



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE BACHARELADO EM FARMÁCIA

RENATO HENRIQUE MARTINS GALDINO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES
DE COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS CONTENDO N-
LAUROIL-2-AMINOPIRIDINAS

JOÃO PESSOA - PB

Junho - 2018

RENATO HENRIQUE MARTINS GALDINO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE
COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS CONTENDO N-LAUROIL-2-
AMINOPIRIDINAS**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado à Coordenação do Curso de Graduação em Farmácia, do Centro de Ciências da Saúde, da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção de grau de Bacharel em Farmácia.

Orientador: Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino

JOÃO PESSOA - PB

Junho – 2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

G149e Galdino, Renato Henrique Martins.

Estudo das Propriedades Fotoluminescentes de Complexos de Íons Lantanídeos contendo N-lauroil-2-aminopiridinas / Renato Henrique Martins Galdino. - João Pessoa, 2018. 67 f. : il.

Orientação: Wagner de Mendonça Faustino.
Monografia (Graduação) - UFPB/CCS.

1. Lantanídeos. 2. Luminescência. 3. N-lauroil-2-aminopiridina. 4. N-lauroil-2-aminopirimidina. I. Faustino, Wagner de Mendonça. II. Título.

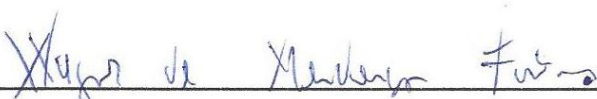
UFPB/BC

RENATO HENRIQUE MARTINS GALDINO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE
COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS CONTENDO N-LAUROIL-2-
AMINOPIRIDINAS**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)
apresentado à Coordenação do Curso de
Graduação em Farmácia, do Centro de
Ciências da Saúde, da Universidade
Federal da Paraíba, como parte dos
requisitos para obtenção de grau de
Bacharel em Farmácia.

Aprovado em 05 de junho de 2018.



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino (Orientador)

DQ/CCEN/UEPB



Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

DQ/CCEM/UEPB



Prof. Dr. Fábio Santos de Souza

DCF/CCS/UEPB

*Aos meus familiares, a minha
amada Larissa e aos meus
amigos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, força holística, que vem iluminando meu caminho.

Aos meus pais, Teresinha e Valdemir, pelo carinho e criação e ao meu irmão Valdemir Jr.

A minha namorada Larissa pelo apoio e incentivo, amizade, carinho e paciência e sua imensa presença todos os dias.

Ao professor Wagner de Mendonça Faustino, pela orientação, discussão e incentivo durante toda minha iniciação científica.

Ao professor Ercules Epaminondas Teotonio, pela presença na banca e proporcionar junto aos professores Wagner e Fauston o melhor para a pesquisa de Lantanídeos no LCCQS.

Aos professores da minha graduação, em especial aos professores Fernando, Wagner, Fabiana, Bagnólia, Rossana, Fátima, Bárbara, Fábio, Adalberto, Lacet e Marcelo, que me ensinaram quais melhores rumos deveria seguir com seus profissionalismos e ensinamentos.

Aos amigos e colegas da graduação, em especial para Ana Rita, Anna Karol, Antonio Raphael, Indyra, Matheus e Monique, Paulo Roberto, Lucas Pontes, Eduardo Alfeu e Nicolas Carrié que mais estiveram próximos durante minha graduação.

Aos amigos e colegas do LCCQS: Paulo, Heberton, Dariston, Amauri, Israel, Joaldo, Iran, Geórgia, Elaine, Flávia, Jandeilson, Hundemberg, Handerson, Tássio Max, Larissa, Victor Hugo, Caio, Thyago, Clarissa, Gabi, José Ferreira, Jacqueline, entre outros, que proporcionaram um ambiente de amizade e apoio para minha iniciação científica.

Aos cantineiros Nildo, Seu Isaías, Walber e Aurinha, por sempre proporcionarem momentos de descontração entre as aulas.

Aos colaboradores Yuri Manguiera e Marcelo Rodrigues do LMCA da UFPB, Rayanne Sales do LUDEM da UFPB, ao DQF da UFPE, ao LQOM da UFPB, que proporcionaram a realização das medidas experimentais. A Geórgia e Israel pelo apoio e incentivo nos experimentos e discussões.

Ao Departamento de Ciências Farmacêuticas e Coordenação de Farmácia, em especial a Robson, Rossana, Seu Petrônio e Edileuza, por proporcionarem o melhor para o curso de Farmácia.

Ao CALFARM, em especial a Yuri, Nelson, Beatryz, José Ferreira, Írio e Raphael Lira, por proporcionarem um ambiente acolhedor ao discente de farmácia.

Aos amigos, fora da universidade, José Antonio e Vinícius Campos, que estiveram presentes na minha formação.

Ao povo brasileiro que luta e nunca desiste de um país melhor.

"Fora Temer!"

(Povo Brasileiro, Atemporal)

RESUMO

GALDINO, R. H. M. **Estudo das Propriedades Fotoluminescentes de Complexos de Íons Lantanídeos Contendo N-Lauroil-2-Aminopiridinas.** Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Graduação em Farmácia) – Departamento de Ciências Farmacêuticas. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB, 2018.

A pesquisa envolvendo íons lantanídeos vem crescendo, atualmente, bem como suas aplicações, desde sua utilização como em dispositivos moleculares conversores de luz e biomarcadores. Nessa perspectiva, o presente trabalho envolve a síntese, caracterização e a investigação fotofísica de complexos de íons lantanídeos contendo *N*-lauroil-2-aminopiridinas. O estudo se deu através de uma pesquisa experimental de caráter exploratório e descritivo. Os ligantes *N*-lauroil-2-aminopiridina (NL2AP) e *N*-lauroil-2-aminopirimidina (NL2APM) foram caracterizados. Os complexos contendo Eu^{3+} e Gd^{3+} tris- β -dicetonatos (4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanediona – BTF e 1-(2-tenoil), 3,3,3-trifluoroacetona - TTA) e amidas (NL2AP e NL2APM) foram caracterizados por análise termogravimétrica e espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia de luminescência. Os complexos $[\text{Eu}(\text{BTF})_3(\text{NL2APM})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2AP})]$ apresentaram eficiência quântica elevadas, $\eta = 91,4$ e $88,3\%$, respectivamente. Todos os complexos apresentaram altos valores para os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , e tempos de vida elevados, em relação à série análoga envolvendo NA2AP (*N*-acetil-2-aminopiridina) e NA2APM (*N*-acetil-2-aminopirimidina). Entretanto, trata-se de um resultado inesperado, uma vez predominar o decaimento não-radiativo da luminescência nos compostos que apresentam cadeia longa. Portanto, os complexos sintetizados apresentam aplicabilidade como biomarcadores de membrana pelo caráter lipofílico e elevada luminescência.

Palavras-chave: Lantanídeos; Luminescência; *N*-lauroil-2-aminopiridina; *N*-lauroil-2-aminopirimidina.

ABSTRACT

GALDINO, R. H. M. **Study of the Photoluminescent Properties of Lanthanide Ions Complexes Containing *N*-Lauroyl-2-Aminopyridines.** Completion of course work (Pharmacy Undergraduate Course) – Pharmacy Science Department. Federal University of Paraíba. João Pessoa-PB, 2018.

Currently, the research involving lanthanide ions has grown considerably, as well as its applications, since its use as in molecular devices light converters and biomarkers. In this perspective, the present work involves the synthesis, characterization and photophysical investigation of lanthanide ions complexes containing *N*-lauroyl-2-aminopyridines. The study was conducted through an exploratory and descriptive research. The *N*-lauroyl-2-aminopyridine (NL2AP) and *N*-lauroyl-2-aminopyrimidine (NL2APM) linkers were characterized. The complexes containing Eu^{3+} and Gd^{3+} tris- β -diketonates (4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione - BTF and 1- (2-thenoyl), 3,3,3-trifluoroacetone - TTA) and amides (NL2AP and NL2APM) were characterized by thermogravimetric analysis and infrared vibrational and luminescence spectroscopies. The complexes [Eu (BTF)₃(NL2APM)] and [Eu (TTA)₃(NL2AP)] presented high quantum efficiency, $\eta = 91.4$ and 88.3% , respectively. All the complexes presented high values for the parameters of intensity Ω_2 and Ω_4 , and high lifetimes, relative to the analogous series involving NA2AP (*N*-acetyl-2-aminopyridine) and NA2APM (*N*-acetyl-2-aminopyrimidine). However, this is an unexpected result, since the predominance of non-radiative decay of luminescence in the compounds that present long chain. Therefore, the synthesized complexes present applicability as membrane biomarkers due to the lipophilic character and high luminescence.

Key-words: Lanthanides; Luminescence; *N*-lauroyl-2-aminopyridine; *N*-lauroyl-2-aminopyrimidine.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2AP	2-aminopiridina
2APM	2-aminopirimidina
A_{nrad}	Taxa de decaimento não-radiativo
A_{rad}	Taxa de decaimento radiativo
A_{total}	Taxa de decaimento total
BTF	4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodionato,
TTA	4,4,4-trifluoro-1-(2-tenoil)-1,3-butanodionato
CCDA	Cromatografia em Camada Delgada Analítica
CHN	Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
DMCLs	Dispositivos Moleculares Conversores de Luz
ESI-MS	Espectrometria de massas por <i>eletrospray</i>)
Ln^{3+}	Lantanídeo trivalente
Eu^{3+}	Európio trivalente
Gd^{3+}	Gadolínio trivalente
NA2AP	<i>N</i> -2-acetilaminopiridina (<i>N</i> -acetil-2-aminopiridina)
NA2APM	<i>N</i> -2-acetilaminopirimidina (<i>N</i> -acetil-2-aminopirimidina)
NL2AP	<i>N</i> -2-dodecanoilaminopiridina (<i>N</i> -lauroil-2-aminopiridina)
NL2APM	<i>N</i> -2-dodecanoilaminopirimidina (<i>N</i> -lauroil-2-aminopirimidina)
OLEDs	Diodos Orgânicos Emissores de Luz
p.f.	Ponto de Fusão
R _f	Fator de Retenção
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

S_{ed}	Força de dipolo elétrico
S_{md}	Força de dipolo magnético
η	Eficiência quântica
Ω_2	Parâmetro de intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para Eu^{3+}
Ω_4	Parâmetro de intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ para Eu^{3+}
L	Ligante
β -dct	β -dicetona
QSAR	<i>Quantitative structure activity relationship</i> (relação quantitativa estrutura-atividade)
δ	Deslocamento químico
ν	Deformação axial
δ_a	Deformação angular
ω	Deformação fora do plano anelar
Å	Ångström
J	Constante de acoplamento para RMN em Hertz
m/z	Razão massa/carga
CDCl_3	Deuteroclorofórmio
η	Rendimento da reação
TG	Termogravimetria

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de sensibilização do centro metálico de um íon Ln^{3+}	1
Figura 2 – Fórmulas estruturais do ligantes β -dicetonatos 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona e 4,4,4-trifluoro-1-(2-tenoil)-1,3-butanodiona.	2
Figura 3 – Fórmulas estruturais dos derivados da 2-aminopiridina, NL2AP, NL2APM, NA2AP e NA2APM.	3
Figura 4 – Esquema simplificado do efeito antena (a) e transferência de energia em complexos com íons Eu^{3+} (b).	6
Figura 5 – Estruturas de ressonância dos N-acetilaminopirimidinas.	11
Figura 6 – Ligações de Hidrogênio entre NL2APM e Timina (a); Semelhanças entre o ligante NL2AP e a Guanina (b).	12
Figura 7 – Esquema de reação para a síntese da N-2-dodecanoilaminopiridina.	14
Figura 8 – Esquema de reação para a síntese da N-2-dodecanoilaminopirimidina.	15
Figura 9 – Síntese dos complexos Ln-tris substituídos.	16
Figura 10 – Espectro de massas ESI-MS do ligante NL2AP, obtido por $[\text{M}+1]$	21
Figura 11 – Espectro de massas ESI-MS do ligante NL2APM, obtido por $[\text{M}+1]$	22
Figura 12 – Espectro de ^1H RMN do ligante NL2AP, obtido a 400 MHz em CDCl_3	23
Figura 13 – Espectro de ^1H RMN do ligante NL2APM, obtido a 400 MHz em CDCl_3	24
Figura 14 – Esquema de eixo de simetria planar do anel pirimidínico.	25
Figura 15 – Espectros Vibracionais dos compostos NL2AP e NL2APM, na região do infravermelho.	25
Figura 16 – Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Ln}(\text{BTF})_3(\text{NL2AP})]$, obtidas no intervalo de 50-900 °C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.	27

Figura 17 – Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Ln}(\text{BTF})_3(\text{NL2APM})]$, obtidas no intervalo de 50-900 °C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.	28
Figura 18 – Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2APM})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2AP})]$, obtidas no intervalo de 50-900 °C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.	28
Figura 19 – Espectros Vibracionais dos compostos BTF, NL2AP e $[\text{Eu}(\text{BTF})_3(\text{NL2AP})]$, na região do infravermelho.	29
Figura 20 – Espectros Vibracionais dos compostos BTF, NL2APM e $[\text{Eu}(\text{BTF})_3(\text{NL2APM})]$, na região do infravermelho.	30
Figura 21 – Espectros Vibracionais dos compostos TTA, NL2AP e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2AP})]$, na região do infravermelho.	31
Figura 22 – Espectros Vibracionais dos compostos TTA, NL2APM e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2APM})]$, na região do infravermelho.	32
Figura 23 – Forma bidentada dos complexos com Ln^{3+} com as amidas, adaptado de (SILVA, 2015).	33
Figura 24 – Espectro de excitação do composto $[\text{Eu}(\text{BTF})_3(\text{NL2AP})]$, registrado em temperatura ambiente (300 K).	35
Figura 25 – Espectro de excitação do composto $[\text{Eu}(\text{BTF})_3(\text{NL2APM})]$, registrado em temperatura ambiente (300 K).	36
Figura 26 – Espectro de excitação do composto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2AP})]$, registrado em temperatura ambiente (300 K).	37
Figura 27 – Espectro de excitação do composto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2APM})]$, registrado em temperatura ambiente (300 K).	37
Figura 28 – Espectro de emissão do compostos $[\text{Eu}(\text{BTF})_3(\text{NL2AP})]$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	38
Figura 29 – Espectro de emissão do compostos $[\text{Eu}(\text{BTF})_3(\text{NL2APM})]$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	39

Figura 30 – Espectro de emissão do compostos [Eu(TTA) ₃ (NL2AP)], na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	39
Figura 31 – Espectro de emissão do compostos [Eu(TTA) ₃ (NL2APM)], na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	40
Figura 32 – Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de Eu-BTF, com piridinas, com emissão monitorada na transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, e excitação em 394 nm.	41
Figura 33 – Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de Eu-BTF, com pirimidinas, com emissão monitorada na transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, e excitação em 394 nm.....	42
Figura 34 – Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de Eu-TTA, com piridinas, com emissão monitorada na transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, e excitação em 394 nm.	42
Figura 35 – Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de Eu-TTA com pirimidinas, com emissão monitorada na transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, e excitação em 394 nm.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Atribuições dos deslocamentos químicos para os ligantes NL2AP e NL2APM.....	22
Tabela 2 – Dados termoanalíticos dos complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+}	34
Tabela 3 – Atribuições nos espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes e complexos de Eu^{3+}	34
Tabela 4 – Intervalos das transições intraconfiguracionais dos complexos de Eu^{3+} e parâmetros de intensidade.....	45

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO.....	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 GERAL	3
1.1.2 ESPECÍFICOS	3
2. REFERENCIAL TEÓRICO	4
2.1 PROPRIEDADES GERAIS DOS LANTANÍDEOS	4
2.2 EFEITO ANTENA.....	5
2.3 TRANSIÇÕES INTRACONFIGURACIONAIS $f \rightarrow f$	6
2.4 LIGANTES N-LAUROIL-2-AMINOPYRIDINAS.....	10
2.5 PROCESSO DE DESATIVAÇÃO NÃO-RADIATIVO DA LUMINESCÊNCIA .	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
3.1 TIPO DE PESQUISA.....	13
3.2 SÍNTESE DE SAIS DE LANTANÍDEOS.....	13
3.3 SÍNTESE DOS LIGANTES.....	13
3.3.1 SÍNTESE DA N-2-DODECANOILAMINOPYRIDINA	14
3.3.2 SÍNTESE DA N-2-DODECANOILAMINOPYRIMIDINA	14

3.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS.....	15
3.4.1 SÍNTESE DOS COMPLEXOS HIDRATADOS	16
3.4.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS SUBSTITUÍDOS	17
3.5 ANÁLISES INSTRUMENTAIS.....	18
3.5.1 ESPECTROMETRIA DE MASSAS (ESI-MS).....	18
3.5.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	19
3.5.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	19
3.5.4 ANÁLISE TÉRMICA	19
3.6 PROPRIEDADES LUMINESCENTES.....	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES E COMPOSTOS DE Ln ³⁺	20
4.1.1 N-2-DODECANOILAMINOPYRIDINA E N-2-DODECANOILAMINOPYRIMIDINA	20
4.1.1.1 ESPECTROMETRIA DE MASSAS	20
4.1.1.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	22
4.1.1.3 ANÁLISE DE VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	24
4.1.2. COMPOSTOS DE Ln ³⁺	25
4.1.2.1 ANÁLISE TÉRMICA	26
4.1.2.1.1 [Ln(BTF) ₃ (NL2AP)]	26
4.1.2.1.2 [Ln(BTF) ₃ (NL2APM)]	27
4.1.2.1.3 [Eu(TTA) ₃ (NL2AP)] e [Eu(TTA) ₃ (NL2APM)]	28
4.1.2.2 ANÁLISE DE VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	29
4.1.2.2.1 [Eu(BTF) ₃ (NL2AP)]	29
4.1.2.2.2 [Eu(BTF) ₃ (NL2APM)]	29
4.1.2.2.3 [Eu(TTA) ₃ (NL2AP)]	30
4.1.2.2.4 [Eu(TTA) ₃ (NL2APM)]	31

4.2 ANÁLISE DE LUMINESCÊNCIA DOS COMPOSTOS	35
4.2.1 ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DOS COMPOSTOS DE Eu (III).....	35
4.2.1.1 ESPECTROS DE EXCITAÇÃO.....	35
4.2.1.2 ESPECTROS DE EMISSÃO	37
4.2.1.3 CURVAS DE TEMPO DE VIDA.....	40
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	46
5.1 CONCLUSÕES	46
5.2 PERSPECTIVAS	46
6. REFERÊNCIAS.....	47

1. INTRODUÇÃO

As pesquisas envolvendo íons lantanídeos e suas propriedades luminescentes vêm crescendo bastante nos últimos anos, e a vasta utilização desses compostos despertam o interesse dos mais diversos grupos científicos em todo o mundo. A aplicabilidade dos complexos de lantanídeos se dá em dispositivos moleculares conversores de luz – DMCL (MARQUES, 2014)(TEOTONIO, 2004)(ZAIİM et al., 2014), vidros luminescentes (MALLUR et al., 2017), catalisadores multifuncionais (BATISTA et al., 2013) e algumas aplicações biológicas como marcadores em bioimagem. Esses íons lantanídeos têm sua luminescência sensibilizada pelo uso de ligantes orgânicos que absorvem energia na forma de radiação e transferem intrassistema para o centro metálico que emite na forma radiativa, como podemos ver na **Figura 1**, mecanismo esse chamado efeito antena (DE SÁ et al., 2000).

