a estrutura aproximada dos níveis de alguns íons lantanídeos trivalentes, bem como a posição dos estados tripletos de algumas β -dicetonas, sendo estas determinadas a partir de complexos tris-dicetonatos do íon Gd^{3+} .

Os compostos de coordenação contendo íons lantanídeos trivalentes e β -dicetonatos mais comumente formados são os tetrakis e tris-dicetonatos, de formulação geral: $M[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_4]$ e $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{L})_x]$, com $x = 1$ (se for bidentado) ou 2 (para monodentados).^[22] Os tetrakis-dicetonatos apresentam quatro β -dicetonatos em sua esfera de coordenação e um contracátion M na esfera de ionização, que geralmente é o Li^+ , Na^+ , K^+ ou um cátion orgânico (trietilamônio, piperidínio). Já nos tris-dicetonatos além das três moléculas de β -dicetonatos há também na esfera de coordenação duas moléculas unidentadas (ou uma bidentada) que são ligantes neutros, utilizados para completar a esfera de coordenação do íon lantanídeo trivalente, evitando a coordenação de moléculas de água ou de solventes que apresentem grupos OH, que podem atuar como supressoras de luminescência (Figura 8).^[26] As principais bases de Lewis utilizadas como ligantes neutros auxiliares são os ligantes nitrogenados heterocíclicos (2,2-bipiridina, 1,10-fenantrolina e seus derivados), bem como fosfinóxidos e amidas.^[9,16, 26]

1.5.2 Complexos de lantanídeos com 2-(N-acil)-piridina

Os ligantes 2-(N-acil)-piridina são amidas nos quais um dos substituintes é o grupo 2-piridil e apresentam as estruturas de ressonância descritas na Figura 11, sendo a estrutura (b) a mais estável.^[28]

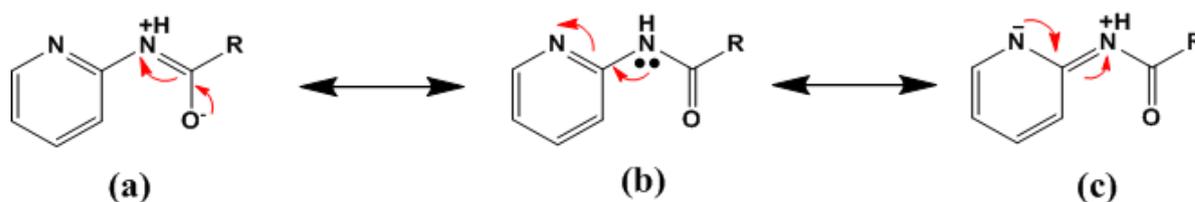


Figura 11. Estruturas de ressonância da 2-(N-acil)-piridina.

As amidas, em geral, são bastante utilizadas como ligantes auxiliares em complexos tris-dicetonatos contendo íons lantanídeos trivalentes^[13,29,30,31], pois possuem interação ligante-metal forte o suficiente para competir com as moléculas de solventes e assim completar a esfera de coordenação.

Compostos de coordenação de íons lantanídeos trivalentes com percloratos e N-acetil-2-aminopiridina^[31] ou N-acetil-2-amino-x-metilpiridinas ($x = 2, 4$ ou 6)^[32] são reportados na literatura. Nestes complexos, os ligantes 2-(N-acil)-piridina estão coordenados de forma bidentada, isto porque, embora apresentem

como rotâmero mais estável o oxigênio *trans* ao nitrogênio da piridina, eles tendem a se coordenar tanto via oxigênio da carbonila quanto ao nitrogênio do grupo piridil, devido ao forte poder quelante.

Além disso, a presença de grupos cromóforos piridil e carbonila faz com que essa classe de moléculas apresente alto coeficiente de absorvidade molar e, portanto, podem atuar como *antenas* em potencial.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Propor e investigar as propriedades fotofísicas de uma nova classe de complexos de íons lantanídeos trivalentes derivados dos tetrakis-dicetonatos, por substituição do grupo ceto de um dos ligantes pelo grupo 2-aminopiridil.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar os ligantes 2-(N-acil)-piridina (N-(acetil)-2-aminopiridina – NAC2AP; N-(trifluoracetil)-2-aminopiridina – NTF2AP; N-(benzoil)-2-aminopiridina – NBZ2AP), bem como caracterizar por espectrometria de massas, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e determinação dos pontos de fusão.
2. Sintetizar uma nova classe de complexos tris-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com os respectivos ligantes 2-(N-acil)-piridina: $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NBZ2AP})$ (em que BZAC = benzoilacetona; TTA = tenoiltrifluoracetona; DBM = dibenzoilmetano).
3. Caracterizar os complexos sintetizados por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), espectroscopia de infravermelho (IV), titulação complexométrica e luminescência.
4. Investigar a influência dos ligantes 2-(N-acil)-piridina sobre as propriedades espectroscópicas dos complexos sintetizados através dos espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento de luminescência. A partir desses dados, determinar experimentalmente os valores de tempo de vida de luminescência dos estados emissores (τ), coeficiente de emissão espontânea (A_{rad}), parâmetros de intensidade ($\Omega_{\lambda=2 \text{ e } 4}$) e eficiência quântica de emissão (η).

REFERÊNCIAS

- [1] Yao, C.; Tong, Y. *Trends in Analytical Chemistry*, 39 (2012) 60-71.
- [2] Carlos, L. D.; Ferreira, R. A. S.; Zea Bermudez, V.; Julián-López, B.; Escribano, P. *Chemical Society Reviews*, 40 (2011) 536-549.
- [3] Kim, N. G.; Shin, C. H.; Lee, M. H.; Do Y. *Journal of Organometallic Chemistry* 694 (2009) 1922–1928.
- [4] Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Cremonac, M.; Quirino, W. G.; Legnani, C.; Felinto, M. C. F. C. *Optical Materials* 32 (2009) 345–349.
- [5] Montgomery, C. P. *Accounts of Chemical Research* 42 (2009) 925.
- [6] Mizukami, S.; Yamamoto, T.; Yoshimura, A.; Watanabe, S.; Kikuchi K. *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011) 8750.
- [7] Teotonio, E. E. S.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Trindade, A. C.; Najjar, R.; Streck, W. *Inorganica Chimica Acta* 357 (2004) 451–460.
- [8] Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donega, C. M.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; Silva Jr, E. F. *Coordination Chemistry Reviews* 196 (2000) 165-195.
- [9] Teotonio, E. E. S. *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de lantanídeos com ligantes amidas*. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP – 2004.
- [10] Faustino, W. M.; Malta, O. L.; Sá, G. F. *Chemical Physics Letters* 429 (2006) 595-599.
- [11] Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S.; Menezes J. F. S.; Silva C. F. B.; Tomiyama, C. S.; Carvalho C. A. A. *Journal of Alloys and Compounds* 344 (2002) 293-297.
- [12] Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Sá, G. F.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H. A.; Fuquen, R. M.; Costa, I. F.; Kennedy, A. R.; Gilmore, D.; Faustino, W. M. *Polyhedron* 38 (2012) 58–67.
- [13] Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; Kodaira, C. A; Malta, O. L. *Journal Coordination Chemistry Reviews* 56, 10, (2003) 913–921.
- [14] Faustino, W. M.; Junior, S. A.; Thompson, L. C.; Sá, G. F.; Malta, O. L.; Simas, A. M. *International Journal of Quantum Chemistry* 103 (2005) 572–579.

- [15] Batista, H. J.; Andrade, A. V. M.; Longo, R. L.; Simas, A. M.; Sá, G. F.; Ito, N. K.; Thompson, L. C. *Inorganic Chemistry* 37, (98) 3542-3547.
- [16] Guedes, M. A. Comportamento fotoluminescente de ânions complexos tetrakis(β -dicetonatos) de íons terras raras – Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} . Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP – 2007.
- [17] Atkins, P. W.; Shriver, D. F. *Química Inorgânica*, 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848p.
- [18] Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Uppingham (UK) – 2006.
- [19] Binnemans, K. Rare-Earth Beta-Diketonates. In: Gschneidner Jr., K. A.; Bünzli, J.-C. G.; Pecharsky, V. K. (eds.) *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, v. 35. Elsevier B. V., 2005. p. 107-272.
- [20] Sastri, V. S.; Bunzli, J.-C.; Ramachandra Rao, V.; Rayudu, G. V. S.; Perumareddi, J. R. *Modern Aspects of Rare Earth and their Complexes*, 1ª ed. Elsevier, 2003.
- [21] Faustino, W. M. *Desing de Compostos de Coordenação com íons Lantanídeos: Conversores Moleculares de Luz*. Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química Fundamental da UFPE, Recife (PE) – 2001.
- [22] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: Zabicky, J. (Ed.). *The Chemistry of Metal Enolates*. Parte 1. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd., 2009, p. 131-184.
- [23] Lima, G. B. V. *Íons Lantanídeos Atuando Simultaneamente como Catalisadores e Sondas Luminescentes: Inesperada Clivagem Seletiva da N-acetilbenzamida*. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa (PB) – 2012.
- [24] Resende Filho, J. B. M. *Síntese, Caracterização E Estudo das Propriedades Fotoluminescentes de Complexos de Európio com Ligantes 2-acilindan-1,3-dionatos e Heteroaromáticos*. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa (PB) – 2011.
- [25] Bunzli, J. C. G.; Eliseeva, S. V. Basics of lanthanide Photophysics. In: Hanninen, P., Harma, H. (Eds.) *Lanthanide Luminescence Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. v. 7, 2011.
- [26] 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.

[27] Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K. Spectral Intensities of f-f Transitions. In: Gschneidner Jr., K. A.; Pecharsky, V. K. (eds) Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, v. 25. Elsevier, 2005. 102-264.

[28] Katrivky, A. R.; Ghiviriga, J. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 (1995) 1651-1653.

[29] Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Sá, G. F.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H. A.; Fuquen, R. M.; Costa, I. F.; Kennedy, A. R.; Gilmore, D.; Faustino, W. M. Polyhedron, 38, (2012), 58–67.

[30] Teotonio, E. E. S.; Espínola, J. G. P.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Oliveira, S. F.; Faria, D. L. A.; Izumi, C. M. S. Polyhedron 21 (2002) 1837-1844.

[31] Airoldi, C.; Dias, F. S.; Espínola, J. G. P.; Sá, G. S. Journal of Chemical Research 4 (1980) 142.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 SOLVENTES E REAGENTES

Os solventes e reagentes utilizados neste trabalho, bem como suas procedências, encontram-se listados na Tabela 3. Essas substâncias foram utilizadas sem nenhum tratamento prévio, exceto a 2-aminopiridina, o cloreto de benzoíla e a piridina: o primeiro foi recristalizado com clorofórmio/hexano^[1] e os dois últimos foram destilados.

Tabela 3. Solventes e reagentes utilizados na síntese dos compostos.

Solvente/ Reagente	Procedência
2-aminopiridina	Merck
Acetona	Tedia
Ácido acético	Vetec
Anidrido acético	Vetec
Anidrido trifluoroacético	Aldrich
Benzoilcetona	Aldrich
Cloreto de benzoila	Janssen Chimica
Clorofórmio	Tedia
Dibenzoilmetano	Merck
Etanol	Tedia
Hexano	Tedia; Dinâmica
Hidróxido de amônio	Vetec
Óxido de európio 99,9%	Aldrich
Piridina	VE TEC; Dinâmica
Tenoiltrifluoroacetona	Alfa Aesar

3.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS

3.2.1 Sínteses dos compostos orgânicos

De um modo geral, os ligantes amidas, derivados da 2-(N-acil)-piridina foram sintetizados via acilação das respectivas aminas, de acordo com o procedimento descrito para a acetanilida, com modificações.^[2]

3.2.1.1 Síntese da N-acetil-2-aminopiridina (NAC2AP)

Inicialmente, 1,025 g (10,9 mmol) da 2-aminopiridina, 1,25 mL (13,2 mmol) de anidrido acético e 1,25 mL de ácido acético (21,8 mmol) foram adicionados a um balão de fundo redondo de 250 mL.^[2] A solução resultante foi colocada sob refluxo durante 2 h. Todo processo reacional foi acompanhado via Cromatografia de Camada Delgada (CCD), com hexano:acetato de etila como eluentes na proporção 1:1 ($R_f = 0,25$). Posteriormente, verteu-se o líquido obtido do sistema reacional sobre 50,0 mL de água destilada e verificou-se o pH da solução obtida. Como o pH encontrava-se aproximadamente igual a 4, adicionou-se NH_4OH até que a solução atingisse o valor de $\text{pH} = 9$. Em seguida, o produto da reação foi extraído da mistura reacional utilizando clorofórmio (150 mL). A fase orgânica foi tratada com Na_2SO_4 , filtrada e, posteriormente, o solvente evaporado utilizando um evaporador rotativo, obtendo-se um produto na forma de um óleo, o qual foi resfriado na geladeira por 24 horas. Apesar deste procedimento, não foi observada a formação de sólido. Consequentemente, adicionaram-se ao óleo algumas gotas de hexano e um pequeno cristal de 2-aminopiridina, obtendo-se, finalmente, um sólido cristalino amarelado, que foi recristalizado usando como solvente éter diisopropílico (1,17 g, 79,0 %).

3.2.1.2 Síntese da N,N-dibenzoil-2-aminopiridina

Primeiramente, 1,54 g (11,3 mmol) da 2-aminopiridina, 30 mL de diclorometano e 1,5 mL (18,9 mmol) de piridina foram adicionados a um balão de fundo redondo de 100 mL. Posteriormente, o sistema sob agitação magnética foi colocado em um banho de gelo. Em seguida, foram adicionados gota a gota 4,0 mL

(32,4 mmol) de cloreto de benzoíla. Este procedimento foi adotado devido à característica bastante exotérmica da reação entre a 2-aminopiridina e o cloreto de benzoíla. Após aproximadamente 30 minutos de reação, acompanhou-se por CCD (hexano:acetato de etila (1:1) – $R_f = 0,50$), evidenciando o término da reação. Com isso, adicionaram-se ao sistema, 100 mL de solução diluída de carbonato de sódio, separando-se o produto via extração líquido/líquido. Em seguida, a fase orgânica foi tratada com Na_2SO_4 , filtrada e evaporada utilizando evaporador rotativo, obtendo-se o produto na forma de um sólido branco. Finalmente, o sólido resultante foi recristalizado em uma mistura hexano/etanol a quente, obtendo-se um sólido branco na forma de agulhas (1,84 g, 36,8%).

3.2.1.3 Síntese da N-benzoil-2-aminopiridina (NBZ2AP)

Primeiramente, 3,0 g (10,9 mmol) de N,N-dibenzoil-2-aminopiridina dissolvidos em 175 mL de etanol à quente e 175 mL de solução aquosa de NaHCO_3 0,5 mol/L foram adicionados a um balão de fundo redondo de 500 mL. A solução resultante foi colocada sob refluxo por 2 h. Em seguida, o solvente da reação foi retirado utilizando um evaporador rotativo, obtendo-se um sólido branco na forma de pó. Finalmente, recristalizou-se o sólido em etanol quente, obtendo-se cristais em forma de agulhas (1,53 g, 70,42%).