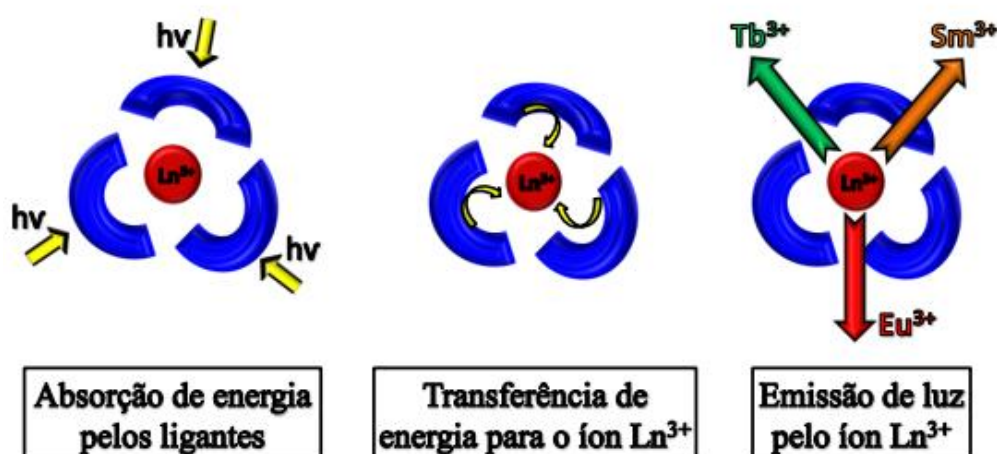


Figura 1 – Esquema de sensibilização do centro metálico de um íon Ln^{3+} .

Nesse contexto, para o desenvolvimento racional de dispositivos moleculares conversores de luz de alta eficiência quântica e de elevada

luminescência se faz necessário o estudo experimental de novos complexos à de íons lantanídeos. Para esse estudo foi considerado “antenas” que possibilitem a transferência de energia para o centro metálico. Dentre elas, podemos destacar as β -dicetonas 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona e 4,4,4-trifluoro-1-(2-tenoil)-1,3-butanodiona presentes na **Figura 2**.

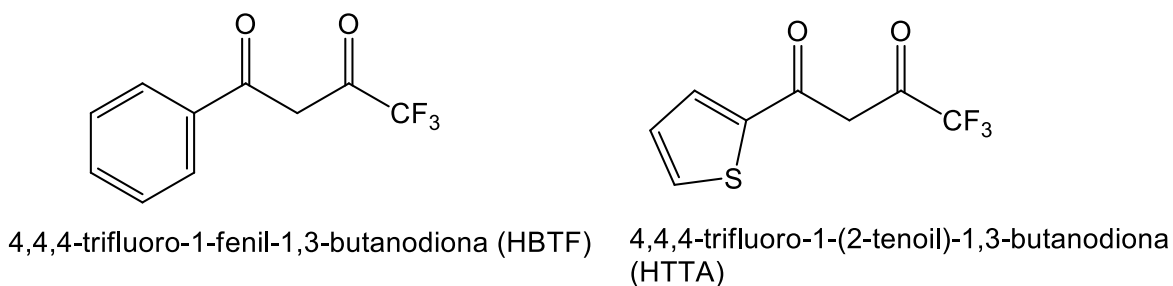


Figura 2 – Fórmulas estruturais do ligantes β -dicetonatos 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona e 4,4,4-trifluoro-1-(2-tenoil)-1,3-butanodiona.

As amidas derivadas da 2-aminopiridina e 2-aminopirimidida destacadas na **Figura 3**, NL2AP e NL2APM bem como *N*-acetil-2-aminopiridina (NA2AP) e *N*-acetil-2-aminopirimidina (NA2APM).

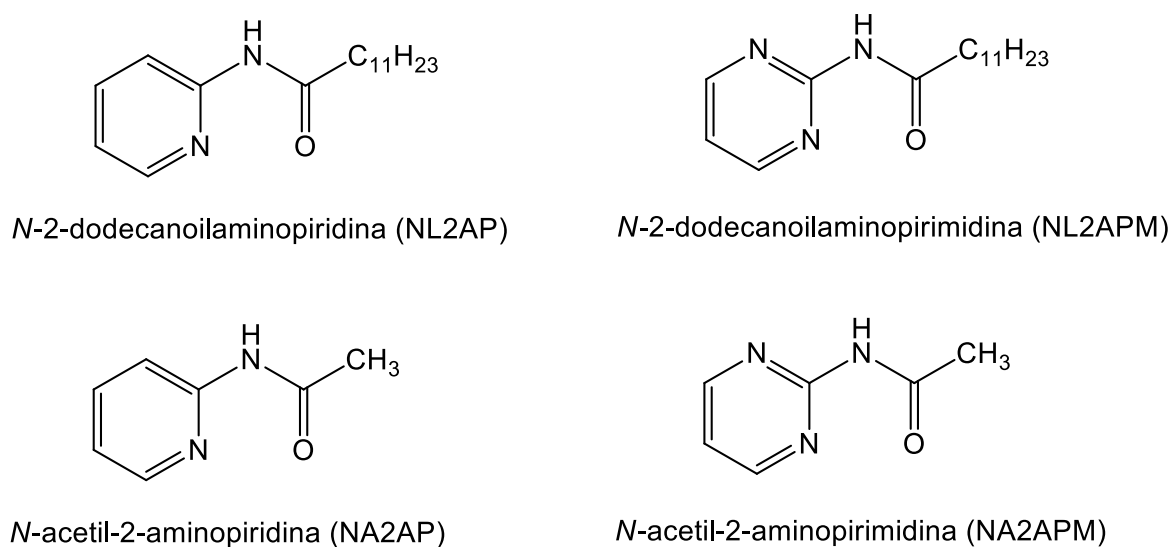


Figura 3 – Fórmulas estruturais dos derivados da 2-aminopiridina, NL2AP, NL2APM, NA2AP e NA2APM.

Os complexos elencados envolvendo a utilização de NL2AP e NL2APM podem ser utilizados como biomarcadores, por terem grande semelhança com os complexos presentes em (DASARI et al., 2016), que são bons ligantes a DNA e a proteínas, sendo utilizados como agentes fototerapêuticos, diagnósticos e biomarcadores celulares. Característica semelhante a esse ensaio foi desenvolvida por (WU et al., 2014) que obteve sucesso no uso de complexos com Eu^{3+} e Ir^{3+} como biomarcadores linfáticos *in vivo*.

Entretanto, se faz necessário um estudo de citotoxicidade para os ensaios *in vitro*, *ex vivo* ou *in vivo* para determinar os limites de seu uso como biomarcadores e se interagem com componentes celulares não-alvos, havendo, possivelmente, um efeito estocástico e acumulativo nos sistemas empregados.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 GERAL

Objetivamos, no presente projeto, investigar as propriedades luminescentes de complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} com ligantes orgânicos aromáticos que possam atuar como “antenas”. Utilizando diferentes ligantes, podemos sintonizar a estrutura de níveis das antenas. Os resultados a serem obtidos no presente programa de pesquisa podem contribuir para um melhor entendimento dos processos combinados de ativação da luminescência em compostos de coordenação de íons lantanídeos, além de desenvolvimento racional de materiais luminescentes que possam ser aplicados como biomarcadores e bioimagens.

1.1.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar ligantes do tipo $O=C(NHR)C_{11}H_{23}$, sendo R = 2-piridil ou 2-pirimidil;
- Sintetizar complexos de fórmula $[Ln^{3+}(\beta)_3L]$, onde β corresponde a uma β -dicetona (BTF e TTA), L corresponde a um dos ligantes sintetizados no item anterior e Ln^{3+} , aos íons Eu^{3+} e Gd^{3+} . Os complexos de Gd^{3+} serão usados como mímicos para os de Eu^{3+} , na determinação da estrutura de níveis dos ligantes coordenados;
- Sintetizar complexos com L igual a *N*-acetil-2-aminopiridina e *N*-acetil-2-aminopirimidina e as β -dicetonas (BTF e TTA) para comparar com os complexos acima relatados.
- Estudar as propriedades fotofísicas dos complexos sintetizados, por espectroscopia de absorção, de excitação e emissão da luminescência, assim como medidas de tempos de vida dos estados emissores.
- Caracterizar os compostos através das técnicas ESI-MS, RMN 1H , infravermelho e TG.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 PROPRIEDADES GERAIS DOS LANTANÍDEOS

De acordo com (BÜNZLI, 2014) as propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes, isto é uma consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível $4f$. Porém, para os íons trivalentes (Ln^{3+}) este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^N$ ($N = 1 - 14$). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em $[Xe] 4f^N$ e através desta, pode-se observar que os orbitais $4f$ estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais $5s$, $5p$, devido a isso os íons

lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico e bandas finas nos espectros de emissão relacionadas as transições $4f-4f$.

A luminescência por excitação direta do íon lantanídeo é pouco eficiente, porque os íons lantanídeos não têm absortividades molares altas; então, usa-se um ligante que absorve luz e este transfere energia para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência. Deste modo, ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central (BÜNZLI, 2014). Na linguagem dos espectroscopistas este efeito é conhecido como “efeito antena”. A eficiência da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química do ligante coordenado ao íon lantanídeo (FAUSTINO et al., 2013).

Os íons Ln^{3+} são maiores, portanto, há um aumento do número de coordenação, em relação a outros íons trivalente, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns observados (BÜNZLI, 2014).

2.2 EFEITO ANTENA

No tocante à transferência de energia intramolecular, ou seja, entre espécies de uma mesma molécula, complexos metálicos são especialmente estudados por sua grande variedade. Dentre os compostos, os complexos contendo íons lantanídeos (Ln^{3+}) têm sua luminescência explicada pela transferência de energia oriunda do ligante, fenômeno já definido algumas vezes como efeito antena, **Figura 4 (a)**, que promove um aumento da intensidade luminescente do centro metálico graças à eficiente absorção de energia por parte do ligante. O processo através do qual a energia parte do ligante até alcançar o nível emissor do íon Ln^{3+} de diferentes complexos pode ser explicado por basicamente três mecanismos, onde a diferença entre eles é a eficiência de fenômenos como conversão interna, transferência de energia ligante–íon Ln^{3+} e retrotransferência íon Ln^{3+} –ligante (DE SÁ et al., 2000)(FAUSTINO et al., 2013). Em especial temos na **Figura 4 (b)** as transições intraconfiguracionais para o Eu^{3+} e o decaimento radiativo do estado excitado $^5\text{D}_0$ para $^7\text{F}_J$, com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4.

Nos estágios de transferência presentes na **Figura 4 (a)** podemos ver as trajetórias **a**, que o estado excitado S_1 do ligante transfere energia para o

estado $|4\rangle$, povoando o estado $|2\rangle$, que decai radioativamente para o estado fundamental, **b**, onde o estado excitado S_1 do ligante transfere energia não radioativa para o estado $|4\rangle$, que retrotransfere energia ao estado T_1 do ligante que transfere para o estado $|3\rangle$ e em seguida para $|2\rangle$ do íon Ln^{3+} e decai para o estado fundamental, e **c**, onde o estado excitado S_1 do ligante decai não-radioativamente para o estado T_1 , que transfere energia para os estados $|3\rangle$, povoando o estado $|2\rangle$ e decai para o estado fundamental de forma radioativa (VASCONCELOS, 2015).

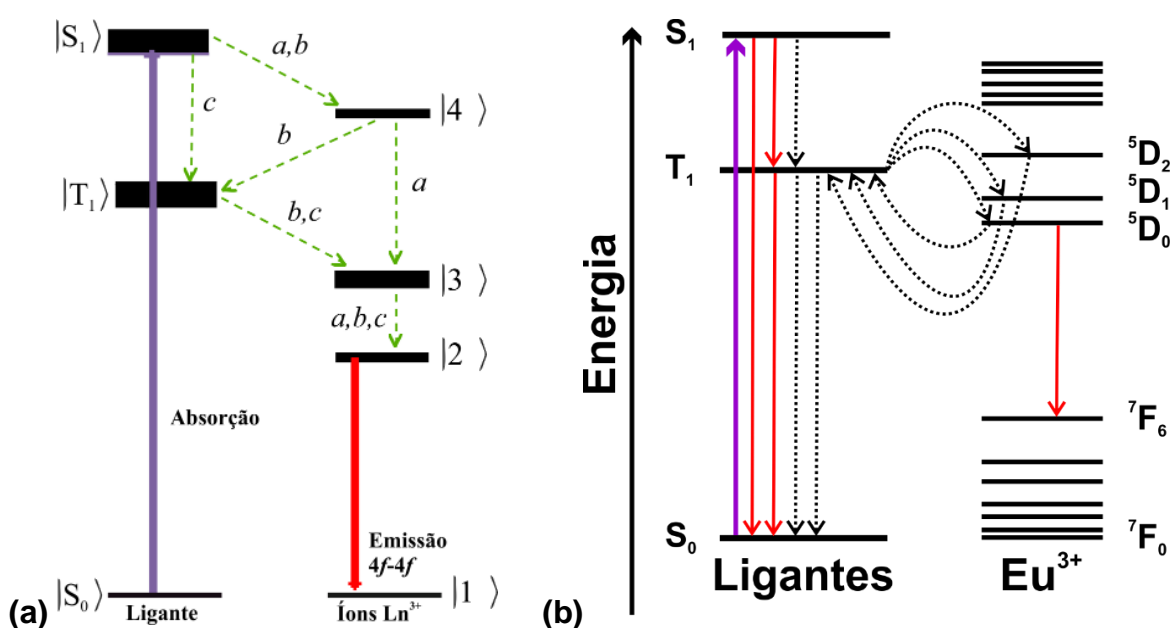


Figura 4 – Esquema simplificado do efeito antena **(a)** e transferência de energia em complexos com íons Eu^{3+} **(b)**.

2.3 TRANSIÇÕES INTRACONFIGURACIONAIS $f \rightarrow f$

Judd e Ofelt desenvolveram uma teoria das intensidades para as transições $f \rightarrow f$ (JUDD, 1962)(OFELT, 1962). A **Equação (1)** está associada às transições por dipolo elétrico forçado e magnético:

$$A_{JJ'} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left[n \frac{(n^2+2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right] \quad (1)$$

em que e é a carga do elétron, ω é a frequência angular das transições $J \rightarrow J'$, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , c é a velocidade da luz, n o índice de refração dos meios, S_{ed} e S_{md} são respectivamente as forças de dipolo elétrico e magnético, presentes nas equações **Equação (2)** e **Equação (3)** a seguir:

$$S_{ed} = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle J' || U^{(\lambda)} || J \rangle^2 \quad (2)$$

$$S_{md} = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \langle \alpha' J' || L + 2S || \alpha J \rangle^2 \frac{1}{(2J+1)} \quad (3)$$

sendo Ω_{λ} os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, que dependem do ambiente químico em torno do íon, de acordo com sua estrutura eletrônica e são definidos na **Equação (4)** como:

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda+1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t+1)} \quad (4)$$

Os valores dados anteriormente por (JUDD, 1962) foram modificados por (MALTA; CARLOS, 2003), sendo adicionado as quantidades relativas ao acoplamento dinâmico (DA), presentes da **Equação (5)**:

$$B_{\lambda tp} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) Y_p^t - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^{\lambda} \rangle (1 - \sigma_{\lambda}) \langle 3 || C^{(\lambda)} || 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad (5)$$

em que ΔE corresponde a diferença de energia entre os baricentros das configurações $4f^{N-1}5d^1$ e $4f^N$, σ_λ são os fatores de blindagem, $\theta(t,\lambda)$ são fatores numéricos para cada íon e $C^{(\lambda)}$ é o operador tensorial (λ) de Racah. A dependência dos termos $B_{\lambda tp}$, relativas ao DA, com as interações químicas ligante-metal e com a geometria está nos parâmetros Γ_p^t e γ_p^t , presentes nas **Equação (6)** e **Equação (7)** são dadas:

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \quad (6)$$

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \sum_j \rho_j \left(\frac{2}{1+\rho_j} \right)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \quad (7)$$

onde os índices j denotam os ligantes, e g_j e α_j seus respectivos valores de carga e polarizabilidades, ρ_j como magnitude de “*overlap*” entre os orbitais do ligante e os orbitais $4f$.

O valor do coeficiente de emissão espontânea $A_{0 \rightarrow J}$ para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, do íon Eu^{3+} , permitida por dipolo magnético, é determinado, experimentalmente, por meio da expressão da **Equação (8)**:

$$A_{0 \rightarrow J} = 0,31 \cdot 10^{-11} n^3 \sigma^3 \quad (8)$$

tendo n , o índice de refração do meio, que para compostos sólidos encontra-se próximo a 1,5, e σ a energia do baricentro.

Os coeficientes de emissão espontânea para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2; 4$ e 6) de dipolo elétrico forçado podem ser determinados através da relação de áreas entre as bandas do espectros, mostrado na **Equação (9)** abaixo (MALTA et al., 1997):

$$A_{0 \rightarrow J} = A_{0 \rightarrow 1} \frac{S_{0 \rightarrow J}}{S_{0 \rightarrow 1}} \frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} \quad (9)$$

em que $S_{0 \rightarrow J}$ é a área sob a curva associada à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, assim, o coeficiente de emissão espontânea de Einstein pode ser determinado com base na teoria de Judd-Ofelt.

O tempo médio que uma espécie emissora (Ln^{3+}) permanece no estado excitado é denominado tempo de vida, podendo ser determinado a taxa de decaimento desse tempo de vida (τ), do estado emissor 5D_0 , mostrado na **Equação 10** abaixo:

$$\frac{1}{\tau} = A_{total} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (10)$$

sendo A_{total} é a taxa total de decaimento, A_{rad} a taxa de transição relativa e A_{nrad} a taxa de transição não-radiativa, que pode ser calculada experimentalmente pela diferença da A_{total} e a A_{rad} . Os valores de A_{rad} são determinados pela **Equação 11**:

$$A_{rad} = \sum_{J=1, 2 e 4} A_{0 \rightarrow J} \quad (11)$$

Para a determinação da eficiência quântica (η) do nível emissor são necessárias as contribuições radiativas e não-radiativas, podendo ser expresso na **Equação 12**, abaixo:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{total}} = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (12)$$

Os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2; 4$ e 6), determinados através do nível emissor 5D_0 para os níveis 7F_J do íon Eu^{3+} , **Equação 13**, tem contribuições do mecanismo dipolo-elétrico forçado e do DA nas respectivas transições (COTTON, 2006):

$$\Omega_\lambda = \frac{4e^2\sigma^3 A_{0,J}}{3hc^3\chi \langle {}^7F_J || U^{(k)} || {}^5D_0 \rangle^2} \quad (13)$$

onde χ é o fator de correção de Lorentz para o campo local [$\chi = n(n^2 + 2)^{2/9}$], que relaciona o n do meio e o quadrado dos elementos da matriz reduzidos representado por $\langle {}^7F_J || U^{(k)} || {}^5D_0 \rangle^2$ com $\lambda = 2, 4$ e 6 .

Para comparar a intensidade relativas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, com $J = 0$ e 2 , se faz uso do parâmetro R_{02} , tal parâmetro é calculado pela razão da intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ pela intensidade da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. De tal modo essa razão implica em uma medida de mistura de estados de acoplamento intermediário 7F_0 componentes do estado 7F_2 .

2.4 LIGANTES N-LAUROIL-2-AMINOPIRIDINAS

Os ligantes derivados das 2-aminopirinas com cadeia longa de 12 carbonos oriundas do cloreto de lauroíla apresentam alto poder quelante para íons lantanídeos, conforme as formas de ressonância apresentados na **Figura 5** assim como as β -dicetonatos, favorecendo a coordenação bidentada (N--Ln--O=C), muito embora a investigação do caráter monodentado ainda seja pertinente.

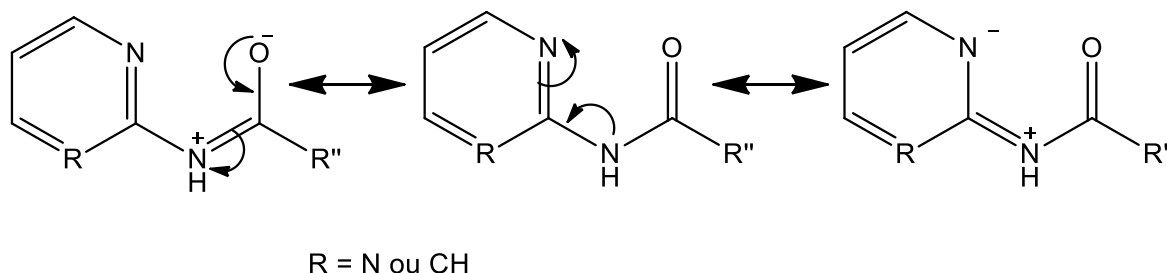


Figura 5 – Estruturas de ressonância dos *N*-acetilaminopirimidinas.

O ligante NL2AP assim como outros derivados do ácido laurico apresentam atividade antimicrobiana *in vitro* contra *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Candida albicans* e *Aspergillus niger*, desenvolvendo através de estudo QSAR através de múltiplos alvos (SAROVA et al., 2011). Esse ligante é uma ótima escolha para estudos *in vitro* contra cepas virulentas de bactérias e fungos. Compostos semelhantes podem ser utilizados, devido a sua cadeia longa de carbonos, como substrato para nanocristais de ouro (AHERNE; RAO; FITZMAURICE, 1999), possibilitando serem envolvidos em microemulsões e micelas, livres ou coordenadas a metais.

O ligante NL2APM possui uma peculiaridade, pois demonstram eficiência de 23 ± 3 % no combate de bactérias Gram negativas em bioensaios, em especial por sua seletividade frente a *Pseudomonas aeruginosa*, diminuindo as quantidades de piocianina, substância bioluminescente produzida pela bactéria, atestando a inibição da mesma (BASSLER et al., 2017). O composto NL2APM apresenta estrutura bastante semelhante a base nitrogenada púrica guanina (CLOWNEY et al., 1996), mostrada em **(b)**, **Figura 6**, que possui na sua estrutura a presença de uma pirimidina, fato este que possibilite a incorporação nuclear aos microrganismos e mudança nas suas sínteses proteicas. Entretanto a estrutura da NL2APM pode realizar ligação de Hidrogênio, mostrada em **(a)** com Timina ou Uracila, **Figura 6**, devido a presença de dois Nitrogênios alternados.

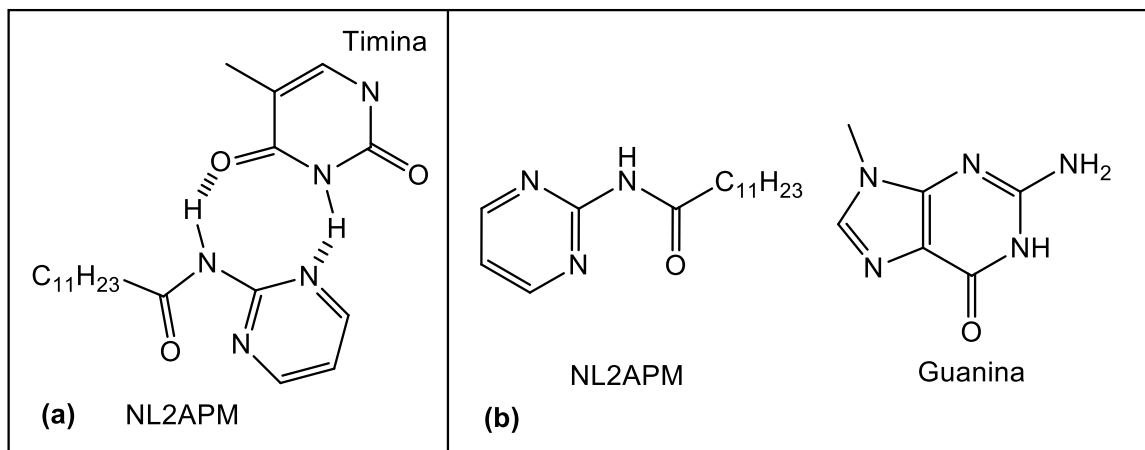


Figura 6 – Ligações de Hidrogênio entre NL2APM e Timina **(a)**; Semelhanças entre o ligante NL2AP e a Guanina **(b)**.

2.5 PROCESSO DE DESATIVAÇÃO NÃO-RADIATIVO DA LUMINESCÊNCIA

Essencialmente a eficiência quântica depende da diferença entre as energias do estado emissor do íon metálico e o maior subnível do seu estado fundamental ou acceptor multiplete (BUNZLI; ELISEEVA, 2011). Quanto menor for esse intervalo mais facilmente será o decaimento por processos não-radiativos de desativação, por exemplo, através de vibrações de ligação presente no ligantes, particularmente aqueles com alta energia como O-H, N-H ou C-H. Os fônons desativadores envolvidos podem ser descritos na **Equação 14**:

$$k^{\text{vibr}}(T) = k^{\text{vibr}}(0) (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})^{-i} \text{ com } i = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \quad (14)$$

onde k_B sendo a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \sim 0,695 \text{ cm}^{-1}$), i sendo o número necessário de fônons para preencher o intervalo, e $k^{\text{vibr}}(0)$ a taxa espontânea em 0 K, dependente da ordem n do processo (BUNZLI; ELISEEVA, 2011). A criação de fônons (5 ou 6 fônons para o caso de complexos do íon Eu^{3+}), podem causar o despovoamento dos estados excitados, tornando os processos de fotoluminescência nos complexos ineficientes (FAUSTINO, 2005).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 TIPO DE PESQUISA

O presente trabalho se enquadra em um programa de pesquisa exploratória e descritiva do tipo experimental de caráter qualitativo e quantitativo.

3.2 SÍNTESE DE SAIS DE LANTANÍDEOS

Os nitratos e cloretos de Eu^{3+} e Gd^{3+} são preparados a partir da redução dos óxidos do tipo Ln_2O_3 com ácido clorídrico.

Adicionou-se cerca de 1 g de óxido (Eu_2O_3 ou Gd_2O_3), 2,82 mmol e 1,40 mmol, respectivamente, e com o ácido clorídrico em excesso, completando-se o volume para cerca de 10 mL de água deionizada. Em seguida a mistura foi deixada em aquecimento até a evaporação de toda água, tendo o cuidado de não deixar secar totalmente. Repetiu-se o procedimento de diluição e secagem até atingir pH igual a 5. Em seguida, dissolveu-se o sal em etanol. A solução resultante foi padronizada com EDTA a uma concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e sendo o indicador alaranjado de xilenol utilizado no processo.

3.3 SÍNTESE DOS LIGANTES

Os ligantes foram sintetizados a partir de procedimentos previamente descritos na literatura, a exemplo das antenas (NA2AP) adaptado de (FAUSTINO, 2001) e (NL2APM) adaptado de (HELGEN; BOCHET, 2006), que são preparadas a partir da reação da 2-aminopiridina e 2-aminopririmidina, respectivamente, com cloreto de lauroíla, seguindo procedimento de Schotten-Balmann (GEORG et al., 1994).

3.3.1 SÍNTESE DA N-2-DODECANOILAMINOPIRIDINA

N-2-dodecanoilaminopiridina $C_{17}H_{28}N_2O$ (NL2AP): Em uma solução de 2-aminopiridina recristalizada (2,5605 g, 27,205 mmol) em clorofórmio (20 mL) e adicionado piridina (12 mL) em baixa temperatura (~ 0 °C) e sob agitação foi adicionado lentamente 5,6516 g (6,42 mL, 27,205 mmol) de cloreto de lauroíla ($C_{12}H_{23}OCl$) por gotejamento, esquematizado na **Figura 7**, observado robusta reação. O meio reacional foi lavado com solução de NaOH e separado as fases, a fase orgânica foi tratada com $NaSO_4$ anidro, a mesma foi filtrada e rotoevaporada e formado um sólido branco. O produto foi solubilizado em uma mistura 5mL:10mL de clorofórmio:hexano e levada para recristalização sob resfriamento. Observou-se o crescimento de cristais brancos translúcidos e pontiagudos (0,743 g, $\eta = 9,8\%$) **Rf** 0,76 **p.f.** 49,7-50,6 °C **ESI-MS** m/z 277 (M^+ , 1), MS1(277) 260 (1), 191 (0), 177 (0), 161 (1), 147 (1), MS2(260) 242 (0), 231 (1), 191 (1), 177 (1), 173 (1), 161 (0), 147 (0), 133 (0) **1H RMN** (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ 8,77 (s, 1H), 8,24-8,28 (m, 2H), 7,69-7,73 (dd, $J = 7,16$ Hz, 1H) 7,02-7,05 (dd, $J = 4,92$ Hz, 1H), 2,38 (t, 2H), 1,72 (qui., 2H), 1,19-1,41 (m, 16H), 0,88 (t, 3H) **IV KBr** (cm^{-1}) 3353, 3128, 3064, 2955, 2917, 2848, 1685, 1579, 1527, 1469, 1436, 773, 570.

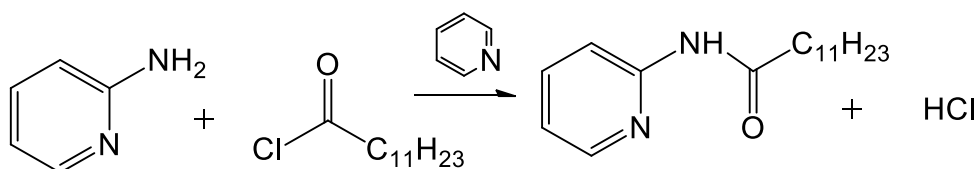


Figura 7 – Esquema de reação para a síntese da N-2-dodecanoilaminopiridina.

3.3.2 SÍNTESE DA N-2-DODECANOILAMINOPIRIMIDINA

N-2-dodecanoilaminopirimidina $C_{16}H_{27}N_3O$ (NL2APM): Reação adaptada de (HELGEN; BOCHET, 2006). Em uma solução de 2-aminopirimidina (2APM) recristalizada (2,5607 g, 26,947 mmol) em clorofórmio (20 mL) e adicionada piridina (2,2 mL) em baixa temperatura (~ 7 °C) e sob agitação foi adicionado lentamente 5,8782 g (6,38 mL, 26,947 mmol) de cloreto de lauroíla ($C_{12}H_{23}OCl$) por

gotejamento, conforme esquematizado na **Figura 8**, observado robusta reação sob baixa temperatura durante 30 minutos, em seguida o sistema foi colocado apenas sob agitação por 12 horas (*overnight*) à temperatura ambiente. O meio reacional foi lavado com solução de Na₂CO₃ a 5%, separado as fases. A fase orgânica foi tratada com NaSO₄ anidro, a mesma foi filtrada e rotoevaporada e formado um sólido branco. O produto foi solubilizado em acetato de etila (15mL) e levado para recristalização sob resfriamento. Observou-se o crescimento de cristais algodonosos brancos (4,8734 g, η = 64,8%) **Rf** 0,83 **p.f.** 84,6-88,8 °C **ESI-MS** *m/z* 278 (M⁺, 1), MS1(300) 267 (0), 239 (6), 226 (0), 211 (0), 205 (0), 187 (0), 174 (0), 155 (0), 143 (0), 134 (0), 128 (0), 117 (0) **¹H RMN** (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ 9,61 (s, 1H), 8,59-8,60 (d, J= 4,9 Hz, 2H), 6,94 (t, 1H), 2,73 (t, 2H), 1,69 (*qui.*, 2H), 1,11-1,40 (*m*, 16H), 0,82 (t, 3H) **IV KBr** (cm⁻¹) 3216, 3093, 3068, 2959, 2920, 2848, 1689, 1583, 1523, 1469, 1449, 813, 630.

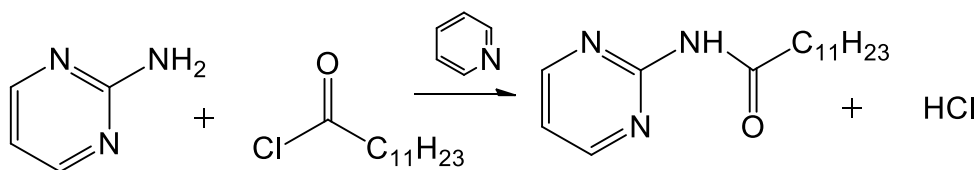


Figura 8 – Esquema de reação para a síntese da *N*-2-dodecanoilaminopirimidina.

3.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS

Os complexos a serem investigados foram preparados mediante procedimentos descritos na literatura padrão envolvendo β -dicetonatos (TEOTONIO, 2004) e amidas derivadas da 2-amino-piridina (JESUS, 2013).

Os complexos seguiram fórmula [Ln(β -dct)₃(L)], com Ln = Eu e Gd, β -dct = TTA e BTF e L = NL2AP; NL2APM; NA2AP e NA2APM, conforme ilustrado na **Figura 9**.