A reação foi acompanhada por CCD, usando-se hexano e acetato de etila como eluentes na proporção 5:1, respectivamente ($R_f = 0,45$).

3.2.1.4 Síntese da N-(trifluoroacetil)-2-aminopiridina (NTF2AP)

Inicialmente, 3,00 g (31,9 mmol) de 2-aminopiridina, 20 mL de clorofórmio e 2,54 mL (31,9 mmol) de piridina foram adicionados a um balão de fundo redondo de 250 mL. Em seguida, o sistema sob agitação magnética foi colocado em um banho de gelo. Posteriormente, foram adicionados gota a gota 5,33 mL (38,3 mmol) de anidrido trifluoroacético. Este procedimento foi adotado devido à característica bastante exotérmica da reação entre a 2-aminopiridina e o anidrido trifluoroacético. Após 30 minutos de reação, acompanhou-se por CCD (hexano:acetato de etila (1:1) – $R_f = 0,64$), evidenciando o término da reação. Para tratamento, adicionaram-se 200 mL de água deionizada ao sistema, separando-se o produto via extração

líquido/líquido. Em seguida, a fase orgânica foi tratada com Na_2SO_4 , filtrada e evaporada utilizando evaporador rotativo, obtendo-se o produto na forma de um óleo de cor amarelada. Esse óleo foi solubilizado em éter diisopropílico e resfriado em geladeira, rendendo um sólido amarelado.^[3] Finalmente, o sólido resultante foi recristalizado em uma mistura hexano/clorofórmio, obtendo-se um pó branco (1,02 g, 33,9%).

3.2.2 Síntese do perclorato de európio

O sal do íon európio trivalente, $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ foi preparado através da reação direta entre o óxido de fórmula Eu_2O_3 , e o ácido perclórico. Neste caso, preparou-se uma suspensão de 1 g (2,84 mmol) do óxido Eu_2O_3 em aproximadamente 20 mL de água deionizada. Em seguida, com o sistema sob agitação magnética e aquecimento a aproximadamente 80°C , adicionou-se gota a gota o ácido perclórico (~6 mL) até formação de solução incolor. O sistema foi mantido sob aquecimento até que o pH da solução atingisse um valor de aproximadamente 5. Assim, para evitar a secura do sistema, água deionizada era adicionada constantemente. Após atingir o determinado valor de pH, duas frações de 50 mL de álcool etílico foram adicionados à solução resultante, sendo a segunda fração adicionada somente após a evaporação da primeira. Finalmente, completou-se o volume de etanol para uma solução de 50 mL^[3].

A solução etanólica do sal foi padronizada por titulação complexométrica com solução-padrão de EDTA 0,01 mol/L, utilizando como indicador o alaranjado de xilenol.

3.2.3 Síntese dos complexos

3.2.3.1 Sínteses dos aqua-complexos contendo β -dicetonatos

Os complexos tris-dicetonatos de európio, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Eu}(\beta\text{-dik})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, em que $\beta\text{-dik}$ são os ligantes tenoiltrifluoroacetato (TTA) e benzoilacetato (BZAC), foram obtidos pela reação entre as β -dicetonas e os sais dos lantanídeos. Inicialmente, uma solução da β -dicetona (3 equivalentes) em acetona foi adicionada sobre a solução aquosa do sal de lantanídeo (1 equivalente).

Em seguida, o pH da solução resultante foi ajustado para aproximadamente 5 adicionando-se algumas gotas de uma solução de hidróxido de amônio 0,01 mol/L. Posteriormente, o sistema foi mantido em repouso para evaporação do solvente.^[4] Após a evaporação do solvente, observou-se a formação do precipitado nos sistemas contendo os ligantes BZAC e DBM. Porém, os complexos contendo TTA, foram inicialmente obtidos na forma de óleos, sendo necessária a adição de água deionizada para formar o precipitado. Finalmente, os sólidos foram lavados com água, filtrados e secos sob pressão reduzida.

3.2.3.2 Síntese dos complexos contendo amidas como ligantes

Os complexos dicetonatos de íon európio trivalente contendo os ligantes 2-(N-ácil)piridina como ligantes auxiliares foram sintetizados pela reação direta entre as soluções acetônicas dos aqua-complexos e das amidas.^[5]

a) Síntese dos complexos $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NBZ2AP})$

A priori, 0,13 g (06 mmol) do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})$ e 0,25 g (0,2 mmol) do ligante NBZ2AP foram dissolvidos separadamente em 20 mL de acetona. Apesar dos impedimentos estéreos do ligante DBM e da presença de uma única molécula de água coordenada ao centro metálico, dois equivalentes do ligante amida foi utilizado nesta síntese. Posteriormente, adicionou-se a solução do ligante amida sobre a solução do complexo. A solução obtida foi aquecida com a finalidade de reduzir o volume do solvente até aproximadamente metade do valor inicial. O sistema foi deixado em repouso até evaporação completa do solvente, resultando um produto na forma de óleo. Em seguida, o produto foi dissolvido em aproximadamente 25 mL de éter diisopropílico. Após evaporação parcial do solvente obteve-se um produto na forma de um pó. Finalmente, o sólido foi filtrado e, em seguida, seco sob pressão reduzida. Assim como no caso do complexo com os ligantes NTF2AP e TTA, foi observado um aumento significativo na luminescência do complexo obtido, quando comparado com o seu precursor hidratado.

b) Síntese do complexo $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})$

Inicialmente, 0,17 g (5,7 mmol) do complexo $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e 0,078 g (0,26 mmol) do ligante NAC2AP foram dissolvidos separadamente em 25 mL de acetona. Em seguida, a solução do ligante amida NAC2AP foi adicionada sobre a solução do complexo hidratado sob agitação. Assim como na preparação dos complexos com TTA, a solução resultante foi aquecida até a evaporação de aproximadamente metade do valor inicial. Posteriormente, o sistema foi deixado em repouso até evaporação completa do solvente, resultando um produto na forma de óleo. Após esta etapa, aproximadamente 5 mL de água foram adicionados ao sistema, resultando na formação de um precipitado. O sólido obtido foi lavado com água, seguido da lavagem com hexano e seco sob pressão reduzida (0,14 g, 70%). Ao contrário do complexo com o ligante NTF2AP, o complexo de Eu^{3+} com o ligante NAC2AP não exibiu mudanças significativas na intensidade de luminescência quando comparado com o complexo precursor $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

c) Síntese do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})$

Priimeiramente, 0,17 g (0,19 mmol) do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e 0,083 g (0,42 mmol) do ligante NTF2AP foram dissolvidos separadamente em 20 mL de acetona. Em seguida, sob agitação, adicionou-se a solução do ligante amida sobre a solução do complexo. A solução obtida foi aquecida com a finalidade de reduzir o volume do solvente até aproximadamente metade do valor inicial e para promover a substituição das moléculas de água pelo ligante amida na primeira esfera de coordenação do centro metálico. Posteriormente, o sistema foi deixado em repouso até evaporação completa do solvente, resultando um produto na forma de óleo. Após esta etapa, aproximadamente 5 mL de água foram adicionados ao sistema, resultando na formação de um precipitado. Finalmente, o sólido obtido foi lavado com água, seguido da lavagem com hexano e seco sob pressão reduzida (0,12 g, 62,5%). Deve-se ressaltar que o produto obtido da reação do complexo de Eu^{3+} e NTF2AP exibe intensidade de luminescência muito maior do que o complexo precursor $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, evidenciando a substituição das moléculas de água pelo ligante amida.

3.3 MEDIDAS INSTRUMENTAIS

3.3.1 Espectrometria de massas (GC-MS)

Os espectros de massa das amidas foram registrados no espectrômetro GCMS QP2010S da Shimadzu (*Gas Chromatograph Mass Spectrometer*), pertencente ao Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal (LASOM) do Departamento de Química da UFPB. Esses espectros foram analisados e tratados com os programas GCMS Real Time Analysis e GCMS Postrun Analysis, respectivamente. As análises dos ligantes NAC2AP, NTF2AP e NBZ2AP foram realizadas utilizando os solventes acetato de etila, clorofórmio e diclorometano, respectivamente.

3.3.2 Análises Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

As análises elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos substituídos foram realizadas utilizando-se um microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados no espectrofotômetro FTIR, modelo IRPrestige-21 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Química Orgânica Medicinal do Departamento de Química da UFPB, com o uso de pastilhas de KBr como suporte para as amostras.

3.3.4 Determinação do ponto de fusão

Os pontos de fusão das amidas sintetizadas foram determinados no aparelho de ponto de fusão a seco da QUIMIS, modelo Q-340S23, pertencente ao Laboratório de Pesquisa em Bioenergia e Síntese Orgânica do Departamento de Química da UFPB.

3.3.5 Titulação complexométrica dos íons lantanídeos trivalentes

As porcentagens de íons lantanídeos trivalentes presentes nos complexos sintetizados foram determinadas via titulação complexométrica em duplicata, usando-se uma solução padrão de EDTA 0,01mol/L como agente titulante e alaranjado de xilenol como indicador.

3.3.6 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de excitação e emissão dos compostos de coordenação do íon Eu^{3+} foram registrados no intervalo espectral de 320 a 590 nm e de 400 a 720 nm, respectivamente. Esses espectros foram registrados nas temperaturas ambiente (~298 K) e de nitrogênio (~77 K), utilizando-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3- HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692 e como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W. Os dados foram coletados em ângulo de 22,5° (face frontal).

As curvas de decaimento de luminescência foram registradas no intervalo de 0,04 a 10 ms, nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido. Para tanto, utilizou-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro FLUOROLOG 3. Os equipamentos utilizados nestas medidas pertencem ao Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento de Química da UFPB.

Deve-se ressaltar que os espectros de luminescência (emissão e excitação) e as curvas de decaimento foram controlados pelo programa computacional FLUORESCENCE e tratados no programa OriginPro 8.

REFERÊNCIAS

- [1] Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemical*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996, 529 p.
- [2] Vogel, A. I. *Química Orgânica*; V. 2; 1987; p. 611
- [3] Nakanishi, N.; Fukuda, Y.; Kitsuda, S.; Ohno, I. *PCT Int. Appl.*, 2013031671, 07 Mar 2013.
- [4] Charles, R. G.; Ohlmann, R. C. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 27, 255 (1955).
- [5] Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Sá, G. F.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H. A.; Fuquen, R. M.; Costa, I. F.; Kennedy, A. R.; Gilmore, D.; Faustino, W. M. *Polyhedron* 38 (2012) 58–67.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES 2-(N-ACIL)-PIRIDINAS

A NAC2AP (Figura 12) e a NTF2AP (Figura 13) foram preparadas conforme procedimentos descritos na literatura,^c via acilação da 2-aminopiridina com anidrido acético e anidrido trifluoroacético, respectivamente, diferenciando-se apenas no tipo de catalisador utilizado. Enquanto que na síntese da NAC2AP foi utilizado o ácido acético como catalisador (catálise ácida), na síntese da NTF2AP utilizou-se a piridina (catálise básica).

Os intervalos de fusão obtidos para a NAC2AP e para a NTF2AP foram, respectivamente, 66-69 °C (lit. 69-71 °C^[1]) e 73-76 °C (lit. 75-77 °C^[2]).

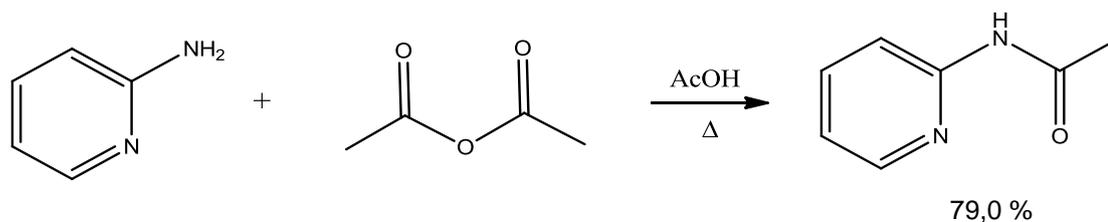


Figura 12. Esquema de reação para síntese do ligante NAC2AP.

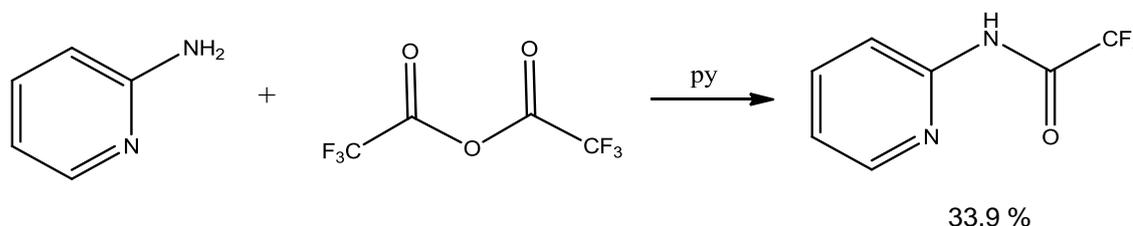


Figura 13. Esquema de reação para obtenção do ligante NTF2AP.

Já a síntese da NBZ2AP (Figura 14) foi realizada em duas etapas, a primeira de síntese da imida N,N-dibenzoil-2-aminopiridina, através da acilação da 2-aminopiridina, utilizando o cloreto de benzoíla como agente acilante e a piridina como catalisador. A segunda etapa para obtenção da amida consistiu na hidrólise básica da N,N-dibenzoil-2-aminopiridina, utilizando-se o bicarbonato de sódio como base.

Inicialmente, tentou-se obter a NBZ2AP pela reação direta de acilação da 2-aminopiridina com o cloreto de benzoíla, porém o rendimento foi baixo e ocorreu tanto a formação de N,N-dibenzoil-2-aminopiridina quanto do produto desejado. O

intervalo de fusão do produto isolado da reação foi determinado, apresentando os valores de 83-84 °C. (lit. 83-85^[3])

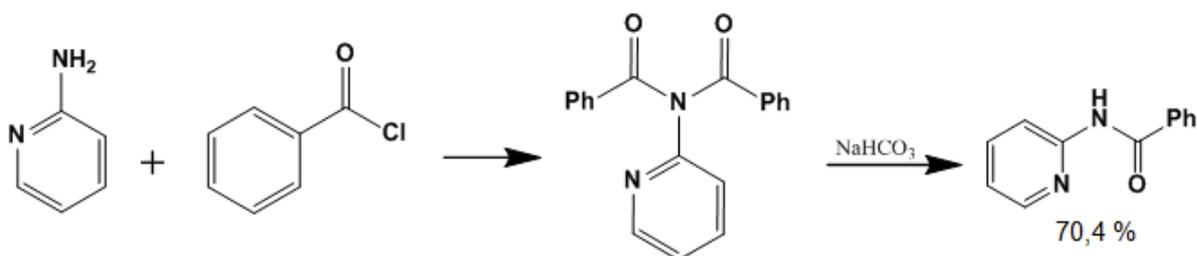


Figura 14. Esquema de reação para síntese do ligante NBZ2AP.

Os espectros de massas confirmam a formação do produto esperado, evidenciado pela presença do íon molecular. Embora, o pico do íon molecular não esteja presente no espectro de massa da NTF2AP (Figura 16) – possivelmente devido à baixa concentração da amostra – as fragmentações presentes indicam a formação desse ligante.