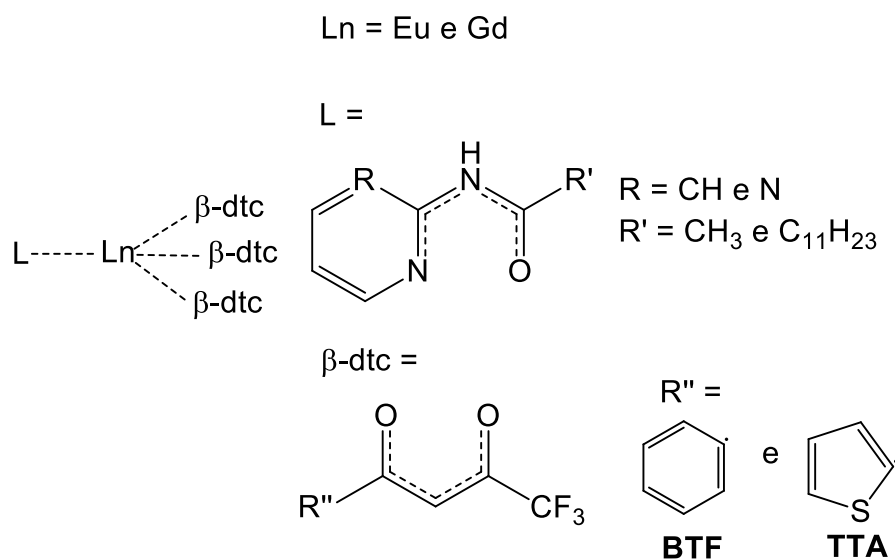


Figura 9 – Síntese dos complexos Ln-tris substituídos.

A síntese dos complexos $[\text{Ln}(\text{BTF})_3(\text{NL2AP})]$; $[\text{Ln}(\text{BTF})_3(\text{NL2APM})]$ e $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{NL2AP})]$; $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{NL2APM})]$ se deram a partir da síntese de um complexo hidratado precursor $[\text{Ln}(\text{BTF})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Ln}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e sua posterior substituição das moléculas de água pelos ligantes NL2AP e NL2APM.

3.4.1 SÍNTESE DOS COMPLEXOS HIDRATADOS

$[\text{Eu}(\text{BTF})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$: Solubilizou-se ~ 2,0 g (9,0 mmol) de BTF (3 eq.) em acetona ajustando pH para com hidróxido de amônio para 7, solubilizou-se 1,0994 g (3,0 mmol) de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em água e foi levado para ultrassom por 10 minutos, verteu-se a primeira solução na segunda, realizou ajuste de pH para 5. Formou-se um óleo que foi tratado até a obtenção de um pó, o produto foi filtrado e seco.

$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$: Solubilizou-se ~ 2,0 g (8,9 mmol) de TTA (3 eq.) em acetona ajustando pH para com hidróxido de amônio para 7, solubilizou-se 1,1300 g (3,0 mmol) de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, verteu-se a primeira solução na segunda, realizou ajuste de pH para 5. Formou-se um pó amarelo, o produto foi filtrado e seco.

$[\text{Gd}(\text{BTF})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$: Solubilizou-se ~ 2,0 g (9,0 mmol) de BTF (3 eq.) em acetona ajustando pH para com hidróxido de amônio para 7, solubilizou-se 1,1499 g (3,0

mmol) de $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em água e foi levado para ultrassom por 10 minutos, verteu-se a primeira solução na segunda, realizou ajuste de pH para 5. Formou-se um óleo que foi tratado até a obtenção de um pó, o produto foi filtrado e seco.

[Gd(TTA)₃(H₂O)₂]: Solubilizou-se ~ 2,0 g (8,9 mmol) de TTA (3 eq.) em acetona ajustando pH para com hidróxido de amônio para 7, solubilizou-se 1,1147 g (3,0 mmol) de $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, verteu-se a primeira solução na segunda, realizou ajuste de pH para 5. Formou-se um pó amarelo, o produto foi filtrado e seco.

3.4.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS SUBSTITUÍDOS

[Eu(BTF)₃(NL2AP)]: A síntese do complexo [Eu(BTF)₃(NL2AP)] foi realizada com 0,3108 g (0,3726 mmol) de [Eu(BTF)₃(H₂O)₂] e solubilizando-se em acetona, 0,1029 g (0,3726 mmol) de NL2AP foi solubilizado em acetona, ajustado o pH para ~8,0 e vertido a segunda solução na primeira e deixado em repouso até formar um óleo amarelo, o mesmo foi recristalizado em hexano **IV KBr** (cm^{-1}) 3352, 3128, 3083, 2955, 2918, 2851, 1685, 1613, 1577, 1539, 1481, 1436, 1134, 771, 570.

[Eu(BTF)₃(NL2APM)]: A síntese do complexo [Eu(BTF)₃(NL2APM)] foi realizada com 0,4044 g (0,479 mmol) de [Eu(BTF)₃(H₂O)₂] e solubilizando-se em acetona, 0,1495 g (0,5269 mmol) de NL2APM, correspondente a 1,1 equivalente, foi solubilizado em acetona, ajustado o pH para ~8,0 e vertido a segunda solução na primeira e deixado em repouso até formar um sólido amarelo **IV KBr** (cm^{-1}) 3248, 3115, 3081, 2955, 2927, 2855, 1686, 1613, 1577, 1530, 1489, 1440, 1141, 810, 630.

[Eu(TTA)₃(NL2AP)]: A síntese do complexo [Eu(TTA)₃(NL2AP)] foi realizada com 0,4194 g (0,4923 mmol) de [Eu(TTA)₃(H₂O)₂] solubilizado em acetona, 0,1501 g (0,5415 mmol) de NL2AP, correspondente a 1,1 equivalente, foi solubilizado em acetona, ajustado o pH para ~8,0 e vertido a segunda solução na primeira e deixado em repouso até formar um óleo amarelo, o mesmo foi recristalizado em hexano **IV KBr** (cm^{-1}) 3352, 3120, 3080, 2960, 2924, 2852, 1676, 1668, 1575, 1467, 1438, 1411, 1132, 858, 785, 723.

[Eu(TTA)₃(NL2APM)]: A síntese do complexo [Eu(TTA)₃(NL2APM)] foi realizada com 0,4083 g (0,469 mmol) de [Eu(TTA)₃(H₂O)₂] e solubilizado em acetona, 0,1442 g (0,5104 mmol) de NL2APM, correspondente a 1,1 equivalente, foi solubilizado em acetona, ajustado o pH para ~8,0 e vertido a segunda solução na primeira e deixado em repouso até formar um óleo amarelo, o mesmo foi recristalizado em hexano **IV KBr** (cm⁻¹) 3305, 3113, 3084, 2954, 2922, 2852, 1676, 1668, 1575, 1467, 1438, 1411, 1141, 858, 785, 713.

[Gd(BTF)₃(NL2AP)]: A síntese do complexo [Gd(BTF)₃(NL2AP)] foi realizada com 0,3102 g (0,3697 mmol) de [Eu(BTF)₃(H₂O)₂] e solubilizado em acetona, 0,0812 g (0,3697 mmol) de NL2AP foi solubilizado em acetona, ajustado o pH para ~8,0 e vertido a segunda solução na primeira e deixado em repouso até formar um sólido amarelo.

[Gd(BTF)₃(NL2APM)]: A síntese do complexo [Gd(BTF)₃(NL2APM)] foi realizada com 0,4362 g (0,476 mmol) de [Gd(BTF)₃(H₂O)₂] e solubilizado em acetona, 0,1448 g (0,5236 mmol) de NL2APM, correspondente a 1,1 equivalente, foi solubilizado em acetona, ajustado o pH para ~8,0 e vertido a segunda solução na primeira e deixado em repouso até formar um sólido amarelo.

3.5 ANÁLISES INSTRUMENTAIS

3.5.1 ESPECTROMETRIA DE MASSAS (ESI-MS)

Os espectros de massas das amidas foram registrados no espectrômetro AmaZon X da Brucker, de baixa resolução, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise da UFPB, através da injeção direta e ionização por *spray* de elétrons, com fluxo de 3µL.min⁻¹, solubilizadas em clorofórmio. Esses espectros foram analisados e tratados com o programa Brucker Compass DataAnalysis 4.2. As análises das amidas foram realizadas utilizando clorofórmio.

3.5.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H das amidas foram registrados no espectrômetro Bruker Ascend 400 MHz, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise da UFPB, utilizando como solvente CDCl_3 para as amidas, os dados foram analisados e tratados com o programa SpinWorks 4. Para desenho das estruturas químicas e predição dos dados teóricos de RMN foi utilizado o programa ChemDraw Ultra 12.0.

3.5.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} em pastilhas de KBr, em um espectrofotômetro FTIR, modelo IRPrestige-21 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Química Orgânica Medicinal do Departamento de Química da UFPB, e tratados pelos programas EssentialFTIR[®] v3.50.169 e OriginPro 8[®].

3.5.4 ANÁLISE TÉRMICA

As curvas termogravimétricas dos complexos foram obtidas utilizando um analisador TGA-50, da Shimadzu, pertencente aos Laboratórios Unificados de Desenvolvimento e Ensaio de Medicamentos do Departamento de Ciências Farmacêuticas - UFPB. Para a realização das análises foram colocados em um porta-amostras aproximadamente 5,0 mg dos complexos. Os mesmos foram aquecidos a uma taxa de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura 50-900 $^\circ\text{C}$ em atmosfera de ar sintético, com uma vazão de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ contendo 50% de ar + 50% de N_2 . Os dados foram tratados utilizando os programas Tasy 60 do equipamento e OriginPro 8[®].

3.6 PROPRIEDADES LUMINESCENTES

Os estudos das propriedades luminescentes foram realizados mediante espectroscopia de excitação (310 a 590 nm) e emissão (570 a 720 nm)

da luminescência, assim como medidas de tempos de vida dos estados emissores, utilizando o equipamento Fluorolog-3 Horiba, pertencente ao Departamento de Química Fundamental da UFPE.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES E COMPOSTOS DE Ln^{3+}

4.1.1 *N*-2-DODECANOILAMINOPIRIDINA E *N*-2-DODECANOILAMINOPIRIMIDINA

4.1.1.1 ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Os ligantes NL2AP e NL2APM tiveram suas massas determinadas em módulo positivo $[M + 1]$ e foram obtidos respectivamente 277,25 m/z (MM = 276,22 g . mol⁻¹) e 278,04 m/z (MM = 277,22 g . mol⁻¹), **Figura 10** e **Figura 11**. Cada um desses picos sofreu sucessivas quebras e foram caracterizados na metodologia, sendo observado um decréscimo sucessivo de 14 m/z nos dois compostos, referente a quebra e liberação de ($\bullet\text{CH}_2$). A ionização por *spray* de elétrons é bastante branda, não possibilitando a visualização de todos os fragmentos ionizados e assim impedir o desenvolvimento de um diagrama de fragmentação como observado em (FAUSTINO, 2001) para o ligante NL2AP.

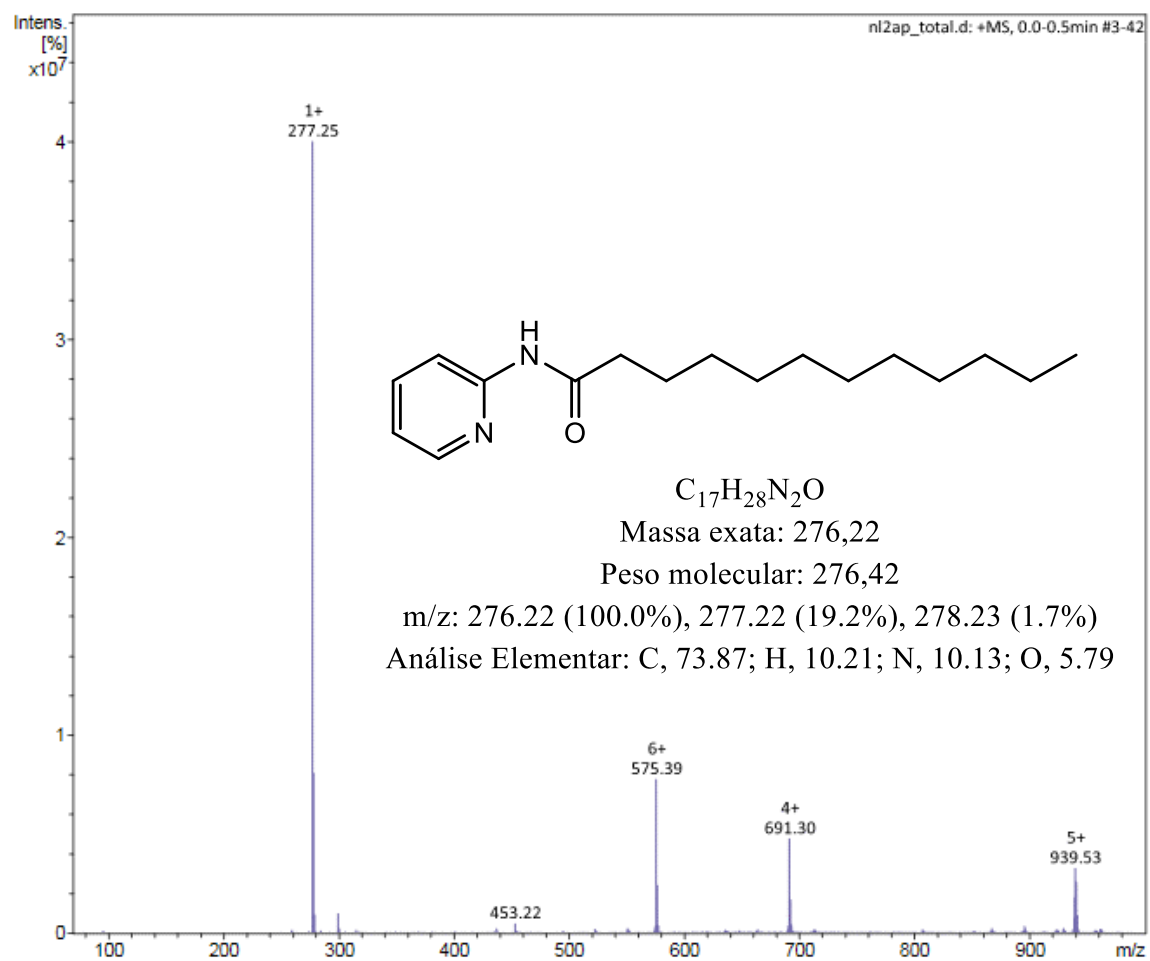


Figura 10 – Espectro de massas ESI-MS do ligante NL2AP, obtido por [M+1].

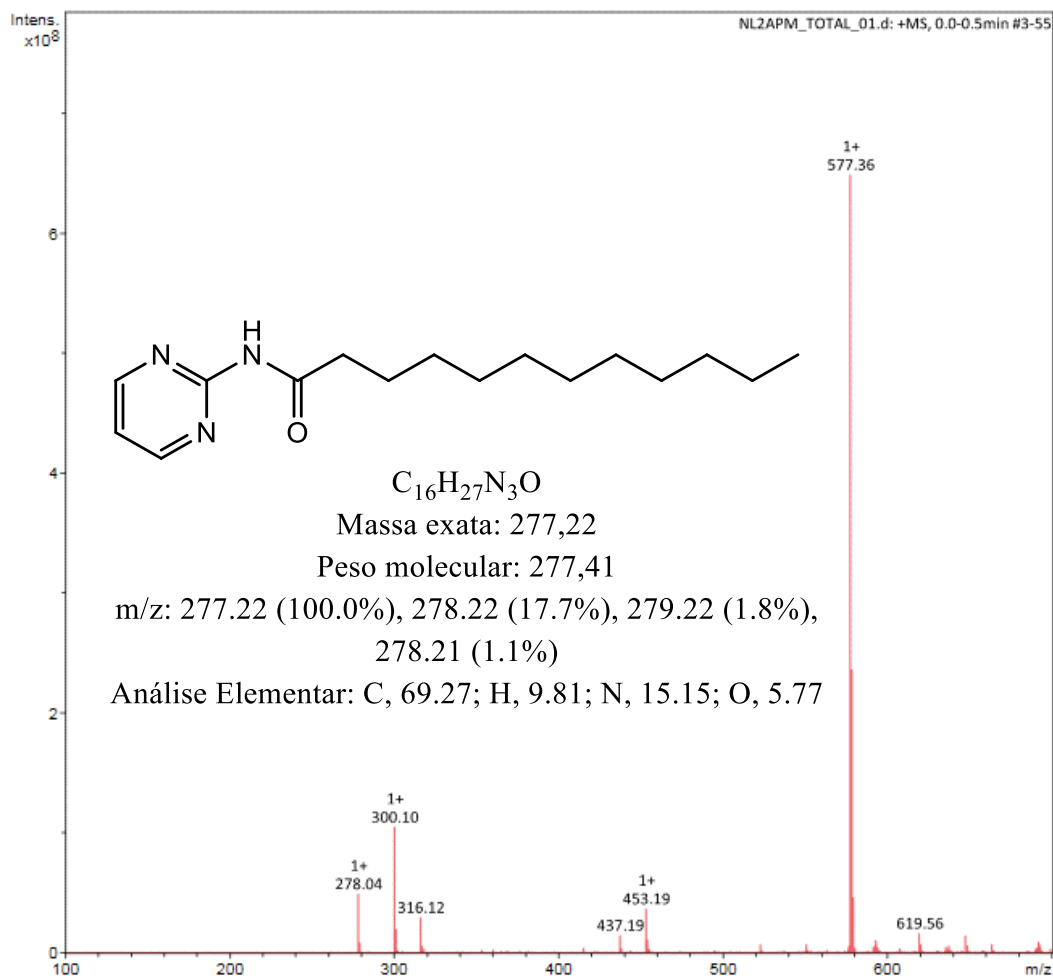


Figura 11 – Espectro de massas ESI-MS do ligante NL2APM, obtido por [M+1].

4.1.1.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os espectros de RMN de ^1H dos ligantes NL2AP e NL2APM estão presentes na **Figura 12** e **Figura 13**, respectivamente, podendo ser visto com clareza os picos referentes as interações dos mesmos.

A representação literal dos ligantes NL2AP e NL2APM e suas atribuições estão representados na **Tabela 1**, que possibilita a explicação dos espectros de RMN de ^1H abaixo, bem como o que foi mostrado na metodologia na síntese dos ligantes.

Tabela 1 – Atribuições dos deslocamentos químicos para os ligantes NL2AP e NL2APM.

Letra	NL2AP		NL2APM	
	δ (PPM)	Atribuição	δ (PPM)	Atribuição
a	8,77	s / 1H	9,61	s / 1H
b	8,24-8,28	m / 2H	8,59-8,60	d / 2H
c				
d	7,69-7,73	dd / 1H	6,94	t / 1H
e	7,02-7,05	dd / 1H	2,73	t / 2H
f	2,38	t / 2H	1,69	qui / 2H
g	1,72	qui / 2H	1,11-1,40	m / 16H
h	1,19-1,41	m / 16H	0,82	t / 3H
i	0,88	t / 3H		

s=singletto; m=multipletto; dd=duplo-dubleto; t=tripleto; d=dubleto; qui=quinteto; H=Hidrogênio

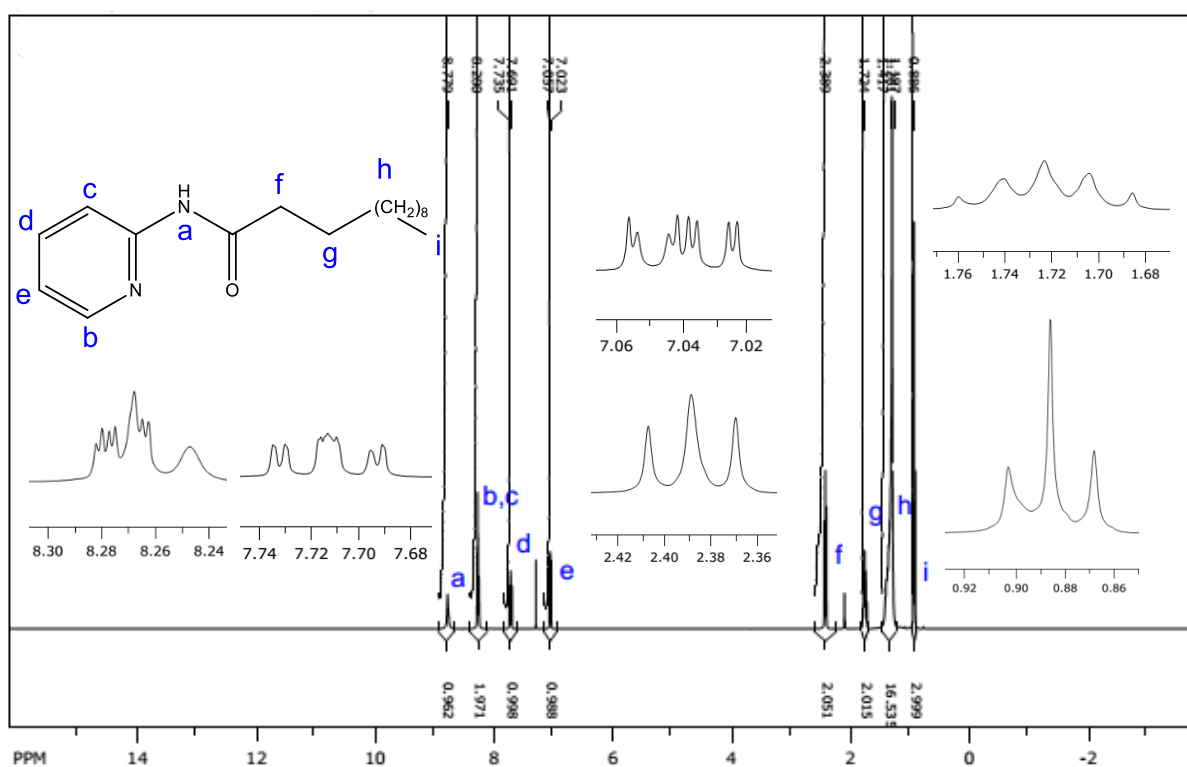


Figura 12 – Espectro de ¹H RMN do ligante NL2AP, obtido a 400 MHz em CDCl₃.

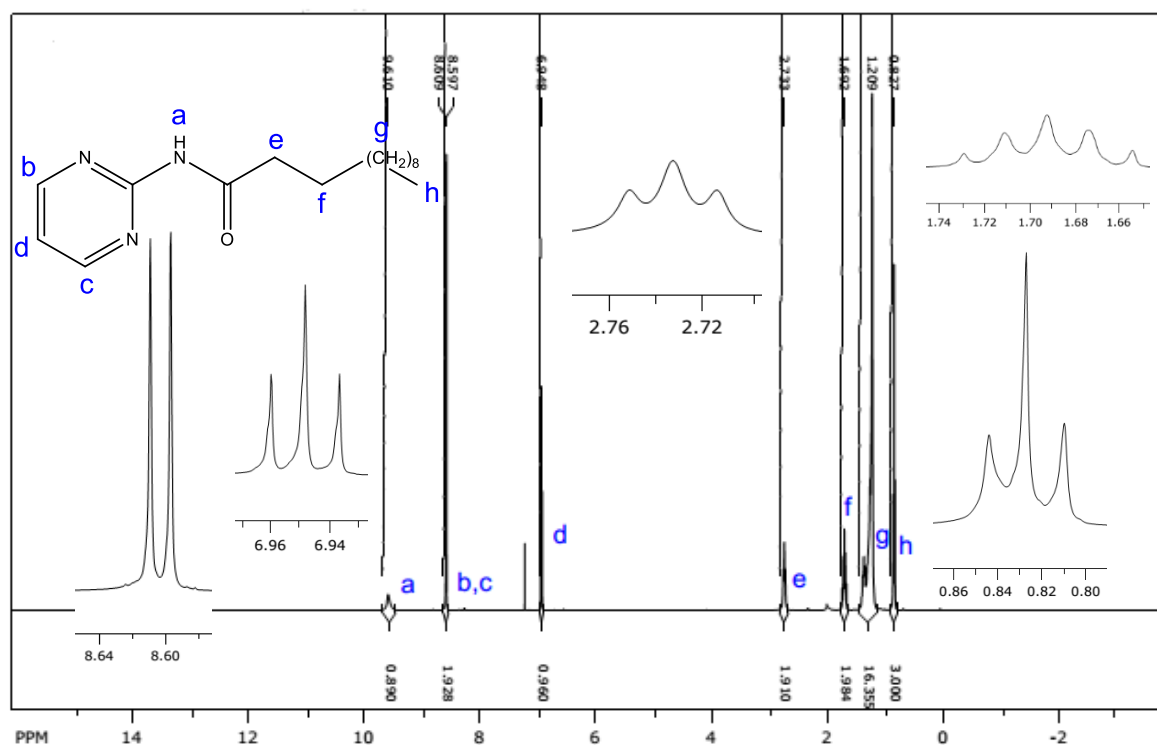


Figura 13 – Espectro de ^1H RMN do ligante NL2APM, obtido a 400 MHz em CDCl_3 .

Os espectros de ^1H RMN corroboram os dados evidenciados em (FAUSTINO, 2001) para NL2AP e em (HELGEN; BOCHET, 2006) para NL2APM.

4.1.1.3 ANÁLISE DE VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os ligantes NL2AP e NL2APM tem espectros vibracionais na região do infravermelho mostrados na **Figura 15**. Podemos observar muitas semelhanças nas curvas dos dois compostos, entretanto, há algumas mudanças pontuais como a deformação fora do plano do anel aromático $\omega(\text{Ar-H})$ que possui banda forte em 773 cm^{-1} para a NL2AP em relação a um pico fraco em 813 cm^{-1} para NL2APM, evidenciando a presença de uma ligação C-H a mais para o primeiro, como se pode observar na **Tabela 3**. Os picos que caracterizam essa classe são os picos referentes à amida, $\nu(\text{C=O})$, NL2AP (1685 cm^{-1}) e NL2APM (1689 cm^{-1}) e as bandas $\nu(\text{N-H})$ (3350 cm^{-1}) e $\delta_a(\text{N-H})$ representantes da amida, (MCMURRY, 2013), embora o segundo apresente estiramento axial N-H com menor energia (3216 cm^{-1})

(HELGEN; BOCHET, 2006) frente (3353 cm^{-1}) do primeiro, devido à presença de dois grupamentos N-H simétricos entre si, **Figura 14**, próximo ao observado na literatura $3140,2\text{ cm}^{-1}$, pela relaxação da tensão anelar.

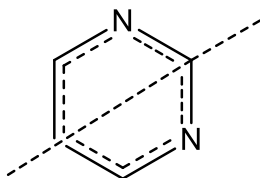
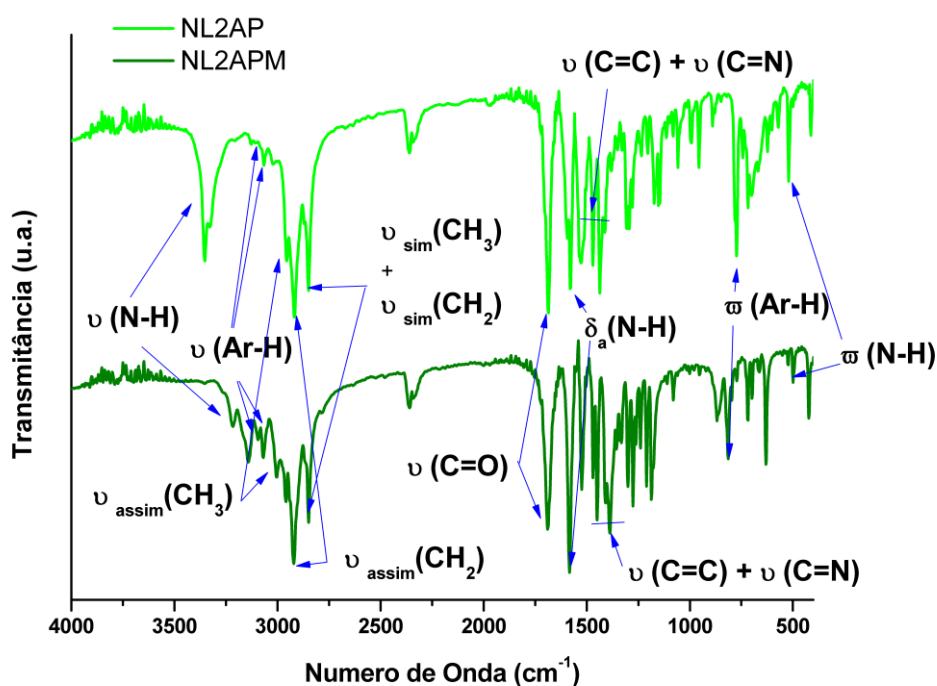


Figura 14 – Esquema de eixo de simetria planar do anel pirimidínico.



ν =estiramento; δ_a =deformação angular no plano; ω =deformação fora do plano; assim=assimétrico; sim=simétrico.

Figura 15 – Espectros Vibracionais dos compostos NL2AP e NL2APM, na região do infravermelho.

4.1.2. COMPOSTOS DE Ln^{3+}

4.1.2.1 ANÁLISE TÉRMICA

4.1.2.1.1 [Ln(BTF)₃(NL2AP)]

Os complexos [Ln(BTF)₃(NL2AP)], com Ln = Eu e Gd, estão representados na **Figura 16** e suas perdas representados na **Tabela 2** que podemos para [Eu(BTF)₃(NL2AP)] observar a primeira perda entre 225-368 °C, apresentando a maior estabilidade térmica da série de complexos, de 60,2%, aproximadamente compatível com três fragmentos de BTF na decomposição (60,1% teórico). Desse modo a segunda perda entre 416-597 °C de 13,9% corresponde a um fragmento do ligante NL2AP e com 23,4% de massa residual. Para o complexo [Gd(BTF)₃(NL2AP)] temos duas perdas próximas em intervalos de temperatura diferentes 11,1% (102-202 °C) e 12,7% (408-610 °C) e uma perda de 56,8% (59,8% teórico) correspondente a aproximadamente resíduos de 3 ligantes BTF, formando resíduo final de 18,9%.

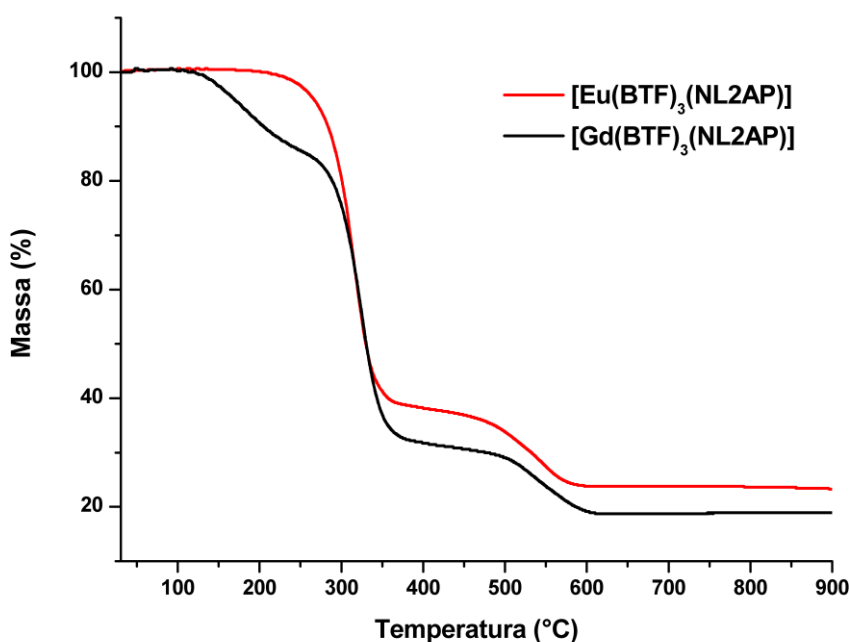


Figura 16 – Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Ln}(\text{BTF})_3(\text{NL2AP})]$, obtidas no intervalo de 50-900 °C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

4.1.2.1.2 $[\text{Ln}(\text{BTF})_3(\text{NL2APM})]$

Os complexos com NL2APM e BTF de Ln^{3+} apresentam muita semelhança quanto ao perfil das perdas de massa, embora o complexo $[\text{Gd}(\text{BTF})_3(\text{NL2APM})]$ apresente perda de ~3,3% no intervalo na região de 98-133 °C, como pode ser visto na **Figura 17**, referente a saída de duas moléculas de água (~3% teórico), indicando que as moléculas de água se encontram aderidas ao complexo. Para o composto análogo de Eu^{3+} não se pode evidenciar o mesmo comportamento. A primeira perda no intervalo de 206-379 °C, no valor de 59,7%, **Tabela 2**, corresponde provavelmente a decomposição de resíduos de 3 moléculas de BTF (60,1% teórico). A perda total do complexo com íon Eu^{3+} leva a formação de um resíduo de 21,5% da massa inicial, compatível aproximadamente com a formação de Eu_2O_3 . Por outro lado, o resíduo de decomposição para Gd^{3+} possui, apresentando na **Tabela 2**, massa percentual final de 28,0%.

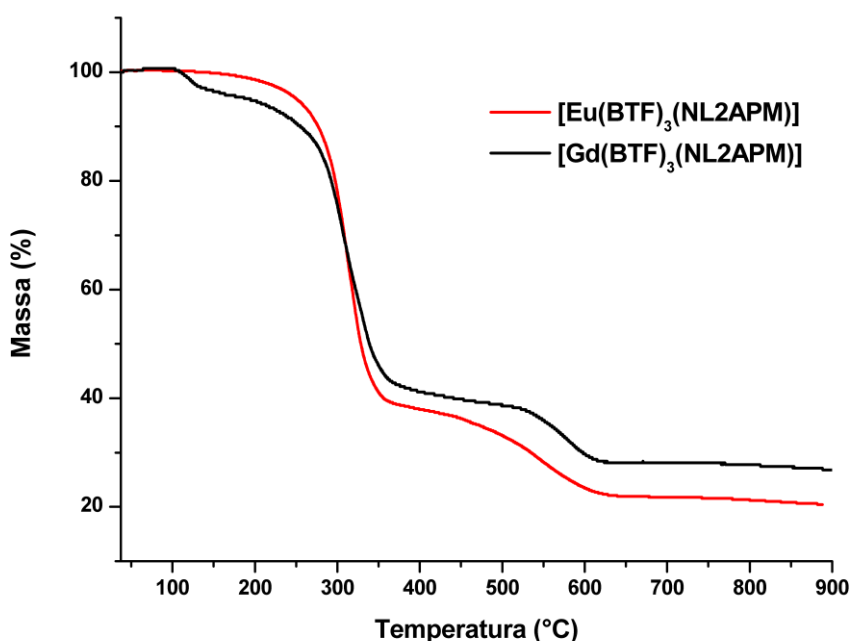


Figura 17 – Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Ln}(\text{BTF})_3(\text{NL2APM})]$, obtidas no intervalo de 50-900 °C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

4.1.2.1.3 $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2AP})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2APM})]$

Os compostos contendo TTA como β -dicetona se apresentam com bastante semelhanças em suas curvas de decaimento ponderal, **Figura 18**, embora haja diferença nas amidas presentes. O complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2APM})]$, obtido com bastante pureza e sem apresentar moléculas de água aderidas ao mesmo. Foi obtido nesse aduto massa percentual final de 20,1%, referente ao composto residual Eu_2O_3 (16,1% teórico), sendo o resíduo esperado na literatura (LIU et al., 2010), **Tabela 2**. Em contrapartida o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2AP})]$ apresenta primeira perda entre 187-373 °C de 57,6% (60,8% teórico), referente a perda de fragmento de 3 ligantes TTA, possuindo porcentagem residual de 25,2%.