De um modo geral, esses espectros apresentam um conjunto de fragmentações iguais (Figura 18, Figura 19, Figura 20), considerando que elas têm estruturas similares, diferenciando apenas no grupo ligado à carbonila da amida (alquila, haloalquila e arila).

Tanto a NAC2AP quanto a NTF2AP apresentam o pico m/z 121, característico da perda do grupo ligado à carbonila amídica (grupo metila e grupo trifluormetila, respectivamente). Já na NBZ2AP ocorre um rearranjo na primeira fragmentação (m/z 169), liberando o íon acílio ($\text{HC}\equiv\text{O}^+$) e ligando o grupo fenil ao nitrogênio da amida, o que justifica a ausência do pico m/z 121, tendo em vista que não ocorre a quebra da ligação entre o grupo aril e a carbonila amídica.

A quebra da ligação amídica ($\text{R}_2\text{N}-\text{COR}$) é verificada nos espectros de massa da NAC2AP e da NBZ2AP devido à presença do seu característico íon acílio: m/z 43 (íon acetílio: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{O}^+$) e m/z 105 (íon benzoílio: $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{O}^+$), respectivamente. Como o grupo haloalquila apresenta forte efeito indutivo sobre a carbonila, desestabilizando o seu respectivo íon acílio, não podemos perceber a quebra da ligação amídica.

Em todos os espectros de massa podemos observar a presença de um pico m/z 78, concernente ao cátion-radical piridínico, característico de todas as três

amidas. Vale a pena destacar que, além do m/z 78, a NBZ2AP apresenta também o pico m/z 77 que caracteriza a presença do cátion-radical fenílico.

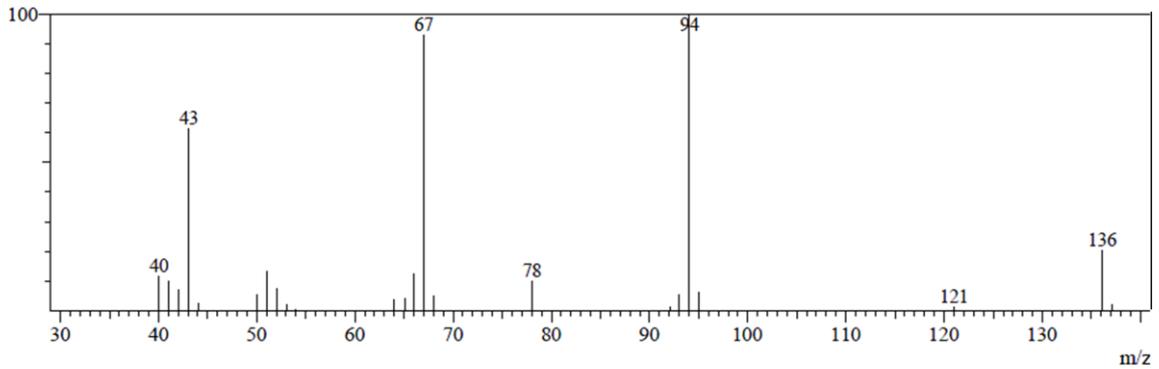


Figura 15. Espectro de massas do ligante N-(acetil)-2-aminopiridina.

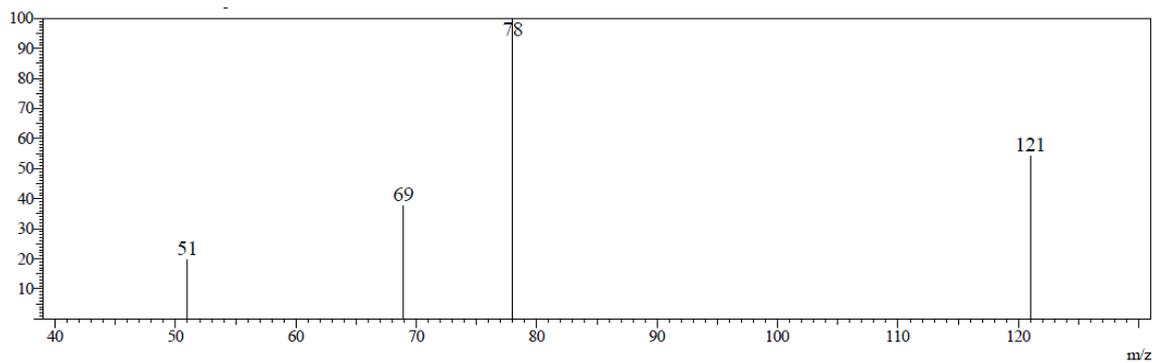


Figura 16. Espectro de massas do ligante N-(trifluoroacetil)-2-aminopiridina.

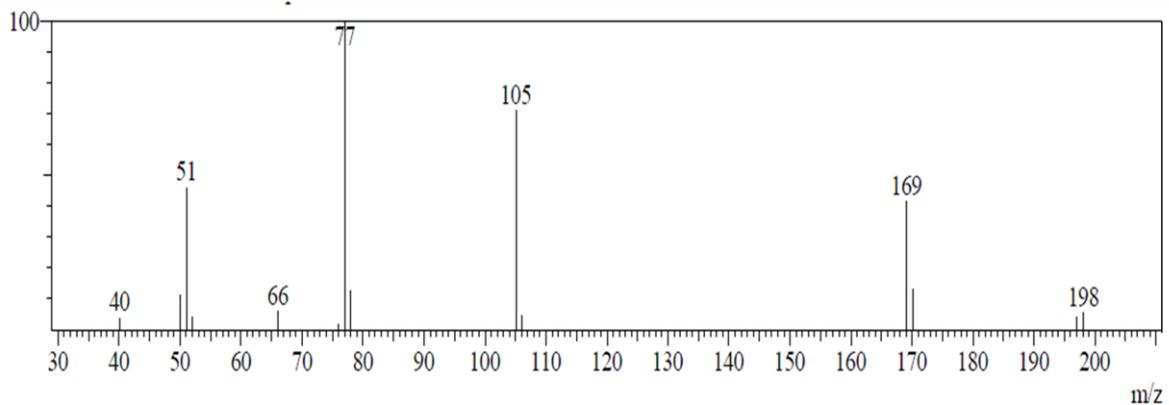


Figura 17. Espectro de massas do ligante N-(benzoil)-2-aminopiridina.

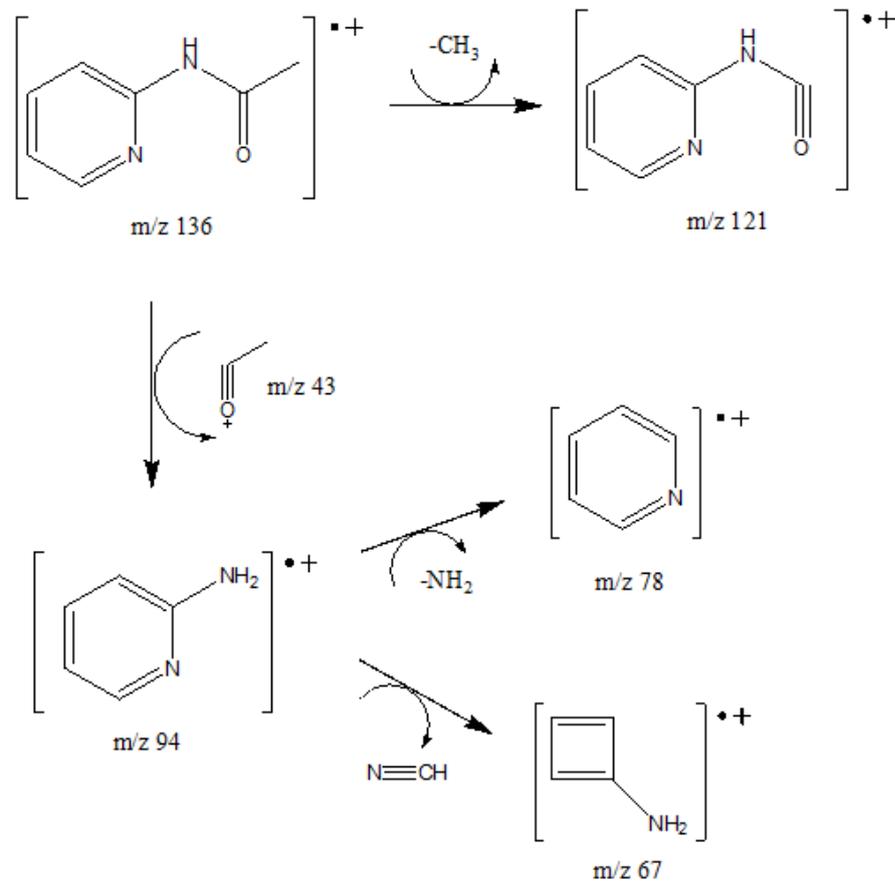


Figura 18. Proposta de fragmentações do NAC2AP.

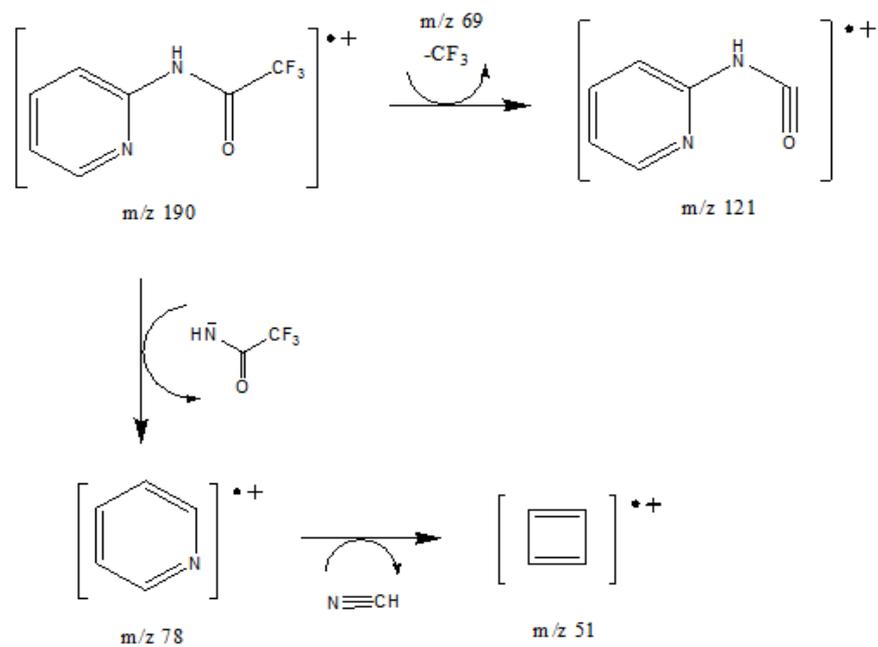


Figura 19. Proposta de fragmentações do NTF2AP.

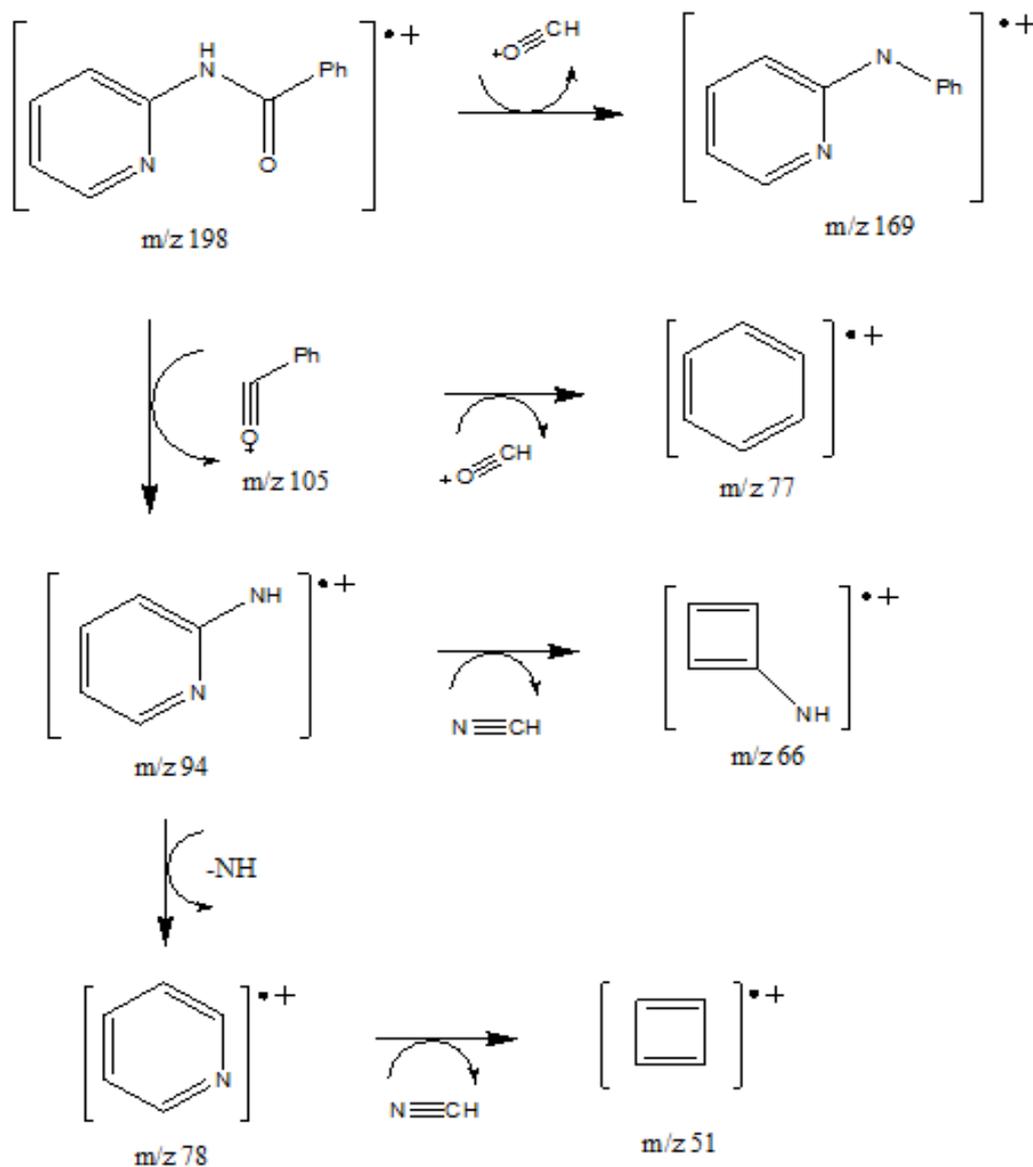


Figura 20. Proposta de fragmentações do NBZ2AP.

4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

Os aqua-complexos (Figura 21) e os complexos contendo os ligantes N-(2-acil)-piridina foram sintetizados conforme os esquemas a seguir. Os rendimentos dos aqua-complexos ficaram em torno de 80%, enquanto que os complexos isolados contendo os ligantes N-(2-acil)-piridina foram em torno de 70%.