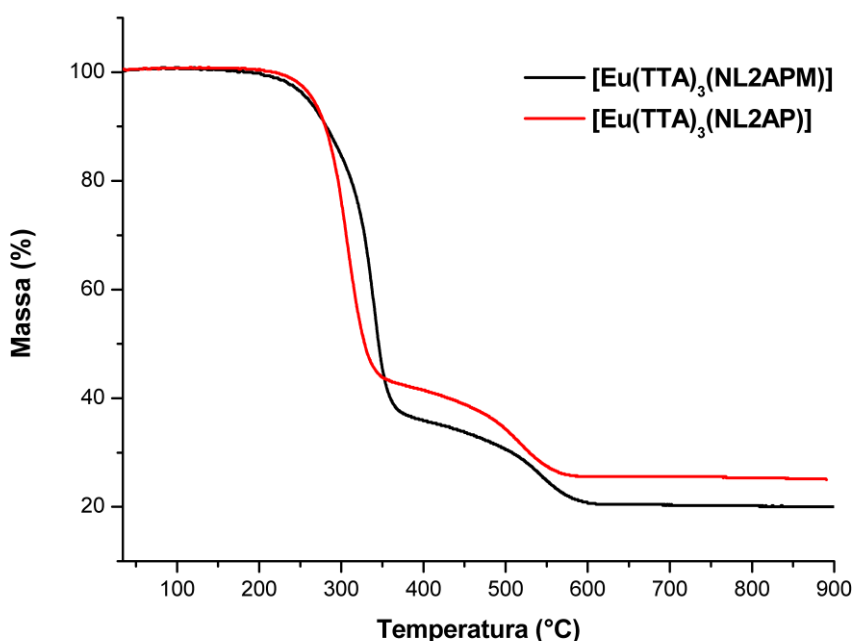


Figura 18 – Curvas termogravimétricas para os compostos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2APM})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2AP})]$, obtidas no intervalo de 50-900 °C sob atmosfera dinâmica de ar sintético.

4.1.2.2 ANÁLISE DE VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

4.1.2.2.1 [Eu(BTF)₃(NL2AP)]

O complexo [Eu(BTF)₃(NL2AP)] apresenta mistura de bandas dos ligantes livres como visualizado na **Figura 19**. Alguns desses picos apresentam deslocamento, a exemplo do estiramento $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ que vai de 2848 cm^{-1} para 2851 cm^{-1} , bem como $\nu_{\text{assim}}(\text{CH}_2)$ que migra de 2917 para 2018 cm^{-1} , conforme **Tabela 3**. A carbonila da amida tem uma mudança de região de 1685 para 1662 cm^{-1} , diminuindo a energia por ter formado uma ligação de coordenação com o Eu^{3+} .

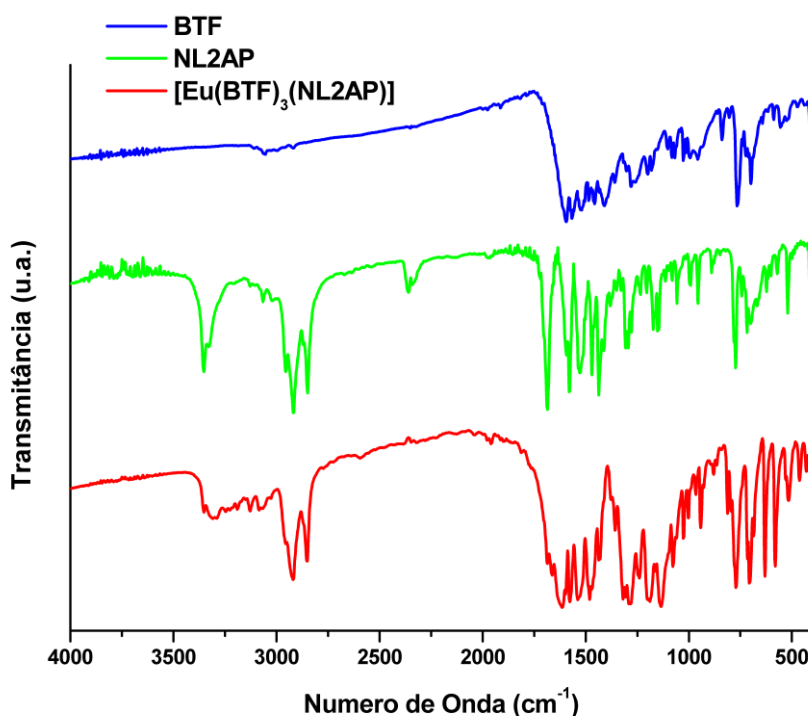


Figura 19 – Espectros Vibracionais dos compostos BTF, NL2AP e [Eu(BTF)₃(NL2AP)], na região do infravermelho.

4.1.2.2.2 [Eu(BTF)₃(NL2APM)]

O complexo $[\text{Eu}(\text{BTF})_3(\text{NL2APM})]$ é representado na **Figura 20**. Alguns de seus picos apresentam deslocamento de região como sua carbonila da amida que muda de de 1689 para 1685 cm^{-1} , havendo uma diferença de 4 cm^{-1} , conforme **Tabela 3**. Por outro lado, a carbonila do BTF migra de 1594 para 1613 cm^{-1} , evidenciando um aumento de energia, mesmo comportamento observado nos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{N})$. Em 1141 cm^{-1} é visualizado a vibração $\nu_{\text{assim}}(\text{CF}_3)$, estando bem próximo do mesma atribuição para o BTF.

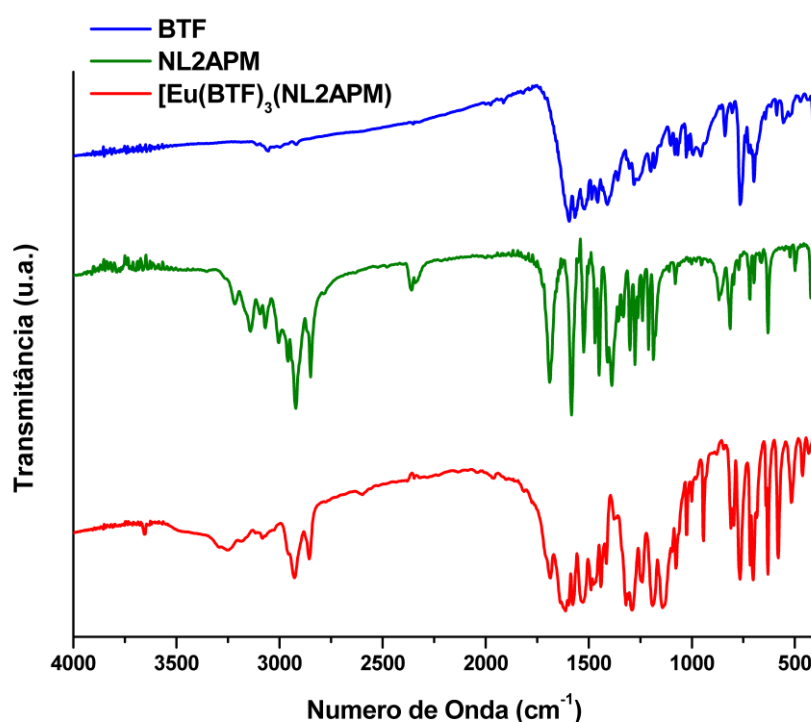


Figura 20 – Espectros Vibracionais dos compostos BTF, NL2APM e $[\text{Eu}(\text{BTF})_3(\text{NL2APM})]$, na região do infravermelho.

4.1.2.2.3 $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2AP})]$

O complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2AP})]$, representado na **Figura 21** apresenta um perfil bastante semelhante a diminuição de energia do ligante livre para o complexo ao visto em (TEOTONIO, 2004), que possui $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{O})$ do HTTA (1662 cm^{-1}) > $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{O})$ do $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1607 cm^{-1}) e valores de $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{O})$ variáveis entre 1622 e 1595 cm^{-1} com a mudança dos ligantes PHA (*N*-

fenilacetamida), BZA (benzamida), DMAC (dimetilacetamida), DMFA (dimetilformamida), DMBZ (*N,N*-dimetilbenzamida), DPAC (*N,N*-difetilacetamida), todos bis, em relação a $\nu(\text{C}=\text{O})$ que possui 1654 cm^{-1} frente a 1658 cm^{-1} encontrado para o TTA.

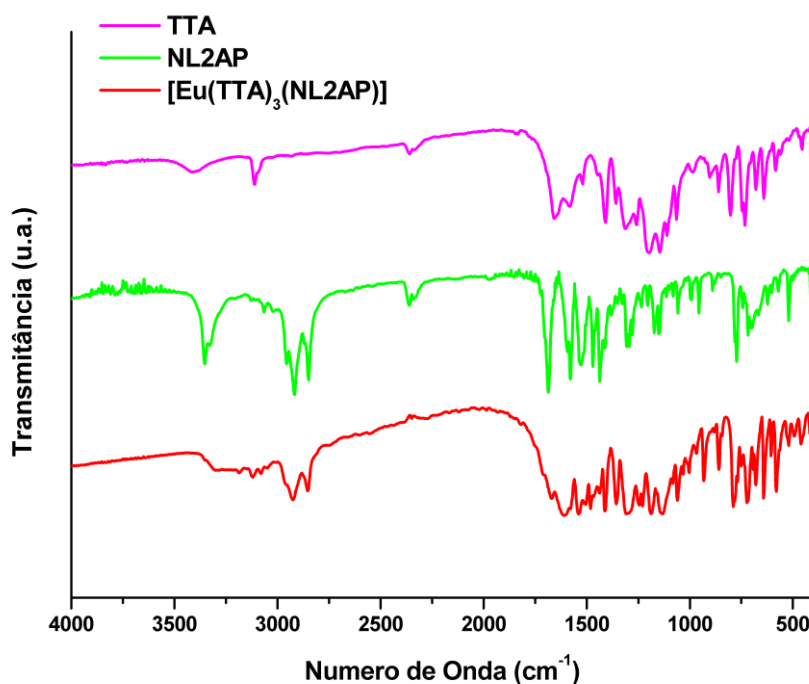


Figura 21 – Espectros Vibracionais dos compostos TTA, NL2AP e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2AP})]$, na região do infravermelho.

4.1.2.2.4 $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2APM})]$

Podemos observar na **Figura 22** e na **Tabela 3** o perfil vibracional para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2APM})]$, que traz em 858 cm^{-1} a banda referente a $\nu(\text{C}=\text{S})$ do TTA presente em 860 cm^{-1} , $\nu_{\text{assim}}(\text{CF}_3)$ em 1141 cm^{-1} para o complexo, 1145 cm^{-1} para o TTA e 1138 cm^{-1} para $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (FORSTER et al., 2015), além disso temos a diminuição significativa do estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ da carbonila da amida de 1689 para 1676 cm^{-1} , diminuindo 23 cm^{-1} para esse complexo, frente a diminuição da energia de 29 cm^{-1} para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2AP})]$,

correspondendo ao efeito mesoiônico observado em (TEOTONIO, 2004) para o grupo fenila dos complexos β -dicetonatos.

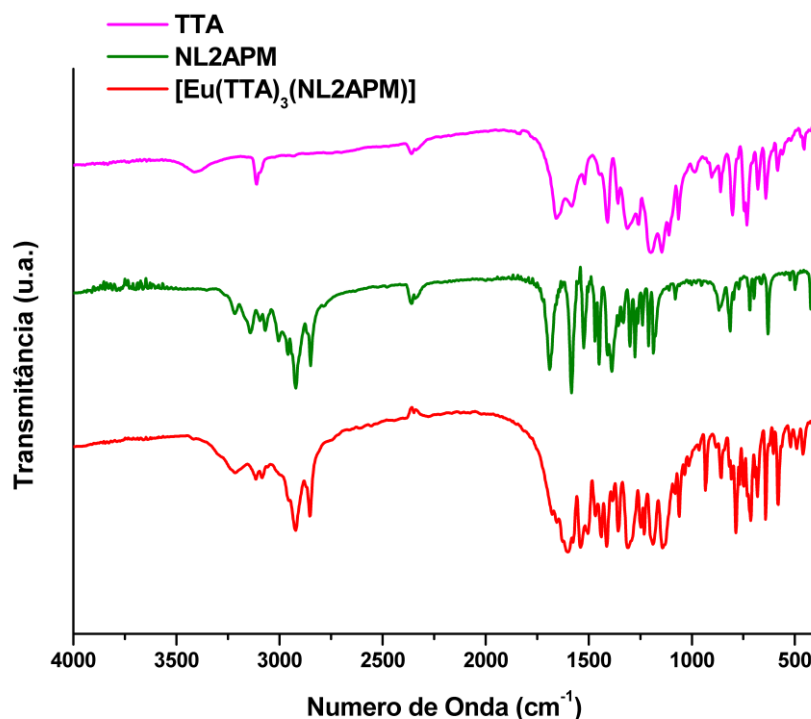


Figura 22 – Espectros Vibracionais dos compostos TTA, NL2APM e [Eu(TTA)₃(NL2APM)], na região do infravermelho.

Os ligantes livres possuem diferença em seus espectros em relação ao sistema metálico, observando-se as bandas $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{N})$ se deslocarem para região de maiores frequências, enquanto que o desdobramento vibracional $\nu(\text{C}=\text{O})$ migra para regiões de menores números de onda, sugerindo uma coordenação bidentada dos ligantes para com o metal, formando um anel quelante, **Figura 23**, conforme observado na literatura (SILVA, 2015).

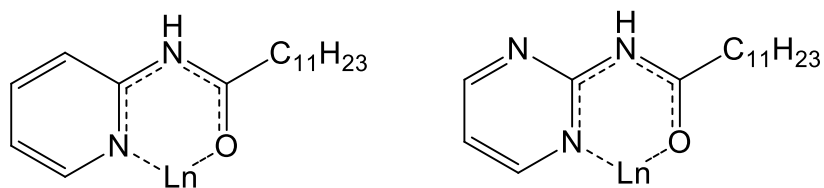


Figura 23 – Forma bidentada dos complexos com Ln^{3+} com as amidas, adaptado de (SILVA, 2015).

Os complexos com TTA apresentam bandas de carbonila da amida mais deslocadas em relação ao ligante livre quanto nos complexos contendo BTF, sugerindo que a presença do TTA diminui a vibração desse estiramento, e por terem mudanças geométricas significativas entre si deixam os ligantes NL2AP e NL2APM mais próximos do centro metálico.

Tabela 2 – Dados termoanalíticos dos complexos de Eu³⁺ e Gd³⁺.

Composto	T ₁ a T ₂	Δm ₁	T ₃ a T ₄	Δm ₂	T ₅ a T ₆	Δm ₃	Resíduo	Ln ₂ O ₃
	°C	m%	°C	m%	°C	m%	m%	m%
[Eu(BTF) ₃ (NL2AP)]	225-368	60,2	416-597	13,9	–	–	23,4	32,9
[Gd(BTF) ₃ (NL2AP)]	102-212	11,1	212-379	56,8	408-610	12,7	18,9	33,7
[Eu(BTF) ₃ (NL2APM)]	206-379	59,7	399-654	16,4	–	–	21,5	32,9
[Gd(BTF) ₃ (NL2APM)]	98-133	3,3	259-378	47,2	521-624	9,9	28,0	33,7
[Eu(TTA) ₃ (NL2AP)]	187-373	57,6	381-605	17,0	–	–	25,2	32,3
[Eu(TTA) ₃ (NL2APM)]	203-382	62,8	455-604	12,7	–	–	20,1	32,3

Tabela 3 – Atribuições nos espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes e complexos de Eu³⁺.

Compostos	Atribuições (cm ⁻¹)									
	v(N-H)	v(Ar-H)	v _{assim} (CH ₃)	v _{assim} (CH ₂)	v _{sim} (CH ₃)+ v _{sim} (CH ₂)	v(C=O)	δ _a (N-H)	v(C=C)+v(C=N)	ω(Ar-H) v _{assim} (CF ₃)	ω(N-H) v(C=S)
(NL2AP)	3353	3128/3064	2955	2917	2848	1685	1579	1527/1469/1436	773	570
(NL2APM)	3216	3093/3068	2959	2920	2848	1689	1583	1523/1469/1449	813	630
(BTF)	-	3108/3058	-	-	-	1594	-	1520/1485/1456	765/1180	-
(TTA)	-	3110/3093	-	-	-	1658	-	1519/1446/1408	802/1145	860
[Eu(BTF) ₃ (NL2AP)]	3352	3128/3083	2955	2918	2851	1662/1613	1577	1539/1481/1436	771/1134	570
[Eu(BTF) ₃ (NL2APM)]	3248	3115/3081	2955	2927	2855	1686/1613	1577	1530/1489/1440	810/1141	630
[Eu(TTA) ₃ (NL2AP)]	3352	3120/3080	2960	2924	2852	1670/1654	1579	1481/1467/1436	788/1132	723/858
[Eu(TTA) ₃ (NL2APM)]	3305	3113/3084	2954	2922	2852	1676/1668	1575	1467/1438/1411	785/1141	713/858

v=estiramento; δ_a=deformação angular no plano; ω=deformação fora do plano; assim=assimétrico; sim=simétrico.

4.2 ANÁLISE DE LUMINESCÊNCIA DOS COMPOSTOS

4.2.1 ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DOS COMPOSTOS DE Eu (III)

4.2.1.1 ESPECTROS DE EXCITAÇÃO

Os espectros de excitação dos compostos de Eu^{3+} foram obtidos através do monitoramento da intensidade da transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon metálico, em temperatura ambiente (300 K), representados da **Figura 24** à **Figura 27**.

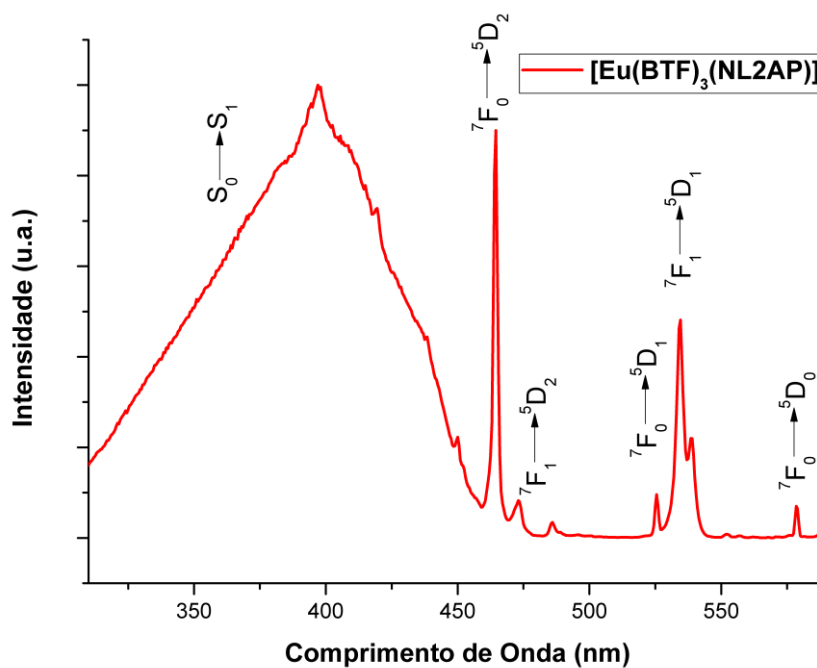


Figura 24 – Espectro de excitação do composto $[\text{Eu}(\text{BTF})_3(\text{NL2AP})]$, registrado em temperatura ambiente (300 K).

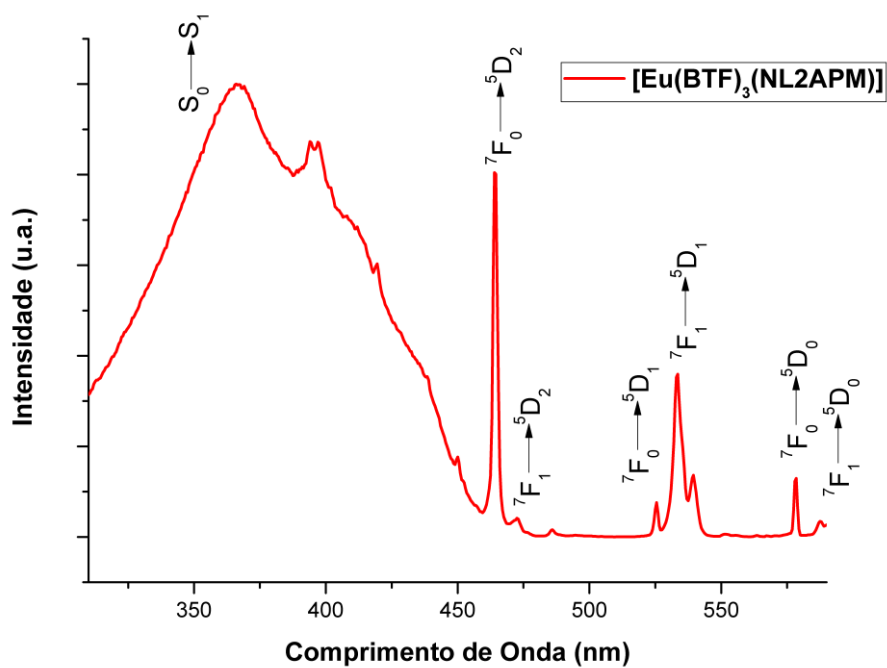


Figura 25 – Espectro de excitação do composto [Eu(BTF)₃(NL2APM)], registrado em temperatura ambiente (300 K).

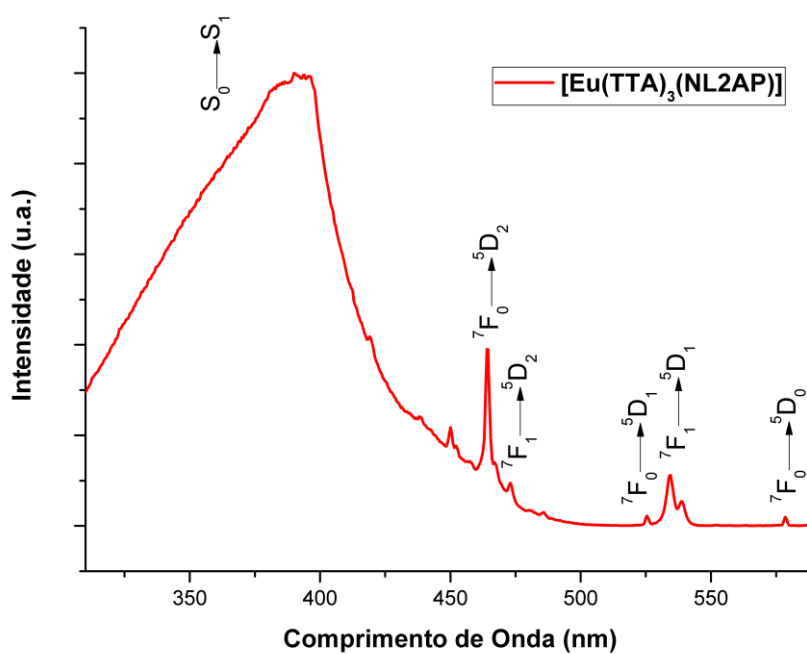


Figura 26 – Espectro de excitação do composto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2AP})]$, registrado em temperatura ambiente (300 K).

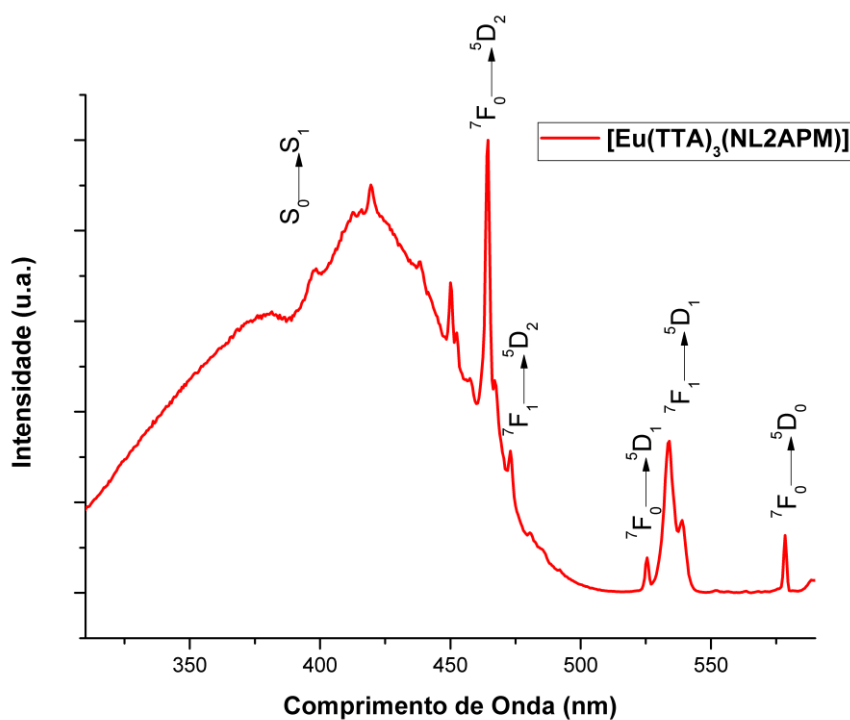


Figura 27 – Espectro de excitação do composto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2APM})]$, registrado em temperatura ambiente (300 K).

4.2.1.2 ESPECTROS DE EMISSÃO

Os espectros de emissão dos compostos de Eu^{3+} foram obtidos em 394 nm, que corresponde à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ do íon metálico, em temperatura ambiente (300 K), representados da **Figura 28** à **Figura 31**.

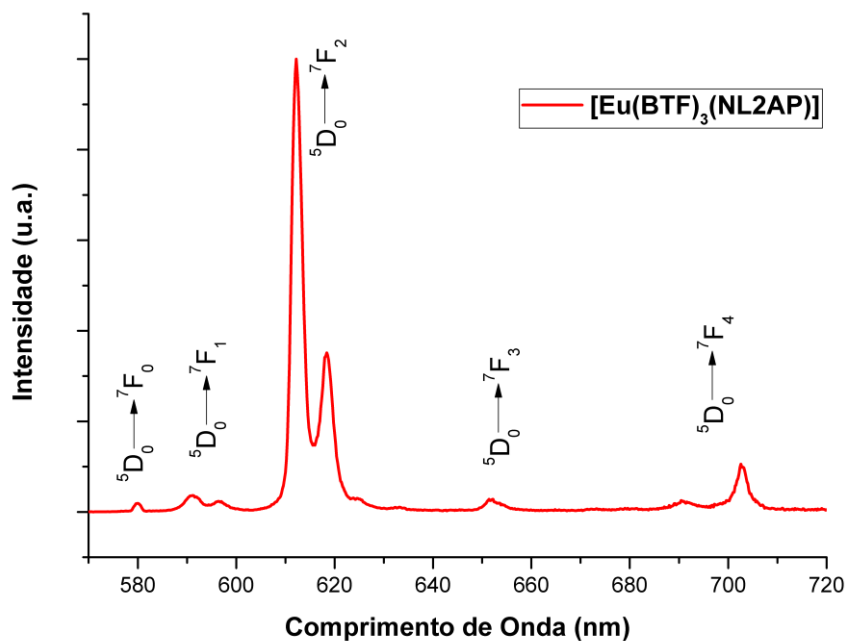


Figura 28 – Espectro de emissão do compostos $[\text{Eu}(\text{BTF})_3(\text{NL2AP})]$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$.

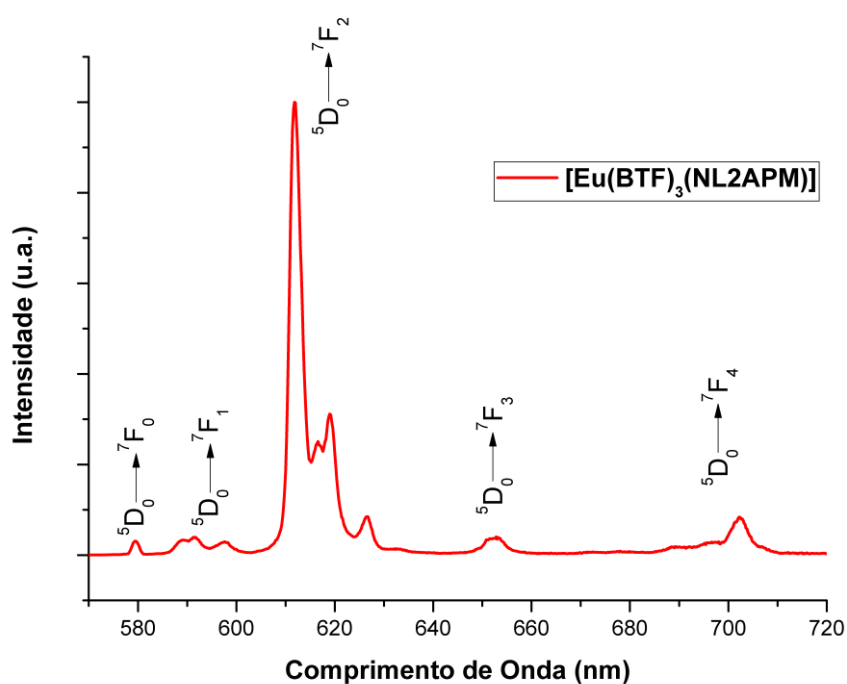


Figura 29 – Espectro de emissão do compostos [Eu(BTF)₃(NL2APM)], na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$.

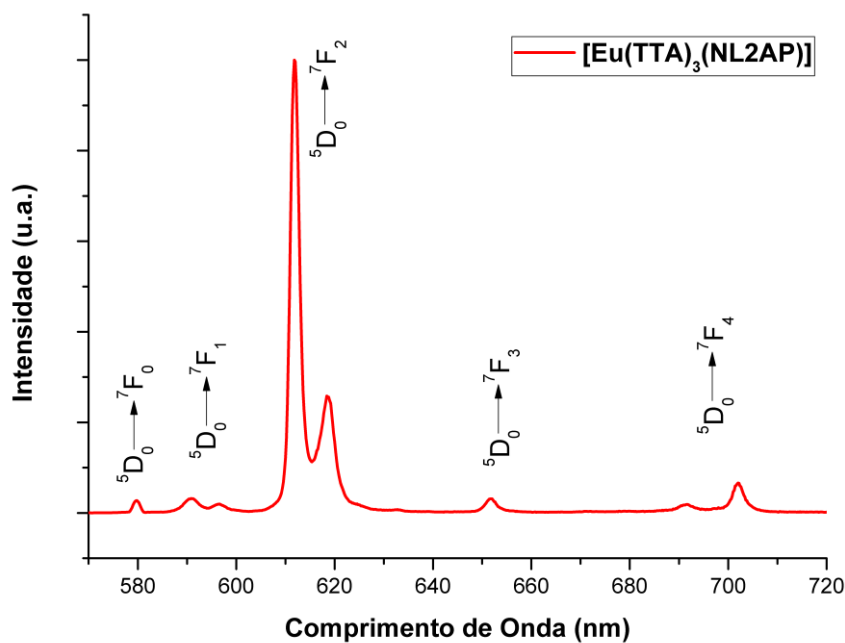


Figura 30 – Espectro de emissão do compostos [Eu(TTA)₃(NL2AP)], na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$.

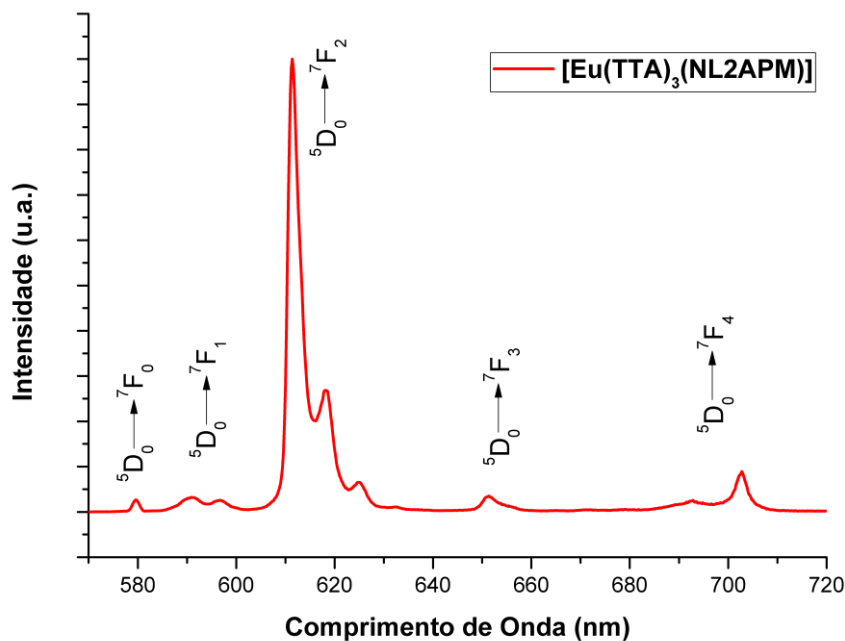


Figura 31 – Espectro de emissão do compostos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{NL2APM})]$, na região de 570-720 nm, registrado em temperatura ambiente (300 K) com excitação em 394 nm, na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$.

4.2.1.3 CURVAS DE TEMPO DE VIDA

As curvas de decaimento de fotoluminescência do íon Eu^{3+} , excitados via transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, dos complexos investigados no presente trabalho estão mostradas em **Figura 32** à **Figura 35**. Na **Tabela 4** são mostrados os valores de tempo de vida obtidos a partir de ajustes monoexponenciais.

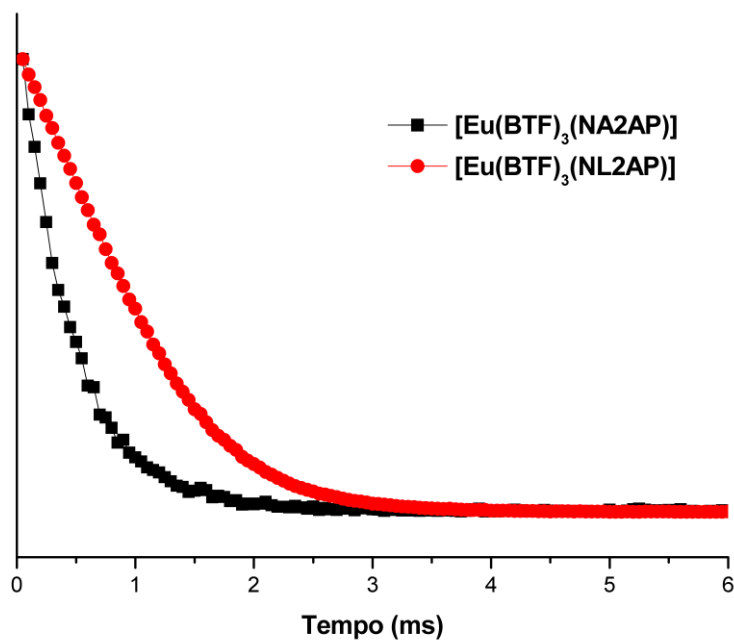


Figura 32 – Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de Eu-BTF, com piridinas, com emissão monitorada na transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, e excitação em 394 nm.