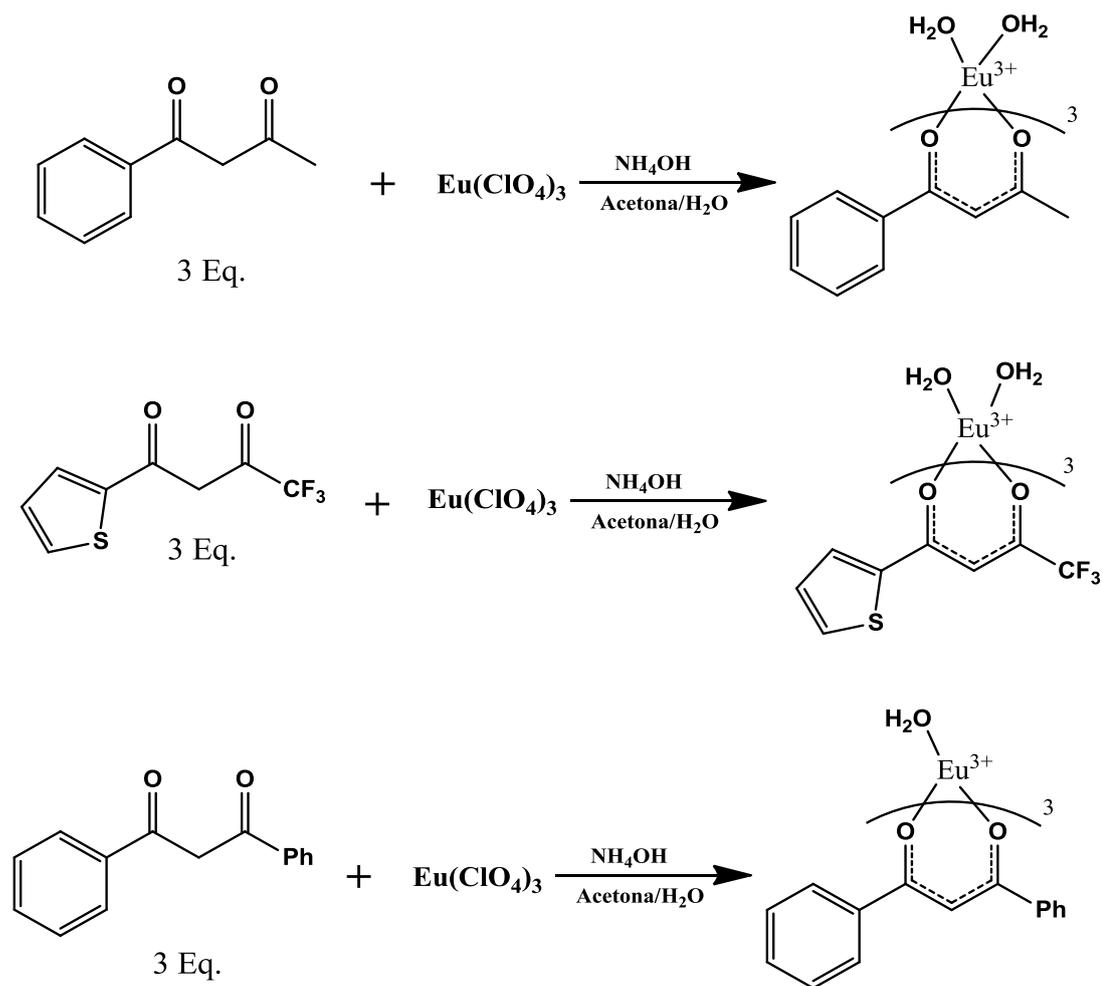


Figura 21. Esquemas de sínteses dos aqua-complexos precursores.

O complexo tris-DBM contendo o ligante N-(benzoi)-2-aminopiridina foi sintetizado conforme esquematizado na figura 22.

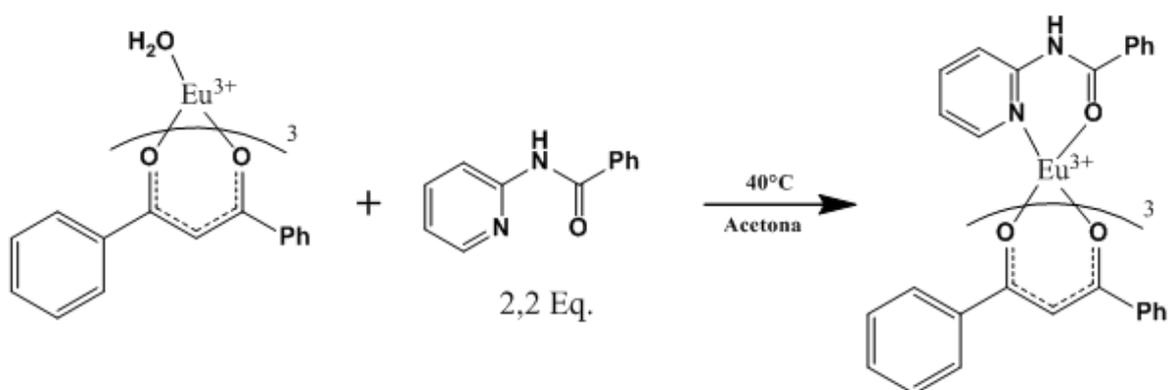


Figura 22. Esquema de síntese do complexo contendo o ligante N-(benzoi)-2-aminopiridina.

Os resultados de experimentais das análises elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (em porcentagens) e titulação complexométrica com EDTA $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (em porcentagem de Eu^{3+}), ilustrados na tabela 4, demonstram que os valores obtidos não são concordantes com o teórico, e atribui-se essa diferença devido a impurezas contida no complexo sintetizado, visto que em tal complexo observou-se intensificação da luminescência (quando acompanhou-se a reação com luz negra), mas por dificuldades em isolar e purificar o mesmo não foi possível obtê-lo em estequiometria definida. Com isso, desconsiderou-se o uso deste sólido nas análises subsequentes.

Tabela 4. Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e európio nos complexos sintetizados.

Complexos	%C		%H		%N		%Eu	
	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.
[Eu(DBM) ₃ (NBZ2AP)]	67,12	61,69	4,25	4,47	2,75	2,31	14,90	10,63
[Eu(BZAC) ₃ (NAC2AP)]	57,59	57,79	4,57	4,68	3,63	4,31	19,69	19,00
[Eu(TTA) ₃ (NTF2AP) ₂]	38,17	37,47	1,85	2,19	4,69	3,28	12,71	12,43

A síntese do complexo tris-BZAC contendo a amida N-(acetil)-2-aminopiridina foi realizada conforme esquema a seguir (Figura 23), formando o complexo na estequiometria proposta a qual pôde ser evidenciada pela análise das porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e európio trivalente (Tabela 4).

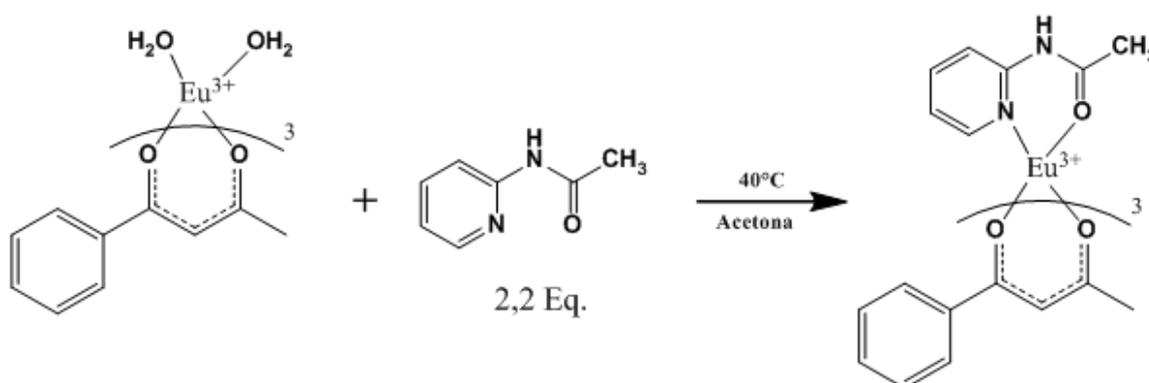


Figura 23. Esquema de síntese do complexo contendo o ligante N-(acetil)-2-aminopiridina.

A análise da espectroscopia de absorção na região do infravermelho corrobora para a proposta de que a amida se coordenou de modo bidentado ao centro metálico. Visto que segundo Nakamoto ^[4], compostos livres contendo carbonila têm suas bandas de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$, atribuídas em torno de 1730 cm^{-1} para esta amida, são deslocadas para região de menor energia quando esses ligantes se coordenam ao centro metálico via oxigênio da carbonila.

Já para coordenação pelo nitrogênio do grupo piridil considera-se o deslocamento da banda atribuída a deformação do anel no plano da piridina, associada a bandas em $\sim 604\text{ cm}^{-1}$, assim quando a coordenação ocorre via o nitrogênio essa banda é deslocada para regiões de maior frequência. ^[4] Sendo que ao NAC2AP livre atribuiu-se a banda com número de onda próximo de 624 cm^{-1} como a responsável pela deformação do anel no plano da piridina, observando-se considerável deslocamento quando se compara ao espectro do complexo substituído ($\sim 634\text{ cm}^{-1}$).

Comparando-se o infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})$ em comparação ao de seu precursor aquoso, notamos a presença de uma banda referente de OH em $\sim 3580\text{ cm}^{-1}$, que desaparecem no complexo substituído, possivelmente devido a saída das moléculas de água na esfera de coordenação.

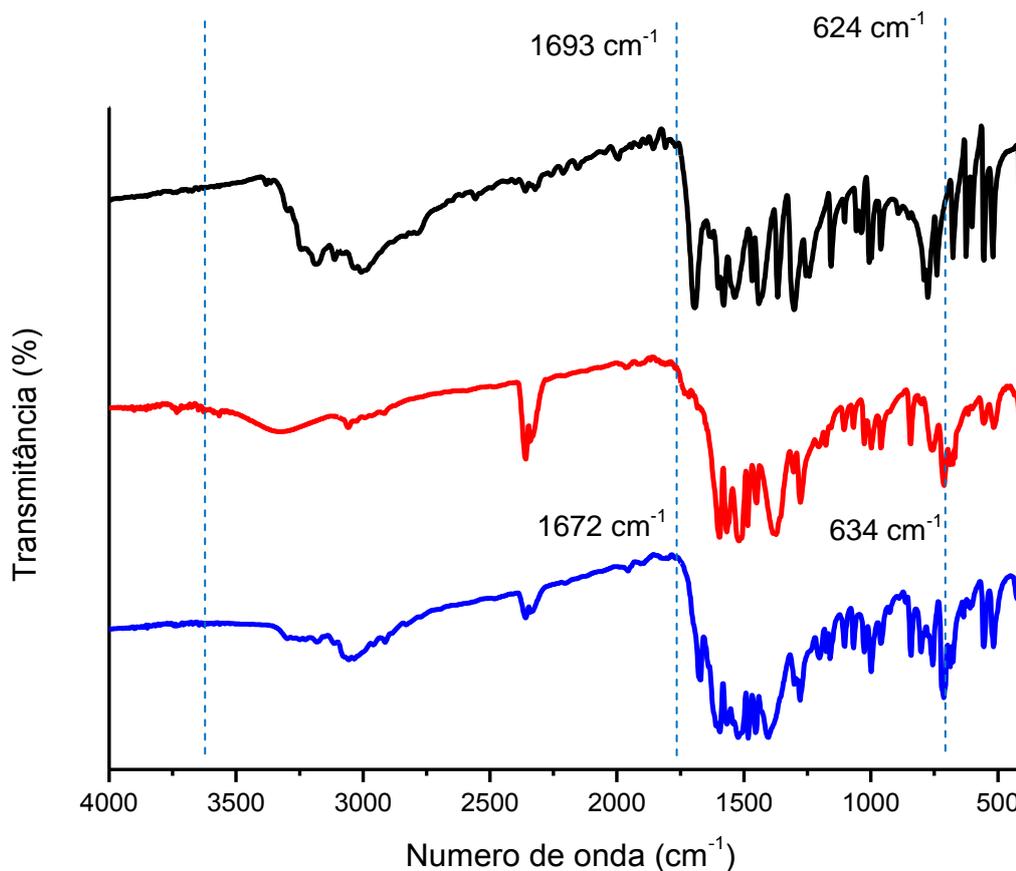


Figura 24. Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) NAC2AP, (b) $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e (c) $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})$.

Já síntese do composto de coordenação tris-TTA contendo o ligante auxiliar N-(trifluoroacetil)-2-aminopiridina foi realizada via reação direta deste com o aqua-complexo correspondente (Figura 25):

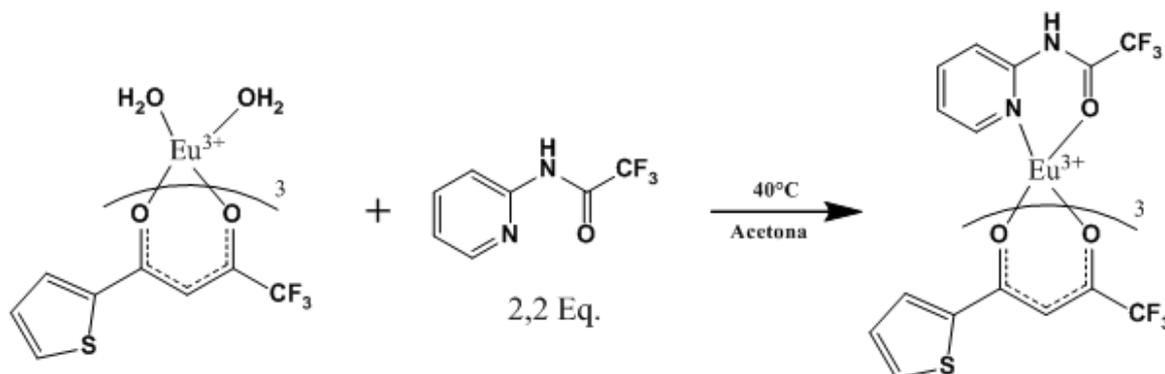


Figura 25. Esquema de síntese proposta para o complexo contendo o ligante N-(trifluoroacetil)-2-aminopiridina.

Porém, quando se analisa os dados de porcentagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio e európio trivalente (Tabela 4), observa-se que a estequiometria do composto formado é diferente da proposta, investigou-se então a formação de um complexo com duas amidas coordenadas (Figura 26), formando assim o complexo com a seguinte estequiometria: $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2$.

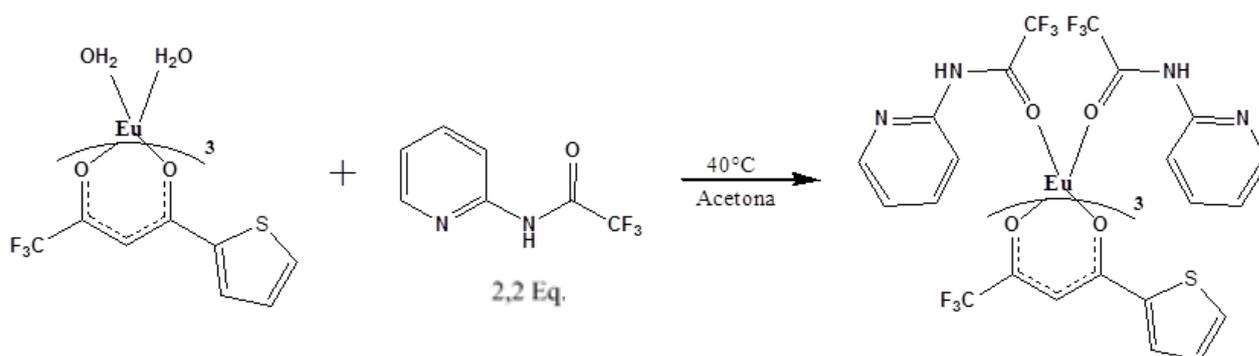


Figura 26. Esquema de síntese do complexo contendo o ligante N-(trifluoroacetil)-2-aminopiridina.

Contribuindo para a proposta de que as N-(trifluoroacetil)-2-aminopiridina se coordenam monodentadas, temos o espectro de absorção da região do infravermelho. No qual observamos o deslocamento para região de menor frequência da carbonila, porém não observamos a alteração na banda de deformação do anel no plano (Figura 27). Além disso, nota-se o desaparecimento de uma banda em torno de 3604 cm^{-1} , referente ao OH presente no aqua-complexo precursor, evidenciando a saída das moléculas de água na esfera de coordenação.

Sugerimos que a coordenação diferenciada dessa amida se deva a presença do grupo indutivo $-\text{CF}_3$, que gera uma diminuição da densidade eletrônica sobre o nitrogênio do grupo piridil e aumento a densidade de carga negativa sobre o oxigênio da carbonila, favorecendo a coordenação preferencial através deste átomo.

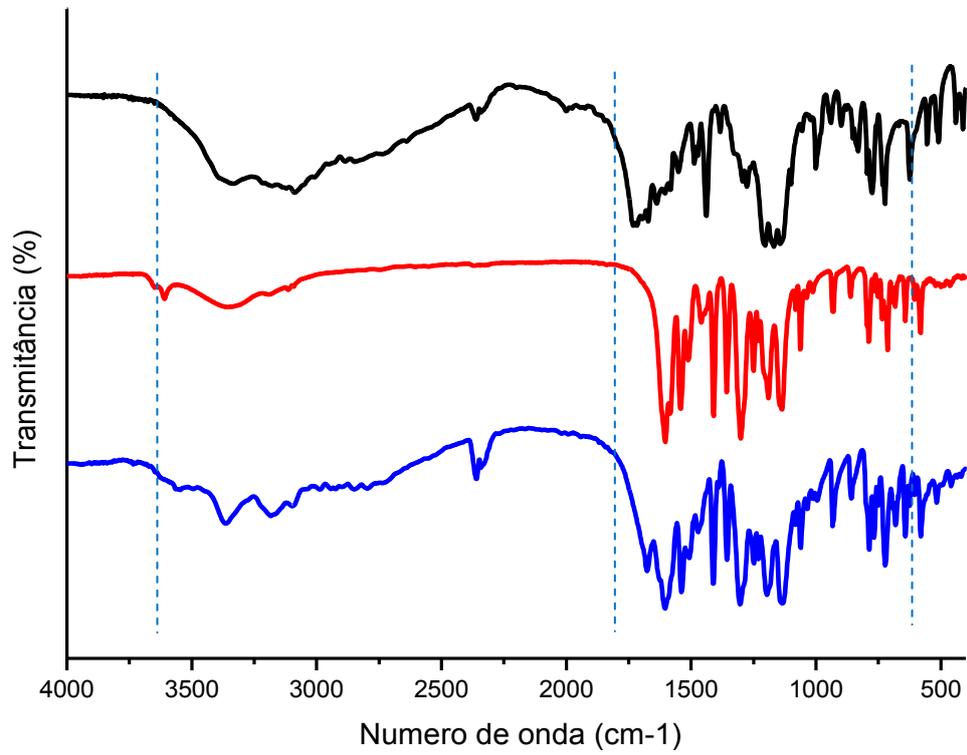


Figura 27. Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) NTF2AP, (b) $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e (c) $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2$.

4.3 ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA

As propriedades luminescentes dos complexos tris-dicetonatos e tetrakis-dicetonatos, no estado sólido, foram investigadas a partir dos espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento de luminescência, registrados nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido.

4.3.1 Espectros de Excitação

Os espectros de excitação dos complexos do íon Eu^{3+} foram registrados no intervalo espectral de 320 a 590 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~612 nm). Nas Figuras 25-30 estão apresentados os espectros de excitação dos complexos tris-dicetonatos $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, e dos respectivos complexos contendo os ligantes auxiliares N-piridilamidas, registrados a temperatura de nitrogênio líquido. De um modo geral, estes espectros de excitação são caracterizados por bandas largas no intervalo espectral de 320 a 500 nm, referentes às transições $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ e $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ centradas nos ligantes orgânicos. A presença dessas bandas largas evidencia o comportamento sensibilizador de luminescência do íon Eu^{3+} pelos ligantes.

Além das bandas largas, são também observadas bandas finas entre 450 e 590 nm que são associadas aos processos de excitações diretas do íon Eu^{3+} . As transições que contribuem para o surgimento destas bandas são as seguintes: $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ (~579 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (~525 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (~465 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (~394 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ (~379 nm), $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$ (~590 nm) e $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (~536 nm). É importante observar que o número de bandas finas que surge nos espectros de excitação registrados a baixa temperatura é menor que aquele presente nos espectros registrados a temperatura ambiente. As bandas finas que desaparecem no espectro registrado a temperatura de nitrogênio líquido são aquelas oriundas do nível $^7\text{F}_1$ devido ao despovoamento deste nível com a diminuição da temperatura.

Uma comparação entre os espectros de excitação dos complexos com diferentes ligantes dicetonatos, revela que as intensidades relativas das bandas associadas às transições centradas no ligante são maiores nos espectros dos complexos contendo o ligante TTA. Esse comportamento reflete a menor diferença

de energia entre o estado doador tripleto (T) desse ligante dicetonato e os estados receptores 5D_1 e 5D_0 do centro emissor e, conseqüentemente, a maior eficiência no processo de transferência de energia ligante- Eu^{3+} . Como pode ser observado, as transições intraconfiguracionais no espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, registrados a temperatura ambiente, são mais intensas do que as bandas largas do ligante.

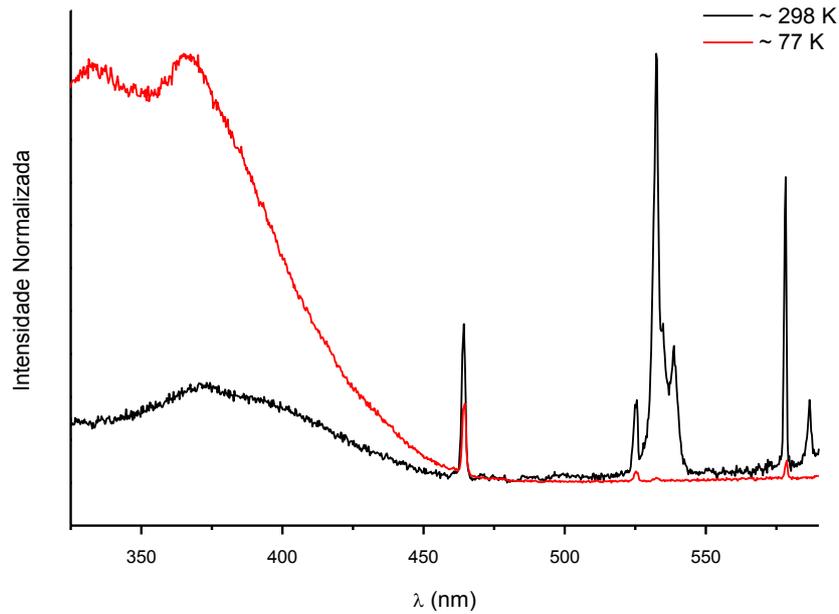


Figura 28. Espectros de excitação do $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, monitorada em 612 nm.

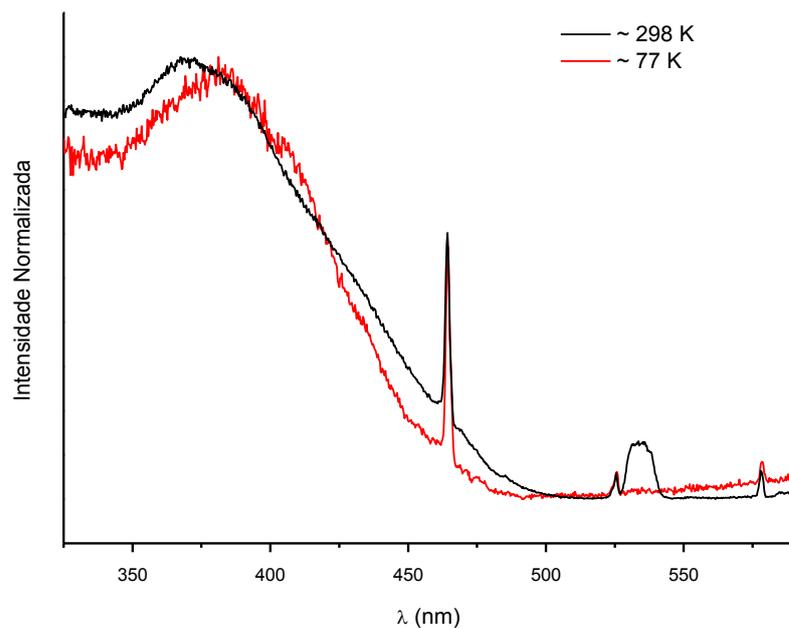


Figura 29. Espectro de excitação do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, monitorada em 612 nm.

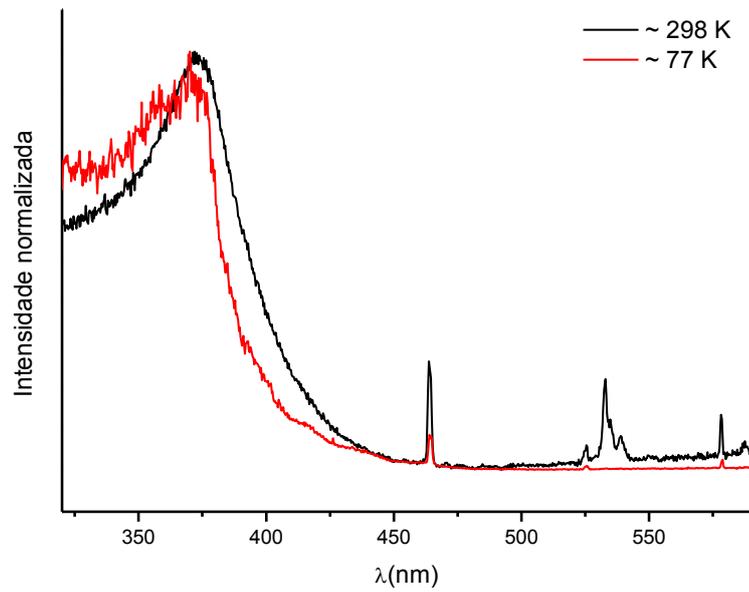


Figura 30. Espectro de excitação do $\text{Eu(BZAC)}_3(\text{NAC2AP})$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, monitorada em 612 nm.

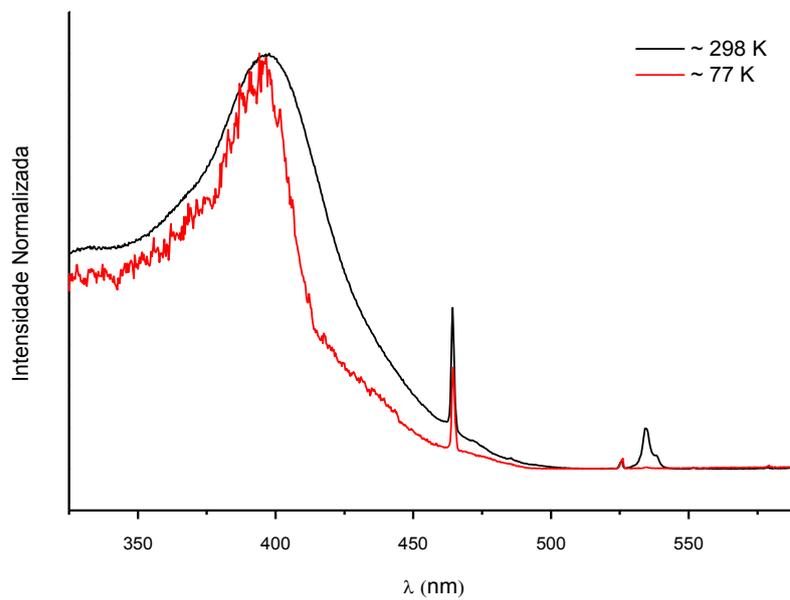


Figura 31. Espectro de excitação do $\text{Eu(TTA)}_3(\text{NTF2AP})_2$ a temperatura de nitrogênio líquido, monitorada em 612 nm.

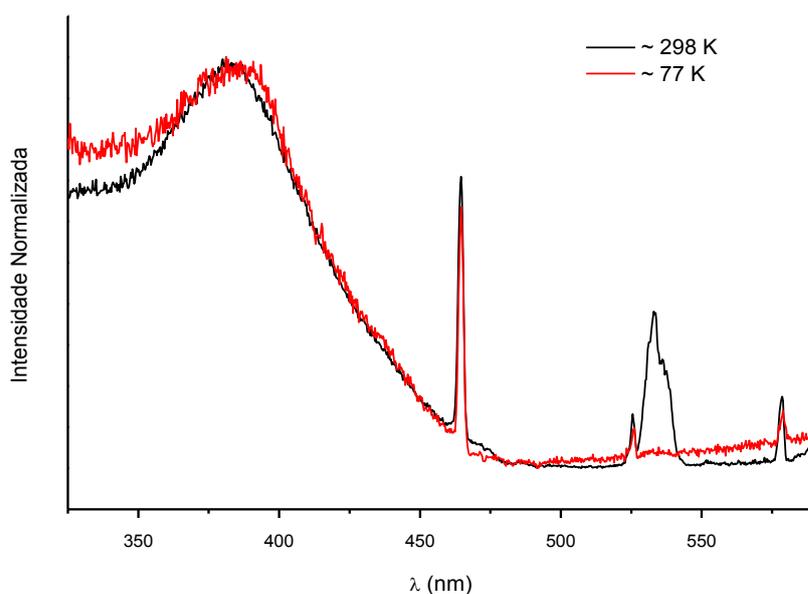


Figura 32. Espectro de excitação do $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{BZAC})_4]$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, monitorada em 612 nm.