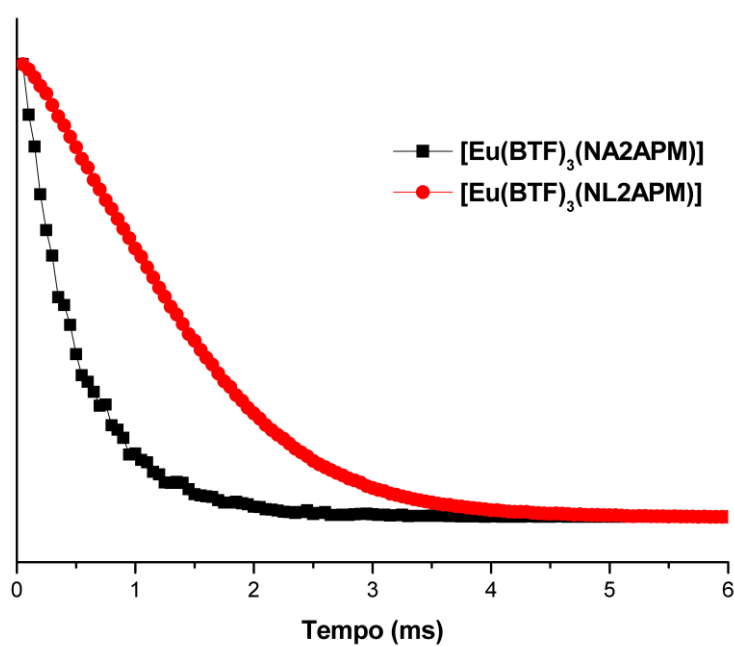


Figura 33 – Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de Eu-BTF, com pirimidinas, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, e excitação em 394 nm.

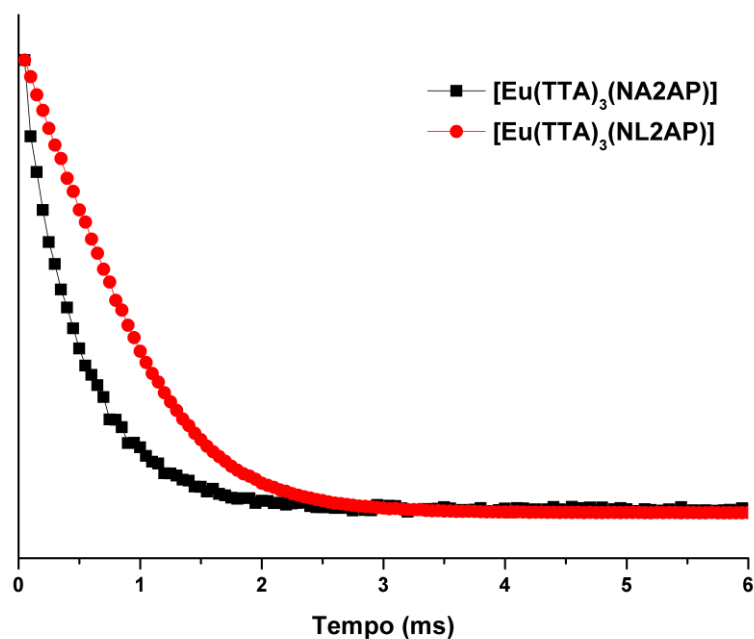


Figura 34 – Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de Eu-TTA, com piridinas, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, e excitação em 394 nm.

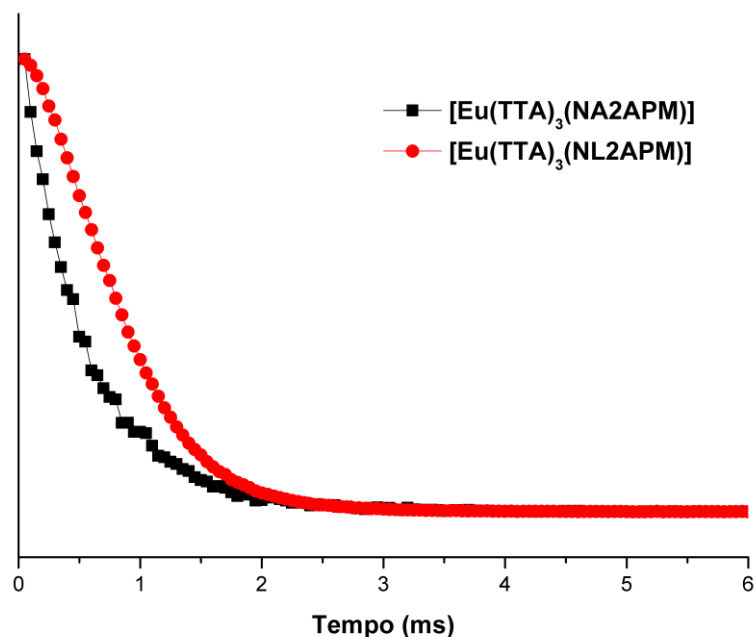


Figura 35 – Curvas de decaimento da luminescência para os complexos de Eu-TTA com pirimidinas, com emissão monitorada na transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, e excitação em 394 nm.

As curvas de tempo de vida demonstram que há um aumento do tempo de vida dos complexos com NL2AP e NL2APM em relação aos seus análogos NA2AP e NA2APM. A presença da terminação $C_{11}H_{23}$ não interfere na relaxação da radiação para um modo não-radiativo por decaimento multifônon, fato controverso ao que se pode observar em (COMBY; BÜNZLI, 2007) para Er(III), que um estiramento C-H localizado fora da esfera de coordenação a uma distância de 20 e 30 Å do centro emissor induz uma taxa não radiativa igual a uma taxa radiativa.

Os valores do parâmetro de intensidade Ω_2 para os complexos mostrados na **Tabela 4** indicam que o íon Eu^{3+} se encontra em um ambiente químico de alta polarizabilidade. Esses complexos apresentaram um único pico para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, indicando somente um único sítio de simetria em torno do ambiente químico do íon Eu^{3+} , e de baixa simetria (TEOTONIO, 2004).

O complexo $[Eu(TTA)_3(NL2APM)]$ apresenta uma mudança significativa no parâmetro Ω_2 ($26,858 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) em relação ao complexo análogo

[Eu(TTA)₃(NA2APM)] que apresenta ($18,488 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), evidenciando que a presença da cadeia longa (C₁₁H₂₃) muda o ambiente químico para mais polarizável, o que reflete na mudança da eficiência quântica (η) de 40,5% do segundo para 77,8% do primeiro, sendo quase duas vezes maior. Os dois complexos em si apresentam parâmetros Ω_4 semelhantes e indicam alta sensibilidade pelas suas intensidades, **Tabela 4**.

Todos os complexos com NL2AP e NL2APM apresentam altos valores de taxa radiativa (A_{rad}) e baixos valores de taxa não-radiativa (A_{nrad}), o que reflete nos altos valores de eficiência quântica dos mesmos quando comparado aos análogos com NA2AP e NA2APM, respectivamente, indicando que os mesmos podem ser utilizados como ótimos Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs), sendo os complexo [Eu(BTF)₃(NL2APM)] e [Eu(TTA)₃(NL2AP)] com os mais elevados valores de eficiência quântica entre eles.

A **Tabela 4** apresenta também os valores de R_{02} para os complexos de Eu³⁺, os complexos [Eu(BTF)₃(NL2APM)] e [Eu(TTA)₃(NL2AP)] apresentam os maiores valores de R_{02} , fato este que indica uma maior intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ resultante da mistura dos J's.

Tabela 4 – Intervalos das transições intraconfiguracionais dos complexos de Eu³⁺ e parâmetros de intensidade.

Complexos	Transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (nm)				
	J = 0	J = 1	J = 2	J = 3	J = 4
[Eu(BTF) ₃ (NL2AP)]	[578,4 – 581,4]	[587,2 – 601,2]	[604,4 – 635,0]	[648,4 – 656,8]	[685,8 – 706,6]
[Eu(BTF) ₃ (NA2AP)]	[577,6 – 508,8]	[585,4 – 600,6]	[603,6 – 630,2]	[647,6 – 657,0]	[692,0 – 707,2]
[Eu(BTF) ₃ (NL2APM)]	[577,8 – 581,2]	[585,6 – 601,8]	[605,6 – 630,4]	[646,8 – 658,6]	[684,6 – 710,4]
[Eu(BTF) ₃ (NA2APM)]	[578,0 – 581,0]	[585,0 – 601,2]	[604,4 – 629,0]	[647,8 – 657,4]	[696,0 – 708,6]
[Eu(TTA) ₃ (NL2AP)]	[578,2 – 581,4]	[586,4 – 601,0]	[604,6 – 635,0]	[648,8 – 655,2]	[687,8 – 707,6]
[Eu(TTA) ₃ (NA2AP)]	[578,0 – 581,0]	[584,4 – 601,0]	[603,6 – 635,4]	[646,6 – 659,4]	[683,6 – 709,4]
[Eu(TTA) ₃ (NL2APM)]	[578,0 – 581,4]	[585,2 – 602,0]	[602,2 – 635,8]	[647,8 – 659,0]	[682,4 – 710,6]
[Eu(TTA) ₃ (NA2APM)]	[578,2 – 581,0]	[585,8 – 601,8]	[601,8 – 636,4]	[647,4 – 658,4]	[698,4 – 709,4]

Complexos	Parâmetros de Intensidade								
	Ω_2 (10^{-20} cm ²)	Ω_4 (10^{-20} cm ²)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	A_{total} (s ⁻¹)	R_{02}	Tempo de vida		η (%)
							τ (ms)	R^2	
[Eu(BTF) ₃ (NL2AP)]	27,613	7,411	1023,000	429,791	1.452,791	0,0189	0,68833*	0,99874	70,4
[Eu(BTF) ₃ (NA2AP)]	28,458	6,308	1044,000	1.200,618	2.244,618	0,0093	0,44551	0,99908	46,5
[Eu(BTF) ₃ (NL2APM)]	23,868	6,776	910,257	85,670	995,926	0,0309	1,00409*	0,99747	91,4
[Eu(BTF) ₃ (NA2APM)]	23,587	7,065	908,994	1.198,488	2.107,482	0,0318	0,47450	0,98987	43,1
[Eu(TTA) ₃ (NL2AP)]	28,949	5,590	1043,000	138,028	1181,028	0,0272	0,84672	0,99301	88,3
[Eu(TTA) ₃ (NA2AP)]	25,542	6,095	946,667	1.172,426	2.119,093	0,0280	0,47190	0,99806	44,7
[Eu(TTA) ₃ (NL2APM)]	26,858	6,768	999,002	284,596	1283,598	0,0265	0,77906	0,98660	77,8
[Eu(TTA) ₃ (NA2APM)]	18,488	6,947	769,333	1.128,596	1.897,929	0,0361	0,52689	0,99803	40,5

* Valor referente ao intervalo de decaimento entre 1 e 6 ms.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

Foram sintetizados ligantes NL2AP e NL2APM como ligantes neutros, que foram caracterizados por medidas de ponto de fusão, espectrometria de massas, ressonância magnética nuclear, espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

Com estes foram sintetizados novos complexos tris- β -dicetonatos (TTA e BTF) dos íons Eu^{3+} e Gd^{3+} , como os ligantes neutros NL2AP e NL2APM. Os resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica corroboram as fórmulas propostas.

Os complexos já conhecidos com as mesmas fórmulas utilizando NA2AP e NA2APM foram sintetizados e caracterizados utilizando as mesmas técnicas descritas.

Com esses complexos foi possível fazer uma comparação entre as antenas NL2AP e NA2AP e NL2APM e NA2APM, podendo verificar que a presença da cadeia $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ nos novos complexos possibilita a mudança do ambiente químico que favoreceu o balanço entre transferência eficiente de energia, e perdas não-radiativas, resultando no aumento da eficiência quântica dos complexos. Esse resultado é inesperado, considerando que apesar da densidade de modos C-H ser maior nos complexos contendo NL2AP e NL2APM do que nos respectivos complexos contendo o grupo acetil, os tempos de vida e eficiências quânticas são maiores.

Frente aos resultados obtidos, espera-se que os novos complexos com íons lantanídeos sejam potenciais candidatos para serem aplicados como biomarcadores de membrana e estruturas lipofílicas, e, particularmente os complexos que possuem NL2APM, como marcadores nucleares.

5.2 PERSPECTIVAS

O presente trabalho apresenta as seguintes perspectivas:

- Sintetizar os complexos de Tb(III) com β -dicetona acetilacetato e dipivaloil metano, e os complexos [Gd(TTA)₃(NL2AP)] e [Gd(TTA)₃(NL2AP)];
- Caracterizar os complexos por CHN;
- Dar continuidade a série e utilizar as β -dicetonas (BZAC e DBM);
- Realizar ensaio de bioimagem e citotoxicidade para os complexos sintetizados;
- Realizar medidas de espectro de excitação a temperatura de Nitrogênio líquido (77 K) para os complexos de Gd³⁺ para determinar os estados tripletos.

6. REFERÊNCIAS

- AHERNE, D.; RAO, S. N.; FITZMAURICE, D. Programming a Gold Nanocrystal to Recognize and Selectively Bind a Molecular Substrate in Solution. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. Scheme 2, p. 1821–1825, 1999.
- BASSLER, B. L. et al. **Molecules and compositions that inhibit gram negative bacteria and their uses** United States, 2017.
- BATISTA, P. K. et al. Tuning the catalytic activity of lanthanide-organic framework for the cyanosilylation of aldehydes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 379, p. 68–71, 2013.
- BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. In: **Lanthanide Luminescence**. [s.l.: s.n.]. v. 7p. 1–46.
- BÜNZLI, J. C. G. Review: Lanthanide coordination chemistry: From old concepts to coordination polymers. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 67, n. November, p. 3706–3733, 2014.
- CLOWNEY, L. et al. Geometric parameters in nucleic acids: Nitrogenous bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 3, p. 509–518, 1996.
- COMBY, S.; BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide Near-Infrared Luminescence in Molecular Probes and Devices. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. [s.l.] Elsevier B.V., 2007. v. 37p. 217–470.
- COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. [s.l.: s.n.].
- DASARI, S. et al. Dual-Sensitized Luminescent Europium(III) and Terbium(III) Complexes as Bioimaging and Light-Responsive Therapeutic Agents. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 48, p. 17387–17396, 2016.

DE SÁ, G. . et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165–195, 2000.

FAUSTINO, W. DE M. **Design de Compostos de Coordenação com Íons Lantanídeos: Conversores Moleculares de Luz**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2001.

FAUSTINO, W. M. **Sobre os Processos de Transferência de Energia Envolvendo Estados de Transferência de Carga Ligante- Metal em Complexos de Íons Lantanídeos**. [s.l.: s.n.].

FAUSTINO, W. M. et al. Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes. **Journal of Luminescence**, v. 137, p. 269–273, 2013.

FORSTER, P. L. et al. Highly luminescent polycaprolactone films doped with diaquatris(thenoyltrifluoroacetate)europium(III) complex. **Journal of Luminescence**, v. 167, p. 85–90, 2015.

HELGEN, C.; BOCHET, C. G. Pyridine-derived heterocycles as potential photoacylating reagents. **Heterocycles**, v. 67, n. 2, p. 797–805, 2006.

JESUS, J. C. B. J. DE. **Síntese e Caracterização Espectroscópica de Complexos Tris-Dicetonatos do Íon Európio com Ligantes 2-(N-Acil)-Piridina**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2013.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.

LIU, Q. et al. Synthesis and luminescent properties of Eu(TTA)₃·3H₂O nanocrystallines. **Luminescence**, v. 25, n. 4, p. 307–310, 2010.

MALLUR, S. B. et al. Effect of metal and semiconducting nanoparticles on the optical properties of Dy³⁺ ions in lead borate glasses. **Materials Research Bulletin**, v. 92, p. 52–64, 2017.

MALTA, O. L. et al. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃ 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**, v. 75, n. 3, p. 255–268, 1997.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889–895, 2003.

MARQUES, L. F. **Contendo Ânions Carboxilatos E Ligantes Nitrogenados : Busca Por Novos Dispositivos Moleculares Contendo Ânions Carboxilatos E Ligantes Nitrogenados : Busca Por**. [s.l.: s.n.].

MCMURRY, J. Aminas e Heterocíclicos. In: **Química Orgânica**. 7^a ed. [s.l.] Cengage Learning, 2013. p. 855–907.

OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.

SAROVA, D. et al. Dodecanoic acid derivatives: Synthesis, antimicrobial evaluation and development of one-target and multi-target QSAR models. **Medicinal Chemistry Research**, v. 20, n. 6, p. 769–781, 2011.

SILVA, I. F. DA. **Complexos de isotiocianatos de lantanídeos com quelantes aromáticos: supressão da luminescência mediada pela transferência de energia tripleto-estado de transferência de carga.** [s.l.: s.n.].

TEOTONIO, E. E. D. S. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de amidas Universidade de São Paulo Instituto de Química Síntese e investigação das propiedad.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2004.

VASCONCELOS, E. DA S. **Complexos de íons lantanídeos com carboxilatos aromáticos: dependência das propriedades fotoluminescentes com a natureza e a posição de substituintes elétron-doadores.** [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2015.

WU, Y. et al. Visible-light-excited and europium-emissive nanoparticles for highly-luminescent bioimaging invivo. **Biomaterials**, v. 35, n. 22, p. 5830–5839, 2014.

ZAIİM, A. et al. Lanthanide-to-lanthanide energy-transfer processes operating in discrete polynuclear complexes: Can trivalent europium be used as a local structural probe? **Chemistry - A European Journal**, v. 20, n. 38, p. 12172–12182, 2014.