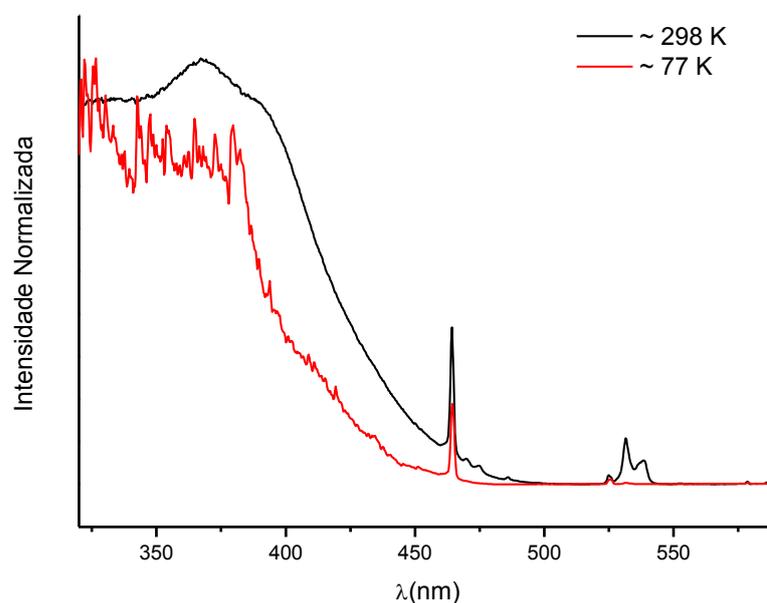


Figura 33. Espectro de excitação do $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, monitorada em 612 nm.

Outro aspecto importante observado é que o espectro de excitação do complexo de TTA contendo o ligante auxiliar NTF2AP apresenta perfil semelhante ao espectro do complexo precursor $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, evidenciando que não ocorreu

mudanças significativas na estrutura de níveis de energia dos ligantes dicetonatos com a coordenação do ligante amidas ao centro metálico. Esse resultado indica que os mecanismos de transferência de energia nestes complexos são semelhantes. Por outro lado, os espectros dos complexos $(Et_3NH)[Eu(BZAC)_4]$ e $Eu(BZAC)_3(NAC2AP)_2$ exibem perfis diferentes dos espectros do precursor $Eu(BZAC)_3(H_2O)_2$, principalmente quando registrados à temperatura ambiente. Portanto, ao contrário do que foi observado nos complexos com o ligante TTA, a substituição das moléculas de água pelo ligante NAC2AP pode alterar as posições dos níveis de energia excitados do ligante dicetonato BZAC, alterando, assim, o mecanismo de transferência de energia intramolecular ligante-metal. Neste caso, observa-se que o efeito sensibilizador de luminescência é maior com o ligante amida auxiliar NAC2AP.

4.3.2 Espectros de Emissão

Os espectros de emissão dos complexos tris-dicetonatos $Eu(BZAC)_3(H_2O)_2$, $Eu(TTA)_3(H_2O)_2$, e dos respectivos complexos contendo os ligantes auxiliares 2-(N-acil)-piridina, foram registrados no intervalo espectral de 400 a 720 nm, nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido com excitação monitorada nas transições $S_0 \rightarrow S_1$ permitidas dos ligantes orgânicos (~ 370 nm). Estes espectros estão apresentados nas Figuras 31-42.

Como pode ser observado, os espectros registrados a 298 K (Figuras 31-36) e 77 K (Figuras 31-36) apresentam perfis semelhantes, sendo a principal diferença associada à melhor resolução dos espectros registrados à temperatura de nitrogênio líquido.

De um modo geral, os espectros de emissão dos complexos são caracterizados pela presença de bandas finas associadas às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$) centradas no íon Eu^{3+} . Em todos os espectros a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ apresenta maior intensidade. É importante observar que estes espectros não apresentam bandas largas atribuídas às transições proibidas $T \rightarrow S_0$ dos ligantes BZAC e TTA, as quais deveriam surgir no intervalo espectral de 420-700 nm. Esse resultado indica que os processos de transferência de energia intramoleculares Ligante-Metal são bastante eficientes nos complexos estudados.

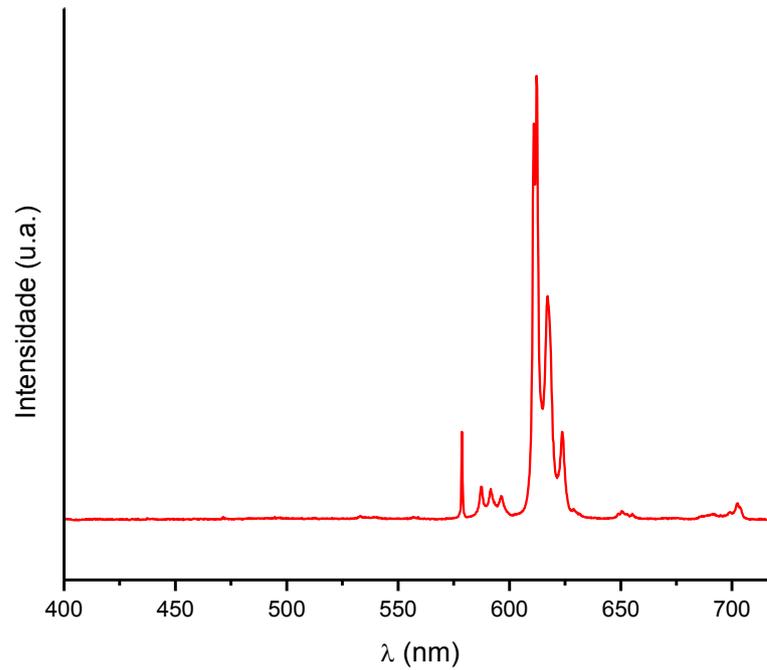


Figura 34. Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ a temperatura ambiente, com excitação em 370 nm.

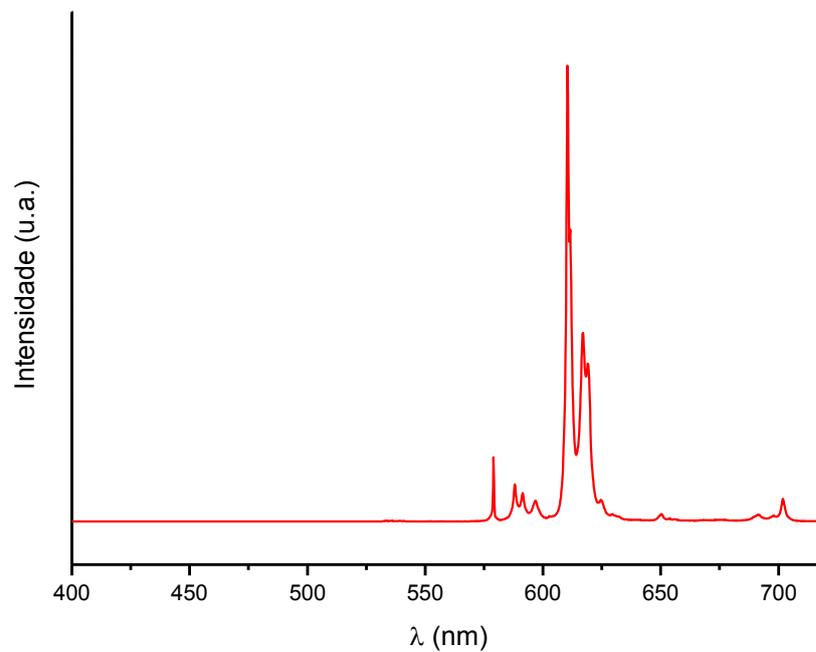


Figura 35. Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})$ a temperatura ambiente, com excitação em 370 nm.

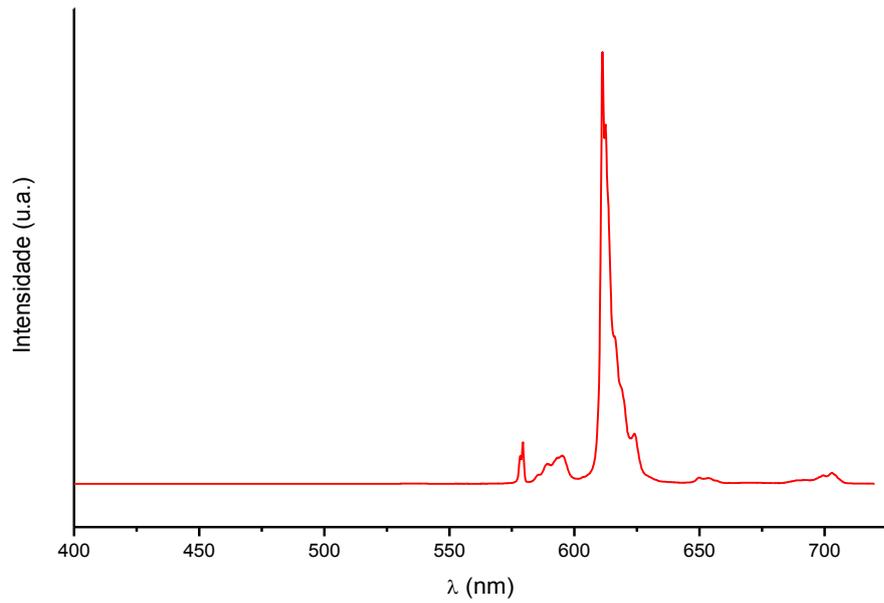


Figura 36. Espectro de emissão do $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{BZAC})_4]$ a temperatura ambiente, com excitação em 370 nm.

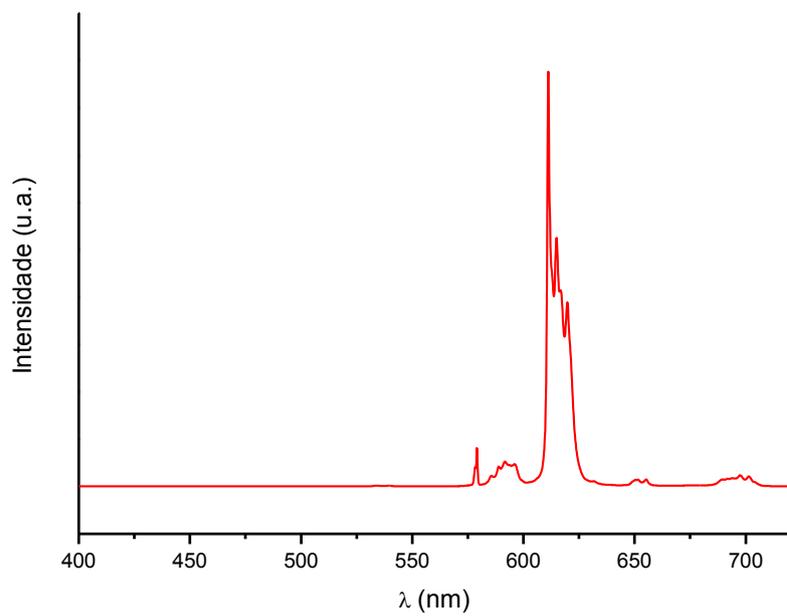


Figura 37. Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ a temperatura ambiente, com excitação em 370 nm.

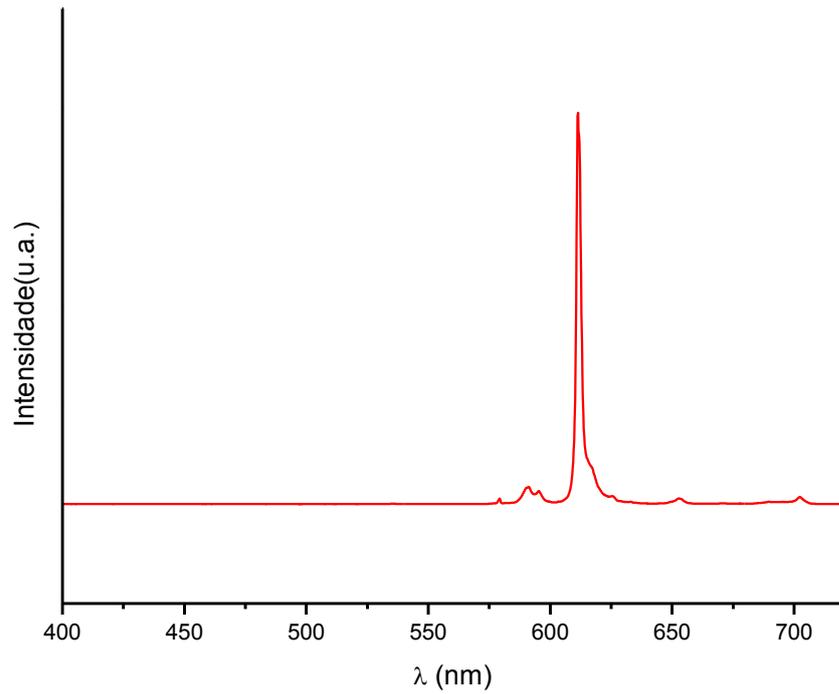


Figura 38. Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2$ a temperatura ambiente, com excitação em 370 nm.

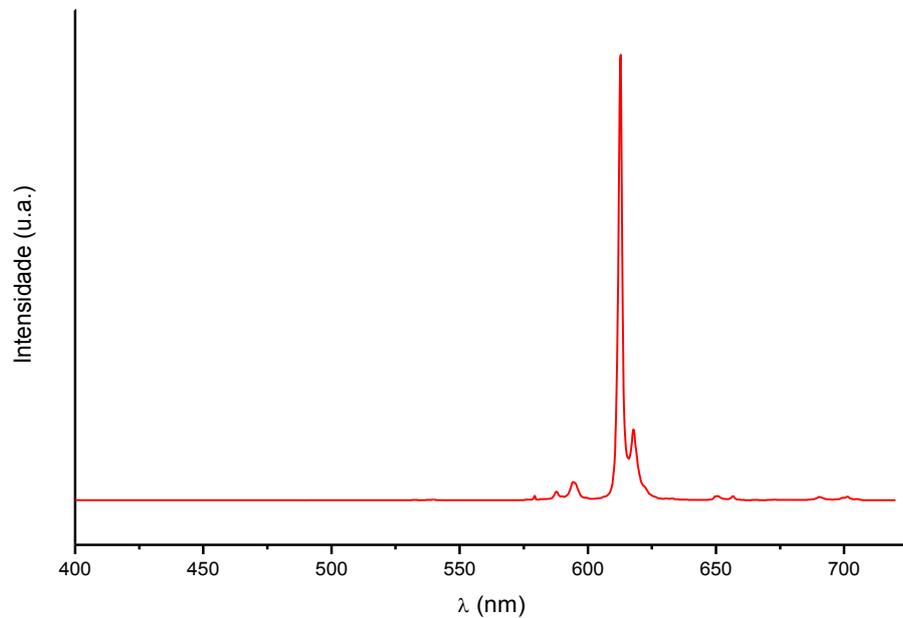


Figura 39. Espectro de emissão do $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ a temperatura ambiente, com excitação em 370 nm.

Os espectros de emissão a temperatura de nitrogênio líquido dos complexos também exibem algumas bandas de intensidade extremamente baixas, no intervalo espectral de 500 a 553 nm. Essas bandas são atribuídas às transições intraconfiguracionais oriundas do nível excitado 5D_1 : $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ (~527 nm), $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ (~538 nm), $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ (553 nm). A presença dessas transições indica que no processo de sensibilização da luminescência (efeito antena), o ligante transfere energia preferencialmente para o nível excitado 5D_1 do íon Eu^{3+} . Esses resultados estão concordantes com o trabalho recente de Faustino e colaboradores.^[5]

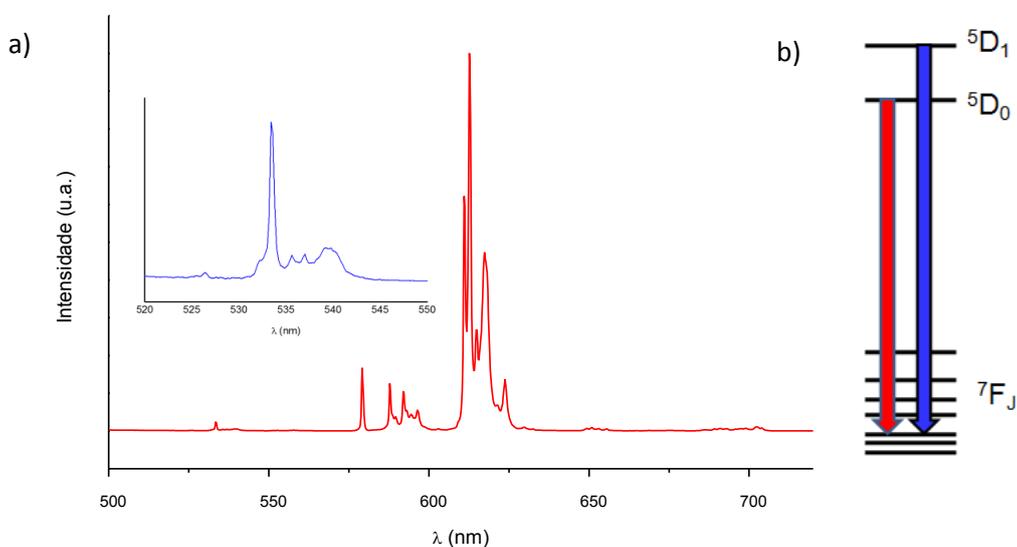


Figura 40. a) Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm. **b)** Esquema ilustrativo do diagrama de níveis do Eu^{3+} .

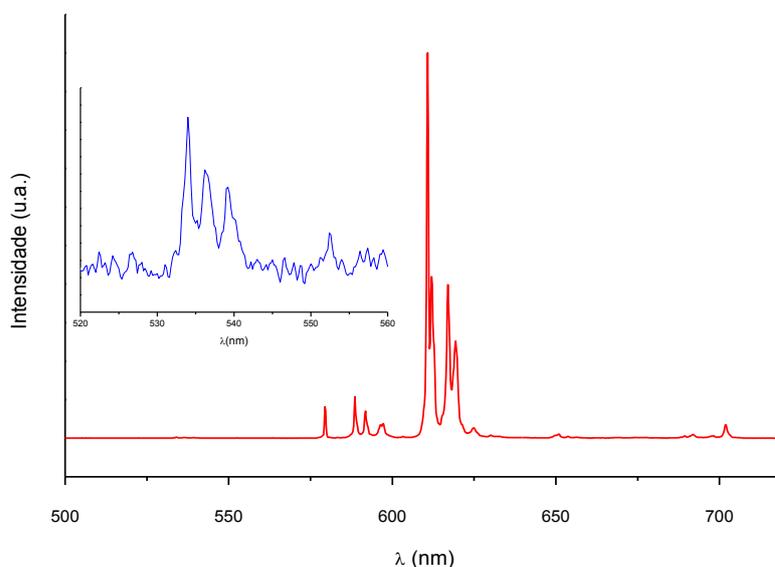


Figura 41. Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

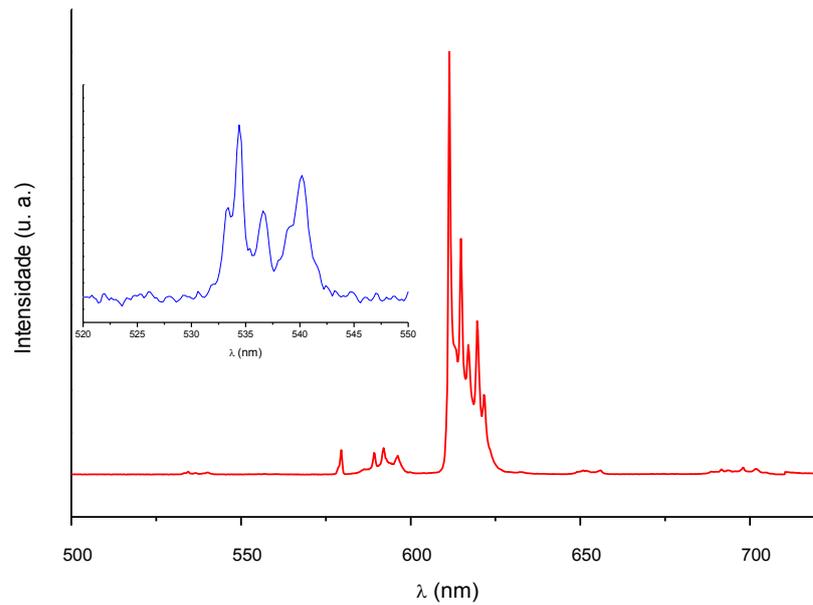


Figura 42. Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

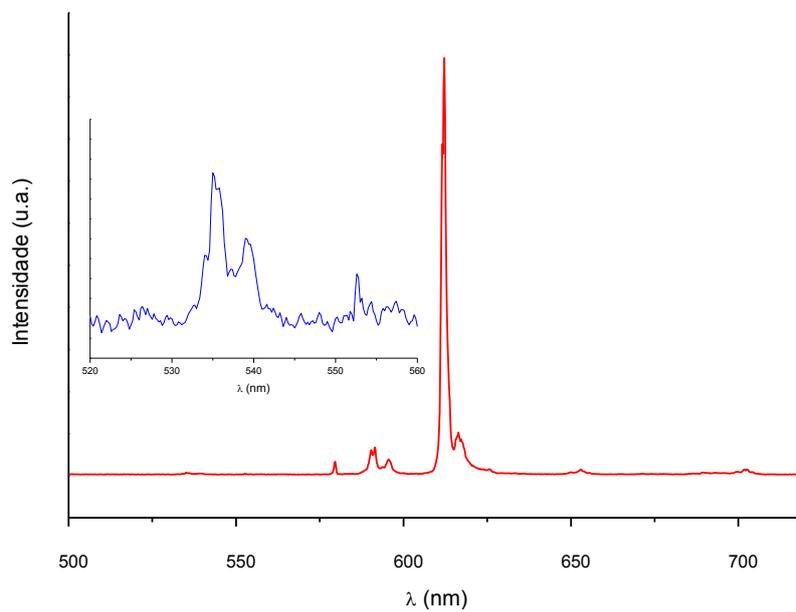


Figura 43. Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF}_2\text{AP})_2$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

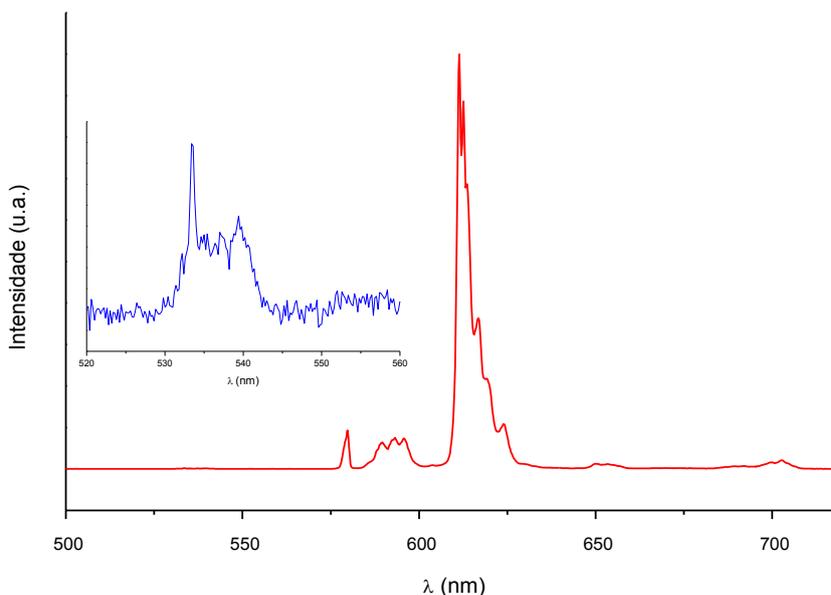


Figura 44. Espectro de emissão do $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{BZAC})_4]$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

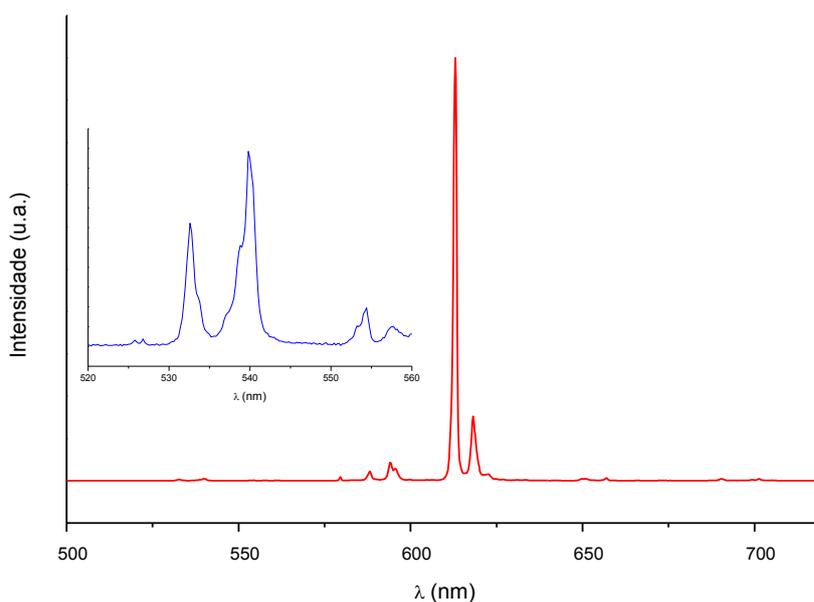


Figura 45. Espectro de emissão do $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ a temperatura de nitrogênio líquido, com excitação em 370 nm.

Nos espectros de todos os complexos uma única banda é observada em aproximadamente 580 nm, a qual é atribuída à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, sugerindo que o íon Eu^{3+} encontra-se em um mesmo ambiente químico classificado como uma das simetrias C_{nv} , C_n ou C_s .^[6] As bandas referentes às outras transições

intraconfiguracionais ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, ($J= 1, 2, 3$ e 4) apresentam desdobramentos de no máximo $2J+1$ -componentes, corroborando com a existência de um único ambiente químico do centro metálico nos complexos.

Os espectros dos complexos com o ligante dicetonato BZAC exibem bandas referentes às transições intraconfiguracionais ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, ($J= 1, 2, 3$ e 4) com vários picos, evidenciando a baixa simetria do ambiente químico ao redor do centro metálico. Por outro lado, essas bandas nos espectros dos complexos com o ligante TTA apresentam um número maior de picos no complexo precursor $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Como podem ser observadas, as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ apresentam um número bastante reduzido de bandas, evidenciando que a substituição das moléculas de água por outro ligante dicetonato, ou por um ligante amida com estrutura molecular semelhante ao ligante dicetonato, produz complexos em que o ambiente químico ao redor do centro metálico possui simetria maior que a do complexo precursor.

4.3.3 Curvas de decaimento de luminescência e parâmetros de intensidade

As curvas de decaimento de luminescência do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} nos complexos foram registradas, monitorando-se a excitação na transição centrada no ligante $S_0 \rightarrow S_1$ (~ 370 nm) e emissão monitorada na transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~ 612 nm) do centro metálico.

As figuras 36-41 apresenta as curvas de decaimento a temperatura ambiente dos novos compostos estudados $[\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$, além das curvas de decaimento dos aqua-complexos e tetrakis-dicetonatos correspondentes. Essas curvas foram ajustadas às funções de decaimento mono-exponenciais. Os valores de coeficientes de correlação linear (aproximadamente 0,9994) evidenciam o bom ajuste.

Como pode ser observado, os complexos $[\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ apresentam valores de tempos de vida (τ) maiores que os respectivos complexos precursores. Esse resultado reflete a diminuição das taxas não-radiativas, as quais nos complexos precursores estavam principalmente associadas aos osciladores OH das moléculas de água. O valor do τ do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ é comparável ao do tetrakis-dicetonatos $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$, deste modo pode-se esperar que a eficiência quântica dos novos complexos obtidos

sejam próximas aquelas dos complexos com quatro ligantes dicetonatos. Já o complexo obtido na estequiometria proposta, $[\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})]$, apresenta valor de tempo de vida consideravelmente superior ao do derivado tetrakis-dicetonato, assim espera-se que sua eficiência quântica seja maior.

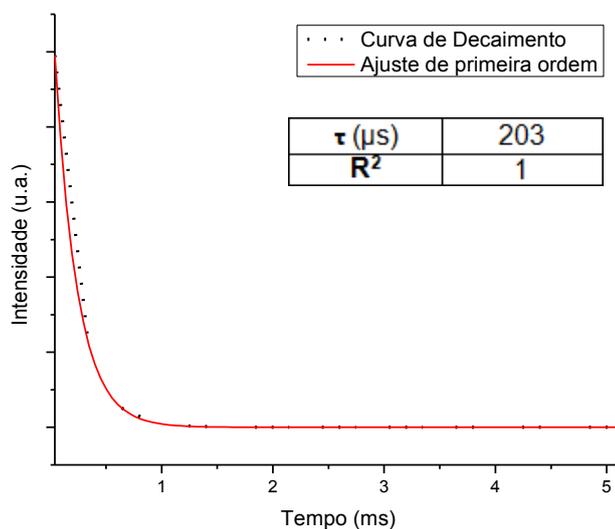


Figura 46. Curvas de decaimento de luminescência do $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, registradas a temperatura ambiente.

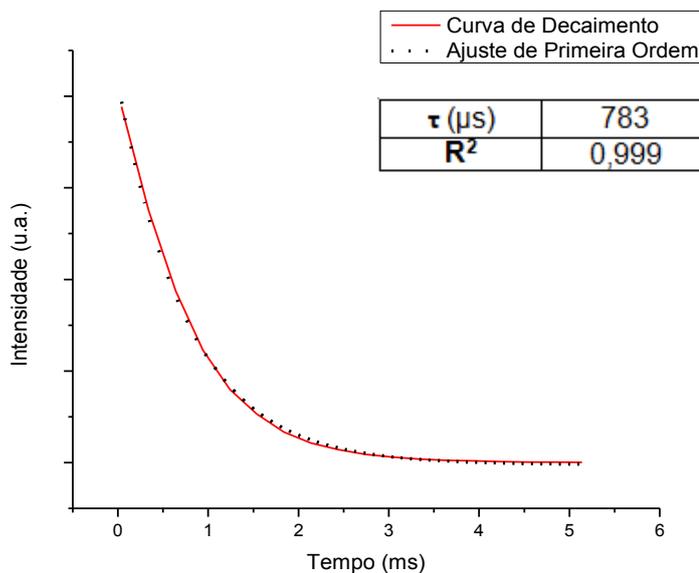


Figura 47. Curvas de decaimento de luminescência do, registradas a temperatura ambiente.

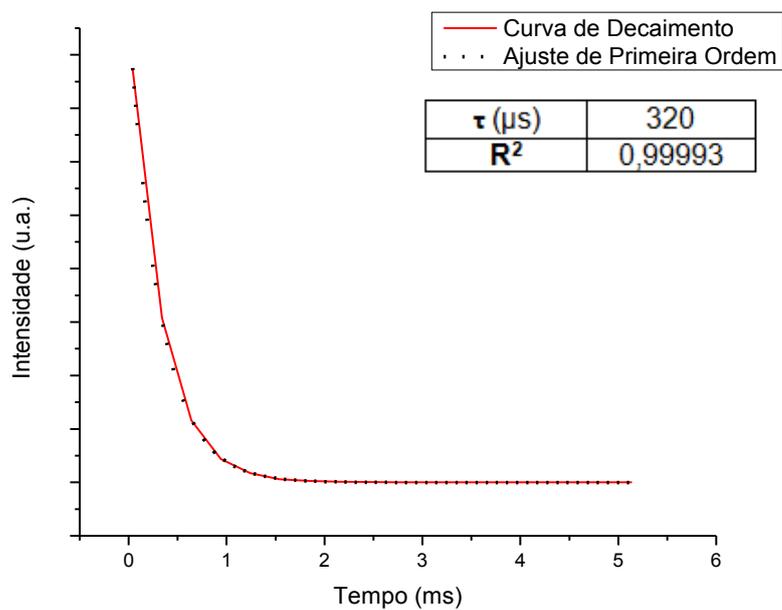


Figura 48. Curvas de decaimento de luminescência do $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{BZAC})_4]$, registradas a temperatura ambiente.

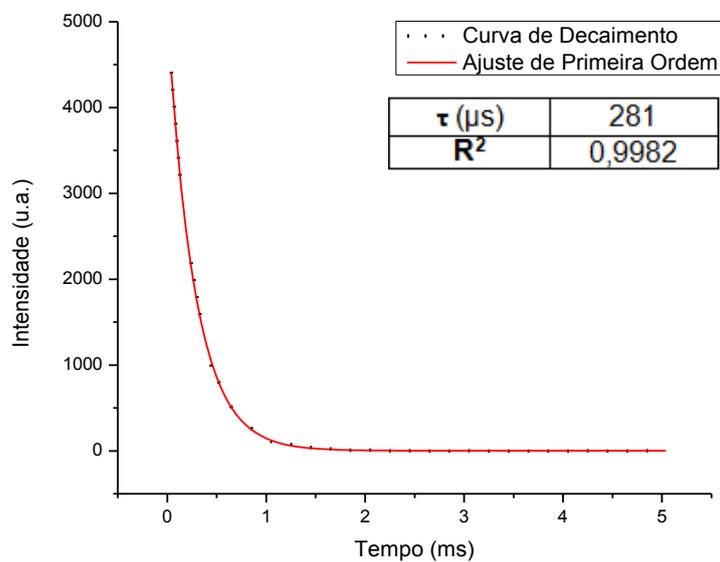


Figura 49. Curvas de decaimento de luminescência do $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, registradas a temperatura ambiente.

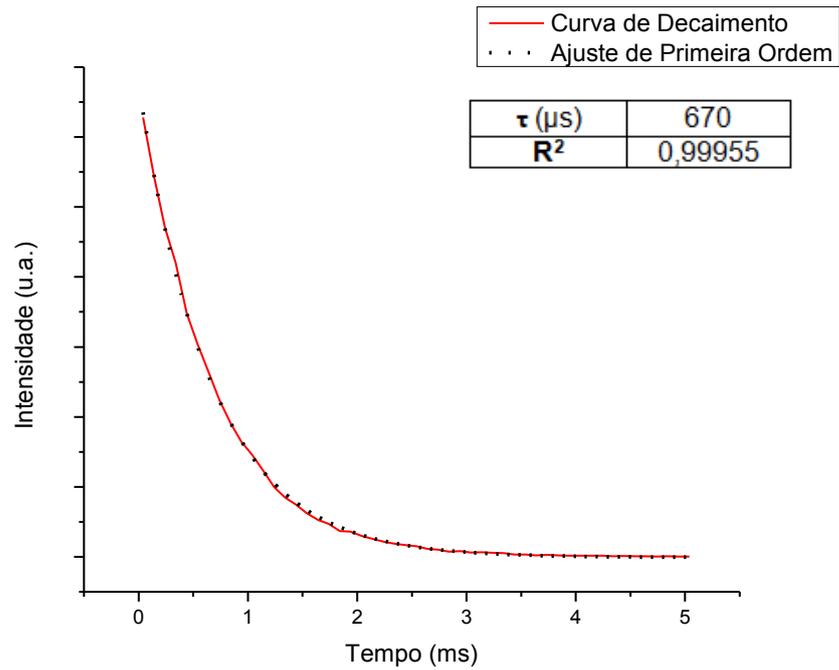


Figura 50. Curvas de decaimento de luminescência do $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$, registradas a temperatura ambiente.

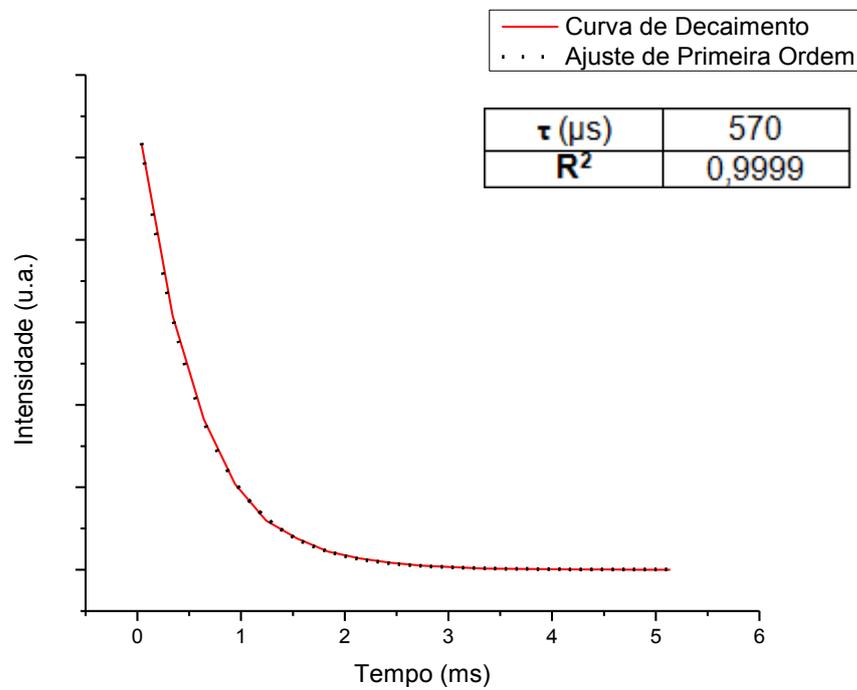


Figura 51. Curvas de decaimento de luminescência do $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$, registradas a temperatura ambiente.

O tempo de vida do composto de coordenação $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2$ apresenta valor elevado se comparado aos de outros complexos tris-TTA reportados na literatura, bem como o tempo de vida do complexo $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})$ (tabela 5):

Tabela 5. Tempos de vida de complexos de íon lantanídeo tris-dicetonatos sintetizados e reportados na literatura.

COMPLEXOS	τ (μs)
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	280
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	499 ^[7]
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{HMPA})_2$	557 ^[8]
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{ANL})_2$	500 ^[9]
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$	598 ^[10]
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PZA})$	600 ^[9]
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2$	700
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PHEN})$	976 ^[9]
$\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	203
$\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{PHEN})$	410 ^[11]
$\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})$	783
$\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{PHEN})(\text{NO})$	855 ^[11]

Com: TPPO – trifenilfosfinóxido; HMPA – hexametilfosforamida; ANL – acetanilida; PZA – piperazinamida; PTSO – p-toluilsulfóxido.

As propriedades luminescentes dos complexos foram quantitativamente investigadas a partir dos parâmetros de intensidade experimental $\Omega_{\lambda=2, 4}$, taxas associadas aos decaimentos radiativos (A_{rad}) e não radiativos (A_{nrad}) e eficiência quântica de emissão (η). Os valores desses parâmetros para os novos complexos investigados neste trabalho e alguns complexos similares encontrados na literatura, encontram-se apresentados na Tabela 4.

Os valores do parâmetro de intensidade Ω_2 para os complexos sintetizados $[\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})_2]$ ($\Omega_2 = 21 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$) e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ ($\Omega_2 = 22 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$) indicam que o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico de alta polarizabilidade. Já os baixos valores do parâmetro de Ω_4 nestes compostos estudados evidenciam que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ apresenta pequena sensibilidade ao ambiente químico. Se compararmos os valores de Ω_2 para os complexos $[\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})_2]$ e $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{BZAC})_4]$ observamos que a substituição de um ligante dicetonato não altera significativamente o valor deste parâmetro,

apresentando valores similares, isso sugere que a substituição dos ligantes não provoca grandes variações no ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} .

Os complexos contendo os ligantes amidas NAC2AP e NTF2AP possuem valores de η significativamente maiores do que seus respectivos complexos precursores, refletindo a substituição das moléculas de água que atuam como eficientes supressoras de luminescência do íon Eu^{3+} . Quando se comparam estes valores para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ e o respectivo tetrakis-dicetonato $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ observa-se que estes encontram-se próximos, indicando que os processos radiativos e não-radiativos são semelhantes para esses complexos. Já quando se analisa os valores de eficiência quântica entre os $[\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})]$ e $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{BZAC})_4]$ observa-se que o primeiro apresenta eficiência quântica significativamente superior, evidenciando que esta substituição de um ligante β -dicetonato por um ligante 2-(N-ácil)-piridina altera significativamente a relação entre os processos radiativos e não-radiativos. Tal comportamento pode ser associado a diferenças estruturais, que conduzem a interações ligante-metal, também, muito distintas.

São observadas ainda semelhanças nos valores das taxas radiativas (A_{rad}) dos complexos propostos das amidas com os dos tetrakis-dicetonatos. De posse desses resultados pode-se afirmar que os complexos $[\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ são bastante promissores na aplicação como camadas emissoras nos chamados Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL).

Tabela 6. Parâmetros de intensidade dos complexos $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})$, $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{BZAC})_4]$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2$ e $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$.

Complexos	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	τ (μs)	A_{total} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	H (%)
$\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	19	3	515	203	4926	4411	10,4
$\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})$	21	2	532	783	1277	745	41,7
$(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{BZAC})_4]$	22	2	540	320	3120	2580	17,3
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	24	2	586	280	3565	2979	16,4
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2$	22	2	547	700	1493	946	36,6
$(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	27	1	635	570	1756	1121	36,2

REFERÊNCIAS

- [1] Kato, T.; Goto, Y.; Chiba, T. *Yakugaku Zasshi*, 87(6), (1967) 689-690.
- [2] Pailer, M. *Monatshefte fuer Chemie*, 97(6) (1966), 1541-1553.
- [3] Londregan, A. T.; Storer, G.; Wooten, C.; Yang, X.; Warmus, J. *Tetrahedron Letters*, 50(17) (2009), 1986-1988.
- [4] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6 ed., John Wiley & Sons: 2009.
- [5] Faustino, W. M.; Nunes, L. A.; Terra, I. A. A.; Felinto, M. C. F. C.; Brito, H. F.; Malta, O. L. *Journal of Luminescence* 137 (2013) 269–273
- [6] Teotonio, E. E. S.; Espínola, J. G. P.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Oliveira, S. F.; Faria, D. L. A.; Izumi, C. M. S. *Polyhedron*, 21 (2002) 1837-1844.
- [7] Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; Kodaira, C. A.; Malta, O. L. *Journal Coordination Chemistry*, 56, 10, (2003) 913–921.
- [8] Teotonio, E. S. S; Fett, G. M.; Brito, H. F.; Faustino, W. M.; Sá, G. F.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H. A. *Journal of luminescence* 128 (2008) 190-198
- [9] 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.
- [10] Silva, F. R. G.; Menezes, J. F. S.; Rocha, G. B.; Alves, S.; Brito, H. F.; Longo, R. L.; Malta, O.L. *Journal of Alloys and Compounds* 303-304 (2000) 364-370.
- [11] Alves Junior, S.; Almeida, F. V.; Sá, G. F.; Donegá, C. M. *Journal of Luminescence* 72-74 (1997) 478- 480

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi proposta uma nova classe de complexos de íon európio trivalente derivados dos tetrakis-dicetonatos, por substituição do grupo ceto de um dos ligantes pelo grupo 2-aminopiridil.

O complexo $[\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})]$ formou-se na estequiometria proposta, mas ensaios visando à síntese do $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})]$ resultaram no complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$. Ensaios visando à síntese do composto $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{NBZ2AP})]$ não resultaram complexos com estequiometria definida.

Ambos os complexos $[\text{Eu}(\text{BZAC})_3(\text{NAC2AP})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NTF2AP})_2]$ apresentaram eficiências quânticas superiores aos correspondentes aqua-complexo e tetrakis-dicetonatos. Este resultado indica que a substituição do fragmento $\text{R}(\text{CO})\text{CH}^-$ pelo grupo 2-aminopiridil de um dos ligantes dos complexos tetrakis-dicetonatos de Eu^{3+} seja uma boa estratégia para gerar complexos altamente luminescentes. Tal estratégia poderá ser utilizada no desenvolvimento de Dispositivos Moleculares Conversores de Luz eficientes, tais como os desejáveis para biomarcadores.

5.2 PERSPECTIVAS

Com o intuito de complementar os estudos realizados no presente trabalho, pode-se sugerir como trabalhos futuros:

- Realizar ensaios visando à otimização das sínteses dos complexos propostos.
- Sintetizar complexos do íon Gd^{3+} similares àqueles descritos neste trabalho, visando utilizar este íon como mímico do Eu^{3+} , para a determinação da estrutura de níveis de energia dos ligantes coordenados.
- Sintetizar complexos luminescentes do íon Tb^{3+} , similares aos do presente trabalho, visto que este também apresenta energia do estado emissor próxima a dos tripletos dos β -dicetonatos estudados.
- Realizar a modelagem das estruturas e das propriedades fotofísicas dos complexos, utilizando as ferramentas teórico-computacionais disponíveis.
- Utilizar a estratégia proposta, na síntese de outros derivados de tetrakis-dicetonatos, contendo grupos heteroaromáticos similares ao 2-aminopiridil.
- Verificar a estabilidade em solução dos novos complexos sintetizados, utilizando-se diferentes solventes orgânicos.
- Realizar ensaios visando obter monocristais dos complexos sintetizados e realizar um estudo estrutural dos mesmos através de análise por difração de raios-X, comparando os dados obtidos com compostos de coordenação análogos tris- e tetrakis-dicetonatos.
- Utilizar os complexos sintetizados na preparação de dispositivos eletroluminescentes, realizando, a posteriori, estudos comparativos entre as propriedades foto e eletroluminescentes desses compostos.